

## ESTUDO DA DTR EM UM REATOR ELETROQUIMICO UTILIZADO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES<sup>1</sup>

Georgiana Maria Vasconcelos Martins<sup>2</sup>  
Eudésio Oliveira Vilar<sup>3</sup>  
Eliane Bezerra Cavalcanti<sup>4</sup>  
Líbia Souza Conrado<sup>3</sup>  
Ramdayal. Swarnakar<sup>5</sup>

### Resumo

Estudou-se a Distribuição do tempo de residência (DTR), em um reator eletroquímico de eletrodos com fluxos de eletrólito e corrente paralelos, empregado na remoção de metais pesados. Os compartimentos da célula eletroquímica constam de cátodos perfurados com chapa de aço inoxidável e ânodos expandidos dimensionalmente estável (DSA<sup>®</sup>). Dois diferentes “designs” do reator foram avaliados. Eles diferem apenas no “design” da secção calmante, denominadas: secção de configuração 1 e a seção de configuração 2. A entrada de pulso de traçador de concentração da solução de KCl, injetado na entrada do reator, foi avaliada em posições de saída de fluxos nos compartimentos de saída do reator eletroquímico. A concentração de KCl injetada foi monitorada pelo medidor de condutividade, posicionado nos compartimentos do reator. O tempo médio de residência expresso pelas superfícies de resposta com relação às três posições de cada compartimento do reator para os fluxos volumétricos de: 300 L/h, 400 L/h e 500 L/h. A análise dos resultados foi realizada mediante a função de DTR,  $E(\theta)$  vs  $\theta$ . As curvas características mostraram diferentes fluxos preferenciais e zonas de estagnação, em ambas as configurações da célula eletroquímica. A interpretação quantitativa foi avaliada pelo tempo médio de residência,  $\bar{t}$ , a variância,  $\sigma^2$ , e o número de Péclet, Pe. Uma distribuição hidrodinâmica mais uniforme dos elementos da alimentação líquida com certa dispersão foi alcançada na configuração 2 do reator eletroquímico.

**Palavras-chave:** Distribuição do tempo de residência; Técnica do pulso traçador; Reator eletroquímico.

### STUDY OF RTD IN AN ELECTROCHEMICAL REACTOR USED IN THE TREATMENT OF EFFLUENT

#### Abstract

A Residence Time Distribution (RTD) study for flow- through electrode electrochemical reactor, used for heavy metal removal (Cu, Pb, Ni, Zn, Cr etc), has been made. The reactor electrochemical compartments consisted of perforated stainless steel plate cathodes and expanded dimensionally stable anodes (DSA<sup>®</sup>). Two designs of the reactor were studied. They differed in the liquid flow quieting section where in configuration 1 only one porous layer and in configuration 2 two porous layers were used. The pulse-input tracer of KCl solution concentrations at exit stream positions in different compartments were measured by conductivity meter. The mean residence time performance surfaces with respect to the three selected positions of each of the ten reactor electrochemical exit compartments for flow rates: 300 L/h, 400 L/h and 500 L/h were compared. The analysis of typical RTD function  $E(\theta)$  vs  $\theta$  curves characteristics showed that different extents of preferential flow and stagnant zones were present in both of the reactor electrochemical configuration. For quantitative interpretation the mean residence time,  $\bar{t}$ , the variance,  $\sigma^2$  and the Peclet number, Pe, parameters were also obtained. A more uniform hydrodynamic distribution of the feed liquid elements with certain dispersion in the reactor electrochemical configuration 2 was achieved.

**Keywords:** Residence time distribution; Tracer response technique; Electrochemical reactor.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 68º Congresso Anual da ABM - Internacional, 30 de julho a 2 de agosto de 2013, Belo Horizonte, MG, Brasil.

<sup>2</sup> Engenharia Química. Mestrado, Prof. Universidade Federal de Campina Grande, Pombal, Brasil

<sup>3</sup> Engenharia Química. Doutorado, Prof. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, Brasil.

<sup>4</sup> Engenharia Química. Doutorado, Prof. Universidade de Tiradentes - UNIT, Aracajú, Brasil.

<sup>5</sup> Ciência. Pós-doutorado, Prof. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, Brasil

## 1 INTRODUÇÃO

Em geral, o fluxo de líquido dentro de um reator químico e eletroquímico é freqüentemente muito diferente do que a de um reator de mistura perfeita ou reator de fluxo contínuo. A distribuição não uniformidade de fluxo de líquidos pode gerar fluxos preferenciais e zonas mortas no interior dessa célula. Em caso de reatores eletroquímicos, devido à hidrodinâmica não uniforme uma parte da superfície do eletrodo eletroquimicamente ativa não pode ser totalmente utilizada. Esta perda pode chegar a 20% da superfície eletrocatalítica disponível de cátodo e ânodo do reator. Dessa forma, a eficiência do reator pode ser reduzida.<sup>(1)</sup>

Com a finalidade de determinar a existência de fluxo de fluido não uniforme dentro de um reator recentemente foi desenvolvido, o método de distribuição de tempo de residência (DTR) de elementos de fluido. O estudo da distribuição do tempo de residência de um reator químico fornece evidência clara do tipo de mistura de líquidos que ocorre no interior do reator foi reportado.<sup>(2)</sup> Com base nos dados obtidos através da distribuição de tempos de residência (DTR) de estudo, o projeto de um reator pode ser otimizado.

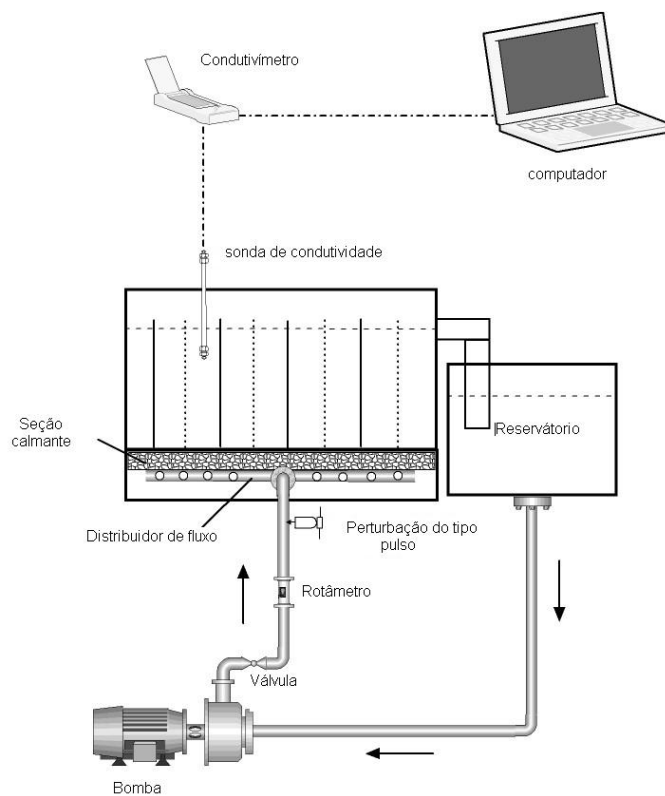
Darquié et al.<sup>(3)</sup> relataram o comportamento hidrodinâmico de um reator eletroquímico em escala industrial. As curvas da distribuição do tempo de residência de concentração do traçador versus tempo e as curvas do modelo de dispersão axial foram comparados. Foi demonstrado que, a alteração da taxa de fluxo de fluido no caminho de fluxo preferencial e zonas mortas no interior do reator provavelmente foram eliminados. Gavrislescu e Tudose<sup>(4)</sup> utilizaram o método de DTR para estudar o comportamento do fluxo de fase líquida em um reator de tubos concêntricos. Com base na análise das funções de DTR, concluiu-se que o reator "Airlift" possui fluxo mais uniforme da fase líquida do que as configurações de coluna tubular e bolha. A hidrodinâmica em termos de distribuição do tempo de permanência em um reator eletroquímico têm sido estudada por Hornut et al.<sup>(5)</sup> Nesse estudo, os dados DTR foram usados para explicar o efeito da velocidade de fluxo do eletrólito sobre a extensão da turbulência produzida. O método foi bem reportado<sup>(6)</sup> como um bom instrumento para a ampliação de um reator de escala de laboratório.

No presente trabalho os resultados do estudo da DTR mostraram que para conseguir uma vazão mais uniformemente distribuída dentro de um reator eletroquímico de eletrodo de configuração de corrente e eletrólito paralelo (Flow-through), necessita de uma seção calmante com dupla camada porosa. Esse reator eletroquímico é utilizado para remoção de metais pesados pelo processo de eletrodeposição pelo laboratório de Engenharia Eletroquímica da Universidade Federal de Campina Grande no tratamento de efluentes.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Reator Eletroquímico

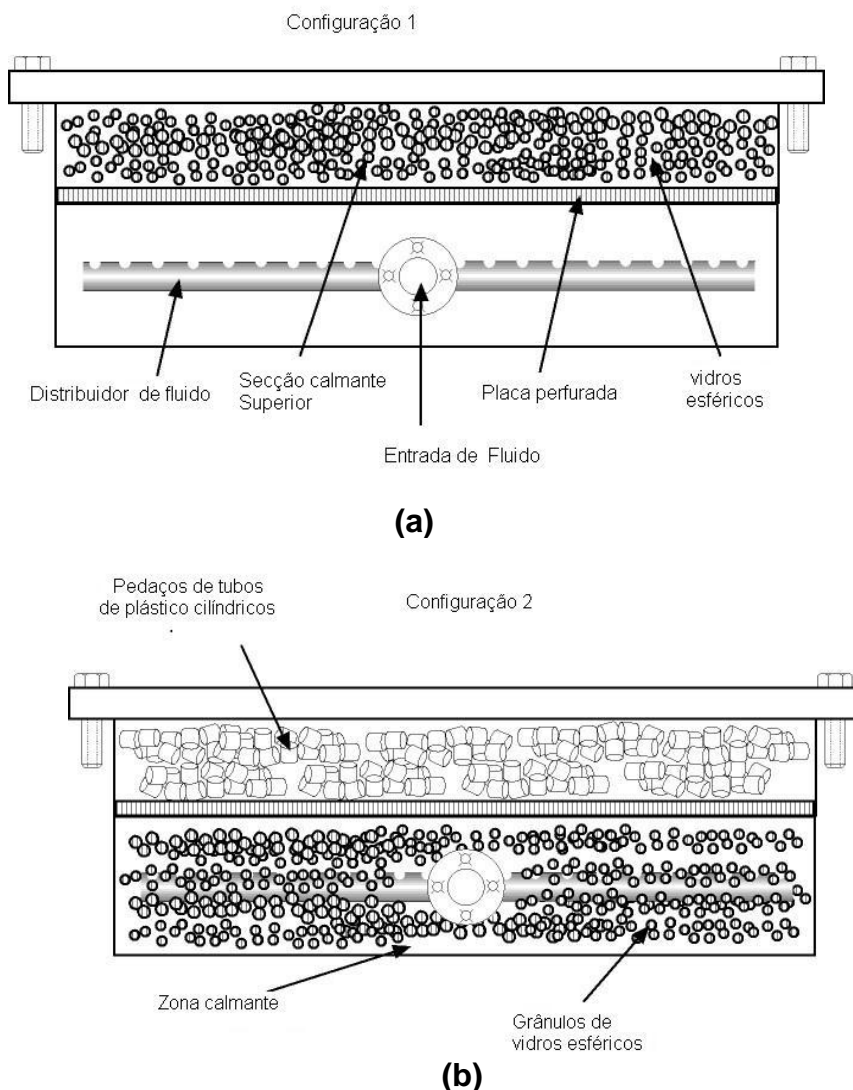
A Figura 1 representa um esquema de um eletrodo de placas paralelas do reator eletroquímico de duas camadas de seção calmante de um fluxo contínuo de líquido dentro e fora do reator. Esse esquema mostra também o posicionamento do sensor para as medidas de condutividade.



**Figura 1.** Reator eletroquímico de configuração paralela e as medidas de condutividade.<sup>(7)</sup>

O ânodo e o cátodo utilizados foram o ânodo dimensionalmente estável (DSA<sup>®</sup>) e as placas perfuradas de aço inoxidável. O reator tem um total de dez compartimentos de células e um volume total de 0,9 L. A altura dos compartimentos foi de 0,14 m, como representa a Figura 1.

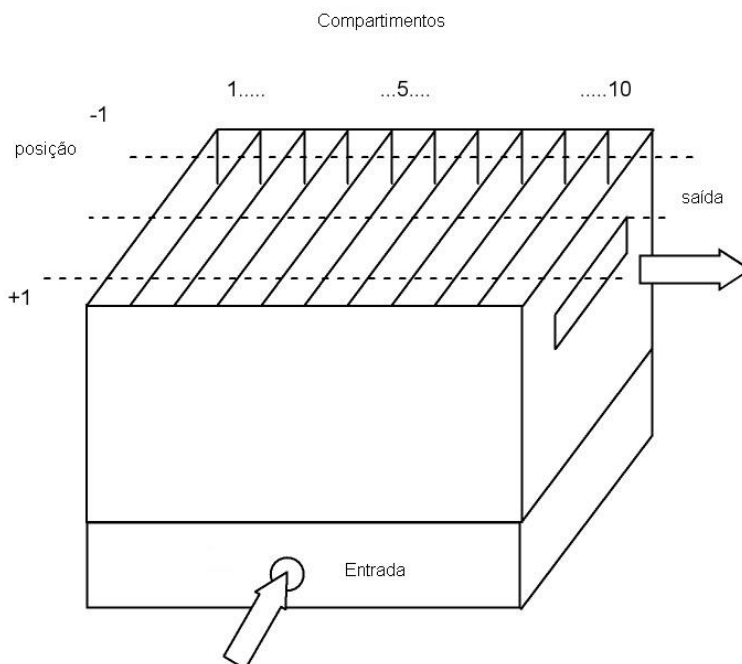
A Figura 2 ilustra os detalhes das duas formas diferentes da seção calmante estudada. A água foi bombeada e distribuída em todos os compartimentos do reator através de um tubo perfurado situado na camada inferior da seção de silenciamento do reator. O compartimento inferior da célula é formado por uma seção calmante bem detalhada pela Figura 2.



**Figura 2.** Seção calmante localizada na zona inferior do reator eletroquímico. (a) Configuração 1 e (b) configuração 2.<sup>(7)</sup>

Na configuração 1, apenas a camada superior foi preenchida com esferas de vidro de 15,75 mm de diâmetro, enquanto que na configuração 2, a camada superior do cilindro continha pedaços de tubo poliestireno de 15,75 mm de diâmetro e a camada inferior com esferas de vidro, juntamente com o líquido do tubo distribuidor de entrada. Para estudar a distribuição do tempo de residência foi utilizada a técnica clássica resposta do traçador. Os impulsos do traçador 3mL de solução de 1M de KCl foram injetados na entrada de água para o reator. O sensor condutividade foi colocado em posições selecionadas na seção superior de cada compartimento do reator, mediu-se a concentração de traçador de saída, a partir de início da injeção de impulso até a concentração de KCl permanecer estabilizada. O condutímetro utilizado foi um modelo 200 de COM OAKTON, conectado através de uma interface RS-232 a um computador para o registro da concentração total de sal dissolvido em água. A saída de solução aquosa de KCl foi reciclada para o reator. O fluxo de alimentação líquida foram utilizados de 300, 400 e 500 L / h.

A Figura 3 mostra a vista lateral e frontal do compartimento de célula de dez e três posições, denominadas como -1, 0 e 1, na parte superior do reator, onde as concentrações de saída dos traçadores foram determinadas.



**Figura 3.** Vista frontal e lateral do reator, mostrando os dez compartimentos e as três posições de saída da concentração do traçador.<sup>(7)</sup>

A função de distribuição de tempo residência, dos elementos de líquido nos compartimentos da célula foi calculada pela equação:

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^t C(t) \cdot dt} \quad (1)$$

Onde,

C (t) é a concentração molar do marcador medido em "t" de saída de tempo.  
O tempo médio de residência,  $\bar{t}$ , foi calculado conforme ilustra a equação (2).

$$\bar{t} = \frac{\int_0^t t \cdot C(t) \cdot dt}{\int_0^t C(t) \cdot dt} \quad (2)$$

A variância,  $\sigma^2$  e variância normalizada,  $\sigma_{\theta}^2$ , foram calculadas pela equação (3) e (4), respectivamente.

$$\sigma^2 = \frac{\sum t^2 \cdot C(t)}{\sum C(t)} - \bar{t}^2 \quad (3)$$

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{\sigma^2}{\bar{t}^2} = \frac{2}{Pe} - 2 \cdot \left( \frac{1}{Pe} \right) \cdot (1 - e^{-1/Pe}) \quad (4)$$

O modelo teórico da dispersão axial sugerido por Levenspiel,<sup>(6)</sup> onde uma dispersão uniforme ao longo do reator é pela equação (5). Os valores de dispersão observada no presente trabalho foram na faixa de  $0,2 < 1/Pe < 0,02$ .

$$E_{\theta} = \frac{\sqrt{Pe}}{2 \cdot \sqrt{\pi}} \cdot \exp\left[-\frac{Pe \cdot (1-\theta)^2}{4}\right] \quad (5)$$

Onde,

$E_{\theta}$  é a função de distribuição do tempo residência normalizada

$\theta$  é o tempo normalizado dada por  $\theta = \frac{t}{\bar{t}}$

$Pe$  é o número de Péclet,  $Pe = \frac{u \cdot L}{D}$

$u$  é a velocidade do fluxo de líquido

$L$  é a altura do compartimento

$D$  é o coeficiente de dispersão axial.

### 3 RESULTADOS

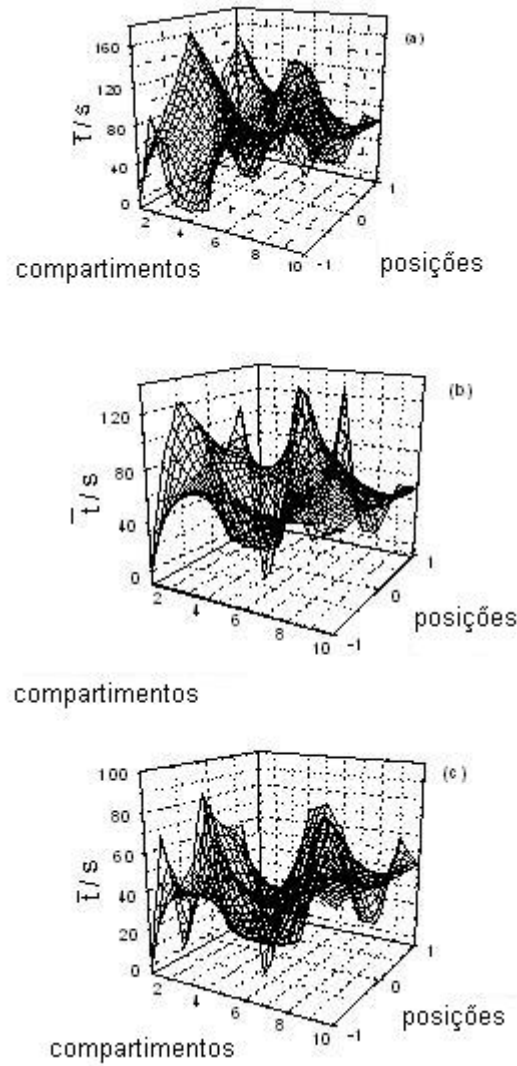
#### 3.1 O Tempo Médio de Residência ( $\bar{t}$ ) e as Superfícies de Respostas

O tempo médio de residência ( $\bar{t}$ ) das superfícies obtidas com relação às três posições (dois extremos e uma região central dos compartimentos) e os dez compartimentos para as taxas de fluxo de líquido de 300, 400 e 500 L / h para as configurações 1 e 2 são representados na Figura 4 e Figura 5, respectivamente.

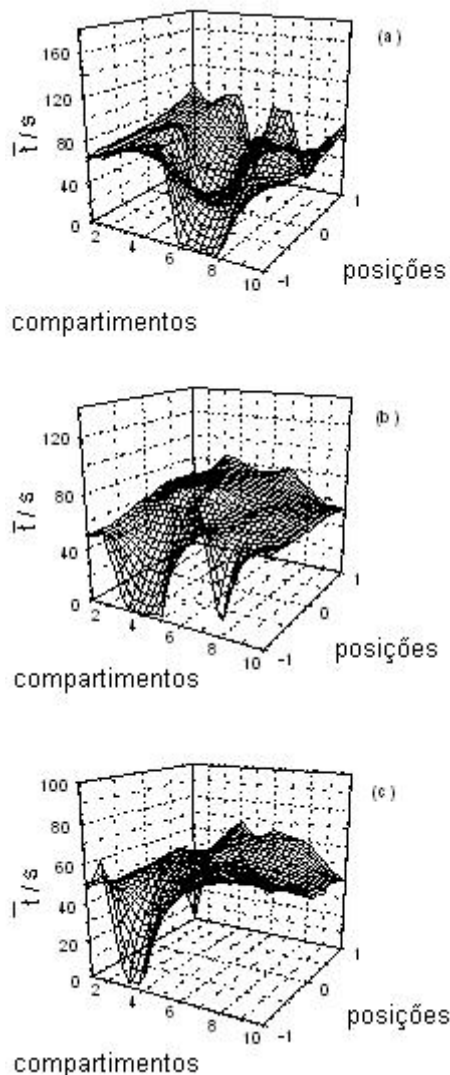
O objetivo do uso dessas superfícies tempo médio de residência é de visualizar a presença de picos e vales que indicam as regiões onde flui elementos líquido gasto menos tempo no reator. Assim, uma parte plana da superfície pode ser interpretado como um fluxo de pistão ideal, um pico, como preferenciais e vale como uma zona de fluxo estagnado. Em geral, as superfícies de configuração 2, têm duas superfícies 3D de áreas maiores, quando comparadas com as superfícies da configuração 1.

Essa diferença de desempenho de fluxo pode ser atribuída à presença da dupla camada porosa na seção calmante tornando o fluxo do fluido mais homogêneo antes da entrada no compartimento do reator de configuração 2.

No entanto, há um fluxo preferencial visto ainda na posição de extremo (-1) de alguns compartimentos para as três vazões estudadas na configuração 2, que pode ser causada devido à resistência oferecida desigualmente do fluxo pela fronteira do reator e da geometria do tubo distribuidor de entrada de líquido utilizado no projeto, representado pela Figura 2.



**Figura 4:** Tempo médio de residência das superfícies de respostas para as três posições: (-1, 0,+1) e os dez compartimentos para as seguintes vazões volumétricas: (a) 300 L/h, (b) 300 L/h e (c) 500 L/h na configuração 1.<sup>(7)</sup>



**Figura 5.** Tempo médio de residência das superfícies de respostas para as três posições: (-1, 0,+1) e os dez compartimentos para as seguintes vazões volumétricas: (a) 300 L/h, (b) 400 L/h e (c) 500 L/h na configuração 2.<sup>(7)</sup>

### 3.2 Curvas características da função da distribuição tempo de permanência $E(\theta)$

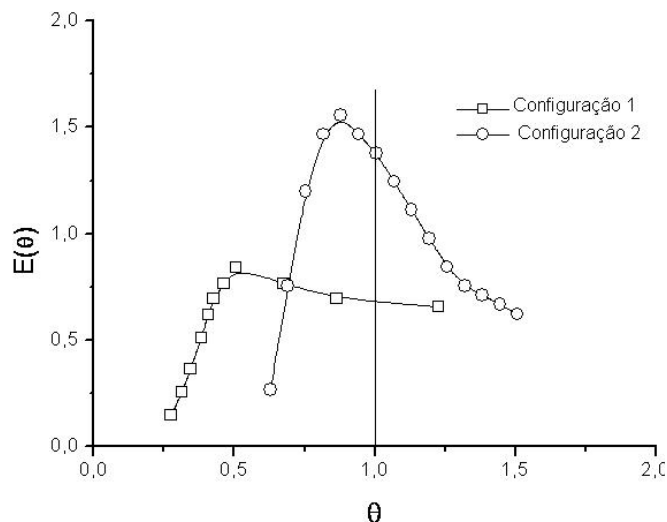
A Figura 6 representa as curvas da função de distribuição do tempo normalizada,  $E(\theta)$ , em função  $\theta$  do compartimento 5 do reator de Configurações 1 e 2. O objetivo de usar a função distribuição normal foi para ter uma comparação direta entre o desempenho do fluxo dentro do reator para diferentes tamanhos.

Essa diferença de desempenho de fluxo pode ser atribuída pela a presença da dupla camada porosa na seção calmante tornando o fluxo do fluido mais homogênea antes de entrar no compartimento do reator de configuração 2.

No entanto, há um fluxo preferencial visto ainda na posição de extremo (-1) de alguns compartimentos para as três vazões estudadas na configuração 2, que pode ser causada devido à resistência oferecida desigualmente do fluxo pela fronteira do reator e da geometria do tubo distribuidor de entrada de líquido utilizado no projeto, representado pela Figura 2.



Com base nesta análise das superfícies de residência médio  $E(\theta)$  indica qualitativamente uma melhor hidrodinâmica de configuração 2, as curvas  $E(\theta)$  de compartimento 5 central com a vazão volumétrica de 400 L/h para os duas configurações e os três posições são tratados para a verificação quantitativa, ambas representadas anteriormente.



**Figura 6.** As curvas de DTR,  $E(\theta)$ , em função  $\theta$  para compartimento 5 na posição central, com fluxo de água de 400 L/h para as configurações 1 e 2.<sup>(8)</sup>

A curva característica  $E(\theta)$  versus tempo: simetria de pico, a aparência do máximo da curva de valores menores ou maiores que 1, mais de um pico podem ser usados como indicadores da presença de curtos-circuitos, zonas de estagnação do fluxo de líquido em do reator.

As curvas da Figura 6, em geral, indicam que a hidrodinâmica que caracteriza o fluxo de mistura no compartimento 5 do reator na posição central para as duas geometrias estudadas, representadas pela Figura 2, aproxima-se do modelo de dispersão axial. A forma assimétrica representada pelas curvas  $E(\theta)$  mostram que a função da hidrodinâmica do reator não é um fluxo em pistão ideal, nem um fluxo de reator completamente misturado.

Os valores máximos de tempo  $\theta$  das curvas são menores do que 1, indicando a presença de zonas preferenciais de fluxo líquido. A presença das caudas das curvas representa a existência de zonas de estagnação. Estas características estão relacionadas com o fluxo de mistura não uniforme dos elementos de líquido nos compartimentos do reator. No entanto, quando as duas configurações são comparadas a não uniformidade do fluxo é suficientemente reduzido, na configuração 2. O melhor desempenho do fluxo na configuração 2 do reator, em geral, pode ser atribuída à presença das duas camadas porosas preenchidas pela seção calmante. Esse comportamento não se observou na configuração (1), preenchida por uma camada porosa na seção calmante do reator.

### 3.3 Parâmetros da Função DTR, $E(\theta)$

Para efeitos de comparação quantitativa das características da curva de DTR os valores calculados dos parâmetros: tempo de residência médio ( $\bar{t}$ ), o número de Péclet (Pe) e coeficiente de dispersão axial (D) para as três posições -1, 0 e 1; o

compartimento 5 da configuração 2, em  $Q_v = 400$  L/h, são apresentados na Tabela 1.

**Tabela 1.** Valores dos parâmetros: tempo de residência,  $\bar{t}$  (s), número de Peclet (Pe) e coeficiente de dispersão axial (D)<sup>(8)</sup>

Posições	- 1	0	+1
$\bar{t}$ (s)	87.2	79.6	81.6
Pe	20.2	32.9	30.2
$D \times 10^{-7}$ (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	2.16	1.33	1.45

As variações dos parâmetros de fluxo líquido comparados quantitativamente a uniformidade do fluxo para as três posições no compartimento 5 da configuração 2. O conceito do número de Peclet é associado com a competição entre difusão e fenômenos de convecção.

Quando os valores são maiores do que  $Pe = 1$ , a dispersão axial devido à difusão se torna mais importante e é o caso do reator estudado.

Para efeitos de comparação, os resultados de Darquié et al.<sup>(2)</sup> revelaram que para uma célula industrial eletroquímica, obteve-se um bom ajuste entre as curvas teóricas e experimentais do modelo axial, mediante o monitoramento do fluxo de líquido no reator e do valor do número de Péclet média de 45.

Para o coeficiente de dispersão, D, pode ser visto que os valores são mais elevados nas posições extremas e menor na posição central, que é indicativo de maior dispersão perto das fronteiras do reator.

Assim, a distribuição do fluxo de líquido no interior dos compartimentos do reator da configuração 2, apesar de dispersos, é mais uniforme. A presença das duas camadas porosas na zona calmante do reator eletroquímico foi a responsável por essa hidrodinâmica.

#### 4 CONCLUSÕES

A análise qualitativa do desempenho médio tempo de residência e das superfícies juntamente com as interpretações dos aspectos da função de E ( $\theta$ ) revelaram: assimetria, aspecto de tempo de pico inferior a  $\theta = 1$  e a presença de caudas indicaram a presença de fluxos preferenciais e zonas de estagnação, em todos os compartimentos do reator eletroquímico de eletrodos paralelos. A análise quantitativamente indicou que, as pequenas variações dos valores dos parâmetros: tempo de residência médio, variância, número de Peclet e coeficiente de dispersão, caracterizou um fluxo mais uniforme do tipo dispersão axial na configuração 2. Esse comportamento hidrodinâmico foi atribuído a dupla camada porosa de configuração (2) em relação à configuração com apenas uma camada porosa (1) da seção calmante do reator eletroquímico.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem a bolsa de estudos recebida por Martins do Conselho Nacional de Desenvolvimento Tecnológico e Científico (CNPq), Brasil.

## REFERENCIAS

- 1 COEURET, F, **Engenharia dos Processos Químicos**, João Pessoa, Paraíba, Brasil, Editora Universitária da UFPB, 2002.
- 2 FOGLER, S.H., **Elements of Chemical Reaction Engineering**, Prentice Hall International, New Jersey, 1992.
- 3 DARQUIE, S., Marc, S., ORTEGA R., MEAS V.Y. and CASTANEDA F., **Comportamiento Hidrodinamico de un Reactor Eletroquimico a Escala Industrial Monofasico**, XIV Congresso de la Sociedad Iberoamericana de Eletroquímica, 7 to 12th May 2000, Oaxaca, México, ISBN-920-18-4435-1. 2000.
- 4 GAVRISLESCU, M., TUDOSE, R., Residence Time Distribution of the Liquid Phase in a Concentric-tube Airlift Reactor, **Chemical Engineering and Processing**, v.38, n.3, pp.225-238, May. 1999.
- 5 HORNUT, J.M., LAPICQUE, F., and STORCK, A., Hydrodynamics and Mass Transfer in a Capillary Gap Cell Provided with Turbulence Promoters, **The Chemical Engineering Journal**, v.43, n.3, pp.107-120, May. 1990.
- 6 LEVENSPIEL, O. **Engenharia das reações químicas**, 2 ed., São Paulo, SP, Brasil, Edgard Blucher, 1994.
- 7 MARTINS, G.M. V. Estudo da DTR em um reator eletroquímico para tratamento de efluentes. Relatório de Iniciação Científica da Universidade Federal de Campina Grande, PB, 2005.
- 8 MARTINS, G. M. V.; VILAR, E.O.; CAVALCANTI, E. B.; SWARNAKAR, R. Estudo da DTR em um reator eletroquímico para tratamento de efluentes. In: XVII Congresso de La Sociedad Iberoamericana de Electroquímica, 2006, La Plata, **Anais...** Argentina. 2006, pp. 250.