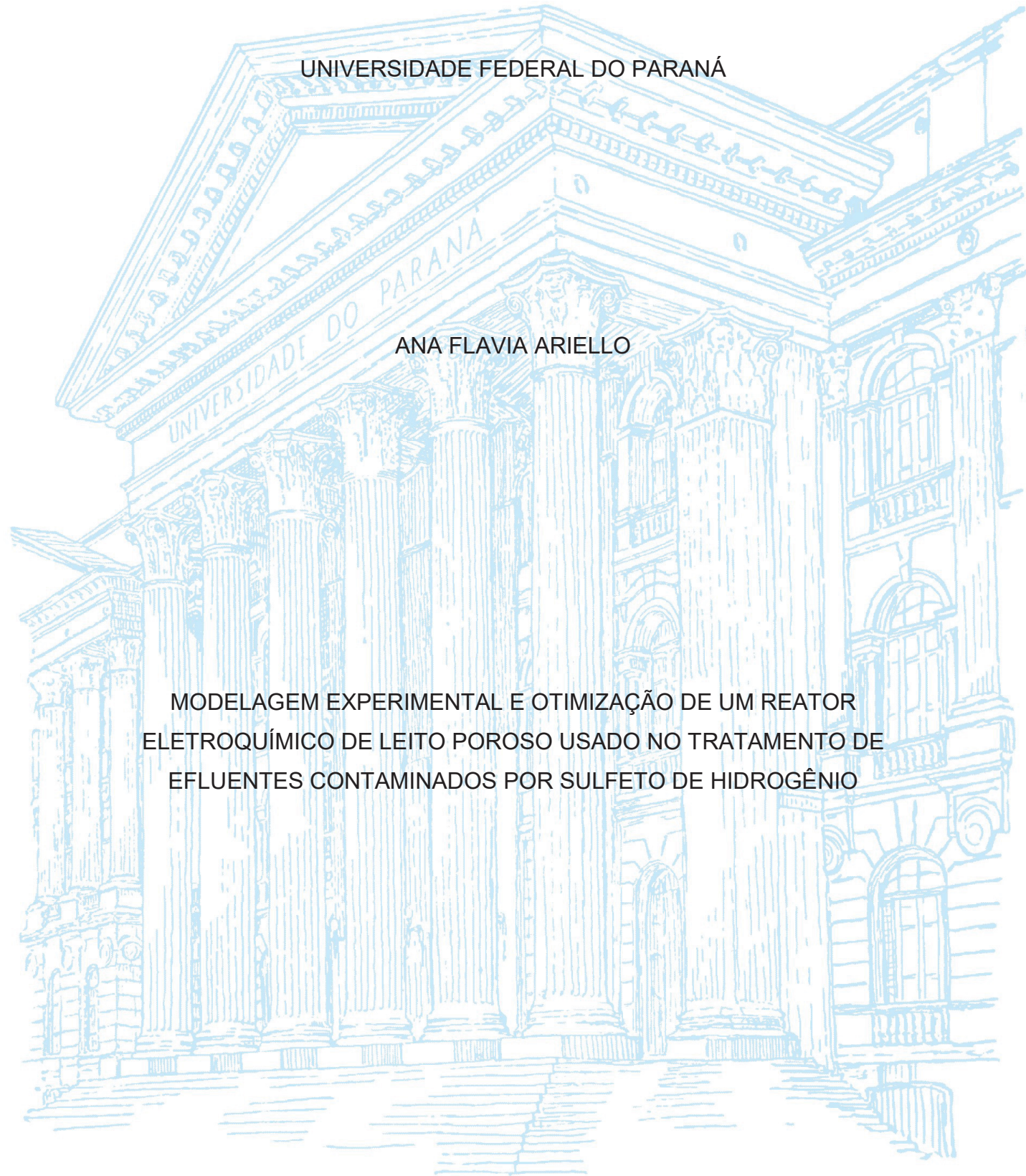




UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ANA FLAVIA ARIELLO

MODELAGEM EXPERIMENTAL E OTIMIZAÇÃO DE UM REATOR
ELETROQUÍMICO DE LEITO POROSO USADO NO TRATAMENTO DE
EFLUENTES CONTAMINADOS POR SULFETO DE HIDROGÊNIO

CURITIBA

2021

ANA FLAVIA ARIELLO

MODELAGEM EXPERIMENTAL E OTIMIZAÇÃO DE UM REATOR
ELETROQUÍMICO DE LEITO POROSO USADO NO TRATAMENTO DE
EFLUENTES CONTAMINADOS POR SULFETO DE HIDROGÊNIO

Tese apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte

Co-orientadores: Prof. Dr. Marcelo Kaminski Lenzi
Profª Dra. Maria José Jerônimo de Santana Ponte

CURITIBA

2021

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

- A698m Ariello, Ana Flavia
Modelagem experimental e otimização de um reator eletroquímico de leito poroso usado no tratamento de efluentes contaminados por sulfeto de hidrogênio [recurso eletrônico] / Ana Flavia Ariello – Curitiba, 2021.
- Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais – PIPE.
- Orientador: Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte
Coorientadores: Prof. Dr. Marcelo Kaminski Lenzi; Profª Dra. Maria José Jerônimo de Santana Ponte.
1. Sulfetos. 2. Eletroquímica. 3. Oxidação. 4. Resíduos industriais. I. Universidade Federal do Paraná. II. Ponte, Haroldo de Araújo. III. Lenzi, Marcelo Kaminski. IV. Ponte, Maria José Jerônimo de Santana. V. Título.

CDD 541.393

Bibliotecária: Roseny Rivelini Morciani CRB-9/1585



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA E
CIÊNCIA DOS MATERIAIS - 40001016033P9

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **ANA FLAVIA ARIELLO** intitulada: **MODELAGEM EXPERIMENTAL E OTIMIZAÇÃO DE UM REATOR ELETROQUÍMICO DE LEITO POROSO USADO NO TRATAMENTO DE ELFUENTES CONTAMINADOS POR SULFETO DE HIDROGÊNIO**, sob orientação do Prof. Dr. HAROLDO DE ARAÚJO PONTE, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua aprovação no rito de defesa.

A outorga do título de doutora está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 19 de Novembro de 2021.

HAROLDO DE ARAÚJO PONTE
Presidente da Banca Examinadora

EVALDO RIBEIRO

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

CÉSAR AUGUSTO DARTORA

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

DocuSigned by:

F5D61A5EE4094DE

FERNANDO LUIZ PELLEGRINI PESSOA

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO)



Documento assinado digitalmente

Luciana Prazeres Mazur

Data: 25/11/2021 11:43:51-0300

CPF: 047.739.719-08

Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

LUCIANA PRAZERES MAZUR

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA)

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me dado força para cumprir esta etapa da minha vida.

À minha família, pelo carinho e paciência. Minha filha e meu esposo amados, importantíssimos nessa jornada.

Aos professores Haroldo, Marcelo e Maria José pelo apoio, confiança e orientação.

Aos meus amigos e colegas do GEA pela amizade, companheirismo e ajuda. Sempre acreditando em mim.

À minha grande amiga Carolina Pires Mocelin, com a ajuda dela consegui vencer muitas frustrações. Ela me deu força e contribuiu grandemente com meu aprendizado.

Ao meu amigo Tiago Scheffer de Matos, pelo apoio moral, amizade e imensa ajuda na execução dos ensaios de cromatografia de íons.

Aos professores do PIPE, pela oportunidade de ingressar ao programa, junto à proatividade da secretária Maria Neiva Rodrigues Fedechem.

À Capes, pelo auxílio financeiro.

E a todos que, de alguma maneira, contribuíram para a realização deste trabalho.

*“Não espere por grandes líderes;
faça você mesmo, pessoa a pessoa.
Seja leal às ações pequenas porque
é nelas que está a sua força”*
Madre Teresa de Calcutá

RESUMO

Efluentes contaminados por sulfeto de hidrogênio podem ser tratados utilizando reatores eletroquímicos de oxidação. Este contaminante, altamente tóxico, é um subproduto originado a partir de diversos processos industriais. A remoção de H_2S antes do descarte ou reuso torna-se um procedimento indispensável. Neste estudo foi utilizado um reator eletroquímico de leito poroso de carbono vítreo reticulado (CVR) para oxidação de H_2S em sulfato, tiosulfato, polisulfetos e enxofre elementar. Para isso foi utilizada uma solução sintética com o propósito de simular o efluente real e validar a conversão do reator utilizado. A primeira etapa foi a análise da hidrodinâmica do reator. O tempo de permanência do contaminante dentro do reator deve ser adequado para que conversões desejáveis sejam alcançadas. O padrão de escoamento laminar ($0 < \text{Re} < 120$) e as não idealidades foram investigados e caracterizados utilizando testes experimentais de determinação de tempo de residência. Foi empregada a metodologia de perturbação em pulso para obtenção das curvas de distribuição do tempo de residência, com cloreto de sódio como traçador, para três vazões de alimentação de água destilada, de $3 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$, $4 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ e $5 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$. O modelo teórico de dispersão axial, com três combinações de condições de contorno foi avaliado para definir a configuração mais adequada em relação à curva experimental da DTR. Um teste com o reator operando em condições de eletrólise, com vazão de $4 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ e $0,6 \text{ V}$ (vs. Eletrodo Calomelano Saturado - ECS) foi conduzido utilizando a mesma metodologia de perturbação para avaliar a influência do potencial na hidrodinâmica do reator. A segunda etapa do estudo foi a modelagem experimental e otimização dos parâmetros do modelo reacional proposto. Para tal finalidade, foi realizado um planejamento experimental composto central tipo estrela, sendo as variáveis avaliadas o potencial aplicado no eletrodo de CVR e a vazão de eletrólito alimentada. Assim, a partir do perfil de vazão de eletrólito e potencial foi possível avaliar a superfície de resposta e, determinar se o modelo estatístico proposto é compatível com o modelo experimental. Pelos resultados de conversão de sulfeto em tiosulfato, polisulfetos e enxofre elementar foi possível avaliar o comportamento eletroquímico e a conversão máxima alcançada. Na análise da hidrodinâmica, o Modelo de Dispersão Axial com condição fechada-aberta foi o que melhor representou os dados experimentais com desvio de 2,6%. Os resultados teóricos confirmam que o modelo representa um comportamento de fluxo do reator de fluxo pistonado com não idealidades. Entretanto, com o reator operando em condições de eletrólise, houve melhora no comportamento do fluxo. O MDA pode ser utilizado para prever o comportamento hidrodinâmico do reator, para avaliação do grau de dispersão do reagente, e para o tempo de residência médio do reator. Para o modelo reacional empírico, observou-se que o aumento do potencial favorece a conversão e a vazão apresenta efeito negativo nesta variável. Em todos os ensaios ocorreu conversão de H_2S , sendo o ensaio 6, conduzido em potencial $0,6 \text{ V}$ (vs ECS) e $2,5 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ o que apresentou os melhores resultados, com conversão total de 20,6 % e baixo consumo energético ($0,3 \text{ kWh}\cdot\text{kg}^{-1}$ de S^{2-} convertido). A superfície de resposta obtida foi de um modelo empírico com comportamento linear.

Palavras-chave: Sulfeto de hidrogênio. Tempo de Residência. Otimização de Parâmetros. Carbono Vítreo Reticulado. Oxidação eletroquímica. Efluentes industriais.

ABSTRACT

Hydrogen sulfide contaminated effluents can be treated using electrochemical oxidation reactors. This highly toxic contaminant is a by-product originating from various industrial processes. Removal of H_2S before disposal or reuse becomes an indispensable procedure. In this study, a reticulated vitreous carbon porous bed electrochemical reactor was used for the oxidation of H_2S to sulfate, thiosulfate, polysulfides and elemental sulfur. Therefore, a synthetic solution was used with the purpose of simulating the real effluent and validating the conversion of the reactor. The first step was the analysis of the reactor's hydrodynamics. The residence time of the contaminant inside the reactor must be adequate so that desirable conversions are achieved. The flow pattern and non-idealities were investigated and characterized using experimental tests to determine residence time. The pulse perturbation methodology was used to obtain the residence time distribution curves, with sodium chloride as the tracer, for three distilled water feed rates, $3 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$, $4 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ and $5 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$. The theoretical model of axial dispersion, with three combinations of boundary conditions, was evaluated to define the most adequate configuration in relation to the experimental curve of the DTR. A test with the reactor operating under electrolysis conditions, with a flow rate of $4 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ and 0.6 V (vs. SCE) was conducted using the same perturbation methodology to evaluate the potential influence on the reactor hydrodynamics. The second step of the study was the experimental modeling and optimization of the proposed reaction model parameters. For this purpose, a central composite design was carried out, and the variables evaluated were the potential applied to the CVR electrode and the fed electrolyte flow. Thus, from the electrolyte and potential flow profile, it was possible to evaluate the response surface and determine whether the proposed statistical model is compatible with the experimental model. From the results of the conversion of sulfide into thiosulfate, polysulfide and elemental sulfur, it was possible to evaluate the electrochemical behavior and the maximum conversion achieved. In the analysis of hydrodynamics, the MDA with closed-open boundary condition was the one that best represented the experimental data. The theoretical results confirm that the model represents a flow behavior of a piston flow reactor with non-idealities. However, with the reactor operating under electrolysis conditions, there was an improvement in the flow behavior, with a decrease in non-idealities. The MDA can be used to predict the hydrodynamic behavior of the reactor, to assess the degree of dispersion of the reagent, and for the average residence time of the reactor. For the empirical reaction model, it was observed that the increase in potential favors the conversion and the flow has a negative effect on this variable. In all tests there was conversion of H_2S . The response surface obtained was from an empirical model with linear behavior. The energy cost was also evaluated by monitoring the electrical current.

Palavras-chave: Hydrogen Sulfide. Residence time. Parameter Optimization. Reticulated Vitreous Carbon. Electrochemical Oxidation. Industrial Effluents.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – DISSOCIAÇÃO DE H_2S , HS E S^{2-} A $25^\circ C$	26
FIGURA 2 – ESTÁGIOS NA OXIDAÇÃO DE COMPOSTOS DE ENXOFRE.....	27
FIGURA 3 – ESQUEMA DEMONSTRANDO MODO DE OPERAÇÃO PARA REATORES IDEAIS. (A) PADRÕES DE MISTURA EM UM REATOR EM BATELADA; (B) PADRÕES DE MISTURA EM UM CSTR (C_E - CONCENTRAÇÃO DE ENTRADA E C_S CONCENTRAÇÃO DE SAÍDA); (C) REATOR DE ESCOAMENTO EMPISTONADO; (D) ESQUEMA DE UM REATOR DE LEITO COM RECHEIO DE CATALISADOR (W - MASSA DE CATALISADOR)	32
FIGURA 4 – CURVA CONCENTRAÇÃO VERSUS TEMPO PARA PERTURBAÇÃO EM DEGRAU E PERTURBAÇÃO EM PULSO.....	33
FIGURA 5 – (A) DTR PARA REATOR SIMILAR AO FLUXO PISTONADO, (B) PARA REATOR SIMILAR AO MISTURA PERFEITA, (C) REPRESENTAÇÃO DE CANALIZAÇÃO E ZONA MORTA EM RETOR DE LEITO FIXO, (D) DESVIO (BY-PASS) E ZONA MORTA ONDE HÁ DIFUSÃO LENTA DO TRAÇADOR (CAUDA LONGA)	34
FIGURA 6 – ARRANJO ESQUEMÁTICO DA CONFIGURAÇÃO ENTRE FLUXOS DE CORRENTE E ELETRÓLITO: (A) FLUXO PARALELO; (B) FLUXO PERPENDICULAR.....	40
FIGURA 7 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA. (a) 10, (b) 30, (c) 60, (d) 100 PPI (POROS POR POLEGADA LINEAR) – AMOSTRAS DE CVR.....	43
FIGURA 8 – AMOSTRA DE CVR DE 100 PPI. AS LINHAS BRANCAS INDICAM AS MEDIDAS UTILIZADAS PARA CARACTERIZAR O MATERIAL. (A) O CÍRCULO INDICA A ÁREA DA ESTRUTURA TRIGONAL; (B) AS LINHAS INDICAM COMPRIMENTO E ESPESSURA DA ESTRUTURA TRIGONAL; (C) TRÊS LINHAS PARA OBTER INFORMAÇÕES SOBRE A DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DAS CÉLULAS RÍGIDAS E ANISOTROPIA.....	44
FIGURA 9 – ESQUEMA DA CÉLULA ELETROLÍTICA.....	47
FIGURA 10 – ESTRUTURA DA DUPLA CAMADA ELÉTRICA.....	49
FIGURA 11 – ETAPA DE UM PROCESSO ELETROQUÍMICO.....	51
FIGURA 12 – CURVA DE POLARIZAÇÃO E ZONAS DE CONTROLE.....	53
FIGURA 13 – DISTRIBUIÇÃO DOS POTENCIAIS EM UMA CÉLULA ELETROQUÍMICA.....	57
FIGURA 14 – APARATO EXPERIMENTAL CONTENDO: (1) RESERVATÓRIO DE H_2O DESTILADA, (2) BOMBA PERISTÁLTICA, (3) PONTO DE INJEÇÃO, (4) AMOSTRAGEM, (5) SAÍDA DO EFLUENTE.....	62
FIGURA 15 – APARATO EXPERIMENTAL PARA REALIZAÇÃO DAS VOLTAMETRIAS.....	63
FIGURA 16 – CONFIGURAÇÃO EXPERIMENTAL.....	65
FIGURA 17 – REPRESENTAÇÕES DO REATOR FECHADO. (A), E ABERTO CONTENDO AS CÂMARAS CATÓDICA (B) E ANÓDICA (C). ELEMENTOS: CÁTODO ALOCADO EM UMA DAS QUATRO POSIÇÕES DISPONÍVEIS DA CÂMARA, (2) DISTRIBUIDOR DE FLUXO, (3) ALIMENTADOR DE CORRENTE, (4) ÂNODO POROSO TRIDIMENSIONAL DE CVR, (5) MEMBRANA CATIONICA, (6) ENTRADA DE ELETRÓLITO, (7) DISTRIBUIDOR DE FLUXO, (8) PONTO	

DE MEDIDA DE pH, (9) POSIÇÃO DO ELETRODO DE REFERÊNCIA E (10) SAÍDA DE ELETRÓLITO. (D) IMAGENS REAIS DO EQUIPAMENTO EXPOSTO NAS FIGURAS ANTERIORES, NA SEQUÊNCIA: CÂMARA ANÓDICA E CÂMARA CATÓDICA (VISÃO FRONTAL), CÂMARA ANÓDICA E CÂMARA CATÓDICA (VISÃO LATERAL), REATOR FECHADO.....	68
FIGURA 18 – PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAL TIPO ESTRELA PARA DUAS VARIÁVEIS CODIFICADAS x_1 e x_2 . (A) EXPERIMENTO FATORIAL 2^2 ; (B) EXPERIMENTO COMPOSTO CENTRAL TIPO ESTRELA.....	72
FIGURA 19 – CURVAS EXPERIMENTAIS DE DTR PARA PERFIL DE VELOCIDADE LAMINAR PARA AS TRÊS VAZÕES AVALIADAS. (A) NÃO NORMALIZADA, (B) VALORES NORMALIZADOS.....	84
FIGURA 20 – COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS EXPERIMENTAIS E OS VALORES OBTIDOS COM OS DIFERENTES MODELOS DE DISPERSÃO, NA VAZÃO EXPERIMENTAL DE (A) $3 \text{ L} \cdot \text{H}^{-1}$, (B) $4 \text{ L} \cdot \text{H}^{-1}$, (C) $5 \text{ L} \cdot \text{H}^{-1}$	87
FIGURA 21 – (A) NÚMERO DE PECLET EM FUNÇÃO DA VELOCIDADE DE FLUXO LINEAR, (B) COEFICIENTE DE DISPERSÃO EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE REYNOLDS, AMBOS OBTIDOS PELO MÉTODO DOS MOMENTOS DE ALTO GRAU DE DISPERSÃO E PELAS EQS. DO MODELO DE DISPERSÃO.....	89
FIGURA 22 – EVOLUÇÃO DE GASES NOS ELETRODOS – HIDROGÊNIO NO CÁTODO (ESQUERDA) E OXIGÊNIO DIFUNDIDO NO ÂNODO POROSO (DIREITA) (LOCAL: TOPO DO REATOR)	91
FIGURA 23 – CURVAS EXPERIMENTAIS DE DTR PARA PERFIL DE VELOCIDADE LAMINAR NA VAZÃO DE $4 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ COM ELETRÓLISE E SEM ELETRÓLISE - VALORES NORMALIZADOS.....	93
FIGURA 24 – COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS EXPERIMENTAIS E OS VALORES OBTIDOS COM O MODELO DE DISPERSÃO PARA CONDIÇÕES DE CONTOURNO Eq. (25) E Eq. (26)	94
FIGURA 25 – EXPERIMENTO DE CORANTE COMO TRAÇADOR PARA VISUALIZAÇÃO DO COMPORTAMENTO DO ESCOAMENTO SEM RECHEIO COM VAZÃO DE $4 \text{ L} \cdot \text{H}^{-1}$. (A) 10 SEG APÓS INJEÇÃO, (B) 1 MIN APÓS INJEÇÃO, (C) 2 MIN APÓS INJEÇÃO, (D) 4 MIN APÓS INJEÇÃO.....	95
FIGURA 26 – CURVAS EXPERIMENTAIS DE DTR OBTIDAS NOS ESTUDOS INICIAIS E APÓS MELHORIAS NA GEOMETRIA DO REATOR (A) $1 \text{ L} \cdot \text{H}^{-1}$, (B) $2 \text{ L} \cdot \text{H}^{-1}$, (C) $3 \text{ L} \cdot \text{H}^{-1}$	97
FIGURA 27 – VOLTAMOGRAMAS DE SOLUÇÃO SINTÉTICA EM ELETRODO DE TRABALHO DISCO ROTATÓRIO DE CVR, CORRENTE (μA) EM FUNÇÃO DO POTENCIAL (V vs. ECS) EM DIFERENTES VELOCIDADES DE VARREDURA: (A) $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, (B) $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, (C) $3000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	100
FIGURA 28 – VOLTAMOGRAMAS DE SOLUÇÃO SINTÉTICA EM ELETRODO DE TRABALHO DISCO ROTATÓRIO DE CVR, CORRENTE (μA) EM FUNÇÃO DO POTENCIAL (V vs. ECS) PARA VELOCIDADE DE VARREDURA DE $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ EM DIFERENTES ROTAÇÕES DO ELETRODO DE TRABALHO: (A) $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, (B) $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, (C) $3000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	101
FIGURA 29 – DEPOSIÇÃO DE ENXOFRE NO LEITO DE CVR. (A) PRIMEIRA CAMADA DE CVR MAIS PRÓXIMA À MEMBRANA. (B) SEGUNDA CAMADA SUBSEQUENTE EM DIREÇÃO AO ALIMENTADOR DE CORRENTE. (C)	

TERCEIRA CAMADA. (D) ÚLTIMA CAMADA DE CVR ANEXA AO ALIMENTADOR DE CORRENTE.....	104
FIGURA 30 – LEITO DE CVR APÓS LIMPEZA.....	104
FIGURA 31 – MECANISMOS DE REAÇÕES PROPOSTOS PARA OXIDAÇÃO DE H ₂ S EM CARBONO VIRGEM.....	105
FIGURA 32 – COLORAÇÃO DA AMOSTRA RETIRADA APÓS REATOR EM OPERAÇÃO EM TODAS AS CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO.....	106
FIGURA 33 – MECANISMO FORMAÇÃO DE ENXOFRE ELEMENTAR, TIOSSULFATO E POLISULFETOS.....	107
FIGURA 34 – TAXA E TEMPO DE RESIDÊNCIA DE S ²⁻ DOS ENSAIOS REALIZADOS.....	111
FIGURA 35 – CONSUMO DE H ₂ S EM FUNÇÃO DO TEMPO.....	112
FIGURA 36 – TAXA DE CONVERSÃO DE TIOSSULFATO.....	113
FIGURA 37 – TAXA DE CONVERSÃO TOTAL DO SISTEMA.....	114
FIGURA 38 – CURVA DE POLARIZAÇÃO EXPERIMENTAL.....	117
FIGURA 39 – DESVIOS ENTRE OS DADOS EXPERIMENTAIS E DOS MODELOS.....	121
FIGURA 40 – SUPERFÍCIES DE RESPOSTA DE CONVERSÃO DE H ₂ S: TOTAL (SUPERIOR) E TIOSSULFATO (INFERIOR)	123

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – EFEITOS ADVERSOS DO H ₂ S EM HUMANOS EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO E TEMPO DE EXPOSIÇÃO.....	24
TABELA 2 – ACIDENTES CAUSADOS POR VAZAMENTO DE H ₂ S EM PLANTAS INDUSTRIAIS.....	25
TABELA 3 – EQUAÇÕES UTILIZADAS NO MODELO DE DISPERSÃO AXIAL.....	38
TABELA 4 – PROPRIEDADES DO DUOCEL®.....	43
TABELA 5 – MATRIZ CODIFICADA DE PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL COMPOSTO CENTRAL TIPO ESTRELA.....	72
TABELA 6 – MATRIZ DE PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL COMPOSTO CENTRAL TIPO ESTRELA.....	73
TABELA 7 – RESULTADOS DOS TEMPOS TEÓRICOS E EXPERIMENTAIS OBTIDOS PELO MÉTODO DOS MOMENTOS.....	85
TABELA 8 – PARÂMETROS OTIMIZADOS PARA O MDA NAS TRÊS CONDIÇÕES DE CONTO RNO INVESTIGADAS.....	86
TABELA 9 – RESULTADOS OBTIDOS PELO MÉTODO DOS MOMENTOS E PARÂMETROS OTIMIZADOS PARA O MDA NAS DUAS CONDIÇÕES DE CONTO RNO INVESTIGADAS.....	92
TABELA 10 – RESULTADOS DE DTR PARA AVALIAÇÃO DA GEOMETRIA DO REATOR...	97
TABELA 11 – DADOS MÉDIOS OBTIDOS NOS TESTES INICIAIS NO REATOR.....	103
TABELA 12 – RESULTADOS OXIDAÇÃO H ₂ S EM SOLUÇÃO SINÉTICA.....	109
TABELA 13 – DADOS DE VOLTAGEM DA CÉLULA.....	116
TABELA 14 – CONVERSÕES DE H ₂ S.....	119
TABELA 15 – EFEITOS DAS VARIÁVEIS.....	119
TABELA 16 – CONVERSÕES DE H ₂ S EXPERIMENTAIS E DOS MODELOS.....	121
TABELA 17 – ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA) – LINEAR DE PRIMEIRA ORDEM.....	122
TABELA 18 – VALIDAÇÃO DOS MODELOS EMPÍRICOS.....	123
TABELA 19 – CONSUMO ENERGÉTICO DO SISTEMA DE CONVERSÃO DE H ₂ S.....	124

LISTA DE SIGLAS

CEM	Cation Exchange Membrane
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CSTR	Reator Mistura Perfeita
CVR	Carbono Vítreo Reticulado
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DSA	Dimensionally Stable Anodes
DTR	Determinação de Tempo de Residência
ECS	Eletrodo Calomelano Saturado
FCC	Fluid Catalytic Cracking
FM01- LC	Filter Press Electrochemical Reactor
HDS	Hidrodessulfurização
LESF	Laboratório de Engenharia de Sistemas Fracionários
LTA	Laboratório de Tecnologia Ambiental
PEM	Proton Exchange Membrane
PBF	Reator de Leito Fixo
PDE	Plug Dispersion Exchange Model
PFR	Reator Fluxo Pistonado
PMMA	Polimetil-metacrilato
MDA	Modelo de Dispersão Axial
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A_{ST}	Área da Seção Transversal da Câmara Anódica	$[m^2]$
α	Coeficiente de Transferência de Carga	
β_i	Parâmetros do Modelo Empírico	
c	Concentração de Traçador na Saída do Reator	$[mol \cdot m^{-3}]$
c_0	Concentração Inicial de Traçador	$[mol \cdot m^{-3}]$
C	Concentração Adimensional de Traçador	
CE	Consumo Energético	
$C_{i,b}$	Concentração da Espécie i no Seio da Solução	
$C_{i,s}$	Concentração da Espécie i na Superfície do Eletrodo	
C_O	Concentração de Íons Oxidados	$[mol \cdot m^{-3}]$
C_R	Concentração de Íons Reduzidos	$[mol \cdot m^{-3}]$
$C(t)$	Concentração do Traçador na Saída do Reator em Função do Tempo	
d	Distância entre os eletrodos do reator	$[mm]$
d_h	Diâmetro Hidráulico ($= 2 \cdot w \cdot e / (w + e)$)	$[m]$
D_i	Coeficiente de Difusão da Espécie Eletroativa i	$[m^2 \cdot s^{-1}]$
D_L	Coeficiente de Dispersão	$[m^2 \cdot s^{-1}]$
δ	Espessura da Camada Limite de Difusão	$[m]$
$\delta(x)$	Função Delta de Dirac	
ΔE_e	Soma dos Potenciais de Equilíbrio das Reações Anódicas e Catódicas de uma Célula Eletroquímica	$[V]$
e	Profundidade da Câmara Anódica	$[m]$
E	Potencial do Eletrodo de Trabalho	$[V]$
E^0	Potencial Padrão	$[V]$
E_c	Potencial Total da Célula	$[V]$
EC	Eficiência de Corrente	
E_{eq}	Potencial de Equilíbrio	$[V]$
E_{fonte}	Potencial Aplicado na Fonte	$[V]$
E_{ohm}	Perdas Ôhmicas de um Sistema Eletroquímico	$[V]$
E_p	Potencial Elétrico de Pico	$[V]$
E_{ref}	Potencial do Eletrodo de Referência	$[V]$
$E(t)$	Função Distribuição Tempo de Residência	$[s^{-1}]$
$E(\theta)$	Função Distribuição Tempo de Residência Adimensionalizada	
exp	Sobrescrito para Dados Experimentais	
ε_R	Porosidade do Leito Fixo	
F	Constante de Faraday	$[C]$
φ	Incertezas ou desvios experimentais	
H^+	Íon hidrogênio	
HNH_4S	Bissulfeto de amônia	
H_2	Hidrogênio gasoso	
HS^-	Íon bissulfeto	

H ₂ O	Água	
H ₂ O ₂	Peróxido de Hidrogênio	
H ₂ S	Sulfeto de hidrogênio ou gás sulfídrico	
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico	
HSO ₂ ⁻	Íon sulfoxilato	
HSO ₄ ⁻	Sulfato de hidrogênio	
i	Densidade de Corrente Elétrica	[A·m ⁻²]
i _a	Densidade de Corrente Anódica	[A·m ⁻²]
i _c	Densidade de Corrente Catódica	[A·m ⁻²]
i _L	Densidade de Corrente Limite Difusional	[A·m ⁻²]
i ₀	Densidade de Corrente de Troca	[A·m ⁻²]
I	Corrente Elétrica Gerada no Reator	[A]
I _p	Corrente Elétrica de Pico	[uA]
Ir	Íridio	
J	Capacidade de Produção	
k	Constante Cinética da Taxa	[s ⁻¹]
L	Comprimento do Reator	[m]
λ _n	Raízes da Equação (29)	
m _m	Quantidade de Mols de um Reagente	
m _t	Massa de Traçador Injetada	
mod	Sobrescrito para Dados teóricos (modelo)	
μ	Viscosidade da Água a 298 K	[kg·m ⁻¹ ·s ⁻¹]
n _e	Número de Elétrons	
NaCl	Cloreto de Sódio	
NaHCO ₃	Bicarbonato de sódio	
NaHS	Bissulfeto de sódio	
NaOH	Hidróxido de sódio	
Na ₂ S	Sulfeto de sódio	
Na ₂ CO ₃	Carbonato de sódio	
Na ₂ S.9H ₂ O	Sulfeto de sódio nona-hidratado	
NE	Número de Experimentos	
NH ₄ ⁺	Íon amônio	
N _i	Fluxo Mássico da Espécie Eletroativa i	[m ⁻² ·s ⁻¹]
NP	Número de Parâmetros	
η	Sobrepotencial de Reação	[V]
η _a	Sobrepotencial Anódico de Reação	[V]
η _c	Sobrepotencial Catódico de Reação	[V]
O ₂	Oxigênio gasoso	
OH ⁻	Íon hidroxila	
Pe	Número de Peclet	
pH	Potencial hidrogeniônico	
P _{K1}	Cologaritmo de K ₁	
P _{K2}	Cologaritmo de K ₂	

Pt	Platina	
q _r	Carga	[C]
Q	Vazão volumétrica	[L·h ⁻¹]
r _{H2S}	Taxa de Reação de Oxidação de H2S	[mg·L ⁻¹ ·s ⁻¹]
R ²	Coeficiente de Determinação	[kg·m ⁻³]
R	Constante Universal dos Gases	
Re	Número de Reynolds (Re = (ρ·v _e ·d _h)/μ)	
Ru	Rutênio	
ρ	Densidade da Água a 298 K	
S _{exp}	Desvio Padrão Experimental	
S _{exp} ²	Variância Experimental	
S ⁰	Enxofre elementar	
S ²⁻	Íon sulfeto	
SO ₄ ²⁻	Íon sulfato	
S ₂ O ₃ ²⁻	Íon tiosulfato	
S _n ²⁻	Íon polisulfeto	
S ₈	Moléculas Cíclicas de Enxofre	
σ	Variância	[s ²]
t	Tempo	[s]
T	Temperatura	[K]
Ti	Titânio	
θ	Tempo Adimensionalizado	
t _m	Tempo de residência médio	[s]
τ	Tempo de residência médio nominal	
u	Velocidade Média Superficial	[m·s ⁻¹]
v	Velocidade de Varredura de Potencial	[mV·s ⁻¹]
v _e	Velocidade do Anólito (v _e = Q/A _{ST})	[m·s ⁻¹]
V _R	Volume do reator	
w	Largura da Câmara Anódica	[m]
x ^{exp}	Conversão Experimental	[%]
x ^{mod}	Conversão do Modelo	[%]
y	Coordenada Axial	[m]
Y	Coordenada Axial Normalizada	
Z _i	Número de valência da espécie i	

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
1.1 OBJETIVO GERAL	23
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	23
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	24
2.1 SULFETO DE HIDROGÊNIO (H ₂ S)	24
2.2 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS NO TRATAMENTO DE H ₂ S	29
2.3 TEORIA DOS REATORES.....	30
2.3.1 Reatores com Escoamento Ideal	30
2.3.2 Reatores com Escoamento Não-Ideal.....	32
2.3.2.1 Modelo Teórico de Dispersão Axial	35
2.3.3 Reatores Eletroquímicos de Leito Poroso	40
2.3.3.1 Eletrodo Tridimensional de Carbono Vítreo Reticulado (CVR).....	41
2.6 TEORIA ELETROQUÍMICA	46
2.6.1 Célula Eletrolítica	46
2.6.2 Taxa de Reação, Potencial da Célula e Eficiência	47
2.6.2 Potencial do Eletrodo	49
2.6.2 Polarização e Sobrepotencial.....	50
2.6.2.1 Curvas de Polarização	52
2.6.2.2 Transferência de Carga, Ativação ou Controle Cinético.....	53
2.6.2.3 Transferência de Massa ou Controle por Difusão	54
2.6.2 Voltagem da Célula	56
2.7 ESTADO DA ARTE	58
3 MATERIAIS.....	62
3.1 Reator Eletroquímico.....	66
4. MÉTODOS	69
4.1 DTR – Curvas de Resposta Experimental.....	69
4.2 Planejamento Experimental Composto Central Tipo Estrela.....	71
4.3 Preparo e Execução dos Ensaios	76
4.3.1 Preparo da Solução Sinética de Sulfeto de Hidrogênio.....	76
4.3.2 Limpeza do Leito Poroso de CVR	77
4.3.3 Realização dos Experimentos	78
4.3.3.1 DTR.....	78

4.3.3.2 Voltametria de Varredura Linear	79
4.3.3.3 Experimentos no Reator com Eletrólise	80
4.4 Análise Química e Quantificação	81
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	83
5.1 DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE RESIDÊNCIA DO REATOR	83
5.1.1 Curvas Experimentais	83
5.1.2 Modelo de Dispersão Axial (MDA)	86
5.1.3 DTR com Eletrólise	90
5.1.4 Visualização do Fluxo.....	95
5.1.5 Aperfeiçoamento da Geometria.....	96
5.2 VOLTAMETRIA DE VARREDURA LINEAR.....	98
5.3 EXPERIMENTOS NO REATOR ELETROQUÍMICO.....	102
5.3.1 Testes Iniciais.....	102
5.3.2 Mecanismo de Oxidação de H_2S	106
5.3.3 Experimentos Definitivos	108
5.3.3.1 Desempenho do Reator Eletroquímico.....	108
5.3.3.2 Análise Estatística e Influência dos Parâmetros Operacionais.....	118
5.3.3.3 Validação do Modelo Teórico	123
5.3.3.4 Consumo Energético	124
5.3.3.5 Recuperação dos Produtos Gerados	125
6 CONCLUSÕES	126
6.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	127
6.2 AGRADECIMENTOS	128
REFERÊNCIAS.....	129

1 INTRODUÇÃO

Técnicas de oxidação eletroquímica são comumente utilizadas em processos de tratamento de efluentes, dentre eles, a remoção de sulfeto de hidrogênio (H_2S). (DUTTA et al., 2008; LAM et al., 2012; PIKAAR et al., 2011; PIKAAR et al., 2012; MATTIUSI et al., 2015; FORNÉS e BISANG, 2017; CALIARI et al., 2017; NTAGIA et al., 2020). Este contaminante, altamente tóxico, é um subproduto originado a partir de diversos processos químicos. (ATEYA e AL-KHARAFI, 2002; FORNÉS e BISANG, 2017). Em refino de petróleo, o H_2S contamina efluentes gasosos e aquosos. (LAM et al., 2012; MATTIUSI et al., 2015). Na fase aquosa, é originado em indústrias como de papel e celulose, em curtumes, em abatedouros, de fertilizantes e até mesmo de estações de tratamento de esgoto. Ou seja, um número significativo de efluentes de processos industriais envolve a contaminação por H_2S , causando danos à saúde, ao meio ambiente, e comprometimento da integridade de equipamentos industriais. (JÜTTNER et al., 2000; DUTTA et al., 2010; MATTIUSI et al., 2015; FORNÉS e BISANG, 2017). A remoção deste contaminante antes do descarte ou reuso torna-se um procedimento indispensável, visando a adequação às leis ambientais, a proteção dos trabalhadores e dos equipamentos industriais. (TÜNEY et al., 2013). Com isso, novas tecnologias com foco em desenvolvimento sustentável e preservação ambiental vêm sendo desenvolvidas, a fim de transformar substâncias nocivas em compostos reutilizáveis. (COMNINELLIS e CHEN, 2010). Os efluentes já não são apenas tratados em estágios finais dos processos, mas, ao longo da linha de produção, com reutilização de recursos como a água e, quando possível, reciclo de resíduos. (JÜTTNER et al., 2000; COELHO, 2004).

A oxidação eletroquímica utilizada para remoção de H_2S de efluentes é vantajosa pois é uma técnica limpa. (ZAMAN e CHAKMA, 1995; JÜTTNER et al., 2000; PIKAAR et al., 2015; ATEYA e AL-KHARAFI, 2002; ZHANG et al., 2013). É energeticamente eficiente e os produtos convertidos (sulfato, tiosulfato, polisulfetos e enxofre elementar) podem ser reaproveitados em outros processos industriais. (DUTTA et al., 2010; MATTIUSI et al., 2015). Essas são vantagens importantes em relação a outros tratamentos, entre eles as técnicas físico-químicas de remoção de H_2S . Estas, apesar de eficientes,

geram poluentes secundários e resultam em altos custos quando comparadas as técnicas eletroquímicas. (JÜTTNER et al., DUTTA et al., 2010; 2000; LI et al., 2015). As vantagens no uso da técnica de eletroquímica na remoção de sulfetos em efluentes são custo-eficácia, seletividade e controlabilidade. (BARD e STRATMANN, 2007; LAM et al., 2012; ZHANG et al. 2013; PIKAAR et al. 2015).

Os reatores eletroquímicos de leito fixo composto de eletrodos porosos são utilizados em diversas aplicações, particularmente de remoção de efluentes em soluções diluídas. (ZHANG et al., 2013). Estes equipamentos possuem elevada área superficial específica, proporcionando ao processo eletroquímico altas taxas de transferência de massa (COEURET, 1992; ARENAS et al., 2017; WALSH e PONCE DE LEÓN, 2018; PERRY et al., 2020). Suas aplicações também incluem: células combustíveis e baterias; síntese de peróxido de hidrogênio; eletrossíntese orgânica; recuperação de prata de licores de processos fotográficos; recuperação de cromo e cádmio de efluentes; dissolução eletroquímica de cobre a partir de sucata de aço; entre outros. (FERREIRA, 2008).

O carbono vítreo reticulado (CVR) é um material que se destaca por apresentar características intrínsecas (a baixa densidade; a alta resistência à corrosão; a baixa expansão térmica; a alta condutividade elétrica; altas porosidade e altas áreas superficiais; uma estrutura rígida com baixas perdas de pressão ao longo do leito; e, grande resistência a temperaturas) (FRIEDRICH et al., 2004; WALSH et al., 2016; ARENAS et al., 2017; PERRY et al., 2020). Coeuret (1992) e, Goodridge e Scott (1995) demonstraram que o uso de eletrodos porosos como promotores de turbulência favorece a eficácia do sistema devido ao aumento do coeficiente de transferência de massa. Esses promotores provocam uma perturbação no fluxo, induzindo a um acréscimo na convecção e no transporte de massa, reduzindo a espessura da camada limite difusional na superfície do eletrodo.

O estudo do comportamento hidrodinâmico em sistemas eletroquímicos, incluindo os de remoção de H_2S de efluentes é importante para alcançar um aumento de escala confiável. Um fluxo não-uniforme pode distorcer os dados da cinética do problema em estudo. Dados de taxas de reação sem a análise dos efeitos físicos da vazão podem resultar em expressões da taxa,

mecanismo de reação, e ordens de reação equivocadas (WEN e FAN, 1975). Assim, um conhecimento adequado do padrão de fluxo é essencial para determinação da conversão e seletividade das reações desejadas (RIVERA et al., 2010). Modelos teóricos clássicos como o modelo de dispersão axial (MDA) são utilizados para explicar com clareza o comportamento do eletrólito dentro de um reator de leito poroso (LEVENSPIEL, 2012; FOGLER, 2018; MENON et al., 2019).

Muitos autores obtiveram resultados satisfatórios utilizando a geometria de célula eletroquímica contendo duas câmaras eletrolíticas separadas por uma membrana de troca iônica para conversão de H_2S . (DUTTA et al., 2009; DUTTA et al., 2010; PIKAAR et al., 2011; PIKAAR et al., 2012; MATTIUSI et al., 2015; VAIPOULOU et al., 2016; NTAGIA et al., 2020). Mattiusi et al. (2015) adicionou à câmara anódica de oxidação o recheio poroso constituído de Carbono Vítreo Reticulado (CVR). Os resultados obtidos publicados por Mattiusi et al. (2015) comprovaram que o leito poroso favorece a conversão de H_2S com o reator operando em baixos potenciais elétricos, ou seja, tem-se uma maior conversão com gasto energético menor.

Assim, empregando modelagem empírica, utilizando técnicas de planejamento experimental, é possível realizar a predição do comportamento do fenômeno eletroquímico e estimação de parâmetros pretendidos (SCHWAAB e PINTO, 2007; BARROS NETO et al., 2010). A cinética de reações de conversão adequada e a modelagem empírica são ferramentas úteis para o desenvolvimento da tecnologia de reatores eletroquímicos de leito poroso e possível aumento de escala industrial. (SCHWAAB e PINTO, 2007; ARENAS et al., 2017; SCOTT, 1995; LIZHANG, et al., 2016; WALSH et al 2016).

Estudos de Mattiusi et al. (2015) para remoção de sulfetos de hidrogênio presentes em efluentes de processamento de petróleo comprovam que o uso da técnica de oxidação anódica é eficiente, apresentando-se como uma solução potencial para o problema. Mattiusi et al. (2015) estudaram a conversão de H_2S em sulfato (SO_4^{2-}) e tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) em um reator com CVR, contudo, os autores não analisaram a geometria do reator em relação ao comportamento hidrodinâmico. Com isso, um dos objetivos do presente trabalho é avaliar a hidrodinâmica do reator por meio de ensaios de DTR, e

confrontar esses dados experimentais com o modelo de dispersão axial. Esses fatores contribuem para a análise de resposta de conversão de sulfeto de sódio em relação à variação de tempo de residência.

Outro objetivo a ser alcançado é estudar a oxidação eletroquímica de um efluente contaminado artificialmente com H_2S em enxofre elementar e oxianions de enxofre utilizando o mesmo modelo de reator proposto por Mattiusi et al. (2015). Porém, foram realizadas algumas modificações, entre as mais importantes, o aumento da área de contato entre as câmaras e substituição do modelo de membrana catiônica Nafion® da DuPont pela membrana CMI-7000 da Membrane International Inc. Além disso, foi realizada a recuperação de enxofre elementar para reutilização do eletrodo poroso. Assim, no presente estudo foi possível determinar as melhores condições de operação do reator, considerando as variáveis de relevância intensidade de campo elétrico e vazão volumétrica de eletrólito em função da conversão dos produtos.

A performance da conversão foi otimizada usando a metodologia de superfície de resposta (MSR). O objetivo desta técnica visa determinar as melhores condições de operação no domínio em que os fatores operacionais são atendidos permitindo a melhoria e a otimização dos parâmetros do reator eletroquímico de oxidação de sulfeto em ânodo de CVR.

A relevância deste estudo se dá pela possibilidade de emprego da técnica de oxidação eletroquímica de H_2S no tratamento desde efluentes urbanos até efluentes industriais, cujas concentrações do referido poluente podem variar de baixos ($10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) a altos valores ($3000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), respectivamente. Mediante à alta toxicidade deste contaminante e o impacto econômico de processos físico-químicos convencionais de oxidação de H_2S , a oxidação eletroquímica torna-se uma alternativa viável economicamente e atraente, pois há a geração de produtos reaproveitáveis.

1.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho é desenvolver um modelo experimental de oxidação de sulfeto de hidrogênio, utilizando um reator eletroquímico de leito poroso de CVR. Além disso, estimar os parâmetros do modelo proposto, possibilitando um futuro aumento de escala para uma unidade piloto.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para atingir o objetivo geral, são definidos os seguintes objetivos específicos:

- Aperfeiçoar a geometria do reator eletroquímico de leito poroso e analisar o comportamento hidrodinâmico a partir de dados experimentais de determinação de tempo de residência em comparação a modelos matemáticos aplicáveis ao caso de eletrodos porosos;
- Analisar o comportamento do mecanismo de reações eletroquímicas proposto por Mattiussi et al. (2015) para conversão de sulfeto de hidrogênio utilizando o reator eletroquímico de leito de CVR;
- Pela aplicação do planejamento experimental composto central rotacional tipo estrela obter os parâmetros do modelo empírico, obter a superfície de resposta e realizar a análise do comportamento do sistema, dentro do domínio selecionado, considerando a dependência da vazão de eletrólito e o potencial elétrico aplicado;
- Validar o modelo empírico proposto pela realização de um experimento aleatório;
- Avaliar o consumo energético do sistema.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo tem por objetivo apresentar a fundamentação teórica e conceitos importantes para o desenvolvimento deste trabalho.

2.1 SULFETO DE HIDROGÊNIO (H₂S)

As condições padrões de sulfeto de hidrogênio (H₂S) no lançamento de efluentes são estabelecidas pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). A Resolução nº 397/2008 estabelece, para efluentes líquidos, a quantidade de até 1,0 mg·L⁻¹. A Resolução nº 003/1990, para emissões gasosas, estabelece uma concentração máxima de 80 µg·cm⁻³ de ar.

Em estado gasoso, o H₂S é responsável por diversos acidentes, muitas vezes letais, exigindo medidas de segurança, treinamento e proteção permanentes, com um plano de emergência muito bem detalhado. É um gás altamente tóxico, incolor, que possui odor desagradável, forma misturas explosivas com o ar (MAINIER et al., 2007; DUTTA et al., 2008; LAM et al., 2012; MATTIUSI et al., 2015). Mesmo em baixas concentrações causa danos à saúde humana, como mostra a TABELA 1 (MAINIER e VIOLA, 2005).

TABELA 1 – EFEITOS ADVERSOS DO H₂S EM HUMANOS EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO E TEMPO DE EXPOSIÇÃO

Concentração (mg L ⁻¹)	Tempo de Exposição (min)	Efeitos
0,05 – 5	1	Deteção do odor
10 – 30	360 – 480	Irritação imediata nos olhos
50 – 100	30 – 60	Pronunciada irritação nos olhos, garganta e pulmões
150 – 200	2 – 15	Perda do olfato
250 – 350	2 – 15	Irritação nos olhos e no sistema respiratório
350 – 450	2 – 15	Inconsciência e convulsão
500 – 600	2 – 15	Distúrbios respiratórios e circulatórios
700 – 1500	0 – 2	Colapso e morte

FONTE: Mainier e Viola (2005).

Segundo Mainier et al. (2007), diversos acidentes envolvendo H₂S ocorrem no mundo, causando intoxicações e, nos casos mais graves, levam à morte. A TABELA 2 mostra acidentes causados por vazamento de H₂S.

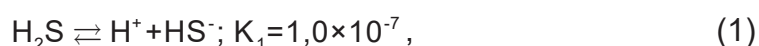
TABELA 2 – ACIDENTES DEVIDO À VAZAMENTOS DE H₂S EM PLANTAS INDUSTRIAIS

Local/Data	Causa	Intoxicações/Mortes
México (Poza Rica)/1950	Remoção de H ₂ S em gás natural	320/22
Estados Unidos (Texas)/1969	Vazamento em refinaria de petróleo	6/3
Estados Unidos (Maine)/1971	Formação de H ₂ S em tanque de ácido crômico	0/6
Estados Unidos (Chigaco)/1978	Formação de H ₂ S em tanque de ácido crômico	6/3
Estados Unidos (Texas)/1979	Vazamento em refinaria de petróleo	10/2
Índia (Rajasthan)/1984	Vazamento em planta de usina nuclear	3/1
Estados Unidos (Texas)/1989	Vazamento de petróleo bruto em parque de tancagem	30/0
Brasil (Rio Grande do Sul)/1996	Formação de H ₂ S em silo de estocagem de milho	0/3
Estados Unidos (Whitehall)/1999	Descarga de produtos químicos	1/1
Estados Unidos (Memphis)/1999	Vazamento em refinaria de petróleo	11/0
China (Dalian)/1999	Vazamento em fábrica de produtos químicos	11/4
Canadá (Alberta)/2000	Manutenção em válvula de gaseoduto	13/0
Rússia (Ufa)/2000	Fábrica de ácido sulfúrico	9/3
Brasil (Bacia de Campos)/2001	Vazamento de gás natural em plataforma da Petrobrás	0/2

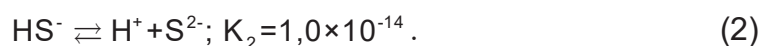
FONTE: Mainier et al. (2007).

Na forma aquosa o H₂S é um diácido fraco e dissocia-se em água a 25 °C, formando as espécies químicas como íon bissulfeto (HS⁻) e íon sulfeto (S⁻²), sendo o HS⁻ a espécie efetivamente corrosiva do sistema. A corrosão associada ao sulfeto de hidrogênio pode causar a deterioração total, parcial, superficial ou estrutural de materiais por ataque químico (H₂S gasoso diretamente sobre o material metálico) ou eletroquímico (MAINIER et al., 2007; PIKAAR et al., 2015).

Na corrosão eletroquímica há o contato do metal ou liga à uma solução contendo H₂S. O processo é espontâneo e ocorrem simultaneamente reações anódicas e catódicas. As Reações (1) e (2) representam a hidrólise do H₂S (MAINIER et al., 2007; XIAO et al., 2008; ZHANG et al., 2008; SIGOT et al., 2016; SUBSIM et al., 2019), caracterizada por duas dissociações, sendo

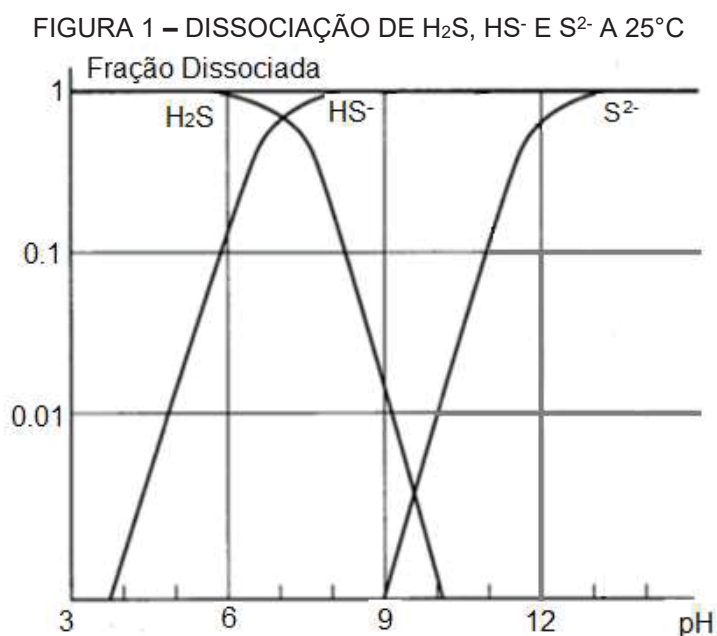


e



sendo K_1 e K_2 as constantes de dissociação das reações (1) e (2) respectivamente. A constante K_i é proporcional à concentração dos íons dissociados em função do pH, ou seja, quanto maior o valor de K_i , mais dissociado estará o ácido (MAINIER et al., 2007). Logo, a probabilidade da reação de dissociação de H_2S (1) ocorrer é aproximadamente 10^7 vezes maior que a reação (2).

A FIGURA 1 apresenta o equilíbrio químico em função do pH. Segundo Mainier et al. (2007), com respeito ao pH, a probabilidade de íons S^{2-} em pH ácido é baixa, no entanto, a fração de íons HS^- está na faixa de pH entre 4,5 e 12. Ou seja, em pH básico a fração de HS^- (espécie mais corrosiva) será a mais alta dissociada na solução.

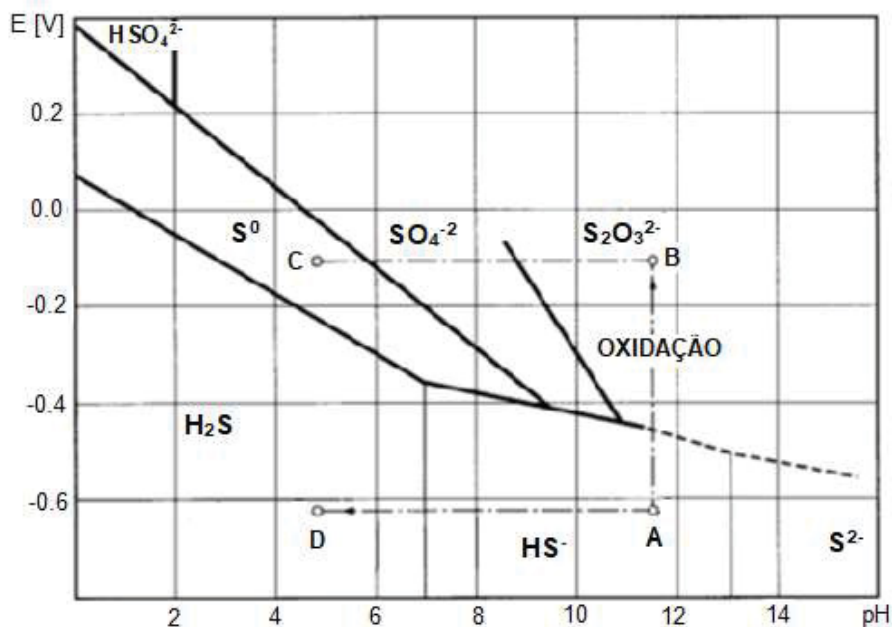


FONTE: Adaptado de BERNÉ e CONDONNIER (1995).

O processo de oxidação eletroquímica do sulfeto de hidrogênio requer pH básico para que o H_2S permaneça completamente dissolvido na solução (SUBSIM et al., 2019) e, assim, alta de íons HS^- dissociados. Na FIGURA 2, apresentada por Berné e Cordonnier (1995), observa-se que essa faixa de potencial, num pH preferencialmente entre 9 e 11, propicia a oxidação de íons bissulfeto (HS^-) em sulfato e tiosulfato, ou seja, as reações de interesse deste estudo.

A FIGURA 2 demonstra diferentes maneiras pelas quais as reações de oxidação podem seguir, dependendo do potencial aplicado. (BERNÉ e CONDONNIER, 1995).

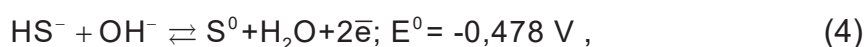
FIGURA 2 – ESTÁGIOS NA OXIDAÇÃO DE COMPOSTOS DE ENXOFRE

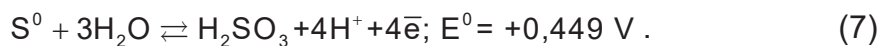


FONTE: Adaptado de BERNÉ e CONDONNIER (1995).

A teoria de oxidação de sulfeto é complexa devido à uma série de espécies de enxofre envolvidas no processo, e, suas maneiras de interagir nos mecanismos reacionais. (TÜNAY et al, 2013). Segundo Nielsen et al. (2003), a oxidação do sulfeto é uma reação em cadeia, torna-se sensível a diversas condições de operação.

As reações de oxidação dos íons bissulfeto (HS^-) e seus respectivos potenciais padrão de oxidação (E^0), medidos com eletrodo padrão de hidrogênio (EPH), e baseadas em cálculos termodinâmicos, podem ser postas como: (ATEYA e AL-KHARAFI, 2002; ATEYA et al., 2005; DUTTA et al., 2010; MATTIUSI et al., 2015; PIKAAR et al., 2015)



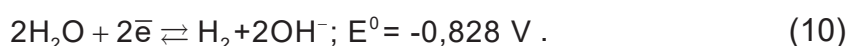


Além disso, também pode ocorrer a dissolução química do enxofre em polisulfetos: (DUTTA et al., 2010)



Os íons HS^- podem resultar em enxofre elementar (S^0), ânions de polisulfetos (S_n^{2-} , $n = 2 - 5$) ou oxiânions de enxofre (sulfato e tiosulfato), dependendo do potencial, pH e temperatura do eletrólito. As reações (3) a (8) podem ocorrer, em princípio, simultaneamente se os íons HS^- (1 mol L^{-1}) são oxidados num potencial padrão de $E^0 = 0,35 \text{ V}$ (EPH) (ATEYA e KHARAFI, 2002).

Simultaneamente às reações de oxidação de sulfeto descritas, podem ocorrer as reações de evolução de oxigênio e hidrogênio no ânodo e no catodo, respectivamente. Seus potenciais padrão de redução (E^0) associados, em meio básico, são: (BARD e STRATMANN, 2007; PIKAAR et al., 2015; SCOTT, 2018)



As reações de oxidação eletroquímica de H_2S podem ser divididas em diretas e indiretas. As reações diretas ocorrem na superfície do eletrodo eletroquimicamente ativo (reações (3) a (8)). Já as reações indiretas geram oxidantes na superfície do eletrodo (reação (9)) que, em sequência, difundem-se do eletrodo para o seio da solução, onde ocorre a oxidação do sulfeto (PIKAAR et al., 2015).

Segundo Pikaar et al. (2015), nas reações de oxidação de sulfeto diretas, este é oxidado a S^0 , $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} ou SO_4^{2-} dependendo do material do ânodo e do potencial aplicado. De acordo com Dutta et al. (2010), a oxidação direta de sulfeto tem a vantagem de ocorrer em baixos potenciais, permitindo a oxidação seletiva de H_2S sem a ocorrência de reações secundárias de outros compostos presentes em efluentes.

Nas reações de oxidação de H_2S indiretas o processo é não-seletivo, ou seja, os oxidantes formados também podem oxidar compostos orgânicos presentes no efluente. Este fato resulta na diminuição da corrente utilizada para oxidação de H_2S , portanto a eficiência do processo indireto é menor em relação ao processo direto. A formação dos oxidantes ocorre em potenciais elevados (reação (12)), requerendo maior injeção de energia no sistema.

2.2 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS NO TRATAMENTO DE H_2S

Técnicas conhecidas utilizadas para remoção de H_2S em efluentes industriais são representadas por processos físico-químicos. Entre eles, absorção e regeneração com diversos tipos de aminas; absorção sem regeneração com soluções alcalinas; oxidação com agentes oxidantes como oxigênio, cloro, hipoclorito, ozônio, peróxido de hidrogênio; oxidação seletiva com catalisadores a base de vanádio e outros metais. (MAINIER et al., 2007). Entretanto, do ponto de vista econômico os diversos processos de conversão de H_2S em produtos inócuos, só são considerados vantajosos quando a recuperação é econômica. (BARD e STRATMANN, 2007; ZHANG, 2008).

Segundo Zhang (2008), a escolha do melhor processo requer uma caracterização do efluente a ser tratado, conhecimento da técnica em questão, dos custos e dos índices de eficiência (conversão, eficiência de corrente, consumo energético, rendimento espaço-tempo).

Tendo em vista o estudo de estratégias alternativas e sustentáveis de remoção de H_2S , as técnicas eletroquímicas se apresentam vantajosas, pois não necessitam a adição de reagentes de custo elevado e não geram poluentes secundários. (JÜTTER et al., 2000). Processos eletroquímicos são frequentemente usados como tratamentos eficazes de efluentes industriais e demonstram ser superiormente dominantes em relação a outros processos oxidativos. (ATEYA e AL-KHARAFI, 2002; LIZHANG et al., 2016). Segundo Pikaar et al. (2012), a técnica eletroquímica de redução de sulfetos é também promissora para prevenção de corrosão em tubulações industriais e de esgoto.

As vantagens de usar elétrons como reagente para produzir uma mudança química, segundo Bersier et al. (2009) são: Custo competitivo no que diz respeito a processos alternativos; seletividade química; ampla

aplicabilidade; menor geração de resíduos do que a maioria dos processos concorrentes; baixas temperaturas requeridas, especialmente em relação às técnicas que necessitam operações em alta temperatura; equipamento e modo de operação geralmente simples e, se projetados apropriadamente, baixo custo comparado a técnicas tradicionais.

Os principais parâmetros eletroquímicos, corrente elétrica e potencial elétrico, são apropriados para aquisição de dados, automação de processos e controle (ZHANG, 2013).

Outras vantagens dos métodos eletroquímicos são: versatilidade (oxidação ou redução indireta ou direta, aplicabilidade para uma variedade de poluentes em gases, líquidos e sólidos e tratamento de pequenos e grandes volumes) e, eficiência energética (grande parte da energia fornecida ao sistema é realmente utilizada nas reações de interesse). (JÜTTNER et al., 2000).

Mesmo sendo uma técnica que apresenta diversas vantagens, Coeuret (1992) apresenta alguns desafios tecnológicos dos processos eletroquímicos, entre eles, a diminuição da concentração com o tempo que pode levar o sistema a apresentar baixa eficiência de corrente, e em processo contínuo, pode haver passivação do eletrodo, ou seja, perda de atividade, por deposição de material em sua superfície (DUTTA et al., 2010; ZHANG, 2013; MATTIUSI et al., 2015; PIKAAR, et al., 2015).

2.3 TEORIA DOS REATORES

Nesta seção será apresentada a classificação dos reatores químicos existentes, suas características e a forma de determinar as não idealidades no escoamento dos fluidos. Também, será descrito, especificamente, o recheio do reator eletroquímico analisado neste estudo.

2.3.1 Reatores com Escoamento Ideal

Os reatores podem operar em dois tipos de regimes, o modo batelada e, o regime contínuo. O modo de operação tipo batelada é comumente utilizado em operação em pequena escala, para testar novos processos, e, processos difíceis de converter em operações contínuas. Tem como vantagem altas

conversões (o reagente pode ser deixado no equipamento por longo período de tempo), porém, possui um alto custo operacional, conversão de vários produtos na batelada e, dificuldade de produção em grandes escalas (FOGLER, 2018).

Os reatores que operam em regime contínuo são geralmente operados em regime estacionário. São classificados em três tipos: reator contínuo de tanque agitado ou de mistura perfeita (CSTR – Continuous Stirred Tank Reactor), reator tubular ou fluxo pistonado (PFR – Plug Flow Reactor) e reator de leito fixo (PBR – Packed Bed Reactor). (FOGLER, 2018).

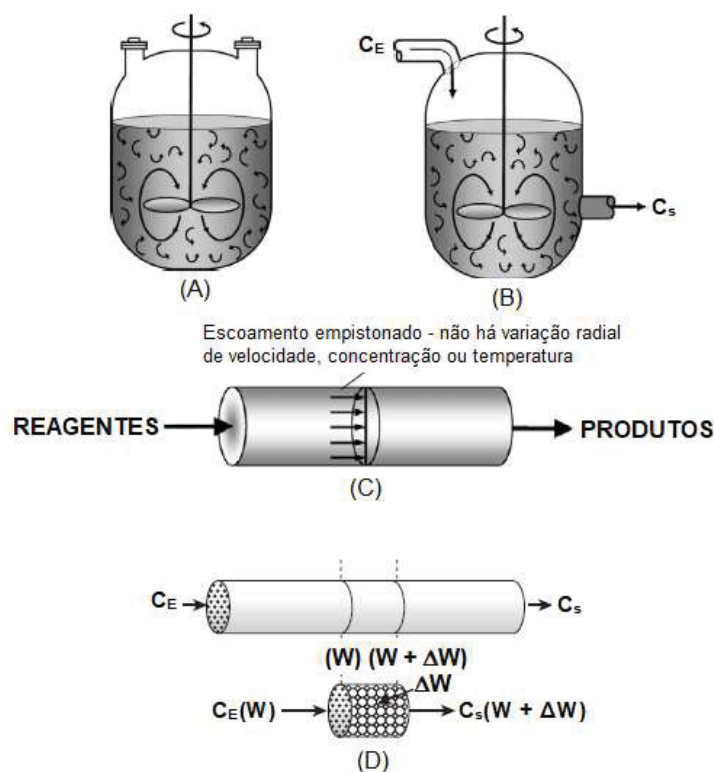
O reator CSTR é considerado perfeitamente misturado, ou seja, a concentração, a temperatura ou a velocidade de reação no interior do equipamento não depende do tempo ou da posição. Assim, cada variável é a mesma em cada ponto dentro do reator e, conseqüentemente, na saída do reator. Na modelagem desse tipo de reator, a concentração dentro do reator é considerada a mesma da saída. Uma desvantagem ocorre quando a mistura é não-ideal, assim, o uso desse tipo de reator não é adequado, e, outras técnicas de modelagem devem ser utilizadas, como por exemplo, distribuições de tempo de residência.

O reator PFR consiste em um tubo cilíndrico, onde os reagentes são consumidos ao longo do escoamento dentro do reator. Na modelagem é suposto que a concentração varia continuamente na direção axial, como consequência, a velocidade da reação é função da concentração. O perfil de escoamento pode ser empistonado (escoamento turbulento), ou seja, não há variação na velocidade axial (perfil de velocidade reto); ou, escoamento laminar, em que o perfil de velocidade é parabólico, com o fluido no centro do tubo permanecendo menor tempo dentro do reator.

No projeto de reatores de leito fixo são consideradas reações heterogêneas ocorrendo na superfície do catalisador, ou, na superfície do eletrodo poroso. Para o caso de reatores eletroquímicos, na modelagem deve ser considerada a área superficial do eletrodo poroso. Esse tema será melhor detalhado posteriormente.

A FIGURA 3 resume a classificação dos reatores de acordo com o modo de operação (FOGLER, 2018).

FIGURA 3 – ESQUEMA DEMONSTRANDO MODO DE OPERAÇÃO PARA REATORES IDEAIS. (A) PADRÕES DE MISTURA EM UM REATOR EM BATELADA; (B) PADRÕES DE MISTURA EM UM CSTR (C_E - CONCENTRAÇÃO DE ENTRADA E C_S CONCENTRAÇÃO DE SAÍDA); (C) REATOR DE ESCOAMENTO EMPISTONADO; (D) ESQUEMA DE UM REATOR DE LEITO COM RECHEIO DE CATALISADOR (W - MASSA DE CATALISADOR)



FONTE: Adaptado de FOGLER (2018).

2.3.2 Reatores com Escoamento Não-Ideal

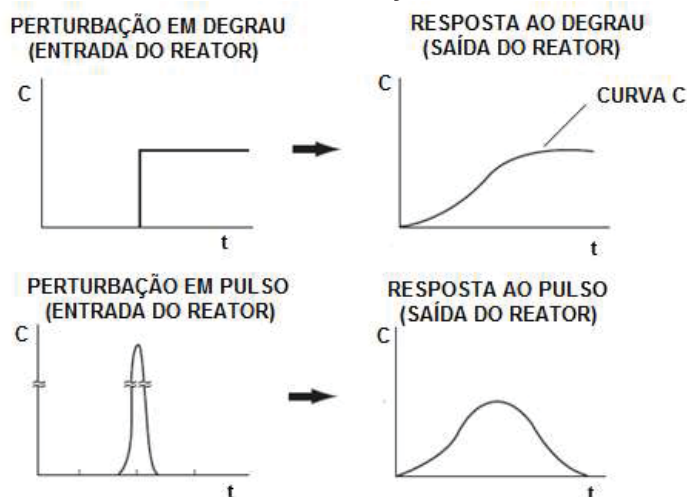
O estudo do comportamento hidrodinâmico em sistemas eletroquímicos, incluindo os de remoção de H_2S de efluentes, é importante para alcançar um aumento de escala confiável. Um fluxo não-uniforme pode distorcer os dados da cinética do problema em estudo. Dados de taxas de reação sem a análise dos efeitos físicos da vazão podem resultar em expressões da taxa, mecanismo de reação, e ordens de reação equivocadas (WEN e FAN, 1975). Assim, um conhecimento adequado do padrão de fluxo é essencial para determinação da conversão e seletividade das reações desejadas (RIVERA et al., 2010).

Estudos hidrodinâmicos experimentais propostos na literatura são utilizados para caracterizar o grau de não idealidade do escoamento, e avaliar o grau de mistura e de segregação dos reagentes (WEN e FAN, 1975; LEVENSPIEL, 2012; FOGLER, 2018). Assim, métodos de estímulo-resposta

(perturbação em pulso e perturbação em degrau) são dados pela injeção de uma substância inerte, denominada traçador, na entrada do reator. A resposta é obtida pelo registro da concentração do traçador que deixa o equipamento, em função do tempo (LEVENSPIEL, 2012).

O traçador deve ser um composto facilmente detectável em baixas concentrações, ser miscível e possuir propriedades físicas similares às do fluido escoando. Em leitos sólidos, não deve ocorrer a adsorção ou desorção do composto do traçador no recheio (WEN e FAN, 1975; LEVENSPIEL, 2012). Em diversos sistemas de fluxo é utilizado cloreto de sódio (NaCl) como traçador por apresentar essas características. A detecção desse sal é obtida por condutividade, a qual é relacionada com a concentração desejada (WEN e FAN, 1975; TRINIDAD et al., 2006; RIVERA et al., 2010; LEVENSPIEL, 2012).

FIGURA 4 – CURVA CONCENTRAÇÃO VERSUS TEMPO PARA PERTURBAÇÃO EM DEGRAU E PERTURBAÇÃO EM PULSO



FONTE: Adaptado de FOGLER (2018).

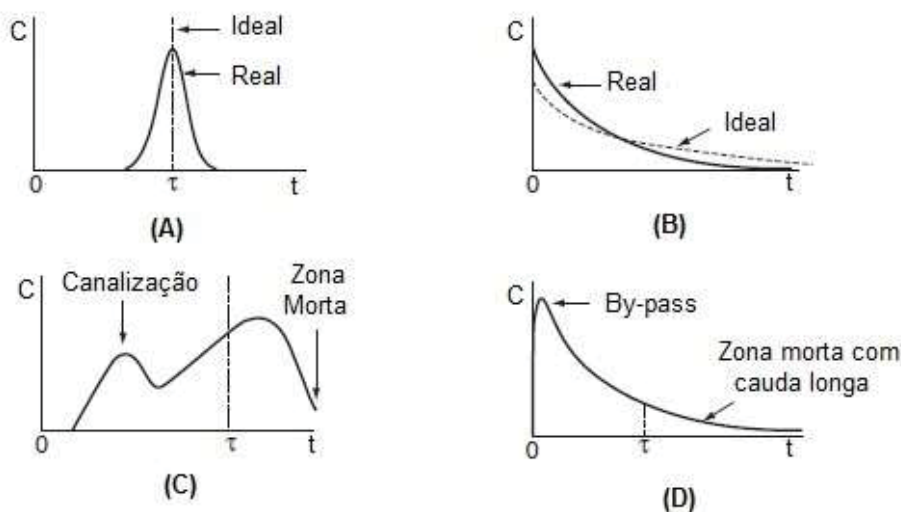
A FIGURA 4 demonstra as curvas concentração em função tempo na entrada e a resposta na saída de um reator arbitrário. A função resposta na saída do reator é processada matematicamente para obter os parâmetros do modelo proposto, os quais representam o comportamento hidrodinâmico do equipamento (COLLI e BISANG, 2011). A distribuição do tempo de residência (DTR) é a ferramenta utilizada para caracterizar um comportamento de escoamento não ideal. De acordo com Levenspiel (2012) e Fogler (2018), é possível observar as aplicações dos métodos experimentais, os tipos de

aquisição de dados, a forma de obter parâmetros de diversos modelos, e a modelagem matemática a partir dos dados de distribuição de tempo de residência.

Na FIGURA 5 é possível observar a resposta da perturbação em pulso em reatores não-ideais.

Tradicionalmente a análise de reatores químicos é realizada por comparação com os modelos de fluxo ideal de reatores do tipo fluxo pistonado (PFR) e do tipo de mistura perfeita (CSTR). Na prática, o comportamento real se desvia desses dois casos. Esse desvio pode ser causado pela formação de canais preferenciais, reciclo do fluido, ou pela geração de zonas estagnadas de fluido originadas pela geometria do equipamento (LEVENSPIEL e SMITH, 1957; LEVENSPIEL, 2012). Outros fatores, segundo Trinidad et al., (2006) seriam: o perfil de velocidade não uniforme, a flutuação da velocidade devido à difusão molecular, o curto circuito e o by-pass.

FIGURA 5 – (A) DTR PARA REATOR SIMILAR AO FLUXO PISTONADO, (B) PARA REATOR SIMILAR AO MISTURA PERFEITA, (C) REPRESENTAÇÃO DE CANALIZAÇÃO E ZONA MORTA EM RETOR DE LEITO FIXO, (D) DESVIO (BY-PASS) E ZONA MORTA ONDE HÁ DIFUSÃO LENTA DO TRAÇADOR (CAUDA LONGA)



FONTE: Adaptado de FOGLER (2018).

Segundo Wen and Fan (1975) o comportamento hidrodinâmico em reatores recheados com eletrodos porosos é frequentemente representado pelo modelo de dispersão. Porém, a literatura apresenta diversos modelos que possuem o objetivo de avaliar as características hidrodinâmicas de reatores de leito fixo. Como Trinidad et al. (2006), que utilizaram os modelos de dispersão

axial, com a soma de duas fases, com zonas rápidas e estagnadas para avaliar o reator Filter press electrochemical reactor (FM01- LC). Rivera et al. (2010) avaliaram o reator FM01-LC em escala de bancada, sob diferentes condições de fluxo a partir do modelo de dispersão, e o modelo plug dispersion exchange model (PDE). Este último, teve como objetivo representar melhor as zonas mortas, canalização e o by-pass presentes em fluxos laminares e intermediários. Já Colli and Bisang (2015) estudaram o comportamento do fluxo de um reator de placas paralelas, recheado com diferentes promotores de turbulência, utilizando modelo de dispersão com diferentes condições de contorno, incluindo condições de fluxo laminar e turbulento. Os autores concluíram que a natureza dos promotores tem influência no comportamento hidrodinâmico, o qual é bem representado pelo modelo de dispersão axial. Walsh and Ponce de León (2018), revisaram os princípios que conduzem à seleção apropriada de reatores eletroquímicos de fluxo em escala piloto e em escala de bancada, com aplicações específicas para eletrodos porosos.

2.3.2.1 Modelo Teórico de Dispersão Axial

O modelo de dispersão axial (MDA) é amplamente utilizado para representar as não idealidades observadas em reatores tubulares (FOGLER, 2018). Segundo Levenspiel (2012), o MDA, de forma geral, representa satisfatoriamente o fluxo próximo ao escoamento pistonado, como em leitos fixos e tubos longos. Nele, assume-se que a dispersão ocorre na direção axial do meio, a qual pode ser considerada análoga à lei de Fick da difusão. Os componentes da mistura são transportados através da área transversal do reator, por escoamento, e por difusões moleculares e convectivas (FOGLER, 2018).

O coeficiente de dispersão possui propriedades não isotrópicas e pode ser representado como um tensor de segunda ordem. Com isso, a formulação de um modelo matemático torna-se complexa. Consequentemente, considera-se a dispersão independente da posição radial (difusão molecular) e ocorre somente na direção axial (TRINIDAD et al., 2006). Assim, o comportamento em função do tempo de um reator, de acordo com o MDA, adimensional, pode ser determinado por

$$\frac{\partial C}{\partial \theta} = \frac{1}{Pe} \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial Y^2} - \frac{\partial C}{\partial Y}, \quad (11)$$

sendo

$$C = \frac{c}{c_0}, \quad (12)$$

$$\theta = \frac{t}{t_m}, \quad (13)$$

$$Pe = \frac{u \cdot L}{\varepsilon_R \cdot D_L}, \quad (14)$$

e

$$Y = \frac{y}{L}. \quad (15)$$

Assim, C corresponde a concentração adimensional do traçador, θ o tempo adimensional, Y a coordenada axial normalizada, Pe o número de Peclet, c a concentração de traçador na saída do reator ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$). c_0 é a concentração inicial de traçador ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$), t é o tempo (s), t_m o tempo de residência médio (s), e u é a velocidade média superficial ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$). L representa o comprimento do reator (m), ε_R a porosidade do leito fixo, D_L o coeficiente de dispersão ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) e y a coordenada axial (m).

O número de Peclet (Pe) representa a razão entre a transferência de massa devido à convecção e a transferência de massa devido à dispersão (FOGLER, 2018). Desta forma, é inversamente proporcional à dispersão e, como princípio básico, valores de $Pe > 100$ indicam comportamento próximo ao pistonado (HOPLEY et al., 2019). O Pe pode ser estimado, a partir dos dados experimentais, utilizando o método dos momentos, ou calculado pelo método dos mínimos quadrados não linear a partir das equações analíticas geradas pelas condições de contorno aplicadas.

Para solucionar a Eq. (11), dois casos são considerados, condições iniciais para reatores fechados e para abertos. Segundo Fogler (2018), em sistemas fechado-fechado, não há dispersão axial a montante nem a jusante da seção reacional. No caso de reatores abertos, há a ocorrência de dispersão a montante e a jusante da seção de reação.

Na TABELA 3 são apresentadas as equações utilizadas nos três sistemas estudados neste trabalho, para o MDA. A condição inicial é utilizada

para sistemas com alto grau de dispersão (TRINIDAD et al., 2006; COLLI e BISANG, 2015). Onde m_t representa a massa total de traçador introduzida no sistema, a qual sai do reator no tempo total, θ , e na posição $Y = 1$ (saída da zona de reação). A condição inicial demonstrada na Eq. (16) representa a concentração adimensional em um ponto Y dentro do reator e $\delta(Y - 0)$ é a função delta de Dirac na posição Y . Nesta condição, assume-se que a massa total de traçador está em $Y = 0$, e difunde em ambas as direções, positiva e negativa, devido a um gradiente inicial de concentração. Logo, o traçador entra no reator por convecção (TRINIDAD et al., 2006). A Eq. (17) representa a concentração adimensional em qualquer tempo na posição $Y = 0$, ou seja, na entrada da zona de reação, e $\delta(\theta - 0)$ é a função delta de Dirac no tempo θ . Nesta condição, assume-se que o traçador entra em um sistema que opera em estado estacionário (TRINIDAD et al., 2006). A curva $E(\theta)$ é obtida pela solução da Eq. (11) para as condições iniciais e de contorno da TABELA 3. Como definido na Eq. (13), o parâmetro θ torna a função adimensional, assim $E(\theta) = t_m \cdot E(t)$.

Para determinar Pe , Levenspiel (2012) e Levenspiel and Smith (1957) relacionaram os momentos obtidos a partir dos dados de concentração do traçador na saída do reator com os momentos calculados a partir das Eqs. (47) e (48). Assim, com os valores de t_m e σ^2 , o coeficiente de dispersão é estabelecido (TRINIDAD et al., 2006). No caso de um sistema com alta dispersão, a forma da curva torna-se importante, principalmente em relação à cauda longa. Logo, o número de Peclet é calculado a partir de

$$\frac{\sigma^2}{\tau^2} = \frac{2}{Pe} - 2\left(\frac{1}{Pe}\right)^2 (1 - \exp(-Pe)). \quad (28)$$

Para estimar Pe é utilizado o método dos mínimos quadrados não-linear. A curva ajustada é proveniente da solução analítica de $E(\theta)$ em função de Pe e de τ (parâmetros que variam independente do método). Pelo uso de técnicas de programação não linear os parâmetros são obtidos, os quais fornecem o melhor ajuste da curva experimental $E(\theta)^{\text{exp}}$. Como estimativa inicial, são usados os valores provenientes do método dos momentos. O método envolve a minimização da função objetivo de mínimos quadrados, dada por Schwaab and Pinto (2007), sendo

$$\varphi = \sum_{i=1}^{NE} (E(\theta)_i^{\text{exp}} - E(\theta)(Pe, \tau)_i^{\text{mod}})^2, \quad (29)$$

onde NE representa o números de experimentos e os sobrescritos exp e mod correspondem os dados experimentais e teóricos, respectivamente.

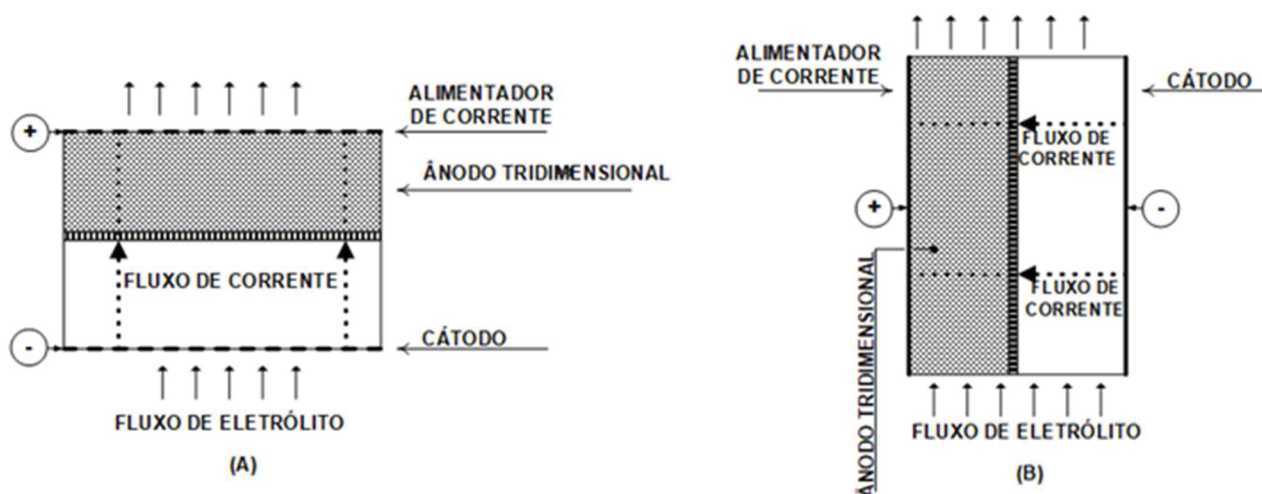
A função objetivo, segundo Schwaab e Pinto (2007), representa uma medida do erro experimental. A minimização dessa função implica no erro experimental ser inferior ao menor valor admissível. Neste estudo, a otimização do modelo foi obtida por meio do software MATLAB®, com os valores dos parâmetros de ajuste minimizados pela Eq. (29) por meio da função `fminsearch` do MATLAB®.

2.3.3 Reatores Eletroquímicos de Leito Poroso

Um reator eletroquímico é um dispositivo onde uma ou mais espécies químicas são transformadas a partir de uma mudança de energia. (SCOTT, 1995). Sua forma depende do número de fases envolvidas e a quantidade de energia requerida, além disso, seu tamanho depende da taxa de reação. São classificados de acordo com o modo de operação, sentido de fluxo em função sentido de corrente e tipo de eletrodo utilizado (PLETCHER e WALSH, 1990; SCOTT, 1995).

Em relação ao leito do reator eletroquímico, este é constituído de um eletrodo tridimensional poroso, composto por materiais como grãos pequenos a grandes diâmetros (leito fluidizado) ou telas, filtros, esponjas ou redes metálicas (leito fixo). Os eletrodos tridimensionais e sua estrutura dentro dos reatores apresentam-se em duas configurações, paralela (flow-through) ou perpendicular (flow-by), de acordo com o fluxo de corrente em relação ao fluxo de eletrólito. Um arranjo esquemático foi representado na FIGURA 6, utilizando leito fixo para demonstração.

FIGURA 6 – ARRANJO ESQUEMÁTICO DA CONFIGURAÇÃO ENTRE FLUXOS DE CORRENTE E ELETRÓLITO: (A) FLUXO PARALELO; (B) FLUXO PERPENDICULAR



FONTE: Adaptado de RUOTOLO, 2014.

A configuração paralela é mais utilizada em escala de laboratório. A estrutura do eletrodo fica limitada devido à distribuição de potencial e corrente

irregulares, dificultando um aumento de escala (RUOTOLO, 2014). A configuração paralela é pouco compatível com tratamento de volumes maiores de eletrólito, mas, pode ser útil, por exemplo, em estudos de modelos teóricos em novos materiais. (COEURET, 1995).

Segundo Ruotolo (2014), o arranjo tipo perpendicular permite maiores tempo de residência do eletrólito dentro do reator, consequentemente, grandes taxas de conversão. A configuração adotada neste estudo será a perpendicular.

A vantagem no uso de eletrodos porosos está na elevada área superficial específica aliada a uma alta porosidade, proporcionando ao processo eletroquímico altas taxas de transferência de massa (WALSH et al, 2016; ARENAS et al., 2017; PERRY et al., 2020). Assim, a compreensão técnica de processos com eletrodos porosos tem alta relevância prática e econômica. (ZHANG et al., 2013).

Com o conhecimento do coeficiente de transporte de massa é possível quantificar o desempenho de um reator eletroquímico. (MATTIUSI et al., 2015). Tal coeficiente está relacionado com as condições hidrodinâmicas do equipamento, tipo de fluxo entre corrente e eletrólito, modo de operação (potenciostático ou galvanostático), e, distância entre eletrodos. Os valores obtidos de coeficiente de transporte de massa permitem analisar as melhores condições de operação dos reatores, diminuindo custos de implementação e aumentando a eficiência do processo. (PLETCHER e WALSH, 1990).

2.3.3.1 Eletrodo Tridimensional de Carbono Vítreo Reticulado (CVR)

Os eletrodos tridimensionais são utilizados para diminuir limitações - como por exemplo, baixo rendimento espaço-tempo e baixas velocidades espaciais - encontradas em reatores eletroquímicos (FRIEDRICH, et al., 2004; WALSH et al, 2016; PERRY et al., 2020).

O carbono vítreo reticulado é uma espuma sólida constituída por uma rede de células rígidas abertas, compostas de carbono vítreo, um material de alta condutividade térmica e elétrica. Os poros são espacialmente conectados num esqueleto de fronteiras que formam uma rede (WALSH et al, 2016; PERRY et al.,

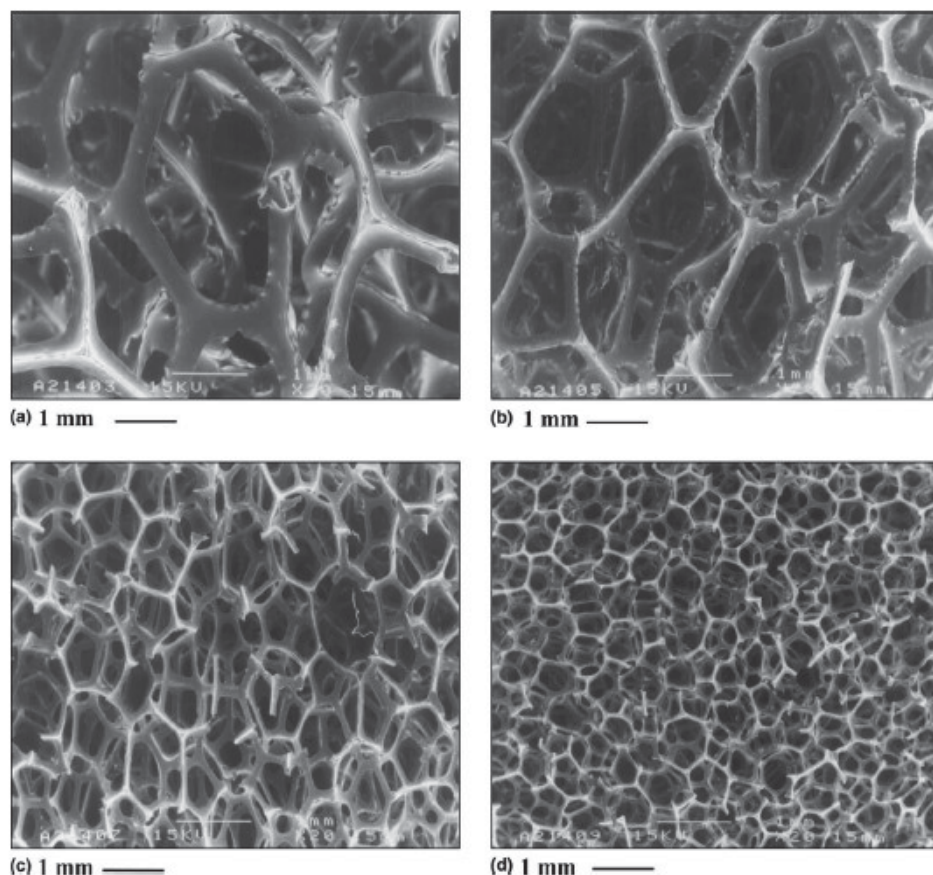
2020). Entre suas características destacam-se, a baixa densidade; a alta resistência à corrosão (são inertes à uma ampla gama de ácidos reativos, bases e solventes orgânicos); a baixa expansão térmica; a alta condutividade elétrica; altas porosidade e altas áreas superficiais (obtendo altas taxas de conversão por unidade de volume); uma estrutura rígida com baixas perdas de pressão ao longo do leito; e, grande resistência a temperaturas. O CVR é utilizado, em altas densidades de corrente e células eletroquímicas de baixo volume, onde existe a necessidade de manter os poros preenchidos de eletrólito. (COEURET, 1995).

Dos materiais constituídos de carbono, empregados em eletrodos, o CVR é o mais utilizado, o qual possui como uma importante propriedade, a isotropia (BRETT, 1996). O carbono vítreo é produzido pelo aquecimento de uma resina polimerizada contendo agentes espumantes em atmosfera inerte a 120 °C, seguido de tratamento a altas temperaturas (700 - 1100 °C) que carboniza e vitrifica a espuma precursora. As resinas preferencialmente utilizadas são as de poliuretano e fenóis, porém, existem alternativas de resinas constituídas de álcool furfurílico (2-furmetanol) e resinas epoxi. Também podem ser preparados a partir de hidrocarbonetos termoplásticos de alto peso molecular (BRETT, 1996; WALSH et al, 2016).

Segundo Walsh et al (2016), as propriedades do CVR são determinadas por fatores que incluem: a composição da resina precursora; os solventes utilizados; a viscosidade da solução; os agentes de cura ou endurecedores; os tamanhos dos poros das espumas precursoras e, a temperatura de tratamento. Além disso, podem ser revestidos por uma gama de materiais que diversificam suas propriedades.

A FIGURA 7 apresenta amostras de CVR obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), para quatro tamanhos de grades diferentes. As grades de carbono são estruturas em formato similar ao favo de mel, com porosidades de 10, 30, 60 e 100 ppi (polegada por poro linear). Esse arranjo estrutural chamado trigonal confere ao CVR maior rigidez e grande área superficial. Outra vantagem deste tipo de estrutura é a alta permeabilidade, como consequência, a queda de pressão de um fluido escoando apresenta valores relativamente baixos (WALSH et al, 2016).

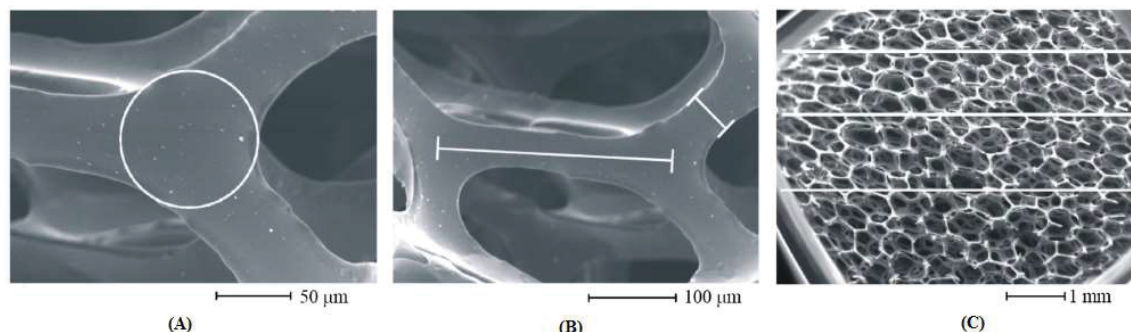
FIGURA 7 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA. (a) 10, (b) 30, (c) 60, (d) 100 PPI (POROS POR POLEGADA LINEAR) – AMOSTRAS DE CVR



FONTE: FRIEDRICH, et al., 2004.

Espumas sólidas são classicamente caracterizadas pela geometria dos poros quanto: a) o diâmetro do poro (d_p); b) o comprimento do poro (l_p); c) a relação l_p/d_p ; d) a orientação do poro; e) a fração volumétrica do poro, isto é, porosidade (ϵ). Para caracterizar amostras de espumas de CVR, quatro variáveis são consideradas: a) o número de poros por polegada linear (ppi); b) o comprimento da estrutura trigonal (l_s); c) a espessura da estrutura trigonal (d_s); d) a área da superfície da estrutura trigonal (A_s). A FIGURA 8 mostra imagens obtidas por MEV, de uma amostra de CVR de 100 (ppi), em várias ampliações, que indica as variáveis mencionadas anteriormente.

FIGURA 8 – AMOSTRA DE CVR DE 100 PPI. AS LINHAS BRANCAS INDICAM AS MEDIDAS UTILIZADAS PARA CARACTERIZAR O MATERIAL. (A) O CÍRCULO INDICA A ÁREA DA ESTRUTURA TRIGONAL; (B) AS LINHAS INDICAM COMPRIMENTO E ESPESSURA DA ESTRUTURA TRIGONAL; (C) TRÊS LINHAS PARA OBTENÇÃO DE INFORMAÇÕES SOBRE A DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DAS CÉLULAS RÍGIDAS E ANISOTROPIA



FONTE: WALSH, et al., 2016.

O CVR pode ser utilizado em diversas aplicações, entre elas, isolante térmico em altas temperaturas, filtros, baterias de armazenamento de energia, células combustíveis, baterias de fluxo redox, produção de semicondutores e em acústica (FRIEDRICH, et al., 2004).

Diversos estudos envolvendo CVR foram desenvolvidos no âmbito de remediação ambiental, com contaminantes variando desde metais simples em eletrólitos não-complexados, até moléculas orgânicas de alta massa molecular. Empregando tratamentos catódicos e anódicos (WALSH et al, 2016). Além disso, o CVR foi amplamente utilizado em estudos envolvendo cinética (eletroanálise); e, sensores e monitoramento de processos eletroquímicos.

OTTEWILL et al (2005) observaram a remoção catódica de íons cúpricos (Cu^{2+}), utilizando CVR como cátodo sob uma placa de carbono, em solução ácida. Durante uma hora de operação, em modo galvanostático, a concentração de Cu^{2+} reduziu de 650 ppm a 1 ppm. No estudo foi possível determinar o coeficiente de transporte de massa e a área do eletrodo. Os resultados foram utilizados para quantificar o desempenho do material, concluindo que o CVR se mostrou eficaz na remoção desse íon.

Na oxidação anódica de compostos orgânicos, RAMÍREZ et al (2016) desenvolveram um estudo utilizando corantes laranja de metila provenientes de efluentes da indústria têxtil. Foram empregados ânodos 3-D nanoestruturados tipo $\beta\text{-PbO}_2\text{-RVC}$ de longa estabilidade e ânodos de CVR revestidos com nanotubos de titanato (TiNT). A eficiência de remoção para o primeiro tipo foi maior que 95%,

em 30 minutos de operação em corrente contínua de 600 mA. O segundo tipo apresentou 45% de remoção de carbono orgânico após 120 minutos de operação. Foi analisada a influência da porosidade de 20, 45, 60, 80 e 100 ppi para o ânodo com revestimento de TiNT. Concluíram que o eletrodo mais eficaz foi o de porosidade 45 ppi.

Baterias de fluxo (em inglês, RFBs - Redox Flow Batteries), tornaram-se uma opção promissora para armazenamento de energia em grande escala (LEUNG et al, 2012). Segundo Chakrabarti et al (2013), devido às propriedades do CVR, como, possuir grande área superficial eletricamente condutora e ser quimicamente inerte, o material foi considerado adequado em diversos estudos, particularmente no caso de baterias de fluxo de chumbo solúvel, e, em sistemas que utilizam zinco-bromo e vanádio.

Em um estudo desenvolvido por Ke et al., (2018), sobre modelagem de baterias de fluxo redox, utilizadas para estocagem de energia, foi utilizado como eletrodo, o CVR. O modelo avaliou diferentes porosidades e espessuras do material, concluindo que o uso deste aumenta a capacidade de distribuição de densidade de corrente (ou seja, a variação da taxa de reação) e potência, em aplicações de armazenameto de energia em média e grande escala.

Algumas das propriedades típicas do Reticulated Vitreous Carbon (Duocel®) Foam de porosidade de 45 ppi fornecido pela ERG Materials & Aerospace foram demonstradas na TABELA 4. As propriedades são válidas para todos os tamanhos de poros comercializados.

TABELA 4 – PROPRIEDADES DO DUOCEL®

Propriedade Física	
Resistividade Elétrica (ohm·cm)	32,3 x 10 ⁻²
Pressão de Compressão (MPa)	0,10 – 0,52
Densidade Específica	3% do material de origem
Área Superficial (cm ² /cm ³)	27,2

FONTE: ERG Materials & Aerospace (2020).

2.6 TEORIA ELETROQUÍMICA

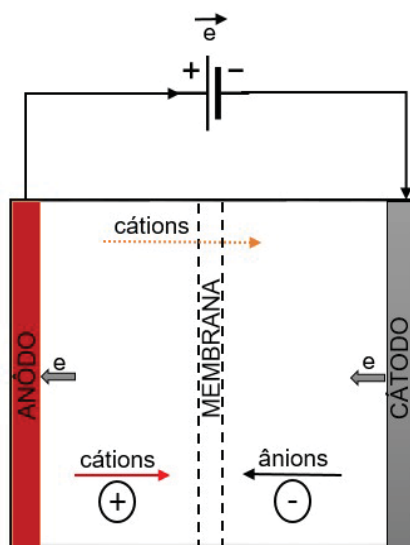
Nesta seção é apresentada a teoria fenomenológica eletroquímica que tem por objetivo fornecer informações necessárias ao entendimento da cinética de processos eletroquímicos, a qual possibilita a análise comportamental do reator estudado.

2.6.1 Célula Eletrolítica

O processo eletroquímico é um processo heterogêneo que envolve transferência de carga. (PLETCHER e WALSH, 1990). A transformação eletroquímica das espécies pode ser por um processo catódico, com redução das espécies pela transferência de elétrons de um eletrodo, ou um processo anódico, pela oxidação das espécies pela remoção de elétrons para o eletrodo (PLETCHER e WALSH, 1990; SCOTT, 2018).

Segundo Oelßner (2014), em células eletrolíticas as reações eletroquímicas não ocorrem espontaneamente. O movimento dos íons através da solução ocorre devido a uma tensão externa aplicada onde a energia é convertida em energia química. A oxidação ocorre no ânodo e a redução no cátodo, e para a eletrólise ocorrer elétrons devem passar do ânodo para o cátodo através de um circuito elétrico interconectando os dois eletrodos. Dentro da célula a carga negativa é transferida do cátodo para o ânodo em quantidade suficiente para manter o balanço de carga. (PLETCHER e WALSH, 1990; OELßNER, 2014; SCOTT, 2018). A FIGURA 9 representa um esquema do processo descrito.

FIGURA 9 – ESQUEMA DA CÉLULA ELETROLÍTICA



Fonte: O Autor (2021).

A membrana possui a função de formar uma barreira entre os dois compartimentos a fim de evitar a mistura entre as soluções. Outra função desempenhada pela membrana é a de manter a eletroneutralidade do sistema (BAKONYI et al., 2018). As membranas seletivas de íons possuem a capacidade de serem permeáveis à um tipo de íon. O grupo funcional iônico fixado à matriz polimérica não permite a passagem de íons com a mesma carga, portanto permitem o transporte de íons de carga oposta através da membrana. São divididas basicamente em catiônicas e aniônicas, de acordo com a espécie à qual é permeável (VARCOE et al., 2014).

2.6.2 Taxa de Reação, Potencial da Célula e Eficiência

A taxa de reação global de um eletrodo é diretamente proporcional à corrente I (A) (SCOTT, 1995). Ou seja, a taxa de transferência de íons é igual à taxa de reação eletroquímica nos eletrodos. De acordo com a lei de Faraday, a carga q_r (C) para converter m_m mols de um reagente em produto para uma reação eletroquímica envolvendo n_e elétrons é dada por (PLETCHER e WALSH, 1990)

$$q_r = I \cdot \Delta t = m_m \cdot n_e \cdot F, \quad (30)$$

sendo I a corrente (A), Δt o intervalo de tempo no qual a corrente passa pela célula, F a constante de Faraday ($96.485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Segundo Scott (2018), a capacidade de produção (J) pode ser obtida por

$$J = \frac{I \cdot EC}{n_e \cdot F}, \quad (31)$$

onde EC é a eficiência de corrente ou o rendimento do processo baseado na carga circulante definido por

$$EC = \frac{\text{carga consumida para formação de produto}}{\text{carga total consumida}} = \frac{F \cdot n_e \cdot m_m}{M_i \cdot I \cdot \Delta t} \quad (32)$$

A eficiência de corrente é expressa em forma de fração devido a outras reações no eletrodo que podem consumir carga (SCOTT, 2018).

Geralmente processos industriais operam em modo galvanostático, ou seja, à corrente constante. Altas densidades de corrente são utilizadas para maximizar a taxa de produção. Porém, a quantidade de corrente aplicada deve ser equilibrada em relação aos efeitos causados no potencial e consumo energético empregados na operação (SCOTT, 2018).

Outra forma de analisar o desempenho da célula eletroquímica é pelo cálculo do consumo energético (PLETCHER e WALSH, 1990). Segundo Scott (2018) pode ser determinado pelo potencial E_c aplicado na célula e é dado por

$$C_E = \frac{E_c \cdot I \cdot \Delta t}{m_m}, \quad (33)$$

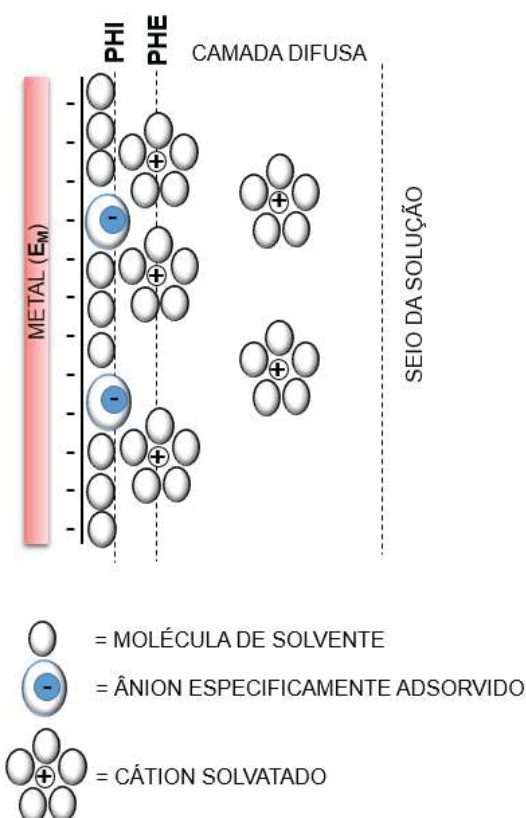
onde E_c é o potencial da célula (V).

Com os valores da tarifa aplicada pela companhia elétrica é possível determinar o custo do processo.

2.6.2 Potencial do Eletrodo

Logo após o início das reações catódica e anódica de um sistema eletroquímico, num tempo relativamente curto, estabelece-se a situação de equilíbrio, ou seja, a taxa de redução se iguala à taxa de oxidação (BARD e FAULKNER, 2001). Este momento é caracterizado pela formação da dupla camada na interface eletrodo/solução. O eletrodo está idealmente polarizado. A FIGURA 10 representa o modelo proposto por Stern em 1924 da estrutura da dupla camada elétrica.

FIGURA 10 – ESTRUTURA DA DUPLA CAMADA ELÉTRICA



Fonte: Adaptado de BARD e FAULKNER (2001).

O modelo da FIGURA 10 representa a distribuição dos íons (solvatados e adsorvidos) e das moléculas de solvente. Segundo Bard e Faulkner (2001), a camada interna paralela, mais próxima à superfície do eletrodo, contém as moléculas do solvente e íons especificamente adsorvidos. É a chamada camada compacta, Helmholtz ou Stern. O plano que corta os centros químicos dos íons

adsorvidos é o chamado Plano Interno de Helmholtz (PIH). A camada adjacente é composta dos íons solvatados e, o plano que corta a região central das cargas dos íons solvatados é denominado de Plano Externo de Helmholtz (PEH). A interação entre os íons solvatados e a carga do eletrodo envolve somente forças eletroestáticas de longo alcance e independem das propriedades químicas destes íons. São denominados de não especificamente adsorvidos. São distribuídos numa região tridimensional denominada camada difusa, a qual se estende desde o PEH até o seio da solução (BARD e FAULKNER, 2001).

A diferença de potencial entre a superfície do metal (E_M) e a solução (E_s) corresponde ao potencial de equilíbrio do eletrodo (E_{eq}), ou seja, o potencial em que a concentração de íons no eletrólito é constante. A equação de Nernst representa o potencial de equilíbrio e é dada por (BRETT, 1996)

$$E_{eq} = E^0 + \frac{R \cdot T}{n_e F} \ln \frac{C_O}{C_R}, \quad (34)$$

onde E^0 corresponde ao potencial padrão em relação a um eletrodo de referência (V), R é a constante dos gases ($8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$), T é a temperatura (K), C_O e C_R as concentrações dos íons oxidados e reduzidos respectivamente.

2.6.2 Polarização e Sobrepotencial

A passagem de corrente elétrica através de uma célula eletroquímica pode ser caracterizada pelos fenômenos de movimento das espécies iônicas no eletrólito, transferência de carga nos eletrodos e, pela polarização ou deslocamento dos potenciais do eletrodo. Esses fenômenos caracterizam a cinética eletroquímica (TICIANELLI e GONZALEZ, 2013).

Num sistema eletrolítico com carga sendo injetada, ou seja, corrente fluindo no eletrólito, pode-se dizer que o eletrodo de trabalho está polarizado (SCOTT, 1995). O grau de polarização é medido pelo excesso de potencial em relação ao potencial de equilíbrio, definido como

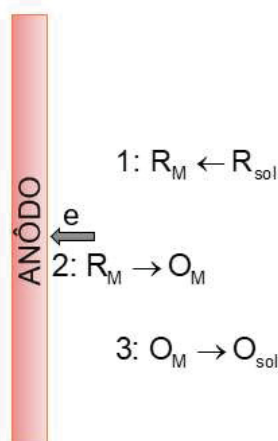
$$\eta = E - E_{eq}, \quad (35)$$

sendo η o sobrepotencial (V), E o potencial do eletrodo de trabalho (V) e E_{eq} o potencial de equilíbrio (V). Valores de η positivos indicam que a polarização é anódica, logo, valores de η negativos a polarização é catódica (SCOTT, 1995).

Uma reação eletroquímica ocorre em três etapas básicas, conforme mostrado na FIGURA 11, para uma reação genérica de oxidação ($R \rightarrow O + ne$).

A etapa 1 corresponde ao transporte de massa da espécie reagente que se aproxima da superfície do eletrodo. Na etapa 2 ocorre a transferência de carga para superfície do eletrodo ocasionando a oxidação da espécie de R_M para O_M . Na etapa 3 a espécie reagida sofre desorção e é transportada de volta ao seio da solução. A etapa mais lenta é a determinante da taxa de velocidade e do tipo de controle do processo, se por transporte de carga ou por transporte de massa (SCOTT, 1995; BARD e FAULKNER, 2001).

FIGURA 11 – ETAPA DE UM PROCESSO ELETROQUÍMICO



Fonte: O Autor (2021).

Assim sendo, estabelece-se o tipo de polarização que pode ocorrer dependendo da etapa determinante. Na polarização por ativação, a cinética é controlada por transferência de carga na interface eletrodo/eletrólito (Etapa 2). Este sobrepotencial surge devido ao aumento de cargas na superfície do eletrodo. A concentração do reagente é elevada criando uma “resistência” ao processo de transferência da carga, tornando essa etapa mais lenta e assim, a determinante da taxa de reação (BARD e FAULKNER, 2001).

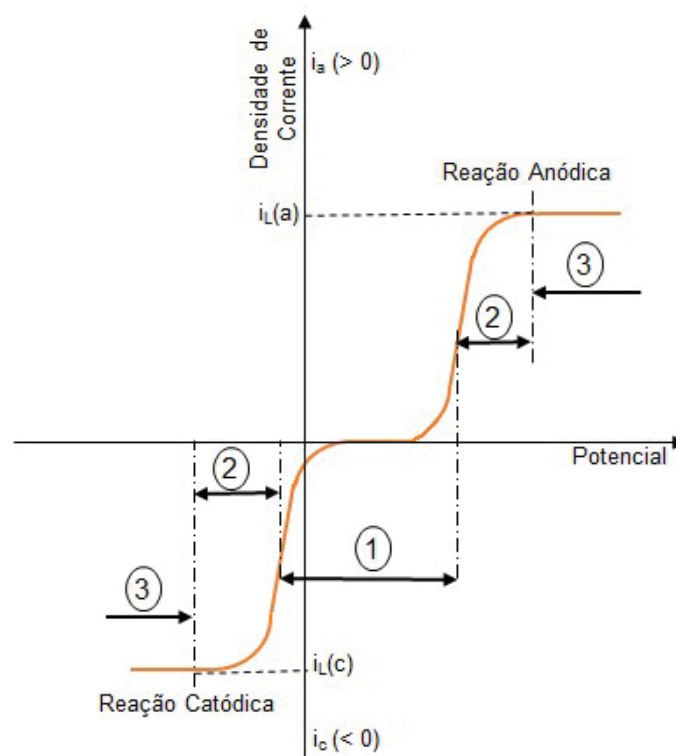
Segundo Bard e Faulkner (2001), se há diminuição da concentração de íons próximo à superfície do eletrodo (baixas concentrações de reagente), a reposição de íons é realizada por transporte de massa da espécie reagente do seio da solução em direção ao eletrodo. Esta variação da concentração desvia o potencial do eletrodo do seu valor de equilíbrio criando um sobrepotencial de difusão (controle por transporte de massa – Etapas 1 e 3).

Se sobre o eletrodo surge uma película pouco condutora ou, se a condutividade do eletrólito for baixa ou ainda, se a corrente for muito elevada, há um aumento da sobretenção por resistência. É a denominada polarização ôhmica. (PLETCHER e WALSH, 1990).

2.6.2.1 Curvas de Polarização

A FIGURA 12 demonstra a relação das porções da curva de polarização às etapas determinantes da taxa. Observa-se nesta figura que, em baixas correntes aplicadas as reações são governadas por transferência de carga (TC), ou seja, toda carga fornecida ao sistema reage imediatamente com os íons presentes na solução, assim diz-se que o controle do processo ocorre por ativação (zona 1) (PLETCHER e WALSH, 1990; COEURET, 1992). A porção horizontal refere-se à corrente limite (i_L), onde a reação ocorre sob controle de transporte de massa (TM), e independe do potencial (zona 3). Logo, diz-se que o controle do processo ocorre por transporte de matéria (SCOTT, 1995). A zona 2 representada na FIGURA 12 corresponde ao controle misto, o qual ocorrem de forma simultâneas ambos os fenômenos anteriores (COEURET, 1992).

FIGURA 12 – CURVA DE POLARIZAÇÃO E ZONAS DE CONTROLE



Fonte: Adaptado de COEURET (1992).

2.6.2.2 Transferência de Carga, Ativação ou Controle Cinético

No controle cinético a etapa determinante do processo eletroquímico é a reação de transferência de carga (SCOTT, 1995) (zona 1 da FIGURA 12). Na prática o sistema deve apresentar concentrações elevadas de reagente e de eletrólito suporte para evitar o sobrepotencial de difusão e de resistência.

Num sistema ao qual as condições de equilíbrio não são mantidas, as densidades de corrente elétrica são geradas pelo processo de redução e oxidação, ocorrendo a polarização do eletrodo. (PLETCHER e WALSH, 1990; SCOTT, 1995). A densidade de corrente elétrica total (i) corresponde à diferença entre as contribuições catódica (i_c) e anódica (i_a), ou seja,

$$i = i_a - i_c. \quad (36)$$

As densidades de corrente elétrica geradas pelo processo de oxidação (i_a) e de redução (i_c) são escritas, em relação ao sobrepotencial, como

$$i_a = i_0 \cdot \exp\left(\frac{(1-\alpha) \cdot n_e \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}\right), \quad (37)$$

$$i_c = i_0 \cdot \exp\left(\frac{\alpha \cdot n_e \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}\right), \quad (38)$$

sendo que i_0 é a densidade de corrente de troca ($A \cdot m^{-2}$), uma grandeza dependente do material do eletrodo e das reações do sistema. Já α é o coeficiente de transferência de carga ($0 < \alpha < 1$).

Combinando as Eqs. (43), (44) e (45), obtém-se a equação fundamental da cinética eletroquímica, a equação de Butler-Volmer. Esta relaciona o comportamento da densidade de corrente de um processo limitado por transferência de carga na interface eletrodo/solução com a diferença entre os potenciais de não equilíbrio e de equilíbrio (BARD e FAULKNER, 2001). Assim

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{(1-\alpha) \cdot n_e \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}\right) - \exp\left(\frac{\alpha \cdot n_e \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}\right) \right]. \quad (39)$$

A Eq. (39) também pode ser escrita em termos de potencial (E) com a substituição direta da Eq. (35) do sobrepotencial (η).

Quando o sistema alcança o equilíbrio, $\eta = 0$ ($E = E_{eq}$) e consequentemente, $i = i_0$. Então, a Eq. (39) corresponderá à equação de Nernst (Eq. (34)).

2.6.2.3 Transferência de Massa ou Controle por Difusão

Num sistema eletroquímico livre de polarização por ativação e de polarização por resistência e, no qual a corrente elétrica flui através da solução devido à presença de um eletrólito suporte, o transporte massa em direção ao eletrodo pode ser governado por dois mecanismos: a convecção e a difusão (TICIANELLI e GONZALEZ, 2013).

Na convecção o transporte de massa pode ocorrer devido a um gradiente de velocidade provocado por forças mecânicas, ou seja, o movimento do eletrólito próximo ao eletrodo se dá por agitação mecânica ou magnética, caracterizando a convecção forçada. Já a convecção natural pode ocorrer por gradiente de densidade ou gradiente de temperatura próximo à superfície do eletrodo (PLETCHER e WALSH, 1990; SCOTT, 1995; BARD e FAULKNER, 2001).

A difusão representa o transporte de massa referente a um gradiente de concentração próximo à superfície do eletrodo. Se um sistema eletroquímico em repouso possui baixa concentração de reagentes e produtos, na presença de um eletrólito suporte, a etapa determinante da taxa é controlada por difusão. A espécie iônica reage imediatamente à medida que atinge a superfície do eletrodo. (SCOTT, 1995; TICIANELLI e GONZALEZ, 2013).

O fluxo mássico (N_i) da espécie eletroativa que atinge a superfície do eletrodo por unidade de área e por unidade de tempo é definido pela primeira lei de Fick, que tem a forma

$$N_i = -D_i \left(\frac{\partial C_i}{\partial x} \right)_{x=0}, \quad (40)$$

onde $(\partial C_i / \partial x)$ representa o gradiente de concentração que ocorre ao longo da distância x , D_i é o coeficiente de difusão da espécie i , ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). O sinal negativo indica que o fluxo ocorre da concentração mais elevada em direção à concentração mais baixa.

Em conjunto com a lei de Faraday, o fluxo mássico é então relacionado com a densidade de corrente elétrica por

$$\frac{i}{n_e \cdot F} = -D_i \left(\frac{\partial C_i}{\partial x} \right)_{x=0} \therefore i = -n_e \cdot F \cdot D_i \left(\frac{\partial C_i}{\partial x} \right)_{x=0}. \quad (41)$$

A densidade de corrente negativa representa um processo anódico. Quando um sistema eletroquímico atinge o estado estacionário, a Eq. (41) pode ser descrita por

$$i = -n_e \cdot F \cdot D_i \left(\frac{C_{i,s} - C_{i,b}}{\delta} \right), \quad (42)$$

sendo $C_{i,s}$ a concentração da espécie iônica i na superfície do eletrodo e, $C_{i,b}$ a concentração de i no seio da solução, δ é a espessura da camada limite de difusão (m) e, k_m é o coeficiente de transporte de massa (D_i/δ) ($m \cdot s^{-1}$). Quando $C_{i,s} = 0$, o sistema atinge uma densidade de corrente máxima denominada de densidade de corrente limite difusional (i_L), sendo sua expressão dada por

$$i_L = n_e \cdot F \cdot D_i \cdot \frac{C_{i,b}}{\delta} = n_e \cdot F \cdot k_m \cdot C_{i,b}. \quad (43)$$

Segundo Coeuret (1992) e Scott (1995), a operação em corrente limite de um reator eletroquímico seria ideal pois representaria um rendimento máximo do processo para uma área de eletrodo mínima. Porém, a geometria e as condições hidrodinâmicas do sistema influenciam no valor do coeficiente de difusão, consequentemente, nos valores de densidade de corrente limite.

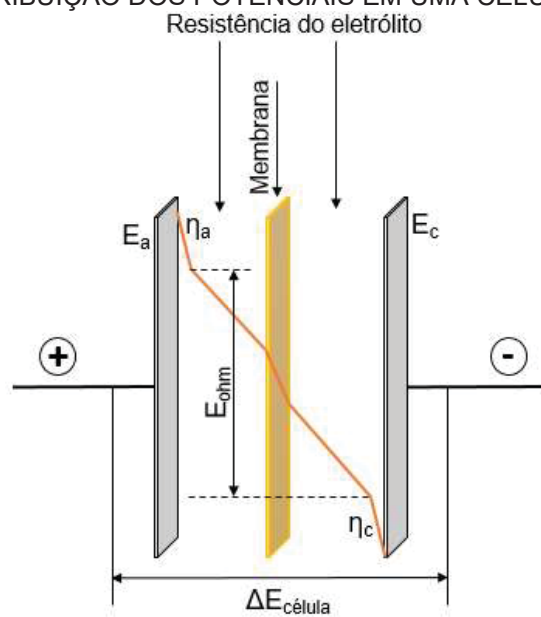
2.6.2 Voltagem da Célula

Segundo Scott (2017), a voltagem ou tensão da célula eletroquímica (E_c) depende da termodinâmica das reações envolvidas no processo, da cinética eletroquímica e da geometria da célula. A expressão geral é dada por

$$E_c = \Delta E_e + |\eta_a| + |\eta_c| + E_{ohm}, \quad (44)$$

onde ΔE_e é a soma dos potenciais de equilíbrio das reações anódicas e catódica, ou seja, a o potencial mínimo de eletrólise. η_a e η_c representam os sobrepotenciais anódico e catódico respectivamente e, E_{ohm} representa as perdas ôhmicas do sistema devido à resistência dos eletrólitos, membrana, eletrodos e conexões da fonte aos eletrodos (SCOTT, 2017). A FIGURA 13 mostra a distribuição dos potenciais em uma célula eletroquímica.

FIGURA 13 – DISTRIBUIÇÃO DOS POTENCIAIS EM UMA CÉLULA ELETROQUÍMICA



Fonte: Adaptado de COEURET (1992) e SCOTT (2017).

2.7 ESTADO DA ARTE

O estado da arte tem como finalidade apresentar os estudos de oxidação eletroquímica anódica de H_2S , em eletrodo de grafite, desenvolvidos nos últimos anos, identificar aplicações técnicas e analisar as condições em que estes estudos foram desenvolvidos, afim de comparar com o presente trabalho.

Até o momento, a oxidação de sulfeto anódica, direta ou indireta, vem sendo proposta para remoção de H_2S na fase líquida de efluentes industriais e esgotos, e na fase gasosa de correntes de gás natural, biogases e espaços abertos de estações de tratamento de esgoto (PIKAAR et al., 2015). Ânodos constituídos em base de carbono vêm sendo materiais promissores para oxidação de H_2S . Isso se deve ao baixo custo e possibilidade de oxidar seletivamente sulfeto em enxofre elementar a baixos potenciais anódicos (PIKAAR et al., 2015; ATEYA e AL-KHARAFI, 2002).

Ateya e Al-Kharafi (2002) avaliaram a oxidação anódica de H_2S em salmouras geotérmicas (geothermal brines) produzidas durante a extração de petróleo e gás. Para isso, utilizaram eletrodos de trabalho disco rotatórios de carbono, célula eletroquímica de 100 mL operando em modo contínuo e em batelada, e solução sintética de sulfeto de sódio (Na_2S) em concentrações variando entre 0,001 e 0,005 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, contendo NaCl (3,4 %) como eletrólito suporte. Concluíram que é possível oxidar seletivamente, em baixos potenciais anódicos (-0,180 V vs. Ag/AgCl), sulfeto a enxofre elementar, o qual pode ser subsequentemente removido. O decaimento exponencial de corrente em função do tempo acompanhado do aumento da resistência de polarização na interface do eletrodo foi atribuído pela passivação do enxofre elementar na superfície do eletrodo, sendo uma desvantagem do uso da técnica.

Khudaish e Al-Hinai (2006) pesquisaram a oxidação eletroquímica de H_2S em solução alcalina utilizando pentóxido de vanádio (V_2O_5) depositado em forma de filme no eletrodo de trabalho disco rotatório de carbono vítreo. Neste estudo foi utilizada uma solução sintética de concentração de 0,100 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e célula eletroquímica de três eletrodos. Os autores concluíram que a presença do filme de V_2O_5 depositado melhorou o efeito eletroquímico de oxidação da solução de

sulfeto em relação ao eletrodo de carbono original. Também concluíram que o processo eletroquímico foi controlado por transporte de massa com coeficiente de difusão de sulfeto obtido de $6,8 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, resultado dez vezes maior que os obtidos utilizando o eletrodo sem o filme depositado. Finalmente concluíram que a presença de enxofre elementar gerado não afetou o desempenho do eletrodo e a reatividade do sistema.

Waterson et al. (2007) utilizaram ânodo de diamante dopado com boro (BDD) e cátodo de grafite para oxidar eletroquimicamente sulfeto em amostra sintética de H_2S em salmouras geotérmicas. Para esse propósito utilizaram um béquer em vidro Pyrex adaptado para inserção dos eletrodos verticais e saídas dos gases gerados. O reator foi operado em modo batelada com soluções de sulfeto de sódio entre $15\text{-}60 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ e $\text{NaOH } 0,25 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ utilizado como eletrólito suporte. Os experimentos foram controlados galvanostaticamente em correntes de 100 a 800 mA e em tempos entre 200 a 400 minutos. Os autores concluíram que utilizando BDD como material anódico a conversão eletroquímica de sulfeto em sulfato alcançada foi de 90%. Obtiveram a cinética de densidade de corrente de primeira ordem e a cinética de concentração de sulfeto de ordem zero (oxidação quase quantitativa de sulfeto a sulfato). Embora o sistema seja viável, o alto custo do BDD limitam implementações em grandes escalas.

Dutta et al. (2008), desenvolveram uma célula combustível composta de ânodo e cátodo de grafite para promover a oxidação eletrolítica de sulfeto e simultaneamente a geração de energia. Para tal fim, utilizaram uma célula combustível em escala laboratorial, com as câmaras catódica e anódica preenchidas de grânulos de grafite (El Carb 100, Graphite Sales Inc), operando a temperatura ambiente e pH neutro. A solução de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ com NaCl (1 g) como eletrólito suporte foi recirculada na célula durante 2 meses. Em operação contínua, a célula foi capaz de remover sulfeto e gerar cerca de $12 \text{ W} \cdot \text{m}^{-3}$ de energia, atingindo máxima capacidade de $166 \text{ W} \cdot \text{m}^{-3}$. O produto final gerado da oxidação eletroquímica no ânodo foi enxofre elementar, o qual permaneceu depositado na superfície do ânodo. Os autores concluíram que é possível gerar eletricidade via oxidação espontânea de sulfeto, e que o enxofre depositado prejudica o sistema em operações a longo prazo.

Dutta et al. (2010) estudaram a oxidação de H_2S proveniente de efluentes de indústria de papel e celulose utilizando esponjas de carbono e grânulos de grafite como eletrodos. O reator eletroquímico utilizado em escala de laboratório possuía duas câmaras separadas por membrana catiônica, sendo a solução de sulfeto (com $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl como eletrólito suporte) recirculada continuamente pela câmara anódica a uma concentração de $44 \pm 7 \text{ mg}$ de sulfeto por litro e vazão de $12 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$. O reator foi operado em baixo potencial anódico de $0,2 \text{ V}$ (vs EPH). O sulfeto foi reduzido a polisulfetos a uma taxa de $0,845 \pm 0,1 \text{ kg}$ de sulfeto por litro. A recuperação de polisulfetos foi de $75 \pm 4 \%$, os quais foram posteriormente decompostos em enxofre elementar. Os autores concluíram que é possível recuperar enxofre utilizando o sistema proposto.

Mattiusi et al. (2015) estudaram a oxidação eletroquímica de H_2S em efluentes de condensação de gás e águas ácidas proveniente do processamento de petróleo. Para isso utilizaram um reator eletroquímico de dois compartimentos separados por uma membrana catiônica, o qual a câmara anódica foi preenchida com CVR. O processo foi controlado em modo potenciostático a $0,4 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl) e os produtos obtidos foram sulfato e tiosulfato. Três vazões e três posicionamentos do cátodo em relação à câmara anódica foram investigadas para avaliar as melhores condições de conversão de H_2S . Os autores concluíram que o reator apresenta melhor desempenho na vazão de $1,05 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ com a distância entre os eletrodos de 5 mm .

Fornés e Bisang (2017) utilizaram eletrodos disco rotativo de grafite e níquel na oxidação eletroquímica de H_2S em enxofre elementar coloidal. Para isso utilizaram um reator cilíndrico com camisa de aquecimento operando em modo batelada a $80 \text{ }^\circ\text{C}$. A solução foi circulada em uma concentração de $2 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ e pH 10 preparada com $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Os experimentos foram realizados em densidade de corrente constante, numa faixa de potencial entre 0 e $1,2 \text{ V}$ (vs. ECS) e o enxofre coloidal foi obtido em diferentes tamanhos de partículas.

Sergienko et al. (2020) estudaram a oxidação eletroquímica de H_2S de efluente de esgotos sem tratamento, em materiais porosos de baixo custo à base de carbono, como feltro de carvão ativado e de grafite. Os experimentos foram realizados em um reator de configuração paralela entre o fluxo de eletrólito e de

corrente elétrica (flow-through) e operado em modo potenciostático em três potenciais: 0,2, 0,5 e 0,7 V (vs. Ag/AgCl). A concentração de sulfeto utilizada foi de $2,7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ sem o uso de eletrólito suporte. Os resultados obtidos indicaram que ambos os materiais são apropriados para oxidação seletiva de HS^- a enxofre elementar, sendo a taxa de remoção de HS^- com o uso do eletrodo de feltro de carvão ativado dez vezes superior em comparação com o eletrodo de grafite. Isso se deve à maior área superficial do primeiro eletrodo. O enxofre gerado ficou depositado na superfície dos eletrodos e em ambos os materiais foi incorporado à matriz de carbono, não podendo ser recuperado. O estudo demonstrou que a aplicação de tais materiais é limitada devido à baixa eficiência de regeneração de enxofre eletrodepositado.

O presente estudo tem o objetivo de avaliar a oxidação eletroquímica de H_2S em um reator em escala de laboratório, utilizando como material anódico o CVR, em diferentes potenciais aplicados ao leito. O motivo do desenvolvimento deste trabalho é o fato do sulfeto ser um contaminante de alta toxicidade tornando-se indispensável a remoção deste contaminante antes do descarte ou reuso dos efluentes gerados. A aplicação de baixos potenciais no leito de CVR possibilita a oxidação seletiva de sulfeto, resultando em baixo custo energético e geração de produtos reaproveitáveis. Entender o comportamento reacional dentro dos limites do equipamento e otimizar as variáveis estudadas é importante para um futuro aumento de escala confiável. Portanto, a técnica torna-se uma alternativa atraente. Esse conjunto de características apresentadas diferencia este dos demais trabalhos na área de pesquisa.

3 MATERIAIS

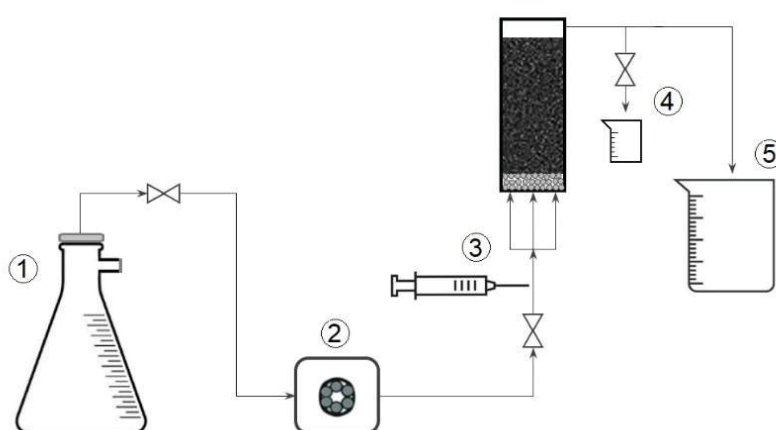
Neste capítulo é apresentada a metodologia empregada na conversão de H_2S no reator eletroquímico de oxidação. Também, são apresentadas as condições experimentais para desenvolvimento da tese.

Os equipamentos utilizados nos experimentos de DTR são:

- Reator eletroquímico;
- Bomba peristáltica modelo 202 da Milan, vazão máxima de operação de $7 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$;

A FIGURA 14 apresenta o aparato experimental utilizado nos ensaios de DTR. O qual contém um reservatório de água destilada de 10 L mantido a 298 K, uma bomba peristáltica (Milan 202), uma válvula diâmetro de 8 mm (FESTO) na entrada do reator, e um distribuidor de fluxo conectado ao reator com três saídas de diâmetro externo de 6 mm cada. Todo o circuito é interconectado com mangueiras de PVC (FESTO) de 5 mm de diâmetro interno.

FIGURA 14 – APARATO EXPERIMENTAL CONTENDO: (1) RESERVATÓRIO DE H_2O DESTILADA, (2) BOMBA PERISTÁLTICA, (3) PONTO DE INJEÇÃO, (4) AMOSTRAGEM, (5) SAÍDA DO EFLUENTE



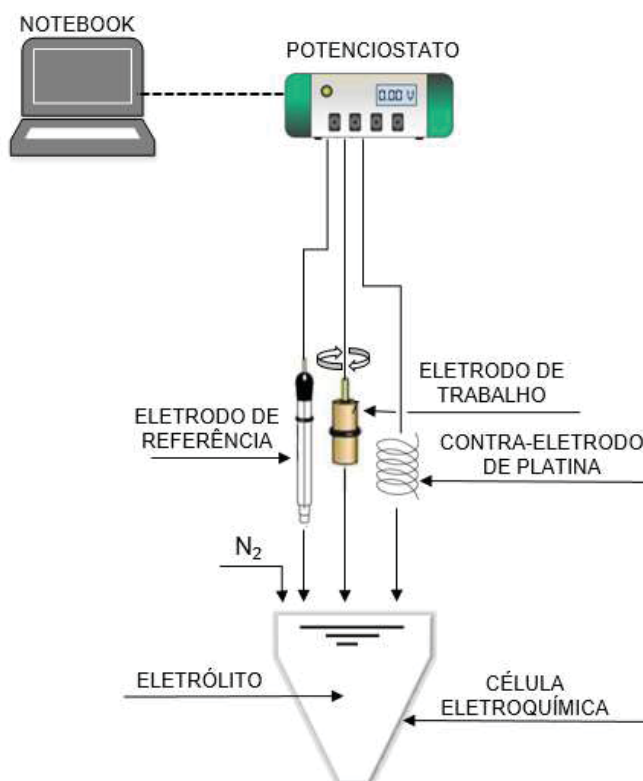
FONTE: O Autor (2021).

Os equipamentos utilizados nos experimentos de voltametria de varredura linear são:

- Célula eletroquímica de 100 mL com tampa contendo 5 orifícios;
- Eletrodo de trabalho disco rotatório de carbono vítreo reticulado de área superficial de $0,126 \text{ cm}^2$;
- pHmetro, marca: Hanna - modelo HI1083;
- Eletrodo de referência tipo calomelano ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$), KCl saturado, marca: Analyser (modelo 3A41-FH), potencial de $+0,241 \text{ V}$ em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (PLETCHER et al., 2001);
- Eletrodo auxiliar de platina em espiral;
- Potenciostato Gamry (ZRA Reference 600).

A FIGURA 15 apresenta o aparato experimental utilizado nos ensaios de voltametria.

FIGURA 15 – ESQUEMA DO APARATO EXPERIMENTAL UTILIZADO NOS ENSAIOS DE VOLTAMETRIAS DE VARREDURA LINEAR. ELETRODO DE REFERÊNCIA CALOMELANO, ELETRODO DE TRABALHO ROTACIONAL DE CVR; POTENCIOSTATO GAMRY



FONTE: O Autor (2021).

Os equipamentos utilizados nos experimentos de conversão de H_2S são:

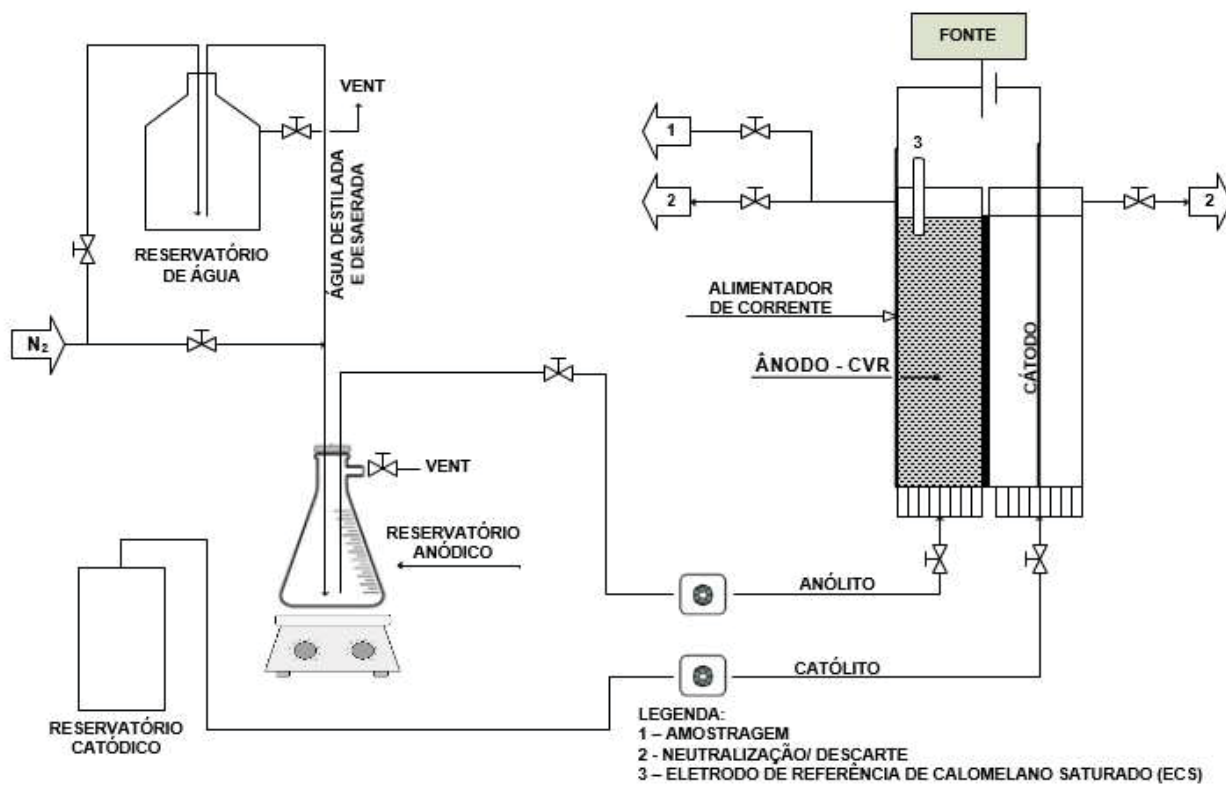
- Reator eletroquímico;
- Fonte, marca: Agilent – modelo E3645A, 0 - 35 V; 2,2 A / 0 – 60 V; 1,3 A;
- Bomba peristáltica modelo 206 da Milan, para circulação de NaOH $0,1 \text{ mol}\cdot\text{h}^{-1}$ na câmara catódica, vazão máxima de operação de $4 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$;
- Bomba peristáltica modelo 202 da Milan para circulação da solução sintética de sulfeto de sódio na câmara anódica (mesma dos experimentos de DTR);
- Aparelho de ultrassom, marca: UNIQUE – modelo USC700;
- Capela para exaustão de gases;
- Multímetro portátil modelo 5880 da Icel;
- Eletrodo de referência tipo calomelano ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$), KCl saturado, marca: Analyser (modelo 3A41-FH), potencial de +0,241 V em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (PLETCHER et al., 2001);
- pHmetro, marca: Hanna - modelo HI1083.

A FIGURA 16 apresenta o aparato experimental utilizado nos ensaios de conversão de H_2S . O sistema é composto por dois reservatórios, sendo o primeiro de volume de 10 L contendo água destilada desoxigenada, mantido a 298 K, e o segundo contendo a solução de NaOH (Synth – 98 % pureza) a $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. No terceiro reservatório, um kitassato de volume de 5 L, é preparada a solução de $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich – 99 % pureza) e NaCl (Synth – 99 % pureza) $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, mantida sob agitação constante pelo uso do aparelho de ultrassom (UNIQUE – modelo USC700).

A bomba peristáltica Milan (modelo 202) circula a solução anódica nas vazões determinadas no planejamento, e a bomba peristáltica Milan (modelo 206) circula a solução catódica a uma vazão fixa de $1,5 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$. Todo o circuito é interconectado com mangueiras de PVC (FESTO) de 5 mm de diâmetro interno. Na entrada do reator há uma válvula diâmetro de 8 mm (FESTO), e um

distribuidor de fluxo, constituído de partículas cilíndricas de polietileno, conectado ao reator com três saídas de diâmetro interno de 3 mm cada.

FIGURA 16 – CONFIGURAÇÃO EXPERIMENTAL



FONTE: O Autor (2021).

A saída do efluente se dá pela lateral superior do reator, onde são coletadas as amostras para verificação do pH reacional e para análise da conversão de H_2S .

O eletrodo de referência calomelano (Analyser – modelo 3A41-FH) é acomodado dentro do leito poroso de CVR e fica conectado ao multímetro portátil da Icel (modelo – 5880). O objetivo é manter constante o controle do potencial aplicado no leito.

3.1 Reator Eletroquímico

Para o desenvolvimento da parte experimental deste trabalho foi utilizado um reator eletroquímico baseado no modelo de Mattiusi et al. (2015), apresentado na FIGURA 17. O reator é construído de polimetilmetacrilato (PMMA), com a finalidade de visualizar as partes internas e o seu funcionamento durante o experimento. O equipamento é composto por duas câmaras, anódica e catódica, com dimensões internas (altura x largura (w) x profundidade (e)) de 218,85 mm x 14,91 mm x 70,67 mm e 219,06 mm x 55,66 mm x 70,76 mm respectivamente. A câmara catódica possui quatro posições distintas para o cátodo, 5 mm, 20 mm, 40 mm e 60 mm. As câmaras são conectadas por uma abertura lateral de dimensões 150 mm x 60 mm e são separadas por uma membrana de troca de cátions (CMI-7000 da Membrane International Inc.).

No compartimento anódico foi circulada a solução de sulfeto de sódio nonaidratado ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) (Sigma Aldrich – 99 % pureza) e NaCl (Synth – 99 % pureza) $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ como eletrólito suporte. Nesta câmara ocorrem as reações de oxidação. É recheada com CVR de porosidade 45 ppl (poros por polegada linear). O eletrodo de referência é posicionado no topo da câmara com o objetivo de monitorar o potencial do leito. Nesta câmara também foram realizados os experimentos de DTR.

Como eletrodos foram utilizados: uma placa de aço inox 304 (SS), com dimensões de 145,89 mm x 70,47 mm, utilizada como cátodo, e uma placa de titânio recoberto com óxidos de rutênio e iridium (Ti/Ru-Ir) com dimensões de 146,19 mm x 70,23 mm denominado DSA[®] (*Dimensionally stable anodes* -

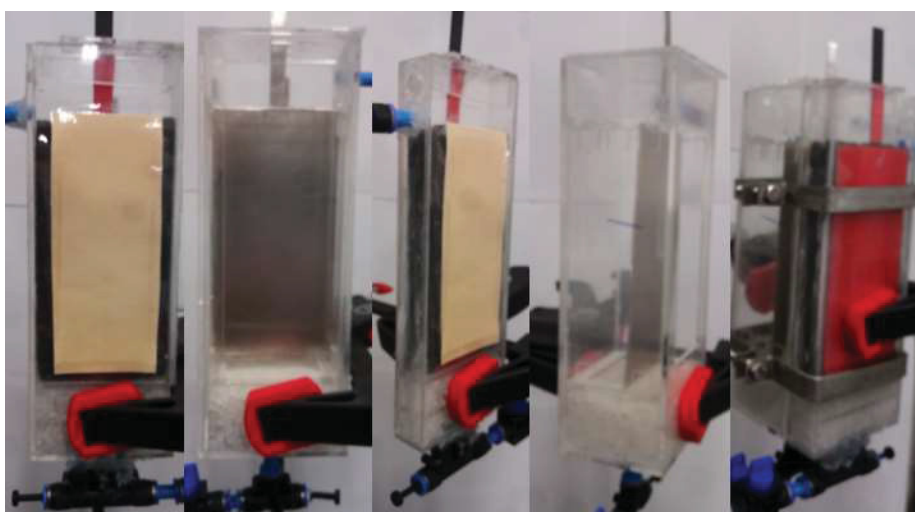
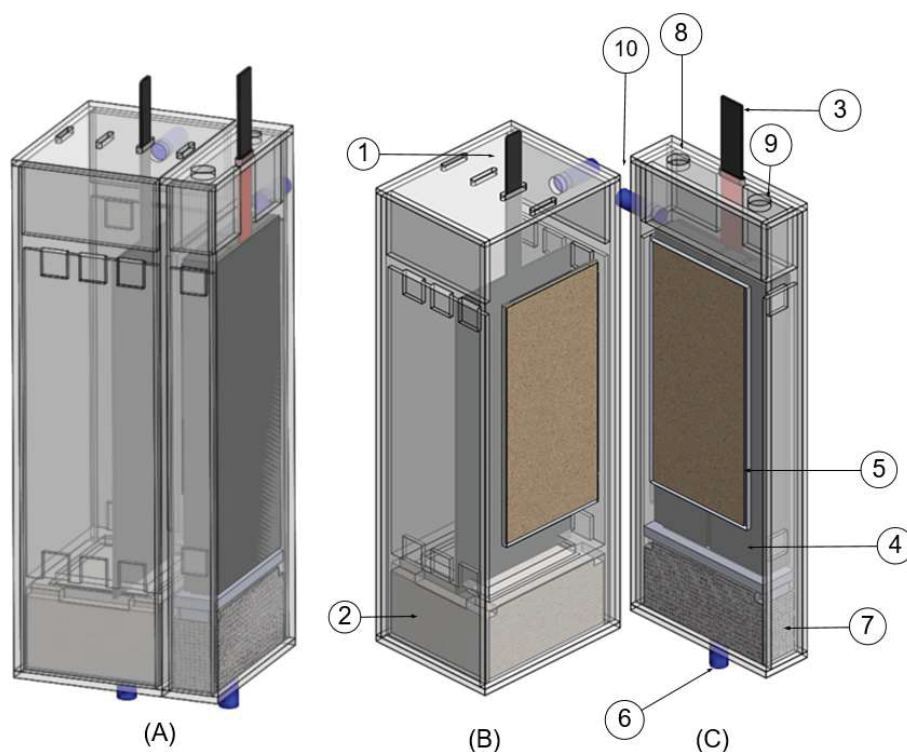
Ânodos estáveis dimensionalmente), fabricado pela DE NORA®, utilizada como alimentador de corrente para o ânodo poroso de CVR.

A câmara catódica possui a função de garantir a migração de íons entre cátodo e ânodo, e, possibilitar a mobilidade do sistema com a finalidade de entender qual a distância do cátodo ao ânodo desempenhará a melhor eficiência do equipamento. Nela, uma solução de NaOH (Synth – 98 % pureza) $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ é constantemente bombeada a uma vazão constante de $1,5 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$.

Na base de ambas as câmaras existem distribuidores de fluxo constituídos de partículas cilíndricas de polietileno de dimensões 2,5 mm de diâmetro e 1,5 mm de comprimento. Assim, busca-se manter o fluxo uniforme na entrada do leito poroso, minimizando as zonas mortas nas bordas do reator.

A porosidade do leito fixo do reator (ϵ_R) foi obtida por inundação. Para isso, o reator foi lentamente preenchido com água destilada para que os poros ficassem completamente preenchidos. Após a observação que o volume do leito permaneceu constante, a água foi drenada em uma proveta de vidro graduada, de volume de 250 mL, com incerteza $\pm 1,0 \text{ mL}$. A porosidade é então obtida dividindo-se o volume de água pelo volume total do leito preenchido de CVR ($193,823 \text{ cm}^3$), resultando em uma porosidade do leito de 0,95.

FIGURA 17 – REPRESENTAÇÕES DO REATOR FECHADO. (A), E ABERTO CONTENDO AS CÂMARAS CATÓDICA (B) E ANÓDICA (C). ELEMENTOS: CÁTODO ALOCADO EM UMA DAS QUATRO POSIÇÕES DISPONÍVEIS DA CÂMARA, (2) DISTRIBUIDOR DE FLUXO, (3) ALIMENTADOR DE CORRENTE, (4) ÂNODO POROSO TRIDIMENSIONAL DE CVR, (5) MEMBRANA CATIÔNICA, (6) ENTRADA DE ELETRÓLITO, (7) DISTRIBUIDOR DE FLUXO, (8) PONTO DE MEDIDA DE pH, (9) POSIÇÃO DO ELETRODO DE REFERÊNCIA E (10) SAÍDA DE ELETRÓLITO. (D) IMAGENS REAIS DO EQUIPAMENTO EXPOSTO NAS FIGURAS ANTERIORES, NA SEQUÊNCIA: CÂMARA ANÓDICA E CÂMARA CATÓDICA (VISÃO FRONTAL), CÂMARA ANÓDICA E CÂMARA CATÓDICA (VISÃO LATERAL), REATOR FECHADO.



(D)
FONTE: O Autor (2021).

4. MÉTODOS

Os métodos utilizados para atingir os objetivos propostos no presente trabalho foram iniciados com os testes de determinação do tempo de residência do reator. Subsequente, seguiu-se as etapas de planejamento experimental, do preparo e execução dos ensaios no reator seguidos do tratamento dos dados e análise dos resultados.

4.1 DTR – Curvas de Resposta Experimental

As curvas de DTR podem ser obtidas experimentalmente utilizando o método de estímulo-resposta (LEVENSPIEL, 2012; FOGLER, 2018). A curva obtida como resposta, denominada curva $C(t)$, caracteriza a concentração do traçador na saída do reator, em função do tempo. É definida de tal maneira que, $C(t)dt$, representa a fração de material na corrente efluente que permaneceu uma quantidade de tempo entre t e $t + dt$, no interior do reator (TRINIDAD et al., 2006; FOGLER, 2018).

Considerando o reator operando em regime permanente, obtém-se a grandeza função de distribuição de tempo de residência $E(t)$, dividindo a concentração $C(t)$ pela área sob a curva. Essa área é diretamente proporcional à massa de traçador introduzida no sistema. Assim, define-se $E(t)$ como

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^{\infty} C(t)dt}. \quad (45)$$

A curva $E(t)$, também denominada função de distribuição da idade de saída, a qual descreve quantitativamente o tempo de permanência de diferentes elementos de fluido no interior do reator. Assim, a fração de fluido que sai do reator e que permaneceu entre t e $t + dt$, é representada por $E(t)dt$. (FOGLER, 2018). Assim,

$$\int_0^{\infty} E(t) \cdot dt = 1. \quad (46)$$

A partir do formato da curva obtida, são realizadas análises dos tipos de não idealidades do sistema. O grau de mistura está relacionado às mudanças do formato do pico. Pequenos graus de mistura são relacionados a picos mais estreitos na curva $E(t)$. Dependendo da forma do pico e da cauda da curva resultante, é possível interpretar se existem zonas mortas de fluido, canalização ou by-pass. Com a interpretação das curvas é possível obter um modelo com significado físico das informações do traçador (WEN e FAN, 1975).

A curva $E(t)$ denota uma função de distribuição, logo, como toda a função de distribuição de probabilidade, é representada por momentos. (WEN e FAN, 1975; FOGLER, 2018). O primeiro momento da DTR é tempo de residência médio (t_m), obtido por

$$t_m = \frac{\int_0^{\infty} t \cdot E(t) \cdot dt}{\int_0^{\infty} E(t) \cdot dt}. \quad (47)$$

Para vazão volumétrica constante, num sistema ausente de dispersão, o tempo de residência médio pode ser comparado ao tempo espacial nominal, τ . Esse tempo espacial, também denominado tempo de retenção, é definido como a razão entre o volume do reator e a vazão volumétrica de entrada no reator. Ou seja, é o tempo determinado em reatores ideais.

O segundo momento, tomado em torno da média, é a variância (σ^2), que indica a dispersão da distribuição (FOGLER, 2018), dada por

$$\sigma^2 = \frac{\int_0^{\infty} t^2 \cdot E(t) \cdot dt}{\int_0^{\infty} E(t) \cdot dt} - t_m^2. \quad (48)$$

Baixas variâncias indicam pequena dispersão axial, logo, curvas mais próximas a um comportamento de fluxo tipo pistonado (HOPLEY et al., 2019). A determinação da variância é útil para o ajuste de curvas teóricas aos dados experimentais (LEVENSPIEL e SMITH, 1957; LEVENSPIEL, 2012), principalmente ao modelo de dispersão axial, para determinação do número de Peclet.

4.2 Planejamento Experimental Composto Central Tipo Estrela

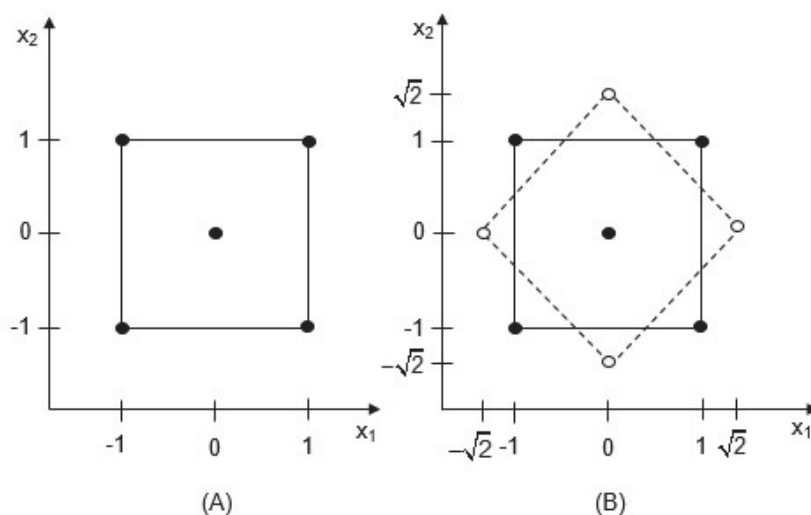
Os objetivos de realizar um planejamento de experimentos são aprimorar os dados de saída do processo, reduzir variabilidade ao longo do processo com melhora da concordância entre valores de saída e os valores pretendidos, redução do tempo de operação e custos totais, com isso, obter a melhoria do rendimento do processo (CALEGARE, 2009; BARROS NETO, 2010; SCHWAAB e PINTO, 2011; MONTGOMERY, 2017).

O planejamento experimental composto central tipo estrela é um planejamento do tipo superfície de resposta de segunda ordem (MONTGOMERY, 2017). A superfície de resposta é uma representação gráfica a qual indica a conexão entre as variáveis controladas e a resposta do processo (CALEGARE, 2009). A técnica de superfície de resposta é uma ferramenta útil para a otimização de um processo. Nela é possível verificar a melhor configuração para os níveis dentro do intervalo selecionado. Isso é possível devido à curvatura do modelo que é construído a partir de uma relação linear quadrática entre as variáveis de entrada e a resposta (MONTGOMERY, 2017). Assim, obtém-se um modelo matemático apropriado para descrever os fenômenos desejados a partir de um mínimo de experimentos possíveis (MONTGOMERY, 2017).

Para duas variáveis de entrada codificadas (x_1 e x_2), é acrescentado ao planejamento fatorial 2^2 um planejamento idêntico, porém girado 45° em relação à origem, o que resulta em uma distribuição octagonal (BARROS NETO, 2010), conforme apresentado na FIGURA 18. No planejamento experimental composto central tipo estrela leva-se em consideração triplicatas no ponto central para a

geração da estimativa dos erros experimentais (BARROS NETO, 2010; MONTGOMERY, 2017).

FIGURA 18 – PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAL TIPO ESTRELA PARA DUAS VARIÁVEIS CODIFICADAS x_1 e x_2 . (A) EXPERIMENTO FATORIAL 2^2 ; (B) EXPERIMENTO COMPOSTO CENTRAL TIPO ESTRELA



FONTE: O Autor (2021).

A TABELA 5 mostra a matriz codificada dos experimentos do planejamento composto central tipo estrela.

TABELA 5 – MATRIZ CODIFICADA DE PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL COMPOSTO CENTRAL TIPO ESTRELA

Ensaio	x_1	x_2
1	-1	-1
2	-1	+1
3	+1	-1
4	+1	+1
5	$-\sqrt{2}$	0
6	$+\sqrt{2}$	0
7	0	$-\sqrt{2}$
8	0	$+\sqrt{2}$
9	0	0
10	0	0
11	0	0

FONTE: O Autor (2020).

Aplicando o planejamento tipo estrela ao caso do reator eletroquímico de conversão de H_2S pretende-se avaliar como variáveis de entrada: o potencial

aplicado ao eletrodo de CVR (E) e a vazão de eletrólito (Q), implicando em 11 experimentos.

O potencial a ser aplicado no leito de CVR foi determinado a partir dos resultados obtidos nos experimentos de voltametria em comparação com os potenciais padrões observados no mecanismo de reações proposto (Eqs. 3-8). Assim, o potencial do ponto central a ser aplicado foi determinado em 0,3 V (vs. ECS). Os picos das curvas dos voltamogramas ficam em torno deste potencial, o que indica um potencial em que ocorrem as reações de interesse. O potencial mínimo eleito foi de 0 V (vs. ECS). Neste, observa-se o início das reações de oxidação de H_2S . O potencial máximo foi determinado em 0,6 V (vs. ECS) com o objetivo de avaliar o comportamento do reator em potenciais mais elevados. Assim, a faixa determinada permite avaliar o efeito dessa variável.

A escolha da vazão de eletrólito foi determinada a partir dos experimentos de DTR. O tempo médio de residência do reagente dentro do reator é um fator importante no rendimento da reação. Assim, a vazão mínima escolhida foi de $1 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ e, a vazão máxima de $4 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$. Nesta faixa é possível determinar se a menor vazão possui influência positiva devido ao fato de que um maior tempo de residência pode originar reações paralelas desejáveis, como é o caso de formação de enxofre elementar.

A TABELA 6 mostra a matriz deste planejamento com os valores das variáveis determinadas.

TABELA 6 – MATRIZ DE PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAL TIPO ESTRELA

Ensaio	E (V)	Q ($\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$)
1	0,088	1,44
2	0,088	3,56
3	0,512	1,44
4	0,512	3,56
5	0,000	2,50
6	0,600	2,50
7	0,300	1,00
8	0,300	4,00
9	0,300	2,50
10	0,300	2,50
11	0,300	2,50

FONTE: O Autor (2021).

A partir dos resultados de conversão, os efeitos principais e de interação das variáveis vazão e potencial podem ser calculados. Assim, de acordo com

Barros Neto (2010), os efeitos de vazão (EF_Q), potencial (EF_P) e o efeito de interação (EF_{QP}) podem ser escritos por

$$EF_Q = \frac{1}{2} \mathbf{x}_Q^t \mathbf{x}^{\text{mod}}, \quad (49)$$

$$EF_P = \frac{1}{2} \mathbf{x}_P^t \mathbf{x}^{\text{mod}}, \quad (50)$$

$$EF_{QP} = \frac{1}{2} \mathbf{x}_{QP}^t \mathbf{x}^{\text{mod}}, \quad (51)$$

sendo que $\mathbf{x}_Q$, $\mathbf{x}_P$ e $\mathbf{x}_{QP}$ são os vetores-coluna da matriz codificada (TABELA 5) relacionados à vazão de eletrólito, ao potencial aplicado e ao efeito de interação entre a vazão e o potencial.

Logo, o modelo experimental quadrático proposto, para duas variáveis, que representa a conversão de H_2S (x^{mod}), segundo Montgomery (2017) é dado por

$$x^{\text{mod}} = \beta_0 + \beta_1 Q + \beta_2 P + \beta_{11} Q^2 + \beta_{22} P^2 + \beta_{12} QP + \varphi_{\text{H}_2\text{S}}, \quad (52)$$

onde β_0 , β_1 , β_2 , β_{11} , β_{22} , β_{12} correspondem aos parâmetros do modelo que são estimados por uma regressão polinomial e, $\varphi_{\text{H}_2\text{S}}$ representa o erro experimental. A Equação (52) pode ser representada na forma matricial para o cálculo de todas as estimativas por

$$\mathbf{x}^{\text{mod}} = \mathbf{X}\boldsymbol{\beta} + \boldsymbol{\varphi}, \quad (53)$$

onde $\mathbf{x}^{\text{mod}}$ é o vetor coluna que representa as estimativas de conversão de H_2S , $\mathbf{X}$ representa a matriz completa e $\boldsymbol{\beta}$ o vetor coluna de parâmetros.

Os desvios ou erros experimentais são caracterizados pela diferença entre os valores experimentais e valores previstos pelo modelo (SCHWAAB e PINTO, 2011). Para conversão de H_2S é dado por

$$\varphi_{\text{H}_2\text{S}} = x^{\text{exp}} - x^{\text{mod}}. \quad (54)$$

O objetivo é minimizar a diferença quadrática dos erros pelo uso do método de ajuste dos mínimos quadrados, já aplicado anteriormente (Eq. (29)). Assim, segundo Barros Neto (2010) é possível minimizar os erros para conversão de H_2S e obter os parâmetros lineares do modelo por

$$\frac{\partial \Phi_{H_2S}^2}{\partial \beta_i} = \frac{\partial}{\partial \beta_i} \sum_{i=1}^{NE} (x_i^{exp} - x_i^{mod})^2 = 0, \quad (55)$$

Na forma matricial a Eq. (55) pode ser escrita como

$$\mathbf{M} \cdot \boldsymbol{\beta} = \mathbf{k}, \quad (56)$$

onde $\mathbf{M}$ é a matriz das variáveis independentes e $\mathbf{k}$ é a matriz cujos termos dependem das variáveis dependentes e independentes. O vetor $\boldsymbol{\beta}$ dos parâmetros pode então ser obtido por

$$\boldsymbol{\beta} = \mathbf{M}^{-1} \cdot \mathbf{k}. \quad (57)$$

Pode-se estimar os desvios dos parâmetros a partir da matriz de covariância paramétrica experimental ($\mathbf{COV}$) dada por

$$\mathbf{COV} = s_{exp}^2 \mathbf{M}^{-1}, \quad (58)$$

sendo s_{exp}^2 a variância experimental obtida pela triplicata do ponto central de ensaios aleatórios, porém iguais

$$s_{exp}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{NE} (x_i^{exp} - x_i^{mod})^2}{NE - NP}, \quad (59)$$

onde NE é o número de experimentos, e NP é o número de parâmetros do modelo. Assim, o desvio-padrão associado aos experimentos, ou seja, o erro padrão das respostas é dado pela raiz da variância experimental, dado por

$$s_{\text{exp}} = \sqrt{s_{\text{exp}}^2} . \quad (60)$$

Finalmente realiza-se a análise da variância, que tem como objetivo analisar os erros para avaliar a qualidade de ajuste do modelo. O modelo é considerado ruim caso haja resíduos consideráveis (BARROS NETO, 2010). A análise da variância é dada por

$$SQ_T = SQ_R + SQ_r, \quad (61)$$

onde SQ_T é a soma quadrática dos pontos experimentais em torno da média, SQ_R é a soma devido ao modelo de regressão e, SQ_r a soma quadrática devido aos resíduos. Assim

$$\sum_{i=1}^{NE} (x_i^{\text{exp}} - \bar{x}^{\text{exp}})^2 = \sum_{i=1}^{NE} (x_i^{\text{mod}} - \bar{x}^{\text{exp}})^2 + \sum_{i=1}^{NE} (x_i^{\text{exp}} - x_i^{\text{mod}})^2, \quad (62)$$

O melhor ajuste do modelo pode ser quantificado pela razão

$$R^2 = \frac{\sum SQ_R}{\sum SQ_T}. \quad (63)$$

sendo R o coeficiente de determinação do modelo, que pode variar entre 0 e 1. Quanto mais próximo de 1 estiver o coeficiente, melhor o ajuste do modelo.

4.3 Preparo e Execução dos Ensaios

Para executar os experimentos de oxidação no reator é necessário o preparo da solução sintética de sulfeto de hidrogênio.

4.3.1 Preparo da Solução Sinética de Sulfeto de Hidrogênio

Com o objetivo de simular condições de efluentes contaminados com H_2S , a solução sintética de sulfeto de hidrogênio dissolvido, ou seja, o eletrólito a ser

utilizado nos experimentos, foi composto de uma solução preparada a partir de sulfeto de sódio nonaidratado ($\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$) (Sigma Aldrich – 99 % pureza) e água destilada desoxigenada por injeção de nitrogênio (N_2) durante 30 minutos (ATEYA et al., 2005; DUTTA et al., 2009; MATTIUSI et al., 2015; NTAGIA et al., 2019; SUB SIM et al., 2019). Como eletrólito suporte da solução, conforme Brett (1996), foi utilizado NaCl a $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (Synth – 99 % pureza). A concentração da solução sintética a ser utilizada foi determinada em $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de S^{2-} , a $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

Segundo Lee (1997), sulfeto de hidrogênio pode ser obtido pela hidrólise de sulfetos de metais alcalinos, como o sulfeto de sódio (Eq.s (64) e (65)). Este pode ser utilizado em diversos trabalhos para obtenção de soluções sintéticas de sulfeto



e



Percheron et al., (1996), Dutta et al., (2008), Pikaar et al., (2012), Mattiusi et al., (2015) e Ntagia et al., (2019) utilizaram $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 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.

4.3.2 Limpeza do Leito Poroso de CVR

A execução da limpeza do leito de CVR era realizada após todo experimento definitivo previsto no planejamento. O objetivo era retirar e quantificar todo enxofre depositado. Além de averiguar se o procedimento realizado era eficiente.

Assim, o reator era esgotado para limpeza dos eletrodos. O efluente retirado da câmara anódica era armazenado em um recipiente de 5 L. Para realizar a limpeza do leito de CVR, uma bomba peristáltica (Milan – modelo 202) alimentava na câmara anódica água destilada pura durante 1 min a uma vazão de

$4 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$. Logo após a etapa de limpeza com água destilada, álcool etílico (Neon – 95% P.A.) (BARD e STRATMANN, 2007) era acrescentado manualmente na câmara anódica com o objetivo de solubilizar o enxofre depositado sobre a superfície do eletrodo. Logo após, a câmara anódica era esgotada e o efluente armazenado. A última etapa realizada era a lavagem do leito com água destilada, do mesmo modo anterior, utilizando a bomba peristáltica para alimentar a água destilada na câmara anódica durante 1 min e deste modo remover o enxofre residual. Todos os efluentes das etapas eram juntamente armazenados. Na sequência, o efluente total gerado na limpeza passava por uma filtragem à vácuo. Com a pesagem do sólido seco obtido foi possível quantificar o enxofre recuperado.

4.3.3 Realização dos Experimentos

4.3.3.1 DTR

Para entender o comportamento hidrodinâmico do reator eletroquímico deste projeto, o padrão de fluxo e as não idealidades do equipamento, foram realizados os ensaios de determinação de tempo de residência. Então foi empregada a metodologia de perturbação em pulso para obtenção das curvas de distribuição do tempo de residência. Depois de iniciado o bombeamento de água destilada, que ocorreu através da bomba Milan (modelo 202) para três vazões de alimentação de água destilada, de $3 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$, $4 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ e $5 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$, foi injetado manualmente um volume de 5 mL de uma solução de cloreto (Cl^-), na concentração de $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ($\rho = 997,05 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$; $\mu = 0,8903 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$), 2 cm antes da entrada do distribuidor. A duração da injeção foi de aproximadamente de 2 s.

Simultaneamente, em tempos pré-determinados para cada vazão, foram coletadas amostras na saída do reator. As amostras foram analisadas por cromatografia iônica. Assim, foram obtidas as curvas de concentração de Cl^- em função do tempo. Todos os testes foram realizados em triplicata.

Um experimento visual foi realizado para analisar a recirculação de fluido na câmara anódica, anormalidades do fluxo, e a influência do distribuidor de fluxo na entrada. Um corante magenta foi injetado na entrada do reator operando a vazão de $4 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$. O preenchimento de CVR foi removido com a finalidade principal de comparar a diferença entre tempos médios de residência com e sem o recheio afim de verificar o estabelecimento do fluxo na área de reação. O mesmo procedimento de entrada em pulso foi empregado, com a injeção manual de corante na entrada do distribuidor.

4.3.3.2 Voltametria de Varredura Linear

Para determinar qual a faixa de potencial a ser utilizada nos experimentos de converção de H_2S no reator, foram realizados testes de voltametria de varredura linear anódica nas concentrações de S^{2-} de $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ e $3000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Essas concentrações representam desde efluentes provenientes de tratamento de esgoto (PIKAAR, 2011) a efluentes industriais de processos petroquímicos (BERNÉ e CORDONNIER, 1995; MATTIUSI et al, 2015).

O objetivo foi observar as alterações de picos nos voltamogramas. Antes de cada experimento, uma amostra foi coletada para confirmar a concentração de S^{2-} no reagente. Seguindo o mesmo procedimento utilizado por Mattiusi (2012), a solução sintética foi preparada e então transferida para a célula eletroquímica. Toda a transferência de solução foi realizada por diferença de pressão positiva de N_2 .

Para cada concentração utilizou-se três velocidades de varredura: $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ e $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ e, para cada velocidade, três rotações distintas do eletrodo de trabalho: sem rotação, 50 rpm e 100 rpm. A varredura anódica foi realizada, entre os potenciais $-0,5 \text{ V}$ e $1,0 \text{ V}$, por meio do galvanostato/potenciostato Gamry (ZRA Reference 600) acoplado a um computador para registro dos voltamogramas.

4.3.3.3 Experimentos no Reator com Eletrólise

De acordo com o planejamento experimental tipo estrela foram realizados 11 experimentos de conversão de H_2S . Um experimento adicional foi realizado para validar o modelo experimental proposto.

Depois de preparada a solução sintética, esta foi circulada constantemente até a câmara anódica do reator através da bomba peristáltica (Milan - modelo 202) em cada vazão estabelecida no planejamento. Ao mesmo tempo, o bombeio constante da solução de NaOH $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ocorreu através da bomba peristáltica Milan (modelo 206) até a câmara catódica. Após os eletrólitos preencherem todo o volume interno do reator, a fonte (Agilent - modelo E3645A) foi ligada e deu-se início ao controle do potencial aplicado ao leito pela leitura no visor do multímetro portátil. O potencial da fonte foi regulado até que o potencial aplicado ao leito ficasse constante. Dados de corrente elétrica e potencial na fonte foram registrados ao longo de todo experimento.

Um volume de amostra de 10 mL era coletado de 10 em 10 minutos durante toda a operação contínua do reator. Imediatamente após a retirada da amostra o pH era medido utilizando o pHmetro da Hanna (modelo HI1083). Em seguida, a análise química e quantificações eram realizadas.

Com o objetivo de avaliar a influência, na hidrodinâmica do reator, do potencial aplicado ao leito, a formação de enxofre elementar, e a evolução de oxigênio no alimentador de corrente, foi realizado um experimento de DTR com o reator operando a vazão de $4 \text{ L}^{-1}\cdot\text{h}$ e potencial de 0,6 V. Durante o experimento reacional, após 15 minutos de operação, seguindo as mesmas etapas dos experimentos de DTR sem reação, foi injetado manualmente um volume de 5 mL de uma solução de cloreto (Cl^-), na concentração de $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Imediatamente após a injeção foram coletadas amostras, em tempos pré-determinados e então realizada a análise por cromatografia iônica. Ao longo do experimento foi realizado o controle do potencial aplicado ao leito pela leitura no visor do multímetro portátil e monitorada a corrente elétrica.

4.4 Análise Química e Quantificação

Durante os ensaios de DTR foram coletadas amostras de eletrólito, em intervalos de tempo pré-determinados, para obter os perfis de concentração de íon cloreto (Cl^-) ao longo do reator. O mesmo procedimento foi utilizado para obtenção dos perfis de concentração dos íons sulfato, tiosulfato, polisulfetos e enxofre elementar nos testes voltametria e de conversão de H_2S ao longo do reator.

A quantificação dos íons foi realizada pelo método analítico de cromatografia iônica (Metrohm – modelo: 882 Compact IC), empregando como eluente a solução contendo: carbonato de sódio (Na_2CO_3) a $3,2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (Synth – pureza: $\geq 98 \%$) e bicarbonato de sódio (NaHCO_3) a $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (Synth – pureza: $\geq 99 \%$). No sistema de supressão da coluna (Metrohm Suppressor Module – MSM), emprega-se uma solução de $50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de ácido sulfúrico (H_2SO_4) (Synth – pureza: $\geq 99 \%$) (VAIOPOULOU et al., 2016; NTAGIA et al., 2020).

Afim de determinar a concentração de SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, S^0 e polisulfetos no efluente do reator, amostras foram coletadas em intervalos de tempos pré-definidos. Uma alíquota de 1 mL de cada amostra coletada era diluída em água destilada na proporção de 1/50 e, imediatamente após a coleta, para evitar a oxidação do sulfeto não reagido em SO_4^{2-} , era realizada a quantificação dos íons.

Segundo Percheron et al., (1996); Dutta et al., (2009); Ntagia et al., (2019), a quantificação do sulfeto (S^{2-}) não reagido deve ser realizada por oxidação com peróxido de hidrogênio (H_2O_2) a SO_4^{2-} segundo a reação,



Assim, numa alíquota de 8 mL de cada amostra coletada na saída do reator foi adicionado 0,4 mL de NaOH ($6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) (Synth – pureza: 98 %) para estabilização ($\text{pH} > 12$) e 2 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) (Synth – pureza: 35%) para oxidação do sulfeto. Após 10 min, uma alíquota de 1 mL desta mistura foi diluída em água destilada na proporção de 1/100, e então realizada a

quantificação de SO_4^{2-} por cromatografia iônica. A diferença de SO_4^{2-} após oxidação com H_2O_2 e antes da oxidação foi considerada como um somatório de polisulfetos, enxofre elementar e S^{2-} (DUTTA et al., 2009; VAIPOULO et al., 2016; NTAGIA et al., 2019).

Em todos os experimentos realizados (de voltametria e de oxidação eletroquímica no reator) uma amostra inicial da solução sintética de H_2S era coletada do recipiente que continha a solução a fim de certificar a concentração inicial de $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de sulfeto a ser oxidada.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo é apresentada a análise e interpretação dos dados dividida em três etapas: a primeira referente à análise da hidrodinâmica do reator pela determinação do tempo de residência, a segunda trata das voltametrias de varredura linear obtidas para determinar a faixa de potencial a ser aplicado no reator e, a terceira etapa consiste nos testes de conversão de H_2S realizados no reator eletroquímico de acordo com o planejamento experimental tipo estrela.

5.1 DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE RESIDÊNCIA DO REATOR

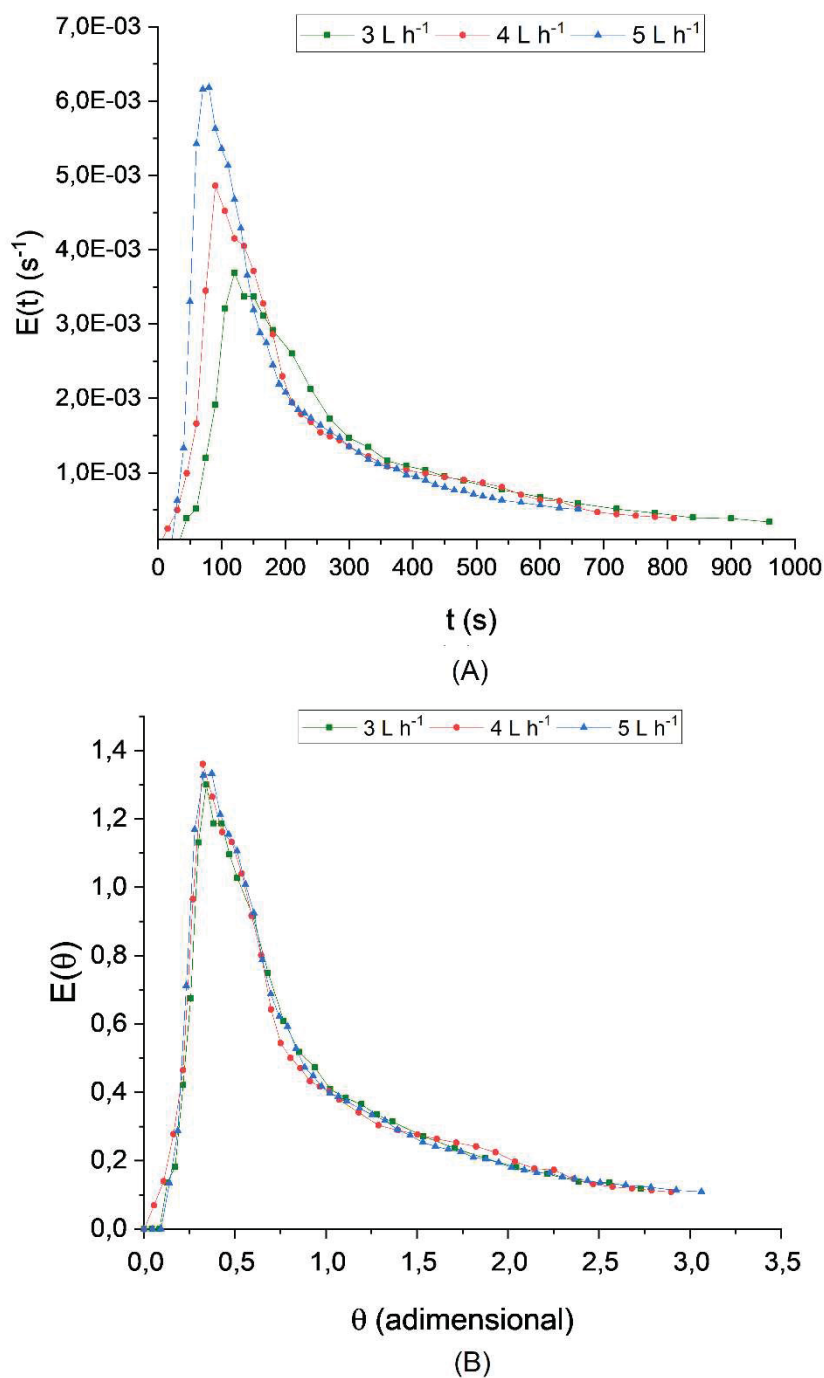
5.1.1 Curvas Experimentais

A FIGURA 19 mostra as curvas experimentais $E(t)$ em função do tempo para as três vazões de entrada no reator avaliadas. O tempo de residência médio, t_m , foi calculado pela Eq. (47), a partir dos dados experimentais, sendo único para cada vazão. Foi observado na FIGURA 19(A) que as curvas são diferentes para cada vazão, em relação à magnitude dos picos e aos tempos em que eles ocorrem. Este comportamento está de acordo com o esperado, pois quanto maior a vazão volumétrica na entrada mais rápido a massa de traçador sai do reator.

As curvas demonstradas na FIGURA 19(B) dos dados experimentais de DTR foram normalizadas, de acordo com a Eq. (45). Como definido na Eq. (13), o parâmetro θ torna a função adimensional, assim $E(\theta) = t_m \cdot E(t)$. A integração é implementada através de uma integração numérica trapezoidal usando os dados experimentais.

O diâmetro hidráulico ($d_h = 2 \cdot w \cdot e / (w + e)$) e a área da seção transversal ($A_{cs} = w \cdot e$) da câmara anódica foram calculados, para obtenção do número de Reynolds ($Re = \rho \cdot v_e \cdot d_h / \mu$), e confirmação do regime de escoamento laminar. Sendo os valores obtidos de $d_h = 2,46 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ e $A_{ct} = 10,54 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2$.

FIGURA 19 – CURVAS EXPERIMENTAIS DE DTR PARA PERFIL DE VELOCIDADE LAMINAR PARA AS TRÊS VAZÕES AVALIADAS. (A) NÃO NORMALIZADA, (B) VALORES NORMALIZADOS



FONTE: O Autor (2021).

A TABELA 7 apresenta os resultados dos tempos teóricos e experimentais obtidos pelo método dos momentos.

TABELA 7 – RESULTADOS DOS TEMPOS TEÓRICOS E EXPERIMENTAIS OBTIDOS PELO MÉTODO DOS MOMENTOS

Vazão (L h ⁻¹)	u (m·s ⁻¹)	Re	τ (s)	σ (s)	t _m (s)	D _L (m ² ·s ⁻¹)	Pe Eq. (28)
3	8·10 ⁻⁴	22	349	242	(35 ± 2) · 10	4·10 ⁻⁵	2,8
4	10·10 ⁻⁴	29	232	201	(28 ± 1) · 10	7·10 ⁻⁵	2,4
5	13·10 ⁻⁴	36	174	161	(22 ± 1) · 10	10·10 ⁻⁵	2,0

FONTE: O Autor (2021).

Nos dados experimentais de DTR expostos na FIGURA 19(B), o pico de maior magnitude encontra-se mais à esquerda do tempo adimensional $\theta = 1$. Este valor representa o tempo espacial nominal em casos de reatores ideais. O surgimento do traçador antes desse valor indica que o equipamento possui regiões de estagnação ou de volume morto. Essa antecipação do pico, somada à cauda longa proeminente são respostas típicas de baixas vazões, ou seja, essas não idealidades estão presentes em reatores que operam em regime laminar ($0 < Re < 120$) (LEVENSPIEL, 2012). A zona morta representa um volume do reator ocupado por um fluido estagnado (já reagido), logo o reagente alimentado sofre by-pass no interior do reator, portanto não reage. A zona de fluido estagnado, representada pela cauda nas curvas experimentais, pode ser atribuída a um fluxo mais lento próximo ao alimentador de corrente (ânodo). Também, a estagnação pode ocorrer no espaço entre a membrana de troca iônica e o recheio. O fluido pode ficar restrito neste local, devido a alguma deformação que a membrana possa apresentar em sua forma após entrar em contato com o fluido reacional. Segundo Cervantes-Alcalá and Miranda-Hernández (2018), a curva assimétrica indica a não uniformidade na distribuição do fluxo, com diferença considerável de velocidade entre elementos de fluido. Assim, o aumento da vazão é um fator importante para homogeneizar o fluxo dentro do leito fixo do reator.

O by-pass, ou desvio, também pode ser observado de acordo com os dados de tempo espacial nominal (ideal), τ , e tempo médio, t_m, apresentados na TABELA 7. O t_m para casos de desvio é superior quando comparado ao tempo espacial nominal de operação perfeita.

Outra consequência da diferença entre t_m e τ é a sobreposição das curvas (COLLI e BISANG 2011). De acordo com Fogler (2018), esta sobreposição também ocorre devido à normalização das curvas E(t) para E(θ). Assim, as curvas

$E(\theta)$ mostradas na FIGURA 19(B) são as curvas características do escoamento deste reator em particular. Essas curvas sobrepostas também indicam que o tempo de injeção do traçador fica muito próximo de um estímulo em pulso ideal. De acordo com Colli and Bisang (2015), quanto mais sobrepostas as curvas estão melhor é a qualidade da injeção do traçador, resultando em um mínimo de distúrbio na distribuição do tempo de residência.

5.1.2 Modelo de Dispersão Axial (MDA)

Para avaliar o modelo de dispersão axial, foram calculados os valores de Pe , obtidos a partir do ajuste paramétrico das curvas do modelo da Eq (32). O Pe calculado a partir do método dos momentos foi utilizado como estimativa inicial para obter as curvas $E(\theta)$. Os melhores resultados para o número de Peclet que minimizam a Eq. (29) foram obtidos. A TABELA 8 apresenta os valores dos parâmetros (t_m e Pe) obtidos pelo ajuste das curvas experimentais de DTR com três condições de contorno para as vazões avaliadas e, o D_L obtido para o MDA. O desvio, utilizado para monitorar o valor teórico em relação ao valor experimental, também foi calculado.

TABELA 8 – PARÂMETROS OTIMIZADOS PARA O MDA NAS TRÊS CONDIÇÕES DE CONTOURNO INVESTIGADAS

Vazão (L h ⁻¹)		Sistema aberto/aberto Eq. (24)			
	t_m (s)	τ (s)	Pe	D_L (m ² ·s ⁻¹)	Desvio
3	167	349	11,4 ± 0,9	1,0·10 ⁻⁵	0,09
4	137	233	11 ± 1	1,5·10 ⁻⁵	0,10
5	109	174	10 ± 1	2,1·10 ⁻⁵	0,11
Vazão (L h ⁻¹)		Sistema fechado/aberto Eq. (25)			
	t_m (s)	τ (s)	Pe	D_L (m ² ·s ⁻¹)	Desvio
3	389	349	2,5 ± 0,2	4,6·10 ⁻⁵	0,02
4	311	233	2,3 ± 0,3	7,1·10 ⁻⁵	0,02
5	250	174	2,0 ± 0,3	10,1·10 ⁻⁵	0,02
Vazão (L h ⁻¹)		Sistema fechado com dispersão/fechado Eq. (26)			
	t_m (s)	τ (s)	Pe	D_L (m ² ·s ⁻¹)	Desvio
3	395	349	2,5 ± 0,4	4,9·10 ⁻⁵	0,05
4	310	233	2,2 ± 0,4	7,3·10 ⁻⁵	0,05
5	215	174	2,0 ± 0,5	10,3·10 ⁻⁵	0,05

FONTE: O Autor (2021).

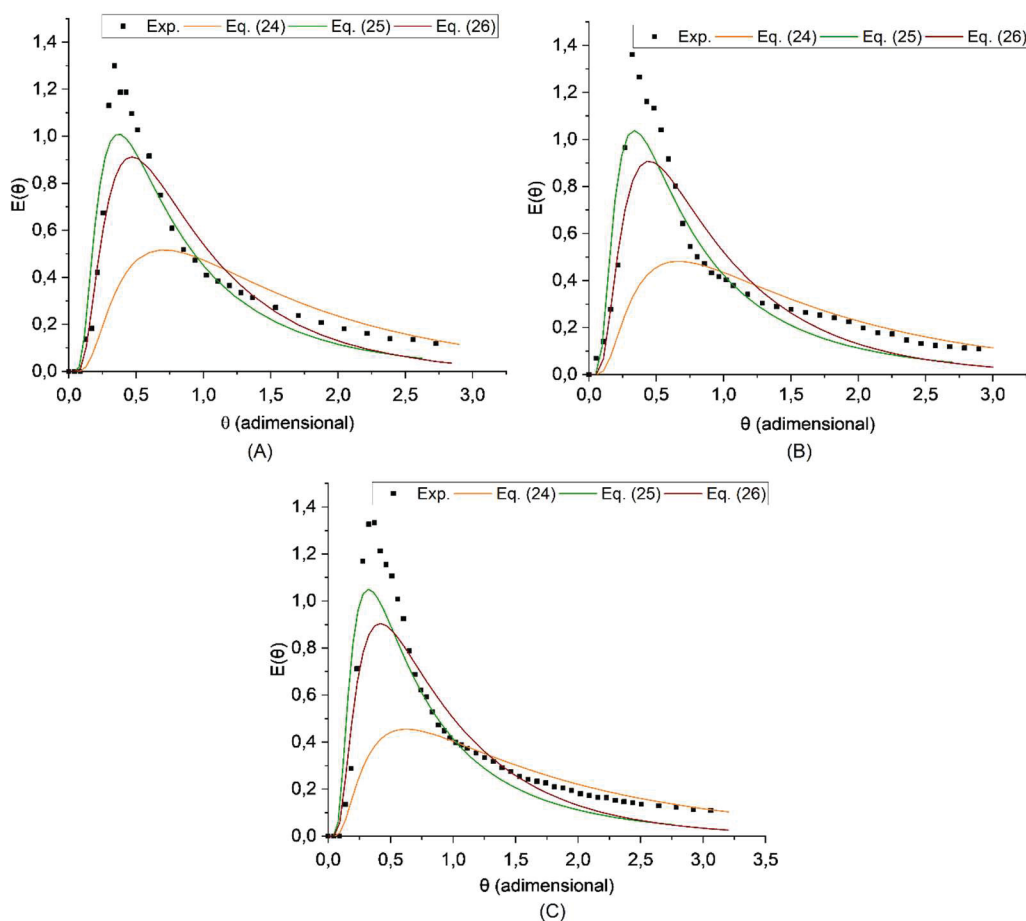
Os resultados apresentados na TABELA 8 indicam que, com o aumento da vazão, há diminuição do tempo de residência médio em relação ao tempo

espacial nominal (τ). Esta tendência é esperada em reatores ideais de fluxo pistonado, onde o aumento da vazão tende a aproximar o tempo de residência médio ao tempo nominal ideal. (LEVENSPIEL, 2012). Segundo Trinidad e Walsh (1996), com o aumento do fluxo, a velocidade do eletrólito torna-se rápida o suficiente para transportar o reagente com menor grau de dispersão.

Pelos dados demonstrados na TABELA 8, a redução do valor do número de Peclet com o aumento da vazão indica retromisturas em regiões do reator. Assim, o escoamento torna-se mais misturado, ou seja, há aumento da dispersão. (FOGLER, 2018).

A FIGURA 20 mostra a comparação das curvas $E(\theta)$ teóricas em relação à experimental a partir do ajuste quadrático da Eq. (29) com as equações do modelo de dispersão axial, para todas as vazões estudadas.

FIGURA 20 – COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS EXPERIMENTAIS E OS VALORES OBTIDOS COM OS DIFERENTES MODELOS DE DISPERSÃO, NA VAZÃO EXPERIMENTAL DE (A) $3 \text{ L} \cdot \text{H}^{-1}$, (B) $4 \text{ L} \cdot \text{H}^{-1}$, (C) $5 \text{ L} \cdot \text{H}^{-1}$



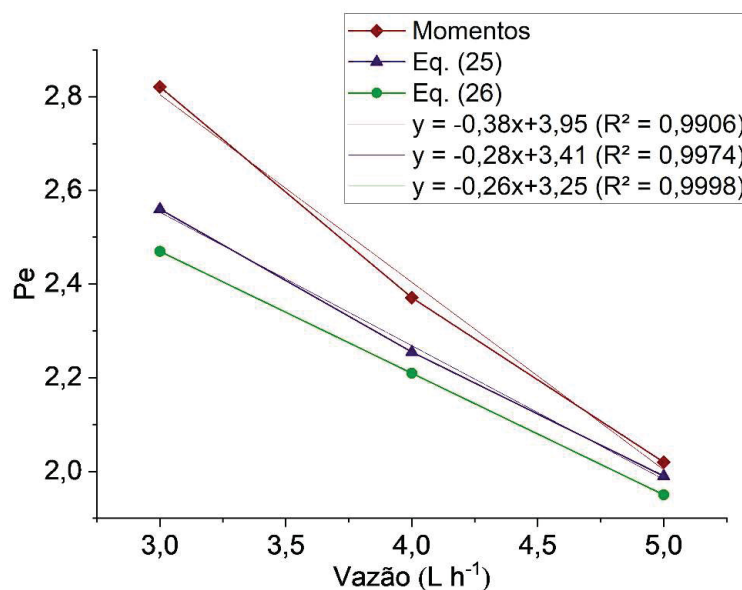
FONTE: O Autor (2021).

A partir da FIGURA 20 pode-se observar que a Eq. (25) corresponde ao modelo que melhor representa os dados experimentais do MDA, para todas as vazões, e os ajustes para o tempo de residência. Este comportamento também pode ser comprovado pelos menores valores obtidos no cálculo dos desvios (2,6 %) (TABELA 8). A Eq. (25) corresponde à solução da Eq. (11) a partir das condições de contorno para sistema fechado-aberto. Assim, pode-se considerar que o comportamento do fluxo do reator não apresenta dispersão axial da concentração à montante da entrada do reator. Na saída, pode ser considerado sistema aberto, pois ocorre dispersão à jusante da seção de reação. O fato da Eq. (25) apresentar melhores resultados é esperado, pois o reator apresenta um distribuidor de fluxo na entrada, ou seja, um sistema fechado. Na saída da zona de reação não existe um sistema de distribuição, o que pode ser considerado, segundo Levenspiel (2012), um sistema aberto. Os resultados das Eq. (24) e Eq. (26), mostrados na TABELA 8, em comparação aos da Eq. (25) apresentaram maiores desvios dos dados experimentais (entre 5 % e 11 %).

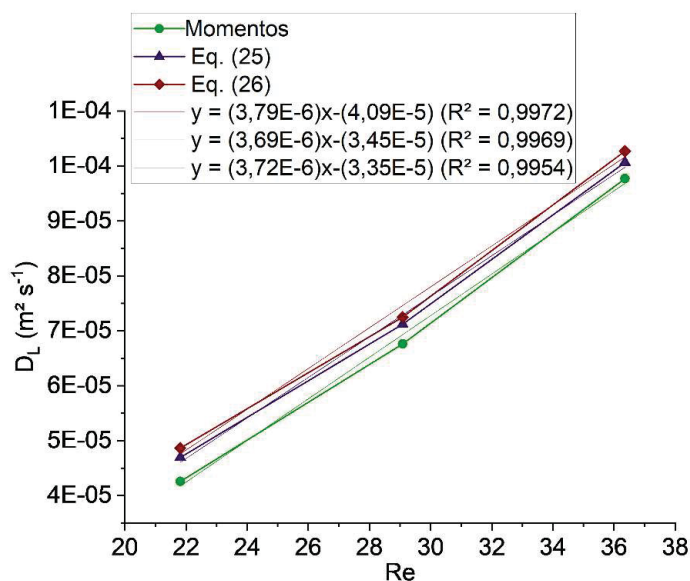
Para todas as condições de contorno, o MDA não representa a cauda estendida dos resultados experimentais. Este comportamento pode ser associado ao efeito de mistura presente na zona de reação (experimento de visualização apresentado na seção 4.1.4). Segundo Rivera et al. (2010), em baixos números de Reynolds a cauda proeminente está relacionada também à estagnação do traçador em certas áreas da zona de reação. Esta estagnação indica que uma porção dos elementos fluidos alcançam mais rapidamente a zona de saída devido à existência de um canal próximo à parede e à membrana separadora das câmaras, diminuindo a resistência ao fluxo de fluido. Outro fator é o efeito das bordas onde a interação entre os elementos de fluido não são suficientes (RIVERA et al., 2010). O pico de concentração máxima afastado do valor médio, como visto na FIGURA 19, também demonstra o desvio de fluxo em relação ao comportamento ideal. Esse fenômeno de desvio pode ter um efeito negativo no rendimento dos reatores de conversão de H_2S . No caso de reatores recheados com eletrodos à base de carbono, pode facilitar a reação de formação de enxofre elementar (DUTTA et al., 2010; SERGIENKO et al., 2020)

A FIGURA 21(A) apresenta o comportamento dos números de Peclet calculado pelas equações Eqs. (25) e (26), por meio do modelo de dispersão, e pela Eq. (28) pelo método dos momentos. Com isso, pode-se verificar que o número de Peclet diminui proporcionalmente com o aumento da vazão. Esta tendência indica que a extensão da dispersão diminui. (LEVENSPIEL, 2012).

FIGURA 21 – (A) NÚMERO DE PECLÉT EM FUNÇÃO DA VELOCIDADE DE FLUXO LINEAR, (B) COEFICIENTE DE DISPERSÃO EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE REYNOLDS, AMBOS OBTIDOS PELO MÉTODO DOS MOMENTOS DE ALTO GRAU DE DISPERSÃO E PELAS EQUAÇÕES DO MODELO DE DISPERSÃO



(A)



(B)

FONTE: O Autor (2021).

A FIGURA 21(B) demonstra o aumento linear do coeficiente de difusão com o acréscimo do número de Reynolds, com valores de coeficiente de determinação (R^2) muito próximos de 1. Os valores de D_L obtidos confirmam que as equações Eq. (25) para vaso fechado-aberto e Eq. (26) para vaso fechado-fechado, propostas por Levenspiel (2012) e Fogler (2018) descrevem o padrão do fluxo para regime laminar. O presente trabalho mostra que o Pe , para esta configuração, não é alto o suficiente, porém, justifica a escolha do modelo do reator como um reator de fluxo em pistão com um certo grau de dispersão (BENGOA et al., 2000).

Com o aumento do valor de D_L , devido ao aumento na turbulência do sistema, há maior taxa de transferência de massa (COEURET, 1992; GOODRIDGE e SCOTT, 1995). Em reatores eletroquímicos de leito poroso, esse aumento da taxa de transferência de massa favorece a taxa de conversão dos íons presentes no eletrólito (COEURET, 1992; MATTIUSI et al., 2015). Segundo Trinidad e Walsh (1996), o leito de CVR também torna a distribuição de corrente uniforme, aumentando a taxa de conversão do reator.

5.1.3 DTR com Eletrólise

Para avaliar a influência da eletrólise na hidrodinâmica do reator foi realizado um experimento de DTR com o reator operando a vazão de $4 \text{ L}^{-1} \cdot \text{h}$ e potencial de $0,6 \text{ V}$ (vs. ECS). Nestas condições, foi observado nos experimentos de conversão de sulfeto no reator (seção 5.3), maior formação de enxofre no leito e grande evolução de hidrogênio no cátodo e oxigênio no ânodo.

Poucos estudos apresentam resultados da influência da eletrólise na determinação do tempo de residência em reatores de leito poroso (COLLI e BISANG, 2017; COLLI e BISANG, 2019; MENAN et al., 2019; MONTEIL et al., 2021). Modelos clássicos como o MDA não esclarecem o fluxo de recirculação dentro do reator devido à evolução de oxigênio em torno do eletrodo poroso. Assim, com o experimento de DTR com eletrólise foi possível avaliar a influência das reações de conversão de sulfeto em enxofre elementar, tal como a

interferência da evolução de O_2 no alimentador de corrente e consequente difusão para o leito poroso, no comportamento do fluxo do reator.

A FIGURA 22 mostra a evolução de gases nos eletrodos devido à eletrólise da água, facilitada pelo material utilizado no alimentador de corrente do ânodo poroso de CVR. O material consiste em uma placa de titânio recoberto com óxidos de rutênio e iridium (Ti/Ru-Ir) (DSA[®] -*Dimensionally stable anodes*). Estes eletrodos dimensionalmente estáveis reduzem o sobrepotencial de geração de oxigênio (DUTTA et al., 2010; PIKAAR et al., 2011; NTAGIA et al., 2020). Este material tem sido amplamente utilizado como ânodo devido ao baixo sobrepotencial para reação de oxidação de oxigênio, que é um processo paralelo no reator eletroquímico (OLIVI et al., 2000; SZPYRKOWICZ et al., 2005). 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 (PIKAAR et al., 2015).

Além do leito de CVR tornar a distribuição de corrente uniforme aumentando a taxa de conversão do reator (TRINIDAD e WALSH, 1996), segundo Colli et al. (2009), a presença de uma fase gasosa também torna a distribuição de corrente mais uniforme, sendo um dos benefícios da dupla fase no fluxo no eletrólito. Segundo Scott (2018), a liberação de gás aumenta a disponibilidade de sítios ativos no eletrodo melhorando o transporte de massa.

FIGURA 22 – EVOLUÇÃO DE GASES NOS ELETRODOS – HIDROGÊNIO NO CÁTODO (ESQUERDA) E OXIGÊNIO DIFUNDIDO NO ÂNODO POROSO (DIREITA) (LOCAL: TOPO DO REATOR)



FONTE: O Autor (2021).

A TABELA 9 apresenta os resultados dos tempos de residência teórico e experimental obtidos. O tempo de residência médio, t_m , foi calculado pela Eq.(47), a partir dos dados experimentais. Para avaliar o modelo de dispersão axial, foram calculados os valores de Pe (da mesma forma calculada para o MDA sem eletrólise) obtidos a partir do ajuste paramétrico das curvas do modelo da Eq (32). O Pe calculado a partir do método dos momentos foi utilizado como estimativa inicial para obter as curvas $E(\theta)$. A TABELA 9 também apresenta os valores dos parâmetros (t_m e Pe) obtidos pelo ajuste das curvas experimentais de DTR em duas condições de contorno e, o D_L obtido para o MDA.

TABELA 9 – RESULTADOS OBTIDOS PELO MÉTODO DOS MOMENTOS E PARÂMETROS OTIMIZADOS PARA O MDA NAS DUAS CONDIÇÕES DE CONTOURNO INVESTIGADAS

Método	u ($m \cdot s^{-1}$)	Re	τ (s)	t_m (s)	D_L ($m^2 \cdot s^{-1}$)	Pe Eq. (28)	Desvio
Momentos	$10,5 \cdot 10^{-4}$	29	233	237 ± 3	$2,0 \cdot 10^{-7}$	13,65	x
MDA – Eq. (25) fechado/aberto	-	-	-	233 ± 4	$2,9 \cdot 10^{-7}$	$9,5 \pm 0,7$	0,07
MDA – Eq. (26) fechado com dispersão/fechado	-	-	-	215 ± 4	$3,4 \cdot 10^{-7}$	$8,0 \pm 0,9$	0,17

FONTE: O Autor (2021).

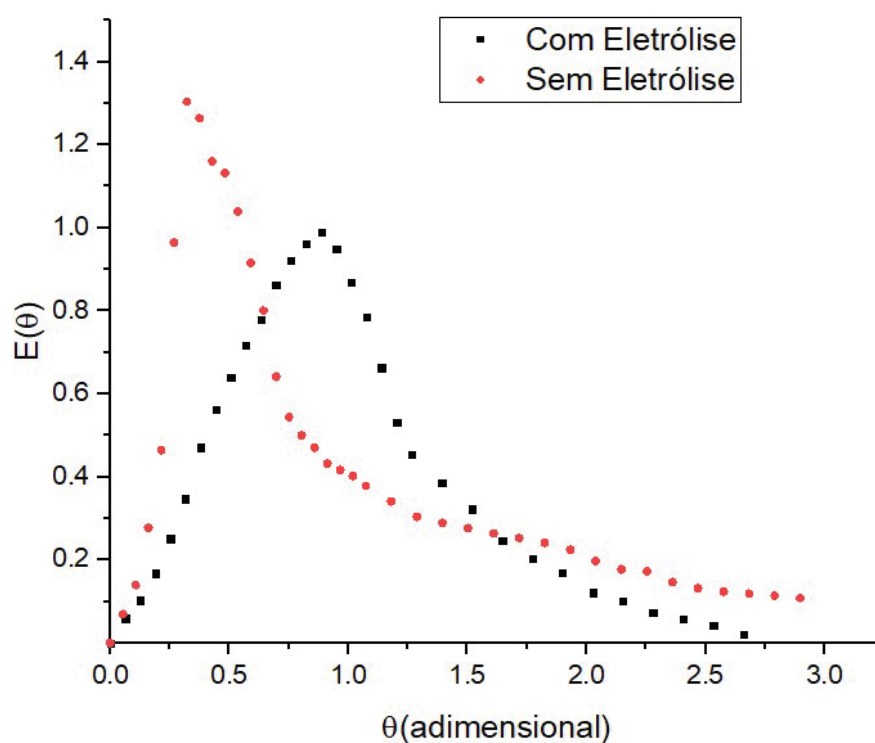
A partir dos dados apresentados na TABELA 9 foi possível observar que houve melhora no tempo médio de residência do reator o qual ficou mais próximo do tempo de residência de um reator de fluxo pistonado ideal. Também foi comprovada a redução do D_L demonstrando que a dispersão ao longo do leito diminuiu, melhorando o comportamento do fluxo (LEVENSPIEL, 2012).

O mecanismo de difusão de íons ou gases em um solvente líquido é complexa e o fator que afeta a estimativa do coeficiente de difusão é interação entre a estrutura molecular do soluto e do solvente (BYRD et al., 2004). Assim, o valor de D_L obtido do experimento de DTR com eletrólise engloba a influência de diversos fatores, entre eles a presença de oxigênio no meio, a formação de enxofre elementar (que afeta a porosidade do leito), e a presença de outras espécies eletroativas existentes no mecanismo de reação proposto de conversão de sulfeto, entre elas HS^- , $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} e SO_4^{2-} . Até mesmo a carga iônica pode afetar a velocidade de interação entre as espécies iônicas, diminuindo a velocidade de deslocamento destas no eletrólito (BYRD et al., 2004). Portanto, a

diminuição do D_L foi vista como uma influência geral dos fatores citados acima. Não é possível afirmar qual deles possui maior influência na dispersão axial do reator.

A FIGURA 23 mostra a curva experimental normalizada $E(\theta)$ por θ , para os experimentos sem eletrólise e com eletrólise na vazão de $4 \text{ L}^{-1} \cdot \text{h}$.

FIGURA 23 – CURVAS EXPERIMENTAIS DE DTR PARA PERFIL DE VELOCIDADE LAMINAR NA VAZÃO DE $4 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ COM ELETRÓLISE E SEM ELETRÓLISE - VALORES NORMALIZADOS

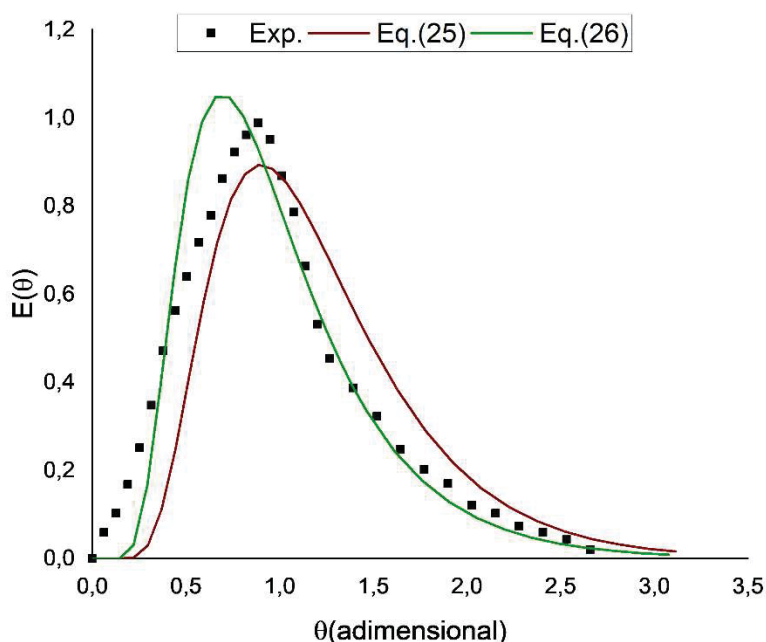


FONTE: O Autor (2021).

Foi observada a melhoria das não idealidades nos dados experimentais de DTR expostos na FIGURA 23. O pico encontra-se mais próximo do tempo adimensional $\theta = 1$ comparado aos experimentos sem eletrólise.

A FIGURA 24 mostra a comparação das curvas $E(\theta)$ teóricas em relação à experimental a partir do ajuste quadrático da Eq. (29) com as equações do modelo de dispersão axial para duas condições de contorno.

FIGURA 24 – COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS EXPERIMENTAIS E OS VALORES OBTIDOS COM O MODELO DE DISPERSÃO PARA CONDIÇÕES DE CONTORNO Eq. (25) E Eq. (26)



FONTE: O Autor (2021).

A partir da FIGURA 24 pode-se observar que a Eq. (25) corresponde ao modelo que melhor representa os dados experimentais do MDA e o ajustes para o tempo de residência. Assim como ocorreu com os experimentos sem eletrólise, a Eq. (25) apresentou menor desvio (7,4 %) (TABELA 9). A Eq. (25) corresponde à solução da Eq. (11) a partir das condições de contorno para sistema fechado-aberto. O fato da Eq. (25) apresentar melhores resultados é esperado, pois o reator apresenta um distribuidor de fluxo na entrada, ou seja, um sistema fechado. Na saída da zona de reação não existe um sistema de distribuição, o que pode ser considerado, segundo Levenspiel (2012), um sistema aberto.

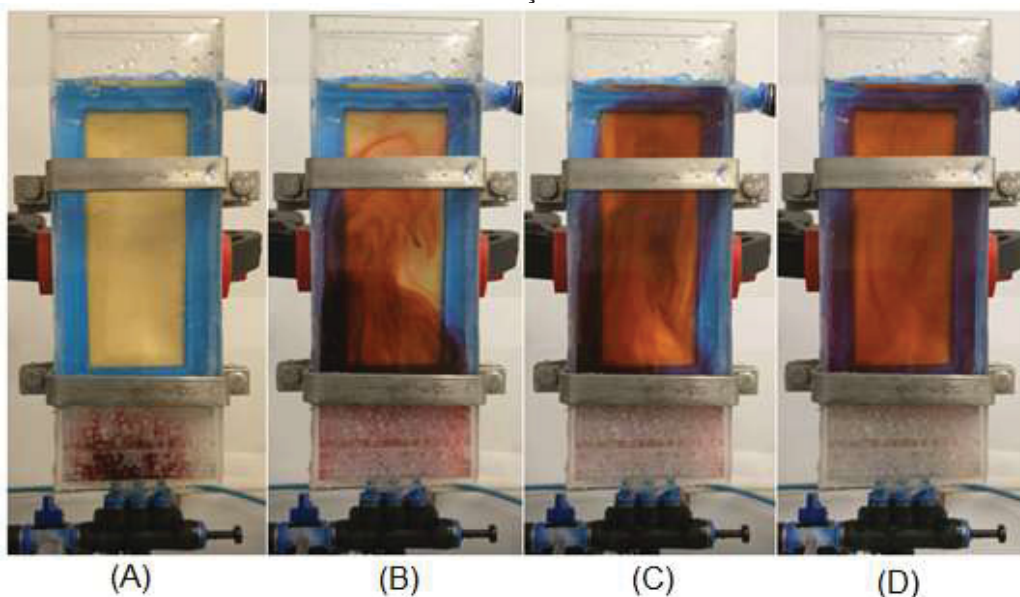
No caso de operação do reator com eletrólise, o MDA representa a cauda estendida do modelo experimental. O pico de concentração máxima aproximou-se do valor médio, como visto na FIGURA 23, demonstrando melhoria no desvio de fluxo em relação ao comportamento ideal.

5.1.4 Visualização do Fluxo

A FIGURA 25 apresenta quatro etapas subsequentes do corante ao longo do reator. Observou-se que o comportamento desvia ao modelo plug-flow, pois apresenta zonas de mistura próximas à entrada e saída do reator, com efeito de parede, devido à geometria do equipamento. Mesmo com a utilização de distribuidores de fluxo na entrada do equipamento, o fluxo não é o ideal, principalmente por se tratar de uma operação de baixa vazão.

Nos estudos de Bengoa et al. (2012) foi observado um comportamento semelhante ao do reator de leito poroso em análise no presente trabalho. Ao longo da área de reação a velocidade à direita aumenta em comparação com o lado esquerdo. Este fato ocorre devido à assimetria do distribuidor de fluxo. Também foi observado que antes que o traçador alcance a saída do sistema, o comportamento de recirculação do fluido e dispersão do corante induzem a zonas de mistura.

FIGURA 25 – EXPERIMENTO DE CORANTE COMO TRAÇADOR PARA VISUALIZAÇÃO DO COMPORTAMENTO DO ESCOAMENTO SEM RECHEIO COM VAZÃO DE $4 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$. (A) 10 SEG APÓS INJEÇÃO, (B) 1 MIN APÓS INJEÇÃO, (C) 2 MIN APÓS INJEÇÃO, (D) 4 MIN APÓS INJEÇÃO



FONTE: O Autor (2021).

No experimento visual, conduzido a vazão de $4 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$, o tempo médio de residência (t_m), sem eletrólise, foi estimado em cerca de 9 minutos. O tempo

médio de residência estimado com o leito poroso foi de 4,7 minutos (TABELA 7). Assim, é possível afirmar que o leito poroso atua como promotor de turbulência, aumentando a velocidade média de superfície do fluido ao longo da zona de reação, como mostrado por Coeuret (1992) e Goodridge and Scott (1995), desempenhando um papel importante no comportamento hidrodinâmico do sistema.

5.1.5 Aperfeiçoamento da Geometria

Testes iniciais de DTR utilizando a geometria original desenvolvida por Mattiusi et al. (2015) foram realizados com o objetivo de entender o comportamento do fluxo no reator eletroquímico e, caso necessário, aperfeiçoar a geometria do equipamento. A partir dos resultados obtidos concluiu-se que a geometria poderia ser aprimorada.

Os ajustes realizados na geometria foram: o aumento da área de contato entre as câmaras, a melhoria na distribuição de fluxo na base do equipamento, a mudança de acessórios internos não necessários, a inserção de CVR ao leito poroso, e a realocação do ponto de saída de eletrólito para mais próximo ao fim do leito. Também, a membrana catiônica utilizada no estudo de Mattiusi et al. (2015), da DuPont® (modelo Nafion® PFSA) foi substituída pela membrana da Membrane International Inc. (modelo CMI-7000), devido ao alto custo da primeira.

Segundo Ho et al. (2017) a Nafion® é uma membrana de troca de prótons (Proton Exchange Membrane – PEM), enquanto a CMI-7000 é uma membrana de troca de cátions (Cation Exchange Membrane – CEM). As CEMs são frequentemente usadas em estudos de reatores eletroquímicos por possuírem menor valor e serem estruturalmente mais rígidas do que a Nafion, a qual necessita de suportes de fixação no equipamento (KIM et al., 2007).

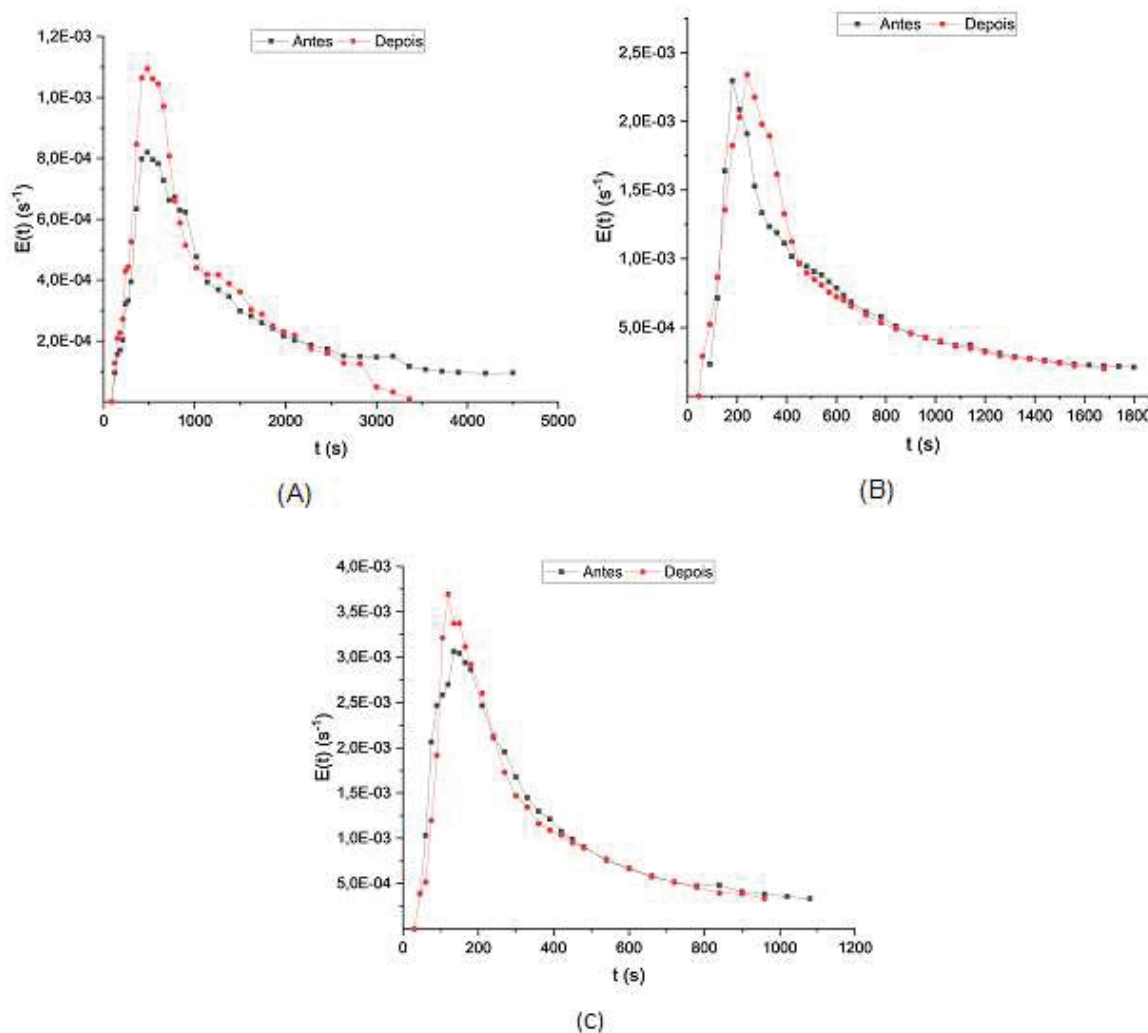
O tempo espacial nominal (ideal), τ , e os tempos médios, t_m , dos resultados preliminares e após a melhoria da geometria foram apresentados na TABELA 10.

TABELA 10 – RESULTADOS DE DTR PARA AVALIAÇÃO DA GEOMETRIA DO REATOR

Vazão (L h ⁻¹)	τ (s)	t_m (s) (antes)	t_m (s) (após)	% de melhoria
1	1046,4	1470,0	1110,6	24,4
2	523,2	636,6	552,6	13,2
3	348,9	384,6	351,8	8,5

FONTE: O Autor (2021).

Os resultados demonstrados na TABELA 10 confirmam que houve melhora significativa nos tempos de residência médios (t_m) em relação aos tempos dos testes e ao tempo ideal (τ), principalmente em baixas vazões. A FIGURA 26 mostra as curvas experimentais $E(t)$ em função do tempo obtidas.

FIGURA 26 – CURVAS EXPERIMENTAIS DE DTR OBTIDAS NOS ESTUDOS INICIAIS E APÓS MELHORIAS NA GEOMETRIA DO REATOR (A) 1 L·h⁻¹, (B) 2 L·h⁻¹, (C) 3·L h⁻¹

Fonte: O Autor (2021).

Nas curvas $E(t)$ em função do tempo demonstradas na FIGURA 26 é possível observar que, quanto à magnitude dos picos, houve diferença em relação aos tempos em que eles ocorrem. Este comportamento está de acordo com o previsto pois maiores picos representam menores tempos médios de residência, ou seja, tempos mais próximos do tempo nominal (τ). Esta mudança era esperada com a melhoria da geometria do equipamento.

5.2 VOLTAMETRIA DE VARREDURA LINEAR

O estudo voltamétrico das reações de oxidação de H_2S é fundamental para determinação dos valores de potencial a serem aplicados nos experimentos no reator eletroquímico de bancada. Os voltamogramas são curvas de polarização que indicam as zonas de controle de reação por transferência de massa ou por transferência de carga.

A variação de potencial aplicado foi limitada no sentido da oxidação, ou seja, foi realizada uma varredura anódica na faixa de interesse, compreendida entre -0,5 V (vs. ECS) e 1,0 V (vs. ECS), das reações de oxidação de H_2S correspondentes às Equações (3) a (8).

A FIGURA 27 mostra os voltamogramas de varredura linear em função das concentrações de HS^- e $NaCl$ $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, a 298 K. O pico de corrente anódica, também denominada corrente limite (i_L) (Eq. (43)) para a oxidação de íons sulfeto ocorreu a um potencial de aproximadamente 0,3 V (vs. ECS) para as concentrações de $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, demonstrando que a superfície catalítica do eletrodo de trabalho de CVR para a oxidação de HS^- encontra-se nesta faixa de potencial, nas condições experimentais aplicadas (KHUDAISH e AL-HINAI, 2006).

Para a concentração de $3000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ houve alteração na faixa de potencial em relação aos picos com a variação da velocidade de varredura aplicada, sendo que na velocidade de varredura de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, o valor do potencial foi de aproximadamente 0,3 V (vs. ECS). Nesta concentração observou-se a relação linear ($R^2 = 0,898$) da corrente de pico (I_p) com a raiz quadrada da velocidade de varredura de potencial (v) ($I_p \propto v^{1/2}$) (BRETT, 1996). Segundo

Khudaish e Hinaí (2006), esta relação sugere que o processo do eletrodo é controlado por transporte de massa dos íons HS^- para a superfície do eletrodo.

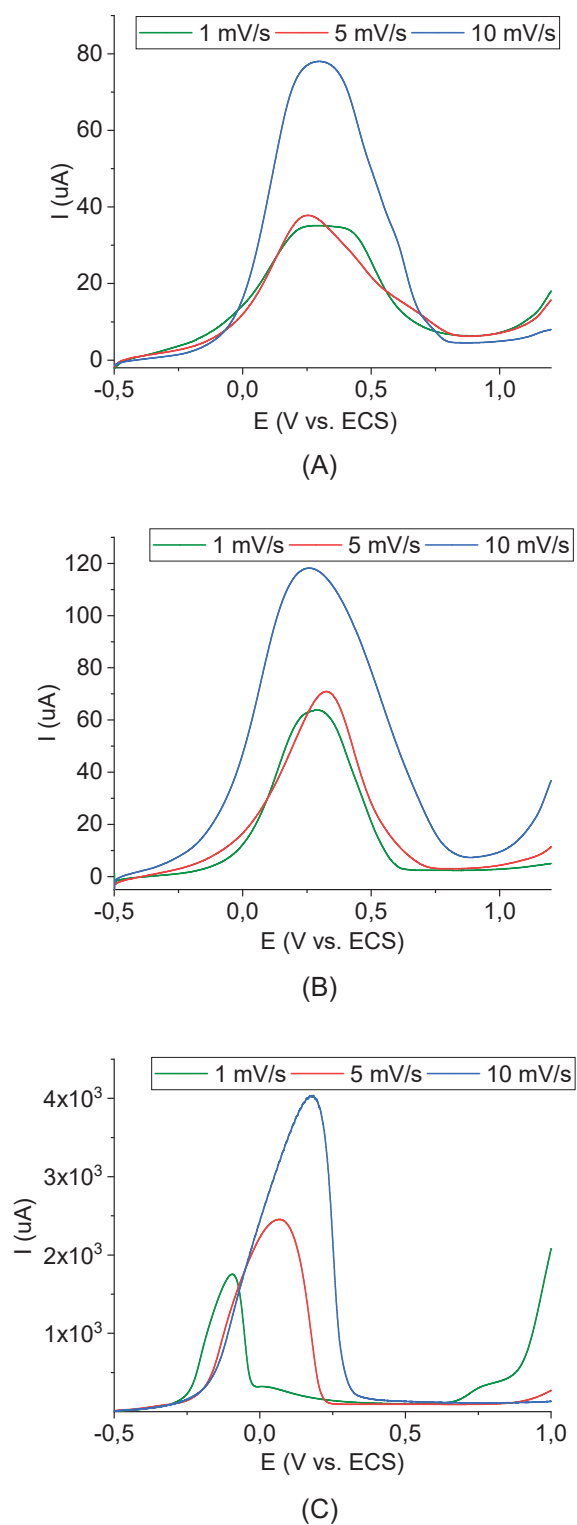
Para todas as soluções de HS^- analisadas observou-se o aumento da corrente de pico com o aumento da velocidade de varredura, sendo que os valores de potencial de pico (E_p) ficaram próximos a 0,3 (V vs. ECS). Este comportamento ocorre devido ao aumento da concentração de HS^- na solução indicando o controle do sistema por transporte de massa. Os mesmos valores de E_p indicam a ocorrência das mesmas reações em todos os voltamogramas expostos.

O aumento da corrente em potenciais acima de 0,9 (V vs. ECS) são atribuídos ao efeito da eletrólise da água e evolução de oxigênio na superfície do eletrodo (KHUDAISH e AL-HINAI, 2006).

Na FIGURA 28 foram demonstrados os voltamogramas de varredura anódica das concentrações de HS^- e NaCl $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, a 298 K, em diferentes rotações do eletrodo de trabalho disco rotatório de CVR para a velocidade de varredura de potencial de $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Nesta velocidade observou-se uma diferença entre os perfis em relação às outras velocidades analisadas (FIGURA 27). Este comportamento pode ser atribuído ao regime estacionário estabelecido em tais condições. O aumento da corrente de pico com o aumento da rotação indica que não há recobrimento do eletrodo por deposição de enxofre elementar (KHUDAISH e AL-HINAI, 2006).

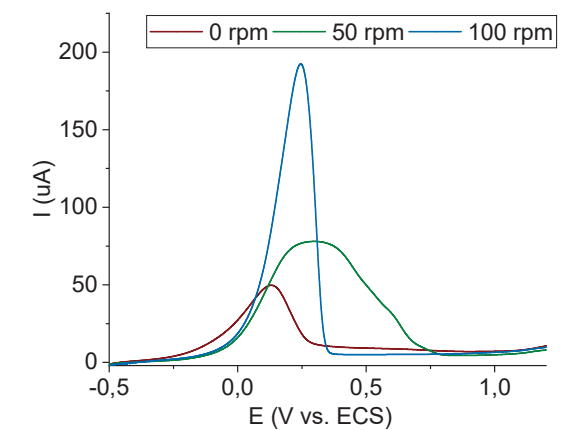
Nos voltamogramas demonstrados na FIGURA 28 é possível observar que, da mesma forma que nos voltamogramas da FIGURA 27, o potencial de pico encontra-se em aproximadamente 0,3 (V vs. ECS) para as rotações de 50 rpm e 100 rpm. A corrente de pico para alta concentração de HS^- foram elevadas independente das rotações aplicadas. Essa tendência era esperada pois o fluxo na célula diminui a espessura da camada limite na superfície do eletrodo facilitando o transporte dos íons à superfície, e subsequentemente a ocorrência das reações de oxidação. Além disso, devido à rotação, o produto é rapidamente removido da vizinhança do eletrodo.

FIGURA 27 – VOLTAMOGRAMAS DE SOLUÇÃO SINTÉTICA EM ELETRODO DE TRABALHO DISCO ROTATÓRIO DE CVR, CORRENTE (μA) EM FUNÇÃO DO POTENCIAL (V vs. ECS) EM DIFERENTES VELOCIDADES DE VARREDURA: (A) $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, (B) $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, (C) $3000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$

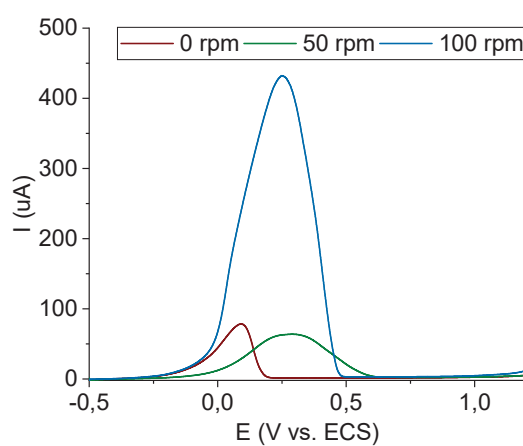


FONTE: O Autor (2021).

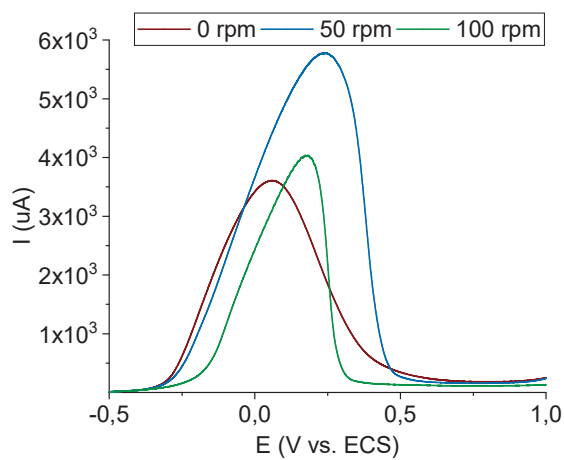
FIGURA 28 – VOLTAMOGRAMAS DE SOLUÇÃO SINTÉTICA EM ELETRODO DE TRABALHO DISCO ROTATÓRIO DE CVR, CORRENTE (μA) EM FUNÇÃO DO POTENCIAL (V vs. ECS) PARA VELOCIDADE DE VARREDURA DE $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ EM DIFERENTES ROTAÇÕES DO ELETRODO DE TRABALHO: (A) $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, (B) $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, (C) $3000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$



(A)



(B)



(C)

FONTE: O Autor (2021).

5.3 EXPERIMENTOS NO REATOR ELETROQUÍMICO

Com o objetivo de observar a necessidade de melhorias no sistema e analisar o comportamento preliminar das reações de conversão de sulfeto, testes iniciais foram realizados. Após esta etapa, os experimentos definitivos foram executados.

5.3.1 Testes Iniciais

Com as adequações na geometria e a troca da membrana iônica que separa as câmaras anódica e catódica do reator foram realizados testes iniciais para observar a conversão de H_2S em sulfato, tiosulfato e a possibilidade de formação de enxofre elementar no leito. Nos dados de conversão obtidos por Mattiusi et al. (2015) não foi observada a formação de enxofre. Já os estudos de Ateya e Al-Kharafi (2002), Dutta et al. (2010), Fornés e Bisang (2017) e Sergienko et al. (2020) sugerem a formação e deposição de enxofre elementar nos eletrodos à base de carbono.

De acordo com Dutta et al. (2010) enxofre elementar é o principal produto de oxidação de H_2S quando materiais à base de carbono/grafite são utilizados como ânodo. Assim, com os resultados dos testes foi possível averiguar a deposição de enxofre no leito de CVR e então desenvolver uma alternativa de limpeza do leito.

A distância entre os eletrodos utilizada nos testes foi de 5 mm e 20 mm. Já nos experimentos definitivos foi determinada em 5 mm, ou seja, a menor distância (ver FIGURA 17). Segundo Pletcher e Walsh (1990), Coeuret (1992) e Scott (1995), a menor distância entre os eletrodos implica em melhores condições de operação de um reator eletroquímico. Além disso, segundo os resultados demonstrados por Mattiusi et al. (2015) a distância de 5 mm apresenta melhores rendimentos para formação de tiosulfato e, como esperado, menor potencial aplicado na fonte, resultando em menor consumo energético do sistema.

A concentração de sulfeto utilizada nos testes, assim como nos experimentos definitivos foi de $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Para o planejamento dos testes, ou seja, um pré-planejamento para análises iniciais, foi prevista uma faixa de potencial de 0,0 V (vs. ECS) a 0,4 V (vs. ECS) no eletrodo de CVR baseada no estudo de Mattiussi et al. (2015). Para as vazões, os valores foram estipulados entre 1 L·h⁻¹ e 4 L·h⁻¹.

A TABELA 11 mostra os valores médios obtidos nos testes. Os ensaios de 1 a 8 foram realizados em ordem cronológica, sem nenhum procedimento posterior de limpeza do leito. Sendo *d*, a distância entre os eletrodos, e *E_c*, a voltagem da célula, ou seja, o potencial aplicado na fonte para manter constante o potencial no eletrodo de referência (*E_{ref}*).

TABELA 11 – DADOS MÉDIOS OBTIDOS NOS TESTES INICIAIS NO REATOR

Condições Operacionais				Resultados					
Ensaio	Q (L·h ⁻¹)	E _{ref} (V)	d (mm)	E _c (V)	I (A)	pH	SO ₄ ²⁻ (%)	S ₂ O ₃ ²⁻ (%)	x ^{exp} (%)
1	4,00	0,10	20	5,6 ± 0,3	1,07 ± 0,05	11,1	5,61	12,38	17,99
2	4,00	0,00	20	4,8 ± 0,2	0,84 ± 0,04	11,9	1,39	4,74	6,13
3	1,44	0,14	5	1,3 ± 0,1	0,18 ± 0,01	11,5	0,00	9,60	9,60
4	1,00	0,00	20	2,4 ± 0,1	0,24 ± 0,01	11,5	2,20	13,50	15,50
5	1,44	0,28	20	3,3 ± 0,2	0,33 ± 0,02	11,7	6,20	10,50	16,70
6	1,44	0,34	5	2,2 ± 0,1	0,59 ± 0,03	11,5	0,00	17,36	17,36
7	3,56	0,37	20	5,0 ± 0,3	0,98 ± 0,05	11,2	0,00	14,60	14,60
8	4,00	0,30	20	4,2 ± 0,2	0,83 ± 0,04	11,3	0,00	9,50	9,50

FONTE: O Autor (2021).

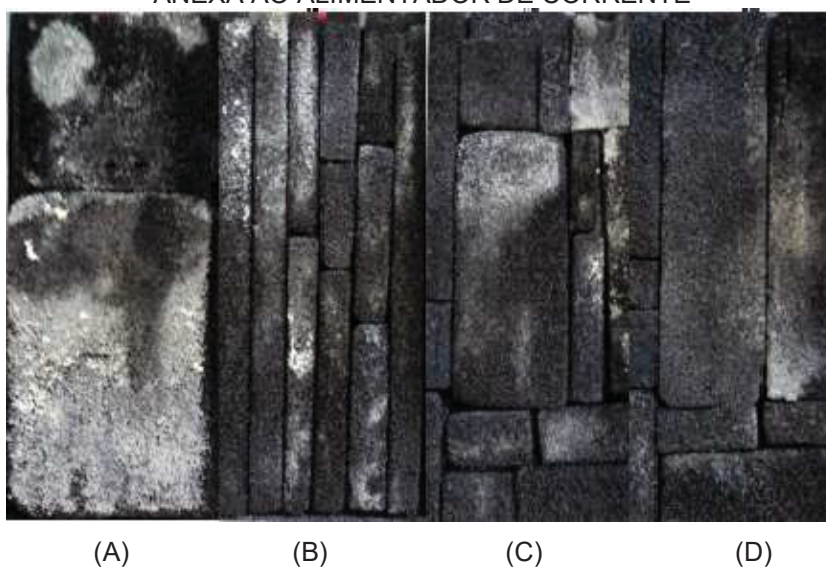
De acordo com a TABELA 11 foi possível observar que as maiores conversões foram de sulfeto para tiosulfato. Isto comprova os dados apresentados nas Figuras 1-2, aos quais valores em torno de pH entre 11 e 12 possuem maior dissociação do íon HS⁻ e, dentro da faixa de potencial aplicado, a tendência maior de oxidação do íon bissulfeto a tiosulfato. Os valores de *E_c*, como o esperado, foram menores para a distância de 5 mm, e foi observada a formação de sulfato apenas para a distância de 20 mm.

Em relação à corrente gerada, observou-se que em valores maiores de corrente ocorreram maiores conversões, para vazões mais elevadas. Porém, em menores correntes geradas também foram notadas conversões significativas. Este fato pode ser esclarecido devido à operação a baixas vazões, ou seja, um maior tempo de residência dos reagentes dentro do reator. Assim, foi possível constatar que existe influência da vazão e do potencial aplicado na conversão total de sulfeto.

Ao longo dos experimentos foi observada a passivação de enxofre no eletrodo de CVR. Assim foi desenvolvido um procedimento de limpeza do leito e realizado novo planejamento.

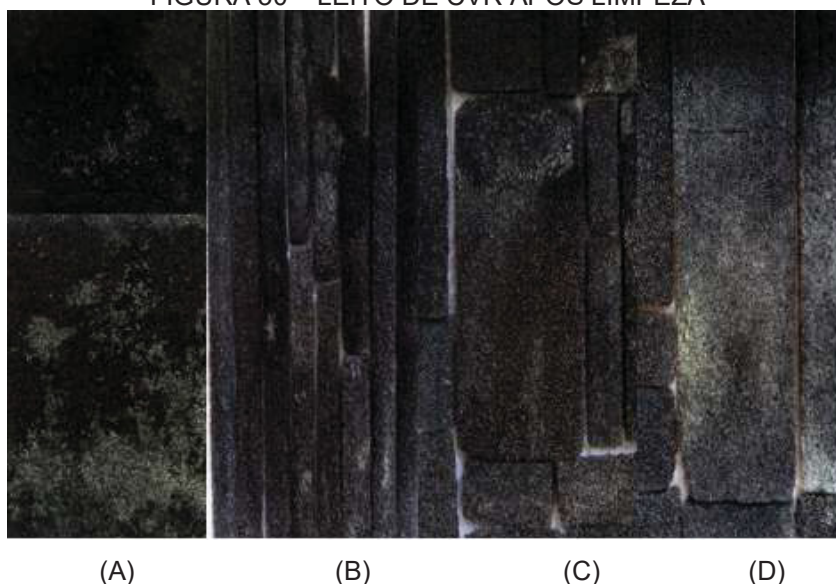
A FIGURA 29 mostra o eletrodo de CVR antes da limpeza do leito.

FIGURA 29 – DEPOSIÇÃO DE ENXOFRE NO LEITO DE CVR. (A) PRIMEIRA CAMADA DE CVR MAIS PRÓXIMA À MEMBRANA. (B) SEGUNDA CAMADA SUBSEQUENTE EM DIREÇÃO AO ALIMENTADOR DE CORRENTE. (C) TERCEIRA CAMADA. (D) ÚLTIMA CAMADA DE CVR ANEXA AO ALIMENTADOR DE CORRENTE



FONTE: O Autor (2021).

FIGURA 30 – LEITO DE CVR APÓS LIMPEZA



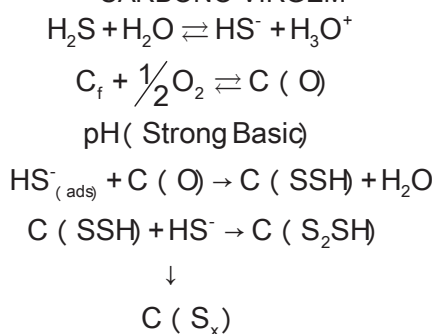
FONTE: O Autor (2021).

A FIGURA 30 mostra o enxofre aderido à matriz de CVR mesmo após a realização do procedimento de limpeza do leito. Segundo Sergienko (2019) o

enxofre é incorporado à matriz de carbono por quimissorção. A reação inicia com a substituição do íon sulfeto e o grupo funcional C(O), que resulta na formação de ligações C-S. A partir do surgimento da ligação C-S, dá-se início da polimerização pelo íon sulfeto na superfície com a formação de polisulfetos, que permanecem adsorvidos na superfície. A polimerização dos polisulfetos ocorre até que a cadeia estabilize ou moléculas de enxofre cíclico S₈ sejam formadas. A produção de polímeros de enxofre volumosos incorporados à matriz de carbono torna seu desprendimento da superfície muito difícil (BAGREEV et al., 2002; SERGIENKO et al., 2019).

A FIGURA 31 mostra os mecanismos de reação propostos por Adib et al. (1999) para formação de enxofre em materiais à base de carbono em meios ácidos e básicos. Na FIGURA 31 é possível identificar que, em meios básicos como comprovado em todos os experimentos realizados, com pH variando entre 11 e 12, há a formação de enxofre ligado ao átomo de carbono na matriz (C(S_x)).

FIGURA 31 – MECANISMOS DE REAÇÕES PROPOSTOS PARA OXIDAÇÃO DE H₂S EM CARBONO VIRGEM



Fonte: ADIB et al. (1999).

A FIGURA 32 comprova a formação de polisulfetos nas amostras coletadas na saída do reator para todos os testes realizados. De acordo com Sergienko et al. (2019); Caliari et al, 2017; Dutta et al. (2010); Dutta et al., 2008; Ateya et al., 2005; a formação de polisulfetos é observada devido à característica cor amarela do eletrólito quando eletrodos a base de carbono são usados como ânodo. A presença de polisulfetos nas amostras demonstra que o mecanismo proposto por Adib et al. (1999) é válido para os experimentos realizados no reator foco deste estudo.

FIGURA 32 – COLORAÇÃO DA AMOSTRA RETIRADA APÓS REATOR EM OPERAÇÃO EM TODAS AS CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO



FONTE: O Autor (2021).

5.3.2 Mecanismo de Oxidação de H₂S

A partir dos resultados obtidos nos testes desenvolvidos no reator eletroquímico foi possível analisar a formação dos produtos gerados na oxidação de sulfeto. Baseando-se em diversos estudos já realizados (LEFERS et al., 1978; STEUDEL, 1996; RAJALO e PETROVSKAYA, 1996; ATEYA e AL-KHARAFI, 2002; STEUDEL, 2003; ATEYA et al., 2005; KLEINJAN et al., 2005; XIAO et al., 2008; DUTTA et al., 2010; MATTIUSI et al., 2015; PIKAAR et al., 2015), foi possível entender um possível mecanismo de reações que levam à formação de enxofre elementar, polisulfetos e tiosulfato no reator foco deste estudo.

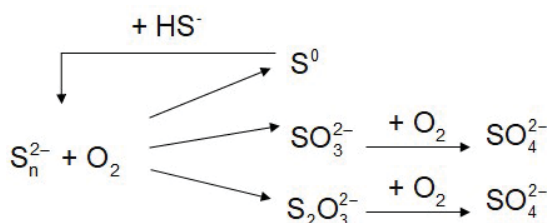
Como já visto, H₂S em meio aquoso é um ácido fraco caracterizado por duas dissociações (reações (1) e (2)), sendo HS⁻ a espécie predominante em meio básico, portanto, a principal espécie de enxofre a ser oxidado (STEUDEL, 1996).

Segundo Lefers et al. (1978) o mecanismo de oxidação de HS⁻ pode ser representado por



Onde, S_n^{2-} ($n = 2 - 5$), são os polisulfetos gerados, os quais são altamente reativos e, combinados com oxigênio produzem vários produtos, entre eles, os indicados na FIGURA 33 (LEFERS, 1978).

FIGURA 33 – MECANISMO FORMAÇÃO DE ENXOFRE ELEMENTAR, TIOSSULFATO E POLISULFETOS

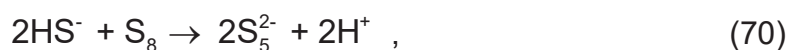


FONTE: LEFERS (1978).

De acordo com Lefers et al. (1978), a taxa de reação aumenta com o aumento da concentração de polisulfetos, os quais podem atuar como catalisadores.

Baseando-se no mecanismo proposto por Steudel (2003) foi possível compreender a origem de enxofre elementar na solução a partir de polisulfetos gerados pela oxidação de H_2S aquoso, em condições de eletrólise. O enxofre elementar formado, representado por S^0 nas reações, consiste principalmente em moléculas S_8 cíclicas formadas em etapas por moléculas ou íons precursores (STEUDEL, 1996).

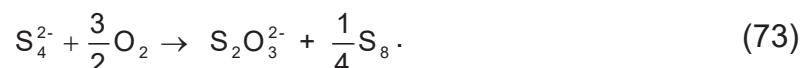
Segundo Steudel (2003), os polisulfetos inorgânicos são substâncias iônicas constituídas por diânions S_n^{2-} (Eq. (68)) que são formados por inúmeras reações, entre elas a oxidação do íon HS^- em água, de acordo com



Em soluções aquosas, diânions de polisulfetos encontram-se presentes na forma de espécies de diferentes comprimentos de cadeia (ADIB et al., 1999; STEUDEL, 2003), os quais são resultado do equilíbrio rapidamente estabelecido a $20^\circ C$, assim,



Além disso, os ânions de polisulfetos podem sofrer auto-oxidação com a presença de O_2 no meio, como visto na FIGURA 33, do mesmo modo,



Assim, analisando os mecanismos propostos é possível entender que a presença de polisulfetos gerados durante os testes no reator operando a potencial constante, concomitantemente com a evolução de oxigênio no alimentador de corrente são possíveis causas da formação de S^0 e $S_2O_3^{2-}$.

5.3.3 Experimentos Definitivos

Neste capítulo foram apresentados os resultados obtidos a partir dos experimentos definidos no novo planejamento experimental. Algumas hipóteses simplificadoras foram atribuídas para auxiliar na compreensão do comportamento do reator, entre elas, a temperatura do eletrólito no interior do reator é constante (25 °C); o campo elétrico é uniforme e unidirecional na câmara anódica; a resistividade do leito de CVR é constante.

5.3.3.1 Desempenho do Reator Eletroquímico

A TABELA 12 mostra os resultados obtidos de cada condição experimental do planejamento.

TABELA 12 – RESULTADOS OXIDAÇÃO H₂S EM SOLUÇÃO SINTÉTICA

	1	2	3	4	5	6	7	8	P.C. ^a
Q (L·h⁻¹)	1,44	3,56	1,44	3,56	2,50	2,50	1,00	4,00	2,50
E_{aplicado, ref} (V vs ECS)	0,088	0,088	0,512	0,512	0,000	0,600	0,300	0,300	0,300
EC^c (%)	101 ± 2	68 ± 1	125 ± 5	76 ± 3	158 ± 8	53 ± 1	175 ± 7	71 ± 1	76 ± 1
Taxa de Remoção (mg·L⁻¹·h⁻¹)	14,8 ± 0,6	23,0 ± 0,9	19,6 ± 0,8	42,6 ± 1,7	17,2 ± 0,7	43,6 ± 1,7	16,4 ± 0,7	35,1 ± 1,4	30,0 ± 1,2
[S²⁻]₀ (g)	11,2 ± 0,2	11,2 ± 0,2	11,2 ± 0,2	11,3 ± 0,2	11,6 ± 0,2	11,7 ± 0,2	11,9 ± 0,2	11,6 ± 0,2	11,8 ± 0,2
S⁰ gerado (mg)	63,0 ± 1,3	20,6 ± 0,4	144,6 ± 2,9	118,4 ± 2,4	15,4 ± 0,3	131,8 ± 2,6	109,2 ± 2,2	60,0 ± 1,2	95,6 ± 1,9
S₂O₃²⁻ convertido (%)^b	8,1 ± 0,4	5,6 ± 0,3	14,4 ± 0,7	11,8 ± 0,6	6,1 ± 0,3	7,2 ± 0,4	11,4 ± 0,6	8,6 ± 0,4	10,7 ± 0,5
S_n²⁻ convertido (%)^b	3,5 ± 0,2	2,2 ± 0,1	6,9 ± 0,3	5,1 ± 0,3	2,2 ± 0,1	13,7 ± 0,7	5,6 ± 0,3	3,3 ± 0,2	3,9 ± 0,2
T (°C)	25	25	25	25	25	25	25	25	25
pH médio	12,0 ± 0,1	11,9 ± 0,1	11,9 ± 0,1	11,8 ± 0,1	12,0 ± 0,1	11,8 ± 0,1	11,8 ± 0,1	12,0 ± 0,1	11,9 ± 0,1
Corrente média (A)	0,27	0,27	0,41	0,52	0,13	0,91	0,24	0,41	0,48
Voltagem da Célula Média (V)	2,1	2,2	2,9	3,5	1,7	4,9	2,2	2,7	2,9

a – P.C. representa a média da triplicada do ponto central, experimentos 9, 10 e 11;

b – A conversão total obtida no reator em cada ensaio é a soma de tiosulfato e polisulfetos gerados.

c – A EC foi calculada num tempo de operação de cerca de 8 h (MATTIUSI et al., 2015).

FONTE: O Autor (2021).

A eficiência de corrente (EC) ou rendimento do processo, demonstrada na TABELA 12, foi calculada a partir da Eq. (32), onde o número de elétrons envolvidos (n_e) é igual a 2. Segundo Dutta et al. (2010) a oxidação de sulfeto para enxofre elementar é favorecida para a reação no ânodo, pois requer apenas 2 elétrons, enquanto a oxidação de sulfeto para sulfato requer 8 elétrons e para tiosulfato 4 elétrons, significando aplicação de maior energia ao sistema. Além disso, particularmente para eletrodos de grafite/carbono, são necessários grandes potenciais anódicos para oxidação de sulfeto a sulfato em comparação com a oxidação de sulfeto a enxofre elementar (DUTTA et al., 2010; PIKAAR et al., 2011; NTAGIA et al., 2019).

Os valores de EC superiores a 100 % deste estudo ocorreram devido às condições alcalinas ($\text{pH} > 11$) do efluente. Nestas condições evidencia-se a formação de polisulfeto via dissolução química de S^0 na solução, necessitando de menos de 2 elétrons por sulfeto removido (NTAGIA et al., 2019).

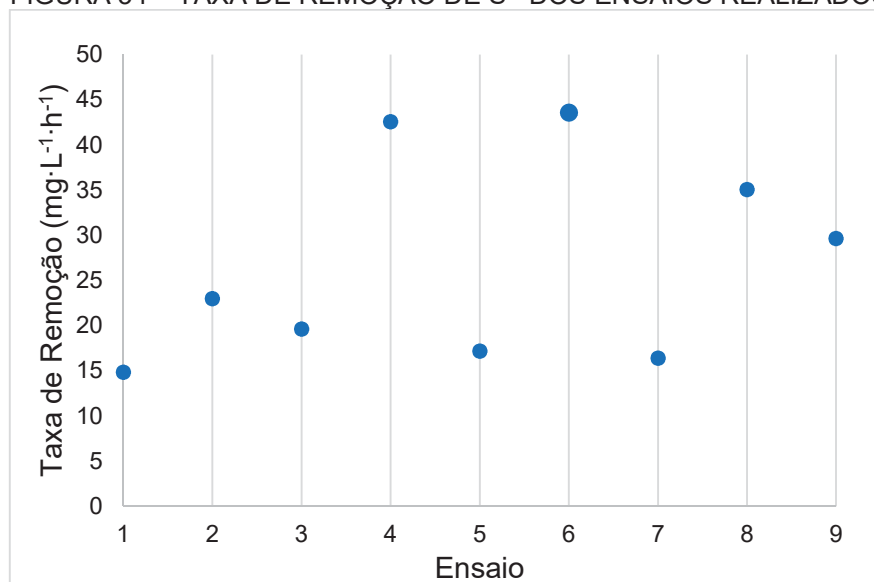
A EC deste estudo foi calculada de acordo com a oxidação direta de sulfeto em S^0 , ou seja, envolvendo 2 elétrons na oxidação. Pelos resultados obtidos nos testes iniciais foi comprovada a formação de polisulfeto em todos os experimentos realizados. Nos resultados do planejamento definitivo as ECs apresentadas na TABELA 12 confirmam a predominância da formação de polisulfetos e consequentemente S^0 .

Nos ensaios 1, 3, 5 e 7, conduzidos nas menores vazões do planejamento, ou seja, em maiores tempos de residência do reator, foram obtidas ECs maiores que 100 %. Ou seja, uma carga menor foi consumida para formação dos produtos, confirmando a necessidade de menos de 2 elétrons por sulfeto convertido. Entre esses ensaios também ocorreram as maiores conversões de tiosulfato. O maior tempo de residência destas corridas proporcionaram a conversão dos polisulfetos gerados que combinados ao O_2 produziram $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (FIGURA 33) (LEFERS, 1978).

No ensaio 5 o reator foi operado a uma vazão de $2,5 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$, neste caso, a $\text{EC} > 100 \%$ pode ser justificada pelo menor potencial aplicado ao leito (0 V vs. ECS). Foi a corrida que apresentou menores valores de corrente gerada e potencial da célula com consequente menor conversão do reator.

Os valores apresentados na TABELA 12 de taxa de remoção de sulfeto da solução sintética foram mostrados na FIGURA 34, na qual para cada ensaio, tem-se a taxa de remoção nas condições determinadas no planejamento.

FIGURA 34 – TAXA DE REMOÇÃO DE S^{2-} DOS ENSAIOS REALIZADOS



FONTE: O Autor (2021).

Pelos dados demonstrados na FIGURA 34 foi possível observar que para uma mesma vazão, variando o potencial, isto é, nos ensaios (1 e 3), (2 e 4), (5, 6 e P.C.), o aumento do potencial promove uma maior taxa de remoção. Sendo P.C. represento pela média da triplicada do ponto central, experimentos 9, 10 e 11. Um acréscimo da taxa de remoção também foi observado com o aumento da vazão de operação. Nos ensaios 7 e 8, conduzidos num mesmo potencial aplicado ao leito (0,3 V vs. ECS), o aumento da vazão melhora a taxa de remoção de sulfeto. Logo observa-se a influência de ambas as variáveis no sistema. As menores taxas ocorrem nos menores potenciais associados às menores vazões.

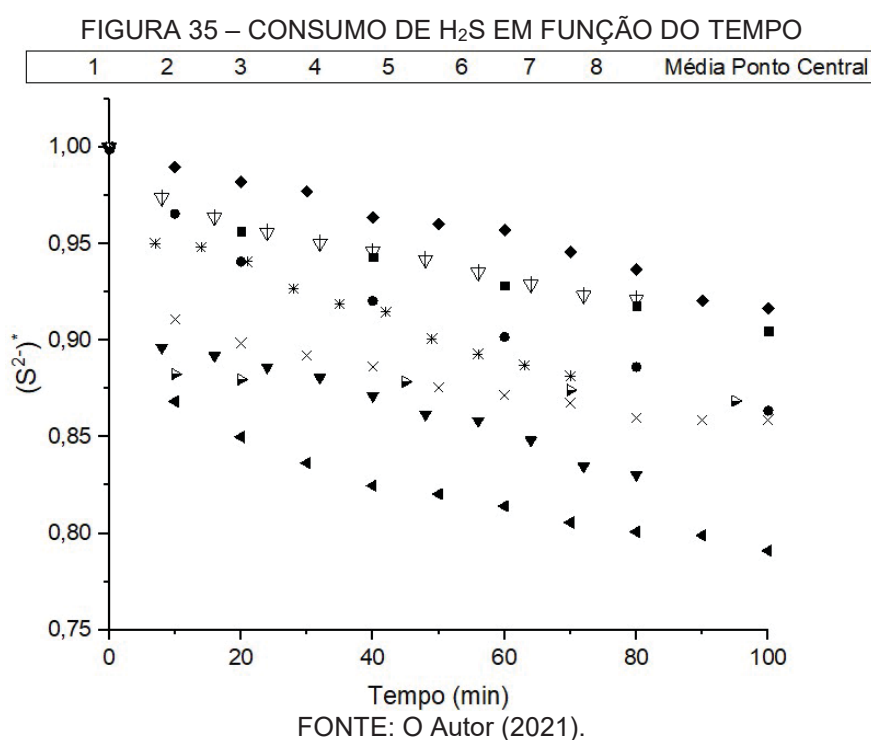
Em Pikaar et al. (2011) foram utilizados 5 tipos de eletrodos de titânio revestidos de materiais eletrocatalisadores para promover a oxidação de sulfeto em efluentes domésticos. Entre esses materiais foi investigada a remoção de sulfeto em eletrodo de Ti-Ir/Ru, similar ao utilizado neste estudo. A taxa de remoção obtida por Pikaar et al. (2011) para o eletrodo Ti-Ir/Ru foi de $7,7 \text{ mg de } S^{2-} \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$, em um potencial médio na fonte de 5,2 V e potencial no eletrodo de referência cerca de 1,42 V em concentração aproximada de $10 \text{ mg} \cdot L^{-1}$ de H_2S .

Neste estudo, no ensaio 6, em um potencial médio na fonte de 4,9 V e potencial no eletrodo de referência de 0,6 V, a taxa de remoção atingida foi de 43,6 mg de $S^{2-} \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$. Essa diferença justifica a influência da concentração na taxa de remoção utilizando esse tipo de eletrodo. Além disso, o reator foco deste estudo é recheado com eletrodo poroso de CVR, um material que aumenta a capacidade de distribuição de densidade de corrente (ou seja, a variação da taxa de reação) (WALSH et al, 2016; ARENAS et al., 2017; KE et al., 2018; PERRY et al., 2020).

O alimentador de corrente utilizado de titânio revestido de óxidos de Ir/Ru mostrou desempenho estável durante todo o período experimental apesar das condições desfavoráveis em elevadas concentrações de sulfeto e em pH alcalino próximo a 12.

Com os resultados obtidos das condições determinadas no planejamento dos experimentos foi possível investigar o consumo de H_2S em eletrodo de CVR, além das conversões total e de tiosulfato alcançadas.

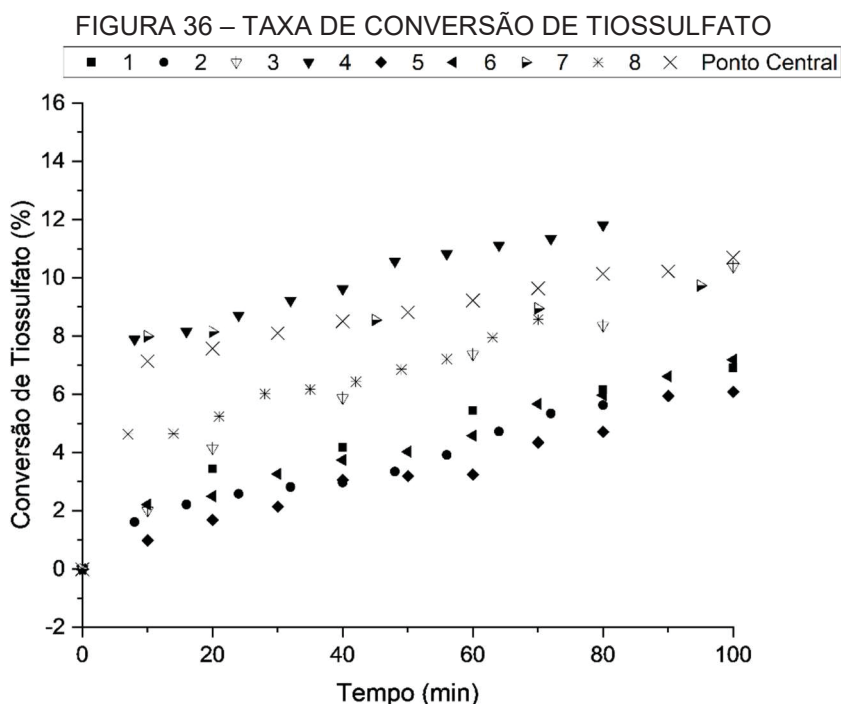
Para melhor visualização do consumo de sulfeto, as concentrações foram normalizadas, ou seja, a concentração final obtida ($[S^{2-}]_f$) foi dividida pela concentração inicial de sulfeto alimentada no reator ($[S^{2-}]_i$). A FIGURA 35 mostra o consumo de sulfeto normalizado ao longo do tempo em cada experimento realizado.



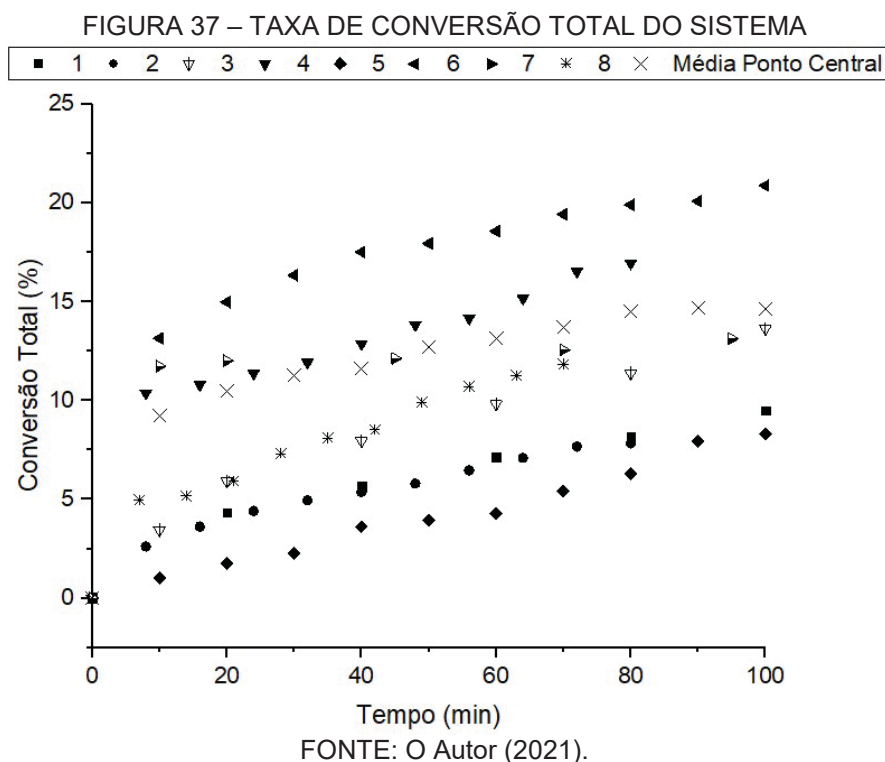
Pelos dados mostrados na FIGURA 35 foi possível observar que no ensaio 6, o qual foi conduzido no maior potencial aplicado ao leito (0,6 V vs. ECS) foi mais relevante o consumo de sulfeto. Os ensaios seguintes na ordem de maior consumo de sulfeto são: 4 (0,512 V vs. ECS), ponto central e 8 (ambos 0,3 V vs. ECS) seguem a tendência de influência do potencial no consumo do reagente. Este fato confirma que o processo é controlado por transferência de carga e transferência de massa, ou seja, um controle misto do sistema, pois há aumento da corrente (taxa de reação) com o potencial (COEURET, 1992). Do mesmo modo, analisando os ensaios seguintes da FIGURA 34, de maior consumo de sulfeto: 2, 1, 3 e 5, representam os menores potenciais aplicados ao eletrodo de CVR.

Em diversos trabalhos publicados como em Pikaar et al. (2011); Pikaar et al. (2012); Pikaar et al. (2015); Lin et al. (2017) e Ntagia et al. (2019) que comprovam que o aumento do potencial favorece o consumo de sulfeto. Neste trabalho foi analisado a influência de baixos potenciais aplicados unidos à influência da vazão de alimentação no reator.

As FIGURAS 36 e 37 mostram a porcentagem de formação de tiosulfato, e total respectivamente ao longo do tempo em cada experimento realizado.



FONTE: O Autor (2021).



Pelos dados mostrados na FIGURA 36 a maior taxa de conversão de H_2S em tiosulfato ocorreu no ensaio 4 ($0,512 \text{ V}$ vs ECS e $3,56 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$). Já na FIGURA 36, a máxima conversão total, que leva em consideração a soma de todos os produtos, ocorreu no ensaio 6 ($0,6 \text{ V}$ vs. ECS e $2,5 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$). A resposta do sistema ao acréscimo de potencial associado à diminuição da vazão alterou a conversão de tiosulfato originando maior produção de polisulfetos e enxofre elementar nas condições do experimento 6.

Assim, a partir dos resultados de conversão de H_2S em tiosulfato, polisulfetos e S^0 foi possível verificar as reações envolvidas no processo de oxidação eletroquímica no reator foco deste estudo.

Diversos estudos confirmaram a evolução de oxigênio em ânodos dimensionalmente estáveis (DSA[®]), os quais reduzem o sobrepotencial de geração de O_2 (DUTTA et al., 2010; PIKAAR et al., 2011; PIKAAR et al., 2012; NTAGIA et al., 2020). Os materiais presentes nestes eletrodos possuem atividade catalítica para produzir espécies intermediárias como O_2 , radicais hidroxilas ($\text{OH}^\bullet$) e outras espécies reativas de O_2 (PIKAAR et al., 2011). O eletrodo de Ti-Ir/Ru, dentre estes materiais, têm amplo uso industrial de produção in-situ de agentes oxidantes (TRASATTI, 2000; DUTTA et al., 2008). Portanto dependendo das

condições operacionais e materiais utilizados, a oxidação de H_2S pode ser direta ou indireta.

Segundo Pikkar et al. (2011) em reações diretas, as espécies de oxigênio reativo presentes no eletrodo são as responsáveis pela oxidação de sulfeto em sulfato como produto principal. Já nas reações indiretas, o mecanismo de reação predominante é a geração de O_2 , deste modo os produtos gerados seriam uma mistura de espécies de enxofre. Os resultados obtidos (TABELA 12) sugerem que a geração de O_2 in-situ é significativa e pode ser responsável pela oxidação de H_2S em polisulfetos, tiosulfato e S^0 , corroborando o mecanismo proposto por Lefers (1978).

Os dados de enxofre recuperado e polisulfetos gerados apresentados na TABELA 12 comprovam que em maiores potenciais ocorre maior geração de S^0 e de S_n^{2-} . O potencial total médio da célula (E_c), em todos os ensaios, medidos pela tensão da fonte, operou em condições que proporcionaram a geração de O_2 no alimentador de corrente (Ti-Ir/Ru). Assim, comprova-se que a conversão de sulfeto ocorre principalmente em S^0 e S_n^{2-} , e posteriormente os ânions de polisulfetos sofrem oxidação com o O_2 em $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, como apresentado na Eq. (73) (LEFERS, 1978; STEUDEL, 2003).

Em relação à recuperação de enxofre na câmara anódica, os dados obtidos com a triplicata no ponto central de conversão, de massa de enxofre recuperado, de corrente gerada na célula, de potencial da célula e de pH apresentaram pequeno desvio padrão, ou seja, foram dados concordantes, com pequena dispersão, que comprovaram que a limpeza do leito foi eficiente.

Por fim, foram analisados os dados de queda ôhmica e sobrepotencial obtidos nos experimentos. Antes da aplicação de tensão externa da fonte ao sistema, foi verificado o potencial no ânodo de CVR em relação ao eletrodo de referência (ECS). Esse potencial representa o potencial de equilíbrio, E_{eq} , e foi estimado para todos os ensaios, em -0,394 V (vs. ECS). Assim, foram calculados os sobrepotenciais apresentados na TABELA 12, utilizando a Eq. (35) para cada evento realizado. Os valores de η positivos confirmam que a polarização é anódica (SCOTT, 1995).

Com os valores de sobrepotenciais, empregando a Eq. (44) foi possível obter o valor de E_{ohm} , o qual representa as perdas ôhmicas do sistema devido à resistência dos eletrólitos, membrana, eletrodos e conexões da fonte aos eletrodos (SCOTT, 2017) mostrados na FIGURA 13.

A TABELA 13 mostra os dados calculados de sobrepotencial anódico, perdas ôhmicas e resistência ôhmica da célula.

TABELA 13 – DADOS DE VOLTAGEM DA CÉLULA

Ensaio	η (V)	E_{ohm} (V)	R_{ohm} (Ω)
1	0,482	2,0	7,9
2	0,482	2,1	8,1
3	0,906	2,4	7,1
4	0,906	3,0	6,7
5	0,394	1,7	13,2
6	0,994	4,4	5,4
7	0,694	1,9	9,3
8	0,694	2,4	6,7
9	0,694	2,6	5,9
10	0,694	2,5	5,9
11	0,694	2,6	5,9

FONTE: O Autor (2021).

O sobrepotencial por queda ôhmica (E_{ohm}) ocorre devido à resistência do fluxo de íons no eletrólito, fluxo de íons através do eletrodo e outros contatos entre componentes da célula (SCOTT, 2018). Os dados R_{ohm} ($R_{ohm} = E_{ohm}/I$) indicados na TABELA 13 mostram a soma das resistências associadas ao reator. A membrana catiônica utilizada nos ensaios, CMI-7000 da Membrane International Inc., possui a resistência máxima de $30 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (especificação técnica da CMI-7000). Assim, a resistência máxima da membrana calculada, para todos os ensaios foi de $0,33 \Omega$ (área da membrana = 90 cm^2). Observando os valores de R_{ohm} da TABELA 13 é possível perceber que a resistência da membrana não é o principal fator que contribui para a resistência total do sistema.

Associada à resistência do eletrólito, outro fator relevante que aumenta a resistência total da célula é a geração de gases nos eletrodos, impactando no consumo de energia da célula. Segundo Scott (2018), as bolhas impedem o movimento das espécies iônicas e podem bloquear a superfície do eletrodo, reduzindo sua eficácia, consequentemente aumentando a queda ôhmica da

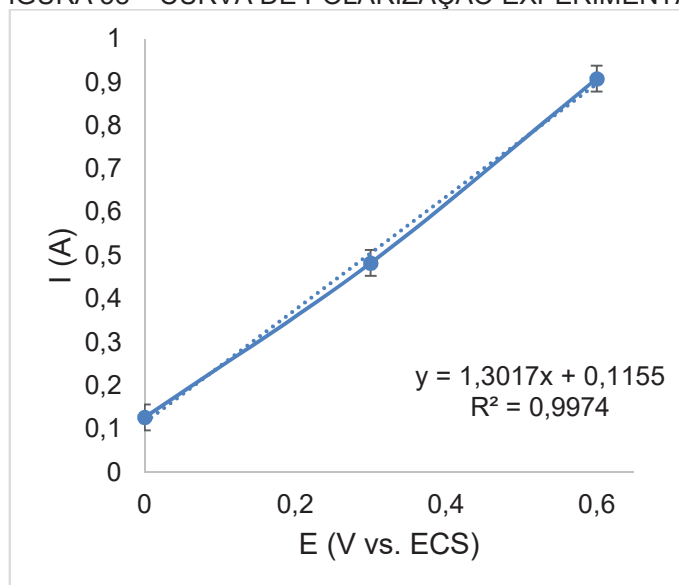
célula. Dos dados da TABELA 13, o ensaio 6 apresentou a maior perda ôhmica, com maior visualização de gases sendo formados nos eletrodos.

A variação no sobrepotencial anódico total indicado na TABELA 13 pode ser causado por perdas de ativação, causadas pela cinética lenta no eletrodo, ou por influência do transporte de massa, que afeta a corrente de troca (i_0) a qual é uma função da concentração de espécies reagentes na superfície do eletrodo (SCOTT, 2018).

Para determinar o tipo de controle envolvido no sistema - por transporte de carga ou por transporte de massa - a partir dos experimentos 5, 6, 9, 10 e 11, conduzidos a vazão constante, foi construída a curva de polarização do sistema.

A FIGURA 38 mostra a curva de polarização e o desvios-padrões experimentais calculados a partir da triplicata no ponto central. O desvio é o mesmo para todos os ensaios.

FIGURA 38 – CURVA DE POLARIZAÇÃO EXPERIMENTAL



FONTE: O Autor (2021).

Foi observado na FIGURA 38 que o controle do processo eletroquímico corresponde ao controle misto, o qual ocorrem simultaneamente os fenômenos de transporte de carga e transporte de massa (zona 2 – FIGURA 12). (COEURET, 1992). Da mesma forma, observado os ensaios 1 e 2, assim como os ensaios 2 e 4, para a mesmas vazões, ocorre o aumento de corrente em relação ao aumento de potencial aplicado, caracterizando o controle misto do sistema. O valor de R^2

próximo de 1 demonstra a relação linear da corrente com o potencial na faixa de potencial analisada para o sistema.

Considerando que essa relação linear pode ser identificada com a lei de Ohm (COEURET, 1992), pôde-se determinar, pelo gráfico apresentado na FIGURA 38, a resistência do meio reacional da câmara anódica, constante e igual a $0,66 \, \Omega$ ($2,5 \, \text{L}\cdot\text{h}^{-1}$). A partir dos dados dos ensaios 1 e 3 ($1,44 \, \text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ – $1,25 \, \Omega$), bem como dos ensaios 2 e 4 ($3,56 \, \text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ – $0,33 \, \Omega$) foi observada a influência da vazão na resistência do meio. O aumento da vazão diminui a resistência, ou seja, é presumível que as bolhas geradas nos eletrodos diminuem de tamanho, são melhor distribuídas ao longo do leito poroso e são carregadas pelo fluxo ascendente de eletrólito (SCOTT, 2018).

5.3.3.2 Análise Estatística e Influência dos Parâmetros Operacionais

A partir do planejamento experimental rotacional tipo estrela, foram determinadas as conversões de H_2S para os 11 experimentos realizados, conforme demonstrado na TABELA 14.

A porcentagem de conversão foi calculada por

$$x^{\text{exp}} = \frac{[C_i^{\text{sulf}}] - [C_f^{\text{sulf}}]}{[C_i^{\text{sulf}}]} \cdot 100 \quad (76)$$

onde $[C_i^{\text{sulf}}]$ é a concentração inicial de sulfeto alimentada no reator ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e $[C_f^{\text{sulf}}]$ é a concentração final convertida de sulfeto ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) obtida após o sistema atingir o estado estacionário.

Pelos valores mostrados na TABELA 14 foi observado que não há geração de sulfato, já que a distância utilizada nos ensaios foi de 5 mm. A maior oxidação eletroquímica de H_2S foi de 21,3 % em potencial de 0,512 V, seguida de 20,9 % em potencial de 0,6 V. Foi observado que em um potencial maior houve menor conversão, essa diferença ocorre devido à influência da vazão no sistema, melhor detalhada na análise estatística do modelo obtido.

TABELA 14 – CONVERSÕES DE H₂S

Condições Operacionais			Conversão	
Ensaio	E (V)	Q (L·h ⁻¹)	x ^{exp,tiossulfato} (%)	x ^{exp,total} (%)
1	0,088	1,44	8,1 ± 0,4	11,6 ± 0,6
2	0,088	3,56	5,6 ± 0,3	7,8 ± 0,4
3	0,512	1,44	14,4 ± 0,7	21 ± 1
4	0,512	3,56	11,8 ± 0,6	16,8 ± 0,8
5	0,000	2,50	6,1 ± 0,3	8,3 ± 0,4
6	0,600	2,50	14,2 ± 0,7	21 ± 1
7	0,300	1,00	11,4 ± 0,6	17,0 ± 0,8
8	0,300	4,00	8,6 ± 0,4	11,8 ± 0,6
9	0,300	2,50	11,0 ± 0,5	14,9 ± 0,7
10	0,300	2,50	10,4 ± 0,5	15,0 ± 0,7
11	0,300	2,50	10,2 ± 0,5	14,4 ± 0,7

FONTE: O Autor (2021).

Em todos os ensaios foram obtidas as conversões de tiosulfato e conversão total. A diferença foi considerada como uma soma de polisulfetos e enxofre elementar (DUTTA et al., 2009; VAIPOULO et al., 2016; NTAGIA et al., 2019). A análise estatística tem por finalidade verificar a influência das variáveis na conversão de H₂S, bem como a qualidade de ajuste do modelo obtido.

A partir dos valores de conversões obtidas pela triplicata do ponto central foi calculado o desvio-padrão experimental e, utilizando as Eqs (49)-(51), foram obtidos os efeitos das variáveis, disponibilizados na TABELA 15.

TABELA 15 – EFEITOS DAS VARIÁVEIS

Conversão Total (%)	
s	0,28
EF _Q	-7,82
EF _P	18,22
EF _{QP}	9,95·10 ⁻¹⁴

FONTE: O Autor (2021).

De acordo com a TABELA 15 foi observado que o desvio padrão foi menor para os efeitos individuais de vazão e potencial, e maior para o efeito de interação entre as variáveis (EF_{QP}). Assim, o EF_{QP} não foi considerado. Além disso foi observado que o efeito de vazão (EF_Q) atua de forma desfavorável em relação ao aumento da conversão de H₂S. Isso comprova que a conversão é beneficiada quando o meio reacional é submetido a menores vazões (maior tempo de residência) e maiores potenciais aplicados.

Os dados de conversão foram primeiramente ajustados para o modelo quadrático. Visto que o modelo linear representava melhor os dados

experimentais (com maiores valores de coeficientes de correlação) foi realizada a adequação do modelo e sua significância testada por análise de variância. O modelo teórico foi obtido a partir dos resultados de conversão experimentais e, pelo uso do método de ajuste dos mínimos quadrados (Eq. (29)), foram estimados os parâmetros β dos modelos. Os desvios dos parâmetros dos modelos foram obtidos a partir da matriz **COV**, dada pela Eq. (58). Assim, o vetor de parâmetros dos modelos e o vetor de desvios foram:

$$\beta^{\text{tiosulfato}} = \begin{bmatrix} 8,6 \\ 14,1 \\ -1,1 \end{bmatrix} \pm \begin{bmatrix} 0,4 \\ 0,6 \\ 0,1 \end{bmatrix}, \quad (77)$$

$$\beta^{\text{total}} = \begin{bmatrix} 12,7 \\ 21,5 \\ -1,8 \end{bmatrix} \pm \begin{bmatrix} 0,4 \\ 0,6 \\ 0,1 \end{bmatrix}. \quad (78)$$

A função resposta com os coeficientes determinados foram representados pelas Eqs. (79) e (80),

$$x^{\text{mod,tiosulfato}} = 8,6 + 14,1 \cdot E - 1,1 \cdot Q, \quad (79)$$

$$x^{\text{mod,total}} = 12,7 + 21,5 \cdot E - 1,8 \cdot Q. \quad (80)$$

A TABELA 16 exibe os valores de conversões experimentais e as conversões de tiosulfato e total obtidas pelos modelos, para todos os ensaios realizados.

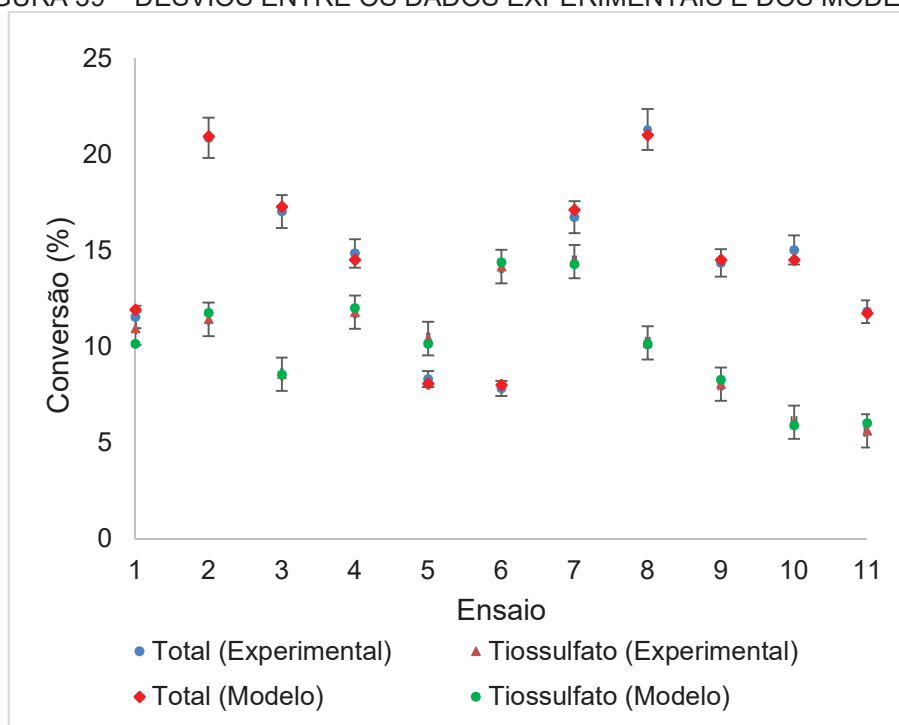
TABELA 16 – CONVERSÕES DE H₂S EXPERIMENTAIS E DOS MODELOS

Ensaio	$x^{\text{exp,tiossulfato}}$ (%)	$X^{\text{mod,tiossulfato}}$ (%)	$x^{\text{exp,total}}$ (%)	$X^{\text{mod,total}}$ (%)
1	8,1	8,3	11,6	11,9
2	5,6	6,0	7,8	8,0
3	14,4	14,3	21,3	21,0
4	11,8	12,0	16,8	17,1
5	6,1	5,9	8,3	8,1
6	14,2	14,4	20,9	21,0
7	11,4	11,8	17,0	17,3
8	8,6	8,6	11,8	11,8
9	11,0	10,2	14,9	14,5
10	10,4	10,2	15,0	14,5
11	10,2	10,2	14,4	14,5

FONTE: O Autor (2021).

Os valores de conversões médias e seus desvios-padrões foram calculados a partir da triplicata no ponto central. O desvio é o mesmo para todos os ensaios. Assim, para os dados de conversão total, o desvio-padrão foi calculado em $s = 0,28 \%$, com a variância de $s^2 = 0,08 (\%)^2$ e, para os dados de conversão de tiossulfato, o desvio-padrão em $s = 0,31 \%$, com a variância de $s^2 = 0,09 (\%)^2$. A FIGURA 39 mostra o os desvios entre os modelos e os dados experimentais.

FIGURA 39 – DESVIOS ENTRE OS DADOS EXPERIMENTAIS E DOS MODELOS



FONTE: O Autor (2021).

Pela FIGURA 39 é possível observar que as conversões obtidas pelos modelos se aproximam dos valores experimentais. Para verificar a qualidade do ajuste foi calculado o coeficiente de determinação. A TABELA 17 mostra os valores do modelo empírico linear testado por análise de variância.

Apenas os termos estatisticamente significativos foram utilizados no modelo, ou seja, os que apresentaram valores de $p < 5\%$ em conjunto com a realização do teste Fisher.

TABELA 17 – ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA) – LINEAR DE PRIMEIRA ORDEM

Resposta	Fonte	SQ _T	MQ ^a	F	p	R ²	R ² (Ajust.)	%CV ^b
$x^{\text{mod,tiossulfato}}$	Modelo	82,45	41,22	278,55	< 0,0001			
	E	72,09	72,09	487,08	< 0,0001			
	Q	10,36	10,36	70,01	< 0,0001	0,9858	0,9823	3,78
	Resíduo	1,18	0,15	-	-			
	Erro	0,29	0,15	-	-			
$x^{\text{mod,total}}$	Modelo	196,10	98,31	848,26	< 0,0001			
	E	166,00	166,00	1432,41	< 0,0001			
	Q	30,61	30,61	264,10	< 0,0001	0,9953	0,9941	2,34
	Resíduo	0,92	0,12	-	-			
	Erro	0,24	0,12	-	-			

FONTE: O Autor (2021).

a Média dos Quadrados

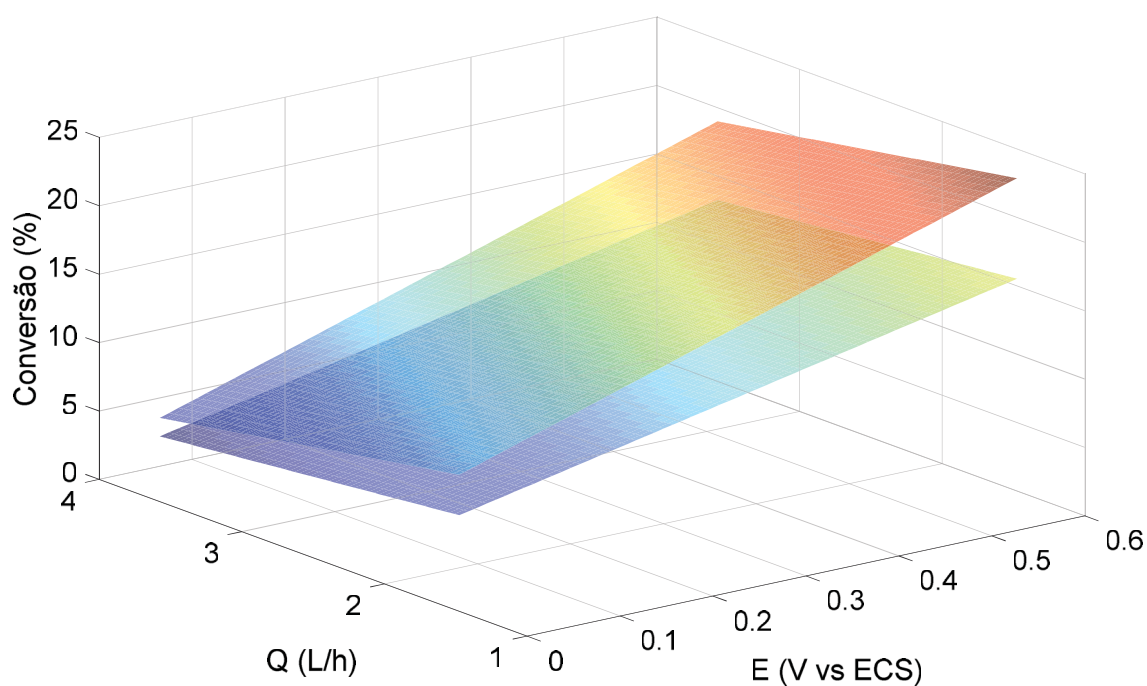
b Coeficiente de Variação

Os altos valores de R^2 , predito e ajustado, confirmaram que o modelo e os parâmetros de operação obtidos são significativos. A confiabilidade dos experimentos foi explicada pelo baixo coeficiente de variação (CV), cujo baixos valores representam dados homogêneos, ou seja, menor dispersão em torno da média. Assim, as equações obtidas podem ser utilizadas para obter as respostas dentro do domínio do planejamento.

Os altos valores de F, 278,55 para o modelo de conversão de tiossulfato e 848,26 para o modelo de conversão total indicam que o modelo é significativo.

A FIGURA 40 mostra a superfície de resposta de primeira ordem (modelo linear) obtida e evidencia os efeitos dos parâmetros independentes potencial e vazão. A superfície superior corresponde à conversão total e a inferior à conversão de tiossulfato.

FIGURA 40 – SUPERFÍCIES DE RESPOSTA DE CONVERSÃO DE H_2S : TOTAL (SUPERIOR) E TIOSSULFATO (INFERIOR)



FONTE: O Autor (2021).

5.3.3.3 Validação do Modelo Teórico

Para validar o modelo empírico de primeira ordem obtido, foi realizado um experimento aleatório, com as variáveis vazão e potencial aplicado ao leito de CVR dentro do domínio estabelecido no planejamento.

A TABELA 18 mostra os dados das variáveis aplicadas e os valores de conversão obtidos, teóricos e experimentais.

TABELA 18 – VALIDAÇÃO DOS MODELOS EMPÍRICOS

	Condições Operacionais		Conversão	
	E (V)	Q ($\text{L} \cdot \text{h}^{-1}$)	$x^{\text{exp, tiosulfato}}$ (%)	$x^{\text{exp, total}}$ (%)
Experimental	0,35	2,0	$18,1 \pm 0,9$	$13,0 \pm 0,6$
Modelo	0,35	2,0	18,7	12,8
Desvio	-	-	3,4 %	- 1,4 %

FONTE: O Autor (2021).

O desvio entre os valores experimentais e do modelo apresentados na TABELA 18 foram considerados baixos, assim, foi comprovado que o modelo empírico obtido é válido e, as equações obtidas podem ser utilizadas para obter as respostas dentro do domínio do planejamento.

5.3.3.4 Consumo Energético

O consumo energético (CE) do processo de oxidação eletroquímica de H_2S é a energia média consumida até a estabilização da conversão. Assim, quanto maior o tempo em que o reagente permanece no interior do reator até atingir o estado estacionário maior é a energia consumida (KÖRBAHTI e TANYOLAÇ, 2009).

Para avaliar o CE, os dados de potencial elétrico aplicado pela fonte (potencial entre os eletrodos), e corrente elétrica do meio reacional foram monitorados constantemente. Assim, o consumo energético foi obtido de acordo com a Eq. (33).

A TABELA 19 apresenta os valores obtidos para as potências dissipadas e consumo energético.

TABELA 19 – CONSUMO ENERGÉTICO DO SISTEMA DE CONVERSÃO DE H_2S

Ensaio	Potência Dissipada (Wh)	Massa Reagida (g)	CE ($\text{KWh}\cdot\text{kg}^{-1}$)
1	1,13	1,30	0,87
2	0,47	0,88	0,53
3	2,76	2,44	1,30
4	1,72	1,91	0,90
5	0,28	0,96	0,29
6	0,75	2,33	0,30
7	1,53	2,03	0,75
8	0,26	1,38	0,19
9	0,91	1,76	0,52
10	0,91	1,76	0,52
11	0,93	1,76	0,53

FONTE: O Autor (2021).

De acordo com a TABELA 19 a potência dissipada depende do tempo de residência para cada teste e da conversão alcançada. De acordo com os dados mostrados na TABELA 14, no ensaio 3 tem-se uma conversão de cerca de 21 %, a maior alcançada nos experimentos. Porém, segundo os dados apresentados na

TABELA 19, foi o maior CE entre todos os procedimentos. Já no ensaio 6, ao qual atingiu a segunda maior conversão, cerca de 20 %, o valor obtido de CE foi relativamente baixo comparado com os outros experimentos. Portanto, é importante levar em conta esses valores para, junto ao modelo de conversão, analisar um futuro aumento de escala do reator.

5.3.3.5 Recuperação dos Produtos Gerados

Segundo Dutta et al. (2010), existem diversas maneiras de aproveitar os produtos gerados da oxidação eletroquímica de H_2S . Como menos elétrons são necessários para geração de soluções de polisulfetos, o processo torna-se vantajoso pois exige menor quantidade de energia elétrica aplicada ao sistema. A oxidação de polisulfetos em S^0 sólido é lucrativa pois este pode ser recuperado com facilidade. Ainda de acordo com Dutta et al. (2010), as soluções concentradas de polisulfetos podem ser convertidas a S^0 sólido recuperável a partir do ajuste de pH do meio em levemente ácido ou quase neutro em ambiente arejado. Assim o S^0 precipita e pode ser recuperado por processos subsequentes, como por exemplo, flotação (LIN et al., 2017).

Outra alternativa é utilização da solução alcalina gerada na absorção de H_2S em gases residuais de unidades de dessulfurização de tratamentos, em escala industrial, de efluentes (JANSSEN et al., 2009). A mesma solução alcalina, neste caso utilizada como agente de sacrifício, poderia ser usada na produção de hidrogênio e S^0 sólido em um processo fotocatalítico, como o proposto por Jang et al. (2006).

Soluções de polissulfeto também são eletrólitos promissores para armazenamento eletroquímico de energia (DUTTA et al., 2008). Na indústria de papel e celulose, solução de polisulfeto é preferida em relação à solução de sulfeto, além de ser uma solução intermediária na recuperação de enxofre (JANG et al., 2006; DUTTA et al., 2010), como visto neste estudo.

6 CONCLUSÕES

O presente trabalho revela a possibilidade de oxidar eletroquimicamente íons sulfeto presente em efluentes utilizando eletrodo poroso de carbono vítreo reticulado.

Na análise das voltametrias realizadas, os resultados obtidos indicaram que o potencial no qual ocorrem as reações de interesse fica próximo a 0,3 V (vs. ECS), o que sugere a presença das mesmas reações para todos os casos analisados. Nos voltamogramas foi possível observar um aumento proporcional da corrente de pico com a taxa de varredura e concentração, indicando o controle do sistema por transporte de massa e por transporte de carga. Os resultados demonstraram que há formação de enxofre elementar, porém este não passivava na superfície do eletrodo, podendo ser subsequentemente removido do efluente.

No comportamento hidrodinâmico do reator eletroquímico, a vazão de entrada no leito poroso foi o principal fator a ser avaliado. Os resultados indicaram que a assimetria das curvas experimentais demonstradas pelo aparecimento rápido do traçador e pela cauda proeminente é uma característica de projeto desse reator. O modelo de dispersão axial com condições de contorno para sistema fechado-aberto, com número de Peclet próximo de 3 foi o que melhor representou os dados experimentais para todas as vazões investigadas. Os resultados do experimento de DTR com eletrólise mostraram melhora no comportamento do fluxo, porém não possível avaliar individualmente qual dos fatores (evolução de O_2 , formação de enxofre, presença de íons) que influenciou na melhoria da hidrodinâmica. O MDA pode ser utilizado para prever o comportamento hidrodinâmico do reator, para avaliação do grau de dispersão do reagente, e para o tempo de residência médio do reator. Esses fatores contribuem para uma futura análise de resposta de conversão de sulfeto em relação à variação de tempo de residência.

Os mecanismos propostos de quimissorção do enxofre em matriz de carbono e de formação de enxofre em solução aquosa foram comprovados pelos dados obtidos nas condições propostas no planejamento.

A influência da vazão e do potencial aplicado ao leito de CVR pôde ser avaliada a partir dos resultados do planejamento experimental tipo estrela. Foram analisados os perfis de conversão total e conversão de tiosulfato em todos os ensaios realizados e foi verificada a influência positiva do aumento do potencial na conversão, porém a vazão apresentou influência negativa nesta variável. A superfície de resposta obtida foi de um modelo empírico com comportamento linear que foi validado a partir de um experimento aleatório. O ensaio 6 conduzido em potencial 0,6 V (vs ECS) e $2,5 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ apresentou os melhores resultados entre todos os realizados, com conversão total de 20,6 % e baixo consumo energético ($0,3 \text{ KWh}\cdot\text{kg}^{-1}$ de S^{2-} convertido).

6.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para trabalhos futuros propõe-se:

- Realizar novo planejamento experimental incluindo as distâncias disponíveis na câmara catódica (5 mm, 20 mm, 40 mm e 60 mm) e variação da concentração de sulfeto para averiguar a influência dessas variáveis na conversão e formação de enxofre no leito de CVR;
- Realizar experimentos de DTR com reator sob eletrólise para mais condições experimentais afim de verificar a influência de diferentes concentrações de sulfeto e diferentes potenciais aplicados ao leito na resposta ao modelo MDA;
- Executar experimentos com recirculação de produto na câmara anódica para verificar a possibilidade de haver maior conversão dos produtos desejáveis;
- Aumentar de escala do reator usando apenas uma placa de CVR na câmara anódica para evitar canais preferenciais ao longo do leito poroso. O aumento das dimensões longitudinais possibilita maior tempo de residência do enxofre elementar para formação de tiosulfato na câmara anódica;

6.2 AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

REFERÊNCIAS

- ADIB, F.; BAGREEV, A.; BANDOSZ, T. J. Effect of Surface Characteristics of Wood – Baser Activated Carbons on Adsorption of Hydrogen Sulfide. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 214, p. 407-415, 1999. Elsevier. <https://doi.org/10.1006/jcis.1999.6200>.
- ALBERTON, A. L. **Estimação de Parâmetros e Planejamento de Experimentos: Estudo de Incertezas e Funções de Informação**. 2010. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – COPPE. Defesa: Rio de Janeiro, julho/2010. Disponível em: <<http://www.nucat.coppe.ufrj.br>>. Acesso em: 02 ago. 2018.
- ARENAS, L. F.; PONCE DE LEÓN, C.; WALSH, F. C. 3D-printed Porous Electrodes for Advanced Electrochemical Flow Reactors: A Ni/Stainless Steel Electrode and Its Mass Transport Characteristics. **Electrochemistry Communications**, v. 77, p. 133-137, Abril 2017. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2017.03.009>.
- ATEYA, B.G.; AL-KHARAFI, F.M. Anodic Oxidation of Sulfide Ions from Chloride Brines. **Electrochemistry Communications**, v. 4, p. 231-238, Janeiro 2002. Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S1388-2481\(02\)00254-0](https://doi.org/10.1016/S1388-2481(02)00254-0).
- ATEYA, B. G.; AL-KHARAFI, F.M.; ABDALLAH, R. M.; AL-AZAB, A.S. Electrochemical Removal of Hydrogen Sulfide from Polluted Brines Using Porous Flow Through Electrodes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 35, p. 297-303, 2005. Springer Link. <http://dx.doi.org/10.1007/s10800-004-7273-6>.
- BAGREEV, A.; RAHMAN, H.; BANDOSZ, T. J. Study of Regeneration of Activated Carbons used as H₂S Adsorbents in Water Treatment Plants. **Advances in Environmental Research**, v. 6, p. 303-311, 2002. Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S1093-0191\(01\)00063-6](https://doi.org/10.1016/S1093-0191(01)00063-6).
- BAKONYI, P.; KOÓK, L.; KUMAR, G.; TÓTH, G.; RÓZSENBERSZKI, T.; NGUYEN, D. D.; CHANG, S. W.; GUANGUIN, Z.; BÉLAFI-BAKÓ, K.; NEMESTÓTHY, N. Architectural Engineering of Bioelectrochemical Systems from the Perspective of Polymeric Membrane Separators: A Comprehensive Update on Recent Progress and Future Prospects. **Journal of Membrane Science**, v. 564, p. 508-522, 2018. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.07.051>.
- BARD, A.J.; FAULKNER, L.R. **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**. 2 ed. New York: John Wiley & Sons, 2001.
- BARD, A. J.; STRATMANN, M. **Encyclopedia of Electrochemistry: Electrochemical Engineering**. V 5. Weinheim: Wiley VCH, 2007.

BARD, A. J.; STRATMANN, M. **Encyclopedia of Electrochemistry**: Inorganic Chemistry. V 7. Weinheim: Wiley VCH, 2007.

BARROS NETO, B. **Como fazer experimentos**: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. 4.ed. Campinas, SP: Bookman, 2010.

BENGOA, C.; MONTILLET, A.; LEGENTILHOMME, P.; LEGRAND, J. Characterization and Modeling of the Hydrodynamic Behavior in the Filter-Press-Type FM01-LC Electrochemical Cell by Direct Flow Visualization and Residence Time Distribution. **Industrial & Chemical Engineering Research**, v. 39, p. 2199-2206, 2010. Elsevier. <https://doi.org/10.1021/ie9907730>

BERNÉ, F., CORDONNIER, J. **Industrial Water Treatment** - Refining Petrochemicals and Gas Processing Techniques. Texas: Gulf Professional Publishing, 1995.

BERSIER, P.M.; PONCE DE LÉON, C.; WALSH, F.C. Electrochemical Approaches to Environmental Treatment and Recycling. In: **Encyclopedia of Life Support System**: Electrochemistry, p. 304, 2009. Elsevier. <https://www.eolss.net/sample-chapters/c06>.

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

BYRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. **Transport Phenomena**. 2 ed. New York: John Wiley & Sons, 2004.

CALEGARE, A. J. A. **Introdução ao Delineamento de Experimentos**. São Paulo: Blucher, 2ª ed., 2009.

CALIARI, P. C.; PACHECO, M. J.; CIRÍACO, L. F.; LOPES, A. M. C. Anodic Oxidation of Sulfide to Sulfate: Effect of the Current Density on the Process Kinetics. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 28, n. 4, p. 557-566. Abril 2017. Scielo. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20160197>.

CARPENTER, N. G.; ROBERTS, P. L. Mass Transport and Residence Time Characteristics of an Oscillatory Flow Electrochemical Reactor. **Institution of Chemical Engineerings**, v. 77 (Part A), p. 212-217, Maio 1999. Elsevier. <https://doi.org/10.1205/026387699526115>.

CERVANTES-ALCALÁ, R.; MIRANDA-HERNÁNDEZ, M. Flow Distribution and Mass Transport Analysis in Cell Geometries for Redox Flow Batteries Trough Computational Fluid Dynamics. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 48, n. 11, p. 1243-1254. Agosto 2018. Springer Link. <https://doi.org/10.1007/s10800-018-1246-7>.

CHAKRABARTI, M. H.; BRANDON, N. P.; HAJIMOLANA, S. A.; TARIQ, F.; YUFIT, V.; HASHIM, M. A.; HUSSAIN, M.A.; LOW, C. T. J.; ARAVIND, P. V.

Application of Carbon Materials in Redox Flow Batteries. **Journal of Power Sources**, v. 253, p. 150-166, 1 Maio 2014. Elsevier.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.12.038>

COELHO, A.D. **Tratamento das Águas Ácidas de Refinaria de Petróleo pelos Processos Fenton e Foto-Fenton**. 2004. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – COPPE. Defesa: Rio de Janeiro, outubro/2004. Disponível em: <
<http://portal.peq.coppe.ufrj.br>>. Acesso em: 20 jul. 2018.

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

COLLI, A. N.; BISANG, J. M. Evaluation of the Hydrodynamic Behavior of Turbulence Promoters in Parallel Plate Electrochemical Reactors by Means of the Dispersion Model. **Electrochimica Acta**, v. 56, p. 7312-7318. 30 Agosto 2011.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.06.047>.

COLLI, A. N.; BISANG, J. M. Study of the Influence of Boundary Conditions. Non Ideal Stimulus and Dynamics of Sensors on the Evaluation of Residence Time Distributions. **Electrochimica Acta**, v. 176, p. 463-471. 10 Setembro 2015. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.07.019>.

COLLI, A. N.; BISANG, J. M. Electrochemical Production of Colloidal Sulphur by Oxidation of Sulphide Ion at Lead Coated-2- and -3-dimensional Rotating Cylinder Anode Surfaces. **Electrochimica Acta**, v. 243, p. 90-97. 10 Maio 2017. Elsevier.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2017.05.050>.

COLLI, A. N.; FORNÉS, J. P.; PÉREZ, O. G.; BISANG, J. M. Evaluation of a Modified Hydrocyclone as Electrochemical Reactor for Processing of Two-Phase (Gas-Liquid) Systems. **Electrochimica Acta**, v. 309, p. 219-227. 11 Abril 2019. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.04.056>.

COMNINELLIS, C.; CHEN, G. **Electrochemistry for the Environment**. New York: Springer, 2010.

CONG, T. Y.; RAJ, A.; CHANAPHET, J.; MOHAMMED, S.; IBRAHIM, S.; SHOAIBI, A. A. A Detailed Reaction Mechanism for Hydrogen Production Via Hydrogen Sulfide (H₂S) Thermolysis and Oxidation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 16, p. 1-14, Maio 2016. Elsevier.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.03.053>.

DANCKWERTS, P. V. Continuous Flow Systems: Distribution Residence Time. **Chemical Engineering Science**, v. 2, n. 1, p. 1-13. Fevereiro 1953. Elsevier.
[https://doi.org/10.1016/0009-2509\(53\)80001-1](https://doi.org/10.1016/0009-2509(53)80001-1).

DUTTA, P. K.; RABAEY, K.; YUAN, Z.; KELLER, J. Spontaneous Electrochemical Removal of Aqueous Sulfide. **Water Research**, v. 42, n. 20, p. 4965-4975, Dezembro 2008. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.09.007>.

DUTTA, P. K.; ROZENDAL, R. A.; YUAN, Z.; RABAEY K.; KELLER, J. Electrochemical Regeneration of Sulfur Loaded Electrodes. **Electrochemistry Communications**, v. 11, n. 7, p. 1437-1440, Julho 2009. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2009.05.024>.

DUTTA, P.K.; RABAEY, K.; YUAN, Z.; ROSENDAL, R. A.; KELLER, J. Electrochemical Sulfide Removal and Recovery from Paper Mill Anaerobic Treatment Effluent. **Water Research**, v. 44, n. 8, p. 2563-2571, Abril 2010. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.01.008>.

ERG Materials & Aerospace. Duocel® Reticulated Vitreous Carbon (RVC) Foam. <http://ergaerospace.com/materials/duocel-reticulated-vitreous-carbon-rvc-foam/>. Visitado em 06/07/2020.

EPA - **Profile of the Petroleum Refining Industry**. Sector Notebook Project, Petroleum Refining. Setembro 1995

FERREIRA, B. K. Three-Dimensional Electrodes For The Removal of Metals From Dilute Solution: A Review. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, v. 29, n. 4, p 330-371, 09 Julho 2008. Taylor Francis Online. <https://doi.org/10.1080/08827500802045586>.

FISCHER, H.; SCHULZ- EKLOFF, G.; WÖHRLE, D. Oxidation of Aqueous Sulphide Solutions by Dioxygen Part 1: Autoxidation Reaction. **Chemical Engineering Technology**, v. 20, n. 9, p. 462-468, 02 Fevereiro 2004. Wiley Online Library. <https://doi.org/10.1002/ceat.270200705>.

FOGLER, H. S. **Essentials of Chemical Reaction Engineering**. 2 ed. New York: Prentice Hall PTR, 2018.

FORNÉS, J. P.; BISANG, J. M. Electrochemical Production of Colloidal Sulphur by Oxidation of Sulphide Ion at Lead Coated-2-and-3-Dimensional Rotating Cylinder Anode Surfaces. **Electrochimica Acta**, v. 243, p. 90-97. 2017. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.05.050>.

FRIEDRICH, J. M.; PONCE DE LEÓN, C.; READE, G. W.; WALSH, F. C. Reticulated Vitreous Carbon as an Electrode Material. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 561, p. 203-217, Janeiro 2004. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2003.07.019>.

GOODRIDGE, F.; SCOTT, K. **Electrochemical Process Engineering: A Guide to the Design of Electrolytic Plant**. New York: Plenum Press, 1995.

HO, N. A. D.; BABEL, S.; KURISU, F. Bio-electrochemical Reactors Using AMI-7001S and CMI-7000S Membranes as Separators for Silver Recovery and Power Generation. **Bioresource Technology**, v. 244, p. 1006-1014, 19 Agosto 2017. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.08.086>.

HOFFMAN, M. R.; LIM, B. C. Kinetics and Mechanism of the Oxidation of Sulphide by Oxygen: Catalysis by Homogenous Metal-Phthalocyanine Complexes. **Environmental Science and Technology**, v. 13, n. 11, p. 1406-1414, Novembre 1979. ACS Publications. <https://doi.org/10.1021/es60159a014>.

HOPLEY, A.; DOYLE, B. J.; ROBERGE, D. M.; Macchi, A. Residence Time Distribution in Coil and Plate Micro-reactors. **Chemical Engineering Science**, v. 207, p. 181-193. 2 Novembre 2019. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.06.016>.

IORDACHE, S.M.; CIOCANEA, A.; BALAN, A.; STAMATIN, I.; BUDEA, S. CEASUS, C.; TREFILOV, A.M.I.; VOINEA, S. Recovering Hydrogen Sulfide from Sulfurous Waters with PEM Fuel Cells. **Energy Procedia**, v. 85, p. 273-278, Janeiro 2016. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.12.252>.

JANG, J. S.; LI, W.; HYUK OH, S.; LEE, J. S. Fabrication of CdS/TiO₂ Nano-bulk Composite Photocatalysts for Hydrogen Production from Aqueous H₂S Solution Under Visible Light. *Chemical Physics Letters*, v. 425 (4-6), p. 278-282, 10 Jul 2006. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2006.05.031>.

JANSSEN, A. J. H.; LENS, P. N. L.; STAMS, A. J. M.; PLUGGE, C. M. ; SOROKIN, D. Y.; MUYZER, J.; DIJKMAN, H.; VAN ZESSEN, E.; LUIJMES, P.; BUISMAN, C. J. M. Application of Bacteria Involved in the Biological Sulfur Cycle for Paper Mill Effluent Purification. **Science of the Total Environment**, v. 407 (4), p. 1333-1343, 1 Feb 2009. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.09.054>.

JÜTTNER, K.; GALLA, U.; SCHMIEDER, H. Electrochemical Approaches to Environmental Problems in the Process Industry. **Electrochimica Acta**, v. 45, n. 15-16, p. 2575-2594, 03 Maio 2000. Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00339-X](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00339-X).

KE, X.; PRAHL, J. M.; ALEXANDER, I. D.; SAVINELL, R. F. Redox Flow Batteries with Serpentine Flow Fields: Distributions of Electrolyte Flow Reactant Penetration Into the Porous Carbon Electrodes and Effects on Performance. **Journal of Power Sources**, v. 384, p. 295-302, 2018. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.03.001>.

KIM, J. R.; CHENG, S.; OH, S.; LOGAN, B. E. Power Generation Using Different Cation, Anion, and Ultrafiltration Membranes in Microbial Fuel Cells. **Environmental Science and Technology**, v. 41 (3), p. 1004-1009, 4 Jan 2007. ACS Publications. <https://doi.org/10.1021/es062202m>.

KLEINJAN, W. E.; KEIZER, A.; JANSSEN, A. J. H. Kinetics of the Chemical Oxidation of Polysulfide Anions in Aqueous Solution. **Water Research**, v. 39, p. 4093-4100, 2005. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.08.006>.

KÖRBAHTI, B. K.; TANYOLAÇ, A. Continuous Electrochemical Treatment of Simulated Industrial Textile Wastewater from Industrial Components in a Tubular Reactor. *Journal of Hazardous Materials*, v. 170, p. 771-778, 18 May 2009. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.032>.

KOTRONAROU, A.; HOFFMAN, M. R. Catalytic Autoxidation of Hydrogen Sulphide in Wastewater. **Environmental Science and Technology**, v. 25, n. 6, p. 1153-1160, Junho 1991. ACS Publications. <https://doi.org/10.1021/es00018a021>.

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, n. 1, p. 108-114, 1 Fevereiro 2006. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2005.10.023>.

LAM, V.; LI, G.; SONG, C.; CHEN, J.; FAIRBRIDGE, C.; HUI, R.; ZHANG, J. A Review of Electrochemical Desulfurization Technologies for Fossil Fuels. **Fuel Processing Technology**, v. 98, p. 30-38, Junho 2012. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.01.022>.

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

LEFERS, J. B.; KOETSIER, W. T.; VAN SWAAIJ, W. P. M. The Oxidation of Sulphide in Aqueous Solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 15, n. 2, p. 111-120, 1978. Elsevier. [https://doi.org/10.1016/0300-9467\(78\)85003-5](https://doi.org/10.1016/0300-9467(78)85003-5).

LEUNG, P.; LI, X.; PONCE DE LEÓN, L.; BERLOUIS, C. T. J.; WALSH, F. C. Progress in Redox Flow Batteries, Remaining Challenges and their **Applications in Energy Storage**. *RSC Advances*, v. 2, p. 10125-10156, 26 Julho 2012. DOI: [10.1039/c2ra21342g](https://doi.org/10.1039/c2ra21342g).

LEVENSPIEL, O.; SMITH, W. K. Notes on the Diffusion-Type Model for the Longitudinal Mixing of Fluids in Flow. **Chemical Engineering Science**, v.6, p. 227-285, 1957. Elsevier. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(96\)81817-3](https://doi.org/10.1016/0009-2509(96)81817-3).

LEVENSPIEL, O. **Tracer Technology: Modeling the Flow of Fluids**. New York: Springer, 2012.

LI, J.; CHEN, F. P.; JIN, G.; FENG, X. LI, X. Removals of Aqueous Sulfur Dioxide and Hydrogen Sulfide Using CeO₂-NiAl-LDHs Coating Activated Carbon and its Mix with Carbon Nano-Tubes. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 476, p. 90-97, 26 Março 2015. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.03.026>.

LIN, H.; LU, Y.; GANIGUÉ, R.; SHARMA, K. R.; RABAEY, K.; YUAN, Z.; PIKAAR, I. Simultaneous use of Caustic and Oxygen for Efficient Sulfide Control in Sewers. **Science of Total Environment**, v. 601-602, p. 776-783, 1 Jun 2017. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.05.225>.

LIZHANG, W.; BO, W.; PENG, L.; BO, Z.; BALASUBRAMANIAN, N.; YUEMIN, Z. Kinetics for Electro-Oxidation of Organic Pollutants by Using a Packed-Bed Electrode Reactor (PBER). **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 240-246, 15 Janeiro 2016. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.132>.

MAINIER, F. B.; VIOLA, E. D. M. O Sulfeto de Hidrogênio e o Meio Ambiente. **2º Simpósio de Excelência e Gestão em Tecnologia (SEGet)**. Rio de Janeiro, 2005.

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.

MATTIUSI, E. M. Análise do Comportamento de um Reator Eletroquímico de Leito Poroso no Tratamento de Efluentes Industriais Contaminados por Sulfeto de Hidrogênio. 2012. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Paraná, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica – PPGEM. Defesa: Curitiba, setembro/2012. Disponível em: <https://acervodigital.ufpr.br/handle/1884/29714>. Acesso em: 26 jun 2020.

MATTIUSI, E.M.; KAMINARI, N.M.S.; PONTE, M.J.J.S.; PONTE, H.A. Behavior Analysis of a Porous Bed Electrochemical Reactor for the Treatment of Petrochemical Industry Wastewater Contaminated by Hydrogen Sulfide (H₂S). **Chemical Engineering Journal**, v. 275, p. 305-314, 1 Setembro 2015. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.03.138>.

MENON, S. H.; MADHU, G.; MATHEW, J. Modeling Residence Time Distribution (RTD) Behavior in a Packed-Bed Electrochemical Reactor (PBER). **International Journal of Chemical Engineering**, v. 2019, p. 1-10, 29 Fevereiro 2019. <https://doi.org/10.1155/2019/7856340>.

MONTEIL, H.; PECHAUD, Y.; OTURAN, L.; TRELLU, C.; OTURAN, M. Pilot Scale Continuous Reactor for Water Treatment by Electrochemical Advanced Oxidation Processes: Development of a New Hydrodynamic/Reactive Combined Model. **Chemical Engineering Journal**, v. 404; n. 127048, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127048>.

MONTGOMERY, D. C. **Design and Analysis of Experiments**. New Jersey: John Wiley & Sons, 9ª ed., 2017.

NTAGIA, E.; FISET, E.; LIMA, L. S.; PIKAAR, I.; ZHANG, X.; JEREMIASSE, A. W.; PRÉVOTEAU, A.; RABAEY, K. Anode Materials for Sulfide Oxidation in Alkaline Wastewater: An Activity and Stability Performance Comparison. **Water**

Research, v. 149, p. 111-119, 2019. Elsevier.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.11.004>.

NTAGIA. E.; FISET. E.; HONG. L. T. C.; VAIPOULOU E.; RABAEY. K.
 Electrochemical Treatment of Industrial Sulfidic Spent Caustic Streams for Sulfide Removal and Caustic Recovery. **Journal of Hazardous Materials**, v. 388, p. 1217702020. 2020. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121770>.

NIELSEN, A. H.; VOLLERTSEN, J.; HVITVED-JACOBSEN, T. Determination of Kinetics and Stoichiometry of Chemical Sulphide Oxidation in Wastewater of Sewer Networks. **Environmental Science and Technology**, v. 37, n. 17, p 3853-3858, 26 Julho 2003. ECS Digital Library. <https://doi.org/10.1021/es034035l>.

Oelßner, W. Electrochemical Cell. In: KREYSA, G.; OTA, K.; SAVINELL, R.
Encyclopedia of Applied Electrochemistry. Springer Science, N. Y., p. 163-170, 2014.

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. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 11, n. 1, p. 16-21. Fevereiro 2000. Scielo.
<http://dx.doi.org/10.1590/S0103-50532000000100004>.

OTTEWILL, G. A.; READE, G. W.; CAMPBELL, S. A.; PONCE DE LEON, C.;
 WALSH, F. C. Electrochemical Removal of Metal Ions from Aqueous Solution: A Student Workshop. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 7, p. 943 - 949, 4 Agosto 2005. NCBI. DOI:[10.1039/b511142k](https://doi.org/10.1039/b511142k).

PERCHERON, G.; BERNET, N.; MOLETTA, R. A New Method for the Determination of Dissolved Sulfide in Strongly Colored Anaerobically Treated Effluents. **Bioprocess Engineering**, v. 15, p. 317-322, 27 Fevereiro 1996. Springer-Verlag. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02426441>.

PERRY, S. C.; PONCE DE LEÓN, C.; WALSH, F. C. Review – The Design, Performance and Continuing Development of Electrochemical Reactors for Clean Electrosynthesis. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 167, 155525, 6 Nov. 2020. IOPScience. <http://dx.doi.org/10.1149/1945-7111/abc58e>.

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, 2011. Elsevier. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.12.025>

PIKAAR, I.; LI, E.; 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, n. 9, p. 3085-3093, 15 Março 2012. NCBI. DOI: [10.1016/j.watres.2012.03.013](https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.03.013)

PIKAAR, I.; LIKOSOVA, E. M.; FREGUIA, S.; KELLER, J.; RABAEY, K.; YUAN, Z. Electrochemical Abatement of Hydrogen Sulfide from Waste Streams. **Critical Reviews Environmental Science and Technology**, v. 45, p. 1555-1578, 29 Abril 2015. TandFonline. DOI: <https://doi.org/10.1080/10643389.2014.966419>.

PINTO, J. C.; SCHWAAB, M. **Análise de Dados Experimentais. Planejamento de Experimentos V. 2**. Rio de Janeiro: E-Papers, 2011.

PLETCHER, D.; WALSH, F. C. **Industrial Electrochemistry**. 2 ed. Londres: Chapman and Hall, 1990.

PLETCHER, D.; GREEF, R.; PEAT, R.; PETER, L. M.; ROBINSON, J. **Instrumental Methods in Electrochemistry**. 1ª ed. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2001.

RAJALO, G.; PETROVSKAYA, T. Selective Electrochemical Oxidation of Sulphides in Tannery Wastewater. **Environmental Technology**, v. 17(6), p. 605-612, 11 Maio 2010. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1080/09593331708616424>.

RAMÍREZ, G.; RECIO, F. J.; HERRASTI, P.; PONCE DE LEÓN, C. P.; SIRÉS, I. Effect of RVC porosity on the Performance of PbO₂ Composite Coatings with Titanate Nanotubes for the Electrochemical Oxidation of Azy Dyes. **Electrochimica Acta**, v. 204, p. 9-17, 20 Junho 2016. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.04.054>.

RIVERA, F. F.; CRUZ-DÍAZ, M. R.; RIVERO, E. P.; GONZÁLEZ, I. Analysis and Interpretation of Residence Time Distribution Experimental Curves in FM01-LC Reactor Using Axial Dispersion and Plug Dispersion Exchange Models with Closed-Closed Boundary Conditions. **Electrochimica Acta**, v. 56, p. 361-371. 2010. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.08.069>.

RUOTOLO, L. A. M. Metal Ion Removal by Cathodic Reduction. In: KREYSA, G.; OTA, K.; SAVINELL, R. **Encyclopedia of Applied Electrochemistry**. Springer Science, N. Y., p. 1240-1245, 2014.

SCHWAAB, M.; PINTO, J. C. **Análise de Dados Experimentais I: Fundamentos de Estatística e Estimação de Parâmetros**. Rio de Janeiro: E-papers, 2007.

SCHWAAB, M.; PINTO, J. C. **Análise de Dados Experimentais II: Planejamento de Experimentos**. Rio de Janeiro: E-papers, 2011.

SCHWAAB, M., PINTO, J. C., 2007. Optimum Reference Temperature for Reparameterization of the Arrhenius Equation. Part 1: Problems Involving One Kinetic Constant. **Chemical Engineering Science**, V. 62, P. 2750-2764, 24 Fevereiro 2007. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.02.020>.

SCHWAAB, M., LEMOS, L. P., PINTO, J. C., 2008. Optimum Reference Temperature for Reparameterization of the Arrhenius Equation. Part 2: Problems

Involving Multiple Reparametrizations. **Chemical Engineering Science**, v. 63, p. 2895-2906, 12 Março 2008. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2008.03.010>.

SCOTT, K. Reaction Engineering and Digital Simulation in Electrochemical Processes. In: WHITE, R. E.; BOCKRIS, J. O'M.; CONWAY, B. E. **Modern Aspects of Electrochemistry**. Springer Science, v. 27, p. 1-142, N. Y., 1995.

SCOTT, K. Process Intensification: An Electrochemical Perspective. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 81, p. 1406-1426, Janeiro 2018. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.189>.

SERGIENKO, N.; IRTEM, E.; GUTIERREZ, O.; RADJENOVIC, J. Electrochemical Removal of Sulfide on Porous Carbon Based Flow-Through Electrodes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 375, p. 19-25, 20 Abril 2019. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.04.033>.

SIGOT, L.; DUCOM, G.; GERMAIN, P. Adsorption of Hydrogen Sulfide (H₂S) on Zeolite (Z): Retention Mechanism. **Chemical Engineering Journal**, v. 287, p. 47-53, 1 Março 2016. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.11.010>.

STEUDEL, R. Mechanism for the Formation of Elemental Sulphur from Aqueous Sulfide in Chemical and Microbiological Desulfurization Processes. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 35, n. 4, p. 1417-1423, 9 Abril 1996. ACS Publications. <https://doi.org/10.1021/ie950558t>.

STEUDEL, R. Inorganic Polysulfides S_n²⁻ and Radical Anions S_n^{•-}. **Topics in Current Chemistry**, v. 231, p. 127-152, 2003. Springer. <https://doi.org/10.1007/b13183>.

SUB SIM, M.; SESSIONS, A. L.; ORPHAN, V. J.; ADKINS, J. F. Precise Determination of Equilibrium Sulfur Isotope Effects During Volatilization and Deprotonation of Dissolved H₂S. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 248, p. 242-251, 14 Janeiro 2019. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.01.016>.

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, n. 8, p. 1601-1613, Abril 2005. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.01.016>.

TRASATTI, S. Electrocatalysis: understanding the success of DSA®. **Electrochimica Acta**, v. 45, p. 2377-2385, 2000. Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00338-8](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00338-8).

TRINIDAD, P.; PONCE DE LEÓN, C.; WALSH, F. C. The Application of Flow Dispersion Models to the FM01-LC Laboratory Flow-Through Reactor. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 604-613, 2006. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.05.040>.

TÜNEY, O.; KABDASLI, I.; ARSLAN-ALATON, I.; ÖLMEZ-HANCI, T. **Chemical Oxidation Applications for Industrial Wastewaters**. London: IWA Publishing, 2013.

VARCOE, J. R.; ATANASSOV, P.; DEKEL, D. R.; HERRING, A. M.; HICKNER, M. A.; KOHL, P. A.; KUCERNAK, A. R.; MUSTAIN, W. E.; NIJMEIJER, K.; SCOTT, K.; XU, T.; ZHUANG, L. Anion-Exchange Membranes in Electrochemical Energy Systems. **Energy and Environmental Science**, v. 7, p. 3135-3191. 2014.
<https://doi.org/10.1039/C4EE01303D>.

VAN DE VUSSE, J. G. A New Model for the Stirred Tank Reactor. **Chemical Engineering Science**, v. 17, n. 7, p. 507-521. Julho 1962. Elsevier.
[https://doi.org/10.1016/0009-2509\(62\)87002-X](https://doi.org/10.1016/0009-2509(62)87002-X).

VAIOPOULOU, E.; PROVIJIN, T.; PRÉVOTEAU, A.; PIKAAR, I.; RABAEY, K. Electrochemical Sulfide Removal and Caustic Recovery from Spent Caustic Streams. **Water Research**, v. 92, p. 38-43, 20 Janeiro 2016. Elsevier.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2016.01.039>.

WALSH, F. C.; ARENAS, L. F.; PONCE DE LEÓN, C.; READE, G. W.; WHYTE, I.; MELLOR, B. G. The continued development of reticulated vitreous carbon as a versatile electrode material: Structure, properties and applications. **Electrochimica Acta**, v. 215, p. 566-591, 22 Agosto 2016. Elsevier.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2016.08.103>.

WANG, Y.; LIN, H.; HU, B. Electrochemical Removal of Hydrogen Sulfide from Swine Manure. **Chemical Engineering Journal**, v. 356, p. 210-218, 15 Jan 2019. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.08.171>.

WATERSON, K.; BEJAN, D.; BUNCE, N. J. Electrochemical Oxidation of Sulfide Ion at a Boron-Doped Diamond Anode. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 37, p. 367-373, 2007. Springer Link. <https://doi.org/10.1007/s10800-006-9267-z>.

WEN C. Y.; CHUNG. S. F. Dynamic Response Equations for Various Reactor Models. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 43, n. 3, p. 101-109. Junho 1965. Wiley Library. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450430302>.

WEN, C. Y.; FAN, L. T. **Models for Flow Systems and Chemical Reactors**. New York: Marcel Dekker Inc, 1975.

XIAO, Y.; WANG, S.; WU, D.; YUAN, Q. Catalytic Oxidation of Hydrogen Sulfide Over Unmodified and Impregnated Activated Carbon. **Separation and Purification Technology**, v. 59, p. 326-332, 2008. Elsevier.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.07.042>.

ZAMAN, J.; CHAKMA, A. Production of Hydrogen and Sulfur from Hydrogen Sulfide. **Fuel Processing Technology**, v. 41, n. 2, p. 159-198; Janeiro 1995. Elsevier. [https://doi.org/10.1016/0378-3820\(94\)00085-8](https://doi.org/10.1016/0378-3820(94)00085-8).

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, n. 1-2, p. 1-12, Janeiro 2008. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.07.013>.

ZHANG, C.; JIANG, Y.; LI, Y.; HU, Z.; ZHOU, L.; ZHOU, M. Three-Dimensional Electrochemical Process for Wastewater Treatment: A general review. **Chemical Engineering Journal**, v. 228, p. 455-467, 15 Julho 2013. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.05.033>.

ZHU, J.; PETIT, K.; COLSON, A. O.; DEBOLT, S.; SEVILLA, M. D. Reactions of $\text{HS}^\bullet$ and $\text{S}^\bullet$ with Molecular Oxygen, H_2S , HS^- and S^{2-} : Formation of $\text{SO}_2^\bullet$, $\text{HSSH}^\bullet$, $\text{HSS}^{\bullet-2}$ and $\text{HSS}^\bullet$. **J. Phys. Chem.**, v. 95, p. 3676-3681, 1991. ACS Publications. <https://doi.org/10.1021/j100162a044>.