

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
CÂMPUS MEDIANEIRA**

CLAUDIA LUIZA MANFREDI GASPAROVIC

**DINÂMICA DE FLUIDOS COMPUTACIONAL APLICADA À
SIMULAÇÃO DE REATOR ELETROQUÍMICO DESTINADO AO
TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL**

DISSERTAÇÃO

**MEDIANEIRA
2017**

CLAUDIA LUIZA MANFREDI GASPAROVIC

**DINÂMICA DE FLUIDOS COMPUTACIONAL APLICADA À
SIMULAÇÃO DE REATOR ELETROQUÍMICO DESTINADO AO
TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Tecnologias Ambientais, do Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais – PPGTAMB – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR – , Câmpus Medianeira.

Discente: Claudia Luiza Manfredi Gasparovic

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Eyng

Coorientador: Prof. Dr. Laercio Mantovani Frare

**MEDIANEIRA
2017**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

G249d

Gasparovic, Claudia Luiza Manfredi

Dinâmica de fluídos computacional aplicada a simulação de reator eletroquímico destinado ao tratamento de efluente têxtil / Claudia Luiza Manfredi Gasparovic – 2017.
126 f. : il. ; 30 cm.

Orientador: Eduardo Eyng.

Coorientador: Laercio Mantovani Frare.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais. Medianeira, 2017.

Inclui bibliografias.

1. Resíduos industriais. 2. Dinâmica dos fluídos. 3. Tecnologias Ambientais - Dissertações. I. Eyng, Eduardo, orient. II. Frare, Laercio Mantovani, coorient. IV. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais. V. Título.

CDD: 600

Biblioteca Câmpus Medianeira
Marci Lucia Nicodem Fischborn 9/1219



TERMO DE APROVAÇÃO

DINÂMICA DE FLUIDOS COMPUTACIONAL APLICADA À SIMULAÇÃO DE UM REATOR ELETROQUÍMICO DESTINADO AO TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL

por

CLAUDIA LUIZA MANFREDI GASPAROVIC

Esta Dissertação foi apresentada em 21 de fevereiro de 2017, às 14h, na sala I-48, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Tecnologias Ambientais. A candidata foi arguida pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof. Dr. Eduardo Eyng
Orientador

Prof. Dr. Laercio Mantovani Frare
Coorientador

Prof. Dr. Marcelo Risso Errera
Membro titular

Prof. Dr. Gustavo Vinicius Bassi Lukasiewicz
Membro titular

A folha de aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Programa.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela força, luz e propósito com que preenche minha vida.

A minha família, em especial a meus pais e irmãos, pelo amor, união e harmonia, e pelo apoio e paciência nestes dois anos. Amo vocês.

Ao Prof. Dr. Eduardo Eyng, pela dedicação, paciência, conhecimento e amizade que demonstrou nas três oportunidades em que pude ser sua orientanda, com as quais pude aprender imensamente, conhecer áreas de pesquisa que redirecionaram minhas aspirações acadêmicas, e obter exemplos e inspiração para a futura vida profissional.

Ao Prof. Dr. Laercio Mantovani Frare, pelo conhecimento e experiência compartilhados, e pela dedicação e disponibilidade como coorientador.

Aos "ICs" e companheiros de projeto Jeysa Passos, Vânio Faquin e Thaís Nogueira, pela dedicação, disposição e ajuda inestimável nos experimentos de laboratório.

Aos amigos e colegas, antigos ou novos, com quem tive a chance de compartilhar as alegrias e frustrações dessa etapa. Em especial, Isabela Solana, Bruna Cunha, Alessandra Freddo e Cristiane Witcel, pela amizade e companheirismo desde a graduação, e Ionara Hoffman e Nathiele Thomas, que pude conhecer no Mestrado, pela convivência que tornou os dias finais no laboratório muito melhores.

A todos os professores que, através de seu conhecimento, vieram a contribuir para minha formação profissional.

À TEXPAL Química Ltda, pelo fornecimento de material para pesquisa.

À CAPES e Fundação Araucária, pelo auxílio financeiro.

“When you get there,
there is no ‘there’ there”
(Provérbio Zen)

RESUMO

GASPAROVIC, Claudia Luiza Manfredi. **Dinâmica de fluidos computacional aplicada à simulação de reator eletroquímico destinado ao tratamento de efluente têxtil**. 2017. 126 folhas. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Ambientais) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira, 2017.

O setor industrial têxtil gera em seu processo produtivo grande volume de efluentes líquidos, que possuem elevado potencial poluidor devido à presença de corantes. Esses são compostos potencialmente tóxicos e de difícil degradabilidade, dos quais destaca-se o Azul Reativo 5G. O tratamento desses efluentes é geralmente realizado por técnicas convencionais de coagulação e floculação, as quais utilizam grandes quantidades de sais de al umínio e ferro. A substituição de coagulantes químicos por tecnologias alternativas como a eletrofloculação pode trazer grandes vantagens. Este processo consiste na desestabilização de poluentes em meio aquoso por meio da produção *in situ* de íons coagulantes pela aplicação de corrente elétrica a eletrodos de sacrifício. Embora possua eficiência comprovada, inclusive para efluentes têxteis, a eletrofloculação ainda não é uma técnica consolidada, devido principalmente à ausência de metodologias sistemáticas para o projeto e dimensionamento de reatores, em especial os de fluxo contínuo. Diversas abordagens de modelagem e simulação na literatura buscam resolver esse problema, das quais destaca-se a Dinâmica de Fluidos Computacional (CFD) como a mais promissora, podendo ser acoplada a várias físicas, embora comumente seja acoplada apenas à eletroquímica. O objetivo deste trabalho foi acoplar a técnica de CFD a um modelo cinético ajustado experimentalmente para a remoção do corante Azul Reativo 5G de solução sintética por meio de eletrofloculação, visando prever o perfil de concentração em um reator de fluxo contínuo. O reator contínuo estudado possui volume útil de 8,5 L, é do tipo monopolar, e possui quatro pares de eletrodos de ferro para o tratamento, dispostos como chicanas. Para obtenção do modelo para a cinética da reação, foram realizados experimentos com o sistema de eletrofloculação em batelada com eletrodos de ferro, em que as variáveis foram concentração inicial de corante (C_0) e densidade de corrente (j) aplicada aos eletrodos. Testou-se o ajuste de três tipos de modelos cinéticos aos dados experimentais: modelo com base no balanço molar, modelos de adsorção e modelos sigmoidais, dos quais o modelo sigmoidal logístico, obteve melhor ajuste, com valores de R^2 acima de 90%. Como o modelo não inclui a espécie ferro, foram feitos ensaios preliminares no módulo de fluxo contínuo, para determinar a influência do fluxo na distribuição de ferro ao longo do reator, bem como o ponto no reator onde a reação tem início. Testou-se as vazões de 0,5 L.min⁻¹ e de 2 L.min⁻¹, e observou-se que para a vazão baixa, há retorno de ferro e acúmulo antes do primeiro eletrodo, o que não ocorre para a vazão mais alta. No modelo para o escoamento no reator considerou-se um fluido incompressível, fluxo laminar e estado estacionário, e desprezou-se a influência dos fenômenos eletroquímicos no fluxo e transporte de partículas, como a geração de bolhas de gás e migração iônica. A simulação para o reator de fluxo contínuo foi realizada no *software* COMSOL Multiphysics v.5.2[®], que utiliza o Método dos Elementos

Finitos para resolver as equações diferenciais parciais de escoamento da continuidade e de Navier-Stokes. As variáveis resposta consideradas foram a velocidade do fluido e a concentração de corante, e utilizou-se os módulos de CFD (interface de Fluxo Laminar) e de Transporte de Soluções Diluídas (TDS), com acoplamento fraco entre as físicas. Uma análise de convergência foi realizada para a escolha da malha. Foram realizadas três simulações do perfil de concentração no reator, com condição de densidade de corrente igual a $8,65 \text{ mA.cm}^{-2}$, concentrações iniciais de corante respectivamente iguais a 45, 25 e 40 mg.L^{-1} e vazões $0,5 \text{ L.min}^{-1}$ para os dois primeiros ensaios e 2 L.min^{-1} para o terceiro. Ensaios experimentais foram feitos com as mesmas condições, e comparou-se os resultados obtidos com uma malha de amostragem de 23 pontos. Verificou-se que o modelo proposto permitiu prever o perfil de concentração do reator com razoável sucesso para uma faixa de trabalho de velocidades baixas de fluxo, levando em conta as limitações inerentes a ele, notadamente a ausência da influência das microbolhas. Assim, a metodologia proposta mostra-se muito promissora para que uma vez aperfeiçoado, o modelo possa vir a auxiliar no projeto de reatores caso a caso, bem como fornecer subsídios para preencher a lacuna acerca de uma metodologia sistemática de projeto e ampliação de escala.

Palavras-chave: Eletrofloculação, Eletrocoagulação, CFD, cinética, remoção de corantes, tratamento de efluentes têxteis.

ABSTRACT

GASPAROVIC, Claudia Luiza Manfredi. **Computational fluid dynamics applied to the simulation of an electrochemical reactor for the treatment of textile wastewater.** 2017. 126 folhas. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Ambientais) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira, 2017.

The textile industry produces great amounts of wastewater as a byproduct of its productive process, which contain high pollutant potential, due to the presence of dyes. These are potentially toxic and high undegradable compounds, from which the Blue Reactive 5G is one of the most used. The treatment of such wastewaters is generally accomplished through conventional coagulation and flocculation techniques, which make use of great amounts of aluminum and iron salts. As such, the substitution of these chemical coagulants for alternative technologies such as electrocoagulation may bring great advantages. The process consists in the destabilization of pollutants in aqueous medium by means of the *in situ* production of coagulant ions by applying electrical current to sacrificial electrodes. Although the process' efficiency is proven, even for the treatment of textile wastewaters, electrocoagulation is still not a consolidated technique, due mainly to the lack of systematic methodologies for the project and scale up of reactors, especially continuous flow ones. Several approaches for modeling and simulation in scientific literature aim to solve this problem, the most promising of which being the Computational Fluid Dynamics (CFD), which may be coupled to several physics, although it is usually coupled only to electrochemistry. The goal of this study was to couple the CFD technique to a kinetic model, experimentally adjusted, for the removal of the Blue Reactive 5G dye from synthetic wastewater through the electrocoagulation technique, aiming to predict the concentration profile in a continuous flow reactor. The reactor is a 8,5 L tank with monopolar connections and four pairs of iron electrodes, which also work as baffles. In order to obtain the kinetic model of the reaction, experiments were carried out in a batch electrocoagulation system with iron electrodes, in which the variables were initial dye concentration (C_0) and current density (j) applied to the electrodes. Three kinds of kinetic models were test for the adjust: model based on molar balance, adsorption models and sigmoidal models, from which the logistic sigmoidal model obtained the best adjustment, presenting R^2 above 90%. Since the model does not include the iron species, preliminary tests were made in the continuous flow reactor, in order to determine the flux influence on the iron distribution through the reactor, as well as the local, in the reactor, where the reaction starts. The flow rates of 0,5 L.min⁻¹ and 2 L.min⁻¹ were tested, and it was noted that, for the low flow rate, there is a reflux of iron, which accumulated before the first electrode, which does not happen for the higher flow rate. For the fluid flow model in the reactor, considerations were made for a incompressible laminar flow and stationary state, and the effect of electrochemical phenomena in the flow and transport of substances, such as gas bubbles and ionic migration, were not considered. The simulation for the continuous flow reactor was performed in the software COMSOL Multiphysics v.5.2[®], which makes use of the Finite Elements Method to solve the partial differential equations of continuity and Navier-Stokes. The response variables considered were fluid velocity and dye concentration, and

the modules CFD (laminar flow interface) and Transport of Diluted Species (TDS) were used, with weak coupling between the physics. A convergence study was carried out in order to choose the appropriate mesh for the simulation. Three simulations of the concentration profile in the reactor were carried out, with a current density of $8,65 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, respective initial dye concentrations of 45, 25 and $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and flow rates of $0,5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ for the two first studies and $2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ for the third. Experiments were performed with the same conditions as the simulations, samples were collected with mesh of 23 points in the reactor and the results of predicted and observed concentration were compared. The results showed that the proposed model allowed to predict the concentration profile in the reactor with reasonable success, within a low velocity flow range, taking into account the limitations inherent to the model. Therefore, the proposed methodology appears very promising for that, once perfected, the model may assist in the reactor design case to case, as well as aid filling the gap regarding a systematic methodology for reactor project and scale-up, which is the main barrier in expanding the technology.

Keywords: Electroflocculation, Electrocoagulation, CFD, kinetics, dye removal, textile wastewater treatment.

ÍNDICE DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Exemplo de estrutura química típica de um grupo cromóforo de um azocorante.....	20
Figura 2 - Estrutura molecular do corante Reativo Azul 5G	21
Figura 3 - Ilustração do processo de adsorção e formação das partículas coloidais que geram os flocos com as moléculas de corantes.....	23
Figura 4 – Log da concentração das espécies químicas de Fe(III) em solução aquosa em função do pH (BARRERA-DIAZ et al., 2003).....	27
Figura 5– Diagrama esquemático de um reator de eletrocoagulação com eletrodos dispostos em arranjo monopolar paralelo (MP-P), monopolar em série (MP-S) e bipolar em série (BP-S).....	31
Figura 6 – Arranjo do reator em (a) canais múltiplos e (b) canal único	31
Figura 7 – Representação esquemática do módulo de eletrofloculação	51
Figura 8 – (a) – Visão superior e (b) Visão lateral do módulo de tratamento ...	53
Figura 9 – Módulo de tratamento	53
Figura 10 – Gráfico do espectro de varredura do Corante Azul Reativo 5G ...	54
Figura 11 – Curva de calibração para o corante Azul Reativo 5G, absorvância medida em 618 nm.....	55
Figura 12 – Sistema experimental em batelada	58
Figura 13 - Geometria do reator	65
Figura 14 – Malha de amostragem no módulo de fluxo contínuo para os ensaios de distribuição de ferro.....	70
Figura 15 – Malha de amostragem no módulo de fluxo contínuo.....	71
Figura 16 – Sistema de amostragem	71
Figura 17– Resultados dos ensaios para determinação da geração de ferro ..	72
Figura 18 – Concentração de corante em função do tempo para os ensaios com corrente igual a (a) 1A; (b) 2A; (c) 3A; (d) 4A; (e) 5A	74
Figura 19 - Concentração predita e observada para os ensaios (a) 1; (b) 2; (c) 3	80
Figura 20 – Ajustes da cinética para o modelo sigmoidal logístico, referentes aos experimentos com corrente igual a (a)1A, (b) 2A, (c) 3A, (d) 4A, (e) 5A ...	83
Figura 21 – Ajustes em função de j para os parâmetros (a) k e (b) xc	84
Figura 22 - Concentração preditos e observada para os ensaios	85
Figura 23 – Evolução da distribuição de ferro na parte inicial do reator a cada 5 minutos para o Ensaio I (vazão 0,5 L.s ⁻¹).....	86
Figura 24 – Evolução da distribuição de ferro na parte inicial do reator a cada 5 minutos para o Ensaio II (vazão 2 L.min ⁻¹).....	86
Figura 25 – Concentração de ferro ao longo do reator para os Ensaios I (0,5 L.min ⁻¹) e II (2 L.min ⁻¹) no estado estacionário	87
Figura 27 – Concentração de corante para cada malha	90
Figura 28 – Malha adotada para as simulações.....	90
Figura 29 – Velocidade e campo de velocidade para as condições testadas ..	92
Figura 30 – Cortes no perfil de concentração simulado para os Ensaios de validação	94
Figura 31 – Perfil de concentração simulado para o Ensaio 1	97
Figura 32 – Gráficos de (a) concentração de corante predita e observada e (b) resíduos para o Ensaio 1	98
Figura 33 – Valores médios por passe de C ₀ ⁻¹ para o Ensaio 1	99
Figura 34 – Perfil de concentração simulado para o Ensaio 2	100

Figura 35 – Gráficos de (a) concentração de corante predita e observada e (b) resíduos para o Ensaio 2	101
Figura 36 – Valores médios por passe de $C \cdot C_0^{-1}$ para o Ensaio 2	102
Figura 37 – Perfil de concentração simulado para o Ensaio 3	103
Figura 38 – Valores preditos e observados para a concentração de corante e gráfico de resíduos para o Ensaio 3.....	105
Figura 39 – Valores médios por passe de $C \cdot C_0^{-1}$ para o Ensaio 3	106
Figura 40 – Perfil de concentração simulado para o Ensaio 4	107
Figura 41 – Gráficos de (a) concentração de corante predita e observada e (b) resíduos para o Ensaio 4	108
Figura 42 – Valores médios por passe de $C \cdot C_0^{-1}$ para o Ensaio 4	109
Figura 43 – Perfil de concentração simulado para o Ensaio 4	110
Figura 44 – Gráficos de (a) concentração de corante predita e observada e (b) resíduos para o Ensaio 5	111
Figura 45 – Valores médios por passe de $C \cdot C_0^{-1}$ para o Ensaio 4.....	112

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Exemplos de soluções e propriedades utilizadas em estudos de eletrofloculação	28
Tabela 2 – Especificações dos eletrodos utilizados em estudos de eletrofloculação	29
Tabela 3 – Parâmetros operacionais utilizados em estudos de eletrofloculação	32
Tabela 4 – Parâmetros operacionais de estudos de eletrofloculação para tratamento de efluentes têxteis	35
Tabela 5 – Principais abordagens para modelagem de reatores de eletrofloculação	39
Tabela 6 – Modelos sigmoidais comumente utilizados	47
Tabela 7 - Dimensões do reator	52
Tabela 8 – Leituras das absorbâncias para as amostras	54
Tabela 10 – Caracterização do efluente.....	58
Tabela 11 – Matriz dos experimentos em batelada.....	59
Tabela 12 – Variáveis dos modelos de adsorção.....	61
Tabela 13 – Modelos de adsorção testados.....	61
Tabela 14 – Modelos sigmoidais testados	62
Tabela 15 – Condições de contorno aplicadas às simulações.....	66
Tabela 16 – Parâmetros de tamanho dos elementos para o estudo de convergência da malha	68
Tabela 17– Condições dos experimentos em fluxo contínuo para análise da distribuição de ferro no reator.....	69
Tabela 18 – Condições das simulações.....	71
Tabela 19 – Ajustes para os modelos de adsorção.....	78
Tabela 21 – Ajustes para os modelos sigmoidais	81
Tabela 22 – Ajustes para os modelos sigmoidais	81
Tabela 23 – Valores preditos e observados de concentração de corante para o Ensaio 1	96
Tabela 24 – Concentração predita e observada média para cada passe para o Ensaio 1	99
Tabela 25 – Valores preditos e observados para o Ensaio 2	100
Tabela 26 – Concentração predita e observada média para cada passe para o Ensaio 2	102
Tabela 27 – Valores preditos e observados de concentração de corante para o Ensaio 3	103
Tabela 28 – Concentração predita e observada média para cada passe para o Ensaio 3	105
Tabela 29 – Valores preditos e observados de concentração de corante para o Ensaio 4	107
Tabela 30 – Concentração predita e observada média para cada passe para o Ensaio 4	109
Tabela 31 – Valores preditos e observados de concentração de corante para o Ensaio 5	110
Tabela 32 – Concentração predita e observada média para cada passe para o Ensaio 5	112

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1 IMPACTOS AMBIENTAIS DO SETOR TÊXTIL.....	18
2.2 CORANTES TÊXTEIS.....	19
2.3 CORANTE AZUL REATIVO 5G.....	21
2.4 ELETROFLOCULAÇÃO	22
2.4.1 Fatores que afetam a eletrofloculação	24
2.4.2 Vantagens e desvantagens da eletrofloculação	33
2.4.3 Eletrofloculação aplicada ao tratamento de efluentes têxteis.....	34
2.4.4 Desafios à implantação da tecnologia de eletrofloculação.....	36
2.5 MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE REATORES ELETROQUÍMICOS ...	37
2.6 DINÂMICA DOS FLUIDOS	41
2.6.1 Dinâmica de fluidos aplicada a um reator eletroquímico	44
2.7 MODELOS MATEMÁTICOS SIGMOIDAIS	46
2.7.1 Aplicação das curvas sigmoidais a modelos cinéticos	48
2.7.2 Aplicação das curvas sigmoidais a modelos de eletrofloculação	48
3 OBJETIVOS	50
3.1 OBJETIVO GERAL.....	50
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	50
4 MATERIAIS E MÉTODOS	51
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO REATOR ELETROQUÍMICO.....	51
4.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	53
4.2.1 Determinação da curva de calibração do corante	53
4.2.2 Determinação da geração de ferro.....	55
4.3 MODELAGEM MATEMÁTICA DO REATOR.....	56
4.3.1 Modelagem da reação de remoção do corante	56
4.3.1.1 Experimentos para obtenção dos parâmetros cinéticos.....	57
4.3.2 Modelagem do escoamento do fluido.....	63
4.4 METODOLOGIA PARA SIMULAÇÃO DO PERFIL DE CONCENTRAÇÃO NO REATOR ELETROQUÍMICO	65
4.4.1 Estudo de convergência da malha	67
4.5 ENSAIOS EXPERIMENTAIS NO REATOR ELETROQUÍMICO E SIMULAÇÕES	69
4.5.1 Experimentos para análise da influência do fluxo na distribuição de Ferro ao longo do reator.....	69
4.5.2 Simulações para o reator eletroquímico e validação experimental ..	70

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	72
5.1 DETERMINAÇÃO DA GERAÇÃO DE FERRO NO SISTEMA EM BATELADA.....	72
5.2 RESULTADOS DOS EXPERIMENTOS EM BATELADA	73
5.3 AJUSTE DOS MODELOS CINÉTICOS AOS DADOS EXPERIMENTAIS	77
5.3.1 Modelo cinético com base no balanço molar	77
5.3.2 Modelo cinético de adsorção.....	77
5.3.3 Modelos sigmoidais.....	81
5.5 EXPERIMENTOS EM FLUXO CONTÍNUO PARA ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DO FLUXO NA DISTRIBUIÇÃO DE FERRO AO LONGO DO REATOR.....	86
5.6 SIMULAÇÕES DO REATOR DE ELETROFLOCULAÇÃO.....	89
5.6.1 Análise de convergência da malha.....	89
5.6.2 Resultados das simulações da dinâmica de fluidos no reator	91
5.6.3 Resultados das simulações do perfil de concentração no reator	93
5.7 VALIDAÇÃO EXPERIMENTAL DO MODELO	95
6 CONCLUSÕES	115
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	117

1 INTRODUÇÃO

A indústria têxtil produz grandes volumes de efluentes líquidos, os quais podem representar significativos problemas ambientais, uma vez que um dos seus principais componentes são corantes, compostos de difícil degradação. Nesse cenário, o corante Azul Reativo 5G apresenta especial destaque, sendo um dos principais corantes utilizados na indústria de tingimentos, por ser utilizado na fabricação do denim azul (LAMBRETCH, 2015).

O tratamento de efluentes têxteis é costumeiramente realizado por meio de diversas técnicas, sendo uma das mais notáveis a coagulação e floculação com sais de alumínio e ferro. Porém, essas técnicas trazem desvantagens, como a utilização de grandes quantidades de produtos químicos e a necessidade de muito espaço para instalação dos reatores.

Nesse sentido, a substituição de coagulantes químicos por tecnologias alternativas como a eletrofloculação pode trazer grandes vantagens. A eletrofloculação permite a produção de coagulantes *in situ* por meio da aplicação de corrente elétrica a eletrodos de sacrifício. Esses íons ocasionam a coagulação e posterior floculação dos poluentes, que então flutam à superfície devido à produção de bolhas de gás no processo.

A eletrofloculação destaca-se como uma tecnologia muito promissora para tratamento de diversos tipos de efluentes, dentre eles o têxtil, apresentando alta eficiência e baixos impactos ambientais. Apesar disso, ainda está longe de ser uma técnica aplicada largamente, devido à falta de conhecimento técnico sobre o processo, e, principalmente, à falta de metodologias sistemáticas para o projeto e dimensionamento de reatores, em especial os de fluxo contínuo.

Diversas abordagens de modelagem e simulação na literatura buscam solucionar esse problema, em geral focando em cada um dos fenômenos que compõem o complexo processo de eletrofloculação, como os aspectos eletroquímicos, mecanismos de coagulação e floculação, geração de bolhas, influência do pH etc. Cada abordagem apresenta suas próprias vantagens e desvantagens, porém, embora apresentem análises complexas sobre cada um dos fenômenos, os modelos não permitem a predição de um perfil de concentração no reator eletroquímico que possa fornecer diretrizes para definição das dimensões e condições operacionais.

Dentre os fenômenos físicos que ocorrem no processo, a dinâmica de fluidos no reator é especialmente relevante. Modelos de escoamento de fluidos para geometrias e situações complexas apresentam soluções analíticas impraticáveis.

Assim, para solucionar as equações diferenciais que descrevem o escoamento, comumente são utilizados métodos numéricos, principalmente por meio de *softwares* de dinâmica dos fluidos computacional (*Computational Fluid Dynamics – CFD*). Os modelos CFD se apresentam como a mais promissora técnica de modelagem para reatores eletroquímicos, uma vez que pode ser acoplada a várias físicas que descrevem os fenômenos concomitantes.

Porém, a literatura científica mostra que essa técnica é geralmente acoplada apenas a modelos eletroquímicos, fornecendo apenas informações sobre o fluxo, distribuição de correntes e de íons coagulantes, que são insuficientes para o projeto.

Dessa forma, buscou-se neste trabalho acoplar a técnica de CFD a um modelo cinético ajustado experimentalmente para a remoção do corante Azul Reativo 5G em reator de eletrofloculação, visando prever o perfil de concentração no reator.

É importante ressaltar que, apesar de o modelo construído basear-se na cinética para a reação de tratamento de efluente têxtil, ele poderá, em outros estudos, ser adaptado para o tratamento de outros tipos de efluentes, visto que apenas seria necessária a substituição dos termos e parâmetros referentes à cinética da reação, para aqueles adequados a cada situação.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 IMPACTOS AMBIENTAIS DO SETOR TÊXTIL

O setor têxtil é um dos mais expressivos no país, apresentando 32 mil empresas, produção de 1,9 milhão de toneladas de tecidos, e faturamento de R\$ 121 bilhões no ano de 2015 (ABIT, 2016; SINTEX, 2016). Além de sua importância econômica, a indústria têxtil se destaca devido ao seu alto potencial poluidor, principalmente devido à produção de efluentes líquidos (KUNZ et al., 2002).

Uma característica do processamento têxtil é a utilização de grandes volumes de água, corantes e produtos químicos ao longo de uma complexa cadeia produtiva (PASCHOAL; TREMILIOSI-FILHO, 2005). Segundo Resende (2012), um volume estimado de 80 L de água é necessário para produzir 1 kg de tecido, do qual apenas cerca de 20% é incorporada ao produto final. O restante acaba por tornar-se efluente altamente poluente e heterogêneo, caracterizado por baixa degradabilidade, alta carga de DBO e DQO, pH alcalino e diversidade de contaminantes.

De acordo com Pachcoal e Tremiliosi-Filho (2005), a principal característica do efluente têxtil é uma forte coloração, associada aos corantes que são empregados no tingimento e que se perdem no processo, em proporção de cerca de 5 a 20%. O corante dissolvido na água de processo é descartado junto aos efluentes, que apresentam cor visível mesmo a baixas concentrações (HASSEMER; SENS, 2002).

Além do parâmetro cor, um dos mais importantes para avaliar a qualidade da água, a presença de corantes nos efluentes têxteis também afeta a transparência dos corpos hídricos que os recebem, interferindo no processo de fotossíntese, na solubilização de gases e prejudicando a fauna e a flora, podendo ainda conter quantidades consideráveis de compostos tóxicos (CERQUEIRA et al., 2009).

O tratamento dos efluentes visando à remoção de corantes, entretanto, não constitui tarefa trivial, uma vez que essas substâncias são altamente estáveis por serem produzidas de modo a resistir à exposição à transpiração, sabão, água, luz e agentes oxidantes. Assim, apresentam baixa degradabilidade, dificultando os processos usuais de tratamento (PASCHOAL; TREMILIOSI-FILHO, 2009).

Desse modo, o tratamento dos resíduos líquidos, em especial, a remoção de cor dos efluentes têxteis antes do despejo, representa um dos maiores desafios para o setor (CERQUEIRA, 2009; PORTO; SCHOENALS, 2013; MÓDENES et. al., 2011).

De forma geral, os processos de tratamento na indústria têxtil fundamentam-se na operação de sistemas físico-químicos de precipitação-coagulação, seguidos de tratamento biológico via sistema de lodos ativados. Apesar de as técnicas de tratamento fundamentadas em processos de coagulação, seguidos de separação por flotação ou sedimentação, apresentarem elevada eficiência na remoção de material particulado, a remoção de cor e de compostos orgânicos dissolvidos mostram-se deficientes. Nos sistemas que incluem processos biológicos, a eficiência é relativamente alta, permitindo a remoção de aproximadamente 80% da carga de corantes. Porém, o problema relacionado com o acúmulo de lodo torna-se crítico, uma vez que o teor de corantes adsorvido é bastante elevado, impedindo qualquer possibilidade de reaproveitamento (KUNZ et al., 2002).

Outros processos físico-químicos, incluindo oxidação química, precipitação química, nanofiltração por membranas, troca iônica e adsorção, são usados para tratar efluentes contendo corantes (KLEN et al., 2012). De maneira geral, esses processos são caros, possuem eficiência limitada, além de gerarem um resíduo que também necessita de tratamento (PEIXOTO et al., 2013). A necessidade de remoção de corantes dos efluentes de forma mais eficiente e menos dispendiosas incentiva a pesquisa por novas tecnologias de tratamento (KLEN et al., 2012).

Assim, embora também apresente desvantagens, como a possibilidade de os custos serem altos, a produção de lodo no processo, e a necessidade de repor os eletrodos de sacrifício (MOLLAH et al., 2004), diante da necessidade de encontrar maneiras inovadoras para atender às regulações ambientais, a eletrofloculação tem ressurgido como uma tecnologia viável (NAJE; ABBAS, 2013).

2.2 CORANTES TÊXTEIS

Os corantes consistem em compostos químicos orgânicos com capacidade de absorver a luz visível seletivamente cuja cor é intensificada ou modificada devido

à presença de grupos auxocromos, como etila, nitro, sulfônico, amina, cloro, bromo, metóxi e etóxi (MÓDENES et al., 2011).

Essas substâncias são amplamente utilizadas na indústria têxtil, gráfica, fotográfica e como aditivos em derivados de petróleo (KUNZ et al., 2002). Devido à larga demanda por quantidade e diversidade, milhões de compostos químicos coloridos têm sido sintetizados nos últimos 100 anos, dos quais cerca de 10.000 são produzidos em escala industrial e 2.000 tipos estão disponíveis para a indústria têxtil (GUARATINI; ZANONI, 2001).

A molécula dos corantes têxteis pode ser dividida em duas partes principais: o grupo cromóforo e o grupo funcional, responsável por sua fixação à fibra. A classificação dos corantes pode se dar de acordo com sua estrutura química ou com o método de fixação à fibra têxtil (KUNZ et al., 2002).

Dos vários grupos cromóforos utilizados na síntese de corantes, o mais representativo e empregado na indústria, por representar cerca de 60% dos corantes utilizados no mundo, pertence à família dos azocorantes, caracterizados por apresentarem um ou mais agrupamentos $-N=N-$ ligados a grupos aromáticos. A estrutura química do grupo azo está apresentada na Figura 1 (KUNZ et al., 2002).

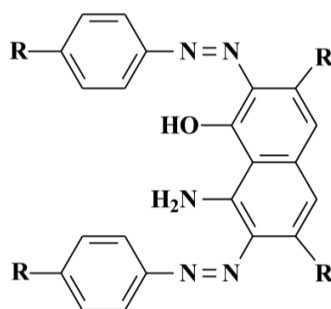


Figura 1 – Exemplo de estrutura química típica de um grupo cromóforo de um azocorante
Fonte: KUNZ, et al. 2002

Acerca da classificação dos corantes de acordo com o modo de fixação à fibra, os principais grupos de corante, de acordo com Bastian (2009), são: os corantes à tina; dispersos ou plastosolúveis; diretos; ácidos; catiônicos; sulfurosos; naturais; e reativos, sendo estes últimos os mais utilizados a nível mundial (KUNZ et al., 2002).

Os corantes reativos são caracterizados por possuírem um grupo eletrofílico, capaz de formar ligação covalente com grupo hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras proteicas e com grupos amino das

poliamidas, além de serem altamente solúveis em água. Dentre os principais tipos de corantes reativos, estão os que possuem os agrupamentos azo e antraquinona como grupos cromóforos (GUARATINI; ZANONI, 2001).

A clivagem redutora das ligações azo é o principal problema dos azo-compostos, pois é a responsável pela formação de aminas tóxicas presentes no efluente. Já os antraquinônicos são mais resistentes à degradação devido às suas estruturas aromáticas, tornando a água residuária colorida por mais tempo. Dessa forma, a remoção de cor dos efluentes têxteis vem sendo alvo de grande atenção, não somente pela toxicidade, mas também pela sua visibilidade (AKSU; TEZER, 2005).

2.3 CORANTE AZUL REATIVO 5G

Este corante pertence à classe dos corantes reativos monoclorotriazina do tipo azo (KOPRIVANAC et al., 2005). É classificado como um corante azo devido à presença de grupamentos $-N=N-$ ligados a anéis aromáticos, sendo denominada Bi Funcional por possuir ligado ao sistema de cromóforos dois sistemas reativos: um grupamento vinil sulfona e outro cloro triazina (TEXPAL, 2014). Possui solubilidade acima de 100 g.L^{-1} a 25°C , pH entre 6,0 e 9,0 e massa molar de 815 g.mol^{-1} (KLEN et al., 2012). A estrutura molecular do corante Azul Reativo 5G está apresentada na Figura 2 (KOPRIVANAC et al., 2005).

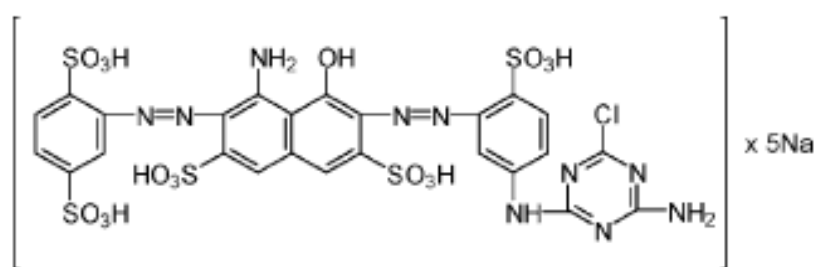


Figura 2 - Estrutura molecular do corante Reativo Azul 5G
Fonte: KOPRIVANAC et al., (2005).

O corante Azul Reativo 5G é um dos principais corantes utilizados na indústria de tingimentos, por ser utilizado na fabricação do denim azul (LAMBRETCH et al., 2015), além de apresentar excelente comportamento tintório e boa penetração (TEXPAL, 2005). Dessa forma, diversos estudos têm sido feitos visando à remoção

desse corante de efluentes por tecnologias alternativas de tratamento, como fotocatálise (SOUZA et al., 2011), adsorção (LAMBRECH et al., 2015; MARTINS et al., 2013; HONORIO et al., 2016), e biossorção (KLEN et al., 2012; FIORENTIN, 2010).

2.4 ELETROFLOCULAÇÃO

A eletrofloculação ou eletrocoagulação é um processo eletrolítico complexo, que ocasiona a desestabilização de poluentes em suspensão em meio aquoso (AQUINO NETO et al., 2011). O processo baseia-se na produção *in situ* de íons coagulantes, que se dissolvem a partir de eletrodos de sacrifício, geralmente de ferro ou alumínio, pela aplicação de uma corrente elétrica (CERQUEIRA, 2006). Em geral, o alumínio é utilizado para o tratamento de água, e o ferro para o de águas residuárias (CHEN, 2004).

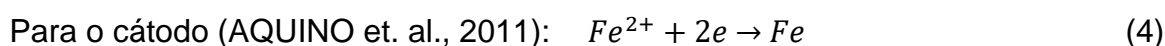
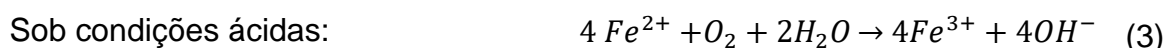
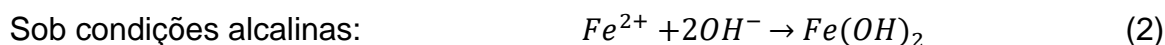
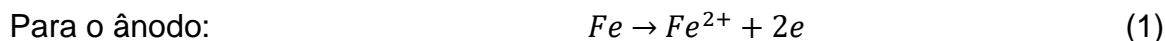
Os eletrodos possuem polaridades diferentes, consistindo em ânodos ou cátodos que se oxidam e reduzem respectivamente a partir da aplicação de diferença de potencial, causando a geração eletroquímica do íon coagulante (MOLLAH et al., 2004).

O processo de eletrofloculação ocorre em três etapas sucessivas (MOLLAH et al., 2004):

- 1) Formação de coagulantes pela oxidação eletrolítica do eletrodo de sacrifício e subsequente compressão da dupla camada difusa ao redor das espécies carregadas pelas interações dos íons gerados;
- 2) Desestabilização de contaminantes, particulados em suspensão, e quebra de emulsões, por meio da neutralização de cargas das espécies iônicas presentes no efluente pelos íons gerados pelo ânodo. Esses íons reduzem a repulsão eletrostática interpartícula até o ponto em que as forças de van der Waals predominam, assim causando coagulação e resultando em uma rede de carga zero;
- 3) Agregação das fases desestabilizadas para formação de flocos. Os flocos formados como resultado da coagulação formam uma

manta de lodo que arrasta e prende as partículas coloidais que ainda estão presentes no meio líquido.

Para o eletrodo de ferro, as reações químicas que ocorrem na primeira etapa estão descritas pelas equações (CHEN, 2004):



Na segunda etapa, os hidróxidos que foram formados são adsorvidos em partículas coloidais, originando flocúlos que entram em contato com as impurezas. O mecanismo de remoção desses poluentes pode ser por complexação ou por atração eletrostática e posterior coagulação. O processo está representado na Figura 3 (AQUINO et al., 2011).

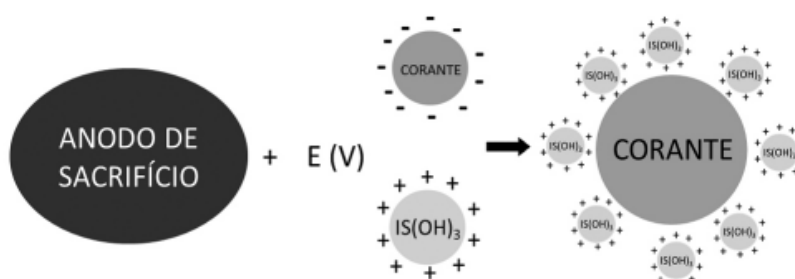
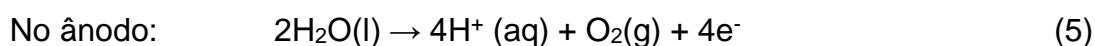


Figura 3 - Ilustração do processo de adsorção e formação das partículas coloidais que geram os flocos com as moléculas de corantes.

IS = íon de sacrifício: $Fe(OH)^3$

Simultaneamente, ocorre a eletrólise da água e consequente formação de microbolhas de oxigênio no ânodo e de hidrogênio no cátodo, as quais carregam o material floculado para a superfície do líquido, na última etapa da eletrofloculação (AQUINO et al., 2011).

Essas reações estão representadas pelas equações (AQUINO et al., 2011):



O sucesso do processo é determinado pelo tamanho das bolhas, bem como pela mistura apropriada das bolhas com o efluente. Em geral, bolhas menores fornecem uma maior superfície de contato para a adesão das partículas na corrente aquosa, resultando em melhor eficiência de separação (MOLLAH et al., 2004).

2.4.1 Fatores que afetam a eletrofloculação

Por ser um processo complexo, diversos fatores e condições operacionais afetam o sucesso da eletrofloculação.

2.4.1.1 Fonte de energia

Ao passar pelo reator eletroquímico, a corrente deve vencer a diferença de potencial de equilíbrio, o potencial do ânodo e do cátodo, bem como a queda no potencial ôhmico da solução. O potencial medido na célula, assim, é a soma de três componentes (MOLLAH et al., 2004):

$$\eta_{AP} = \eta_K + \eta_{Mt} + \eta_{IR} \quad (7)$$

Em que η_{AP} é o sobrepotencial aplicado (V), η_K é o sobrepotencial cinético ou de ativação (V), η_{Mt} o sobrepotencial da concentração (V), e η_{IR} o sobrepotencial causado pela resistência da solução (V) ou queda de resistência de insulação (*IR-drop*). O *IR-drop* está relacionado à distância entre os eletrodos (d , cm), à área superficial dos cátodos (A , m²), condutividade específica da solução (κ , mS.cm⁻¹) e corrente (I , A), pela equação (8):

$$\eta_{IR} = \frac{Id}{A\kappa} \quad (8)$$

O sobrepotencial de concentração, também conhecido como sobrepotencial de difusão ou transferência de massa, é causado pela mudança na concentração do

analito que ocorre nas proximidades da superfície do eletrodo, devido à reação eletrolítica. Esse sobrepotencial é causado pelas diferenças na concentração das espécies eletroativas entre a solução e a superfície do eletrodo e ocorre quando a reação eletroquímica é suficientemente rápida para diminuir a concentração das espécies eletroativas na superfície do eletrodo em relação à solução. O sobrepotencial de concentração é desprezível quando a constante cinética da reação é muito menor do que o coeficiente de transferência de massa, e pode ser reduzido ao se aumentar a massa de íons transportados da superfície do ânodo para a solução, por meio de um aumento na turbulência da solução (MOLLAH et al., 2004).

O sobrepotencial de ativação tem sua origem na barreira da energia de ativação para as reações de transferência de elétrons, sendo particularmente alto para a geração de gases em certos eletrodos. Tanto o sobrepotencial de concentração quanto o de ativação aumentam conforme a corrente aplicada aumenta. No entanto, os efeitos dessas mudanças precisam ser investigados para tipos específicos de espécies físicas e químicas em soluções aquosas, bem como os efeitos do gradiente de campo elétrico nas reações que ocorrem na superfície e na solução, e também o efeito do pH e potenciais eletroquímicos na fase da solução e reações interfaciais, uma vez que esses fenômenos não encontram-se claramente descritos na literatura (MOLLAH et al., 2001).

2.4.1.2 Densidade de corrente

A corrente aplicada tem um papel duplo na coagulação: ela governa tanto a dissolução de íons no sistema, quanto a produção de bolhas de hidrogênio (no cátodo) e oxigênio (no ânodo) (HARIF; ADIN, 2007). O fornecimento de corrente ao sistema determina a quantidade de íons metálicos que são liberados pelos eletrodos. A geração de ferro teórica segue a Lei de Faraday, descrita na Equação (9):

$$M = \frac{IMM t}{F n} \quad (9)$$

Em que M corresponde à massa de metal dissolvida (g); I corresponde à corrente aplicada aos eletrodos (A); MM corresponde à massa molar do elemento, no

caso, ferro (g.mol^{-1}); t corresponde ao tempo de aplicação de corrente (s); F corresponde à constante de Faraday, que equivale a 96500 C.mol^{-1} ; e n corresponde ao número de elétrons envolvidos na reação.

Em observações experimentais, entretanto, a geração de íons pode diferir do predito pela Lei de Faraday, devido a fatores como eficiência de alimentação e queda no potencial ôhmico da solução, como descrito previamente.

Harif e Adin (2007) verificaram um aumento no tamanho dos flocos à medida que a corrente aplicada aumenta. A densidade de corrente também influencia o crescimento dos flocos, uma vez que correntes menores produzem flocos com valores mais baixos de dimensão fractal.

De forma geral, o mecanismo de dissolução dos ânodos de ferro descrito na literatura não é consistente, havendo uma lacuna acerca de provas experimentais das espécies formadas de fato durante o processo de eletrofloculação (MOUSSA et al., 2017).

2.4.1.3 Características do efluente

As principais características físicas e químicas do efluente que influenciam a eficiência do processo são:

- Condutividade elétrica: em geral, quanto maior a concentração de íons no efluente, maior será sua capacidade de condução de corrente elétrica, e maior a possibilidade de ocorrência de reações entre as substâncias presentes no efluente (CHEN, 2004). A adição de cloreto de sódio é geralmente empregada para aumentar a condutividade do efluente tratado. De acordo com Thirugnanasambndham et al. (2013), esse é um dos principais fatores que afetam a eficiência do processo. Os autores observaram que um aumento de concentração no eletrólito de até 600 mg.L^{-1} levou a uma melhora na eficiência do tratamento de matéria orgânica e sólidos suspensos, devido à formação de hipoclorito, que age como agente oxidante.
- Temperatura: a temperatura tem efeito sobre as reações químicas, acelerando-as ou desacelerando-as, imprimindo maior ou menor solubilidade aos gases entre outros fatores (CERQUEIRA, 2006). Uma temperatura maior aumenta a condutividade e diminui o consumo de energia.

- pH: o pH final do processo sempre será mais alto do que o inicial, devido à formação de hidroxila no cátodo. A mudança no pH ao longo do processo causa uma mudança na especiação dos íons e, conseqüentemente, no mecanismo de coagulação. O aumento no pH pode ser controlado com a aplicação de um gradiente de velocidade (G), que aumenta a precipitação dos hidróxidos. Um G baixo (10 s^{-1}) já é suficiente para criar um pH relativamente estável ao longo do processo (HARIF; ADIN, 2007). A mudança na concentração das espécies de ferro de acordo com o pH está ilustrada na Figura 4, em que a linha reta representa o equilíbrio de solubilidade da espécie, e a linha pontilhada representa os limites de predominância entre as espécies.

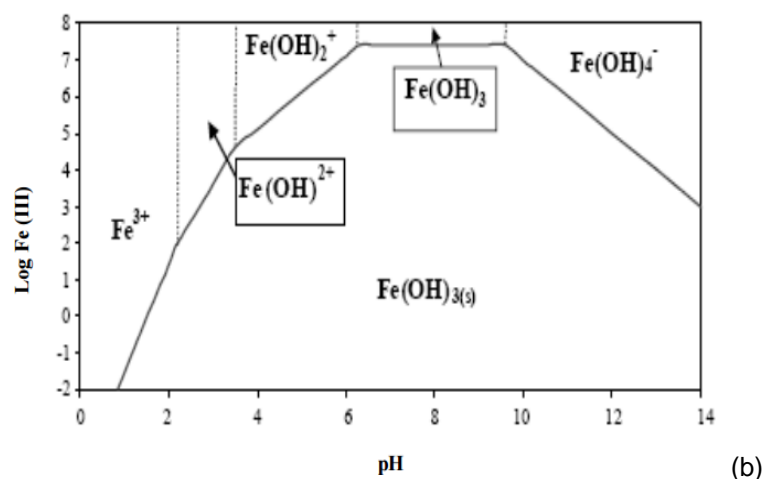
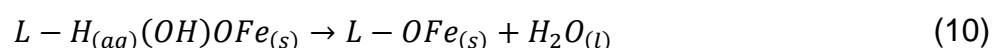


Figura 4 – Log da concentração das espécies químicas de Fe(III) em solução aquosa em função do pH (BARRERA-DIAZ et al., 2003).

As partículas de Fe(OH)_n formam uma suspensão gelatinosa que pode remover os poluentes do efluente por complexação ou atração eletrostática, seguida de coagulação. A forma mais estável dos compostos férricos é o composto $\alpha\text{-FeO(OH)}_n$, o qual pode formar complexos em que o poluente age como um ligante (L), de acordo com a equação (10):



Lakshmanan et al. (2009) realizaram uma análise experimental das espécies formadas durante a eletrocoagulação com ferro em diferentes faixas de pH, para validar resultados encontrados na literatura. Os resultados revelaram que a eletrólise do ferro leva à formação de Fe^{2+} , que sofre oxidação na presença de oxigênio

dissolvido e pH apropriado, formando Fe^{3+} , que é finalmente hidrolisado à forma insolúvel $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}/\text{FeOOH}_{(s)}$. Durante a eletrofloculação, a produção de íons hidroxila no cátodo temporariamente eleva o pH, antes de ser consumido pelo Fe^{2+} gerado no ânodo, o que acelera a oxidação a Fe^{3+} . O pH então diminui à medida em que íons OH^- são consumidos no ânodo. Também verificou-se que a um pH relativamente baixo (6,5-7,5) a taxa de oxidação de $\text{Fe}(\text{II})$ e hidrólise é baixa, o que resulta em um aumento no pH da solução e formação de uma mistura de íons ferrosos solúveis e $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}/\text{FeOOH}_{(s)}$ insolúvel. Quando o pH se torna alcalino (cerca de 8,5), dá-se a oxidação completa dos íons ferrosos e o $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}/\text{FeOOH}_{(s)}$ precipita.

Moussa et al. (2017) concluíram, dessa forma, que a faixa operacional ótima de pH para a eletrofloculação com eletrodos de ferro é de 5-9.

Na Tabela 1, estão apresentados exemplos de soluções e suas características físico-químicas, que são usadas nos estudos de eletrofloculação (LEE; GAGNON, 2014):

Tabela 1 – Exemplos de soluções e propriedades utilizadas em estudos de eletrofloculação

Referência	Efluente	Condutividade	pH inicial
Bagga et al. 2008	Água superficial para uso potável	n.r.	7.3-7.5
Bukhari 2008	Esgoto sanitário municipal	4 mS.cm ⁻¹	6.9-7.1
Carmona et al. 2006	Emulsões de óleos e querosene em água	3.8-4.9 mS.cm ⁻¹	8.6, 9
Chavalparit; Ongwandee 2009	Efluente de biodiesel	0.350 mS.cm ⁻¹	4-9
Chen et al. 2000	Efluente de restaurante	0.443-2850 mS.cm ⁻¹	3-10
Den; Wang 2008	Água salobra com sílica	5.0 mS.cm ⁻¹	7
Dubrawski; Mohseni 2013	Solução sintética de matéria orgânica em água potável	0.3 mS.cm ⁻¹	7.00
El-Naas 2009	Efluente de refinaria de petróleo	9.76 mS.cm ⁻¹ , 16.36 mS.cm ⁻¹	6-9
Gomes et al. 2009	Água produzida de petróleo	80-298 mS.cm ⁻¹	6-9.1
Inan et al. 2004	Efluente de moinho de óleo de oliva	11.5 mS.cm ⁻¹	4-9
Malakootian et al. 2010	Dureza em água potável	1.612 mS.cm ⁻¹	3-10
Un et al. 2009	Efluente de refinaria de óleo vegetal	1.62 mS.cm ⁻¹	1.4-9.0
Wan et al. 2011	Solução sintética de arsênio em água potável	n.r.	5-9
Wang et al 2009	Efluente sintético de lavanderia	0.334 mS.cm ⁻¹	2.5-9.5
Wei et al. 2012	Efluente têxtil sintético	n. r.	3.8- 10.0
Zaied; Bellakhal 2009	Licor negro da indústria de papel	42.72 mS.cm ⁻¹	2-12
Zodi et al. 2013	Efluente têxtil sintético	2.575 mS.cm ⁻¹	7.5

n.r.: não registrado. Fonte: LEE; GAGNON, 2014.

O processo é utilizado para o tratamento de efluentes têxteis em vários trabalhos, como Merzouk et al. (2011), Aquino et al. (2011), Nandi e Patel (2013); Amani-Ghadim et al. (2013); Zodi et al. (2013) e Souza et al. (2015).

2.4.1.4 Materiais dos eletrodos

Os materiais mais usados para os ânodos são ferro e alumínio, porque uma vez ionizados produzem os coagulantes iônicos mais utilizados, Al^{3+} e Fe^{3+} ou Fe^{2+} , respectivamente. O material do cátodo é menos importante, porém, devido a reações redox competidoras, subprodutos são formados, os quais podem afetar a superfície do cátodo se metais altamente reativos forem usados (HARIF; ADIN, 2007). De acordo com Silva (2002), na maior parte dos reatores destinados ao tratamento de efluentes, os eletrodos são constituídos por materiais idênticos, devido ao fato de que eletrodos de mesmo material possuem potencial idêntico, além de sofrerem desgastes uniformes, simplificando as intervenções de substituição.

Na Tabela 2, estão apresentadas as especificações dos eletrodos utilizados em diversos estudos de eletrofloculação (LEE; GAGNON, 2014).

Tabela 2 – Especificações dos eletrodos utilizados em estudos de eletrofloculação

Referência	Nº de eletrodos	Material	Geometria	Área superficial	Configuração	Distância entre eletrodos
Bagga et al. 2008	2	Aço 1018	Barra cilíndrica	38 cm ² (ânodo)	Monopolar	n.r.
Bukhari 2008	2	Aço inoxidável	n.r.	44 cm ² /eletrodo	Monopolar	3 cm
Carmona et al. 2006	2	2017 Al	Retangular	50 cm ² /eletrodo	Monopolar	2 cm
Chavalparit; Ongwandee 2009	2	Al (a), grafite (b)	Retangular plano	52.5 cm ² /eletrodo	Monopolar	1.5 cm
Chen et al. 2000	1(a), 3(b), 1(c)	Al ou Fe	Retangular	56 cm ² /eletrodo	Bipolar	6 mm
Den; Wang 2008	3(a), 2(b)	Al (a), aço inoxidável (b)	Retangular plano	288 cm ² /eletrodo	Monopolar	4 cm
Dubrawski; Mohseni 2013	Até 6(a), 6(b)	Aço 1018 (a), Aço inoxidável 304(b)	n.r.	18.65 cm ² /eletrodo	Monopolar	2 mm
El-Naas 2009	2	Al, Aço inoxidável ou Fe	Retangular plano	48 cm ² /eletrodo	Monopolar	1-4 cm
Gomes et al. 2009	n.r.	Al ou Fe	Retangular	220 cm ² /eletrodo	Bipolar	n.r.
Inan et al. 2004	8	Al ou Fe	Retangular	35 cm ² /eletrodo	Monopolar	3 mm
Malakootian et al. 2010	3	Fe	Barra cilíndrica	n.r.	Monopolar	2 cm
Un et al. 2009	3	Al	Retangular	36.8 cm ² /eletrodo	Monopolar	8 mm

Wan et al. 2011	2	Fe	Barra cilíndrica	57 cm ² /eletrodo	Monopolar	2 cm
Wang et al 2009	3	Al	Retangular	24 cm ² /eletrodo	Monopolar	10 mm
Wei et al. 2012	2	Fe, Aço	Retangular	28 cm ² /ânodo	Monopolar	1 mm
Zaied; Bellakhal 2009	3	Al ou Fe	Plano	50 cm ²	Monopolar	5 mm
Zodi et al. 2013	1(a), 4 (b)	Al	Retangular	240 cm ² /eletrodo	Bipolar	10 mm

Fonte: LEE; GAGNON, 2014

2.4.1.5 Configuração dos eletrodos

No geral, há dois tipos de configuração para os eletrodos, em que o número de pares varia de quatro a oito: configuração monopolar (que pode ser paralela ou em série) e bipolar em série. Em uma configuração monopolar paralela (MP-P), todos os ânodos estão conectados um com o outro e com a fonte externa de energia, e o mesmo para os cátodos. Na conexão monopolar em série, os dois eletrodos mais externos são conectados ao circuito externo formando o ânodo e o cátodo, enquanto cada eletrodo interno conectado internamente com o eletrodo que constitui seu par, e não tem nenhuma interconexão com os demais eletrodos (MOUSSA et al., 2017).

Uma diferença de potencial mais alta é necessária para obter uma mesma corrente em um arranjo em série, porque as células conectadas dessa forma possuem maior resistência. Porém, o mesmo valor de corrente irá percorrer todos os eletrodos. Já em um arranjo em paralelo, a corrente elétrica é dividida entre todos os eletrodos em relação à resistência. O eletrodo de sacrifício (ânodo) e o cátodo podem ser do mesmo material ou de materiais diferentes (MOLLAH et al., 2001).

A terceira opção é a configuração bipolar em série, em que os eletrodos mais externos estão conectados diretamente à fonte externa de energia, e os eletrodos internos não estão conectados de forma alguma. Quando a corrente elétrica passa pelos eletrodos principais, as faces adjacentes dos eletrodos internos neutros são polarizadas, ficando carregadas com carga oposta à do eletrodo mais próximo. As diferenças entre as configurações monopolar e bipolar estão ilustradas na Figura 5 (MOUSSA et al., 2017).

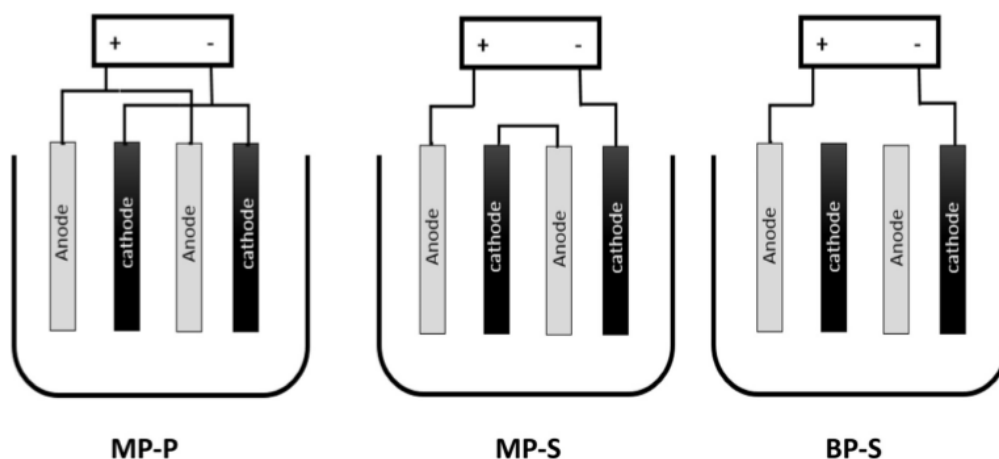


Figura 5– Diagrama esquemático de um reator de eletrocoagulação com eletrodos dispostos em arranjo monopolar paralelo (MP-P), monopolar em série (MP-S) e bipolar em série (BP-S)

2.4.1.6 Arranjo do reator

O reator pode operar em modo contínuo ou batelada. A célula de eletrofloculação pode ser horizontal ou vertical, dependendo da orientação dos eletrodos. O escoamento do efluente pelo espaço entre as placas pode ser de canal único ou canais múltiplos, conforme mostrado na Figura 6.

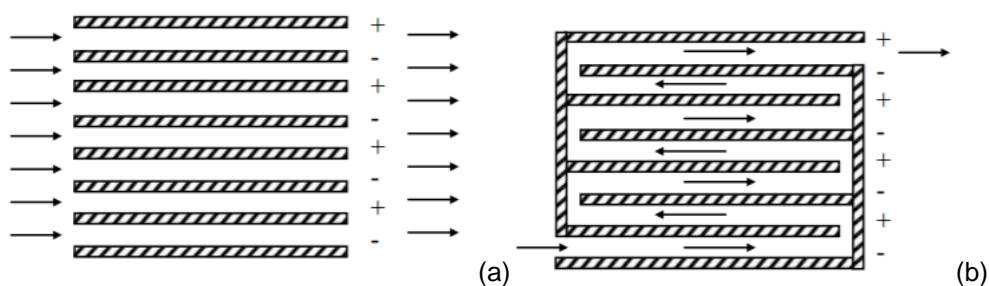


Figura 6 – Arranjo do reator em (a) canais múltiplos e (b) canal único
Fonte: CHEN, 2004

Na Tabela 3, estão apresentados os parâmetros operacionais utilizados em diversos estudos de eletrofloculação.

Tabela 3 – Parâmetros operacionais utilizados em estudos de eletrofloculação

Referência	Tipo de processo	Volume	Tempo de retenção ou vazão	Densidade de corrente (mA.cm ⁻²)
Bagga et al. 2008	Batelada	940 mL	n.r.	21
Bukhari 2008	Batelada	1,2 L	5-50 min	1.1-18.2
Carmona et al. 2006	Batelada	1.5L	Até 125 min	10-30
Chavalparit; Ongwandee 2009	Batelada	1 L	10-40 min	6.7-10.8
Chen et al. 2000	Contínuo	1.5 L	6.5-60 min	1.25-10.89
Den; Wang 2008	Contínuo	6.3 L	20-60 min (75-225 mL/min)	0.29-1.16
Dubrawski; Mohseni 2013	Batelada	60 mL	0.5-2 min	2.43-26.80
El-Naas 2009	Batelada	200 mL	Até 120 min	2-13
Gomes et al. 2009	Contínuo	450 mL	525 mL/min (51 s)	5-26
Inan et al. 2004	Batelada	500 mL	2-30 min	10-40
Malakootian et al. 2010	Batelada	1.3 L	10-60 min	n.r.
Un et al. 2009	Batelada	300 mL	15-120 min	25-25
Wan et al. 2011	Batelada	1 L	Até 120 min	0.39
Wang et al 2009	Batelada	1 L	Até 40 min	n.r.
Wei et al. 2012	Batelada	500 mL	Até 12 min	5.4-21
Zaied; Bellakhal 2009	Batelada ou contínuo	300 mL	Até 100 min	1.7-16.7
Zodi et al. 2013	Contínuo	18 L	167-467 mL.min ⁻¹	10-20

n.r.: Não relatado

Fonte: Lee e Gagnon (2014)

Como a eficiência do processo de depende da geometria do reator, outro aspecto que deve ser considerado é a dinâmica dos fluidos (VÁZQUEZ et al., 2013).

2.4.1.7 Distância entre os eletrodos

Quanto maior a distância entre os eletrodos, maior deve ser a ddp aplicada, devido à resistividade da solução à passagem de corrente elétrica. Distâncias maiores poderão ser impostas quando a condutividade do efluente for relativamente elevada; do contrário, a distância deverá ser a menor possível para evitar aumento excessivo na potência (CERQUEIRA, 2006).

2.4.1.8 Passivação e polarização dos eletrodos

A eletrólise da água durante o processo ocasiona um excesso de íons OH⁻ na região próxima ao cátodo, que atacam a superfície do eletrodo, promovendo a

formação de um filme passivo. Uma vez formado esse filme, o processo de eletrofloculação pode estar comprometido, devido à perda da eficiência em decorrência do aumento de resistividade do eletrodo. Uma maneira de evitar a ocorrência desse processo é inverter a polaridade dos eletrodos com frequência adequada, antes de sua substituição (CERQUEIRA, 2006). De acordo com Mollah (2001), essa inversão aumenta a vida útil do eletrodo em até duas vezes, por diminuir a passivação.

2.4.1.9 Relação Área/Volume

Esta razão, cuja unidade de medida é m^{-1} , consiste na razão entre a área ativa dos eletrodos e o volume de solução tratada (KHALED et al., 2014). De acordo com Bouguerra et al. (2015), a razão área/volume (A/V) é um importante parâmetro de projeto de reatores de eletrofloculação, de modo que quanto maior A/V, mais eficiente é o tratamento.

2.4.2 Vantagens e desvantagens da eletrofloculação

A eletrofloculação apresenta várias vantagens, como:

- Facilidade de operação e capacidade comprovada de remover uma vasta gama de poluentes (HOLT et al., 2005);
- Ao contrário dos processos de coagulação e floculação convencionais, não faz uso de coagulantes químicos como sais metálicos ou polieletrólitos, o que resulta na produção de quantidade muito menor de lodo (MOUSSA et al., 2017);
- Capacidade de remover partículas coloidais menores, se comparada a técnicas convencionais de coagulação e floculação (NAJE; ABBAS, 2013);
- Necessita de equipamentos simples, que podem ser adaptados para qualquer tamanho; facilidade de operação; custos operacionais em geral relativamente baixos; baixa manutenção requerida por não ter partes móveis; mínimo

risco de poluição secundária, por não requerer a adição de químicos no processo; pode funcionar à base de fontes renováveis de energia, como solar e eólica; as bolhas de gás geradas no processo podem aumentar a flotação; remove partículas coloidais pequenas com mais eficiência se comparado a processos químicos e biológicos convencionais (MOLLAH et al., 2004).

- A corrente e potencial aplicado podem ser medidos e controlados de forma automática; maior controle na liberação do agente coagulante; flocos mais estáveis, podendo ser removidos por filtração simples; possibilidade de flotação do lodo devido às bolhas de gás, e remoção deste por raspagem ou sucção (CERQUEIRA, 2006).

Deve-se ressaltar, porém, que o processo apresenta algumas desvantagens, como a necessidade de repor os eletrodos de sacrifício; uma condutividade mínima no efluente a ser tratado, dependendo do formato do reator; a possibilidade de formação de compostos tóxicos organoclorados quando da remoção de compostos orgânicos; geração de lodo; e a possibilidade dos custos virem a ser altos, devido a alto preço de energia elétrica (MOLLAH et al., 2004).

2.4.3 Eletrofloculação aplicada ao tratamento de efluentes têxteis

De acordo com Merzouk et al. (2011), a aplicação de eletrocoagulação para o tratamento de efluentes têxteis é de especial interesse por duas razões. A primeira é que essa tecnologia é muito eficiente e adequada ao tratamento de efluentes contendo grandes quantidades de diversos tipos de poluentes (orgânicos, minerais, metais pesados, corantes etc). O segundo é que a eletrofloculação possui comprovada eficiência na remoção de cor.

Dessa maneira, diversos estudos tem sido feitos visando à utilização de soluções preparadas com corantes específicos por meio da eletrofloculação. Na maioria dos casos, esses estudos se concentram em um corante específico dissolvido em água pura, verificando o efeito de vários parâmetros operacionais, como pH, concentração inicial, densidade de corrente e distância entre os eletrodos na eficiência de remoção, em particular no nível de matéria orgânica e absorvância no comprimento

de onda máximo. Resultados muito satisfatórios têm sido relatados, com remoção de cor variando de 98% a 100% na maior parte dos casos (MERZOUK et al., 2011).

Na Tabela 4, estão apresentados alguns estudos em que aplicou-se a eletrofloculação para tratamento de efluentes têxteis, juntamente com seus principais parâmetros operacionais e eficiência atingida na remoção de cor.

Tabela 4 – Parâmetros operacionais de estudos de eletrofloculação para tratamento de efluentes têxteis

Referência	Corante e concentração	Material do eletrodo, área, densidade de corrente e distância	Tipo de reator e volume e configuração	Eficiência de remoção
Nandi; Patel, 2013	Verde brilhante 42040, 100 mg.L ⁻¹	Fe, 72 cm ² , 13,9-138,9 A.m ⁻² , 1-3 cm	Batelada, 1 L, MP-P	99,59%
Paschoal; Tremiliosi-Filho, 2005	Índigo blue, 5,0 x 10 ⁻³ mol.L ⁻¹	Carbono vítreo, 14-300 mA.cm ⁻²	Batelada, 100 mL, n.r.	n.r.
Can et al., 2003	Corante reativo Remazol Red RB 133, 0-1000 mg.L ⁻¹	Alumínio, 78 cm ² , 10mA.cm ⁻² , 11 mm	Batelada, 250 cm ³ , MP-P	95%
Merzouk et al., 2011	n.r., <500 mg.L ⁻¹	Al, 4.59 cm ² , 11.55-91.5 mA.cm ⁻² , 1-3 cm	Batelada, 1,5 L, MP-P	>93%
Amani-Ghadim et al., 2013	Reactive Red 43, 50 mg.L ⁻¹	Al ou Fe (ânodo), aço inoxidável (cátodo), 5 cm ^{2*} , 10,86-39,14 A.m ⁻² , 20 mm	Batelada, 1,8 L, MP-P	70% (Al), >99% (Fe)
Pajootan et al., 2011	Acid Black 52, Acid Yellow 220, 200 mg.L ⁻¹	Al, 10 cm ^{2*} , 10-120 A.m ⁻² , 10 mm	Batelada, 250 mL, MP-P	85,68% (B52) e 93,41% (Y220)
Zodi et al., 2013	Direct Red 81, 50 mg.L ⁻¹	Al, até 200 A.m ⁻² , 10 mm	Contínuo, 10-28 L.h ⁻¹ , BP-S	90,2%(10 L.h ⁻¹), 76,8% (28 L.h ⁻¹)
Chafi et al., 2011	Orange II (azo), 20-200 mg.L ⁻¹	Al ou Fe, 22,09 cm ^{2*} , 7,5-65 mA.cm ⁻² , 1,5 cm	Batelada, 250 mL, n.r.	Até 98%
El-Ashtouky; Amin, 2010	Acid Green 50	Grafite (ânodo), Aço inoxidável (cátodo), 1 cm (diâmetro)	Batelada, 3 L, MP-P	87%
Merzouk et al., 2009	Red dye., Até 200 mg.L ⁻¹	Al, 48 cm ² , 31,25 mA.cm ⁻² , 1 cm	Contínuo, 8,6L, 25-78 L.h ⁻¹ , MP-P	Acima de 85%
Phalakornkule et al., 2010	Azul reativo 140, Vermelho disperso 1, 100 mg.L ⁻¹	Fe ou Al, 1047 cm ² , 10-40 mA.m ⁻² , 5-12 mm	Batelada, 1,8 L, MP-P	> 95%
Aoudj et al., 2010	Vermelho direto 81, 50 mg.L ⁻¹	Al, 40 cm ² , 0.125-5mA.cm ⁻² , 0 -5 cm	Batelada, 500 mL, MP-P	>98%
Daneshvar et al., 2006	Vermelho Básico 46, Blue Básico 3, 50 mg.L ⁻¹	Fe (ânodo), aço (cátodo), 5,6 x10 ⁻³ m ² , 20-140 A.m ⁻² , 15 mm	Batelada, 250 mL, MP-P	>99%
Santos et al., 2016	Azul Reativo 5G, 50 mg.L ⁻¹	Fe, 25 cm ² , 4-60 mA.cm ⁻² , 1 cm	Batelada, 500 mL, MP-P	86,77%
Pinto et al., 2016	Azul Reativo 5G, 50 mg.L ⁻¹ , 10 cm	Fe, 108 cm ² , 1-5 A	Contínuo, 9,5L, 0,5L.min ⁻¹	92,13%

n.r.: Não relatado

Phalakornkule et al. (2010) compararam a eficiência de eletrodos de Ferro e Alumínio no tratamento de efluente contendo Azul Reativo 140 e verificaram que o ferro apresentou melhor eficiência e menor consumo de energia do que o tratamento com alumínio, bem como se comparado a uma combinação de eletrodos de ferro e alumínio.

2.4.4 Desafios à implantação da tecnologia de eletrofloculação

Conforme verificado por Martínez-Huitle e Brillas (2009) em seu artigo de revisão, métodos eletroquímicos eficientes para a destruição de corantes orgânicos sintéticos de efluentes em escalas de bancada e piloto têm sido desenvolvidos, de modo a definir os materiais mais adequados para os eletrodos, bem como condições experimentais otimizadas para diferentes configurações de células. Porém, para ser possível implementar esses métodos a escalas industriais, são necessários mais esforços relativos a estudar a eficiência de remoção para uma variedade maior de corantes.

De acordo com Mollah et al. (2001), apesar do número considerável de publicações acerca da eletrofloculação, estas tendem a focar em experimentos de escala de bancada que provam a eficácia da tecnologia na remoção de poluentes específicos. Poucos autores investigaram aspectos como cinética da reação, modelagem, design das células, análise de custos, integração da eletrofloculação com outras tecnologias, ampliação de escala, fatores-chave que representam grandes desafios ao sucesso da eletrocoagulação.

Lee e Gagnon (2014) e Moussa et al. (2017) também evidenciaram que muito da literatura atual discute sistemas em escala de bancada tratando um efluente específico, fazendo uso de um sistema próprio de eletrofloculação. Os principais pontos abordados nos trabalhos consistiram nos eletrodos, constituição do eletrólito e fonte de energia. Pouco foi encontrado na literatura científica acerca dos efeitos da configuração dos eletrodos, o que seria uma questão significativa na ampliação de escala bancada para real (LEE; GAGNON, 2014).

Segundo Holt et al. (2005), embora a eletrofloculação seja uma tecnologia disponível desde o século XIX, nunca foi largamente utilizada, devido à falta de uma

metodologia para projeto de reatores, bem como da publicação de dados operacionais. Bouguerra et al. (2015) reforçam que a literatura existente tem dado pouca atenção à necessidade de fornecer uma metodologia sistemática para a otimização de dos parâmetros de projeto dos reatores de eletrofloculação.

Hakizimana et al. (2017) também apontam a falta de um modelo sistemático para ampliação de escala de reatores como principal motivo para a eletrofloculação ainda não ser considerada uma tecnologia estabelecida a nível industrial, apesar de suas inúmeras vantagens reportadas na literatura.

De acordo com Moussa et al. (2017), embora a eletrofloculação seja usada com sucesso para tratamento de água e efluentes em escala laboratorial, a ampliação de escala é desafiadora, e poucos autores têm tomado o próximo passo, que seria o desenvolvimento de modelos para a otimização e projeto de reatores como uma função das condições operacionais. Tais modelos poderiam facilitar a previsão da performance de reatores de eletrofloculação antes de efetivamente projetá-los, bem como fornecer um melhor entendimento acerca dos aspectos de projeto, permitindo que essa tecnologia progrida para além do estado atual de impraticabilidade.

2.5 MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE REATORES ELETROQUÍMICOS

O desenvolvimento de modelos matemáticos descritivos que sejam consistentes com processos ocorrendo em um sistema físico podem fornecer um entendimento mais profundo do sistema e, uma vez validados experimentalmente, podem ser usados para projetar processos e analisar as possíveis condições operacionais (CAÑIZARES et al., 2008).

A modelagem de processos de eletrofloculação pode auxiliar significativamente o projeto e reduzir o custo operacional e de equipamentos, provendo rapidamente soluções robustas e precisas para problemas do processo, permitindo assim prever a performance das células sob uma ampla faixa de condições operacionais (HAKIZIMANA et al., 2017).

Por esse motivo, vários modelos foram desenvolvidos visando a reproduzir o comportamento da eletrofloculação para o tratamento de diferentes tipos de efluentes, embora ainda se esteja distante de um modelo que represente de forma confiável

todos os fenômenos envolvidos neste tipo de tratamento. O estado da arte atual apresenta diferentes modelos que envolvem diferentes abordagens descritivas para alguns dos processos físicos que ocorrem na célula (CAÑIZARES et al., 2008).

Hakizimana et al. (2017) realizaram uma revisão da literatura científica acerca das abordagens na modelagem de reatores de eletrofloculação, com ênfase em quatro principais questões que constituem a fundação do processo: o entendimento teórico dos mecanismos que governam a remoção dos poluentes, abordagens de modelagem, simulações de CFD e otimização técnico-econômica. Duas principais classes de modelos foram apontadas: a modelagem estatística e a modelagem baseada em conhecimento.

A modelagem estatística geralmente visa a encontrar condições operacionais ótimas de modo a melhorar a eficiência. Por se tratar de um processo complexo, a modelagem baseada em conhecimento compreende alguns modelos que consideram a eletrofloculação como um processo e outros que são usados para descrever um dado fenômeno físico ou químico ocorrendo durante o processo, como no caso da dinâmica de fluidos computacional (HAKIZIMANA et al., 2017).

Na Tabela 5, estão apresentadas as principais abordagens para a modelagem de reatores de eletrocoagulação, suas vantagens e desvantagens (HAKIZIMANA et al., 2017).

Além das desvantagens citadas na Tabela 5, todas as abordagens exceto RSM, Floculação e CFD necessariamente assumem mistura completa e condições ideais de flotação e assentamento de lodo (HAKIZIMANA et al., 2017).

Dentre os trabalhos que visaram obter modelos mais gerais para o processo de eletrofloculação, outras abordagens se mostram especialmente relevantes e não estão compreendidas na Tabela 5, algumas das quais foram ressaltadas por Cañizares et al. (2008).

White et al. (1983) desenvolveram um modelo para um reator eletroquímico de placas paralelas, em que os eletrodos são do mesmo tamanho e a distância entre eles é muito menor do que o seu comprimento ou espessura. O modelo inclui o efeito

Tabela 5 – Principais abordagens para modelagem de reatores de eletrofloculação

Modelo	Descrição	Vantagens	Limitações
Response Surface Methodology (RSM) Fenomenológico	Usa de planejamento experimental para otimizar condições operacionais para poluentes e sistemas específicos	Fácil de combinar com análise técnico-econômica ou ambiental Muito eficiente para otimização	Inadequada para ampliação de escala Não possui <i>background</i> físico
Eletroquímico	Obtenção dos parâmetros cinéticos da reação estudada por meio do ajuste a um modelo cinético	Fácil de aplicar para <i>scale-up</i> Analogia com reações químicas controladas cineticamente	Ajuste pobre com poluentes complexos Em geral inclui constantes pseudo-cinéticas
Adsorção	Modelagem dos fenômenos eletroquímicos englobando transporte de cargas, cinética eletroquímica, conhecimento sobre a interface dos eletrodos e termodinâmica	Permite estimar os requerimentos de energia e a produção de coagulante Considera eletro-oxidação/redução	Predição de um mecanismo de ordem zero na ausência de outros mecanismos limitantes
Complexação	Usa de modelos típicos de adsorção (isotermas e modelos cinéticos) para estudar o mecanismo envolvido na EC, predizendo a quantidade de coagulante gerada pela Lei de Faraday	Simples e versátil (isotermas) Analogia com adsorção convencional	Só é válida se a adsorção for o mecanismo governante Assume condições de equilíbrio
Variable-Order-Kinetic model (VOK)	Modelo fenomenológico recente descrevendo o equilíbrio de adsorção resultante da complexação de matéria suspensa por hidróxidos de ferro e alumínio	Simples e versátil (reações sequenciais/paralelas) Analogia com reações químicas controladas termodinamicamente	Assume condições de equilíbrio Os mecanismos complexos assumidos não necessariamente descrevem o real
Floculação/assentamento	Modelo derivado das isotermas de adsorção combinadas com a Lei de Faraday	Modelo dinâmico Versátil: pode levar em conta etapas limitantes de equilíbrio e cinética	Uma etapa limitante deve ser escolhida Não leva em conta a evolução do pH no tempo e espaço (batelada e contínuos)
Dinâmica de fluidos computacional (CFD)	Modelagem dos mecanismos de floculação e flotação por meio do sucesso das colisões	Utilização de técnicas computacionais para modelar fenômenos como o fluxo dos fluidos, perfis de velocidade, distribuição de taxas de reação nos eletrodos, voltagem da célula, etc.	Floculação ortocinética precisa da descrição da hidrodinâmica
		Baseada em princípios primários Leva em conta mistura e transferência de massa, acoplada com eletroquímica Adaptada para fins de <i>scale-up</i> Correlações para análise técnico-econômica podem ser deduzidas	Simulações podem demandar tempo Influência de microbolhas e partículas geralmente é desprezada Modelos de flotação e assentamento ainda precisam ser acoplados ao CFD Acoplamento com estimativa de custos é mais complexo do que com modelos simples

da migração iônica no fluxo e foi desenvolvido a partir de considerações, balanços de massa, e da condição de eletroneutralidade (para determinar o potencial da solução). As considerações são: condições isotérmicas; os efeitos de geração de gás são ignorados; eletrólito newtoniano; parâmetros físicos e de transporte constantes; a equação de Nernst-Einstein é aplicada; o comprimento (L) (direção do fluxo) e largura (W) dos eletrodos são grandes em relação ao espaço entre os eletrodos (S); a teoria da solução diluída é aplicada; não ocorrem reações químicas; condições estacionárias. Foi possível simular as variáveis de interesse, como a eficiência de corrente, que dependem do produto da relação S/L e do número de Peclet, para a eletrólise em uma solução aquosa de ácido hidrocloreto contendo cobre em uma célula sem separação.

Scott e Haines (1994) propuseram um modelo para a simulação de reatores eletroquímicos que envolvam reações heterogêneas, reações químicas homogêneas rápidas e transporte de massa por difusão. O procedimento pode ser aplicado a processos com reações de primeira ordem, utilizando métodos numéricos para a solução das equações diferenciais de condições iniciais, podendo ser estendida para processos de ordem superior. Consideraram-se vários modelos hidráulicos, incluindo fluxo pistão com voltagem constante entre dois eletrodos.

O modelo geral é constituído por: um modelo da reação química e eletroquímica, com os respectivos parâmetros cinéticos; equações de conservação locais na camada de difusão para cada espécie (segunda lei da difusão de Fick); a combinação desses elementos para formar um modelo geral das taxas de reação para uma posição no eletrodo, que são combinadas com condições hidrodinâmicas e de mistura consideradas por meio de uma série de balanços de massa; uma condição de operação do reator, como o potencial dos eletrodos, voltagem da célula ou corrente; um balanço de cargas para o sistema.

Matteson et al. (1995) desenvolveram um modelo para calcular a eficiência de um processo de eletrofloculação com eletrodos de ferro na remoção de partículas em suspensão de kaolin em água, por meio de experimentos com um sistema em batelada. Esse modelo propõe que os íons gerados pela eletrodissolução do ânodo neutralizam a carga superficial das partículas coloidais e que a eficiência do processo é uma função da velocidade eletroforética das partículas coloidais na direção do ânodo (atraídas como consequência do campo elétrico), e não da taxa de geração de ferro.

Por meio de um cálculo de ordem de magnitude, os autores puderam comprovar que, para o processo estudado, a formação de íons de ferro é rápida em relação ao processo de coagulação em si, de modo que a dissolução do ânodo não constitui etapa determinante na velocidade de remoção do poluente. A taxa de eletrocoagulação é representada por uma equação de segunda ordem que incorpora a migração eletroforética das partículas na direção do ânodo.

Carmona et al. (2006) propuseram um modelo baseado na consideração de que a etapa limitante na eletrofloculação consiste na reação entre a espécie poluente e o coagulante. Como assume-se que essa reação é rápida, o modelo desenvolvido inclui constantes de pseudoequilíbrio para a interação entre coagulantes e poluentes. Diferentes etapas de reações têm sido usadas para descrever essa interação para diferentes processos. Por exemplo, para prever o processo descontínuo de eletrofloculação no tratamento de suspensões de óleo, foi proposto que o mecanismo limitante é a adsorção da matéria orgânica nos precipitados de hidróxido de Alumínio (CARMONA et al. 2006). Já para o tratamento de diversos efluentes com poluentes suspensos, foi proposta uma reação de equilíbrio entre a espécie de alumínio e os poluentes dispersos (KHEMIS et al., 2006).

De modo geral, Hakizimana et al. (2017) apontam dois caminhos como os mais promissores na modelagem de reatores de eletrofloculação. O primeiro é focado na etapa de separação do processo, por flotação ou assentamento do lodo, que requer tanto análise experimental quanto teórica. O segundo envolve a aplicação de CFD a células eletroquímicas, abordagem que ainda precisa ser melhor desenvolvida e incluir cada vez mais físicas. A utilização de CFD possui o potencial para preencher a lacuna entre os modelos fenomenológicos e baseados em conhecimento, embora as pesquisas atuais com a ferramenta estejam limitadas apenas ao acoplamento entre processos eletroquímicos e hidrodinâmica de fase única.

2.6 DINÂMICA DOS FLUIDOS

A análise do escoamento de um fluido é mais complexa do que a do movimento de uma partícula ou corpo rígido, uma vez que no escoamento tem-se um número muito grande de partículas, tornando inviável a sua descrição por meio dos

movimentos individuais destas ao longo das trajetórias. Quando se requer uma análise mais detalhada do escoamento do que aquela possibilitada pela definição de um volume de controle macroscópico, o estudo se torna ainda mais complexo e necessita de uma análise diferencial (LIVI, 2004).

A análise diferencial dos escoamentos utiliza relações (equações diferenciais) que se aplicam pontualmente ou, no mínimo, para uma região muito pequena, correspondendo a um volume de controle infinitesimal. Para a descrição dos escoamentos, equações geralmente utilizadas são as de velocidade, aceleração, e conservação de massa (MUNSON et al., 2004).

A massa do sistema permanece constante enquanto este se desloca num campo de escoamento, e o princípio da conservação da massa, aplicado à abordagem do volume de controle, pode ser formulado pela equação da continuidade, que, quando aplicada ao volume de controle estacionário diferencial, assume a forma da Equação (11) (MUNSON et al., 2004):

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{vc} \rho dV \approx \frac{\partial \rho}{\partial t} \delta x \delta y \delta z \quad (11)$$

Em que o lado esquerdo da equação representa a taxa de variação temporal da massa contida no volume de controle, ρ é a massa específica do fluido no centro do volume de controle, e $\delta x, \delta y, \delta z$ são as arestas laterais do elemento.

O campo de velocidade de um escoamento é descrito determinando o vetor velocidade \mathbf{v} , em todos os seus pontos ao longo do tempo, de modo que, para um sistema de coordenadas retangulares, $\mathbf{v}(x, y, z, t)$ é descrito pela Equação (12) (MUNSON et al., 2004):

$$\mathbf{v} = u\hat{\mathbf{i}} + v\hat{\mathbf{j}} + w\hat{\mathbf{k}} \quad (12)$$

Em que u, v, w são os componentes do vetor velocidade nas direções x, y e z , e $\hat{\mathbf{i}}, \hat{\mathbf{j}}, \hat{\mathbf{k}}$ são os vetores unitários nas direções x, y, z . O movimento de um fluido pode ser deduzido a partir da segunda Lei de Newton, aplicada a um sistema infinitesimal de massa Δm , ou seja, um elemento fluido de massa constante que se move no campo de escoamento (LIVI, 2004).

Substituindo as equações da aceleração, incluindo os termos das demais forças que atuam sobre o elemento fluido (devidas às tensões normais, às tensões cisalhantes e à gravidade), obtêm-se as componentes, x, y e z da equação diferencial do movimento para um fluido newtoniano em coordenadas retangulares, as quais, para um escoamento incompressível e com viscosidade constante, são denominadas *equação de Navier-Stokes* (13) (LIVI, 2004):

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} + \rho(\mathbf{v} \cdot \nabla)\mathbf{v} = -\nabla p + \mu \nabla^2 \mathbf{v} + \rho \mathbf{g} \quad (13)$$

Em que μ corresponde à viscosidade do fluido, ρ à densidade do fluido e \mathbf{g} à aceleração gravitacional. As soluções das equações hidrodinâmicas para geometrias mais complexas são possíveis apenas por meio de métodos numéricos. A dinâmica dos fluidos computacional (CFD) é uma resposta a este problema, visto que pode prever o fluxo para uma variedade de equipamentos, incluindo em escala industrial (VÁZQUEZ et al., 2013).

A solução numérica de equações que descrevem o movimento dos fluidos pode ser efetuada por meio de métodos em que o campo de escoamento contínuo passa a ser descrito como função de um conjunto de valores discretos, relativos às posições, de modo que as equações diferenciais são substituídas por equações algébricas, que podem ser resolvidas computacionalmente. Dentre as técnicas de resolução numérica de escoamentos, as principais são (MUNSON et al., 2004):

a) Método dos elementos finitos: neste método, o campo de escoamento é substituído por um conjunto de elementos fluidos pequenos (volumes diminutos, no caso de escoamento tridimensional), e as equações de conservação são escritas para cada elemento. O conjunto de equações é, então, resolvido numericamente de modo a determinar o campo de escoamento, então discretizado. Um número elevado de elementos finitos é necessário.

b) Método dos elementos de contorno: substitui-se apenas a fronteira do campo de escoamento por um conjunto de segmentos discretos, e distribuem-se singularidades nos elementos de fronteiras (ex: fontes, vórtices). O escoamento nos pontos internos do campo é calculado pela adição das contribuições dessas singularidades.

c) Método das diferenças finitas: neste método, que é o mais utilizado, o campo de escoamento é substituído por uma malha de pontos, e as funções

contínuas, como velocidade e pressão, são aproximadas por valores que são calculados nos pontos das malhas. Calculam-se as derivadas das funções aproximando pelas diferenças entre os valores da variável nos pontos vizinhos, dividida pela distância entre os pontos, e as equações diferenciais são transformadas em um conjunto de equações algébricas, passíveis de serem resolvidas por métodos numéricos. O número de equações que precisa ser resolvido cresce com o número de pontos da malha. Conforme os gradientes das funções apresentem valor mais alto, em geral necessita-se de maior número de pontos.

2.6.1 Dinâmica de fluidos aplicada a um reator eletroquímico

De acordo com Hakizimana et al. (2017), dentre as possíveis abordagens de modelagem de reatores de eletrofloculação, uma de especial importância é a via dinâmica de fluidos computacional (CFD), em que técnicas computacionais são aplicadas ao estudo do fluxo do fluido e densidade de corrente dentro dos reatores, predizendo fenômenos complexos inerentes, especialmente útil quando uma abordagem experimental é restrita por questões tecnológicas.

Um modelo CFD para um reator eletroquímico prediz quatro fenômenos hidrodinâmicos presentes na célula de eletrofloculação: uma zona de canalização preferencial no centro da célula; uma canalização lateral; recirculação interna em algumas zonas da célula e várias zonas mortas. Os perfis de velocidade da eletrofloculação mudam à medida que a vazão volumétrica é alterada: quando a vazão é aumentada, a área correspondente às zonas de estagnação diminui, pois o fluido começa a circular preferencialmente pelo centro da célula e novas zonas de canalização e recirculação começam a aparecer. Para os menores fluxos utilizados, os resultados mostram perfis de velocidade que permitiriam a formação de flocos maiores (VÁZQUEZ, 2013).

Os principais pontos a serem considerados ao se analisar os efeitos da hidrodinâmica de um reator se referem a: 1) maximizar a superfície de contato dos eletrodos com o fluido, uma vez que a área possui relação com a taxa de dissolução do eletrodo; 2) promover uma melhora na mistura do fluido, o que aumenta a colisão de partículas, necessária para a coagulação (CRESPILHO; REZENDE, 2004; OLIVER

et al., 2015), uma consideração especialmente relevante para o tratamento de efluentes (MOLLAH et al., 2004); 3) o contato bolhas-partículas, que é necessário para flotação (MOLLAH et al., 2004); 4) e, finalmente, evitar fenômenos hidráulicos como canais preferenciais e zonas mortas, que causam acúmulo de lodo (VÁZQUEZ et al., 2010).

Segundo Vázquez et al. (2013), modelos de predição do perfil de escoamento de reatores eletroquímicos utilizando modelos CFD têm sido realizados com sucesso, porém, poucos estudos foram feitos utilizando vários pares de placas paralelas, como as presentes em células eletroquímicas multicanaís.

Martínez-Delgadillo et al. (2013) realizaram simulações CFD de um reator eletroquímico rotativo em batelada, utilizado para o tratamento de efluente contaminado com cromo hexavalente. O modelo foi construído a partir da equação da continuidade e da conservação dos momentos e foi utilizado para observar a velocidade de reação conforme mudanças na velocidade do escoamento e os campos de turbulência. O resultado permitiu identificar diferentes deficiências operacionais, bem como a sugestão de possíveis melhorias.

Vázquez et al. (2013) avaliaram a distribuição de correntes e hidrodinâmica de um reator de eletrofloculação multicanal. A distribuição de corrente foi realizada assumindo um potencial de distribuição primário, e o estudo da hidrodinâmica foi feito por meio de uma análise CFD utilizando o modelo κ - ϵ (para regimes turbulentos). Os resultados foram aplicados à análise de um processo de eletrofloculação experimental. Foi utilizado um reator multicanal de células abertas, com capacidade de 50 L e 13 placas de alumínio (seis ânodos e sete cátodos) e vazões de 7,57, 11,36 e 15,14 L.min⁻¹.

As análises teóricas da distribuição primária de correntes nos eletrodos foram realizadas aproximando a equação de Laplace utilizando o *software* COMSOL *Multiphysics*[®]. O estudo CFD foi feito utilizando o *software* Gambit[®], para discretizar a geometria das células, e o *software* FLUENT[™]. Os resultados puderam mostrar o impacto de diferentes fenômenos hidrodinâmicos na formação de perfis baixos de velocidade e na remoção de depósitos de lodo.

Acil et al. (2015) realizaram a modelagem e simulação da geração de íons, distribuição de correntes e hidrodinâmica de uma célula de eletrofloculação para tratamento de efluente têxtil, visando a definir uma geometria otimizada de modo a reduzir custos operacionais. A célula consistiu em um reator contínuo de placas

paralelas de canal único, com eletrodos de alumínio, e a simulação foi realizada no *software* COMSOL *Multiphysics*, tendo-se incluídos no modelo os modelos de turbulência de k-epsilon de Navier-Stokes, as interfaces de distribuição primária e secundária de correntes e o transporte de massa por meio da interface de transporte de espécies concentradas, no qual considerou-se a Lei de Difusão de Fick, a convecção no fluxo e, também, migração no campo elétrico. A cinética dos eletrodos na distribuição secundária foi descrita utilizando o modelo de Tafel.

Os resultados indicaram que a simulação utilizando a interface de distribuição secundária de correntes se mostrou mais realista do que a distribuição primária. A distribuição espacial da corrente é praticamente uniforme entre os eletrodos, o que significa que a distribuição de correntes e potencial apresenta um comportamento quase ideal na célula, exceto perto dos cantos e nas regiões de entrada e saída do efluente. No geral, a metodologia utilizada mostrou que o processo de eletrofloculação pode ser descrito por CFD em termos de hidrodinâmica, alimentação de energia e dissolução de alumínio.

2.7 MODELOS MATEMÁTICOS SIGMOIDAIS

Fenômenos de crescimento e difusão têm se tornado alvo de grande interesse científico em diversas disciplinas e são geralmente analisados por meio de curvas de crescimento. Crescimento indefinido não ocorre além dos momentos iniciais, uma vez que nos processos naturais isso não é possível fisicamente. Dessa forma, considera-se que qualquer processo de crescimento possui um limite ou nível de saturação, de modo que os modelos que representam fenômenos de crescimento são descritos por curvas sigmoidais (no formato de S alongado) (CARRILLO; GONZALES, 2002).

O crescimento sigmoidal pode ser entendido como aquele que ocorre continuamente entre duas assíntotas horizontais, passando por um único ponto de inflexão. Por meio dos modelos sigmoidais, observa-se o comportamento dinâmico de uma variável, x , dada como uma função do tempo $x=x(t)$, que aumenta continuamente. Também pode ser assumido que esta função é diferenciável, de modo que o processo pode ser descrito por uma equação diferencial (14) (CARRILLO; GONZÁLEZ, 2002):

$$\frac{dx}{dt} = f(t, x) \quad (14)$$

Uma curva sigmoideal básica é uma função monótona crescente $x(t)$ com assíntotas horizontais x_1 e x_2 quando $t \rightarrow \pm\infty$ e é definida por (BILGE; OZDEMIR, 2014):

$$\lim_{t \rightarrow -\infty} x(t) = x_1, \quad \lim_{t \rightarrow +\infty} x(t) = x_2, \quad x_1 \neq x_2, \quad \lim_{t \rightarrow \pm\infty} x^{(n)}(t) = 0, \quad (15)$$

para todo $n \geq 1$, e $y^{(n)}(t)$ tem exatamente $n - 1$ zeros.

A relação monótona entre x e t garante a existência da função inversa para $x(t)$, de modo que a equação diferencial, em teoria, pode ser reescrita em sua forma autônoma:

$$\frac{dx}{dt} = F(x) \quad (16)$$

Condições necessárias para que $F(x)$ represente o crescimento sigmoideal são que F seja uma função tal que se anule em dois pontos l e u , entre os quais assume apenas valores positivos, além de apresentar um único máximo. Na Tabela 6, estão apresentados alguns dos principais modelos sigmoideais, suas expressões, bem como a sua taxa de crescimento representada na forma autônoma (CARRILLO; GONZÁLES, 2002).

Tabela 6 – Modelos sigmoideais comumente utilizados

Modelo	Expressão	Taxa de crescimento
Logístico	$x = \frac{\alpha}{1 + e^{(\beta-at)}} \quad (17)$	$\frac{dx}{dt} = ax(\alpha - x) \quad (18)$
Gompertz	$x = \alpha e^{\beta-at} \quad (19)$	$\frac{dx}{dt} = ax(\log \alpha - \log x) \quad (20)$
Richards	$x = \frac{\alpha}{1 + e^{(\beta-at)^{\frac{1}{s}}}} \quad (21)$	$\frac{dx}{dt} = \frac{a}{s} x \left(1 - \left(\frac{x}{\alpha}\right)^s\right) \quad (22)$
Weibull	$x = \alpha - \beta e^{-at^s} \quad (23)$	$\frac{dx}{dt} = sa^{\frac{1}{s}} (\alpha - x) \left(\log \frac{\beta}{\alpha - x}\right)^{\frac{s-1}{s}} \quad (24)$
Morgan-Mercer-Flodin	$x = \frac{\beta + \alpha(kt)^s}{1 + (kt)^s} \quad (25)$	$\frac{dx}{dt} = sk(\alpha - \beta) \left(\frac{x - \beta}{\alpha - \beta}\right)^{\frac{s-1}{s}} \left(1 - \frac{x - \beta}{\alpha - \beta}\right)^{\frac{s-1}{s}} \quad (26)$

Fonte: CARRILLO; GONZÁLES, 2002

2.7.1 Aplicação das curvas sigmoidais a modelos cinéticos

As curvas sigmoidais têm sido usadas para modelar a cinética de processos e reações químicas em diversas áreas de pesquisa, em especial no tratamento de resíduos.

Grigatti et al. (2011) investigaram: (i) o processo de compostagem de resíduos de processamento de alimentos, (ii) resíduo de lodo de esgoto sanitário e (iii) uma mistura dos dois tipos e puderam ajustar a cinética do processo ao modelo logístico sigmoidal para as espécies (ii) e (iii) com bons resultados.

Cabrero et al. (1998) estudaram os efeitos de cobre e zinco na cinética de crescimento bacteriano em lodos ativados e obtiveram excelente ajuste para os dados experimentais com um modelo sigmoidal.

A cinética de sorção de fluoreto de efluentes industriais utilizando zeólita foi investigada por Cai et al. (2015), a qual apresentou bom ajuste dos dados experimentais aos modelos sigmoidais de Hill ($R^2 > 0,84$).

A remoção de metais pesados em água por meio de adsorção com carvão ativado fabricado a partir de resíduo de aviário foi estudada por Guo et al. (2009), que evidenciaram que a cinética do processo era bem descrita com o modelo sigmoidal de Chapman.

Çelekli et al. (2012) investigaram a cinética de bioadsorção com *Chara contraria* do corante do grupo azo Vermelho Reativo 120 e evidenciaram que os dados experimentais foram descritos efetivamente pelo modelo sigmoidal logístico. Em estudo de adsorção do mesmo corante utilizando resíduo animal de elefante como adsorvente, Çelekli e Bozkurt (2013) também obtiveram bom ajuste para a cinética do processo com este modelo.

2.7.2 Aplicação das curvas sigmoidais a modelos de eletrofloculação

Harif et al. (2012) procuraram elucidar as diferenças nos mecanismos de coagulação/floculação no processo de eletrofloculação em relação à coagulação convencional e seu consequente efeito na cinética de formação dos flocos e evolução

estrutural. O estudo baseou-se em um sistema em batelada com eletrodos de Alumínio para remoção de uma suspensão aquosa de kaolin.

Os autores apontaram que, para todos os valores de corrente no processo de eletrofloculação, a evolução no diâmetro dos flocos se deu de acordo com um padrão de crescimento sigmoidal, tendo-se obtidos ajustes a modelos sigmoidais com R^2 na faixa de 0.98-0.99. O mesmo não ocorreu para o processo de coagulação convencional, à exceção da concentração mais baixa de coagulante.

No estudo realizado por Khemis et al. (2006), os resultados experimentais da remoção, por eletrofloculação, do poluente suspenso em função do tempo também assemelham-se a uma curva no formato de S.

No modelo desenvolvido por Matteson et al. (1995) para o processo de eletrofloculação, a taxa de eletrocoagulação é representada por uma equação de segunda ordem que incorpora a migração eletroforética das partículas na direção do ânodo descrita na equação (27) (MATTESON et al., 1995).

$$\frac{dC}{dt} = -k_1 C^2 (1 - e^{-k_2 t})^2 \quad (27)$$

Em que C é a concentração do poluente, t o tempo (s), e k_2 é uma constante cinética expressa como $k_2 = u/x \text{ s}^{-1}$, onde u é a velocidade eletroforética das partículas na direção do eletrodo. Uma equação diferencial como esta possui a forma característica de uma curva na forma de S invertida.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Realizar a modelagem matemática e a simulação de um reator de eletrofloculação, visando à remoção de corante Azul Reativo 5G de solução sintética.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Ajustar experimentalmente os parâmetros da cinética da reação de remoção do corante;
- Elaborar um modelo preditivo da concentração de corante ao longo do reator, englobando os aspectos do escoamento do efluente no módulo e da reação de remoção do corante;
- Simular o perfil de concentração do reator usando a técnica de Dinâmica de Fluidos Computacional;
- Validar experimentalmente o modelo.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO REATOR ELETROQUÍMICO

A configuração do reator, definida por fluxo contínuo, com múltiplos eletrodos de placas paralelas, foi adotada com base nas orientações descritas pela literatura. Reatores de fluxo contínuo possuem mais larga aplicação e apresentam a vantagem operacional e de projeto de requerimentos fixos para o coagulante (HOLT et al., 2005).

Ainda, a configuração permite um fluxo serpentino, que apresenta vantagens uma vez que o efluente, por ter oportunidade de se aproximar tanto do cátodo quanto do ânodo, sofre de múltiplas mudanças na polaridade ao longo do trajeto, tornando possível o tratamento completo em uma única passagem (MOLLAH et al., 2004).

O reator eletroquímico consiste em um tanque de vidro temperado com volume de aproximadamente 14 L, e volume útil de aproximadamente 8,5 L. Seu funcionamento está ilustrado na Figura 7.

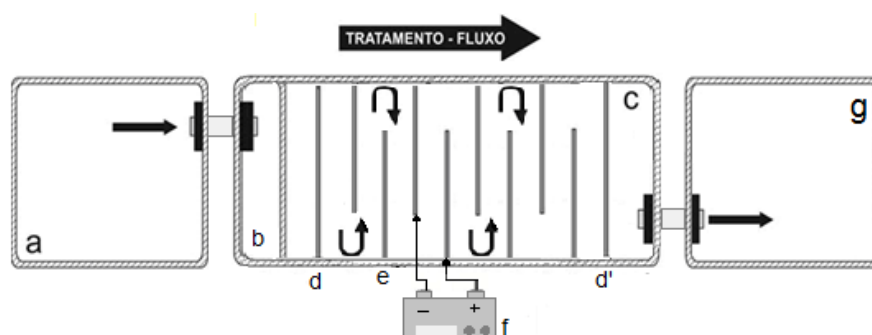


Figura 7 – Representação esquemática do módulo de eletrofloculação
Fonte: Adaptado de SANTOS (2015)

O efluente preparado é armazenado no barrilete de 20 L (a), do qual é bombeado para ser alimentado em um dos extremos do reator, onde fica localizada a câmara de mistura (b). Após essa câmara, o efluente adentra a câmara eletrolítica (c) contendo dois defletores (d) e (d') e percorre o módulo com fluxo contínuo, passando por quatro pares de eletrodos (e) de ferro, alimentados com corrente elétrica a partir de fontes de alimentação (f), com conexões do tipo monopolar paralela. O fluido deixa o reator no extremo oposto à alimentação, e é coletado em um segundo barrilete (g).

Cada eletrodo é fixado com o auxílio de duas porcas a uma barra roscada de cerca de 6 cm de comprimento, e de cada lado do eletrodo, na barra, é rosqueada uma ventosa, as quais auxiliam a fixação no módulo.

A alimentação é realizada utilizando duas fontes de corrente contínua da marca Instrutherm, modelos FA-3005 e FA-3050, com uma e duas saídas independentes, respectivamente. As respectivas faixas de operação são: tensão de saída de 0 a 30V e 0 a 32V, e corrente elétrica de 0 a 5A. Ambas possuem regulação de tensão e corrente.

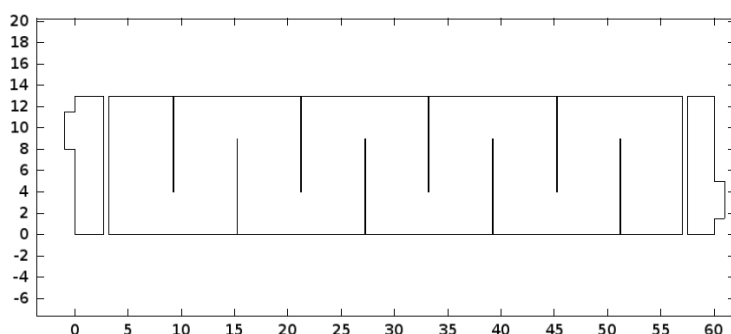
A alimentação de corrente é realizada nas barras roscadas, sendo os fios condutores fixados às barras roscadas por meio de conectores do tipo garra jacaré. Cada par de saídas independentes da fonte é conectada a um par de eletrodos (a saída com polaridade positiva, ao ânodo, e a com polaridade negativa, ao cátodo de cada par), exceto para os dois últimos pares, em que os dois ânodos são conectados a uma única barra roscada, e o mesmo para os dois cátodos. Nesse caso, o valor de corrente aplicado é o dobro do desejado, uma vez que a corrente é dividida entre os eletrodos. A polaridade dos eletrodos é alternada ao longo do módulo, sendo o primeiro eletrodo o cátodo, o segundo o ânodo, e assim, sucessivamente, como ilustrado na Figura 8 (b).

As dimensões do reator estão apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7 - Dimensões do reator

Parâmetro	Valor
Comprimento (cm)	60
Largura (cm)	13
Altura (útil) (cm)	11
Número de pares de eletrodos	4
Distância entre os eletrodos (cm)	6 cm
Volume útil (L)	8,5

Na Figura 8 está representado o módulo e suas dimensões (cm).



(a)

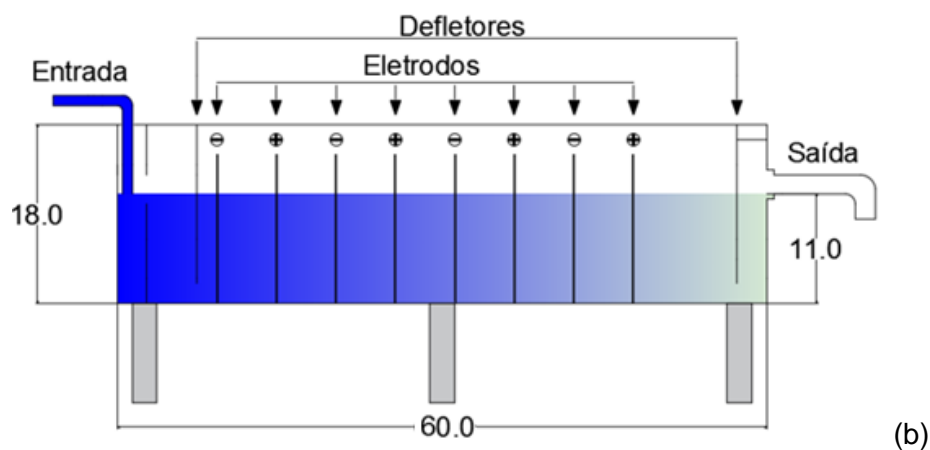


Figura 8 – (a) – Visão superior e (b) Visão lateral do módulo de tratamento
Fonte: Faquin et al. (2016)

Na Figura 9 está apresentada uma imagem real do reator.



Figura 9 – Módulo de tratamento

4.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

4.2.1 Determinação da curva de calibração do corante

A determinação da curva de calibração para o corante Azul Reativo 5G foi efetuada preparando-se soluções de concentrações conhecidas e posteriormente fazendo a leitura da absorvância dessas soluções.

Para tanto, preparou-se uma solução estoque com concentração igual a 50 mg.L^{-1} , pesando-se 50 mg de corante e 5 g de cloreto de sódio em balança analítica com precisão de quatro casas decimais, os quais foram diluídos, em balão volumétrico, em 1 L de água destilada. A partir dessa solução estoque, foram

preparadas, por meio de diluição simples, soluções com concentrações iguais a 5, 10, 20, 30 e 40 mg.L⁻¹.

As soluções foram preparadas em triplicata e, para cada uma, incluindo a duplicata da solução estoque, leu-se em duplicata a sua absorbância em espectrofotômetro na região UV-Vis da marca Hach modelo DR 2800, a um comprimento de onda de 618 nm, que, conforme indicado no espectro de absorção realizado por Santos (2016), é o mais indicado para o corante Azul Reativo 5G, como ilustrado na Figura 10.

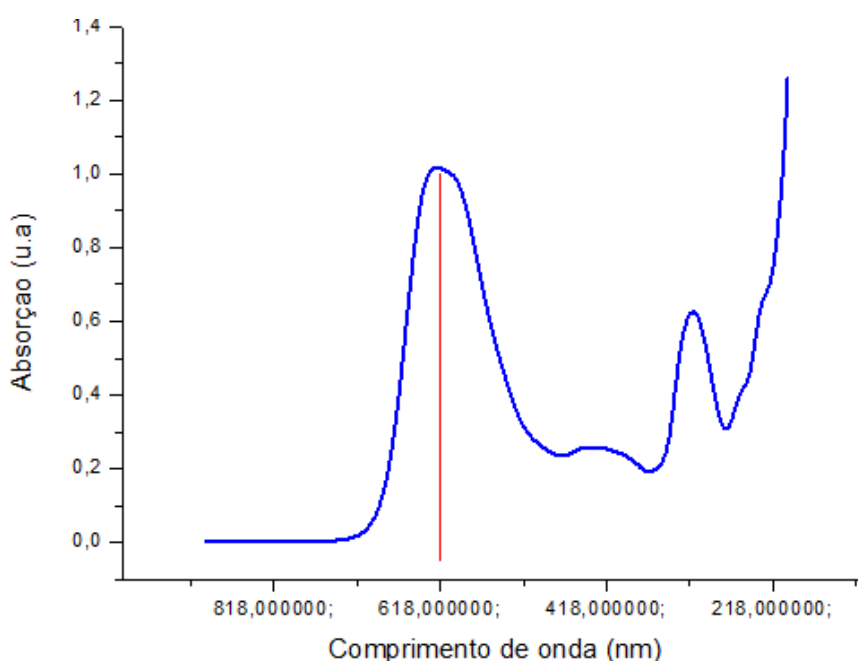


Figura 10 – Gráfico do espectro de varredura do Corante Azul Reativo 5G
Fonte: Santos (2015)

Na Tabela 8, estão apresentadas as leituras médias de absorbância.

Tabela 8 – Leituras das absorbâncias para as amostras		
Concentração (mg/L)	Média da absorbância	Desvio-padrão
5	0,1412	0,0013
10	0,2855	0,0041
20	0,5509	0,0163
30	0,8492	0,0008
40	1,1307	0,0031
50	1,3933	0,0044

Com base nesses resultados, fez-se um ajuste linear da absorbância em função da concentração (mg.L⁻¹) das amostras no *software Origin v. 8.5*, de modo a obter a curva de calibração para o corante, que está ilustrada na Figura 11.

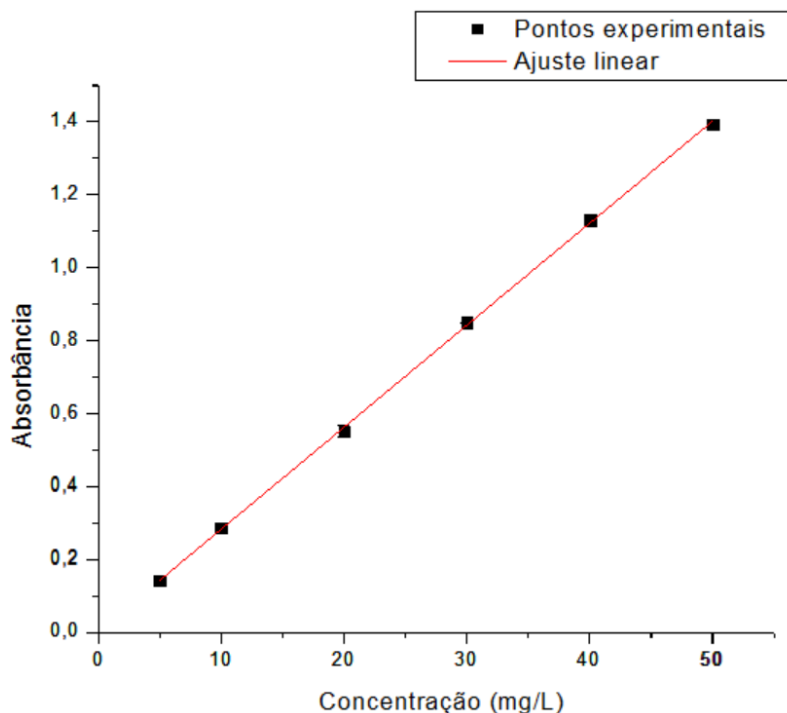


Figura 11 – Curva de calibração para o corante Azul Reativo 5G, absorbância medida em 618 nm

A curva de calibração encontrada se encontra descrita na Equação (28).

$$A = 0,028C_c + 0,0023 \quad (28)$$

Em que A corresponde à absorbância, e C_c à concentração de corante, em mg/L. A curva obteve R^2 igual a 99,97%, sendo considerada adequada.

4.2.2 Determinação da geração de ferro

Foram realizados ensaios para determinar experimentalmente a taxa de geração de íons de ferro e verificar sua relação com a Lei de Faraday, calculada considerando n igual a dois. Para tanto, foram feitos dois ensaios em duplicata.

Os ensaios foram realizados em um sistema de eletrofloculação em batelada com dois eletrodos de ferro, sendo um ânodo e um cátodo, aos quais foram aplicadas correntes elétricas iguais a 1 A e 3 A. O efluente para esses ensaios consistiu em uma solução de cloreto de sódio de concentração 5 g.L^{-1} . As características do sistema em batelada serão detalhadas na seção 4.3.1.1. Durante a operação do sistema, foram

coletadas amostras a cada 20 segundos, até um tempo total de 180 s, as quais foram armazenadas em tubos de ensaio.

Em seguida, foi efetuada a digestão das amostras, para posterior leitura da concentração de ferro. A digestão foi efetuada pipetando-se 10 mL de cada tubo de ensaio em béqueres de 50 mL, nos quais foi pipetado 4 mL de ácido nítrico PA. 65%. As amostras então eram colocadas sob aquecimento em manta de aquecimento, até que o volume fosse reduzido a aproximadamente 7 mL e a amostra atingisse uma cor clara, indicando que a digestão da matéria orgânica estava completa. O volume de amostra era transferido para balões volumétricos de 50 mL, os quais eram completados com água destilada. Posteriormente as amostras eram diluídas conforme o necessário para leitura, de acordo com a faixa da curva de calibração do equipamento.

As amostras foram armazenadas em tubos de ensaio previamente lavados com ácido nítrico 0,1 M e a concentração de ferro foi lida em espectrofotômetro de absorção atômica método direto de chama ar-acetileno, a qual mede a radiação luminosa emitida por uma lâmpada que irradia o espectro do elemento a ser determinado. Essas análises seguiram as seguintes condições: vazão do acetileno = 2 (L.min⁻¹); vazão do ar = 13,5 (L.min⁻¹); corrente da lâmpada = 10 (mA); λ = 248,3 (nm) e fenda = 0,2 (nm). A diluição do padrão de ferro utilizado seguiu as seguintes concentrações: 0,25; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0, (mg.L⁻¹).

4.3 MODELAGEM MATEMÁTICA DO REATOR

4.3.1 Modelagem da reação de remoção do corante

A reação eletroquímica estudada pode ser considerada do tipo homogênea e irreversível e, para a modelagem, considerou-se que a reação ocorre em estado estacionário e que o acúmulo de lodo flotado não afeta o perfil de concentração.

Para a modelagem da reação eletroquímica, é necessário conhecer os seus parâmetros cinéticos, em especial a taxa (ou velocidade) e ordem da reação. A

determinação dos parâmetros foi realizada a partir de ensaios experimentais em batelada com volume constante.

A velocidade da reação química depende da temperatura e da concentração (FOGLER, 2002). Assim, buscou-se determinar a velocidade da reação como uma função das concentrações do corante e do hidróxido de ferro, enquanto a temperatura foi mantida constante a aproximadamente 25°C.

Foram realizados ensaios variando os valores das concentrações iniciais do corante e da corrente aplicada. A manipulação da intensidade de corrente, para uma área útil constante dos eletrodos, incorre na variação da taxa de geração do hidróxido de ferro pela oxidação dos eletrodos, o qual, por sua vez, é responsável pela coagulação do corante.

4.3.1.1 Experimentos para obtenção dos parâmetros cinéticos

Foram realizados testes em duplicata, em um sistema de eletrofloculação em batelada com dois eletrodos de ferro, sendo um ânodo e um cátodo, em que o efluente têxtil consistiu em uma solução de corante Azul Reativo 5G e cloreto de sódio, a qual foi preparada da mesma forma descrita no item 4.2.1.

Os ensaios tiveram como fatores a concentração inicial de corante do efluente e a corrente aplicada aos eletrodos, de modo a obter um banco de dados. As variáveis analisadas foram concentração de corante e concentração de ferro presentes nas amostras e, para tanto, foram coletadas amostras a cada intervalo de tempo adotado. Considera-se que a concentração de corante é a mesma em todo o reator batelada (mistura completa).

As condições dos ensaios foram definidas com base em trabalhos anteriores (SANTOS, 2015; PINTO, 2016) e em ensaios preliminares, e estão descritas na Tabela 9.

Volume de efluente por batelada	1 L
Tempo de tratamento	240 s (ensaios A-E); -180 s (ensaios F-Z)
Área útil do eletrodo	0,0033 m ²
Formato dos eletrodos	Retangular
Distância entre os eletrodos	5 cm
Temperatura dos ensaios	25 °C
Intervalo de coleta de amostras	40 s (ensaios A-E); 20 s (ensaios F-Z)
Concentração de NaCl na solução	5 g/L

Na Tabela 10, está apresentada a caracterização da solução de corante.

pH inicial	5,01-7,00
Condutividade elétrica	7,00±0,56 mS
Temperatura	25°C

O sistema utilizado nos ensaios se encontra ilustrado na Figura 12.



Figura 12 – Sistema experimental em batelada

A matriz dos experimentos está descrita na Tabela 11.

Tabela 11 – Matriz dos experimentos em batelada

Experimento	Corrente aplicada (A)	Concentração inicial de corante (mg/L)
A	1,00	10,00
B	1,00	20,00
C	1,00	30,00
D	1,00	40,00
E	1,00	50,00
F	2,00	10,00
G	2,00	20,00
H	2,00	30,00
I	2,00	40,00
J	2,00	50,00
K	3,00	10,00
L	3,00	20,00
M	3,00	30,00
N	3,00	40,00
O	3,00	50,00
P	4,00	10,00
Q	4,00	20,00
R	4,00	30,00
S	4,00	40,00
T	4,00	50,00
U	5,00	10,00
V	5,00	20,00
X	5,00	30,00
Y	5,00	40,00
Z	5,00	50,00

Após a coleta das amostras, estas foram armazenadas em tubos de ensaios e deixadas para decantação por cerca de 12h, para então ser realizada a leitura da absorbância. As absorbâncias foram lidas em duplicata para cada amostra, em espectrofotômetro de absorção molecular UV-Vis da marca Hack, no comprimento de onda de 618 nm.

Em seguida, foi efetuada a digestão das amostras, para posterior leitura da concentração de ferro, cuja metodologia seguiu as mesmas diretrizes indicadas na seção 4.2.2.

4.3.1.2 Ajuste dos dados a modelos cinéticos

Após a realização dos experimentos, buscou-se ajustar os dados obtidos a modelos cinéticos. Foram testados três tipos de modelos: o modelo a partir do balanço molar, o modelo de adsorção e modelos sigmoidais.

4.3.1.2.1 Modelo a partir do balanço molar

O balanço molar para o reator batelada fornece (FOGLER, 2002):

$$\frac{dC_A}{dt} = -r_A = kC_A^\alpha C_B^\beta \quad (29)$$

em que $-r_A$ é a velocidade de reação para a remoção do corante; k é a constante de reação; C_A é a concentração do corante, mol.L⁻¹; C_B é a concentração de ferro, mol.L⁻¹; α é a ordem de reação em relação à concentração do corante; β é a ordem de reação em relação à concentração do ferro.

Para o ajuste dos dados, foi aplicada uma função logarítmica na base 10 à Equação (29), de modo a linearizar o ajuste. Assim, obteve-se a Equação (30):

$$\log(r_A) = \log(k) + \alpha \log(C_A) + \beta \log(C_B) \quad (30)$$

Para a determinação dos valores dos parâmetros k , α e β , foi utilizado o método da análise dos mínimos quadrados, conforme descrito por Fogler (2002). Aplicou-se uma função logarítmica de base dez nos dados experimentais e buscou-se ajustar um modelo polinomial de primeira ordem aos dados, utilizando a *Toolbox Curve Fitting* do software MATLAB® v. R2013b.

4.3.1.2.2 Modelo de adsorção

O segundo tipo de modelo testado foi o que descreve o fenômeno de adsorção. Optou-se por testar esse ajuste pelo fato de vários estudos utilizarem os modelos de adsorção para descrever o processo de eletrofloculação (CHITHRA et al, 2010; EZECHI et al., 2014; GHANIM; AJJAM, 2013; ISA et al., 2010, VASUDEVAN et al., 2013).

Foram feitos testes de ajuste com os modelos de adsorção de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. As variáveis presentes nesses modelos estão apresentadas na Tabela 12.

Tabela 12 – Variáveis dos modelos de adsorção

Variável	Descrição	Equação ^a	
t	Instante de tempo (s)		
C_0, C_t, C_e	Concentração de corante inicial, em um instante t e no equilíbrio (mg.L^{-1})		
V	Volume de efluente tratado (L)		
k	Constante cinética da reação		
M_{el}	Massa de eletrodo dissolvido em um instante t (g)		
m_t	Massa de hidróxido de ferro Fe(OH)_3 em um instante t (g)	$m_t = \frac{M_{el} 56 (\text{g.mol}^{-1})}{108 (\text{g.mol}^{-1})}$	(31)
q_t	Massa de corante adsorvida por massa de hidróxido de ferro em um instante t (mg.g^{-1})	$q_t = \frac{V(C_0 - C_t)}{m_t}$	(32)
q_e	Massa de corante adsorvida por massa de hidróxido de ferro no equilíbrio (mg.g^{-1})	$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m_e}$	(33)
q	Diferença entre q_e e q_t para um instante t	$q = q_e - q_t$	(34)
$\frac{dq_t}{dt}$	Taxa de variação de q_t em relação ao tempo		

^aCHITHRA et al., 2010

Uma vez que esse modelo faz uso de razões mássicas e não molares, adotou-se a massa molar do hidróxido de ferro III, Fe(OH)_3 , que, segundo Barrera-Diaz (2003), é a espécie presente em maior proporção na faixa de pH em que se situa o tratamento, uma vez que a solução de corante apresenta pH inicial entre 6 e 9 (TEXPAL, 2008). Ainda, foi considerado para o equilíbrio o valor de q_e obtido na última amostra, uma vez que nessa fase a concentração de corante já se encontrava muito próxima de zero.

O ajuste dos dados experimentais foi efetuado no *software* Excel v. 2013. Os modelos testados, as variáveis plotadas e os parâmetros ajustados estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 – Modelos de adsorção testados

Modelo adsorção	Modelo ^a	Modelo linearizado	Variáveis plotadas	Parâmetros ajustados
Pseudo-primeira Ordem ^b	$\frac{dq}{dt} = kq$ (35)	$\log(q) = \log q_e - \frac{k t}{2,303}$ (36)	$\left(\begin{matrix} t, \\ \log(q) \end{matrix} \right)$	k q_e
Pseudo-segunda ordem ^c	$\frac{dq}{dt} = kq^2$ (37)	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{(k q_e^2)} + \frac{t}{q_e}$ (38)	$\left(t, \frac{t}{q_t} \right)$	k q_e

^a(CHITHRA, 2010).

Posteriormente, procurou-se obter modelos polinomiais para os valores de k e de q_e em função dos parâmetros: corrente aplicada aos eletrodos e concentração

inicial de corante no meio. Para tanto, também utilizou-se a *Toolbox Curve Fitting* do software MATLAB® v. R2013b.

De posse dos modelos obtidos para k e de q_e , estes foram utilizados para prever as concentrações de corante para cada condição de ensaio e instante de tempo. Os cálculos foram realizados no software Excel v.2013.

4.3.1.2.3 Modelos sigmoidais

Este tipo de modelo também foi testado, pois, como foi evidenciado na seção 2.7.1, também é frequentemente usado para descrever a cinética de processos de tratamento.

Dentre os muitos tipos de curvas sigmoidais, optou-se por testar algumas para as quais foi possível encontrar na literatura a função autônoma de sua taxa de crescimento, ou seja, a derivada como função da variável dependente (no caso, concentração), como descrito na seção 2.7. Fez-se essa opção pois essa função era necessária para a implantação no software de simulação, visto que não era possível simular um sistema estacionário no qual uma das variáveis dependia do tempo, que seria o caso da taxa de variação convencional.

Para este tipo de modelo, as variáveis utilizadas no ajuste foram apenas tempo e a concentração de corante, não incluindo a variável concentração de ferro. Os modelos testados e variáveis utilizadas para o ajuste em cada caso estão apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 – Modelos sigmoidais testados

Modelo	Expressão	Taxa de crescimento	x
Logístico	$x = \frac{a}{1 + e^{(b-kt)}} \quad (39)$	$\frac{dx}{dt} = kx(a - x) \quad (40)$	C/C ₀
Gompertz	$x = ae^{-e^{b-kt}} \quad (41)$	$\frac{dx}{dt} = kx(\log a - \log x) \quad (42)$	1-(C/C ₀)
Richards	$x = \frac{a}{1 + e^{(b-kt)^{\frac{1}{s}}}} \quad (43)$	$\frac{dx}{dt} = \frac{k}{s}x(1 - \frac{x^s}{a}) \quad (44)$	C/C ₀
Weibull	$x = a - be^{-kt^s} \quad (45)$	$\frac{dx}{dt} = sk^{\frac{1}{s}}(a - x)(\log \frac{b}{a - x})^{\frac{s-1}{s}} \quad (46)$	C/C ₀

Fonte: Adaptado de Carrillo e Gonzáles (2002)

Os ajustes foram efetuados no *software Origin* v. 8.5 e realizados separadamente para os conjuntos de dados referentes a cada valor de corrente aplicada aos eletrodos, visando a obter, para cada ajuste, um valor para os parâmetros cinéticos (α, β). O valor para o parâmetro “a” foi fixado para todos os modelos exceto o de Gompertz, uma vez que corresponde ao valor da assíntota superior da variável dependente e a variável $C.C_0^{-1}$ possui valor máximo sempre igual a 1.

Posteriormente, ajustou-se um modelo linear para cada parâmetro em função da densidade de corrente ($A.m^{-2}$) aplicada aos eletrodos. Dessa forma, é possível incluir no modelo a influência da variação da corrente aplicada aos eletrodos. Optou-se por fazer o ajuste em função da densidade de corrente, e não da corrente aplicada (A), por ser aquele o parâmetro usual usado em estudos de eletrofloculação, como demonstrado nas Tabelas 3 e 4.

4.3.2 Modelagem do escoamento do fluido

Para a modelagem do escoamento do fluido, partiu-se das seguintes considerações e/ou simplificações:

- Escoamento incompressível;
- Regime de escoamento permanente e laminar;
- Densidade e viscosidade do fluido constantes;
- Fluido newtoniano;
- Temperatura constante;
- Fluido viscoso.

De acordo com Bird et al. (2004), a determinação das distribuições de pressões e velocidades para um escoamento com as condições consideradas de fluido newtoniano a temperatura constante, com densidade e viscosidade também constantes, pode ser realizada a partir da equação da continuidade e da equação de Navier-Stokes.

A equação da continuidade apresenta-se como (BIRD et al., 2004, p. 73):

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -(\nabla \cdot \rho \mathbf{v}) \quad (47)$$

em que ρ é a densidade de massa, \mathbf{v} é o vetor velocidade, $\frac{\partial \rho}{\partial t}$ equivale à taxa de aumento da massa por unidade de volume; o vetor $\rho \mathbf{v}$ é o fluxo de massa, e $\nabla \cdot \rho \mathbf{v}$ é chamado “divergente de $\rho \mathbf{v}$ ” e significa a taxa líquida de saída de massa por unidade de volume.

No caso de um fluido com densidade constante, escoamento incompressível e regime permanente, como são as considerações utilizadas, a Equação assume a forma (MUNSON et al., 2002):

$$(\nabla \cdot \mathbf{v}) = 0 \quad (48)$$

ou

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0 \quad (49)$$

em que u, v e w são as componentes cartesianas do vetor velocidade.

A equação 50 apresenta a equação de Navier-Stokes (BIRD, 2002).

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} + \rho(\mathbf{v} \cdot \nabla)\mathbf{v} = -\nabla p + \mu \nabla^2 \mathbf{v} + \rho \mathbf{g} \quad (50)$$

em que μ é a viscosidade do fluido, e ρ sua densidade.

Cujas componentes x, y e z nas coordenadas retangulares, para o estado estacionário, podem ser escritas como (LIVI, 2004):

$$\rho \left(u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} + w \frac{\partial u}{\partial z} \right) = +\rho g_x - \frac{\partial p}{\partial x} + \mu \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right) \quad (51)$$

$$\rho \left(u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} + w \frac{\partial v}{\partial z} \right) = +\rho g_y - \frac{\partial p}{\partial y} + \mu \left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right) \quad (52)$$

$$\rho \left(u \frac{\partial w}{\partial x} + v \frac{\partial w}{\partial y} + w \frac{\partial w}{\partial z} \right) = +\rho g_z - \frac{\partial p}{\partial z} + \mu \left(\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} \right) \quad (53)$$

4.4 METODOLOGIA PARA SIMULAÇÃO DO PERFIL DE CONCENTRAÇÃO NO REATOR ELETROQUÍMICO

As principais etapas da resolução das equações através do *software* de CFD seguiram a sequência (adaptado de VÁZQUEZ et al., 2010):

- a) Definição da geometria da região de interesse;
- b) Seleção dos fenômenos físicos e químicos que necessitam ser modelados;
- c) Definição das propriedades dos fluidos;
- d) Seleção das condições de contorno apropriadas que coincidam ou toquem o domínio do contorno;
- e) Subdivisão do domínio em um número de subdomínios menores, por meio da geração da malha;

A solução numérica é calculada utilizando a interface do programa, baseado na teoria dos elementos finitos. Para tanto, seguem-se as etapas:

- f) Integração das equações do escoamento do fluido sobre todos os volumes de controle finitos do domínio;
- g) Discretização (conversão das equações integrais resultantes em um sistema de equações algébricas); e
- h) Solução das equações algébricas por iterações.

A geometria utilizada para as simulações foi construída no *software* COMSOL *Multiphysics*® v. 5.2 e seguiu as diretrizes de uma aplicação tutorial já existente para o *software* (COMSOL, s.d), a qual está ilustrada na Figura 13, com um efeito de transparência para melhor visualizar a posição dos eletrodos.

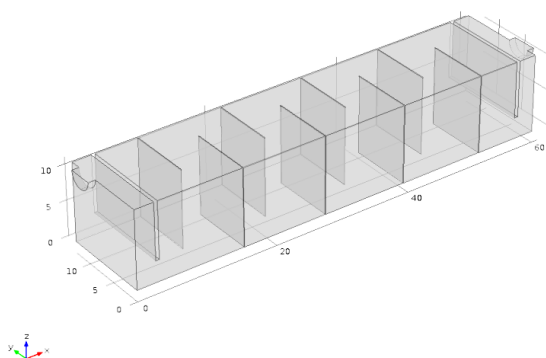


Figura 13 - Geometria do reator

A simulação do reator eletroquímico foi realizada no *software* COMSOL *Multiphysics*® v.5.2, que utiliza o Método dos Elementos Finitos (FEM) para resolver as equações diferenciais parciais de escoamento da continuidade e de Navier-Stokes, necessárias para a resolução do balanço de massa. As variáveis resposta consideradas foram a velocidade do fluido e a concentração de corante, e utilizou-se os módulos de CFD e de Transporte de Soluções Diluídas.

Simulações preliminares foram realizadas utilizando as interfaces de fluxo laminar e de fluxo turbulento (modelo $k-\epsilon$), ambas são baseadas nas equações de fluxo de Navier-Stokes. Devido ao perfil de baixas velocidades resultante dos dois modelos, na ordem de 10^{-2} m.s^{-1} , o modelo laminar foi escolhido como o mais provável a prever de forma correta o fluxo no reator.

Algumas simplificações foram adotadas para realizar as simulações: por se tratar de um efluente sintético, a sua densidade e viscosidade foram consideradas iguais às da água; fluido incompressível; fluxo estacionário; fluido com apenas uma fase; e uma temperatura constante de 293,15K. Como na maior parte dos estudos em CFD de reatores de eletrofloculação (HAKIZIMANA et al., 2017), desprezou-se a influência dos fenômenos eletroquímicos no fluxo e transporte de partículas, como a geração de bolhas de gás e migração iônica, respectivamente. Dessa forma, adotou-se um acoplamento fraco entre as físicas, no qual a dinâmica de fluidos afeta o transporte de espécies, mas o contrário não ocorre.

Para solucionar as equações de Navier-Stokes para essas condições (incompressível, laminar, fluxo estacionário), foram adotadas as condições de contorno descritas na Tabela 15.

Tabela 15 – Condições de contorno aplicadas às simulações

Interface	Condição de contorno no <i>software</i> COMSOL <i>Multiphysics</i> ®	Descrição da condição de contorno	Superfície da geometria aplicada	Valor
Fluxo laminar	Inlet	Velocidade de fluxo normal	Dispositivo de entrada	1,644 cm.s^{-1} 6,93 cm.s^{-1}
	Outlet	Pressão constante no dispositivo de entrada	Dispositivo de saída	1 atm
	Wall, “no slip”	Condição de zero escoamento	Paredes do reator	0 cm.s^{-1}
	Wall, “slip”	Condição de escoamento	Superfície livre d’água	

Transporte de Soluções diluídas	Transport properties	Definidas as propriedades de transporte (coeficiente de difusividade das espécies)	Geometria inteira	$10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$
	No flux	Condição de zero fluxo de espécies	Paredes do reator	$0 \text{ mol/m}^2.\text{s}^{-1}$
	Initial values	Valores iniciais de concentração para o corante	Geometria inteira	De acordo com condições das simulações
	Inflow	Concentração de corante no fluxo de entrada	Dispositivo de entrada	De acordo com condições das simulações
	Outflow	Região onde o efluente deixa o reator	Dispositivo de saída	
	Reactions	Taxa de reação para a remoção de corante (modelo cinético)	De acordo com condições das simulações	De acordo com condições das simulações

A tolerância relativa adotada para as simulações foi igual a 0,001. O ponto do reator onde tem início a reação eletroquímica foi definido de acordo a distribuição de ferro no reator observada nos experimentos realizados com esse fim.

Para computar a solução do estado estacionário para cada ensaio, utilizou-se o solver iterativo *Segregated*, indicado pelo *software* para o problema.

Para determinar a melhor malha para as simulações, de modo a garantir que a solução não fosse dependente da malha, mas que tampouco se consumissem recursos computacionais desnecessários, foi realizado um estudo de convergência da malha.

4.4.1 Estudo de convergência da malha

O estudo de convergência foi realizado rodando-se uma simulação com condições iguais às do Ensaio 1 das simulações utilizadas para validação, com várias malhas, progressivamente mais refinadas, e comparando, posteriormente, seus resultados.

Para definição dos parâmetros do tamanho dos elementos para cada simulação, adotaram-se os valores correspondentes aos das malhas geradas automaticamente pelo COMSOL *Multiphysics*[®], utilizando a opção de malha controlada pela física (“physics controlled”), que autoajusta as configurações da malha para promover um melhor refinamento nas regiões de maior gradiente, com o tamanho dos elementos calibrado para CFD, e a configuração de tipo de elementos foi definida como “todos os elementos”, de modo que a malha final estava constituída de elementos tetraedros, piramidais, prismas, triangulares, quadrilaterais, e de canto.

Os valores para os parâmetros de tamanho dos elementos em cada simulação estão descritos na Tabela 16.

Tabela 16 – Parâmetros de tamanho dos elementos para o estudo de convergência da malha

Parâmetro	Descrição	Malha				
		Extremely Coarse	Extra Coarse	Coarser	Coarse	Normal
Maximum element size	Tamanho máximo do elemento	3,95	2,39	1,55	1,2	0,801
Minimum element size	Tamanho mínimo do elemento	0,837	0,598	0,478	0,359	0,239
Maximum element growth rate	Taxa de crescimento máxima para o elemento	1,4	1,3	1,25	1,2	1,15
Curvature factor	Fator de curvatura	1	0,9	0,8	0,7	0,6
Resolution of narrow regions	Resolução de regiões estreitas	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7
Número de elementos		83.569	129.801	248.083	537.020	1.254.592

Para comparação dos resultados, definiu-se um conjunto de dados (*Data set*) para os resultados correspondente a uma linha que cortasse o reator em sentido longitudinal, na metade de sua largura (6,5 cm), por ser a região que apresentou maiores gradientes, e a uma altura igual à de amostragem (6 cm) e plotaram-se, para cada malha, os resultados da concentração de corante.

4.5 ENSAIOS EXPERIMENTAIS NO REATOR ELETROQUÍMICO E SIMULAÇÕES

4.5.1 Experimentos para análise da influência do fluxo na distribuição de Ferro ao longo do reator

Foram realizados experimentos preliminares no módulo de tratamento, de modo a se obter um conhecimento prévio do perfil de concentração de ferro no reator, bem como testar a metodologia de amostragem utilizada futuramente para validação do modelo cinético.

Embora nem todos os modelos de cinética testados tenham a concentração de ferro como variável independente no modelo, a presença dos íons coagulantes é um pré-requisito para a ocorrência da reação. Dessa forma, o conhecimento do perfil de concentração dos íons de ferro é especialmente importante para determinar o ponto do reator em que tem início a reação, de modo a reproduzir esta informação nas simulações, levando-se em conta as limitações do modelo da hidrodinâmica, que como a maior parte dos estudos CFD de reatores eletroquímicos (HAKIZIMANA et al., 2017) não levam em conta a influência das microbolhas de gás no fluxo.

Os experimentos foram realizados com duas condições de vazão, para verificar se haveria influência na distribuição de ferro no reator. Nos ensaios, o funcionamento do módulo foi o mesmo descrito no item 4.1.

As condições dos testes encontram-se apresentadas na Tabela 17.

Tabela 17– Condições dos experimentos em fluxo contínuo para análise da distribuição de ferro no reator

Ensaio	Corrente por par de eletrodo (A)	Corante (mg/L)	Vazão de efluente (L.min ⁻¹)	TRH (min)
I	1,5	5	0,5	20
II	1,5	5	2	5

Procurou-se observar especialmente, como ocorria a distribuição de ferro no reator ainda no estado transiente, para verificar posteriormente como essa dinâmica afetaria a distribuição da espécie no estado estacionário. Dessa forma, os ensaios foram filmados e fotografados no estado transiente e, após ter sido atingido o estado estacionário com segurança (após tempo igual a 40 min, ou seja, superior a duas vezes o TRH do Ensaio II), foram coletadas amostras, em duplicata, de vários pontos

ao longo do reator, a uma altura igual a 6 cm, para posterior averiguação da concentração de ferro. Os pontos de amostragem estão ilustrados na Figura 14.

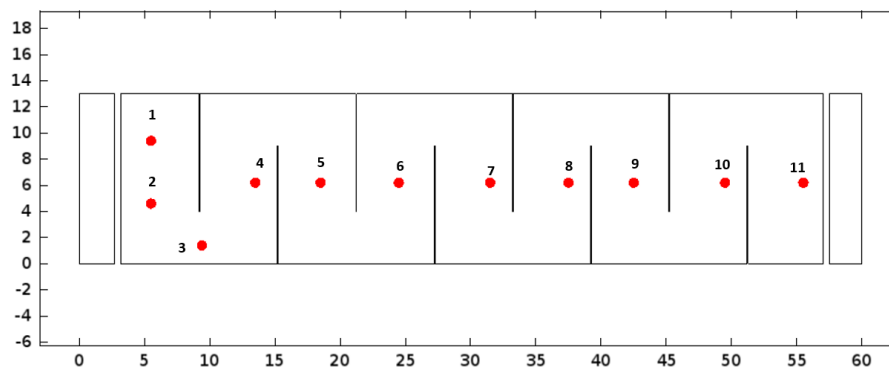


Figura 14 – Malha de amostragem no módulo de fluxo contínuo para os ensaios de distribuição de ferro

Efetuuou-se nas amostras a digestão da matéria orgânica e a seguir a concentração de ferro destas foi lida em espectrofotômetro de absorção atômica, seguindo os procedimentos descritos no item 4.3.1.

Além das duas condições citadas na Tabela 17, foram realizados testes em condições intermediárias de vazão, de modo a melhor embasar a comparação com condições extremas para esse parâmetro. Os testes foram realizados com as mesmas condições de corrente e concentração inicial de corante dos Ensaio I e II, e com condições de vazão iguais a $1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, e $1,5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Para esses testes, efetuou-se registro fotográfico apenas da situação no estado estacionário.

4.5.2 Simulações para o reator eletroquímico e validação experimental

As simulações foram realizadas de modo a validar experimentalmente o modelo do perfil de concentração no reator, que inclui a modelagem da dinâmica de fluidos e o modelo cinético que obteve melhor ajuste dentre as opções testadas. As dimensões da geometria são as mesmas descritas na Tabela 7. Foram escolhidas condições diferentes das adotadas para os ensaios em batelada que foram usados para a determinação da cinética, de modo a evitar que o modelo apenas repetisse os resultados com os quais foi ajustado. As condições das simulações estão descritas na Tabela 18.

Tabela 18 – Condições das simulações

Ensaio	Vazão (L.min ⁻¹)	Velocidade de entrada (cm.s ⁻¹)	TRH (min)	Concentração inicial (mg.L ⁻¹)	Corrente (A) por par de eletrodos	Densidade de corrente (A.m ⁻²)
1	0,5	1,644	17	40	1,5	73,26
2	0,5	1,644	17	25	1,5	73,26
3	2,0	6,930	4,25	40	1,5	73,26
4	1	3,466	8,5	40	1,5	73,26
5	1,5	5,199	5,67	40	1,5	73,26

Foram realizados ensaios no reator, para validação do modelo obtido para o perfil de concentração. O funcionamento do módulo foi o mesmo descrito no item 4.1. De modo a evitar o fenômeno de passivação dos eletrodos, estes eram substituídos com frequência, bem como, inverteu-se a polaridade dos eletrodos a cada ensaio. As condições dos experimentos são as mesmas descritas na Tabela 18.

Os ensaios foram realizados em duplicata, com amostragens em triplicata realizadas após um intervalo superior a duas vezes o Tempo de Retenção Hidráulico adotado para os ensaios de duração mais longa (após 40 min). As amostragens foram feitas em diversos pontos ao longo do reator, nos sentidos longitudinal e transversal, a uma altura de aproximadamente 6 cm. A malha de amostragem foi definida de acordo com simulações preliminares e está ilustrada na Figura 15.

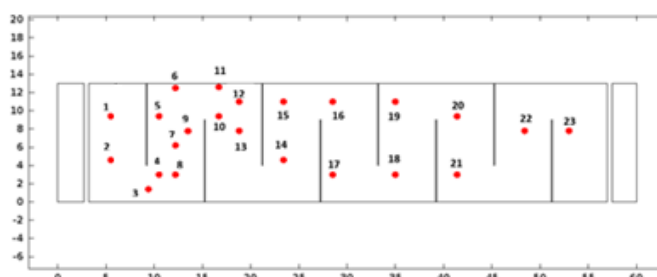


Figura 15 – Malha de amostragem no módulo de fluxo contínuo

Na Figura 16, está apresentado o sistema de amostragem utilizado.

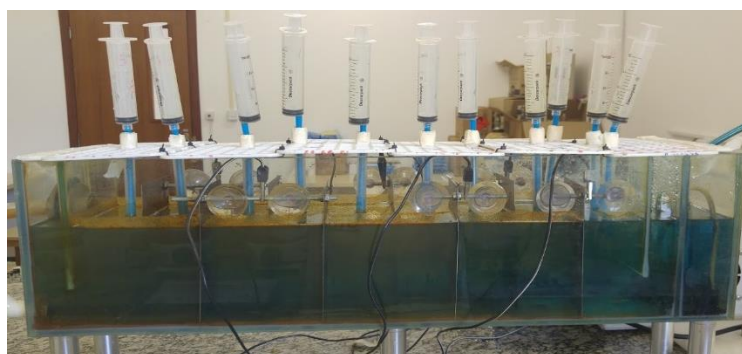


Figura 16 – Sistema de amostragem

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 DETERMINAÇÃO DA GERAÇÃO DE FERRO NO SISTEMA EM BATELADA

Os resultados de concentração obtidos nos experimentos para determinação da geração de ferro pelos eletrodos foram plotados contra a geração de ferro predita pela Lei de Faraday, considerando dois elétrons envolvidos na reação. O gráfico está apresentado na Figura 17 e contém os resultados dos experimentos conduzidos com a aplicação de correntes iguais a 1 e 3 A aos eletrodos.

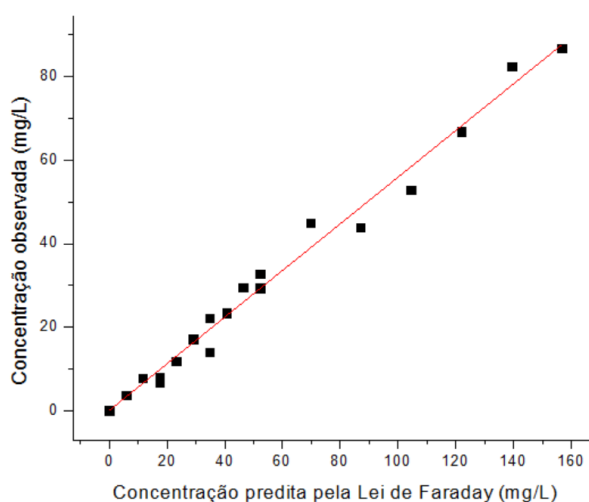


Figura 17– Resultados dos ensaios para determinação da geração de ferro

A partir dos dados apresentados na Figura 17, obteve-se um modelo linear relacionando as duas variáveis: concentração de ferro predita pela Lei de Faraday (mg.L^{-1}) e concentração de ferro obtida experimentalmente (mg.L^{-1}). O modelo está descrito pela Equação (54).

$$C_{exp} = 0,5593C_{far} + 0,0267 \quad (54)$$

Em que C_{exp} corresponde à concentração obtida experimentalmente e C_{far} à concentração predita pela Lei de Faraday. O modelo apresentou um coeficiente de R^2 igual a 98,32%. A comparação entre valores de C_{exp} preditos pela Equação (54) e

observados mostrou resultados próximos, com um desvio relativo abaixo de 15% para a maior parte dos resultados.

Embora alguns estudos reportem que a dissolução de ferro segue a Lei de Faraday com uma geração farádica de cerca de 80-100%, outros trabalhos também relatam uma diferença entre a quantidade de ferro dissolvido observada experimentalmente e a estimada teoricamente com base em um $n = 2$. Em geral observa-se que, em meio ácido, a eficiência é acima de 100%, devido a processos corrosivos no cátodo, enquanto em meio alcalino o oposto é verdade (ZODI et al., 2013).

As diferenças entre o valor predito pela Lei de Faraday e o observado experimentalmente devem-se principalmente a fenômenos como, em pHs mais elevados, à ocorrência de reações secundárias próximo ao ânodo, como a geração de oxigênio. Além disso, para pHs alcalinos, a oxidação do ferro leva à formação de Fe(III), o que diminui a concentração de ferro produzida para a mesma corrente, uma vez que o Fe(III) requer três elétrons ao invés de dois. As várias espécies monoméricas e poliméricas finalmente formam precipitados de Fe(OH)₃, que são eficientes para uma rápida adsorção e aprisionamento das partículas coloidais (ZODI et al., 2013).

5.2 RESULTADOS DOS EXPERIMENTOS EM BATELADA

As médias das duplicatas dos resultados dos experimentos em batelada, em que foi medida a concentração de corante ao longo do tempo para os 25 ensaios, foram compiladas em gráficos para cada valor de corrente testado e encontram-se representados na Figura 18.

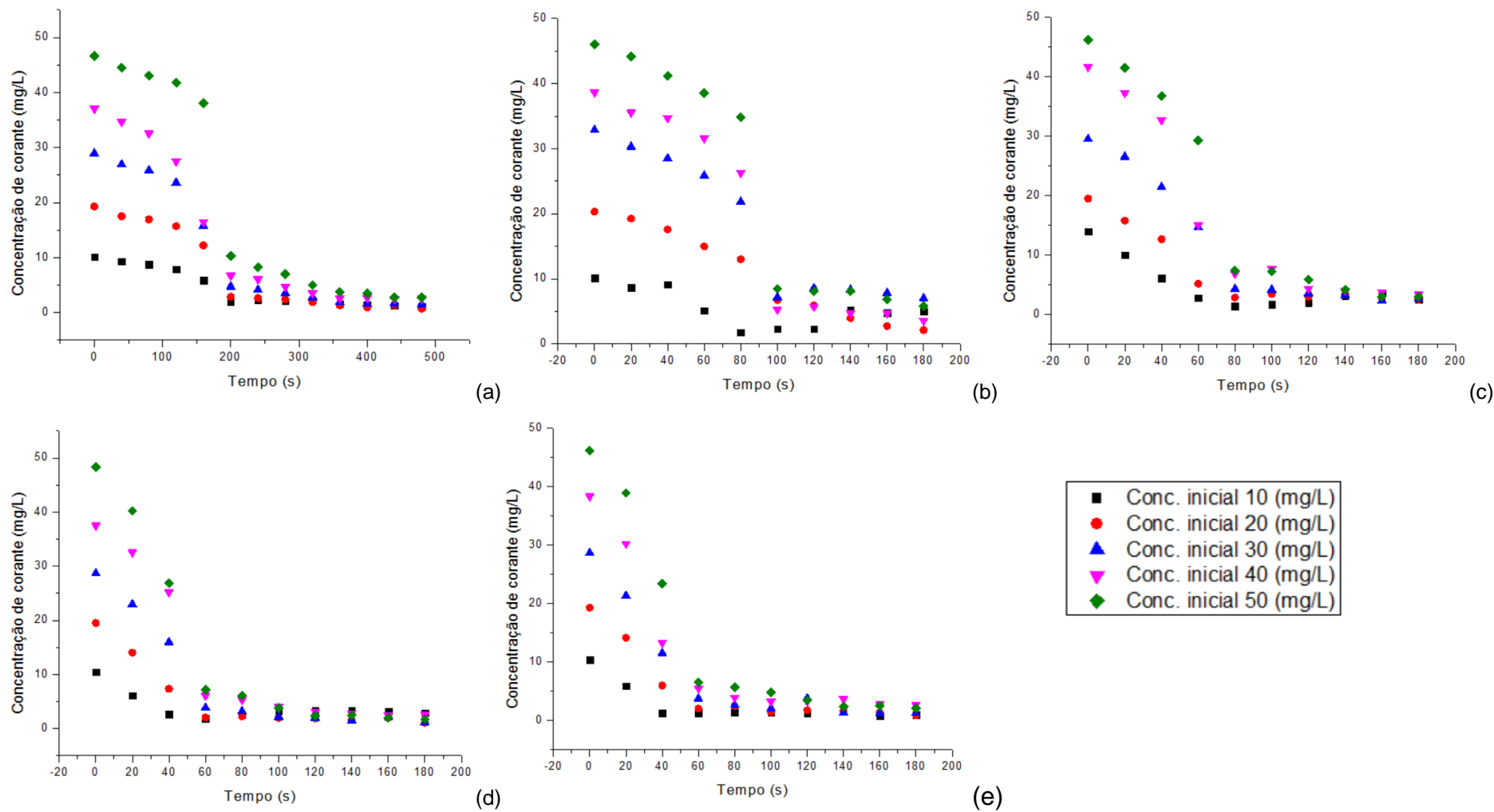


Figura 18 – Concentração de corante em função do tempo para os ensaios com corrente igual a (a) 1A; (b) 2A; (c) 3A; (d) 4A; (e) 5A

Na Figura 18, é possível observar o decaimento da concentração de corante na solução ao longo do tempo, no qual a reação visivelmente aproxima-se do equilíbrio no final do tempo de amostragem. Também é possível perceber que a taxa de remoção do corante em relação ao tempo varia, dependendo da corrente aplicada aos eletrodos. De modo geral, observa-se que um aumento na corrente aplicada acarreta em um acréscimo na velocidade de reação.

Também é possível perceber que a velocidade da reação muda ao longo do tempo para uma mesma condição, sendo que verifica-se um intervalo (t_i a t_{i+n}), entre duas amostragens no qual há máximo decaimento, ocorrendo a remoção de uma quantidade significativa de corante (mais de 50%, em alguns ensaios) em um curto período de tempo. O início (t_i) desse decaimento abrupto tende a variar de acordo com a corrente aplicada, ocorrendo mais cedo conforme aumenta a corrente: para os ensaios com corrente 1A, ocorre entre 160 e 200s; para os ensaios com corrente 2A, entre 80 e 100s; para os ensaios com corrente 3A, entre 60 e 80s; e, para os ensaios com corrente 4A e 5A, entre 40 e 60s.

Percebe-se, ainda, que a taxa de variação no intervalo (t_i a t_{i+n}) tende a aumentar conforme a concentração inicial de corante no meio (e, conseqüentemente, conforme a concentração no instante t_i). Pode-se notar, por exemplo, que, embora no instante t_i as concentrações de cada ensaio difiram significativamente conforme a condição inicial de concentração do experimento, no instante t_{i+n} as concentrações encontram-se próximas entre os ensaios com mesmo valor de corrente aplicada.

Esses resultados estão de acordo com os obtidos por Amani-Ghadim et al. (2013), que estudou a remoção do corante Red reativo 43 por meio da eletrofloculação, usando eletrodos de ferro. Os autores apontam dois mecanismos principais possíveis para a remoção de corantes dissolvidos por meio de eletrofloculação, sendo (i) neutralização de cargas por meio da atração de poluentes carregados negativamente com produtos catiônicos da hidrólise, como $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ e/ou cátions poliméricos resultantes da redução de sua solubilidade (este mecanismo foi predominante na reação com eletrodos de alumínio) e (ii) enredamento ou adsorção das moléculas poluentes em precipitados de hidróxidos metálicos, o que é conhecido como o mecanismo de “floculação de arraste”, o qual foi apontado como principal mecanismo no processo com eletrodos de ferro. Também evidenciou-se que, nesse mecanismo, há um significativo período *lag* entre o início da dosagem de coagulantes até um crescimento considerável dos flocos e remoção de cor.

No mesmo estudo, foi possível observar três estágios no processo: um período de *lag* entre o começo do processo e o início de uma remoção significativa de corante (sendo que o tempo de lag diminui com o aumento da corrente); um período reativo em que a remoção aumentou rapidamente; e um período de estabilidade na remoção do corante. Por meio dos testes realizados, observou-se também efeito desprezível do pH inicial e influência insignificante da estrutura e carga do corante na remoção de cor.

Holt et al. (2002) também verificaram a ocorrência desses três estágios ao estudarem a remoção de um poluente a base de argila em um reator de eletrofloculação em batelada com eletrodos de alumínio. Os autores fornecem uma explicação possível para a ocorrência desses fenômenos, segundo os quais, o aumento no pH que ocorre no processo ocasiona uma mudança no mecanismo de remoção do poluente e, conseqüentemente, na sua velocidade. Ao comparar a progressão da remoção com as mudanças no pH, os autores observaram que a remoção máxima ocorre no ponto isoelétrico, indicando uma agregação dos flocos pelo mecanismo de sorção (comparado ao de neutralização de cargas que é o caso da coagulação convencional). Durante a fase estável, a precipitação contínua de hidróxido de alumínio e um declínio na turbidez indicam um mecanismo de coagulação de arraste.

É possível observar, também, que de modo geral o decaimento do corante ao longo do tempo apresenta um comportamento similar ao das curvas sigmoidais, uma vez que cada ensaio representa uma curva de crescimento contínuo entre duas assíntotas (remoção zero e remoção máxima), contendo um único ponto de inflexão, que ocorre próximo ao instante t_i de decaimento máximo.

5.3 AJUSTE DOS MODELOS CINÉTICOS AOS DADOS EXPERIMENTAIS

5.3.1 Modelo cinético com base no balanço molar

Efetuuou-se o ajuste no *software* MATLAB v. R2013b para os dados de todos os ensaios em batelada, sendo as variáveis concentração de corante e ferro residual, para o modelo cinético descrito na Equação (32), obtendo-se um R^2 igual a 62,39%.

Também testou-se o ajuste para o ferro predito pela Lei de Faraday corrigida e obtiveram-se resultados semelhantes, com R^2 igual a 63,23%. Dessa forma, o modelo descrito na Equação (32) não é adequado para descrever a cinética da reação.

A falta de ajuste a esse modelo incluindo as duas espécies leva a crer que, no processo estudado, a geração de íons não é uma etapa determinante para na velocidade de remoção. Resultados semelhantes foram relatados por Matteson et al. (1995), que, como citado na seção 2.5, desenvolveram um modelo para o cálculo da eficiência do processo de eletrofloculação com eletrodos de ferro na remoção de partículas em suspensão de kaolin em água, comprovando que a formação de íons de ferro é rápida em relação ao processo de coagulação.

5.3.2 Modelo cinético de adsorção

O teste do ajuste dos modelos de adsorção, descritos nas Equações 39 e 40, resultaram em um valor da constante cinética k para cada experimento. Na Tabela 19, estão apresentados os valores de k e de R^2 para cada ajuste, realizado com as variáveis concentração de corante e concentração de ferro predita pela Lei de Faraday corrigida. Os testes de ajuste com a concentração de ferro residual apresentaram resultados muito semelhantes.

Tabela 19 – Ajustes para os modelos de adsorção

Ensaio	Corrente (A)	Corante (mg/L)	q_e (mg/g)	Pseudo 1ª ordem		Pseudo 2ª ordem	
				k (min ⁻¹)	R ²	k (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	R ²
A	1	10	31,61	0,00952	96,67	0,00211	93,27
B	1	20	65,10	0,01163	93,78	0,00161	89,01
C	1	30	96,27	0,01276	94,18	0,00088	86,67
D	1	40	146,01	0,01408	86,63	-0,000807	86,68
E	1	50	154,50	0,01248	91,77	-0,000122	68,09
F	2	10	47,74	0,04039	88,86	-0,002175	75,73
G	2	20	85,30	0,01965	84,59	-0,000876	96,13
H	2	30	148,31	0,02654	82,61	-0,000399	85,96
I	2	40	164,40	0,02563	87,23	-0,000277	83,47
J	2	50	188,61	0,02655	86,51	-0,00018	69,99
K	3	10	58,95	0,03578	93,58	0,0035	98,10
L	3	20	68,49	0,03078	84,41	0,00146	95,43
M	3	30	84,07	0,03061	92,07	0,00097	90,61
N	3	40	107,60	0,03159	95,77	0,00073	92,53
O	3	50	136,31	0,02875	92,65	0,00102	92,16
P	4	10	26,79	0,05949	94,70	0,00439	95,90
Q	4	20	43,15	0,02735	95,9	0,00119	92,35
R	4	30	64,56	0,03468	95,44	0,00078	91,32
S	4	40	81,89	0,03428	93,73	0,00045	93,10
T	4	50	109,13	0,03253	97,60	0,00046	92,58
U	5	10	17,66	0,03134	97,74	0,00335	92,64
V	5	20	60,30	0,0559	89,83	0,00197	92,67
X	5	30	52,10	0,02661	94,22	0,00084	93,14
Y	5	40	100,85	0,0419	97,68	0,00049	93,42
Z	5	50	82,55	0,0314	97,18	0,00059	92,62

Como é possível observar, a maior parte dos ensaios obteve bom ajuste para ambos os modelos, com os valores de R² em sua maior parte acima de 90%. Ainda, os valores de k encontrados mostraram-se, de forma geral, consistentes, à exceção de alguns ensaios em que o k encontrado foi negativo.

Dessa forma, foram obtidos, além do modelo para q_e , um modelo para k para cada um desses ajustes. O modelo para a cinética de primeira ordem foi obtido em função da corrente aplicada aos eletrodos, e o de segunda ordem, em função da corrente aplicada e da concentração inicial de corante. Para ambos, selecionaram-se

os ensaios que obtiveram R^2 acima de 85% e k positivo. O ajuste obtido para o modelo de primeira ordem está descrito na Equação (55).

$$k_1 = 0,0026I^2 - 0,0199I + 0,0051 \quad (55)$$

A Equação (55) apresentou um R^2 igual a 91,38%.

O modelo para a cinética de segunda ordem apresentou R^2 igual a 90,86%, e está descrito na Equação 56.

$$k = -0,006245 + 0,0003114C_0 - 0,000328I - 4,06 \times 10^{-6}C_0^2 + 2,81210^{-6}IC_0 + 4,434 \times 10^{-5}I^2 \quad (56)$$

Com base nos dados experimentais e no valor de q_e calculado para cada ensaio, também foi ajustado um modelo para esse parâmetro, em função das variáveis corrente aplicada aos eletrodos e concentração inicial de corante na solução. O modelo apresentou um valor de R^2 igual a 95%, e está descrito na Equação 57.

$$q_e = -123,1 + 2,929C_0 + 174,5I + 0,05833C_0^2 - 0,4059IC_0 - 62,64I^2 - 0,00076C_0^3 - 0,00057C_0^2I - 0,0097C_0I^2 + 6,664I^3 \quad (57)$$

O modelo foi utilizado para calcular os valores de q_e para as condições usadas nos experimentos, e os valores preditos ficaram próximos dos observados, com desvio relativo inferior a 10% para a maior parte dos ensaios.

De modo a verificar sua capacidade preditiva, os modelos obtidos para a cinética de primeira e segunda ordem, englobando os modelos de adsorção, de k e de q_e , foram utilizados para predizer as concentrações do corante em novos ensaios. Os ensaios foram realizados com as mesmas condições dos que foram efetuados para o ajuste, com exceção da corrente aplicada aos eletrodos e da concentração inicial de corante. As condições dos ensaios estão descritas na Tabela 20.

Tabela 20 – Condições dos ensaios para validação do modelo cinético

Ensaio	Concentração inicial de corante (mg/L)	Corrente aplicada (A)	Intervalo de coleta de amostras (s)
1	32,1	0,5	40
2	40,4	1,5	20
3	38,4	2,5	20

Os resultados para alguns dos ensaios estão ilustrados na Figura 19.

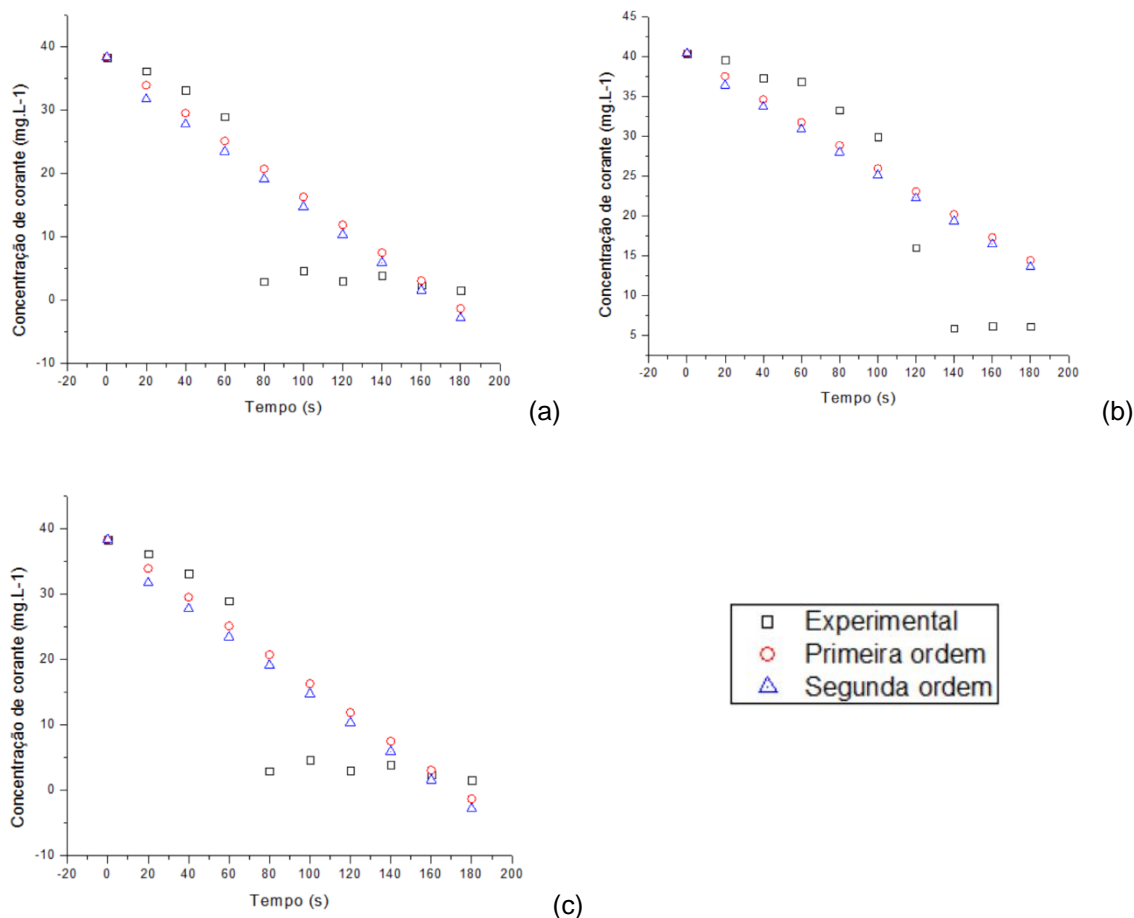


Figura 19 - Concentração preditos e observada para os ensaios (a) 1; (b) 2; (c) 3

Como é possível perceber, os modelos apresentaram capacidade preditiva semelhante. Nota-se que ambos os modelos mostraram-se mais adequados para prever os valores iniciais e finais dos ensaios, porém, não predisseram adequadamente algumas concentrações no período central dos experimentos. Percebe-se, também, que em geral as equações perdem sua capacidade preditiva em torno do momento no qual ocorre o pico de remoção do corante, sobre o qual comentou-se na seção 5.2.

Da mesma forma que no caso do modelo da cinética a partir do balanço molar, não foi possível obter ajuste adequado a preditivo para a cinética da reação em função das duas espécies presentes, reforçando a conclusão de que a geração de íons coagulantes não é uma etapa determinante na velocidade de reação e, assim, não deveria ser incluída na cinética.

A perda da capacidade preditiva do modelo de adsorção no instante em que ocorre o pico de tratamento também torna possível fazer inferências acerca dos

mecanismos de remoção do corante, reforçando a ideia de que, possivelmente, a elevação do pH cause uma mudança no mecanismo de remoção, como discutido na seção 5.2 com base no trabalho de Holt (2002). A partir da mudança no mecanismo, os modelos de adsorção não mais possuem capacidade preditiva sobre o fenômeno.

5.3.3 Modelos sigmoidais

Na Tabela 21, estão apresentados os coeficientes de R^2 para os ajustes com os modelos sigmoidais realizados com os dados dos experimentos para cada valor de corrente aplicada.

Tabela 21 – Ajustes para os modelos sigmoidais

Corrente (A)	Logístico	Gompertz	Weibull	Richards
1	0,94794	0,9635	0,9481	0,9471
2	0,92952	0,9433	0,9170	Ajuste não alcançado
3	0,92216	0,9334	0,8969	Ajuste não alcançado
4	0,93142	0,9541	0,8894	Ajuste não alcançado
5	0,92329	0,9690	0,9473	Ajuste não alcançado

Com exceção do modelo de Richards, todos os ajustes foram satisfatórios. De posse dos valores ajustados para os parâmetros cinéticos para cada valor de densidade de corrente (j), efetuou-se um ajuste linear para cada parâmetro, em função de j . Os valores de R^2 para cada ajuste estão apresentados na Tabela 22.

Tabela 22 – Ajustes para os modelos sigmoidais

Parâmetro	Logístico	Gompertz	Weibull
k^1	0,9959	0,9610	0,9778
xc^2	0,9894	0,9904	-
a^3	-	0,1173	-
b	-	-	0,3347
s	-	-	0,8346

¹Modelo linear de primeira ordem

²Modelo polinomial de segunda ordem

³Parâmetro fixado no valor 1 para os modelos Logístico e Weibull

Apesar de bons ajustes para o parâmetro k , os modelos de Gompertz e de Weibull apresentaram problemas. Pela característica da curva, o ajuste para o modelo de Gompertz foi efetuado com a variável $1 - C \cdot C_0^{-1}$, de modo que a variável a não

pôde ser fixada e não foi possível obter modelo para esse parâmetro em função da densidade de corrente (R^2 0,1173). Ainda, a função autônoma da taxa de crescimento curva de Gompertz contém um logaritmo da variável independente, que, por se tratar em uma diferença, eventualmente resulta em valor negativo ocasionando erros na simulação. Para a curva de Weibull também não foi possível obter modelo em função de j para o parâmetro b .

Dessa forma, apontou-se o modelo logístico como o melhor para representar a cinética da remoção do corante Azul Reativo 5G pelo processo de eletrofloculação.

Na Figura 20, estão ilustrados os ajustes dos dados por corrente dos experimentos em batelada utilizando este modelo (cujos R^2 estão elencados na Tabela 21).

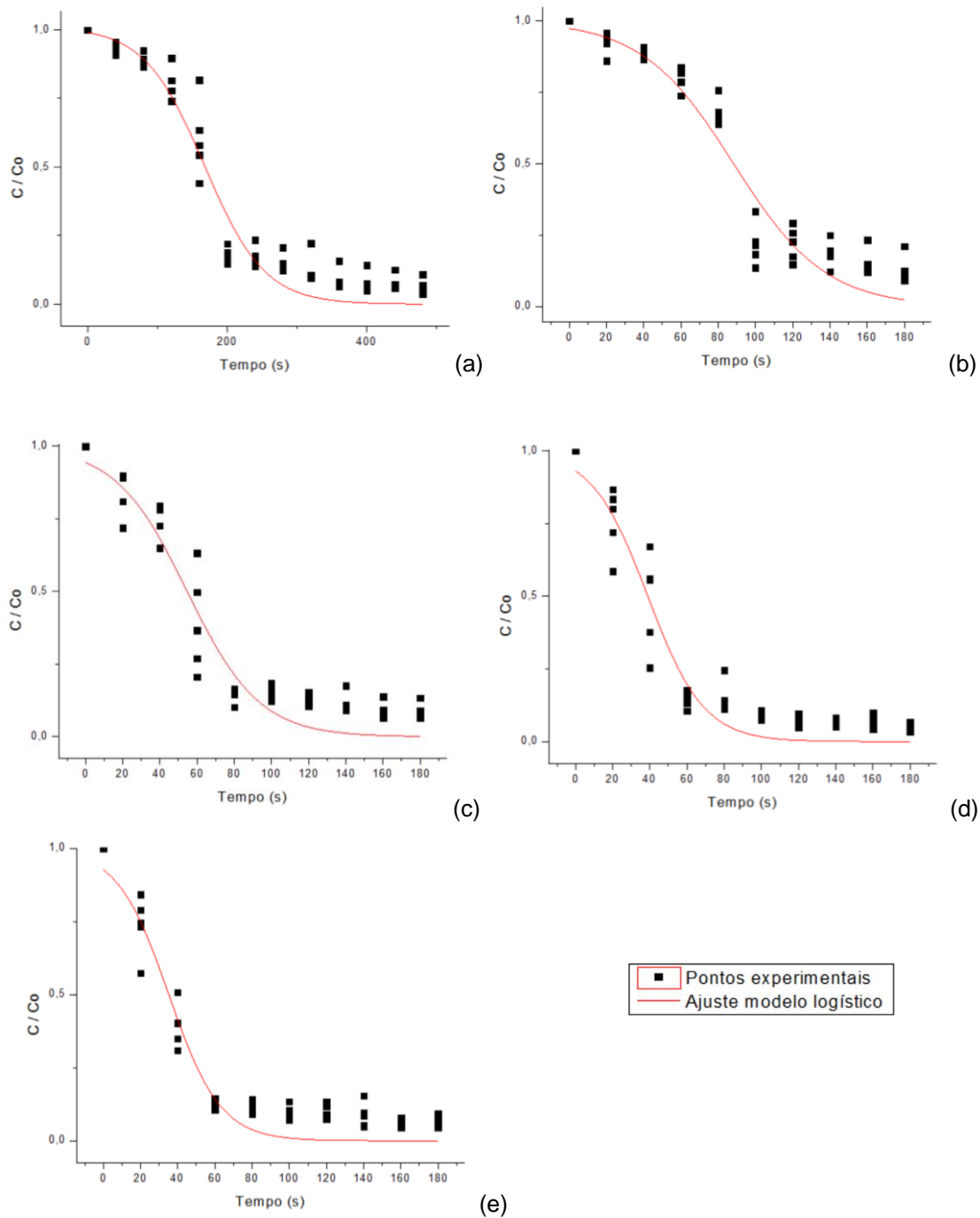


Figura 20 – Ajustes da cinética para o modelo sigmoidal logístico, referentes aos experimentos com corrente igual a (a) 1A, (b) 2A, (c) 3A, (d) 4A, (e) 5A

Na Figura 21, estão ilustrados os ajustes para os parâmetros k e x_c , em função da densidade de corrente aplicada (j , $A \cdot cm^{-2}$).

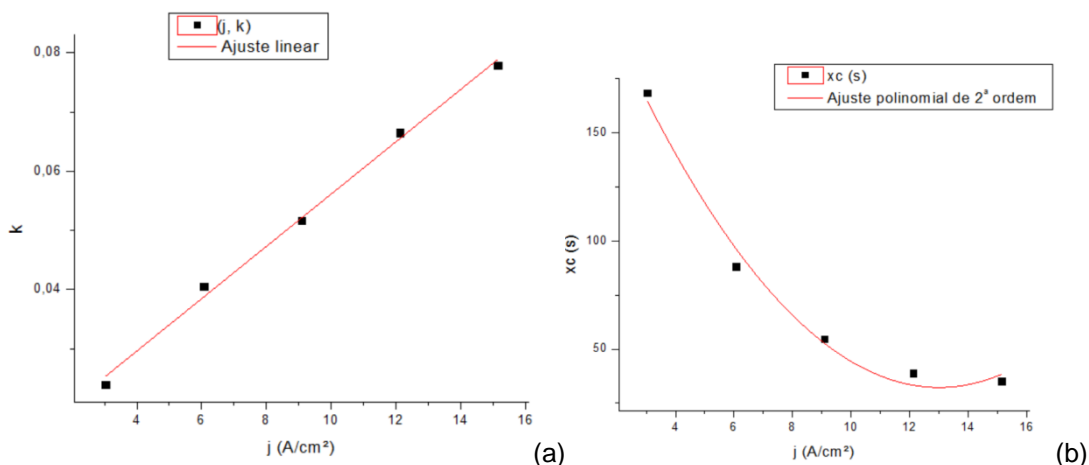


Figura 21 – Ajustes em função de j para os parâmetros (a) k e (b) x_c

O modelo para o valor de k em função de j está apresentado na Equação (58):

$$k = 0,0042j + 0,01195 \quad (58)$$

Na Equação (59), está representado o modelo para o parâmetro x_c em função de j :

$$x_c = 1,33065j^2 - 34,6285j + 257,5541 \quad (59)$$

De modo a confirmar sua capacidade preditiva para a cinética, os modelos obtidos foram utilizados para prever as concentrações do corante em novos ensaios, com as mesmas condições apresentadas na Tabela 20.

Os cálculos foram feitos no *software* Excel 2013, usando a equação descrita na equação (60) para cálculo da derivada em função do tempo.

$$\frac{d\left(\frac{c}{c_0}\right)}{dt} = \frac{ake^{k(t-tc)}}{(e^{k(t-tc)} + 1)^2} \quad (60)$$

Os resultados dos ensaios estão ilustrados na Figura 22.

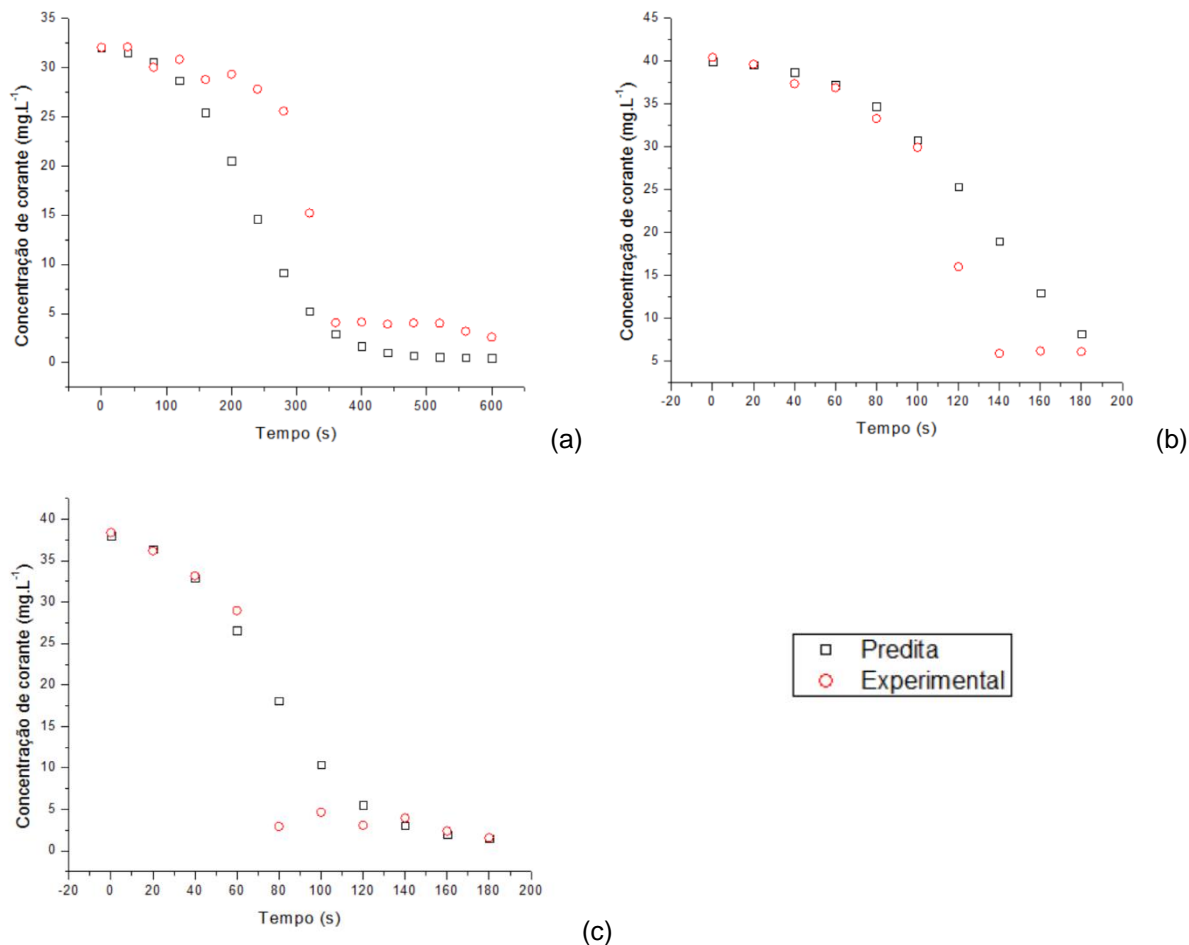


Figura 22 - Concentração preditos e observada para os ensaios
 (a) 1 (0,5 A, 32,1 mg/L); (b) 2 (1,5A, 40,4 mg/L); (c) 3 (2,5A, 38,4 mg/L)

Percebe-se que o modelo sigmoidal ajustado foi capaz de prever a variação da concentração de corante ao longo do tempo para o sistema em batelada, com mais sucesso do que o modelo de adsorção.

A função autônoma da taxa de crescimento do modelo logístico sigmoidal está representada na Equação (61)

$$\frac{dx}{dt} = kx(a - x) \quad (61)$$

De modo que o modelo obtido para a cinética do processo, utilizado para as simulações, pode ser descrito pela Equação (62):

$$\frac{dC}{dt} = \left\{ k \frac{C}{C_0} \left[a - \left(\frac{C}{C_0} \right) \right] \right\} C_0 \quad (\text{molm}^{-3}\text{s}^{-1}) \quad (62)$$

5.5 EXPERIMENTOS EM FLUXO CONTÍNUO PARA ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DO FLUXO NA DISTRIBUIÇÃO DE FERRO AO LONGO DO REATOR

Esses experimentos foram realizados de modo a assegurar que o ponto de início da reação nas simulações estava adequado, uma vez que se pressupunha que o fluxo do efluente, devido a fenômenos hidrodinâmicos como vórtices e zonas preferenciais, dependendo da vazão empregada, poderia afetar a distribuição de ferro no reator, cuja presença assegura o início da reação.

A evolução da distribuição de ferro no reator (em especial na parte inicial do módulo) no período transiente está ilustrada nas Figuras 23 e 24, correspondentes aos experimentos I (vazão $0,5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$) e II (vazão $2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$), respectivamente. No lado direito das imagens está ilustrado o defletor de entrada, sendo que o canto superior esquerdo corresponde ao ponto de entrada do efluente no reator.

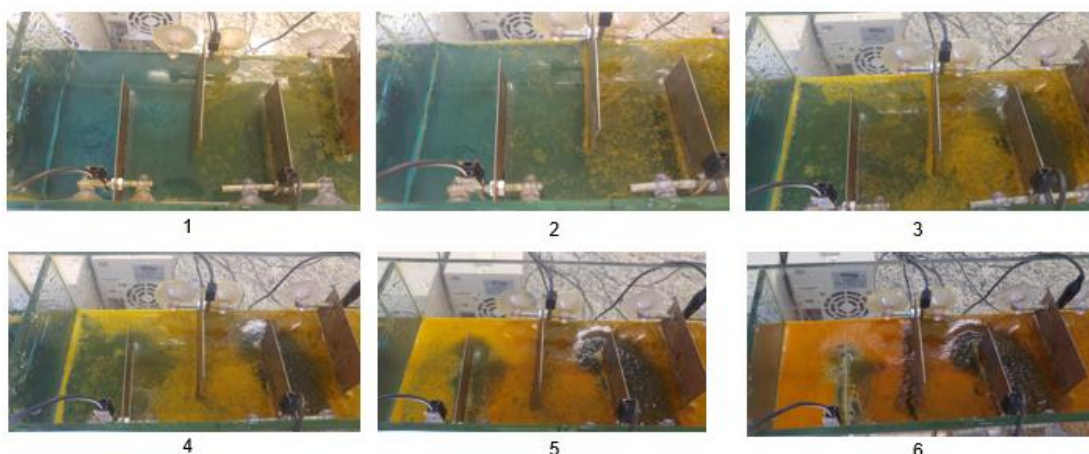


Figura 23 – Evolução da distribuição de ferro na parte inicial do reator a cada 5 minutos para o Ensaio I (vazão $0,5 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$)

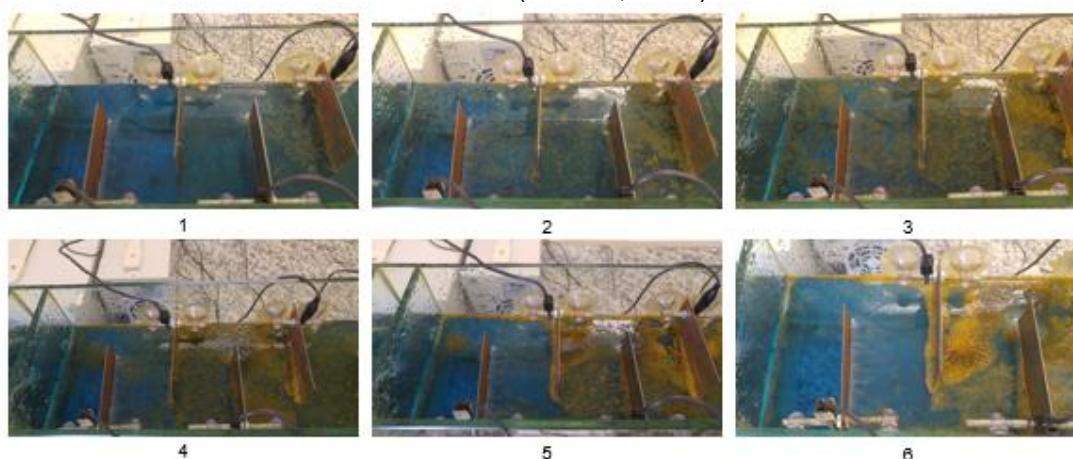


Figura 24 – Evolução da distribuição de ferro na parte inicial do reator a cada 5 minutos para o Ensaio II (vazão $2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$)

Nas imagens, a presença ou ausência de ferro entre o defletor e o primeiro eletrodo é o aspecto de maior importância para análise, visto que, teoricamente, não deveria haver íons coagulantes nesse espaço, uma vez que a superfície direita do primeiro eletrodo (cátodo) não é ativa. Logo, é possível observar nas imagens a ocorrência de alguns fenômenos hidrodinâmicos do reator, como vórtices, que ocorrem no sentido contrário ao fluxo do efluente. Esse contra fluxo, ocasionado, provavelmente, devido ao efeito das bolhas, faz com que haja, inicialmente, um retorno do ferro gerado a partir do eletrodo 2, que atinge a região próxima ao defletor.

No caso do Ensaio I, com vazão igual a $0,5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, constata-se um acúmulo de ferro no primeiro passo do reator, que ocorre desde o período transiente e perdura para o período estacionário da reação. Já no caso do Ensaio II, percebe-se que a vazão mais elevada reduz o efeito dos fenômenos hidrodinâmicos que causam o retorno de ferro, de modo que não há acúmulo de íons coagulantes na região citada.

Visando confirmar as observações visuais do experimento, foram coletadas amostras dos dois experimentos, com o sistema em estado estacionário, as quais foram digeridas e a concentração de ferro foi lida em espectrofotômetro de absorção atômica. A malha de amostragem está ilustrada na Figura 14. Os resultados estão apresentados na Figura 25, em que o eixo x corresponde à distância longitudinal do ponto ao dispositivo de entrada no reator.

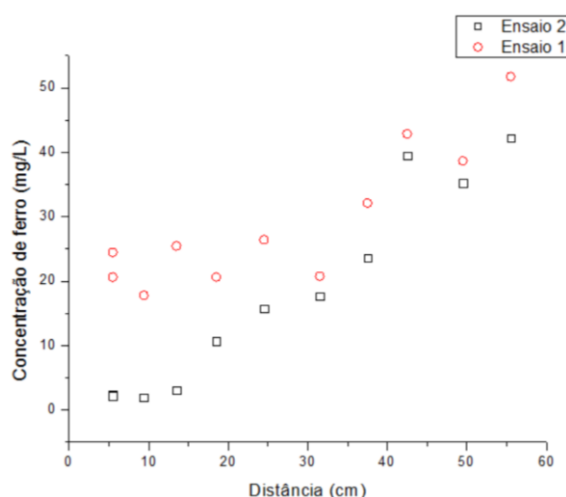


Figura 25 – Concentração de ferro ao longo do reator para os Ensaio I ($0,5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$) e II ($2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$) no estado estacionário

Como é possível constatar, os dados experimentais comprovam as observações feitas durante os experimentos. No caso do Ensaio I, com vazão menor, a concentração de ferro é elevada ($20,63 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) já nos pontos iniciais do reator, entre

o defletor e o primeiro eletrodo, o que não ocorre no caso do Ensaio II, em que a concentração nesse ponto é quase dez vezes mais baixa ($2,3 \text{ mg.L}^{-1}$), e mantém-se estável até uma distância igual a 15 cm. A partir desse ponto as concentrações vão se aproximando, de modo que, para vários pontos de amostragem, a diferença do valor observado entre os dois ensaios é inferior a 3 mg.L^{-1} .

Ao investigar a influência de fontes de turbulência como as bolhas no comportamento hidrodinâmico em reatores de eletrofloculação, Colli e Bisang (2011) observaram que, de fato, o coeficiente de dispersão aumenta com a geração de gás para vazões baixas, porém, este não é afetado em vazões mais elevadas.

Dessa forma, é possível constatar uma diferença no ponto de início da reação para as duas configurações de vazão testadas. No Ensaio I, com vazão menor, devido ao acúmulo de ferro, a reação de remoção do corante tem início a partir do defletor. Já para o Ensaio II, a reação tem início apenas a partir do primeiro eletrodo, já que não há a presença de íons coagulantes antes desse ponto. Essa informação foi, assim, utilizada para definir o ponto de início das reações nas simulações do perfil de concentração do reator.

De modo a melhor basear essas conclusões, bem como definir o ponto de início da reação nas simulações dos ensaios com condições intermediárias de vazão, foram realizados testes com condições de vazão iguais a 1 L.min^{-1} e $1,5 \text{ L.min}^{-1}$, cuja situação no estado estacionário foi registrada em fotografias. Na Figura 26, estão apresentadas a distribuição de ferro no estado estacionário para os quatro Ensaios realizados.

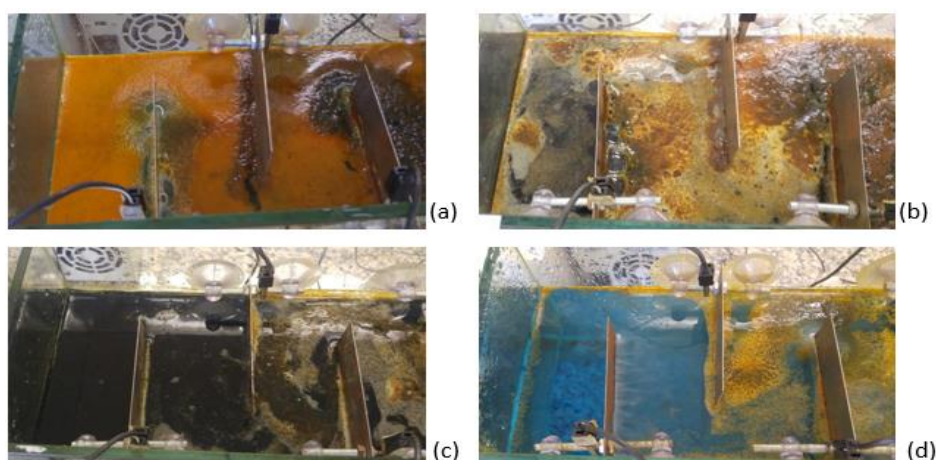


Figura 26 – Distribuição de ferro no reator, no estado estacionário, para as condições de vazão: (a) $0,5 \text{ L.min}^{-1}$; (b) 1 L.min^{-1} ; (c) $1,5 \text{ L.min}^{-1}$; (d) 2 L.min^{-1}

Com base nas imagens registradas para cada condição de vazão, percebe-se que a distribuição de ferro no reator para a condição de vazão de $1,5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ mostrou-se muito próxima da condição com vazão igual a $2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, não havendo retorno do ferro para a região anterior ao primeiro eletrodo.

Já para a condição de vazão de $1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, verifica-se que ocorreu retorno de ferro, porém, é possível observar que a quantidade de ferro que retorna no sentido contra-fluxo é baixa em comparação com a condição de $0,5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, aproximando-se mais da situação observada para as outras condições. Percebe-se, por exemplo, que enquanto para a condição de $0,5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, houve o acúmulo de uma espessa camada de ferro na região analisada, para a condição de $1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ isso não ocorreu, uma vez que o efluente permanece visível em algumas regiões.

Dessa forma, considerando que de acordo com a teoria da eletrofloculação, a reação tem início a partir da superfície ativa do eletrodo, e que para as condições de $1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ e $1,5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ não verificou-se um acúmulo excessivo de ferro entre o defletor e o primeiro eletrodo que indique com segurança que o início da reação ocorre nessa região, a consideração mais plausível em ambas as condições é que a reação tem início a partir do primeiro eletrodo. Assim, este foi o ponto adotado para inserção da condição de contorno de reações nas simulações do reator.

5.6 SIMULAÇÕES DO REATOR DE ELETROFLOCULAÇÃO

5.6.1 Análise de convergência da malha

Os resultados de concentração de corante para cada malha em função da distância no eixo x , na linha de corte adotada para análise, estão apresentados na Figura 27.

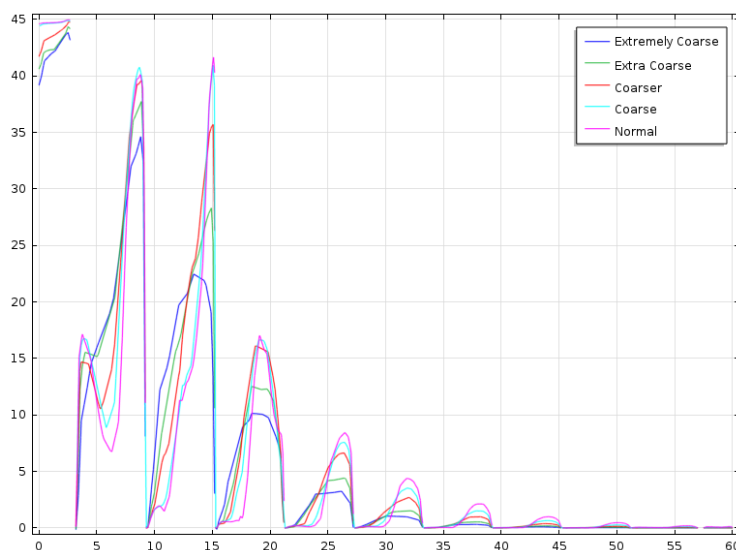


Figura 27 – Concentração de corante para cada malha

Percebe-se, na Figura 27, que há diferença entre os resultados obtidos utilizando as malhas testadas, sendo que a concentração máxima em cada passe tende a aumentar quanto mais fina a malha. Verifica-se também que, conforme a malha é refinada, mais ela se aproxima da malha mais fina testada, a Normal, de modo que os resultados para a malha Coarse se encontram já muito próximos dos da malha Normal.

Assim, com base nos resultados mostrados na Figura 27, adotou-se a malha Coarse para as simulações.

Na Figura 28, está apresentada a malha adotada.

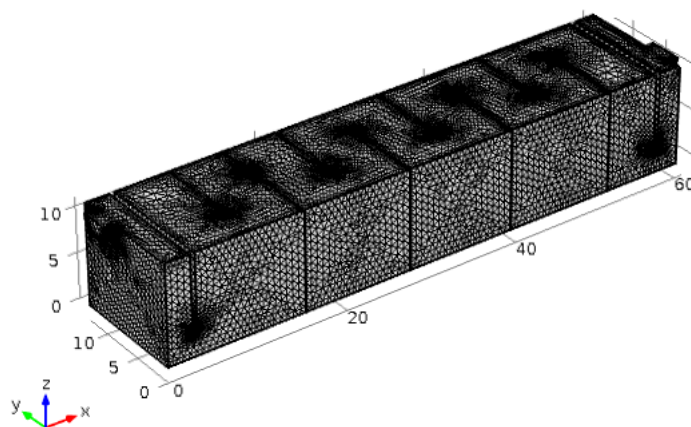
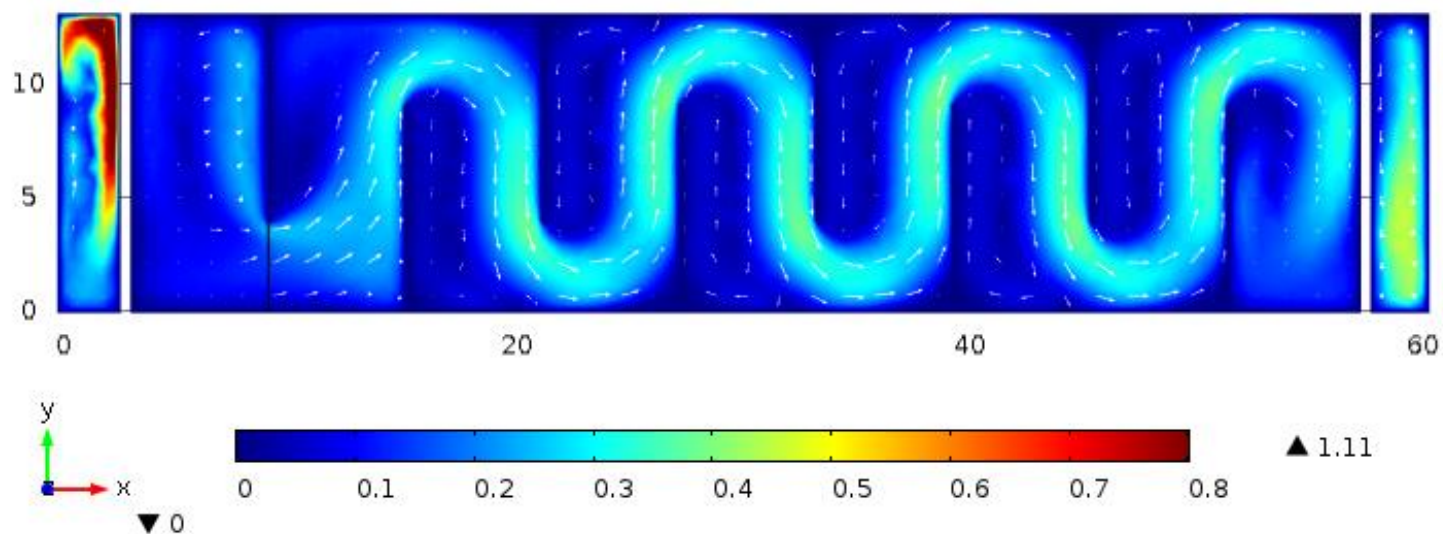


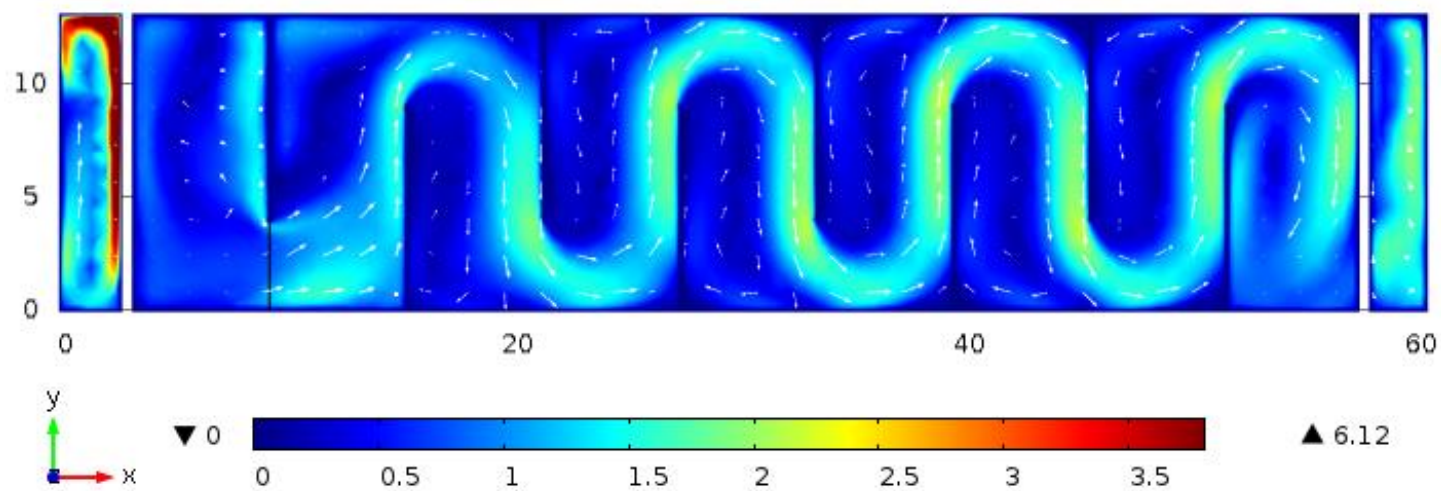
Figura 28 – Malha adotada para as simulações

5.6.2 Resultados das simulações da dinâmica de fluidos no reator

Os resultados do perfil de velocidades do reator com as duas condições de velocidade testadas estão apresentados na Figura 29, que corresponde a um corte paralelo ao plano xy, na altura utilizada para a amostragem (6 cm). Para visualizar a direção do fluxo de uma faixa maior de velocidades, foi utilizada uma escala logarítmica para o comprimento das setas, de modo que as setas nas regiões com menor velocidade apresentam tamanho maior do que teriam se o comprimento fosse proporcional à velocidade. Também saturou-se a escala de cor para melhor visualização. Nas imagens, o ponto (0, 12) corresponde ao ponto de entrada do fluxo no reator, e o ponto (60, 2) corresponde ao ponto de saída.



(a) Velocidades (cm.s⁻¹) e campo de velocidade (setas) para os Ensaios 1 e 2 (vazão 0,5 L.min⁻¹)



(b) Velocidades (cm.s⁻¹) e campo de velocidade (setas) para o Ensaio 3 (vazão 0,2 L.min⁻¹)

Figura 29 – Velocidade e campo de velocidade para as condições testadas

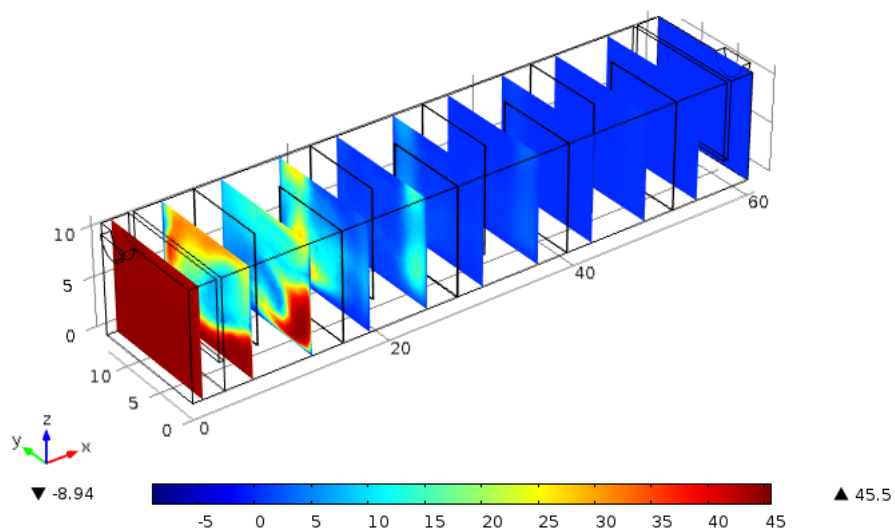
As simulações para as duas condições apresentaram perfis com características semelhantes. Percebem-se alguns fenômenos hidrodinâmicos esperados em células eletroquímicas, segundo Vázquez et al. (2013), como uma zona de escoamento preferencial no centro da célula, nas regiões próximas aos eletrodos; recirculação interna em algumas zonas da célula e algumas zonas mortas.

Assim, as simulações fornecem uma previsão do comportamento hidrodinâmico no reator, tanto em termos de velocidade quanto de sentido do fluxo. No entanto, as limitações do modelo hidrodinâmico são prováveis fontes de erro. Percebe-se, por exemplo, ao comparar a simulação com o comportamento observado nos ensaios para determinação da distribuição de ferro no reator, que os fenômenos de recirculação interna e formação de vórtices estão subestimados no modelo. Isso é visível principalmente na região próxima à entrada do fluxo, que quase não apresenta recirculação na simulação, enquanto no experimento com menor vazão a recirculação nessa área é suficiente para causar retorno de ferro.

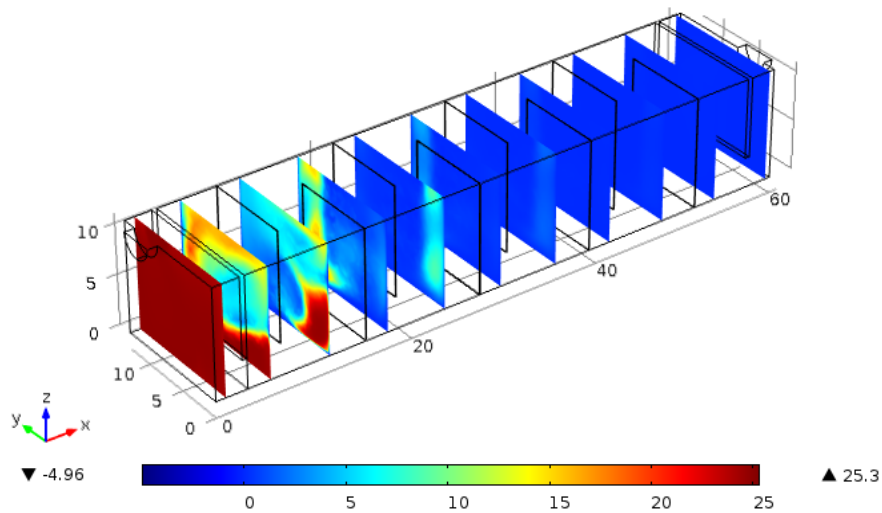
Entre as duas condições, as principais diferenças no resultado da simulação se referem à magnitude de velocidade, que é aproximadamente seis vezes mais alta no Ensaio 3 em relação aos Ensaios 1 e 2. Enquanto na simulação com vazão mais baixa, a velocidade máxima do fluxo atinge $1,11 \text{ cm.s}^{-1}$, na simulação com vazão mais alta, a velocidade máxima é $6,12 \text{ cm.s}^{-1}$.

5.6.3 Resultados das simulações do perfil de concentração no reator

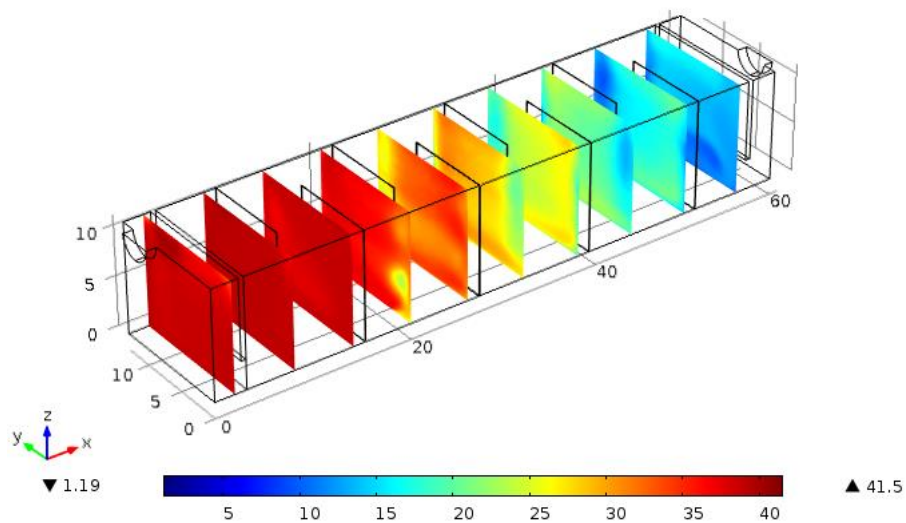
Na Figura 30, estão apresentados cortes (plano yz) dos resultados das simulações para a concentração de corante no reator.



(a) Cortes no perfil de concentração (mg.L^{-1}) simulado, Ensaio 1 ($1,5 \text{ A}$, 45 mg.L^{-1} , $0,5 \text{ L.min}^{-1}$)



(b) Cortes no perfil de concentração (mg.L^{-1}) simulado, Ensaio 2 ($1,5 \text{ A}$, 25 mg.L^{-1} , $0,5 \text{ L.min}^{-1}$)



(c) Cortes no perfil de concentração (mg.L^{-1}) simulado para o Ensaio 3 ($1,5 \text{ A}$, 40 mg.L^{-1} , 2 L.min^{-1})

Figura 30 – Cortes no perfil de concentração simulado para os Ensaios de validação

A Figura 30 mostra perfis de concentração preditos semelhantes para os Ensaios 1 e 2, com vazão menor, e bem distinto para o Ensaio 3. Nos ensaios com vazão inferior, mesmo que possuam concentração inicial diferente, o modelo indica que as condições do reator são suficientes para o tratamento do efluente, de modo que, mesmo antes de atingir a metade do módulo, as concentrações já estão abaixo de 5 mg.L^{-1} . Desse modo, percebe-se que, para as condições operacionais desses dois ensaios, o sistema de tratamento estaria superdimensionado. Por outro lado, nessas condições o sistema estaria apto a absorver oscilações na concentração inicial de corante, o que seria interessante para aplicações industriais.

Já no caso do Ensaio 3, com vazão quatro vezes mais alta, o modelo prevê que as condições operacionais não são suficientes para o tratamento, uma vez que, no último passe, a concentração ainda está na faixa de 10 a 15 mg.L^{-1} . Dessa forma, para manter as condições operacionais utilizadas neste ensaio, seria necessário um reator de maior extensão. Essa opção também poderia ser interessante para uma aplicação industrial, uma vez que as condições desse ensaio permitem tratar uma vazão mais alta de efluente.

5.7 VALIDAÇÃO EXPERIMENTAL DO MODELO

Após a solução das simulações ter sido obtida, os resultados da magnitude de velocidades e do campo de velocidade foram plotados em um gráfico 2D por meio de um plano cortado (*Cut plane*) a uma altura de 6 cm da base do reator, valor igual à altura de amostragem. Os valores de concentração em cada ponto de amostragem para a validação também foram extraídos das simulações e discriminados em tabelas.

As concentrações preditas nas simulações foram comparadas com as observadas experimentalmente em ensaios realizados com as mesmas condições. Para referência, na Figura 15 está apresentada novamente a malha de amostragem.

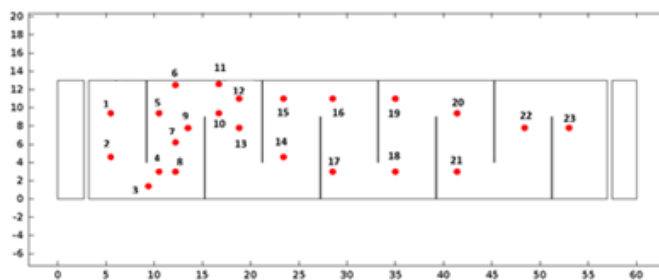


Figura 15 – Malha de amostragem no módulo de fluxo contínuo

Na Tabela 23, estão apresentados os resultados preditos pelo Método dos Elementos Finitos (MEF) e observados experimentalmente (média das duplicatas) para o Ensaio 1.

Tabela 23 – Valores preditos e observados de concentração de corante para o Ensaio 1

Ponto de amostragem	MEF (mg.L ⁻¹)	Experimental (mg.L ⁻¹)	Erro do modelo (mg.L ⁻¹)
0	40,000	41,078	1,078
1	14,641	14,659	0,018
2	8,842	13,418	4,576
3	10,597	10,641	0,044
4	9,142	10,733	1,591
5	4,279	11,156	6,877
6	6,560	8,701	2,141
7	9,988	9,326	0,663
8	16,580	7,888	8,692
9	12,760	8,745	2,453
10	4,836	4,263	0,573
11	6,617	4,707	1,910
12	11,604	6,582	5,023
13	14,076	5,623	8,453
14	0,279	3,477	3,199
15	0,780	3,906	3,126
16	4,854	3,177	1,678
17	0,328	2,567	2,238
18	0,661	1,784	1,123
19	0,162	1,635	1,473
20	0,092	1,843	1,752
21	0,051	0,510	0,459
22	0,093	2,177	2,084
23	0,029	0,663	0,633

Na Figura 31, está ilustrado o perfil de concentração predito na simulação.

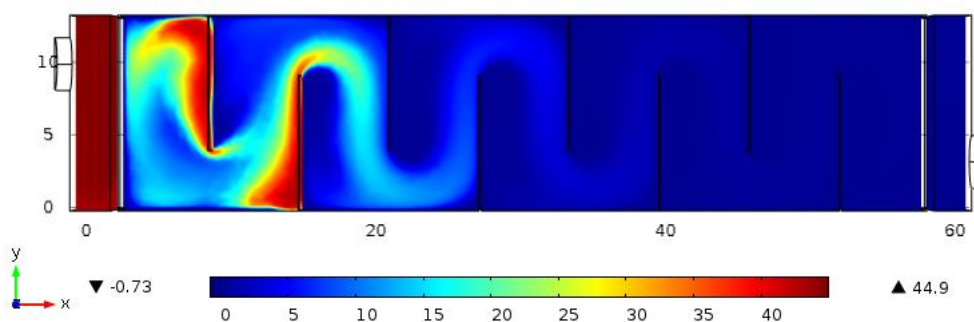


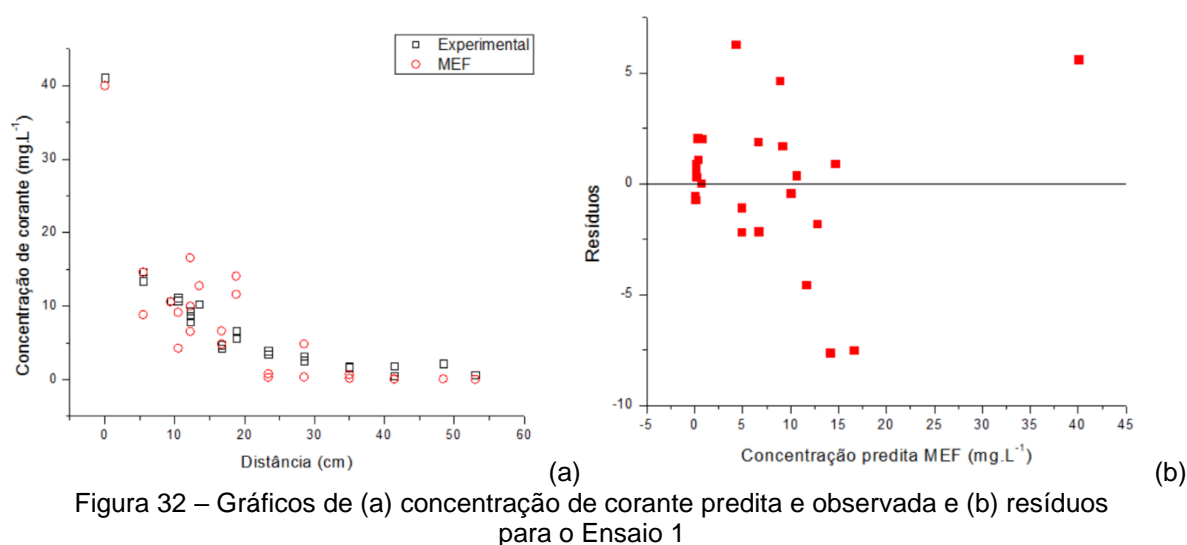
Figura 31 – Perfil de concentração simulado para o Ensaio 1

A primeira observação que se faz, ao visualizar os resultados experimentais, é que o perfil simulado apresentado na seção 5.6.2 é próximo do real: o tratamento ocorreu nessas condições, e já a partir do ponto 10, ou seja, antes da metade do reator, a concentração observada está abaixo de 5 mg.L^{-1} .

Comparando as concentrações previstas e observadas, como demonstrado na Tabela 23, o erro manteve-se de modo geral abaixo de 10% da concentração inicial (4 mg/L), com a exceção de alguns pontos discrepantes (5, 8, 12, 13). Dentre as possíveis causas de erro, a primeira seria o erro experimental, na amostragem, e também devido a algumas regiões terem sido melhor representadas nas amostragens que outras.

Outra fonte de erro, em especial no caso dos pontos citados, deve-se, provavelmente, às limitações do modelo, que não inclui a influência das bolhas geradas no processo. Assim, acaba por não levar em conta alguns fenômenos hidrodinâmicos que ocasionam, na prática, uma melhor mistura no fluido do que é assumido no modelo. De fato, é possível observar que os pontos de maior erro encontram-se, em geral, em regiões com elevado gradiente de concentração nas suas proximidades. Devido à mistura promovida pela geração de gás, tais regiões no reator são bem menos definidas, de modo que a concentração em cada passe tende a ser mais uniforme.

Na Figura 32, está representado o gráfico dos valores previstos e observados de concentração de corante, em função da distância no eixo x no módulo, bem como o gráfico de resíduos para este ensaio. .



Nota-se, no gráfico de resíduos, que estes estão distribuídos de forma aleatória. A pequena concentração de pontos próximo ao ponto (0,0) é explicada pelo fato de que há vários pontos amostrados na parte final do reator, cujas concentrações aproximam-se de zero. O ponto isolado à direita corresponde ao primeiro ponto de amostragem, o único cuja concentração encontra-se próxima do valor bruto do efluente, sendo, portanto mais elevado.

É possível perceber também, no gráfico de comparação entre a concentração predita por MEF e a experimental, que o modelo foi capaz de prever de forma adequada o perfil de concentração no módulo, informação que é essencial para dimensionamento de um reator. Isso fica evidente também nos dados apresentados na Tabela 23, onde verifica-se, inclusive, que o modelo indica corretamente que, a partir do terceiro eletrodo, a remoção passa de 90%.

Percebe-se que o modelo conseguiu prever, também, que, já a partir do primeiro passe, a concentração de corante cai para abaixo da metade da concentração do efluente bruto. Esse fato corrobora as conclusões dos ensaios de dispersão do ferro no reator, uma vez que, de fato, a reação para esta vazão tem início entre o defletor e o primeiro eletrodo.

De modo a visualizar melhor a comparação entre o perfil simulado e o observado experimentalmente, foram calculados os valores médios observados e simulados de concentração e de remoção para cada passe, que estão apresentados na Tabela 24.

Tabela 24 – Concentração predita e observada média para cada passe para o Ensaio 1

Passe	Distância média em x (cm)	Concentração predita média (mg.L ⁻¹)	Concentração observada média (mg.L ⁻¹)	Erro médio do modelo (mg.L ⁻¹)	Remoção predita (%)	Remoção observada (%)
0	1,5	44,675	41,078	3,597	0,00	0,00
1	6,2	14,368	14,039	0,329	65,82	72,09
2	12,2	11,519	9,599	1,921	76,63	79,11
3	18,2	8,080	5,294	2,786	87,11	81,89
4	24,2	0,416	3,692	3,275	91,01	99,24
5	30,2	3,029	2,872	0,158	93,01	95,50
6	36,2	0,561	1,710	1,149	95,84	99,27
7	42,2	0,100	1,177	1,076	97,14	99,87
8	48,2	0,108	2,177	2,068	94,70	99,87
9	54,2	0,032	0,662	0,630	98,39	99,96

Na Figura 33 está apresentado o gráfico dos valores médios por passe da variável $C \cdot C_0^{-1}$

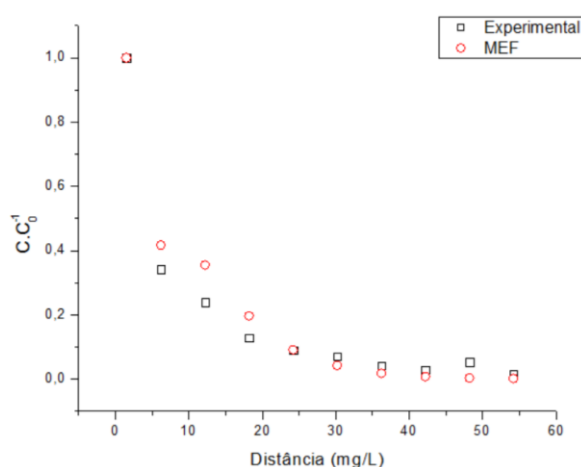


Figura 33 – Valores médios por passe de $C \cdot C_0^{-1}$ para o Ensaio 1

Verifica-se que, ao calcular a concentração média por passe, reduzindo assim a influência da mistura superior no reator devido às bolhas, os valores preditos e observados aproximam-se mais, com o erro ficando abaixo de 4 mg/L em todos os passes. Percebe-se também como o modelo foi capaz de prever, de forma geral, o perfil de concentração no reator e os passes em que ocorre a remoção de mais de 50% e 90% do corante.

Para o Ensaio 2, as conclusões acerca da validação do modelo foram semelhantes. Na Tabela 25, estão apresentados os resultados preditos e observados (média das duplicatas) para o Ensaio 2.

Tabela 25 – Valores preditos e observados para o Ensaio 2

Ponto de amostragem	MEF (mg.L ⁻¹)	Experimental (mg.L ⁻¹)	Erro do modelo (mg.L ⁻¹)
0	25,000	23,501	1,499
1	10,243	14,534	4,291
2	5,721	13,954	8,232
3	6,784	11,644	4,860
4	6,183	8,614	2,431
5	2,768	9,528	6,760
6	4,028	4,677	0,648
7	6,797	9,454	2,656
8	9,852	8,269	1,583
9	8,385	3,007	5,378
10	2,038	2,579	0,540
11	4,012	3,558	0,454
12	7,416	3,436	3,980
13	10,023	2,189	7,835
14	0,096	1,329	1,232
15	0,366	2,683	2,317
16	3,159	0,879	2,280
17	0,206	0,698	0,491
18	0,511	0,644	0,133
18	0,112	0,579	0,467
20	0,082	0,338	0,255
21	0,029	1,769	1,740
22	0,060	1,489	1,429
23	0,018	0,465	0,448

Na Figura 34 está ilustrado o perfil de concentração predito na simulação.

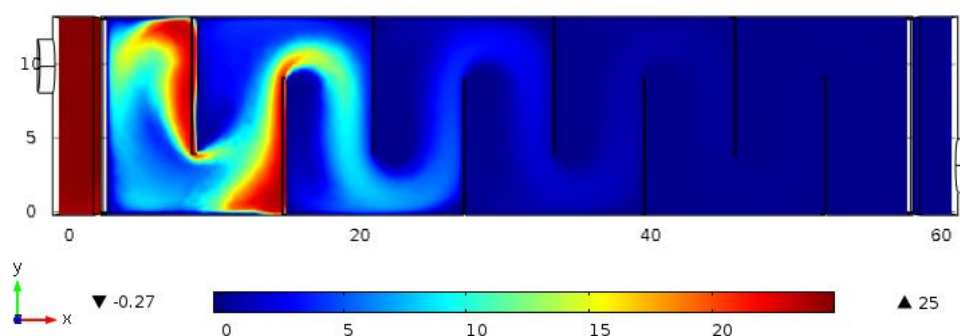


Figura 34 – Perfil de concentração simulado para o Ensaio 2

Para o Ensaio 2, o erro entre concentração predita e observada manteve-se baixo para a maior parte dos pontos, porém, apresentando-se mais elevado para os pontos 2, 5, 9 e 13, sendo que esses três últimos também apresentaram erro mais alto no Ensaio 1. Observando o perfil de concentração, chega-se à mesma conclusão

sobre a causa destes erros: no caso do ponto 5, o modelo prevê uma zona morta, e os pontos 9 e 13 encontram-se em zonas previstas como de alto gradiente de concentração – percebe-se que a concentração varia substancialmente em um raio de menos de 5 cm. A melhora na mistura promovida pelas bolhas elimina, na prática, a ocorrência dessas zonas, tornando a distribuição de corante mais uniforme e menos dependente de pequenas mudanças no ponto de amostragem.

Porém, mesmo assim, percebe-se que, de uma perspectiva global, o modelo também predisse adequadamente o perfil de concentração no reator para esse ensaio, como os pontos em que a concentração cai pela metade e abaixo de 90%, como é possível observar na Figura 35, que representa o gráfico dos valores preditos e observados de concentração de corante, em função da distância no eixo x no módulo, bem como o gráfico de resíduos para este ensaio.

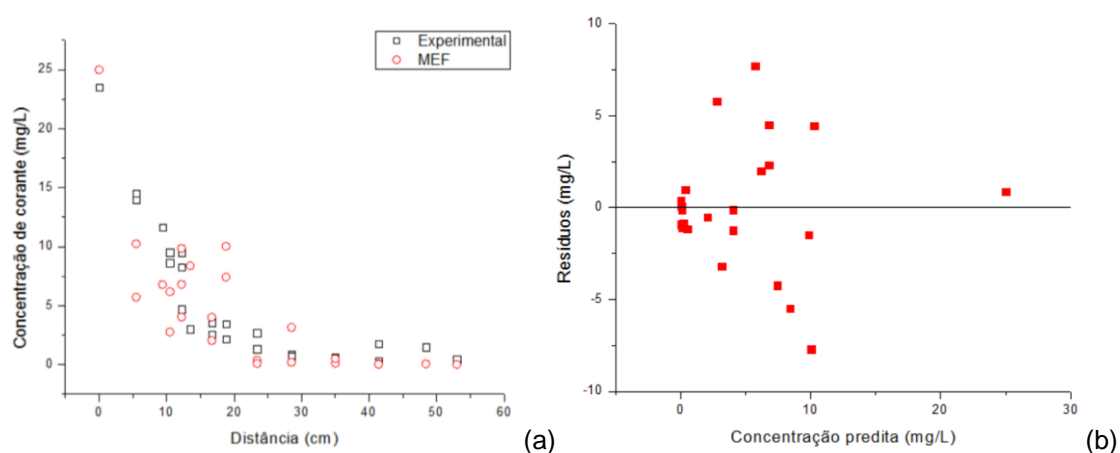


Figura 35 – Gráficos de (a) concentração de corante predita e observada e (b) resíduos para o Ensaio 2

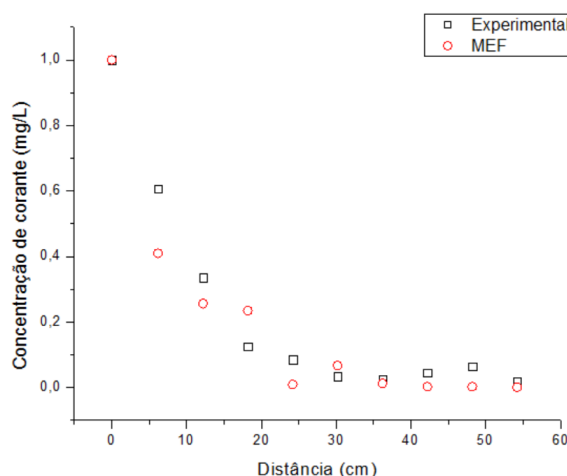
Percebe-se que os resíduos estão distribuídos de forma aleatória, corroborando a validade do modelo. Ainda, nesse ensaio, de mesma vazão que o Ensaio 1, a reação também teve início antes do primeiro eletrodo.

Na Tabela 26, estão apresentados os valores médios observados e simulados de concentração e de remoção para cada passe.

Tabela 26 – Concentração predita e observada média para cada passe para o Ensaio 2

Passe	Distância média em x (cm)	Concentração predita média (mg.L ⁻¹)	Concentração observada média (mg.L ⁻¹)	Erro médio do modelo (mg.L ⁻¹)	Remoção predita	Remoção observada
0	1,5	25,000	23,501	1,499	0,00	0,00
1	6,2	10,243	14,244	4,001	59,00	39,40
2	12,2	6,400	7,885	1,485	74,40	66,40
3	18,2	5,872	2,940	2,932	76,50	87,50
4	24,2	0,231	2,006	1,774	99,10	91,50
5	30,2	1,683	0,788	0,895	93,30	96,60
6	36,2	0,311	0,611	0,300	98,80	97,40
7	42,2	0,056	1,053	0,998	99,80	95,50
8	48,2	0,060	1,489	1,429	99,80	93,70
9	54,2	0,018	0,465	0,448	99,90	98,00

Na Figura 36 está apresentado o gráfico dos valores médios por passe da variável $C. C_0^{-1}$

Figura 36 – Valores médios por passe de $C. C_0^{-1}$ para o Ensaio 2

É perceptível nesse ensaio também o perfil de concentração no reator e a quantidade de passes necessária para o tratamento foram bem representados, havendo uma diferença maior no segundo ponto apenas, devido aos motivos discutidos.

O Ensaio 3 corresponde ao ensaio com maior vazão, para a qual trabalhava-se com a hipótese de que a reação não teria início antes do primeiro eletrodo, o que foi confirmado com os dados experimentais apresentados na Tabela 27.

Tabela 27 – Valores preditos e observados de concentração de corante para o Ensaio 3

Ponto de amostragem	MEF (mg.L ⁻¹)	Experimental (mg.L ⁻¹)	Erro do modelo (mg.L ⁻¹)
0	39,995	38,235	1,760
1	39,150	38,056	1,094
2	39,107	38,213	0,895
3	38,806	38,083	0,723
4	37,848	37,659	0,189
5	38,854	37,838	1,017
6	38,203	37,311	0,892
7	36,785	37,516	0,731
8	38,834	37,646	1,188
9	37,415	37,396	0,020
10	24,998	38,806	13,808
11	37,647	36,440	1,207
12	37,332	37,315	0,017
13	32,599	37,056	4,457
14	17,925	36,829	18,903
15	18,063	36,279	18,216
16	30,606	36,525	5,919
17	16,366	32,846	16,481
18	13,370	35,128	21,758
19	12,981	33,980	20,999
20	9,440	33,616	24,175
21	9,276	30,470	21,194
22	7,893	33,352	25,459
23	9,698	19,727	10,952

O perfil de concentração simulado está representado na Figura 37.

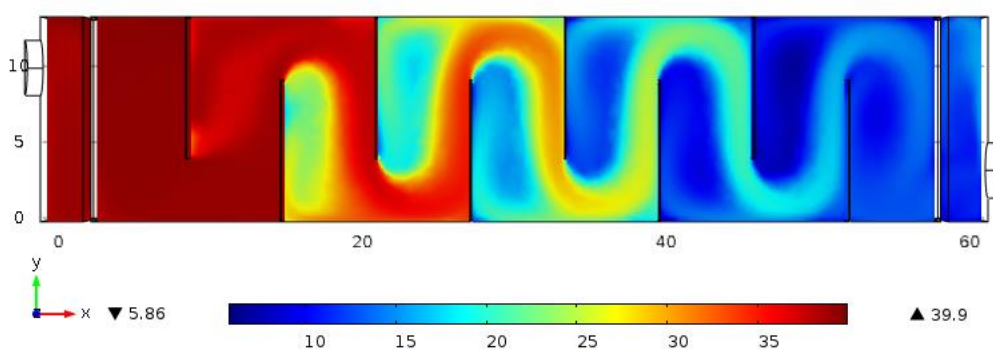


Figura 37 – Perfil de concentração simulado para o Ensaio 3

Comparando os dados preditos e observados, percebe-se que o erro para os valores iniciais foi pequeno, inferior a 2 mg/L, porém, a partir da metade do reator, o erro apresentou-se mais elevado do que para os outros ensaios. Além do erro experimental, isso se deve em grande parte ao fato de que, para as condições desse ensaio, as dimensões do módulo não foram suficientes para tratamento. Dessa forma, as concentrações são elevadas em todo o módulo, o que amplifica a deficiência do

modelo em termos da mistura do líquido em cada passo, visível claramente na diferença de concentração entre as zonas mortas e o caminho preferencial do líquido. Com a melhora na mistura que ocorre no experimento, devido às bolhas, essa diferença é amenizada.

De fato, é possível perceber que a maior parte dos pontos de amostragem, a partir do segundo eletrodo, estão localizados na parte correspondente às zonas mortas no reator. Caso a amostragem tivesse sido feita no caminho preferencial do líquido, como este está mais homogêneo no reator, a diferença de concentração experimental provavelmente não seria muito alta; por outro lado, a concentração extraída da simulação seria mais alta e mais próxima da experimental. Nos pontos 15 e 22, por exemplo, dois dos que apresentaram erro mais elevado, uma mudança de poucos centímetros elevaria a concentração predita em 10 mg.L^{-1} , que é aproximadamente o valor do erro.

O ponto 23 também é interessante, pois, por ser o último ponto de amostragem, é que dá o melhor indicativo da eficiência do tratamento. Percebe-se que ele, também, encontra-se em uma zona morta da simulação, as quais apresentam concentração final mais baixa devido ao tempo de retenção mais alto. A concentração de corante na faixa próxima, entre essa zona morta e o defletor, também é cerca de 8 mg.L^{-1} mais elevada, de modo que a observação do perfil simulado leva a uma conclusão razoavelmente próxima acerca da concentração de corante nesse ponto.

Outra fonte possível de erro, exclusiva a esse ensaio, é a influência da vazão na distribuição de ferro no reator. Nos ensaios 1 e 2, percebeu-se uma concentração alta de ferro (20 mg.L^{-1}) desde o defletor, não havendo dúvida de que a reação tem início nesse ponto. Já no caso do ensaio 3, essa concentração só foi atingida entre o quinto e sexto eletrodo. A concentração entre o primeiro e o segundo eletrodo, e após o início da reação na simulação, foi de apenas $3,05 \text{ mg.L}^{-1}$, e de $10,68 \text{ mg.L}^{-1}$ para o passo seguinte.

De modo que é possível que, experimentalmente, essas concentrações sejam insuficientes para o início da reação, e esta tenha início em ponto posterior ao simulado, o qual foi adotado de acordo com a teoria. De fato, analisando os dados experimentais, percebe-se que a variação na concentração entre as concentrações medidas e a concentração bruta é de mesma grandeza do erro experimental até o quarto eletrodo.

Percebe-se que, assim que fatores como a influência da vazão na distribuição do ferro ao longo do reator, a concentração mínima necessária para o início da reação e o efeito causado por esses fenômenos na reação de coagulação são aspectos que influenciam largamente a eficiência de reatores contínuos, e, no entanto, são pouco discutidos na literatura científica.

Ainda, um outro fator que pode ter causado erro, no caso desse ensaio, é a possível alteração no regime de escoamento, devido ao aumento na vazão. O aumento na velocidade do fluxo pode ter alterado o regime de escoamento de laminar para de transição ou turbulento, o que não foi levado em consideração na simulação, que foi realizada considerando um regime laminar.

Na Figura 38, está apresentado o gráfico de valores preditos e observados para a concentração de corante, bem como o gráfico de resíduos.

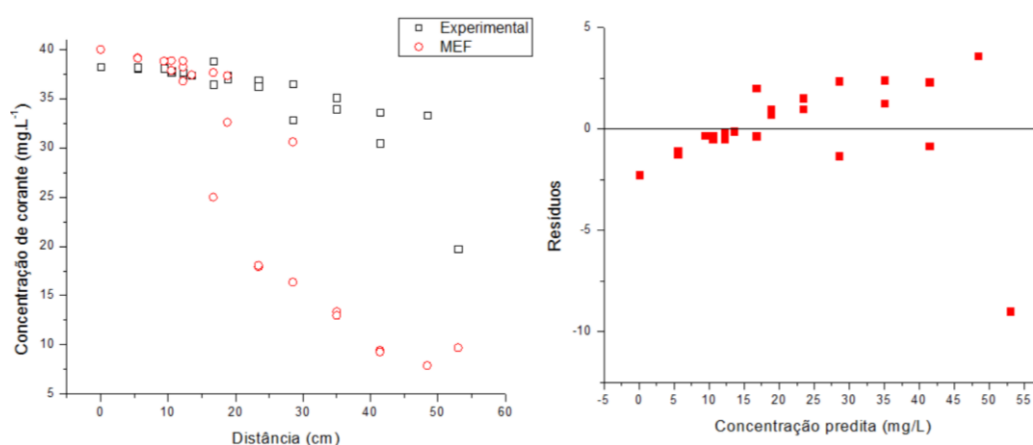


Figura 38 – Valores preditos e observados para a concentração de corante e gráfico de resíduos para o Ensaio 3

Na Tabela 28, estão apresentados os valores médios observados e simulados de concentração e de remoção para cada passe.

Tabela 28 – Concentração predita e observada média para cada passe para o Ensaio 3

Passe	Distância média em x (cm)	Concentração predita média (mg.L ⁻¹)	Concentração observada média (mg.L ⁻¹)	Erro médio do modelo (mg.L ⁻¹)	Remoção predita (%)	Remoção observada (%)
0	1,5	38,235	39,995	1,760	0,00	0,00
1	6,2	38,134	39,128	0,994	0,220	0,03
2	12,2	37,635	38,106	0,471	0,470	0,16
3	18,2	37,404	33,144	4,260	1,710	0,22
4	24,2	36,554	17,994	18,560	5,500	0,44
5	30,2	34,686	23,486	11,200	41,300	0,93
6	36,2	34,554	13,175	21,379	67,10	0,96
7	42,2	32,043	9,358	22,685	76,60	16,2
8	48,2	33,352	7,893	25,459	80,30	12,8
9	54,2	20,650	9,698	10,952	75,80	46,0

Na Figura 39, está apresentado o gráfico dos valores médios por passe da variável C/C_0^{-1}

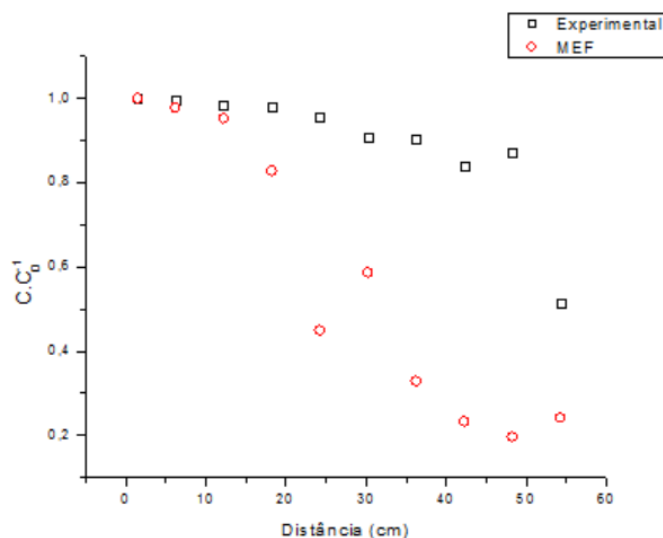


Figura 39 – Valores médios por passe de C/C_0^{-1} para o Ensaio 3

Percebe-se que, para as condições desse ensaio, o modelo não foi capaz de prever adequadamente o perfil de concentração no reator, embora a simulação tenha fornecido algumas informações relevantes, ao retratar que a remoção na parte inicial do módulo é quase nula. Dessa forma, percebe-se que, com as atuais limitações, o modelo é válido dentro de uma faixa de trabalho para as condições de vazão, velocidade de fluxo e tempo de retenção hidráulico.

Com o objetivo de se conhecer a extensão dessa faixa de trabalho para a qual o modelo é válido, foram realizados os Ensaio 4 e 5 com condições de vazão intermediárias, de respectivamente de $1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ e $1,5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, e condições de corrente e concentração inicial iguais às dos Ensaio 1 e 3, e os resultados foram comparados com simulações realizadas com as mesmas condições.

Na Tabela 29, estão apresentados os resultados preditos e observados (média das duplicatas) para o Ensaio 4.

Tabela 29 – Valores preditos e observados de concentração de corante para o Ensaio 4

Ponto de amostragem	MEF (mg.L ⁻¹)	Experimental (mg.L ⁻¹)	Erro do modelo (mg.L ⁻¹)
0	40	39,829	0,171
1	39,305	37,753	1,553
2	39,274	37,123	2,151
3	39,070	37,601	1,469
4	39,116	37,092	2,024
5	37,966	37,266	0,700
6	38,163	36,346	1,816
7	36,155	37,199	1,044
8	39,037	37,154	1,883
9	37,051	37,427	0,376
10	17,041	32,815	15,774
11	37,361	36,275	1,086
12	36,577	35,838	0,739
13	30,085	34,601	4,516
14	10,894	31,025	20,131
15	11,682	33,047	21,366
16	27,514	23,538	3,976
17	10,290	23,909	13,618
18	7,557	19,829	12,272
19	8,128	14,757	6,629
20	4,520	7,003	2,483
21	4,728	4,329	0,400
22	4,142	5,320	1,178
23	5,120	4,869	0,251

Na Figura 40, está ilustrado o perfil de concentração predito na simulação.

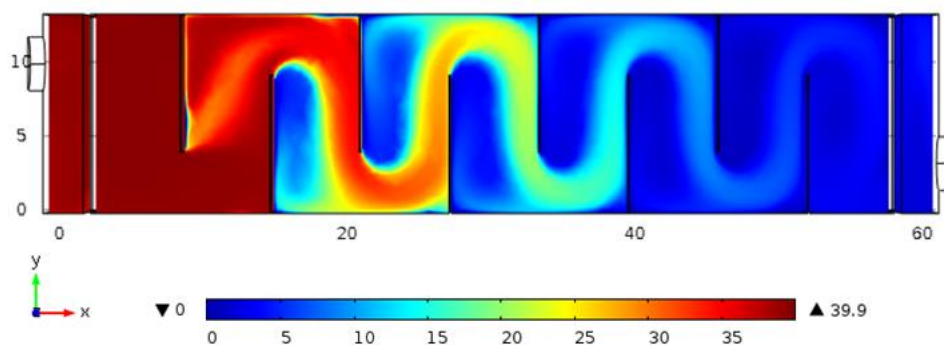


Figura 40 – Perfil de concentração simulado para o Ensaio 4

Comparando as concentrações preditas e observadas apresentadas na Tabela 29, percebe-se que, assim como nos Ensaio 1 e 2, o erro do modelo manteve-se de modo geral abaixo de 10% da concentração inicial (4 mg/L, neste caso), com a exceção de alguns pontos discrepantes (10, 14, 15, 17, 18, 19). Dentre as fontes de erro previamente apontadas, novamente ressalta-se a limitação do modelo hidrodinâmico, uma vez que é possível observar que, dentre os pontos citados, o ponto 10 encontra-se em região com elevado gradiente de concentração nas suas

proximidades, e todos os demais encontram-se em regiões com características de zonas mortas na simulação.

Na Figura 41, está representado o gráfico dos valores preditos e observados de concentração de corante, em função da distância no eixo x no módulo, bem como o gráfico de resíduos para este ensaio. .

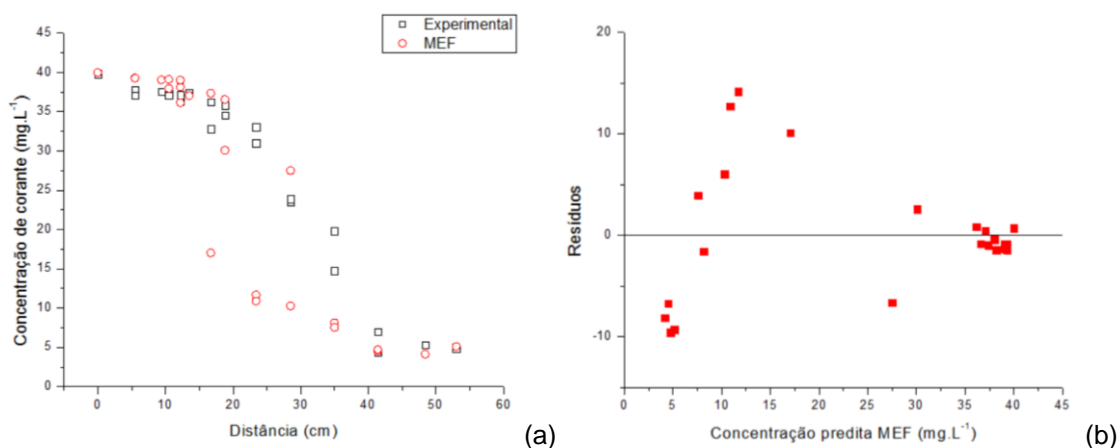


Figura 41 – Gráficos de (a) concentração de corante predita e observada e (b) resíduos para o Ensaio 4

Nota-se, no gráfico de resíduos, que estes estão distribuídos de forma aleatória. É possível perceber também, no gráfico de comparação entre a concentração predita por MEF e a experimental, que o modelo foi capaz de prever de forma adequada o perfil de concentração no módulo. A boa performance do modelo fica especialmente evidente no que se refere à eficiência de tratamento do reator para as condições desse ensaio, uma vez que o modelo indicou com bastante acerto as concentrações de corante nos pontos localizados na região final do módulo (21, 22 e 23), predizendo que a concentração de corante remanescente no efluente após o tratamento é de em torno de 5 mg.L⁻¹.

De modo a visualizar melhor a comparação entre o perfil simulado e o observado experimentalmente, foram calculados os valores médios observados e simulados de concentração e de remoção para cada passe, que estão apresentados na Tabela 30.

Tabela 30 – Concentração predita e observada média para cada passe para o Ensaio 4

Passe	Distância média em x (cm)	Concentração predita média (mg.L ⁻¹)	Concentração observada média (mg.L ⁻¹)	Erro médio do modelo (mg.L ⁻¹)	Remoção predita (%)	Remoção observada (%)
0	1,5	40,000	41,078	1,078	0,00	0,00
1	6,2	39,477	37,438	2,039	1,31	8,86
2	12,2	36,295	37,155	0,860	9,26	9,55
3	18,2	22,949	34,882	11,933	42,63	15,08
4	24,2	17,746	32,036	14,290	55,64	22,01
5	30,2	12,518	23,724	11,206	68,71	42,25
6	36,2	8,466	17,293	8,827	78,84	57,90
7	42,2	5,438	5,666	0,228	86,41	86,21
8	48,2	3,457	5,320	1,863	91,36	87,05
9	54,2	2,893	4,869	1,975	92,77	88,15

Na Figura 42 está apresentado o gráfico dos valores médios por passe da variável C/C_0^{-1}

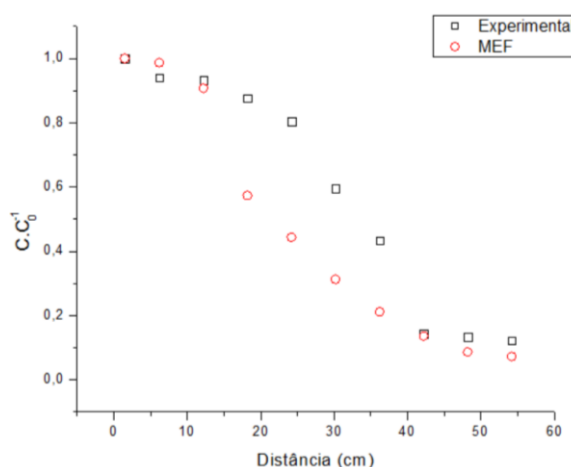


Figura 42 – Valores médios por passe de C/C_0^{-1} para o Ensaio 4

Verifica-se, pela Tabela 30, que o modelo predisse com acerto a eficiência de remoção nas partes iniciais e finais do reator, se distanciando nas regiões intermediárias, provavelmente devido à influência das zonas preditas, no modelo, como mortas. No entanto, ao observar o gráfico da Figura 42, percebe-se que de forma geral o modelo foi capaz de prever o perfil do decaimento do corante ao longo do módulo, em que, para este ensaio, verificou-se uma curva de características sigmoideais. Dessa forma, verifica-se que, para esta condição de vazão, o modelo

também mostrou-se válido, ressaltando-se que ele permitiu, com a simulação, obter a informação mais importante para dimensionamento: a eficiência de remoção ao final do tratamento.

Na Tabela 31, estão apresentados os resultados preditos e observados (média das duplicatas) para o Ensaio 5.

Tabela 31 – Valores preditos e observados de concentração de corante para o Ensaio 5

Ponto de amostragem	MEF (mg.L ⁻¹)	Experimental (mg.L ⁻¹)	Erro do modelo (mg.L ⁻¹)
0	40,000	37,195	2,805
1	39,305	37,315	1,990
2	39,274	37,079	2,196
3	39,070	37,119	1,951
4	37,966	36,811	1,155
5	39,116	36,739	2,377
6	38,163	36,177	1,986
7	36,155	36,913	0,758
8	39,037	36,967	2,070
9	37,051	36,989	0,061
10	37,361	36,864	0,496
11	17,041	39,614	22,573
12	36,577	35,904	0,672
13	30,085	35,744	5,659
14	11,682	34,391	22,709
15	10,894	36,525	25,631
16	27,514	32,811	5,297
17	10,290	31,378	21,087
18	8,128	31,056	22,928
19	7,557	32,226	24,669
20	4,520	27,561	23,041
21	4,728	28,137	23,408
22	4,142	25,570	21,428
23	5,120	11,074	5,955

Na Figura 43, está ilustrado o perfil de concentração predito na simulação.

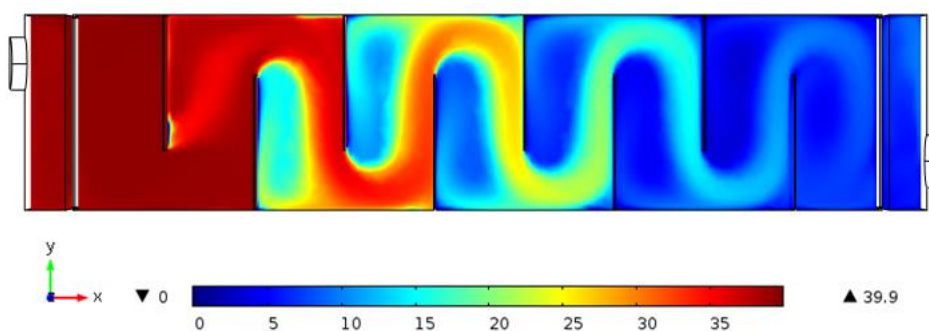


Figura 43 – Perfil de concentração simulado para o Ensaio 5

Percebe-se que, de forma similar ao Ensaio 3, na parte inicial do reator o erro manteve-se baixo, porém que, a partir de aproximadamente a metade do módulo, a concentração predita e observada distanciam-se, havendo vários pontos em que o erro é superior a 20 mg.L⁻¹. As possíveis fontes de erro citadas naquele ensaio também se aplicam a este, ressaltando-se a incerteza acerca do ponto onde a reação tem início e, dada a vazão mais elevada em relação aos ensaios 1, 2 e 3, uma possível alteração do regime de escoamento para turbulento ou de transição (enquanto a simulação considerou um regime laminar).

Na Figura 44, está representado o gráfico dos valores preditos e observados de concentração de corante, em função da distância no eixo x no módulo, bem como o gráfico de resíduos para este ensaio. .

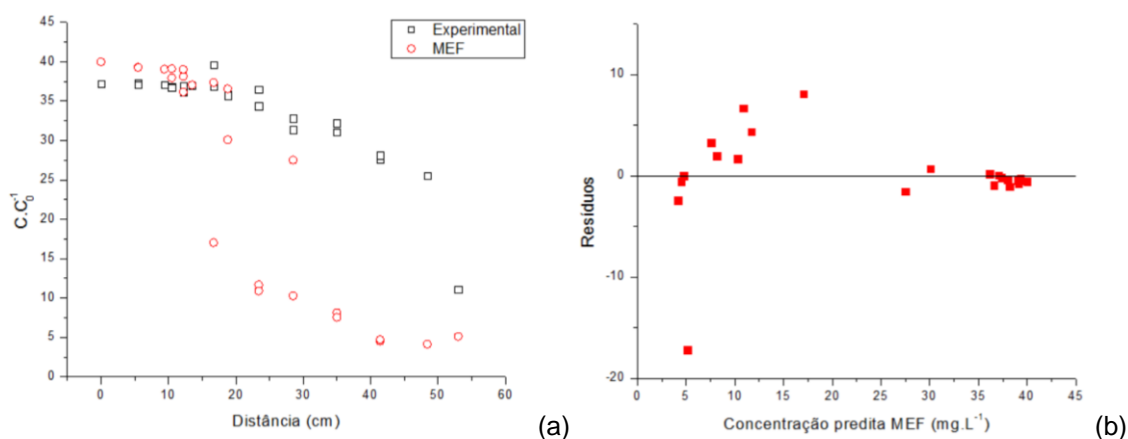


Figura 44 – Gráficos de (a) concentração de corante predita e observada e (b) resíduos para o Ensaio 5

A partir da Figura 44, é possível chegar às mesmas conclusões indicadas pela Tabela 31, de que as concentrações preditas e observadas estão próximas na parte inicial do reator, porém que distanciam-se demasiadamente a partir de uma distância de 20 cm. Juntamente com o gráfico de resíduos, isso indica que o modelo não se mostrou válido para essa condição de vazão.

De modo a visualizar melhor a comparação entre o perfil simulado e o observado experimentalmente, foram calculados os valores médios observados e simulados de concentração e de remoção para cada passe, que estão apresentados na Tabela 32.

Tabela 32 – Concentração predita e observada média para cada passe para o Ensaio 5

Passe	Distância média em x (cm)	Concentração predita média (mg.L ⁻¹)	Concentração observada média (mg.L ⁻¹)	Erro médio do modelo (mg.L ⁻¹)	Remoção predita (%)	Remoção observada (%)
0	1,5	40,000	41,078	1,078	0,00	0,00
1	6,2	39,247	37,197	2,050	1,88	9,45
2	12,2	37,544	36,816	0,728	6,14	10,37
3	18,2	27,522	37,032	9,510	31,20	9,85
4	24,2	22,527	35,458	12,931	43,68	13,68
5	30,2	17,513	32,094	14,581	56,22	21,87
6	36,2	13,192	31,641	18,449	67,02	22,97
7	42,2	9,692	27,849	18,156	75,77	32,21
8	48,2	7,093	25,570	18,477	82,27	37,75
9	54,2	6,956	11,074	4,118	82,61	73,04

Na Figura 45 está apresentado o gráfico dos valores médios por passe da variável C/C_0^{-1}

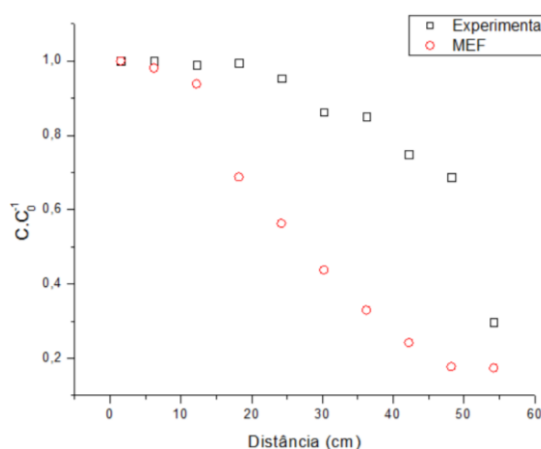


Figura 45 – Valores médios por passe de C/C_0^{-1} para o Ensaio 5

A Figura 45 reforça as conclusões obtidas previamente, verificando-se que a concentração predita aproximou-se da experimental até o terceiro eletrodo, após o que, o modelo predisse uma remoção mais alta do que a observada experimentalmente, de modo que, de fato, o modelo não se mostrou válido para esta condição de vazão.

Dessa forma, o modelo do perfil de concentração de corante no reator, englobando o modelo da cinética da reação e os modelos de dinâmica de fluidos e

transporte de substâncias, utilizados na simulação realizada com o Método de Elementos Finitos, mostrou-se válido para os Ensaios 1, 2 e 4, e não para os ensaios 3 e 5. Assim, o modelo é válido para representar o perfil de concentração no reator, dentro de uma faixa de trabalho para as seguintes variáveis: vazão, de 0,5 a 1 L.min⁻¹; e TRH, de 8,5 a 17 min.

Ainda no caso dos Ensaio 1 e 2, as simulações indicaram corretamente que, para as condições adotadas, o módulo estava superdimensionado, uma vez que as concentrações de corante caem para abaixo de 5 mg.L⁻¹ antes da metade do reator. Desse modo, seria possível ampliar a capacidade de tratamento, aumentando a vazão, ou diminuir a corrente aplicada, promovendo economia de energia. Caso o objetivo fosse dimensionar o módulo, para as condições adotadas nos Ensaios, este poderia ser construído com a metade do tamanho atual. Para o Ensaio 4, o modelo indicou com bastante precisão a concentração residual de corante no efluente após o tratamento, durante o qual foi obtida uma remoção de cerca de 90%.

Como é possível observar, as informações fornecidas pelo modelo são essenciais e suficientes para determinação das dimensões e condições operacionais do reator em questão, garantindo a eficácia do tratamento do efluente estudado.

Assim, verifica-se que o modelo obteve razoável sucesso, mesmo sem incluir todos os fenômenos físico-químicos envolvidos no processo. Alguns desses fenômenos foram incluídos indiretamente: a mudança no pH, por exemplo, foi incluída no modelo da cinética ao considerar que, como discutido, seu principal efeito é a mudança no mecanismo do processo (HOLT et al., 2002), o que leva a um aumento na taxa de remoção. A distribuição de ferro no reator foi incluída na escolha do ponto onde a reação tem início nas simulações, o qual depende do fluxo, como comprovado experimentalmente. Para fluxos baixos, o retorno de ferro faz com que a reação tenha início entre o defletor e o primeiro eletrodo; para fluxos mais altos, não ocorre esse fenômeno. Teoricamente, a reação deveria ter início no primeiro eletrodo. Porém, os resultados experimentais mostraram que é necessário investigar se há um requerimento mínimo da concentração de ferro para que a reação tenha início.

Fenômenos como a flotação, influência das bolhas no fluxo, cinética eletroquímica e distribuição de correntes não foram incluídos no modelo. Os fenômenos eletroquímicos, em especial, são frequentes objetos de estudo, resultando em modelos que refletem a sua extrema complexidade. Porém, por mais que a utilização desses modelos em conjunto com o CFD torne possível modelar a

distribuição de correntes e mesmo geração de íons coagulantes, essas variáveis fornecem apenas informações indiretas sobre a eficiência de remoção dos poluentes.

Essas observações ficam claras no trabalho de Acil et al. (2015), que, embora tenha obtido perfis de velocidade do fluido e distribuição de correntes e de coagulantes para um reator semelhante ao estudado neste trabalho, não pôde fornecer dados quantitativos acerca da eficiência da remoção do reator, nem verificar se as condições operacionais estavam adequadas ou até superdimensionadas.

O mesmo pode ser dito para o trabalho de Vázquez et al. (2013), que utilizaram abordagem semelhante. Apesar de as simulações da hidrodinâmica terem permitido verificar o impacto de diferentes fenômenos hidrodinâmicos na formação de perfis de baixa velocidade e remoção de depósitos de lodo, não possibilitaram obter informações sobre a performance do reator em termos do tratamento.

Assim, percebe-se que a metodologia proposta, ao acoplar o modelo cinético da reação de remoção do poluente à técnica de CFD, mostra-se muito promissora, e, do ponto de vista do projeto de reatores, possivelmente mais interessante do que o estudo apenas da dinâmica de fluidos aliada à eletroquímica.

Embora a adição de mais físicas deva ser encorajada, como ressaltado por Hakizimana et al. (2017), por trazer um entendimento cada vez mais complexo do processo de eletrofloculação, e a adição de alguns fenômenos como a influência das bolhas tenha se mostrado inclusive necessária para propiciar uma melhor robustez do modelo proposto, verificou-se que é possível obter um modelo razoável do perfil de concentração sem a necessidade de modelar todos os fenômenos físicos do processo, o que, além de adicionar complexidade ao modelo, também apresenta altos requisitos de recursos computacionais.

Assim, seria possível simplificar a modelagem do processo que, atualmente, devido à sua complexidade, apresenta-se mais difícil de simular do que outras tecnologias de tratamento, como processos biológicos (HAKIZIMANA et al., 2017), propiciando a consolidação da eletrofloculação.

6 CONCLUSÕES

Os estudos encontrados na literatura visando à modelagem e à simulação de reatores de eletrofloculação para o tratamento de efluentes têm, até momento, se mostrado insuficientes para vencer o principal obstáculo à consolidação desta tecnologia: a falta de uma metodologia sistemática para o projeto e ampliação de escala de reatores.

Dessa forma, buscou-se neste trabalho utilizar uma nova abordagem de modelagem, ao acoplar a técnica de CFD a um modelo cinético ajustado experimentalmente, que descreva a remoção do poluente estudado no reator de eletrofloculação, visando a prever o perfil de concentração no reator para várias condições operacionais.

Assim, com o objetivo de simular o perfil de concentrações do corante Azul Reativo 5G em um reator de eletrofloculação em regime contínuo, foi possível: obter uma relação matemática entre a dissolução de ferro teórica e a observada experimentalmente, com R^2 igual a 98,32%; ajustar modelos matemáticos que descrevam a cinética de remoção do corante, a partir de experimentos realizados em batelada, com R^2 acima de 90%; definir e verificar a eficácia da malha e método de amostragem no módulo para posterior validação do modelo; fazer inferências acerca do mecanismo da reação de coagulação; observar a influência da vazão na distribuição de ferro ao longo do reator e seu efeito no início da reação; simular, por meio de métodos computacionais, o perfil de velocidades no reator; e simular o perfil de concentração no reator para várias condições.

O modelo obtido mostrou-se válido para uma faixa de trabalho para as variáveis vazão (de 0,5 a 1 L.min⁻¹) e TRH (de 8,5 a 17 min). Os resultados demonstraram que, mesmo que o modelo final obtido apresente limitações por não incluir alguns fenômenos, como a eletroquímica, influência do pH e das bolhas no fluxo, os perfis simulados apresentaram-se razoavelmente próximos do real, fornecendo informações que seriam imprescindíveis para o projeto e determinação das condições operacionais de um reator.

Ainda, mesmo sem incluir explicitamente esses fenômenos, alguns foram incluídos indiretamente. As mudanças no pH durante o processo estão incluídas na cinética do processo, como discutido acerca da provável influência dessa variável na

mudança do mecanismo de coagulação, bem como a distribuição de ferro no reator foi incluída por meio da escolha, na simulação, do ponto de início da reação, a partir de observações experimentais.

Também foi possível identificar quais fenômenos apresentaram-se como maiores fontes de erros, dos quais destacou-se a influência das bolhas na mistura do fluido. Indica-se, assim, a inclusão desse fenômeno nas simulações como sugestão para trabalhos futuros. Outras sugestões são a análise da influência da vazão na distribuição de ferro no reator e a existência de uma concentração mínima dessa espécie para o início da reação.

Dessa forma, verificou-se que a metodologia proposta para modelagem e simulação de reatores de eletrofloculação foi eficaz na obtenção de um modelo que permitiu fornecer informações essenciais para o projeto de reatores dentro de sua faixa de trabalho para a velocidade do fluxo. Assim, uma vez aperfeiçoado, o modelo proposto mostra-se promissor para auxiliar no projeto de reatores caso a caso, bem como fornecer subsídios para preencher a lacuna acerca de uma metodologia sistemática de projeto e ampliação de escala, principal entrave na expansão da tecnologia.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Associação Brasileira da Indústria Têxtil (ABIT). Perfil do Setor. 2016. Disponível em: <http://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>. Acesso em: 23 jan 2017.

ACIL, M.; CHAFI, M.; GOURICH, B.; STIRIBA, Y.; VIAL, C. Modeling and Simulation by CFD of an Electrocoagulation Reactor. In: 12th International conference on Gas-Liquid & Gas-liquid-solid reactor engineering. 2015.

AKSU, Z. e TEZER, S. (2005). Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris*. *Process Biochemistry*, vol. 40, no. 3-4, p. 1347-1361.

ALINSAFI, A., KHEMIS, M., PONS, M. N., LECLERC, J. P. , YAACOUBI, A., BANHAMMOU, A., NEJMEDDINE, A. Electro-coagulation of reactive textile dyes and textile wastewater. **Chem Eng Process**, v.44, p. 461–470, 2004.

AMANI-GHADIM, A. R.; OLAD, A.; ABER, S.; ASHASSI-SORKHABI, H. Comparison of organic dyes removal mechanism in electrocoagulation process using iron and aluminum anodes. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 32, n. 3, p. 547-556, 2013.

AOUDJ, S.; KHELIFA, A.; DROUICHE, N.; HECINI, M.; HAMITOUCHE, H. Electrocoagulation process applied to wastewater containing dyes from textile industry. **Chemical engineering and processing**, v. 49, p. 1176-1182, 2010.

AQUINO NETO, S.; MAGRI, T.C.; SILVA, G. M.; ANDRADE, A. R. Tratamento de resíduos de corante por eletrofloculação: um experimento para cursos de graduação em química. **Química Nova**, v. 34, n. 8, p. 1468-1471, 2011.

BAGGA, A.; CHELLAM, S.; CLIFFORD, D.A. Evaluation of iron chemical coagulation and electrocoagulation pretreatment for surface water microfiltration. **J. Membr. Sci.** v. 309, p. 82–93, 2008. doi:10.1016/j.memsci.2007.10.009.

BARRERA-DIAS, C.; URENA-NUNES, F.; CAMPOS, E.; PALOMAR-PARDAVE, M.; ROMERO-ROMO, M., A combined electrochemical- irradiation treatment of highly colored and polluted industrial wastewater. **Radiation physics and chemistry**, v. 67, p. 657 – 663, 2003.

BASTIAN, E.Y.O. Guia Técnico Ambiental da Indústria Têxtil. São Paulo: CETESB – SINDITEXTIL, 2009.

BILGE, A. H.; OZDEMIR, Y. The critical point of a sigmoidal curve: the generalized logistic equation example. Cornell University, 2014. arXiv:1407.4839 [math.CA]

BIRD, R. Byron; STEWART, Warren E.; LIGHTFOOT, Edwin N. Fenômenos de transporte. 2^a ed. Rio de Janeiro: LTC, 2004.

BOUGUERRA, W.; BRAHMI, K.; ELIMAME, E.; LOUNGOU, M.; HAMROUNI, B. Optimization of electrocoagulation operating parameters and reactor design for zinc removal: application to industrial Tunisian wastewater. **Desalination and Water Treatment**, v. 56 (10), 2015.

BUKHARI, A.A. Investigation of the electro-coagulation treatment process for the removal of total suspended solids and turbidity from municipal wastewater. **Bioresour. Technol.** v.99, p. 914–921, 2008. doi:10.1016/j.biortech.2007.03.015.

CABRERO, A.; FERNANDEZ, S.; MIRADA, F.; GARCÍA, J. Effects of copper and zinc on the activated sludge bacteria growth kinetics. **Wat. Res.** v. 32 (5), p. 1355-1362, 1998 .

CAI, Q.; TURNER, B.; SHENG, D.; SLOAN, S. The kinetics of fluoride sorption by zeolite: Effects of cadmium, barium and manganese. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 177–178, p.136–147, 2015.

CAN, O. T.; BAYAMOGLU, M.; KOBYA, M. Decolorization of Reactive Dye solutions by electrocoagulation using Aluminum electrodes. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 42, p. 3391-3396, 2003.

CANIZARES, P.; JIMÉNEZ, C.; MARTÍNEZ, F.; RODRIGO, M.A.; SÁEZ, C. The pH as a key parameter in the choice between coagulation and electrocoagulation for the treatment of wastewaters. **J. Hazard. Mater.** v.163, p. 158–164, 2008 doi:10.1016/j.jhazmat.2008.06.073.

CARMONA, M.; KHEMIS, M.; LECLERC, J.P.; LAPICQUE, F. A simple model to predict the removal of oil suspensions from water using the electrocoagulation technique. **Chem. Eng. Sci.**, v. 61, p. 1233–1242, 2006.

CARMONA, M.; KHEMIS, M.; LECLERC, J.P.; Tanguy, G.; Valentin, G; LAPICQUE, F. Treatment of industrial liquid wastes by electrocoagulation: experimental investigations and an overall interpretation model, **Chem.Eng.Sci.**, v. 61, p. 3602–3609, 2006.

CARRILLO M.; GONZÁLEZ, J.M. A new approach to modelling sigmoidal curves. Departamento de Economía Aplicada, Universidad de La Laguna. Tenerife, Canary Islands, Spain, 2002.

CHAVALPARIT, O.; ONGWANDEE, M. Optimizing electrocoagulation process for the treatment of biodiesel wastewater using response surface methodology. **J. Environ. Sci.**, v. 21, p. 1491–1496, 2009. doi:10.1016/S1001-0742(08)62445-6

CERQUEIRA, Alexandre Andrade. Aplicação da técnica de eletrofloculação no tratamento de efluentes têxteis. Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química, 2006. Dissertação (mestrado).

CERQUEIRA, Alexandre Andrade; MARQUES, Monica Regina da Costa. Avaliação do processo eletrolítico em corrente alternada no tratamento de água de produção. **Química Nova**, v. 34, n. 1, p. 59-63, 2011.

CERQUEIRA, A; RUSSO, C; MARQUES, M. R. C. Electroflocculation for textile wastewater treatment. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 26, n. 04, p. 659-668, out – dez, 2009.

CHAFI, M.; GOURICH, B.; ESSADKI, A.H.; VIAL, C.; FABREGAT, A. Comparison of electrocoagulation using iron and aluminum electrodes with chemical coagulation for the removal of a highly soluble acid dye. **Desalination**, v. 281, p. 285-292, 2011.

CHEN, X.; CHEN, G.; YUE, P.L. Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation. **Sep. Purif. Technol.**, v.19 (65), 2000.

CHEN, Guohua. Electrochemical Technologies in wastewater treatment. **Separation and purification technology**, v. 38, n. 1, p. 11-41, 2004.

CHITHRA, K., BALASUBRAMANIAN, N. Modeling Electrocoagulation Through Adsorption Kinetics, **J. of Modeling and Simulation of Systems** , v. 1 (2), p. 124-13, 2010.

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 (21), p. 7312-7318, 2011.

COMSOL Multiphysics, Water purification reactor, disponível em: <https://br.comsol.com/model/water-purification-reactor-14049>. Acesso em: 13 April 2016.

COMSOL Multiphysics: Electrochemistry module users guide.

CRESPILHO, F. N.; REZENDE, M. O. Eletroflotação: princípios e aplicações. São Carlos, SP Rima, 2004.

ÇELEKLI, A.; BOZKURT, H. Sorption and desorption studies of a reactive azo dye on effective disposal of redundant material. **Environ Sci Pollut Res**, v. 20, p. 4647–4658, 2013.

ÇELEKLI, A.; ILGUNA, G.; BOZKURT, H. Sorption equilibrium, kinetic, thermodynamic, and desorption studies of Reactive Red 120 on Chara contraria **Chemical Engineering Journal**, v. 191, p. 228–235, 2012.

DANESHVAR, N.; OLADGARAGOZE, A.; DJAFARZADEH, N. Decolorization of basic dyes by electrocoagulation: An investigation of the effect of operational parameters. **Journal of Hazardous Materials**, v. B129, p. 116-122, 2006.

DEN, W.; WANG, C. Removal of silica from brackish water by electrocoagulation pretreatment to prevent fouling of reverse osmosis membranes. **Sep. Purif. Technol.**, v. 59, p. 318–325, 2008. doi:10.1016/j.seppur.2007.07.025.

DUBRAWSKI, K.L.; MOHSENI, M. Standardizing electrocoagulation reactor design: iron electrodes for NOM removal. **Chemosphere**, v. 91, p. 55–60, 2013. doi:10.1016/j.chemosphere.2012.11.075. PMID:23290943.

EL-ASHTOUKY, E-S. Z.; AMIN, N. K. Removal of acid green dye 50 from wastewater by anodic oxidation and electrocoagulation – A comparative study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 179, 113-119, 2010.

EL-NAAS, M.H., AL-ZUHAIR, S., AL-LOBANEY, A., MAKHLOUF, S. Assessment of electrocoagulation for the treatment of petroleum refinery wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 91, p. 180-185, 2009.

EMAMJOMEH, M.; SIVAKUMAR, M. Review of pollutants removed by electrocoagulation/flotation processes. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 5, p. 1663-1679, 2009.

EZECHI, E. H.; ISA, M. H.; KUTTY, S. R. M.; YAQUB, A. Boron removal from produced water using electrocoagulation. **Process safety and environmental protection**, v. 92, p. 509-514, 2014.

FAQUIN, V. Modelagem fenomenológica de um reator eletroquímico PRF para remoção do corante reativo 5G de solução sintética. Relatório Final de Atividades, 2016.

FERREIRA, Priscila; PIAI, Kamila; TAKAYANAGUI, Angela; SEGURA-MUÑOZ, Susana. Alumínio como fator de risco para a doença de Alzheimer. **Rev latino-am Enfermagem**. V. 16, n. 1. Jan-fev, 2008.

FIORENTIN, L. Biosorption of reactive blue 5G dye onto drying orange bagasse in batch system: Kinetic and equilibrium modeling **Chemical engineering journal**, V. 163 (1), p. 68-77, 2010.

FOGLER, H. Scott. Elementos de Engenharia das Reações Químicas. 3ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

GASPAROVIC, C. L. M. ;EYNG, E.;FRARE, M. L.; SABBI, L. B. C. ;COSTA, M. B.;Orssatto, F. VELOCITY SIMULATION OF AN ELECTROCHEMICAL REACTOR FOR TEXTILE WASTEWATER TREATMENT. In: IASTED Conference: Modelling, Simulation and Identification (MSI 2016), 2016, Campinas - SP. Proceedings of the Sixth IASTED International Conference, 2016. v. Único. p. 185-190.

GASSENSCHMIDT U., Jany K. D., Tauscher B., Niebergall H. Isolation and characterization of a flocculating protein from *Moringa oleifera* Lam. **Biochimica et Biophysica Acta**, 1995.

GHANIM, A.N.; AJJAM, S. K. Modeling of textile wastewater electrocoagulation via adsorption isotherm kinetics, **The Iraqi Journal For Mechanical And Material Engineering**, Vol.13, No.1, 2013.

GOMES, J.; COCKE, D.; DAS, K.; GUTTULA, M.; TRAN, D.; BECKMAN, J. Treatment of produced water by electrocoagulation. In: EPD Congress 2009: Proceedings of sessions and symposia held during TMS 2009 Annual Meeting & Exhibition, San Francisco, California, 15–19 February 2009. Editado por Stanley M. Howard. Minerals, Metals and Materials Society, Extraction and Processing Division. p. 459–456, 2009.

GRIGATTI, M.; CAVANI, L.; CIAVATTA, C. The evaluation of stability during the composting of different starting materials: Comparison of chemical and biological parameters. **Chemosphere**, v. 83, p. 41-48, 2011.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantex têxteis. **Química nova**, v. 23(1), 2001.

GUO, M.; QIU, G.; SONG, W. Poultry litter-based activated carbon for removing heavy metal ions in water. **Waste Manag.**, v. 30(2), 2009.

HAKIZIMANA, J. N.; GOURICH, B.; CHAFI, M.; STIRIBA, Y.; VIAL, C.; DROGUI, P.; NAJA, J. Electrocoagulation process in water treatment: A review of electrocoagulation modeling approaches. **Desalination**, v. 404, p. 1-21, 2017.

HARIF, T.; ADIN, A. Characteristics of aggregates formed by electroflocculation of a colloidal suspension. **Water research**, v. 41, p. 2951-2961, 2007.

HARIF, T.; KHAI, M.; ADIN, A. Electrocoagulation versus chemical coagulation: Coagulation/flocculation mechanisms and resulting floc characteristics. **Water research**, v. 46, p. 3177-3188, 2012.

HASSEMER, M.E.N.; SENS, M.L. **Tratamento do efluente de uma indústria têxtil. Processo físico-químico com ozônio e coagulação/floculação**. Engenharia Sanitária e Ambiental. Vol. 7, 2002.

HOLT, P. K.; BARTON, G. W.; WARK, M.; MITCHELL, C. A. A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation. **Colloids and Surfaces**, v.211, n.1, p.233-248, 2002.

HOLT; P. K.; BARTON, G. W.; MITCHELL, C. A. The future for electrocoagulation as a localized water treatment technology. **Chemosphere**, v. 59(3), p. 355-367, 2005.

HONORIO, J.F.; VEIT, M.T.; GONÇALVES, G.D.A.; DE CAMPOS, E. A.; FAGUNDES-KLEN, M.R. Adsorption of reactive blue BF-5G dye by soybean hulls: kinetics, equilibrium and influencing factors. **Water Sci Technol.**, v. 73(5), p. 1166-1174, 2016. doi: 10.2166/wst.2015.589.

INAN, H.; DIMOGLO, A.; SIMSEK, H.; KARPUZCU, M. Olive oil mill wastewater treatment by means of electro-coagulation. **Sep. Purif. Technol.**, n. 36, p. 23–31, 2004. doi:10.1016/S1383-5866(03)00148-5.

ISA, M H.; EZECHI, E. H.; AHMED, Z.; KUTTY, S. R. M. Boron removal by electrocoagulation and recovery. **Water research**, v. 51, p. 113-123, 2010.

KHALED, B.; WIDED, B.; BÉCHIR, H.; LIMAM, A.; MOUNA, L.; TLILI, Z. Investigation of electrocoagulation reactor design parameters effect on the removal of cadmium from synthetic and phosphate industrial wastewater, **Arabian Journal of Chemistry**, 2015, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.12.012>

KHEMIS, M.; LECLERC, J. P.; TANGUY, G.; VALENTIN, G.; LAPICQUE, F. Treatment of industrial liquid waste s by electrocoagulation: Experimental investigations and an overall interpretation model. **Chemical Engineering Science**, v. 61, p. 3602-3609, 2006.

KLEN, M. F. Adsorption Kinetics of Blue 5G Dye from Aqueous Solution on Dead Floating Aquatic Macrophyte: Effect of pH, Temperature, and Pretreatment. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 223(7), p. 4369-4381, 2012.

KOPRIVANAC, Natalija; KUSIC, Hrvoje; VUJEVIC, Dinko; LOCKE, Bruce R.. Influence of iron on degradation of organic dyes in corona. **Journal of Hazardous Materials**, v. 117, p. 113-119, jan. 2005.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Quim. Nova*, v. 25 (1), p. 78-82, 2002.

LAKSHMANAN, D.; CLIFFORD, D.A.; SAMANTA, G.. Ferrous and ferric ion generation during iron electrocoagulation. **Environ. Sci. Technol.**, v. 43 (10), 3853-3859, 2009.

LAMBRECH, R. Adsorption of Reactive Blue 5G Dye by Activated Carbon and Pyrolyzed Shale Oil Residue. **Adsorption science & technology**, v. 25 (10), p. 741 - 749, 2007.

LAMBRECH, R. Adsorption of the dye Reactive Blue 5G in retorted shale. **Braz. J. Chem. Eng.**, São Paulo , v. 32 (1), p. 269-281, Mar. 2015. Disponível em <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-66322015000100269&lng=en&nrm=iso>. Acesso em 21 Dez. 2016.

LEE, S. Y.; GAGNON, G. A. Review of factors relevant to the design and operation of an electrocoagulation system for wastewater treatment. **Environ. Rev.**, v. 22, p. 421-429, 2014.

LEVENSPIEL, Octave. Engenharia das reações químicas. 3ª ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2000.

LIVI, Celso Pohlmann. Fundamentos de fenômenos de transporte. Rio de Janeiro: LTC, 2004.

MALAKOOTIAN, M.; MANSOORIAN, H.J.; MOOSAZADEH, M. Performance evaluation of electrocoagulation process using iron-rod electrodes for removing hardness from drinking water. **Desalination**, v. 255, p. 67-71, 2010. doi:10.1016/j.desal.2010.01.015.

MARTÍNEZ-DELGADILLO, S.A.; RAMÍREZ-MUÑOZ, J.; MOLLINEDO, H.R.; MENDOZA-ESCAMILLA, V.; GUTIÉRREZ-TORRES, C.; JIMÉNEZ-BERNAL, J. Determination of the Spatial Distribution of the Turbulent Intensity and Velocity Field in an Electrochemical Reactor by CFD. **Int. J. Electrochem. Sci.**, v. 8, p. 274 – 289, 2013.

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; BRILLAS, E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 87, p. 105-145, 2009.

MARTINS, T.; SCHIMMEL, J. B. S.; SILVA, E. A. Reactive Blue 5G Adsorption onto Activated Carbon: Kinetics and Equilibrium. **J. Chem. Eng. Data**, v. 58 (1), p.106–114, 2013. DOI:10.1021/je300946j

MATTESON, M. J.; DOBSON, R. L.; GLENN, Jr., R. W.; KUKUNOOR, N. S.; WAITS III, W. H.; CLAYFIELD, E. J. Electrocoagulation and separation of aqueous suspensions of ultrafine particles. **Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 104, p. 101-109, 1995.

MERZOUK, B.; GOURICH, B.; SEKKI, A.; MADANI, K.; VIAL, Ch.; BARKAOUI, M. Studies on the decolorization of textile dye wastewater by countinuous electrocoagulation process. **Chemical Engineering Journal**, v. 149, 207-214, 2009.

MERZOUK, B; YAKOUBI, M.; ZONGO, I.; LECLERC, J.P.; PATERNOTTE, G.; PONTVIANNE, S.; LAPICQUE, F. Effect of modification of textile wastewater composition on electrocoagulation efficiency. **Desalination**, .v. 275 (1-3), p. 181-186, jul 2011.

MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; ALFLEN, V. L.; COLOMBO, A.; BORBA, C. E.; **Utilização da macrófitaegeria densa na biosorção do corante reativo 5G**. Revista Engevista. Vol. 13, p. 160-166, 2011.

MOLLAH, M. Y.A.; MORKOVSKYB, P.; GOMESC, J.; KESMEZC, M.; PARGAD, J.; COCKEC, D. L. Fundamentals, presente and future perspectives of eletrocoagulation. **Journal of Hazardous Materials**, p. 199-210, 2004.

MOLLAH, M. Y. A.; SCHENNAC, R.; PARGA, J. R.; COCKE, D. L. Electrocoagulation (EC) – science and applications. **Journal of Hazardous Materials**, v. B84, p. 29-41, 2001.

MOUSSA, D. T.; EL-NAAS, M H.; NASSER, M.; AL-MARRI, M. J. A comprehensive review of electrocoagulation for water treatment: Potentials and challenges. **Journal of Environmental Management**, v. 186, p.24-41, 2017.

MUNSON, Bruce R.; YOUNG, Donald F.; OKIISHI, Theodore H. Fundamentos da dinâmica dos fluidos. São Paulo: Edgard Blücher, 2004.

NAJE, A. S.; ABBAS, S. A. Electrocoagulation technology in wastewater treatment: A review of methods and applications. **Civil and Environmental Research**, v. 3, n. 11, 2013.

NANDI, B. K.; PATEL, S. Effects of operational parameters on the removal of brilliant green dye from aqueous solutions by electrocoagulation. **Arabian Journal of Chemistry**, 2013. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.11.032>

OLIVER, H. C.; YONATAN, R. A.; MENDOZA-ESCAMILLA, V. X.; HELVIO, M., MOLARES-MORA, M. A., MARTÍNEZ-DELGADILLO, S. A. The effect of internal impellers on mixing in an electrochemical reactor with rotating rings electrodes. **Chemical Engineering and processing: Process Intensification**, v. 88, p. 37-46, 2015.

PAJOOTAN, E.; ARAMI, M.; MAHMOODI, N. M. Binary system dye removal by electrocoagulation from synthetic and real colored wastewaters. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 43, p. 282-290, 2012.

PASCHOAL, F. M.M.; TREMILIOSI-FILHO, G. Aplicação da tecnologia de eletrofloculação na recuperação do corante índigo blue a partir de efluentes industriais. **Química Nova**, v. 28, n. 5, set-out 2005.

PEIXOTO, F. P.; MARINHO, G.; RODRIGUES, K. Corantes Têxteis: uma revisão. **Holos**, 20, v.5, p. 98-106, 2013.

PHALAKORNKULE, C.; POLGUMHANG, S.; TONGDAUNG; KARAKAT, B.; NUYUT, T. Electrocoagulation of blue reactive, red disperse and mixed dyes, and application in treating textile effluent. **Journal of Environmental Management**, v. 91, p. 918-926, 2010.

PINTO, A. H. Controle baseado em Redes Neurais Artificiais, aplicado a um sistema híbrido de tratamento para remoção do corante Azul Reativo 5G de solução sintética. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2016. Dissertação de mestrado.

PORTO, A. E. B.; SCHOENALS, M. Tratamento de efluentes, reuso de água e legislação aplicada em lavanderia têxtil industrial. **Engenharia Ambiental - Espírito Santo do Pinhal**, v. 10, n. 2, p. 068-080, mar./abr. 2013.

PRASAD, R. Krishna. Color removal from distillery spent wash through coagulation using Moringa oleifera seeds: Use of optimum response surface methodology. **Journal of Hazardous Materials**, v.165, p. 804–811, 2009.

RAJESHWAR, K., IBANEZ, J., 1997. Environmental electrochemistry: fundamentals and applications in pollution abatement. In: Tarr, Matthew A. (Ed.), *Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants*. Academic USA Press 720 p.

RESENDE, L. P. Reúso na indústria têxtil e lavanderias. **Hydro**, abril 2012.

SANTOS, B. S.; EYNG, E.; BITTENCOURT, P. R. S.; FRARE, L. M.; FLORES, E. L.; COSTA, M. B. Electro-flocculation associated with the extract of Moringa oleifera Lam as natural coagulant for the removal of reactive blue 5G dye. **Acta Scientiarum Technology**, v. 38, n. 4, p. 438-444, 2016.

SANTOS, B.S. Sistema de tratamento híbrido utilizado na remoção do corante reativo 5G de um efluente têxtil sintético. Dissertação (Mestrado) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira, 2015.

SCOTT, K; HAINES, A. N. Mathematical reactor modelling for coupled chemical and electrochemical processes: the ECE system. **Journal of applied Electrochemistry**, v. 24, p. 703-712, 1994.

Sindicato das indústrias de fiação, tecelagem e do vestuário de Blumenau (SINTEX). Câmio faz setor têxtil projetar 2016 no azul, 2016. Disponível em: <http://www.sintex.org.br/noticia/2016/02/10/cambio-faz-setor-textil-projetar-2016-no-azul>. Acesso em: 23 jan 2017.

SILVA, J. F. C. Tratamento de águas residuárias e efluentes sanitários sob a abordagem eletroquímica. 2002. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal Fluminense. Niterói, 2002.

SOUZA, M. C. P; LENZI, G.G.; COLPINI, L. M. S.; JORGE, L. M. M.; SANTOS, O. A. A. Photocatalytic discoloration of reactive blue 5g dye in the presence of mixed oxides and with the addition of iron and silver. **Braz. J. Chem. Eng.**, São Paulo ,v. 28 (3),p. 393-402, Set. 2011. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-66322011000300005&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 21 Dec. 2016. <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-66322011000300005>.

TEXPAL. **Corantes**. 2014. Disponível em: <<http://www.texpal.com.br/>>. Acesso em: 21 dez. 2016.

TEXPAL INDÚSTRIA QUÍMICA. **Ficha de informação de segurança de produtos químicos** – FISPQ Revisão A.2008.

TEXPAL INDÚSTRIA QUÍMICA. **Boletim técnico do corante Azul Reativo BF 5G**. Valinhos, SP, 2005.

THIRUGNANASAMBANDHAM, K.; SIVAKUMAR, V.; MARAN, J.P. Optimization of electrocoagulation process to treat biologically pretreated bagasse effluent. **J. Serb. Chem. Soc**, v. 78 (5), p. 613–626, 2013.

UN, U.T.; KOPARAL, A.S.; OGUTVEREN, U.B. Electrocoagulation of vegetable oil refinery wastewater using aluminum electrodes. **J. Environ. Manage.**v.90, p. 428–433, 2009. doi:10.1016/j.jenvman.2007.11.007.

VASUDEVAN, S.; LAKSHMI, J.; SOZHAN, G. Electrochemically assisted coagulation for the removal of boron from water using zinc anode. **Desalination**, v. 310, p. 122-129, 2013.

VÁZQUEZ, A.; NAVA, J. L.; CRUZ, R.; LÁZARO, I.; RODRÍGUEZ, I. The importance of current distribution and cell hydrodynamic analysis for the design of electrocoagulation reactors. **J Chem Technol Biotechnol**, v. 89, p. 220-229, 2013.

VÁZQUEZ, A. I., ALMAZÁN, F. J., DÍAZ, M. C., DELGADILLO, J. A., LÁZARO, M. I., OJEDA, C., RODRÍGUEZ, I. Characterization of a Multiple-Channel Electrochemical Cell by Computational Fluid Dynamics (CFD) and Residence Time Distribution (RTD). **ECS Transactions**, v. 29(1), p. 215-223, 2010.

WAN, W.; PEPPING, T.J.; BANERJI, T.; CHAUDHARI, S.; GIAMMAR, D.E. Effects of water chemistry on arsenic removal from drinking water by electrocoagulation. **Water Res.**, v. 45, p. 384–392, 2011. doi:10.1016/j.watres.2010.08.016.

WANG, C.T.; CHOU, W.L.; KUO, Y.M. Removal of COD from laundry wastewater by electrocoagulation/electroflotation. **J. Hazard. Mater.**, v. 164, p. 81–86, 2009. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.07.122.

WEI, M.C.; WANG, K.S.; HUANG, C.L.; CHIANG, C.W.; CHANG, T.J.; LEE, S.S.; CHANG, S.H. Improvement of textile dye removal by electrocoagulation with low-cost steel wool cathode reactor. **Chem. Eng. J.**, v. 192, p. 37–44, 2012. doi:10.1016/j.cej.2012.03.086.

WHITE, R. E.; BAIN, M.; RAIBLE, M. Parallel plate electrochemical reactor model. **Journal of the Electrochemical Society**, Volume 130, Issue 5, p. 1037-1042, 1983.

ZAIED, M.; BELLAKHAL, N. Electrocoagulation treatment of black liquor from paper industry. **J. Hazard. Mater.**, v. 163, p. 995–1000, 2009. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.07.115.

ZHU, B.; CLIFFORD, D.; CHELLAM, S. Comparison of electrocoagulation and chemical coagulation pretreatment for enhanced virus removal using microfiltration membranes. **Water Res.**, v. 39, p. 3098–3108, 2005. doi:10.1016/j.watres.2005.05.020.

ZODI, S.; MERZOUK, B.; POTIER, O.; LAPICQUE, F.; LECLERC, J.P. Direct red 81 dye removal by a continuous flow electrocoagulation/flotation reactor. **Sep. Purif. Technol.** v. 108, p.215–222, 2013. doi:10.1016/j.seppur.2013.01.052.