

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO “STRICTU SENSU” EM
ENGENHARIA QUÍMICA – NÍVEL DOUTORADO

**ESTUDO DOS FENÔMENOS DE ATIVAÇÃO DE ELETRODOS, DIFUSÃO E
MIGRAÇÃO IÔNICA EM MEIO ELETROLÍTICO E SUA
REPRESENTAÇÃO MATEMÁTICA DA DEMANDA ENERGÉTICA NO
PROCESSO DE ELETROCOAGULAÇÃO: O PAPEL DA CONDUTIVIDADE
ELÉTRICA NA REMOÇÃO DE POLUENTES**

MAURÍCIO ROMANI

TOLEDO – PR – BRASIL

Abril de 2020

MAURÍCIO ROMANI

**ESTUDO DOS FENÔMENOS DE ATIVAÇÃO DE ELETRODOS, DIFUSÃO E
MIGRAÇÃO IÔNICA EM MEIO ELETROLÍTICO E SUA
REPRESENTAÇÃO MATEMÁTICA DA DEMANDA ENERGÉTICA NO
PROCESSO DE ELETROCOAGULAÇÃO: O PAPEL DA CONDUTIVIDADE
ELÉTRICA NA REMOÇÃO DE POLUENTES**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, em cumprimento parcial aos requisitos necessários a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química, área de concentração em **Desenvolvimento de Processos**.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Rodolfo Espinoza-Quiñones

TOLEDO – PR – BRASIL

Abril de 2020.

Ficha de identificação da obra elaborada através do Formulário de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da Unioeste.

Romani, Maurício

Estudo dos fenômenos de ativação de eletrodos, difusão e migração iônica em meio eletrolítico e sua representação matemática da demanda energética no processo de eletrocoagulação : o papel da condutividade elétrica na remoção de poluentes / Maurício Romani; orientador(a), Fernando Rodolfo Espinoza-Quiñones, 2020.

111 f.

Tese (doutorado), Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus de Toledo, Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2020

1. Fundamentos da Eletrocoagulação. 2. Modelo físico-matemático da tensão elétrica. 3. Ativação de eletrodos e Migração de espécies iônicas. 4. Condutividade elétrica dependente do tempo. I. Espinoza-Quiñones, Fernando Rodolfo. II. Título.

“Se um círculo for definido como uma figura, de modo que todas as linhas retas traçadas do centro para a circunferência sejam iguais, todos poderão ver que essa definição não explica, no mínimo, a essência de um círculo, mas apenas uma de suas propriedades. Embora, como eu disse, isso não tenha importância no caso de figuras e outras abstrações, é de grande importância no caso de seres e realidades físicas, pois as propriedades das coisas não são entendidas enquanto suas essências não forem conhecidas”

Baruch Spinoza

XII, 95 - Tractatus de Intellectus Emendatione (1662)

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Fernando R. Espinoza-Quiñones, pelos ensinamentos relacionados ao tema desta tese e por todos os demais ensinamentos que vieram a contribuir com o enorme crescimento profissional e pessoal que obtive durante todo o período sob sua orientação. Sua dedicação junto à ciência e sua tremenda energia interna me contaminaram e seguirão como minhas fontes de inspiração.

Aos professores Dr. Carlos E. Borba e Dr. Fabiano B. Sheufele, pelos apontamentos refinados e assertivos em relação a produção deste material nas etapas de qualificação. Tamanha destreza e paixão pela profissão são modelos a serem espelhados.

À minha esposa, Gisele, não somente por seu amor e companheirismo inabaláveis durante os mais de 13 anos que já passamos juntos, mas também pelo real auxílio dado em algumas etapas do desenvolvimento desta tese, tanto de forma prática, como em forma de incentivo. Sua parceria me dá forças para enfrentar qualquer batalha.

À minha família, em especial meus pais, Amauri e Maristela, por todo o afeto e suporte somados aos princípios éticos e morais em mim enraizados, os quais me fizeram ser quem eu sou e chegar onde cheguei. Busco honrá-los a cada ação.

Ao meu irmão Eduardo, por encorajar a todos ao seu redor a enxergar o mundo com outros olhos. E à sua esposa, Carla, por compartilhar da mesma sensibilidade.

A todos os professores, técnicos e assistentes do PPGEQ - Unioeste/Toledo, em especial aos coordenadores Prof. Dr. Carlos Eduardo Borba e Prof. Dr. Aparecido Nivaldo Módenes, por sua grande dedicação durante todo o período de meu doutorado.

Aos meus colegas de pós-graduação, em especial à Isabela, Caroline, Aline, William e de iniciação científica, Camila e Maria Vitória, pela amizade e acolhimento aliados à paciência e prontidão em me auxiliar em diversas etapas deste trabalho.

À UFPR e meus colegas de trabalho naquela instituição, por todo apoio que me foi oferecido.

A todos aqueles que, de uma forma ou de outra, tiveram participação direta ou indireta no desenvolvimento deste trabalho.

Meus sinceros agradecimentos.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	iii
LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE TABELAS	x
LISTA DE ABREVIACÕES	xi
LISTA DE SÍMBOLOS	xii
RESUMO	xiv
ABSTRACT	xvi
1- INTRODUÇÃO	1
1.1- Objetivos.....	7
2- REVISÃO DA LITERATURA	9
2.1- Principais trabalhos de revisão sobre a EC.....	9
2.2- Principais esforços de modelagem da EC.....	11
3- FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
3.1- Descrição geral da EC	17
3.2- Fontes de energia elétrica na EC	19
3.3- Fatores que influenciam no consumo energético da EC.....	22
3.3.1- <i>Potencial de equilíbrio</i>	22
3.3.2- <i>Energia de ativação</i>	23
3.3.3- <i>Transferência de massa</i>	25
3.4- Perspectiva geral dos fenômenos.....	27
4- REPRESENTAÇÃO TEÓRICO-MATEMÁTICA	29
4.1- Consumo de energia elétrica (CEE) na EC.....	29
4.1.1- <i>Tensão de equilíbrio (U_{eq})</i>	30
4.1.2- <i>Tensão pela transferência de massa (U_{mt})</i>	31
4.1.3- <i>Tensão de ativação dos eletrodos (U_{act})</i>	38
4.1.4- <i>Tensão elétrica total (U_{tot})</i>	43

4.2	Índice de <i>performance</i> integrado no tempo (TIPI) da EC	44
5-	MATERIAIS E MÉTODOS	47
5.1-	Metodologia de avaliação da representação teórico-matemática.....	47
5.1.1-	<i>Reator de EC</i>	48
5.1.2-	<i>Determinação de parâmetros físico-químicos e concentrações</i>	50
5.1.3-	<i>Experimentos para avaliação das tensões de concentração</i>	51
5.1.4-	<i>Experimentos para avaliação das tensões ôhmicas e de ativação</i>	51
5.2-	Metodologia para avaliação do desempenho integrado da EC (TIPI)	53
5.2.1-	<i>Reator de EC</i>	53
5.2.2-	<i>Metodologia de ensaios</i>	54
6-	RESULTADOS E DISCUSSÕES	57
6.1-	Resultados para a representação teórico-matemática	57
6.1.1-	<i>Concentrações de íons Al e OH e as tensões de concentração</i>	57
6.1.2-	<i>Comportamento da condutividade elétrica e a tensão baseada na lei de Ohm</i>	62
6.1.3-	<i>Ativação dos eletrodos e a tensão elétrica total</i>	72
6.2-	Resultados obtidos para o desempenho integrado da EC (TIPI)	82
6.2.1-	<i>Condutividade elétrica (dados brutos e modelos)</i>	83
6.2.1-	<i>Concentração de Zn (dados brutos e modelos)</i>	85
6.2.2-	<i>Parâmetros elétricos (dados brutos e modelo da tensão elétrica)</i>	87
6.2.3-	<i>Resultados finais de desempenho (RMI, CEE e TIPI)</i>	88
6.3-	Principais <i>insights</i> e avanços	91
7-	CONCLUSÃO	95
8-	REFERÊNCIAS	97
	APÊNDICE A	104
	APÊNDICE B.....	108
	APÊNDICE C	109

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Síntese de conhecimentos necessários ao projeto de um sistema de tratamento de efluentes por EC.	1
Figura 2. Esquema simplificado dos processos envolvidos na EC.	19
Figura 3. Relação $U - j$ em cenários hipotéticos de EC com diferentes níveis de condutividade elétrica $\kappa_1 < \kappa^* < \kappa_2$ onde κ_1 e κ_2 levam a FCC a operar nos modos TEC e CEC, respectivamente.	21
Figura 4. Fluxograma esquemático de dependência entre fenômenos envolvidos na EC..	27
Figura 5. Perfil de condutividade elétrica próximo a camada diferencial δx próximo ao ânodo.	40
Figura 6. Montagem e conexões elétricas do reator de EC: (A) caixa retangular de acrílico; (B) duas placas de alumínio; (C) nove pontos simetricamente distribuídos na placa anódica para coleta de amostras; (D) fonte de alimentação de corrente contínua; (E) meio aquoso com condutividade elétrica inicial conhecida.....	49
Figura 7. Aparato experimental: (A) um par de eletrodos de Al; (B) sondas para aferição de condutividade elétrica e temperatura; (C) reator tanque coluna em acrílico; (D) orifício vedado para amostragem; (E) medidor de condutividade elétrica; (F) Fonte elétrica de corrente contínua e (G) interface de aquisição de dados em tempo real.	54
Figura 8. Condições iniciais de densidade de corrente e condutividade elétrica para os 11 experimentos voltados a avaliação do desempenho integrado da EC.	55
Figura 9. Perfil de concentração total de Al.	58
Figura 10. Perfis espaciais de concentração de Al e suas aproximações para a interface do ânodo.	59
Figura 11. Perfis temporais de concentração de Al e modelos.....	59
Figura 12. Perfil de concentração de íons OH.....	60
Figura 13. Perfil de condutividade elétrica.....	61
Figura 14. Perfis das tensões de concentração simulados: ânodo, cátodo e total.....	62
Figura 15. Resposta das tensões elétricas totais obtidas em experimentos preliminares de EC realizados sob as mesmas condições, mas usando eletrodos de alumínio usados vs. não usados.	63
Figura 16. Resposta da tensão elétrica total a degraus de corrente elétrica obtidas em experimentos preliminares de EC.....	64
Figura 17. Dados de condutividade elétrica durante a EC em teste com valores de condutividade elétrica inicial de (a ₁) 100, (b ₁) 300, (c ₁) 700 e (d ₁) 1000 $\mu\text{S cm}^{-1}$ para três	

valores de densidade de corrente elétrica: 2 Am^{-2} (quadrado azul aberto), 5 Am^{-2} (círculo verde aberto) e 8 Am^{-2} (triângulo vermelho aberto), sendo incluídos seus ajustes (2 Am^{-2} - linha azul sólida; 5 Am^{-2} - linha verde tracejada; 8 Am^{-2} - linha vermelha pontilhada). Resultados de modelagem para o conjunto de tensões baseadas na lei de Ohm (2 Am^{-2} - linha azul sólida; 5 Am^{-2} - linha verde tracejada; 8 Am^{-2} - linha vermelha pontilhada) de acordo com os valores iniciais de condutividade elétrica inicial de (a_2) 100, (b_2) 300, (c_2) 700 e (d_2) $1000 \mu\text{S cm}^{-1}$ 65

Figura 18. Dados de remoção de Zn para um conjunto de testes de EC referentes aos valores iniciais de condutividade elétrica de (a_1) 100, (b_1) 300, (c_1) 700 e (d_1) $1000 \mu\text{S cm}^{-1}$ para três valores de densidade de corrente elétrica: 2 Am^{-2} (quadrado azul aberto), 5 Am^{-2} (círculo verde aberto) e 8 Am^{-2} (triângulo vermelho aberto), sendo incluídos seus ajustes (2 Am^{-2} - linha azul sólida; 5 Am^{-2} - linha verde tracejada; 8 Am^{-2} - linha vermelha pontilhada). Modelos resultantes para a concentração de Al (2 Am^{-2} - linha azul sólida; 5 Am^{-2} - linha verde tracejada; 8 Am^{-2} - linha vermelha pontilhada) de acordo com os valores iniciais de condutividade elétrica inicial de (a_2) 100, (b_2) 300, (c_2) 700 e (d_2) $1000 \mu\text{S cm}^{-1}$ 67

Figura 19. Sensibilidade da taxa de remoção de Zn no seio da solução ($\alpha 1, *$) estimada junto ao modelo de condutividade elétrica em relação a (a) condutividade elétrica inicial κi e (b) densidade de corrente elétrica j 69

Figura 20. Sensibilidade da condutividade máxima associada ao Al ($\kappa Al, max$) estimada junto ao modelo de condutividade elétrica em relação a: (a) condutividade elétrica inicial κi e (b) densidade de corrente elétrica j 70

Figura 21. Relação entre as taxas de entrada ($\beta 1, *$) e remoção ($\beta 2, *$) de Al no seio da solução estimadas junto ao modelo de condutividade elétrica..... 71

Figura 22. Dados de tensão elétrica total para testes de EC em relação aos valores de condutividade elétrica inicial de (a_1) $100 \mu\text{S cm}^{-1}$, (b_1) $300 \mu\text{S cm}^{-1}$, (c_1) $700 \mu\text{S cm}^{-1}$ e (d_1) $1000 \mu\text{S cm}^{-1}$ e conduzidos a uma densidade de corrente de 2 A m^{-2} (quadrado aberto azul), incluindo seus ajustes (linha sólida azul). Dados de tensão elétrica total para testes de EC em relação aos valores de condutividade elétrica inicial de (a_1) $100 \mu\text{S cm}^{-1}$, (b_1) $300 \mu\text{S cm}^{-1}$, (c_1) $700 \mu\text{S cm}^{-1}$ e (d_1) $1000 \mu\text{S cm}^{-1}$ e conduzidos a uma densidade de corrente de 5 A m^{-2} (círculo aberto verde), incluindo seus ajustes (linha tracejada verde). Dados de tensão elétrica total para testes de EC em relação aos valores de condutividade elétrica inicial de (a_1) $100 \mu\text{S cm}^{-1}$, (b_1) $300 \mu\text{S cm}^{-1}$, (c_1) $700 \mu\text{S cm}^{-1}$ e (d_1) $1000 \mu\text{S cm}^{-1}$ e conduzidos a uma densidade de corrente de 8 A m^{-2} (triângulo aberto vermelho), incluindo seus ajustes (linha pontilhada vermelha). 73

Figura 23. Representatividade das tensões parciais de equilíbrio, ôhmica e de ativação dos eletrodos sobre a tensão elétrica total para o cenário de $\kappa i \approx 100 \mu\text{S cm}^{-1}$ e $j = 8 \text{ A m}^{-2}$ 75

Figura 24. Sensibilidade da taxa de abatimento de Zn na interface do ânodo ($\alpha 1, 0$) estimada junto ao modelo de tensão elétrica total em relação a: (a) condutividade elétrica inicial κi e (b) densidade de corrente elétrica j 77

Figura 25. Confronto entre taxas de entrada e abatimento de íons na interface do ânodo e no seio da solução: (a) $\alpha 1, 0$ vs. $\alpha 1, *$ e (b) $\beta 1, 0$ vs. $\beta 1, *$ 78

Figura 26. Sensibilidade da constante de dessorção d ânodo (ra) estimada junto ao modelo de tensão elétrica total em relação a: (a) condutividade elétrica inicial κ_i e (b) densidade de corrente elétrica j 79

Figura 27. Sensibilidade da densidade de corrente inicial (j_0) estimada junto ao modelo de tensão elétrica total em relação à condutividade elétrica inicial e à densidade de corrente elétrica inicial. 80

Figura 28. Dados de pH para testes de EC em relação aos valores de condutividade elétrica inicial de (a₁) 100 $\mu\text{S cm}^{-1}$, (b₁) 300 $\mu\text{S cm}^{-1}$, (c₁) 700 $\mu\text{S cm}^{-1}$ e (d₁) 1000 $\mu\text{S cm}^{-1}$ e conduzidos a uma densidade de corrente de 2 A m^{-2} (quadrado aberto azul). Dados de pH para testes de EC em relação aos valores de condutividade elétrica inicial de (a₁) 100 $\mu\text{S cm}^{-1}$, (b₁) 300 $\mu\text{S cm}^{-1}$, (c₁) 700 $\mu\text{S cm}^{-1}$ e (d₁) 1000 $\mu\text{S cm}^{-1}$ e conduzidos a uma densidade de corrente de 5 A m^{-2} (círculo aberto verde). Dados de pH para testes de EC em relação aos valores de condutividade elétrica inicial de (a₁) 100 $\mu\text{S cm}^{-1}$, (b₁) 300 $\mu\text{S cm}^{-1}$, (c₁) 700 $\mu\text{S cm}^{-1}$ e (d₁) 1000 $\mu\text{S cm}^{-1}$ e conduzidos a uma densidade de corrente de 8 A m^{-2} (triângulo aberto vermelho). 81

Figura 29. Indicação dos modos operacionais verificados nos 11 experimentos de avaliação de desempenho integrado da EC. 82

Figura 30. Dados de condutividade elétrica durante a EC em testes para avaliação do desempenho integrado da EC: (a) ensaios #2 (quadrado preto sólido) e #5 (círculo cinza sólido) em modo CEC, com valores de condutividade elétrica inicial de (#2) 357 e (#5) 335 $\mu\text{S cm}^{-1}$ e valores de densidade de corrente elétrica de (#2) 7.14 e (#5) 4.76 5 A m^{-2} , sendo incluídos seus ajustes (#2) linha sólida e (#5) linha tracejada;(b) ensaios #1 (triângulo aberto) e #11 (losango aberto) em modo TEC, com valores de condutividade elétrica inicial de (#1) 260 e (#11) 363 $\mu\text{S cm}^{-1}$ e valores de tensão elétrica fixos de (#1) 36 e (#5) 36 V, sendo incluídos seus ajustes (#1) linha sólida e (#11) linha tracejada. 84

Figura 31. Dados de concentração de Zn durante a EC em testes para avaliação do desempenho integrado da EC: (a) ensaios #2 (quadrado preto sólido) e #5 (círculo cinza sólido) em modo CEC, com valores de concentração de Zn inicial de (#2) 3.06 e (#5) 2.29 mol m^{-3} e valores de densidade de corrente elétrica de (#2) 7.14 e (#5) 4.76 5 A m^{-2} , sendo incluídos seus ajustes (#2) linha sólida e (#5) linha tracejada;(b) ensaios #1 (triângulo aberto) e #11 (losango aberto) em modo TEC, com valores de concentração de Zn inicial de (#1) 1.53 e (#11) 2.34 $\mu\text{S cm}^{-1}$ e valores de tensão elétrica fixos de (#1) 36 e (#5) 36 V, sendo incluídos seus ajustes (#1) linha sólida e (#11) linha tracejada. 85

Figura 32. Dados de parâmetros elétricos durante a EC em testes para avaliação do desempenho integrado da EC: (a) tensão elétrica total registrada nos ensaios #2 (quadrado preto sólido) e #5 (círculo cinza sólido) em modo CEC, com valores de condutividade elétrica inicial de (#2) 357 e (#5) 335 $\mu\text{S cm}^{-1}$ e valores de densidade de corrente elétrica de (#2) 7.14 e (#5) 4.76 5 A m^{-2} , sendo incluídos seus ajustes (#2) linha sólida e (#5) linha tracejada;(b) densidade de corrente elétrica registrada nos ensaios #1 (triângulo aberto) e #11 (losango aberto) em modo TEC, com valores de condutividade elétrica inicial de (#1) 260 e (#11) 363 $\mu\text{S cm}^{-1}$ e valores de tensão elétrica fixos de (#1) 36 e (#5) 36 V. 87

Figura 33. Resultados obtidos com o processamento dos dados brutos de concentração de Zn, tensão elétrica e densidade de corrente. (a1) RMI para os ensaios #2 (quadrado azul) e #5 (círculo verde) em modo CEC, (b1) RMI para os ensaios #1 (triângulo laranja) e #11

(losango vermelho) em modo TEC, (a2) CEE para os ensaios #2 (quadrado azul) e #5 (círculo verde) em modo CEC, (b2) CEE para os ensaios #1 (triângulo laranja) e #11 (losango vermelho) em modo TEC, (a3) TIPI para os ensaios #2 (quadrado azul) e #5 (círculo verde) em modo CEC e (b3) TIPI para os ensaios #1 (triângulo laranja) e #11 (losango vermelho) em modo TEC. 89

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1.** Valores estimados dos parâmetros correspondentes à representação matemática do comportamento dependente do tempo da condutividade elétrica devido à concentração de Zn e Al. 68
- Tabela 2.** Valores estimados dos parâmetros correspondentes ao modelo teórico para o comportamento dependente do tempo da tensão elétrica total ($DAI3 + = 1.011 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ e $vdAl3 + = 1.85 \times 10^{-10} \text{ m s}^{-1}$). 74
- Tabela 3.** Valores de parâmetros ajustados correspondentes à representação matemática do comportamento dependente do tempo da condutividade elétrica para 4 ensaios de avaliação de desempenho integrado da EC. 84
- Tabela 4.** Valores de parâmetros ajustados correspondentes à representação matemática do comportamento dependente do tempo da concentração de Zn. 86
- Tabela 5.** Valores estimados dos parâmetros correspondentes ao modelo teórico para o comportamento dependente do tempo da tensão elétrica total para 2 ensaios de avaliação do desempenho integrado da EC. 88

LISTA DE ABREVIACÕES

CC	Coagulação Convencional
CEC	Corrente Elétrica Constante (CEC, <i>Constant Electric Current</i>)
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EC	Eletrocoagulação
FCA	Fonte de Corrente Alternada
FCC	Fonte de Corrente Contínua
ICP-OES	<i>Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrophotometer</i>
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
TEC	Tensão Elétrica Constante (CEV, <i>Constant Electric Voltage</i>)
TXRF	<i>Total Reflection X-ray Fluorescence</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

a_{eff}	área efetiva de sessão transversal entre o ânodo e o cátodo, m^2
$A_{act,a}$	constante da equação de Tafel na ativação do ânodo, V
$A_{act,c}$	constante da equação de Tafel na ativação do cátodo, V
A_{eq}	constante da equação de potencial de equilíbrio de Nernst, V
$B_{act,a}$	coeficiente da equação de Tafel na ativação do ânodo
$B_{act,c}$	coeficiente da equação de Tafel na ativação do cátodo
B_{eq}	coeficiente da equação de potencial de equilíbrio de Nernst, V
C_i	concentração da espécie iônica i, $mol\ m^{-3}$
d	distância líquida entre eletrodos, m
D_i	Difusividade da espécie iônica i, $m^2\ s^{-1}$
$EF_{0,a}$	campo elétrico na interface ânodo-meio para $t = 0$, $V\ m^{-1}$
$EF_{0,c}$	campo elétrico na interface cátodo-meio para $t = 0$, $V\ m^{-1}$
E_{tot}	energia elétrica total, Wh
F	constante de Faraday, $96\ 485\ C\ mol^{-1}$
i_0	corrente elétrica, A
j	densidade de corrente elétrica, $A\ m^{-2}$
j_{Ω}	densidade de corrente relacionada ao gradiente de potencial, $A\ m^{-2}$
j_c	densidade de corrente relacionada ao gradiente de concentração, $A\ m^{-2}$
J_i	densidade de fluxo da espécie iônica i, $mols\ m^{-2}\ s^{-1}$
k_h	constante de equilíbrio de hidrólise
p_{H_2}	pressão parcial de hidrogênio, Pa
P_{act}	potência elétrica demandada para ativação dos eletrodos, W
P_{eq}	potência elétrica no equilíbrio, W
P_{mt}	potência elétrica demandada para transferência de massa, W

r_a	constante de desorção do ânodo
r_c	constante de desorção do cátodo
R	constante de gás, $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
$\frac{RT}{F}$	constante termodinâmica elétrica a 293,15 K, 25,7 mV
T	temperatura absoluta, K
u_i	taxa de migração iônica das espécies iônicas i, $\text{m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$
U_{act}	tensão elétrica na ativação do eletrodo, V
U_{eq}	tensão elétrica em equilíbrio, V
U_{mt}	tensão elétrica na transferência de massa, V
U_{tot}	tensão elétrica total, V
z_i	número de cobrança de espécies iônicas i
ε_D	permissividade dielétrica, F m^{-1}
κ	condutividade elétrica, S m^{-1}
ρ	densidade de carga elétrica, C m^{-3}
v	vetor de velocidade convectiva do fluxo na direção da densidade da corrente, m s^{-1}
$\varphi(x)$	potencial elétrico na distância x, V
$\varphi_{\frac{\text{Al}^{3+}}{\text{Al}}}^0$	potenciais padrão de oxidação elétrica para Al, -1,66 V
$\varphi_{\frac{\text{H}^+}{\text{H}_2}}^0$	potenciais padrão de oxidação elétrica para H, -0,83 V
$v_d _i$	velocidade de deriva das espécies iônicas i, m s^{-1}
$\left. \frac{\delta U_{\Omega,a}(x,t)}{\delta x} \right _{x=0}$	campo elétrico dependente do tempo na interface ânodo-meio, V m^{-1}
$\left. \frac{\delta U_{\Omega,c}(x,t)}{\delta x} \right _{x=d}$	campo elétrico dependente do tempo na interface cátodo-meio, V m^{-1}

**ESTUDO DOS FENÔMENOS DE ATIVAÇÃO DE ELETRODOS, DIFUSÃO E
MIGRAÇÃO IÔNICA EM MEIO ELETROLÍTICO E SUA
REPRESENTAÇÃO MATEMÁTICA DA DEMANDA ENERGÉTICA NO
PROCESSO DE ELETROCOAGULAÇÃO: O PAPEL DA
CONDUTIVIDADE ELÉTRICA NA REMOÇÃO DE POLUENTES**

AUTOR: MAURÍCIO ROMANI

ORIENTADOR: PROF. DR. FERNANDO RODOLFO ESPINOZA-QUINÕES

COORIENTADOR: PROF. DR. CARLOS EDUARDO BORBA

Tese de Doutorado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual do Oeste do Paraná; Rua da Faculdade, 645; CEP 85.903-000 – Toledo – PR, Brasil, apresentada em 09 de abril de 2020.

RESUMO

Este trabalho teve por objetivo principal a proposta de estudar os fenômenos de ativação, difusão e migração iônica no intuito de modelar a demanda energética total no processo de eletrocoagulação (EC), bem como entender a importância da condutividade elétrica no controle e potencialização da remoção de poluentes. Um reator de eletrocoagulação, em batelada, composto de um par de eletrodos metálicos do mesmo material (alumínio) com área efetiva de 0,1 m² e volume útil de 1,29 L, foi construído e operado no modo de corrente elétrica contínua constante (modo CEC). Soluções eletrolíticas de ZnSO₄ foram utilizadas para avaliar os efeitos tanto da densidade de corrente elétrica e condutividade elétrica nos fenômenos de ativação, difusão e migração iônica. Conjuntos de experimentos de EC foram planejados e executados, sendo seus resultados confrontados com um modelo teórico proposto a partir da equação de Nernst-Planck. A condutividade elétrica inicial (faixa de 100 a 1000 μS cm⁻¹) e a densidade de corrente elétrica (faixa de 2 a 8 A m⁻²) foram as variáveis de controle em cada experimento. A concentração de Zn, o pH, a condutividade elétrica e a tensão elétrica total medida na fonte de alimentação foram as variáveis de resposta medidas durante os experimentos, sendo o comportamento destas variáveis devidamente correlacionados ao consumo energético de cada fenômeno que governa o processo (ativação, difusão e migração iônica). Todos os experimentos de EC mostraram um comportamento variável com o tempo para a condutividade elétrica, acompanhando a entrada de íons de Al pelo ânodo bem como queda na concentração de Zn devido aos processos de remoção de poluentes. O comportamento transiente inicial da tensão elétrica total durante os experimentos de EC foi bem ajustado pelo modelo matemático proposto para a ativação dos eletrodos. A energia de ativação dos eletrodos é governada por uma equação que lembra o processo de dessorção seguido de difusão, alterando parâmetros antes considerados estacionários pelas equações clássicas de Tafel, utilizadas comumente para descrever os potenciais de ativação. O gradiente de concentração iônica, por sua vez, apresentou efeitos muito menores sobre a tensão elétrica total quando comparados aos efeitos da ativação dos eletrodos e da migração iônica, sendo esta última governada pela Lei de Ohm. A condutividade elétrica demonstrou ter impacto direto sobre todos os fenômenos envolvidos na EC. Além disso, outro conjunto de experimentos foi executado com intuito de avaliar o desempenho integrado da EC em

termos de massa de poluente removida por unidade de energia consumida. Neste conjunto de experimentos, soluções eletrolíticas de ZnSO_4 continuaram sendo utilizadas, mas uma configuração distinta de reator batelada baseada em eletrodos de alumínio foi construída (30 x 2 x 7 cm). Condições iniciais de condutividade elétrica (230 a 435 $\mu\text{S cm}^{-1}$) e densidade de corrente (4,76 a 21,45 A m^{-2}) possibilitaram a comparação do desempenho em modo de corrente elétrica constante (modo CEC) e modo de tensão elétrica constante (modo TEC). A operação em modo CEC resultou em um maior desempenho integrado, com baixo consumo de energia, apesar das menores taxas de remoção de poluentes. O comportamento da condutividade elétrica no tempo e seu impacto sobre a tensão elétrica total reafirmou seu papel central no direcionamento do processo.

Palavras-chave: tensão elétrica de ativação; condutividade elétrica; dessorção-difusão; gradiente de potencial por transferência de massa; modelo matemático transiente.

**STUDY OF THE ELECTRODE ACTIVATION, ION DIFFUSION AND
MIGRATION PHENOMENA IN ELECTROLYTIC MEDIA AND THE
MATHEMATIC REPRESENTATION OF ENERGY DEMAND IN THE
ELECTROCOAGULATION PROCESS: THE ROLE OF ELECTRICAL
CONDUCTIVITY IN THE REMOVAL OF POLLUTANTS**

AUTHOR: MAURÍCIO ROMANI

SUPERVISOR: PROF. DR. FERNANDO RODOLFO ESPINOZA-QUINONES

COSUPERVISOR: PROF. DR. CARLOS EDUARDO BORBA

Doctoral Thesis, Chemical Engineering Graduate Program; Western Paraná State University; Rua da Faculdade, 645; CEP: 85903-000 - Toledo - PR, Brazil, presented on April, 9th 2020.

ABSTRACT

This work had as main objective the proposal to study the activation, diffusion and ion migration phenomena in order to model the total energy demand in the electrocoagulation process (EC), as well as to understand the importance of electrical conductivity in the control and enhancement of pollutant removal. A batch electrocoagulation reactor, composed of a pair of metallic electrodes of the same material (aluminum) with effective area of 0.1 m^2 and a useful volume of 1.29 L, was built and operated in constant direct current mode. ZnSO_4 electrolyte solutions were used to evaluate the effects of both electric current density and electrical conductivity on activation, diffusion and ion migration phenomena. Sets of EC experiments were planned and executed, and their results were compared with a theoretical model proposed based on the Nernst-Planck equation. Initial electrical conductivity (range 100 to $1000 \mu\text{Scm}^{-1}$) and electric current density (range 2 to 8 Am^{-2}) were the control variables in each experiment. Zn concentration, pH, electrical conductivity and total electric voltage measured by the power supply were the response variables measured during the experiments, and the behavior of these variables was properly correlated to the energy consumption of each phenomenon that governs the process (activation, diffusion and ion migration). All EC experiments showed a variable behavior over time for electrical conductivity, due to the input of Al ions through the anode as well as the drop in Zn concentration due to pollutant removal processes. The initial transient behavior of the total electric voltage during the EC experiments was well adjusted by the proposed mathematical model for electrode activation. The activation energy is governed by an equation that resembles the desorption process followed by diffusion, which changes parameters previously considered stationary by the classical Tafel equations, commonly used to describe activation potentials. The ionic concentration gradient, in turn, had much smaller effects on the total electric voltage when compared to the effects of electrode activation and ion migration, the latter being governed by Ohm's Law. Electrical conductivity has been shown to have a direct impact on all phenomena involved in EC. In addition, another set of experiments was carried out in order to evaluate the integrated performance of the EC in terms of the mass of pollutant removed per unit of energy consumed. In this set of experiments, ZnSO_4 electrolytic solutions continued to be used, but a distinct batch reactor configuration based on aluminum electrodes was built ($30 \times 2 \times 7 \text{ cm}$). Initial conditions of electrical conductivity (230 to $435 \mu\text{S cm}^{-1}$) and current density (4.76 to 21.45 A m^{-2}) made it possible to compare performances in constant electric

current mode (CEC mode) and constant electric voltage mode (CEV mode). The operation in CEC mode resulted in a higher integrated performance, with low energy consumption, despite the lower pollutants removal rates. The behavior of electrical conductivity over time and its impact on total electrical voltage reaffirmed its central role on driving the process.

Keywords: Activation voltage; electrical conductivity; desorption-diffusion; mass-transfer potential gradient; transient mathematical model

1- INTRODUÇÃO

Atualmente, muito esforço tem sido dedicado ao desenvolvimento de uma série de processos químicos ou físicos, como processos oxidativos avançados e de eletrocoagulação (EC), para o tratamento de poluentes em águas residuais, buscando condições para maximizar a remoção de contaminantes (AN *et al.*, 2017; CHIDAMBARA RAJ e QUEN, 2005; MARTINS e QUINTA-FERREIRA, 2011; MOUSSA *et al.*, 2017; OTURAN e AARON, 2014). Os dois principais desafios enfrentados por essas tecnologias no caminho para seu pleno estabelecimento tem sido: aumentar a capacidade de remoção de poluentes a baixos custos e aumentar a robustez de seus resultados, tornando-as competitivas frente à técnicas de tratamento convencionais já bastante utilizadas (HOLT *et al.*, 2002; CAÑIZARES *et al.*, 2009).

No caso específico da EC, para a transposição dos desafios apontados, é essencial entender como cada um dos fatores ligados ao projeto de um reator pode influenciar o resultado final desejado. O projeto de um reator de EC requer conhecimentos a respeito do volume e da natureza do efluente a ser tratado, da geometria e regime de serviço desejado para o reator, da geometria, arranjo, material e estado dos eletrodos, das especificidades operacionais da fonte elétrica e das qualidades desejadas para o meio líquido pós-tratamento (GARCIA-SEGURA *et al.*, 2017), como sintetizado pela Figura 1.



Figura 1. Síntese de conhecimentos necessários ao projeto de um sistema de tratamento de efluentes por EC.

Na busca por métodos que sirvam de embasamento para o dimensionamento deste tipo de sistema de tratamento, uma maioria absoluta de trabalhos de pesquisa tem se debruçado em avaliar os efeitos dos principais parâmetros que influenciam a eficiência da EC, geralmente elegendo o pH, a densidade de corrente e o tempo de duração do processo como parâmetros-chave (CARMONA *et al.*, 2006; ESPINOZA-QUIÑONES *et al.*, 2012; HEIDMANN & CALMANO, 2010; KOBAYA *et al.*, 2015; MANENTI *et al.*, 2014; MANSOORIAN *et al.*, 2014; MÓDENES *et al.*, 2012; PALÁCIO *et al.*, 2009; DE PAULI *et al.*, 2017a, 2017b).

À falta de uma teoria mais consistente e robusta que permita dar uma maior compreensão e entendimento científico do processo de eletrocoagulação e conseqüentemente sirvam de auxílio na estruturação de experimentos em diferentes cenários de tratamento e interpretação de seus resultados, muitas pesquisas foram propostas e realizadas com o intuito de incrementar e aprimorar a compreensão do processo, seus alcances e limitações em diferentes cenários experimentais com ênfase em destacar os principais parâmetros que direcionem as melhoras de desempenho, aplicando metodologias ou ferramentas estatísticas na construção alternativa do arcabouço teórico-experimental do processo. Embora haja um arcabouço empírico bem consolidado em diferentes questões de operação, aprimoramento da eficiência e gama de aplicações, ainda há a falta da consolidação do arcabouço teórico de modo a complementá-lo e tornar o processo de eletrocoagulação como uma técnica facilmente maleável, ajustável e aplicável na solução de problemas quanto ao tratamento de efluentes ou purificação de águas residuais.

Isto posto, com um domínio ainda incompleto desta tecnologia, um reator de EC construído com base na abordagem citada, mesmo quando utilizado para o tratamento do efluente para o qual foi desenhado, poderia ter seu rendimento comprometido caso houvessem alterações maiores nas características químicas ou físico-químicas do efluente (fato não incomum de ocorrer em diferentes tipos de atividades industriais). Para extrapolar tais resultados uma maior cautela seria necessária.

Tratando ainda dos conhecimentos prévios necessários para o projeto de um reator de EC, tão importante quanto avaliar individualmente cada núcleo de fatores, é preciso também considerar a interdependência apresentada entre eles, permitindo uma maior assertividade na obtenção de respostas para algumas perguntas-chave, como: quais especificações a fonte elétrica deve ter para que - dado o conhecimento dos demais fatores associados ao reator, eletrodos, e efluente - seja possível chegar ao resultado final

desejado? Abordagens com centro nas causas do processo se fazem necessárias para que esta e outras perguntas possam ser respondidas. Desta forma, partindo do cerne do problema, é de se esperar que representações teórico-matemáticas mais abrangentes e robustas possam ser obtidas, como sugerido por MOUSSA *et al.* (2017). Em tais representações, elementos e parâmetros-chave vinculados ao projeto de um reator de EC não podem ser negligenciados, dentre eles, as fontes de energia elétrica e os parâmetros que influenciam seu funcionamento.

Voltando à pergunta-chave utilizada como exemplo anteriormente, ainda restam lacunas a serem fechadas para um completo entendimento sobre como os parâmetros elétricos das fontes (corrente e tensão elétrica) agem e reagem quando aplicados ao acionamento deste tipo de sistema de tratamento. Neste sentido, como apontado pela revisão de GARCIA-SEGURA *et al.* (2017), é comum encontrar trabalhos na literatura que relataram a adição de eletrólitos de suporte para aumentar a condutividade elétrica e contornar o problema com limitações de capacidade da fonte elétrica. Entretanto, quase nenhuma atenção é dada aos critérios adotados para definição da massa de eletrólitos a ser adicionada, sendo esta informação bastante escassa e negligenciada, o que vem a indicar uma falta de domínio completo sobre o aspecto energético do processo de EC.

A condutividade elétrica, em particular, é um dos vários parâmetros utilizados na caracterização de efluentes e tem sido vinculada quase que exclusivamente ao consumo de energia elétrica na EC, devido sua associação direta aos parâmetros elétricos das fontes, através da lei de Ohm (TERRAZAS *et al.*, 2010). No entanto, durante o processo de EC, não é novidade que este parâmetro fique susceptível a variações, como já indicado por DUBRAWSKI *et al.* (2014). Neste trabalho, os autores relataram o aumento dos valores de condutividade elétrica no decorrer do processo, associando tal comportamento com o aumento da temperatura do meio pela utilização de altos níveis de densidade de corrente elétrica. Contudo, sabe-se que, variações de temperatura à parte, uma série de fenômenos físicos, como a ativação de eletrodos, a migração iônica, a convecção, a difusão e a coagulação ocorrem dentro de um reator de EC em operação (HOLT, 2002).

Desta forma, é de se esperar que ao menos alguns destes fenômenos venham a contribuir para modificar a quantidade de partículas portadoras de carga presentes no meio e, por consequência, a sua condutividade elétrica. Por um lado, a condutividade elétrica poderia aumentar devido ao aumento na quantidade de partículas carregadas provocado pela ativação dos eletrodos metálicos, que gradativamente sofrem mudança da fase sólida para a aquosa junto às interfaces com o meio. Por outro lado, tanto os portadores de carga

dissolvidos originalmente no ambiente aquoso quando novos portadores advindos dos eletrodos poderiam sofrer os efeitos do processo de coagulação, sendo adsorvidos junto ao material coloidal formado neste processo e removidos junto aos contaminantes, o que acarretaria em um efeito de diminuição da condutividade elétrica do meio. Assim, a condutividade elétrica não estaria mais somente ligada ao consumo energético do processo de EC, mas também influenciaria de forma direta seu resultado final em termos de remoção, figurando como um importante indicador do desempenho da EC.

A EC é um processo de tratamento de efluentes que poderia ser visto, à luz da teoria de sistemas de controle, como um outro processo qualquer. Desta forma, o desempenho da EC, por sua vez, poderia ser entendido como sendo a razão entre sua entrada e sua saída, onde a energia elétrica poderia ser atribuída como entrada enquanto o resultado do tratamento nos termos desejados (DQO, turbidez, concentração de contaminantes, dentre outros), como saída do processo. Dentro desta definição, em sistemas que fazem uso de corrente contínua, a energia elétrica consumida é dada pela integração do produto entre a corrente e a tensão elétrica no tempo, sendo a relação entre estas variáveis um aspecto central a ser considerado na estimativa do consumo energético da EC.

Contudo, no que diz respeito a relação entre corrente e tensão elétrica, poucos avanços em abordagens teóricas e representações matemáticas foram realizados nas últimas décadas (VIK *et al.*, 1984; SCOTT, 1995; CHEN *et al.*, 2002). No estado-da-arte, a energia elétrica total demandada pela EC é discretizada em partes, sendo cada uma delas relacionada a um fenômeno físico distinto e expressa em termos de tensões elétricas em um contexto de operação com corrente elétrica constante (CEC). Como contribuição mais recente referente ao tema em questão, o modelo estacionário semi-empírico proposto por CHEN *et al.* (2002) considera a tensão elétrica total na EC como sendo resultado de um potencial de equilíbrio somado a uma tensão devido a ativação de ambos os eletrodos, tensões relacionadas a difusão de íons, uma tensão de natureza ôhmica e uma última parcela de tensão que deveria ser considerada somente em caso de passivação dos eletrodos.

Embora aplicável à alta condutividade elétrica e em condição estacionária, o modelo proposto por CHEN *et al.* (2002) apresentou inconformidades em seu ajuste para cenários com baixos valores de condutividade elétrica, além de não explicar coerentemente a ativação dos eletrodos. Tais inconsistências foram atribuídas aos efeitos de passivação dos eletrodos, porém a estratégia adotada pelos autores para adaptação do modelo aos

dados experimentais valeu-se de uma função empírica sem sustentação teórica. Além disso, CHEN *et al.* (2002), em seu modelo, consideraram a condutividade elétrica como sendo homogênea. Assim, para cobrir as inconsistências deste modelo, faz-se necessário uma representação que possa refletir dados experimentais em uma maior gama de condições e configurações operacionais, tanto em regime estacionário quanto transiente.

Avanços na modelagem da tensão elétrica total para quaisquer condições operacionais poderiam ser direcionados por estudos que viessem a estabelecer os efeitos das possíveis variabilidades da condutividade elétrica com o tempo relacionados a cada um dos fenômenos físicos envolvidos (ativação, difusão e migração) durante o processo da EC, mantido controlado o fator temperatura, já reportado por DUBRAWSKI *et al.* (2014). Além disso, fenômenos físicos em condições não-estacionárias poderiam ser mais formalmente abordados no contexto do transporte de massa das espécies iônicas. Para a validação de uma representação físico-matemática mais coerente, medições precisas de parâmetros físicos que dependem do tempo e do espaço dentro de reator de EC devem ser realizadas.

Dado o contexto apresentado, neste trabalho, um modelo teórico representando a tensão elétrica total demandada pela EC foi proposto, sendo avaliado por um conjunto de experimentos. Um reator de EC batelada baseado em um par de eletrodos de alumínio (Al) foi operado em modo de CEC à temperatura controlada. Foi destacada a importância e a influência de cada um dos fenômenos físicos e parâmetros envolvidos no processo, sendo dada atenção especial ao comportamento da condutividade elétrica do meio. A abordagem teórica foi desenvolvida com base na equação de transferência de massa para espécies iônicas (Equação de Nernst-Planck), sendo propostas representações matemáticas para um conjunto de tensões específicas relacionadas aos fenômenos de ativação de eletrodos, alterações nos gradientes de concentração de espécies iônicas e migração iônica. Para uma avaliação consistente dos modelos, foram realizados conjuntos de ensaios usando soluções sintéticas de ZnSO₄ dissolvido em água milli-Q. Concentrações de metais, a condutividade elétrica, o pH e a tensão elétrica total foram medidos em vários intervalos de tempo durante o andamento do processo. Um segundo conjunto de experimentos foi conduzido para uma avaliação mais prática do processo, valendo-se de alguns dos modelos avaliados na primeira etapa do trabalho. Sobre os resultados obtidos nesta etapa, uma análise sobre o desempenho integrado do processo de EC em termos de massa de poluente removida por unidade de energia elétrica consumida foi realizada, sendo contrastados os resultados de

cenários de operação com Corrente Elétrica Constante (CEC) e Tensão Elétrica Constante (TEC).

1.1- Objetivos

O presente trabalho teve por objetivo geral realizar um estudo teórico-experimental sobre os fenômenos físicos que impactam a demanda energética do processo de EC e propor uma teoria-matemática que permita descrever como se dá a distribuição energética durante este processo, sendo avaliado como a condutividade elétrica atua no vínculo entre o consumo de energia elétrica e remoção de poluentes.

Para o alcance do objetivo geral, inicialmente, buscou-se dar sustentação teórica a proposta central do trabalho, realizar um apanhado teórico sobre os fenômenos que impactam a demanda energética do processo de EC e conduzir uma vasta revisão da literatura.

Fazendo uso da fundamentação teórica consolidada, esforços foram concentrados para representar matematicamente o comportamento das principais variáveis relacionadas ao consumo energético da EC (perfil de tensão elétrica total em modo CEC) e à cinética de remoção de poluentes. Nesta etapa, buscou-se por representar o comportamento da condutividade elétrica como vínculo principal entre as representações propostas para a tensão elétrica e para a cinética de remoção. O desenvolvimento de tais representações foi realizado de modo que mesmo os coeficientes que por ventura restassem a serem ajustados viessem a ter um sentido físico, tornando possível uma interpretação mais coerente e significativa de seus valores. Na sequência, uma série de testes de EC em modo CEC foi planejada e executada no intuito de validar experimentalmente os modelos teórico-matemáticos desenvolvidos, sendo este estudo particionado de modo a possibilitar a verificação dos efeitos de cada um dos fenômenos físicos envolvidos no processo separadamente: difusão, migração iônica e ativação dos eletrodos.

Além disso, outro conjunto de testes de EC foi conduzido visando contrastar o desempenho do processo de EC quando o reator é operado em modo de CEC ou modo de TEC, avaliando-se suas consequências práticas em termos de massa de poluente removida por unidade de energia elétrica demandada. Este conjunto de testes foi idealizado ainda com o propósito de permitir uma discussão sobre aspectos mais práticos relacionados a aplicação do processo, porém sustentada na fundamentação teórica e em *insights* obtidos com o desenvolvimento das representações matemáticas propostas na primeira etapa deste trabalho.

De forma resumida, a seção 2 traz a revisão da literatura recente sobre a técnica de EC e suas aplicações, bem como os principais trabalhos relacionados à sua modelagem

matemática. Logo após, a seção 3 apresenta a fundamentação teórica relacionada especificamente aos fenômenos que refletem no consumo energético do processo. A seção 4 apresenta o desenvolvimento dos modelos propostos para cada fenômeno baseando-se na fundamentação teórica descrita na seção 3, chegando ao desenvolvimento da representação teórico-matemática final para a tensão elétrica total aplicada a EC em condições de operação em CEC. Na mesma seção 4, um novo índice de desempenho integrado para avaliação prática da operação da EC foi proposto. Na seção 5, os materiais e métodos utilizados como meio para o alcance do objetivo do trabalho são expostos e detalhados. Tal seção é dividida em duas partes: metodologia de avaliação da proposta teórico-matemática e metodologia para avaliação do desempenho integrado da EC por meio do novo índice proposto neste trabalho. Em seguida, a seção 6 traz os resultados obtidos em ambas as partes do trabalho e discussões. Por fim, na seção 7, as principais conclusões são apresentadas.

2- REVISÃO DA LITERATURA

Na presente seção é apresentada uma revisão do estado-da-arte acerca do tema EC. Em uma primeira parte, os principais trabalhos de revisão publicados sobre o tema são abordados, sendo discutidas as conclusões e desafios apontados pelos autores e identificadas opiniões convergentes. Em um segundo momento, os métodos e resultados de trabalhos que levaram a avanços relevantes na descrição do processo são discutidos, suas principais contribuições são avaliadas e algumas questões em aberto são pontuadas.

2.1- Principais trabalhos de revisão sobre a EC

Muitos são os trabalhos que relatam investigações sobre a EC como técnica de tratamento de poluentes, sendo também numerosos os trabalhos de revisão sobre o assunto. Esta grande oferta de revisões se dá muito provavelmente devido à três fatores principais: o grande volume de trabalhos que avaliam o desempenho desta tecnologia junto à diferentes tipos de poluentes, a grande complexidade de eventos físicos e químicos que ocorre durante o processo e a enorme gama de aparatos e equipamentos que podem ser arranjados em diferentes geometrias e modos de operação.

Em uma revisão sobre o tema realizada recentemente por MOUSSA *et al.* (2017) são destacados os potenciais e desafios da eletrocoagulação no tratamento de água. Os autores chamam a atenção para a falta de pesquisas com foco no projeto dos reatores, processos de modelagem e aplicação industrial. Segundo eles, poucos autores propõem soluções para que o projeto dos reatores de eletrocoagulação seja feito em função das condições operativas, não centradas em uma abordagem voltada aos poluentes, mas sim voltada a uma abordagem centrada em resultados científicos consolidados. O trabalho também aponta escassez de foco na cinética do processo, bem como no desenvolvimento de modelos matemáticos mais precisos, afim de dar escalabilidade ao processo garantindo sua viabilidade econômica. Por fim, os autores sugerem e citam alguns poucos trabalhos onde há uma sinergia e integração entre a eletrocoagulação e novas tecnologias de tratamento de água como: foto-fenton (MÓDENES *et al.*, 2012), oxidação biológica (MANENTI *et al.*, 2014), adsorção (BAZRAFESHAN *et al.*, 2016), eletrodialise (DEGHLES; KURT, 2016), membranas (BANI-MELHEM; SMITH, 2012), dentre outros.

Outra vasta revisão feita recentemente por GARCIA-SEGURA *et al.* (2017) aborda os fundamentos da EC, tipos diferentes de reatores, aplicações emergentes e a associação a outras tecnologias. Os autores expõem em tabelas os principais dados operativos do processo quando aplicado a espécies não metálicas inorgânicas, metais pesados e orgânicas, além de segmentadas por setores atuais da indústria, como plantas de biodiesel, cervejarias e abatedouros. São apontadas necessidades de maiores estudos para o esclarecimento de condições operativas a serem aplicadas em escala industrial. Na análise realizada, a EC é apontada como uma alternativa economicamente competitiva frente a CC, especialmente em aplicações de menor porte. A técnica é apontada como sendo muito promissora quando combinada a outras técnicas de tratamento de poluentes. Os autores destacam também a necessidade de melhor compreender a natureza e composição da fase precipitada para direcionamento de destino final, além da grande importância em se melhor investigar a relação entre as variáveis da eletrólise na EC.

Em uma revisão mais específica, AN *et al.* (2017) discutem trabalhos e avanços do uso da EC na remoção de diferentes tipos de óleos, desde petróleo em efluentes de refinarias até águas residuárias oriundas de restaurantes. Os autores destacam que a EC é apontada em vários trabalhos como técnica particularmente eficiente na desestabilização de emulsões de óleos em água e na remoção deste tipo de poluente potencializada pela geração de bolhas de hidrogênio no cátodo. Assim como citado em outras revisões, este trabalho recomenda pesquisas mais aprofundadas com intuito de ampliar as aplicações da EC em larga escala. Para isto, os autores recomendam estudos que consolidem a base de fundamentos teóricos envolvidos no processo, através de abordagens mais generalizadas em relação a natureza dos meios alvo de tratamento, maximizando a eficiência de remoção de forma mais global. Dentre vários fatores que influenciam o processo, o trabalho indica a condutividade elétrica como sendo uma das mais relevantes, tendo em vista a informação que esta variável carrega sobre a condição do meio líquido a ser tratado e sua relação direta com a densidade de corrente a ser empregada.

Já o trabalho de KHANDEGAR & SAROHA (2013) traz uma revisão focando principalmente a aplicação da EC em efluentes com origem na indústria têxtil. Os autores apontam as vantagens da EC como sendo: a não necessidade de adição de produtos químicos, a remoção de determinadas espécies não removidas por CC, a menor produção de lodo e a facilidade de ativação do processo. Como desvantagens são levantadas a necessidade de troca periódica de eletrodos, a exigência de uma condutividade elétrica mínima do meio e, para compostos orgânicos, a possibilidade de formação de compostos

orgânicos clorados tóxicos. São indicados maiores estudos sobre a geometria dos eletrodos, a diminuição dos efeitos de passivação do cátodo durante a eletrólise e estudos em escala piloto.

Os autores KUOKKANEN *et al.* (2013) revisam trabalhos que aplicam a EC no tratamento de uma vasta gama de distintas origens de águas residuárias. Além disso, o trabalho faz um apanhado sobre as condições operacionais ótimas do processo, destacando como tempo de tratamento empregado entre 5 e 60 minutos (geralmente menor do que 30 minutos), pH próximo ao neutro e densidade de corrente entre 10 e 150 A m⁻². É citado que o custo energético varia bastante de acordo com o tipo de meio líquido tratado.

Outras revisões menos recentes, porém bastante mencionadas pelo estado-da-arte foram realizadas por: BUTLER *et al.* (2011), comparando a EC com outros métodos de tratamento em estudos publicados entre 2008 e 2010; EMAMJOMEH & SIVAKUMAR (2009), que fazem um apanhado de tipos diferentes de efluentes testados junto ao método da EC; HOLT *et al.* (2005), assinalando a EC como método ideal para o tratamento de efluentes para aplicações de menor escala e demandas espacialmente mais distribuídas; além de MOLLAH *et al.* (2004) e MOLLAH *et al.* (2001), os quais mencionam em suas revisões os principais processos químicos e físicos envolvidos na EC e a grande necessidade de melhor compreender estes processos a fim de que os estudos venham a sair do campo da otimização empírica.

2.2- Principais esforços de modelagem da EC

Observando a gama de aplicações citadas, para que seja possível melhor explorar o potencial da EC, é consenso na literatura que se faz necessário um maior entendimento sobre a complexidade de fenômenos que regem o processo, bem como o aprimoramento de modelos que tenham aplicação junto ao setor industrial. Dentro do tema “modelagem da EC”, alguns autores têm apresentado contribuições partindo de diferentes abordagens matemáticas.

Recentemente, uma revisão geral sobre modelos propostos para a EC foi realizada por HAKIZIMANA *et al.* (2017). Em seu trabalho, os autores destacam que, apesar da existência de numerosos estudos apontando as vantagens e desvantagens da EC frente a outros processos, a técnica ainda não é bem estabelecida para aplicação industrial devido à falta de modelos sistemáticos que permitam escalabilidade de reatores. Muito disso se deve

ao modo como cada variável do processo interage com as demais e o modo como cada uma impacta em seu desempenho final.

Um dos trabalhos precursores na modelagem da tensão elétrica total exigida na EC foi realizado por CHEN *et al.* (2002). Em sua proposta, os autores propõem um modelo empírico baseado em uma abordagem teórica onde a tensão total exigida deve ser igual à soma de quedas de tensão relacionadas a um potencial de equilíbrio, um potencial ôhmico, sobrepotenciais de ativação e de concentração no ânodo e no cátodo e, para eletrodos utilizados por períodos prolongados e já expostos a oxidação, um sobrepotencial de passivação. Para ajuste das constantes do modelo, um reator de EC de fluxo contínuo foi utilizado, sendo preenchido com solução de Na₂SO₄ em diferentes níveis de condutividade elétrica inicial e acionado por uma fonte de corrente contínua em modo de corrente constante de 10 a 140 A m⁻². Apesar de uma discussão teórica detalhada, o modelo resulta apenas na combinação dos efeitos do potencial ôhmico e dos sobrepotenciais de ativação dos eletrodos, exigindo a estimativa empírica das constantes de Tafel. Além disso, o ajuste do modelo é baixo em baixas condutividades elétricas e baixas densidades de corrente elétrica, não levando em consideração quaisquer variações de concentrações iônicas na extensão do reator.

No mesmo ano, HOLT *et al.* (2002) propuseram equações diferenciais de primeira ordem para descrever o comportamento de sedimentação e flotação de poluentes no processo de EC em um reator batelada. As taxas de reação foram calculadas considerando somente duas reações irreversíveis no processo: uma onde o poluente é removido por flotação e outra onde ele é removido por sedimentação. Apesar de simples, o modelo é verificado junto aos resultados experimentais, porém não são detalhados os mecanismos relacionados aos processos eletroquímicos envolvidos. Pouco depois, em uma análise mais aprofundada, HOLT *et al.* (2005) refinaram seu modelo de flotação incluindo termos de difusão Browniana e arrasto pelas bolhas de H₂ formadas no cátodo.

No trabalho de CARMONA *et al.* (2006), os autores propuseram um modelo para estimativa de remoção de suspensões oleosas via EC. A adsorção de matéria orgânica por agentes coagulantes foi modelada utilizando a equação de Langmuir, uma equação empírica do tipo Langmuir e a isoterma de Freundlich. Os dados experimentais tiveram seu melhor ajuste junto a equação empírica do tipo Langmuir. O modelo proposto levou em consideração a densidade de corrente e a concentração inicial de poluentes para estimar a eficiência do tratamento.

Com uma abordagem similar a utilizada por CARMONA *et al.* (2006), BALASUBRAMANIAN *et al.* (2009) avaliaram o uso de modelos cinéticos, aplicados previamente para representação de isothermas de adsorção, na descrição do processo de EC. Os autores realizaram experimentos utilizando a metodologia de superfície de resposta para estimar parâmetros otimizados. Supondo a concentração de alumínio constante no tempo, devido a densidade de corrente inalterada durante o processo, uma cinética de pseudo-primeira ordem foi proposta para modelar a concentração de adsorbato no sistema. Foram testados os ajustes dos modelos de duas isothermas, Langmuir e Freundlich, sendo a isoterma de Langmuir a que melhor aproximou os dados experimentais.

Dando atenção aos aspectos de distribuição de corrente e hidrodinâmica do processo de EC e sua importância para o projeto de reatores, nos trabalhos de VÁZQUEZ *et al.* (2012) e NAVA *et al.* (2014) foram propostos modelos tridimensionais que indicam detalhes de um reator de EC em fluxo contínuo tipo tanque aberto onde possa ocorrer o efeito de canal, com um perfil de velocidade predominante, possivelmente diminuindo sua eficiência. Foram comparados resultados de distribuição de corrente primária em casos com isolamento das pontas dos eletrodos e sem isolamento. Melhores resultados foram demonstrados em simulações sem isolamento nas pontas dos eletrodos.

Utilizando eletrodos de ferro, DUBRAWSKI *et al.* (2014) propuseram um modelo que relaciona a tensão elétrica total com a densidade de corrente empregada. Para o modelo teórico, o ânodo e o cátodo foram divididos verticalmente em segmentos equipotenciais em um reator de EC de fluxo ascendente e adiabático. Os balanços de potencial e energia foram resolvidos simultaneamente em cada segmento vertical, incluindo a contribuição das concentrações iônicas, temperatura e condutividade elétrica, fluxo catódico de hidrogênio e razão gás/líquido. Várias variáveis foram estudadas para determinar seu impacto na precisão do modelo: tipo e concentração de soluto, densidade de corrente, tempo de residência, intervalo entre eletrodos e condição da superfície dos eletrodos. Os resultados do modelo descreveram adequadamente o comportamento da tensão para eletrodos polidos quando utilizadas soluções de Na₂SO₄, contudo, problemas foram relatados nos ajustes dos dados aos modelos propostos para a condutividade elétrica e variação da temperatura, provavelmente devido a estratégia de amostragem adotada, sendo realizadas somente medições *ex situ* com coletas de amostras somente após a solução ter percorrido toda a extensão do reator. Apesar dos autores reclamarem para si a autoria do primeiro modelo da tensão elétrica na EC totalmente replicável para qualquer condições geométricas, soluto e material utilizado como eletrodo, não foram consideradas

as influências do balanço de massa junto ao balanço de carga, sendo que a condutividade elétrica foi modelada apenas em função da temperatura, não havendo referência da possível influência da entrada de novos íons a partir da ativação dos eletrodos.

Em uma análise sobre a hidrodinâmica e a taxa de utilização dos íons Al^{3+} gerados a partir dos eletrodos, LU *et al.* (2015) discutiram a transferência de massa dos produtos da eletrólise e hidrólise resultantes do processo de EC em um reator de fluxo contínuo. Os autores propuseram a utilização da razão molar de íons de metal pesado dissolvidos por alumínio consumido no eletrodo como parâmetro para dimensionamento do reator. Segundo eles, esta razão tem uma relação diretamente proporcional com a eficiência da remoção para o parâmetro pH inicial e inversamente proporcional aos parâmetros densidade de corrente e tempo de residência. A mesma representaria a quantidade de íons metálicos absorvidos pelo alumínio.

Dando sequência ao estudo, LU *et al.* (2017) propuseram um modelo que permite estimar a distribuição das espécies iônicas Al^{3+} e OH^- oriundas dos eletrodos de alumínio e de quatro hidróxidos formados por elas em um reator tubular de fluxo contínuo ascendente, formado por apenas dois eletrodos paralelos. O modelo de duas dimensões foi implementado utilizando o software COMSOL Multiphysics® e foram testadas variações na densidade de corrente e tempo de retenção. Como resultado principal, foram indicadas três estágios predominantes em três regiões no sentido do canal do reator: a entrada, onde predomina a formação e migração de íons; o meio, onde predomina a formação de hidróxidos; e o fim do canal, onde predomina a adsorção dos poluentes e os flocos formados no processo ficam retidos. O modelo foi validado experimentalmente através de curvas de densidade de corrente em relação a concentração de alumínio solúvel e insolúvel no sentido do fluxo da solução de entrada.

O avanço na modelagem proposto no trabalho de LU *et al.* (2017) foi de grande relevância, porém não são levados em consideração os mecanismos e a velocidade de formação dos íons Al^{3+} e OH^- a partir dos eletrodos. É de suma importância para a proposição de um modelo escalável a nível industrial que seja investigada a relação destes mecanismos de formação dos íons com os parâmetros elétricos envolvidos no processo, como: densidade de corrente, potencial dos eletrodos e condutividade elétrica do meio. Além disso, os mecanismos e a velocidade da remoção de espécies poluentes também não são incluídos no modelo e os resultados de concentração de agentes coagulantes são expressos em função do comprimento dos eletrodos, ou seja, do tamanho do reator, tendo em vista que se trata de um reator tubular em fluxo contínuo ascendente.

Um estudo sobre a eletro-dissolução de eletrodos de alumínio durante o processo de EC foi recentemente realizado por GRAÇA *et al.* (2019). Este estudo envolveu a determinação experimental das concentrações de alumínio total e dissolvido durante a operação de um reator em batelada. A concentração total de alumínio foi ajustada com a equação de Faraday, porém foi registrado um comportamento supra-faradaico. Os autores propuseram um modelo matemático para a dissolução eletroquímica do ânodo, a eletrólise da água, a hidrólise do Al dissolvido e a reação de dissociação da água. Os resultados simulados mostraram uma boa previsão da evolução da concentração de alumínio dissolvido e do pH durante a operação do processo de eletrocoagulação. Um modelo também foi ajustado aos dados de remoção de arsênico da água. Os resultados deste trabalho em conjunto com os resultados obtidos por LU *et al.* (2017) são bastante promissores por apontarem avanços no entendimento dos mecanismos de formação de agentes coagulantes, ponto crítico associado a qualquer esforço que seja almejado no sentido de melhorar o desempenho integrado do processo de EC.

Em aplicações industriais, geralmente é demandado o tratamento de grandes volumes líquidos, sendo projetados reatores de EC em formato de tanques abertos, onde são mergulhados os arranjos de eletrodos e o fluxo de entrada e saída é, em geral, lento e controlado externamente (KABDAŞLI *et al.*, 2012). Assim, devido a lenta vazão deste tipo de reator, para um projeto a nível industrial, estudos e modelos desenvolvidos sobre reatores em batelada ainda são de grande relevância, observada a dinâmica complexa do processo.

Além das questões construtivas dos reatores, a baixa robustez e aplicabilidade restrita à tipos de efluentes específicos ainda figuram como os principais problemas enfrentados no desenvolvimento de modelos para a EC. Como partículas dispersas não participam das reações eletroquímicas ocorridas durante a EC, é esperado que o comportamento eletroquímico de uma solução aquosa tenha resultados similares ao do processo aplicado em águas residuárias reais. Porém, uma grande dificuldade é encontrada no processo de modelagem matemática de técnicas de tratamento de efluentes: a natureza dos resíduos líquidos gerados pelas mais variadas atividades industriais contém inúmeras combinações possíveis de complexos orgânicos e inorgânicos em sua composição. Desta maneira, a proposição de um único modelo matemático que estime a remoção de uma gama maior de espécies contaminantes é uma tarefa bastante desafiadora.

Não menos relevantes, pesquisadores brasileiros também têm desenvolvido trabalhos com grande contribuição para o avanço da tecnologia da EC. Em sua grande

maioria, estes trabalhos visam o aprimoramento do processo investigando sua aplicação junto ao tratamento de efluentes de diferentes origens: abatedouros e frigoríficos (BORBA *et al.*, 2010; DE PAULI *et al.*, 2012; MÓDENES *et al.*, 2017; ORSSATTO *et al.*, 2017, 2018), resíduos urbanos e lixiviado de aterros (DE PAULI *et al.*, 2017), indústria têxtil e corantes (ESPINOZA-QUIÑONES *et al.*, 2009; MÓDENES *et al.*, 2012, MANENTI *et al.*, 2014) e indústria galvânica (ESPINOZA-QUIÑONES *et al.*, 2012).

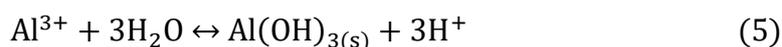
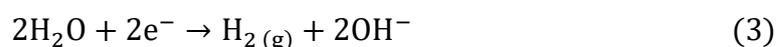
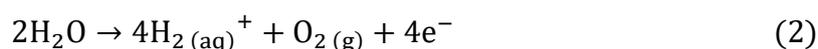
Neste mesmo sentido, visando agregar uma contribuição relevante para a tecnologia de EC, o presente trabalho vem propor avanços junto a representação teórico-matemática deste processo, mais especificamente associada à sua demanda energética. Para este fim, a próxima seção apresenta um apanhado do arcabouço teórico encontrado na literatura referente ao tema do consumo energético da EC e fenômenos relacionados. Além disso, detalhes da operação prática de fontes elétricas reguladas quando aplicadas a EC são discutidos. A fundamentação teórica exposta na próxima seção foi utilizada como base para o desenvolvimento dos modelos teórico-matemáticos propostos neste trabalho.

3- FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

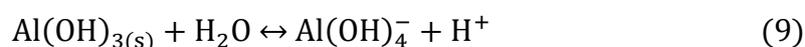
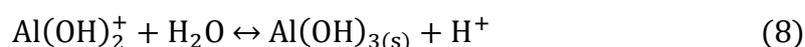
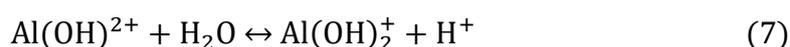
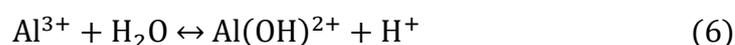
3.1- Descrição geral da EC

A aplicação da técnica de EC consiste basicamente em mergulhar dois ou mais eletrodos metálicos em um meio aquoso com intuito de provocar a remoção de poluentes deste meio através de um processo de coagulação desencadeado e mantido pela passagem de uma corrente elétrica. De forma mais prática, com a aplicação de uma diferença de potencial elétrico (tensão elétrica) entre os eletrodos, a passagem de corrente elétrica através do meio aquoso que preenche o espaço entre os eletrodos é forçada. O movimento ordenado dos elétrons em si não interfere diretamente no resultado desejado (a purificação do meio aquoso), ficando este papel reservado a alguns dos subprodutos sintetizados em reações químicas que são disparadas pela circulação de corrente elétrica e pela ação do campo elétrico no meio (QI *et al.*, 2017). Estes subprodutos, apresentam propriedades químicas e elétricas que propiciam a formação e o crescimento de cadeias de matéria coloidal com maior ou menor capacidade de adsorção de poluentes dissolvidos no meio, dependendo do material utilizado como eletrodo. Em aplicações industriais, eletrodos de ferro, aço inoxidável e alumínio (Al) tendo sido os materiais mais comumente utilizados, tendo em vista a maior viabilidade econômica identificada pela relação entre os resultados obtidos com a matéria coloidal formada durante a EC e os custos envolvendo sua aquisição e reposição (MOUSSA *et al.*, 2017).

No início do processo de EC, reações de oxidação e redução ocorrem nas interfaces do ânodo e do cátodo, respectivamente. Tais reações encontram-se representadas na forma das Eqs. 1 a 3 para o caso específico quando utilizados eletrodos de Al. Os produtos destas reações elevam a concentração de espécies iônicas na interface dos eletrodos. Enquanto no ânodo, a passagem de corrente elétrica provoca a liberação de íons Al^{3+} para o seio da célula eletrolítica (Eq. 1) ao mesmo tempo em que oxigênio gasoso é liberado (Eq. 2), no cátodo, moléculas de água sofrem eletrólise, sendo liberado hidrogênio gasoso com a rápida redução de íons H^+ (Eq. 3). A água ainda sofre dissociação no seio da célula devido a presença do campo elétrico (Eq. 4). Todos os eventos evoluindo de forma simultânea e contínua culminam na formação de complexos hidróxidos no seio das células de EC, como exemplificado pela Eq. 5 (CHEN, 2004).



A reação descrita pela Eq. 5 resume vários mecanismos reacionais cujas espécies-produto formadas dependem principalmente do pH do meio (KOBYA *et al.*, 2006). As Eqs. 6 a 9 apresentam alguns dos mecanismos que resultam em hidróxidos monoméricos (CAÑIZARES *et al.*, 2009).



Além destes compostos monoméricos, tem sido relatada a polimerização de espécies monoméricas de alumínio como $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{+4}$, $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{+3}$, $\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{+4}$, $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{+4}$, $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{+7}$ e $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{+5}$. Apesar disso, o composto apontado como principal responsável pela formação de flocos e agregados é o $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$, sendo formado por mecanismos complexos a partir de cátions monoméricos e poliméricos solúveis (GARCIA-SEGURA *et al.*, 2017).

Cadeias de material coloidal à base de hidróxido são formadas *in situ* e são prolongadas com o tempo devido a desestabilização/neutralização das forças repulsivas. Com isto, as partículas em suspensão aumentam em área superficial e densidade, facilitando sua separação da água e possibilitando a remoção de espécies contaminantes nelas adsorvidas ou por elas arrastadas (MOUSSA *et al.*, 2017). Concomitantemente, a retirada de espécies iônicas do meio aquoso pode vir a afetar sua condutividade elétrica. A Figura 2 descreve de forma concisa os principais processos envolvidos na EC.

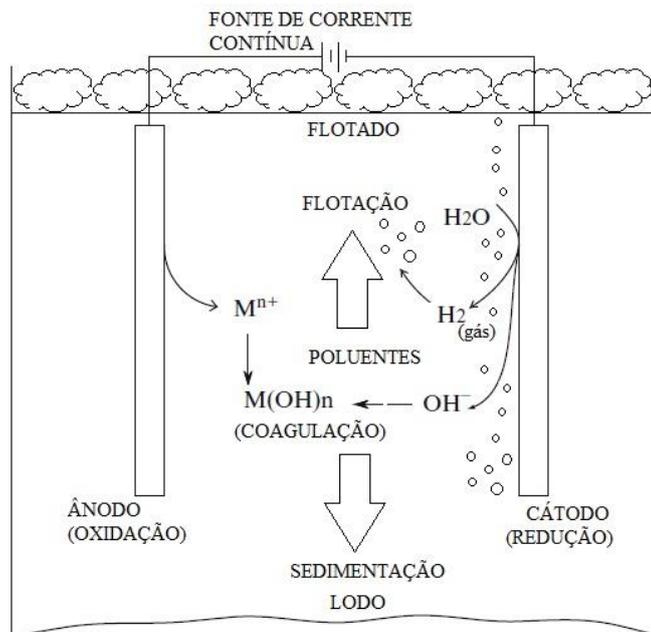


Figura 2. Esquema simplificado dos processos envolvidos na EC.
 Fonte: MOLLAH *et al.* (2004).

Embora o desempenho da remoção de poluentes por EC esteja geralmente associado à quantidade e qualidade dos flocos de hidróxido formados (GRAÇA *et al.*, 2019), o custo da remoção de poluentes, em termos de sua finalidade prática, deve ser avaliado considerando os principais insumos requeridos pelo processo de EC, dentre os quais estão inclusos os eletrodos metálicos e, principalmente, a energia elétrica necessária para suprir o sustento de um desempenho otimizado do processo ao longo do tempo. Nesse contexto, uma das questões fundamentais que envolvem a EC é a minimização de seu consumo de energia elétrica aliada a manutenção de condições operacionais controladas. Esta questão está ligada intimamente com o funcionamento da fonte elétrica a ser utilizada para fornecimento de energia ao processo.

3.2- Fontes de energia elétrica na EC

Em geral, dois tipos de fontes de energia elétrica são utilizadas em processos de EC: fontes de corrente contínua (FCC) e fontes de corrente alternada (FCA) (VASUDEVAN, 2012). No primeiro tipo, e mais comum, não há a inversão automática de polaridade caso esta não seja feita de forma manual e, desta forma, o sentido da corrente elétrica é mantido durante todo o processo, bem como o papel de cada eletrodo como ânodo ou cátodo. Utilizando uma FCC, o operador tem a capacidade de configurar os

níveis limítrofes de tensão e corrente elétrica. Já em FCA, a polaridade é invertida continuamente em ciclos periódicos e o operador pode intervir também junto a frequência elétrica. Em ambas as situações, não é possível fixar níveis de tensão e corrente elétrica concomitantemente para uma operação em potência elétrica fixa, sendo possível a operação somente em um dos dois modos operacionais: corrente elétrica constante (CEC) ou tensão elétrica constante (TEC). Isto se dá pois, quando um dos parâmetros é fixado, o outro excursiona, ajustando-se à potência demandada pela carga. Ou seja, a operação em determinado modo não é selecionável exclusivamente por imposição do usuário. As condições da carga ligada à fonte em conjunto com os níveis limítrofes ajustados pelo usuário são ambos responsáveis pelo direcionamento de qual dos parâmetros resultará ser fixado: corrente ou tensão elétrica de saída.

Na EC, a condutividade elétrica do meio exerce um papel fundamental na definição do modo operacional que será impresso à fonte, junto com outros aspectos do reator como geometria, arranjo, material e estado da superfície dos eletrodos e a interação resultante do contato entre os eletrodos e meio nas interfaces.

No modo de TEC, a tensão elétrica total (U) fornecida por uma FCC é mantida fixa. Neste modo de operação, a corrente elétrica (i) fica livre, podendo variar no tempo. Neste cenário, as variações de intensidade de corrente elétrica ocorrem de modo a balancear as variações das propriedades elétricas que se manifestam no reator durante a EC, tanto no seio do meio aquoso quanto nas interfaces dos eletrodos, com a finalidade de manter fixa a tensão elétrica. Isto ocorre mais comumente em cenários onde o meio em tratamento apresenta uma baixa condutividade elétrica. Nestes cenários, maiores valores de tensão elétrica são exigidos, podendo chegar a valores que excedam o limite configurado pelo usuário ou o limite de tensão máxima da FCC, levando a uma operação fixada neste teto.

Por outro lado, cenários com uma condutividade elétrica mais alta favorecem a operação com menor tensão elétrica. Tais cenários direcionam o processo para uma operação em modo de CEC, onde a FCC consegue atuar mantendo a densidade da corrente elétrica fixa enquanto a tensão elétrica varia de acordo com as alterações das propriedades elétricas intrínsecas a todo o sistema que compõe o reator de EC.

Para um entendimento simplificado sobre como ocorre o direcionamento da FCC a operar em determinado modo operacional na EC, podemos assumir que apenas a lei de Ohm rege o processo. Desta forma, a relação entre a tensão elétrica ôhmica (U_{Ω}) e a densidade de corrente elétrica (j) dar-se-ia somente através da Eq. 10, onde d é a distância entre os eletrodos e κ é a condutividade elétrica do meio aquoso. Assumindo esta condição,

o conjunto de propriedades elétricas que define o modo de operação a ser direcionado fica restrito apenas à condutividade elétrica, tendo em vista que d está relacionado somente a geometria do reator.

$$U_{\Omega} = \frac{d}{\kappa} j \quad (10)$$

Neste cenário, é de se esperar que haja uma condutividade elétrica limítrofe (κ^*) relacionada ao modo operacional da FCC. Havendo a condutividade elétrica do meio variado de forma a transpor tal valor de condutividade limítrofe, uma comutação automática ocorre, e a FCC passa de um modo de operação para outro. Ou seja, possíveis alterações na condutividade elétrica durante o processo poderiam levar inclusive à comutação entre modos operacionais. Nos cenários hipotéticos exemplificados na Figura 3, com uma condutividade elétrica inicial mais baixa (reta κ_1), a FCC trabalharia inicialmente em modo de TEC, onde uma tensão fixa ($U_{\text{fix.}}$) seria definida e a densidade de corrente seria variável ($j_{\text{var.}}$), respondendo à alterações da condutividade (ângulo de inclinação da reta equivalente a $1/\kappa_1$). Neste cenário, para que o modo de operação comute de TEC para CEC, a condutividade elétrica deveria aumentar (diminuindo o ângulo $1/\kappa_1$). De forma análoga, com uma condutividade inicialmente alta (reta κ_2), a FCC operaria em modo de CEC com uma densidade de corrente fixa ($j_{\text{fix.}}$) e uma tensão elétrica variável ($U_{\text{var.}}$) de acordo com as alterações da condutividade elétrica. Neste caso, a alteração do modo CEC para TEC ocorreria com uma diminuição da condutividade elétrica do meio (aumentando o ângulo $1/\kappa_2$).

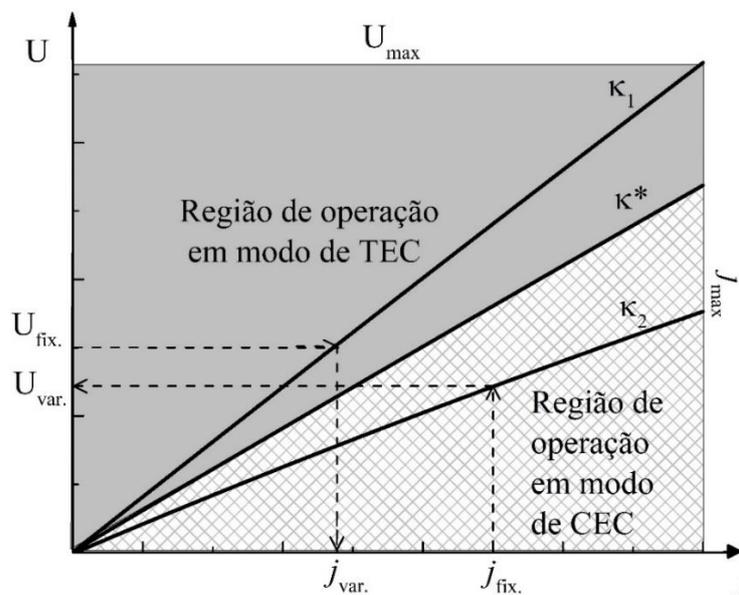


Figura 3. Relação $U - j$ em cenários hipotéticos de EC com diferentes níveis de condutividade elétrica $\kappa_1 < \kappa^* < \kappa_2$ onde κ_1 e κ_2 levam a FCC a operar nos modos TEC e CEC, respectivamente.

Ressalta-se que as relações hipotéticas da Figura 3 levam apenas a lei de Ohm como base. Contudo, resultados relatados na literatura indicam que uma parte de toda a energia elétrica é consumida para liberar íons metálicos do ânodo, como por exemplo a liberação de Al^{3+} quando utilizados eletrodos de alumínio. Além disso, outra parte da energia é direcionada para liberar elétrons para realizar a hidrólise de moléculas de água próximas ao cátodo. Ainda, uma terceira parcela da energia total deve ser exigida para a transferência de massa de espécies iônicas, por exemplo, Al^{3+} e OH^- , por todo meio (LU *et al.*, 2017; MECHELHOFF *et al.*, 2013). Desta forma, a lei de Ohm apresenta-se como uma formulação relacionada apenas ao efeito de migração iônica no processo de EC. Assim, para que um modelo possa ser capaz de estimar de forma confiável o consumo energético deste processo é necessário que sejam conhecidos e equacionados os demais fenômenos a ele relacionados.

3.3- Fatores que influenciam no consumo energético da EC

Para entender melhor quais são os fatores que impactam a potência elétrica demandada por um reator de EC, desde o acionamento da fonte elétrica até seu objetivo final (a remoção de poluentes), é importante considerar quais são os fenômenos que ocorrem em uma célula de EC quando submetida à ação de uma fonte externa. Propostas dos principais trabalhos que abordaram o assunto, em geral, seguiram este caminho e particionaram o consumo energético total da EC em diversas frações (VIK *et al.*, 1984; SCOTT, 1995; CHEN *et al.*, 2002; VÁZQUEZ *et al.*; 2012; DUBRAWSKI *et al.*; 2014), cada qual relacionada a um diferente fenômeno com possível influência direta ou indireta sobre os níveis de corrente ou tensão elétrica da FCC. Dentre tais propostas há um consenso sobre três fenômenos principais: o potencial de eletrodo (ou potencial de equilíbrio), a energia de ativação dos eletrodos e o transporte de massa das espécies iônicas no interior da célula.

3.3.1- Potencial de equilíbrio

Quando um eletrodo metálico é mergulhado em meio aquoso contendo íons dissolvidos, reações de oxidação e redução iniciam junto a superfície interfacial. A ocorrência destas reações é acompanhada pela transferência de espécies carregadas pela

interface, pela adsorção de íons na interface e também pela orientação de moléculas polares. Estes efeitos levam ao aparecimento de um potencial elétrico próximo a interface, cujo valor atinge um determinado nível de equilíbrio. A este potencial elétrico pode ser dada a denominação de potencial de redução ou potencial de oxidação, dependendo do sentido adotado para o campo elétrico em relação às reações. É comum o uso da nomenclatura “potencial de redução”, convencionando-se valores positivos de tensão para indicar a redução e negativos para indicar oxidação. A equação de Nernst (Eq. 11) é comumente utilizada para se calcular o potencial de redução (φ_{red}) das reações de cada meia-célula, ou seja, na interface de cada eletrodo no caso de um sistema contendo dois eletrodos mergulhados no meio aquoso.

$$\varphi_{\text{red}} = \varphi_{\text{red}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln Q \quad (11)$$

Nesta equação, φ_{red}^0 é o potencial de redução padrão da meia-célula, R é a constante universal dos gases, T é a temperatura, F é a constante de Faraday, z é o número de elétrons transferidos na meia-reação e Q é o quociente da meia-reação dado pela razão entre a atividade química das espécies reduzidas pelas oxidadas.

Em uma célula eletroquímica, a tensão de equilíbrio (U_{eq}) da célula inteira é dada pela diferença entre os potenciais de redução de cada uma das meias-células. Quando uma fonte externa fornece energia para uma célula eletroquímica, um sentido predominante é dado para as reações de oxidação e redução. Além disso, os potenciais de redução padrão relacionados a outras reações que ocorrem nas interfaces do ânodo e do cátodo devem ser considerados na estimativa da tensão de equilíbrio do sistema. O valor de Q é alterado com a ativação da fonte, porém tais alterações pouco refletem sobre o potencial de redução da célula, tendo em vista que a constante termodinâmica elétrica (RT/F) apresenta valor aproximado de 25,7 mV à 25 °C, sendo assim atenuados os efeitos de tais alterações sobre a tensão elétrica total do processo.

Além da tensão de equilíbrio, outros dois fenômenos podem impactar sobre o consumo energético de uma célula de EC: a ativação dos eletrodos e a transferência de massa.

3.3.2- Energia de ativação

Para prever o desempenho de qualquer reator, toda cinética de reação deve ser quantificada. No caso de um reator de EC, a taxa de formação de coagulantes é determinada pelas cinéticas relevantes dos eletrodos. As reações dos eletrodos são heterogêneas e acontecem na interface entre eletrodo e solução. Um gradiente de potencial elétrico e um gradiente de concentração ocorrem entre a superfície do eletrodo e o seio da solução. Assim, as espécies químicas a serem reduzidas ou oxidadas devem se difundir (transferência de massa) do seio da solução para a superfície do eletrodo antes que a transferência de elétrons possa ocorrer na superfície. Consequentemente, as reações eletroquímicas ficam então limitadas ou pela transferência de carga ou pela transferência de massa (HOLT, 2002).

A transferência de carga é comumente descrita pela equação de Butler-Volmer (Eq. 12), que relaciona a densidade de corrente elétrica (j) ao sobrepotencial do eletrodo (η), sendo este a grandeza elétrica relacionada ao fornecimento de "força motriz" para as reações eletroquímicas (HOLT, 2002). O sobrepotencial é uma medida do grau de polarização, ou seja, o desvio do valor de equilíbrio de um eletrodo (U_{eq}^0) (Eq. 13). A equação de Butler-Volmer descreve a cinética somente dos processos de transferência de carga, onde os efeitos de difusão podem ser negligenciados.

$$j = j_0 \left\{ e^{\left(\frac{\alpha_a z F \eta}{RT}\right)} - e^{\left(\frac{-\alpha_c z F \eta}{RT}\right)} \right\} \quad (12)$$

$$\eta = U_{eq} - U_{eq}^0 \quad (13)$$

Nestas equações, j é a densidade de corrente elétrica, j_0 é a densidade de corrente quando U_{eq} é igual a U_{eq}^0 , conhecida também como densidade de corrente de troca, e α_a e α_c são os coeficientes de transferência de carga anódico e catódico, respectivamente. Para sistemas que exigem altos níveis de sobrepotencial, como é o caso da EC, o segundo termo da equação relacionado a reação catódica é aproximadamente zero e a equação de Butler-Volmer pode então ser suprimida e rearranjada na forma conhecida como equação de Tafel (Eq. 14), ficando o sobrepotencial redefinido como sobrepotencial de ativação (η_{act}).

$$\eta_{act} = \beta \ln \left(\frac{j}{j_0} \right) \quad (14)$$

Na equação de Tafel, os parâmetros β e j_0 são determinados experimentalmente, por meio de um potenciostato que varia o potencial elétrico aplicado, enquanto a densidade de corrente resultante é medida. Tal parâmetro resume os impactos do quociente de concentração das espécies iônicas e do coeficiente de transferência de carga α_a , bem como várias outras constantes relacionadas às reações eletroquímicas. Para potenciais elétricos

baixos, o gradiente de concentração e o gradiente de potencial elétrico concorrem pela condição de gargalo da taxa de reação global. Conforme o potencial elétrico é incrementado, a taxa de difusão da superfície do eletrodo para o seio da fase líquida atinge um limite, então o sistema é dito estar polarizado por difusão.

Tendo sido exposta a teoria relacionada aos fenômenos que ocorrem junto às interfaces dos eletrodos, restam para descrição os fenômenos que regem o comportamento das espécies iônicas no seio de uma célula de EC.

3.3.3- Transferência de massa

A tensão baseada nos fenômenos de transferência de massa pode ser descrita por meio da equação de Nernst-Planck (LU *et al.*, 2017), a qual descreve a transferência de massa de espécies iônicas através do meio. De acordo com a equação de Nernst-Planck, fenômenos de difusão, migração iônica e convecção estão envolvidos na transferência de espécies iônicas. Eles são representados em termos da densidade do fluxo (\vec{J}) de cada espécie iônica i (Eqs. 15 e 16).

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_i + \frac{\partial C_i}{\partial t} = 0 \quad (15)$$

$$\vec{J}_i = -D_i \vec{\nabla} C_i - u_i C_i \vec{\nabla} \varphi + C_i \vec{v} \quad (16)$$

Nesta formulação, C representa a concentração, D a difusividade, u a mobilidade iônica, φ o potencial do campo elétrico e v a velocidade do fluido. A mobilidade iônica por sua vez é definida como sendo a velocidade dos íons por unidade de campo elétrico, sendo relacionada a difusividade através da equação de Nernst-Einstein (Eq. 17) (LU *et al.*, 2017).

$$u_i = D_i \frac{z_i F}{RT} \quad (17)$$

Considerando uma célula de EC em batelada sem agitação ou até mesmo reatores com escoamento laminar paralelo aos eletrodos, a velocidade macroscópica do fluido de um eletrodo ao outro pode ser assumida nula ($\vec{v} = 0$). Dentro de tais condições, no processo de transferência de massa sob efeito de um campo elétrico, espécies iônicas ficariam sujeitas aos efeitos dominantes de difusão e de eletro-migração, conforme determinado pela Eq. 18.

$$\vec{j}_i = -D_i \vec{\nabla} C_i - u_i C_i \vec{\nabla} \varphi \quad (18)$$

Em um contexto de movimentação de espécies iônicas, espera-se que o número N destas espécies crie uma densidade total de corrente elétrica que possa ser definida em termos da densidade do fluxo e da sua quantidade de carga. A Eq. 19 expressa tal relação, sendo resultante da aplicação da lei de Faraday junto a equação de Nernst-Planck.

$$\vec{j} = \sum_{i=1}^N F z_i [-D_i \vec{\nabla} C_i - u_i C_i \vec{\nabla} \varphi] \quad (19)$$

O primeiro termo da Eq. 19 é impactado pelas mudanças na concentração das espécies iônicas que ocorrem nas proximidades das superfícies do eletrodo como resultado de sua ativação. O crescimento do gradiente de concentração das espécies eletroativas nas interfaces dos eletrodos resulta no aparecimento de sobrepotenciais de concentração, também nomeados como sobrepotenciais de difusão. Desta forma, se as constantes das taxas das reações eletroquímicas forem muito menores do que o coeficiente de transferência de massa, o sobrepotencial de difusão será desprezível. Por outro lado, se as reações forem suficientemente rápidas, ocorre um incremento das concentrações de espécies oxidadas junto da interface, levando ao aumento do sobrepotencial de concentração. Tanto o sobrepotencial de concentração quanto o sobrepotencial de ativação aumentam à medida que a corrente elétrica aumenta. Entretanto, os efeitos dessas variações precisam ser investigados para tipos específicos de espécies físicas e químicas em solução aquosa.

Já o segundo termo da Eq. 19 descreve em isolado como ocorre a interação entre os portadores de carga presentes no meio e o gradiente de campo elétrico. Esta relação é mais comumente conhecida como Lei de Ohm, podendo ser reescrita na forma da Eq. 20.

$$\vec{j} = -\kappa \vec{\nabla} \varphi \quad (20)$$

Onde,

$$\kappa = F \sum_{i=1}^N |z_i| u_i C_i \quad (21)$$

A Eq. 21 descreve a condutividade elétrica da solução (κ) respeitando o critério da eletroneutralidade do balanço de carga (Eq. 22).

$$\sum_{i=1}^N z_i C_i = 0 \quad (22)$$

Em materiais sólidos condutores, esta formulação pode ser aplicada em isolado para relacionar a tensão e a densidade de corrente elétrica, sendo mantida uma ótima confiabilidade de resultados tendo em vista dois fatores: os efeitos difusivos são ínfimos e a condutividade elétrica é fixa, sendo atrelada unicamente ao aspecto organizacional da estrutura metálica que cria uma nuvem de elétrons e lacunas que pode ser mover de um átomo a outro pela camada de condução. Este, porém, não é o caso da EC, na qual a difusão pode ter um papel direto e indireto sobre a tensão elétrica total, bem como a condutividade elétrica, sendo esperada sua modificação durante o processo.

3.4- Perspectiva geral dos fenômenos

Os fenômenos que influenciam no consumo de energia em uma célula de EC descritos anteriormente não ocorrem de uma forma estritamente sequencial (um fenômeno ocorrendo após o outro) ou estritamente paralela (um fenômeno ocorrendo ao mesmo tempo de outro). A interação entre os fenômenos de ativação e de transporte de massa ocorre parte sequencialmente (como é o caso da difusão iônica, que só terá início com a ativação dos eletrodos) e parte paralelamente (como é o caso da migração iônica, que ocorre simultaneamente à ativação dos eletrodos). A Figura 4 apresenta um fluxograma que resume grande parte destas interações e suas consequências sobre o comportamento de cada fenômeno no tempo.

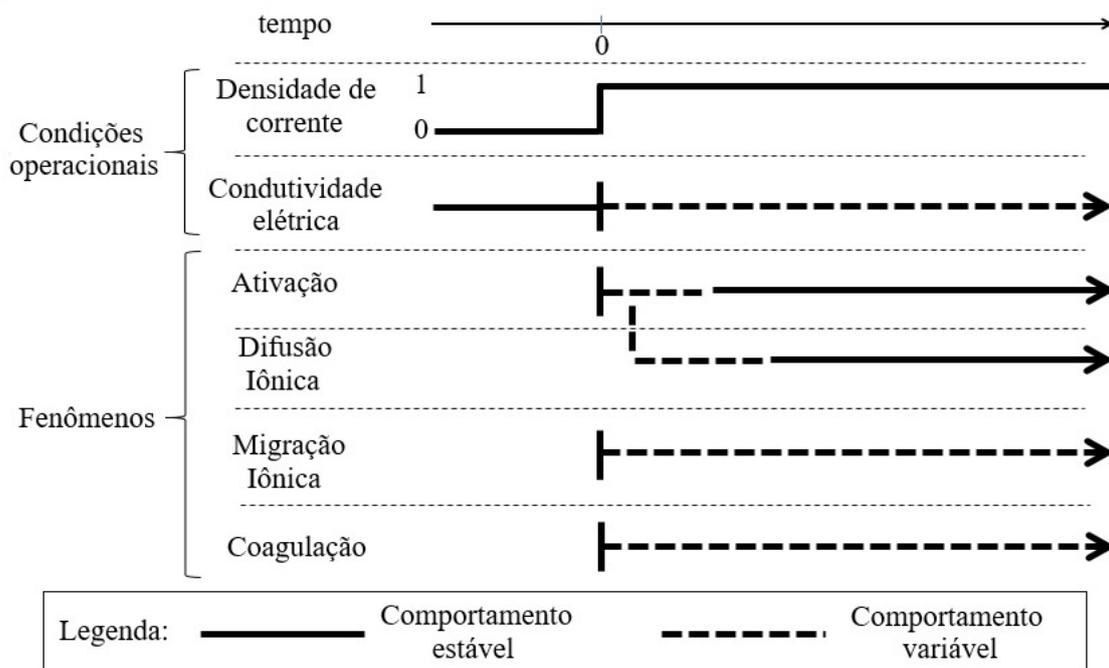


Figura 4. Fluxograma esquemático de dependência entre fenômenos envolvidos na EC.

Todos os eventos envolvidos apresentam uma alta interdependência entre si. Se tomarmos como exemplo um meio com baixa condutividade inicial e for desejado sustentar fixo determinado fluxo de espécies iônicas (modo CEC), um alto gradiente de potencial elétrico será requisitado e, por consequência, a tensão elétrica total exigida da FCC. Neste cenário, esperasse que, com a elevação da tensão elétrica total, a ativação dos eletrodos seja intensificada. Porém, ao observarmos a equação de Tafel (Eq. 14) nesta perspectiva, se a densidade de corrente elétrica ainda estiver sendo mantida fixa e o potencial de ativação vier a aumentar, alterações nos parâmetros assumidos como constantes (β e j_0) deveriam então ser consideradas.

A hipótese levantada, caso válida, implicaria em uma dependência temporal, mesmo que indireta, da energia de ativação em relação à condutividade elétrica do meio, tecendo mais um ponto de sutil interdependência entre os fenômenos que se desenvolvem durante a EC.

Para se alcançar uma formulação teórico-matemática que contemple esta hipótese, faz-se necessária uma abordagem ampla, com início em uma descrição abrangente do consumo energético do processo e fechamento no estabelecimento de uma representação que considere a continuidade espaço-temporal entre os fenômenos, tanto em regime estacionário como não-estacionário, e em concordância com o que é observado experimentalmente.

A próxima seção apresenta o desenvolvimento da representação teórico-matemática para a tensão elétrica total no processo de EC, seguindo o direcionamento dado junto a presente seção.

4- REPRESENTAÇÃO TEÓRICO-MATEMÁTICA

Com suporte na fundamentação teórica exposta na seção anterior, a presente seção apresenta o desenvolvimento da proposta de representação teórico-matemática para o consumo energético da EC dependente do tempo quando considerada uma célula eletroquímica baseada em eletrodos de Al no tratamento de uma solução sintética simples de natureza inorgânica contendo íons livres, composta de $ZnSO_4$ dissolvido em água milli-Q.

4.1- Consumo de energia elétrica (CEE) na EC

Considerando que a energia elétrica fornecida por uma FCC é utilizada para diferentes finalidades relacionadas a determinados fenômenos físicos envolvidos no processo de EC, então, um reator de EC poderia ser visto como um dispositivo contendo diferentes componentes elétricos os quais demandam diferentes níveis de energia, sendo cada um deles ligado a um fenômeno elétrico intrínseco. Cada fenômeno pode afetar o consumo elétrico total do processo de uma forma diferente, tornando complexa a formulação de uma estimativa confiável.

A partir dos fenômenos detalhados anteriormente é possível propor que o consumo de energia elétrica total (CEE_{tot}) transferida para um reator de EC pode ser descrita pela Eq. 23.

$$CEE_{tot} = \int [P_{eq} + P_{act} + P_{mt}] dt \quad (23)$$

O primeiro fenômeno físico está relacionado a energia de contato elétrico entre os eletrodos e o meio aquoso em condições de equilíbrio ($\int P_{eq} dt$), criando uma corrente elétrica com efeito nulo que resulta em uma tensão elétrica que surge mesmo quando não há nenhum circuito externo fechado ou estando a fonte externa desligada. O segundo fenômeno diz respeito a energia de ativação de espécies iônicas ($\int P_{act} dt$), como por exemplo Al^{3+} no ânodo e elétrons no cátodo, necessárias para dissociá-los da própria estrutura metálica e torná-los livres no meio para início das reações eletroquímicas. Finalmente, o terceiro fenômeno está associado a energia de transporte de massa ($\int P_{mt} dt$) relacionada aos processos de difusão, migração elétrica e convecção de qualquer espécie iônica através do seio do meio em tratamento. Em um processo de EC de longa duração,

uma parte da energia elétrica relacionada a passivação também pode ser incluída como uma parte recíproca da ativação do ânodo.

Em relação a um reator operando no modo CEC ($i_0 = ja_{\text{eff}}$), j é a densidade de corrente elétrica que pode ser vista como o resultado da ação de várias diferenças de potenciais em um circuito elétrico em série, conforme proposto por CHEN *et al.* (2002). Nestes moldes, a tensão elétrica total (U_{tot}) exigida pode ser representada de forma concisa pelo somatório das tensões elétricas exigidas para suportar todos os referidos fenômenos. Assim, a energia elétrica total pode ser escrita como a integração no tempo da soma de potências elétricas parciais normalizadas à corrente elétrica e expressas pela Eq. 24.

$$\frac{E_{\text{tot}}}{ja_{\text{eff}}} = \int U_{\text{tot}} dt = \int [U_{\text{eq}} + U_{\text{act}} + U_{\text{mt}}] dt \quad (24)$$

Nesta equação, U_{eq} descreve a fração de tensão relacionada a energia de equilíbrio, U_{act} é a fração de tensão relacionada a energia de ativação dos eletrodos e U_{mt} é a fração de tensão relacionada à energia gasta com os processos de transferência de massa na célula de EC. Embora cada termo que faça parte da energia elétrica total seja necessário para descrever toda a demanda elétrica do processo da EC, pode-se esperar que a energia elétrica parcial de cada um deles tenha ações comparativamente muito diferentes tanto na escala de tempo como em escala de energia.

4.1.1- Tensão de equilíbrio (U_{eq})

Em relação ao primeiro fenômeno elétrico no processo de EC, a tensão elétrica encontrada no equilíbrio, geralmente relacionada à tensão que surge pelo contato entre os eletrodos e o meio aquoso, é comumente representada com base na equação de Nernst apresentada na Eq. 25.

$$U_{\text{eq}} = \left[\varphi^{\circ}_{\frac{\text{Al}^{3+}}{\text{Al}}} - \varphi^{\circ}_{\frac{\text{H}^+}{\text{H}_2}} \right] + \frac{RT}{3F} \ln \frac{(p_{\text{H}_2})^{\frac{3}{2}}}{k_h} \quad (25)$$

Em condições de temperatura controlada, pode-se esperar que pelo menos alguns volts apareçam na tensão elétrica total como seu primeiro termo energético, dado pela diferença entre os potenciais de redução padrão do ânodo e do cátodo (DUBRAWSKI *et*

al., 2014). No segundo termo da equação, p_{H_2} representa a pressão parcial do hidrogênio e k_h é a constante de equilíbrio de hidrólise.

Na interface de um ânodo de alumínio (Al), ocorre um potencial de redução devido sua dissolução de -1,676 V a 25 °C ($\varphi_{Al^{3+}/Al}^0$). Quando um reator de EC é baseado em eletrodos de Al, comumente considerasse que o potencial da célula é dado somente pela diferença entre o potencial de redução do ânodo (-1,676 V) e o potencial de redução do cátodo, devido a redução dos íons H^+ ($\varphi_{H^+/H_2}^0 = 0$ V). Porém, quando a fonte é ligada, a passagem da corrente causa a eletrólise da água junto a interface do cátodo, sendo assim necessário considerar também o potencial de redução da água junto ao cátodo (-0,828 V). Além disso, uma reação de oxidação se inicia no ânodo de forma complementar a meia-célula criada pela eletrólise da água no cátodo, onde os produtos são o oxigênio gasoso e elétrons (Eq. 2). O potencial de redução padrão desta reação (-1,229 V) deve então ser somado ao potencial do Al e diminuído do potencial referente a eletrólise da água, resultando um potencial aproximado de -2,5 V para tal célula de EC a 25 °C. Assim, a Eq. 25 pode ser reescrita para um reator de EC com eletrodos de Al na forma da Eq. 26.

$$U_{eq} = \frac{P_{eq}}{i_0} = (\varphi_{red,a}^0 - \varphi_{red,c}^0) + \frac{RT}{3F} \ln \frac{(p_{H_2})^{\frac{3}{2}}}{k_h} \sim (\varphi_{red,a}^0 - \varphi_{red,c}^0) \sim -2,5 \text{ V} \quad (26)$$

Nesta equação, $\varphi_{red,a}^0$ é o potencial de redução padrão do ânodo, $\varphi_{red,c}^0$ é o potencial de redução padrão do cátodo e a tensão de equilíbrio pode considerada constante durante todo o processo tendo em vista a baixa influência do segundo termo da equação de Nernst.

4.1.2- Tensão pela transferência de massa (U_{mt})

Pela relação entre a lei de Faraday e equação de Nernst-Planck (Eq. 19), a densidade total de corrente elétrica deve ser propiciada pela ação de todas as espécies iônicas “i” presentes na célula eletrolítica. Em um reator de EC, as espécies iônicas serão os eletrólitos dissolvidos originalmente no meio somados aos íons provenientes da ativação dos eletrodos. Em geral, efluentes reais contam com diferentes tipos de eletrólitos em concentrações maiores ou menores, refletindo em sua condutividade elétrica. Uma

representação coerente baseada nesta fundamentação teórica deve ser capaz de agregar a contribuição de todas as espécies iônicas ativas do meio.

Desta forma, para representar a dinâmica da EC frente a uma maior gama de cenários e efluentes, é razoável adotar uma estratégia em que um eletrólito contendo uma “espécie-indicadora” é escolhido para ser adicionado ao meio aquoso. Se seu comportamento durante a EC for conhecido e detalhado em estudos previamente realizados, tal “espécie-indicadora” poderia ser utilizada a fim de auxiliar na estimativa de desempenho e/ou consumo energético do processo.

Além disso, com o estudo do comportamento de uma única espécie iônica dissolvida em água milli-Q seria possível tornar mais simples e eficaz a análise de resultados, direcionando para um maior entendimento e uma descrição mais detalhada dos processos de transferência de massa que ocorrem durante este processo.

Neste sentido, neste trabalho optou-se por adotar o $ZnSO_4$ como único eletrólito presente em meio aquoso sujeito a EC. Assim, as representações teórico-matemáticas adotadas na sequência do corpo desta tese encontram-se todas indicadas considerando um reator de EC baseado em eletrodos de Al no tratamento de soluções eletrolíticas simples de $ZnSO_4$ dissolvido em água Milli-Q em diferentes concentrações. Apesar disso, todas as abordagens podem ser replicadas para cenários com eletrodos baseados em outros metais e soluções compostas por outras espécies iônicas inorgânicas.

A escolha do $ZnSO_4$ deu-se com base em vários trabalhos que relataram que a remoção de Zn através da EC tem se mostrado bastante eficiente (AL AJI *et al.*, 2012; ESPINOZA-QUIÑONES *et al.* 2012; MANSOORIAN *et al.*, 2014). O Zinco (Zn) é um metal pesado com padrão de lançamento de efluente fixado pela legislação brasileira vigente de 5 mg L^{-1} (retorno a água doce, classe 3) (CONAMA, 2005, 2011). Este elemento químico aparece em efluentes oriundos de várias atividades, como: fluídos de corte de metais, indústria têxtil, indústria de couro, galvanoplastia, indústria de baterias e de reuso de baterias, dentre outras. Entretanto, outros tantos tipos de efluentes industriais não apresentam quantidades significativas de Zn em sua composição característica, como por exemplo, grande parte dos efluentes industriais de natureza predominantemente orgânica. Deste modo, a aplicação de um modelo que mantenha seu foco na remoção de Zn sendo utilizado como “espécie-indicadora” seria de grande utilidade e relevância, apesar de que outros elementos também poderiam ser aplicados para este fim, como por exemplo o Cromo.

Ao adotar tais condições, Zn^{2+} e SO_4^- podem ser considerados como os únicos íons presentes no meio aquoso original. Com o início do processo, íons Al^{3+} sofrem transferência para o seio da célula a partir do ânodo enquanto íons OH^- são produzidos no cátodo a partir da eletrólise da água que ocorre em sua interface (Eqs. 1 e 2).

Para analisar a contribuição de cada fenômeno de transferência de massa para cada espécie iônica i , a densidade total de corrente elétrica pode ser estudada adequadamente se dividida em duas partes (Eq. 27), onde todos os componentes da densidade total de corrente elétrica ligados ao gradiente de concentração de espécies iônicas poderiam ser reunidos para definir uma densidade total de corrente elétrica baseada na concentração (\vec{J}_c), enquanto os outros relacionados ao gradiente de potencial elétrico poderiam ser unidos para definir uma densidade total de corrente elétrica baseada na lei de Ohm (\vec{J}_Ω).

$$\vec{J} = \vec{J}_c + \vec{J}_\Omega = \sum_{i=1}^N \vec{J}_{c,i} + \sum_{i=1}^N \vec{J}_{\Omega,i} \quad Def: \begin{cases} \vec{J}_{c,i} = -Fz_i D_i \vec{\nabla} C_i \\ \vec{J}_{\Omega,i} = -Fz_i u_i C_i \vec{\nabla} \varphi \end{cases} \quad (27)$$

De todas as espécies iônicas que aparecem próximas ao ânodo, um transporte líquido não-nulo e um corrente líquida não-nula ocorrem através da interface devido ao gradiente de concentração que surge referente aos íons Al^{3+} , H^+ e OH^- . Contudo, o transporte líquido e a corrente líquida relacionados a H^+ e OH^- são comparativamente inferiores à contribuição do íon Al^{3+} para a densidade total de corrente, conforme reportado por CHEN *et al.* (2002). Por esse motivo, uma densidade de corrente efetiva relacionada ao gradiente de concentração de Al^{3+} no ânodo ($\vec{J}_{c,Al^{3+}}$) e OH^- no cátodo (\vec{J}_{c,OH^-}) pode ser definida (como demonstrado pela Eq. 28), considerando o efeito dos íons H^+ na densidade de corrente sendo desprezível devido sua redução na produção de $H_{2(g)}$.

$$\vec{J}_c = \vec{J}_{c,Al^{3+}} + \vec{J}_{c,OH^-} \quad Def: \begin{cases} \vec{J}_{c,Al^{3+}} = -3FD_{Al^{3+}} \vec{\nabla} C_{Al^{3+}} \\ \vec{J}_{c,OH^-} = -FD_{OH^-} \vec{\nabla} C_{OH^-} \end{cases} \quad (28)$$

Além disso, os íons Zn^{2+} estão inicialmente distribuídos uniformemente pelo seio da solução, resultando em um gradiente de concentração aproximadamente nulo. Estes, juntamente com os íons Al^{3+} liberados pelo ânodo, podem definir a densidade de corrente impulsionada pelo gradiente de potencial elétrico (Eq. 29).

$$\vec{J}_\Omega = \vec{J}_{Al^{3+}} + \vec{J}_{Zn^{2+}} \quad Def: \begin{cases} \vec{J}_{Al^{3+}} = -3Fu_{Al^{3+}} C_{Al^{3+}}(t) \vec{\nabla} \varphi \\ \vec{J}_{Zn^{2+}} = -2Fu_{Zn^{2+}} C_{Zn^{2+}}(t) \vec{\nabla} \varphi \end{cases} \quad (29)$$

De forma equivalente a apresentada na Eq. 21, a Eq. 28 pode ser escrita de forma concisa nos moldes da lei de Ohm (Eq. 30).

$$\vec{j}_\Omega = -\kappa(t) \vec{\nabla}\varphi \quad (30)$$

Em termos da lei de Ohm, o vetor densidade de corrente elétrica, por definição, indica sempre o sentido convencional da corrente elétrica, ou seja, o sentido do fluxo de cargas positivas. Deste modo, o fluxo de cargas negativas é equivalente no sentido oposto e, portanto, não deve ser somado ao equacionamento, medida que resultaria em uma densidade de corrente nula. Ainda no contexto da lei de Ohm, a constante proporcional entre a densidade da corrente e o gradiente de potencial é geralmente definida como a condutividade elétrica total (κ), podendo ser expressa de forma detalhada para o cenário definido conforme dado na Eq. 31.

$$\kappa(t) = 3F u_{\text{Al}^{3+}} C_{\text{Al}^{3+}}(t) + 2F u_{\text{Zn}^{2+}} C_{\text{Zn}^{2+}}(t) \quad (31)$$

Ao se iniciar o processo de EC ($t = 0$), se houver uma concentração inicial nula de Al^{3+} no meio, a condutividade elétrica inicial (κ_i) deve ser atribuída somente a presença dos íons Zn^{2+} e, por consequência, a densidade da corrente elétrica inicial também (\vec{j}_0), como indicado na Eq. 32.

$$\vec{j}_0 = \vec{j}_{\text{Zn}^{2+}} = -\kappa(0) \vec{\nabla}\varphi \quad \text{Def: } \kappa_i = \kappa(0) = 2F u_{\text{Zn}^{2+}} C_{\text{Zn}^{2+}}(0) \quad (32)$$

Ademais, é adequado notar que a densidade da corrente relacionada com o gradiente de concentração é menor do que a relacionada com o gradiente de potencial elétrico. Isso pode ser explicado pelas menores taxa de difusão das espécies iônicas dadas pelo gradiente de concentração quando comparadas as respostas elétricas rápidas esperadas a partir do efeito do gradiente de potencial elétrico. Por esse motivo, é possível assumir que a densidade total de corrente pode ser aproximada pela densidade de corrente baseada na lei de Ohm, conforme proposto na Eq. 33.

$$\vec{j} = \vec{j}_c + \vec{j}_\Omega \cong \vec{j}_\Omega \quad (33)$$

Em um contexto energético, para que seja possível realizar uma comparação entre tensão devido ao gradiente de concentração e tensão de natureza ôhmica, a densidade total da corrente elétrica foi adequadamente normalizada pela condutividade elétrica no seio da célula (κ_*) e sua integral de linha calculada entre o ânodo e o cátodo; isto é, foi calculado o trabalho realizado devido à força efetiva para realizar a transferência de massa por difusão e migração elétrica entre os eletrodos, conforme indicado pela Eq. 34.

$$U_{mt} = \overbrace{\int \left[\frac{\vec{J}_c}{\kappa_*(t)} \right] \cdot d\vec{r}}^{U_c} + \overbrace{\int \left[\frac{\vec{J}_\Omega}{\kappa_*(t)} \right] \cdot d\vec{r}}^{U_\Omega} \quad (34)$$

Ao calcular a integral da linha para a densidade de corrente proveniente do gradiente de potencial elétrico, a tensão ôhmica (U_Ω) pode ser resumida na forma de lei de Ohm, conforme indicado pela Eq. 35.

$$\delta U_\Omega = \frac{|\vec{J}_\Omega|}{\kappa_*(t)} \delta x \quad \text{ou} \quad U_\Omega(j, t) = \frac{d}{\kappa_*(t)} j \quad (35)$$

A tensão de concentração (U_c), por sua vez, pode ser derivada calculando a integral de linha para a densidade de corrente proveniente de todas as espécies iônicas com gradientes de concentração não nulos, destacando-se na EC os íons de Al^{3+} no ânodo e OH^- no cátodo. Espera-se que uma fina camada próxima ao ânodo exija uma tensão diferencial devido ao diferencial de concentração de íons Al^{3+} e, analogamente, o mesmo efeito pode ser esperado para o cátodo em relação aos íons OH^- , conforme determinado pela Eq. 36. Assim, a Eq. 37 apresenta o problema formulado bem como sua solução.

$$\delta U_{c,a} = \frac{3FD_{Al^{3+}}}{\kappa_*(t)} \delta C_{Al^{3+}} \quad e \quad \delta U_{c,c} = \frac{FD_{OH^-}}{\kappa_*(t)} \delta C_{OH^-} \quad (36)$$

$$U_c = \overbrace{\frac{1}{\kappa_*(t)} \int (\vec{J}_{c,Al^{3+}} \cdot d\vec{x})}^{U_{c,a}} + \overbrace{\frac{1}{\kappa_*(t)} \int (\vec{J}_{c,OH^-} \cdot d\vec{x})}^{U_{c,c}} \quad \text{Sol:} \quad \begin{cases} U_{c,a} = \frac{3FD_{Al^{3+}}}{\kappa_*(t)} \Delta C_{Al^{3+}}(t) \\ U_{c,c} = \frac{FD_{OH^-}}{\kappa_*(t)} \Delta C_{OH^-}(t) \end{cases} \quad (37)$$

A determinação de variações no tempo das concentrações dos íons Al^{3+} no ânodo ($\Delta C_{Al^{3+}}(t)$) e OH^- no cátodo ($\Delta C_{OH^-}(t)$) exige uma aproximação empírica por funções temporais que descrevam o comportamento de cada um dos termos das variações de concentração de cada íons nas proximidades dos eletrodos ($C_{Al^{3+}}|_{x=0}(t)$ no ânodo e $C_{OH^-}|_{x=d}(t)$ no cátodo) em relação ao seu comportamento no seio da solução ($C_{Al^{3+}}|_{x^*}(t)$ e $C_{OH^-}|_{x^*}(t)$). As Eqs. 38 e 39 apresentam o arranjo a ser determinado, destacando-se o desafio experimental principalmente para determinação dos termos referentes às interfaces dos eletrodos (ânodo com $x = 0$ e cátodo com $x = d$).

$$\Delta C_{Al^{3+}}(t) = C_{Al^{3+}}|_{x=0}(t) - C_{Al^{3+}}|_{x^*}(t) \quad (38)$$

$$\Delta C_{OH^-}(t) = C_{OH^-}|_{x=d}(t) - C_{OH^-}|_{x^*}(t) \quad (39)$$

Em comparação, a difusão de espécies iônicas reflete uma menor demanda de energia elétrica do que a migração elétrica ($U_{c,a} \ll U_{\Omega}$ e $U_{c,c} \ll U_{\Omega}$), indicando que a densidade de corrente elétrica relacionada à difusão iônica poderia ser desprezada. De forma geral, a tensão elétrica relacionada a transferência de massa pode ser então representada como apresentado na Eq. 40.

$$U_{mt} = \frac{\overbrace{3FD_{Al^{3+}}}}^{U_{c,a}} \Delta C_{Al^{3+}}}{\kappa_*(t)} + \frac{\overbrace{FD_{OH^-}}}{\kappa_*(t)} \Delta C_{OH^-} + \frac{\overbrace{d}}{\kappa_*(t)} j_{\Omega} \quad (40)$$

4.1.2.1- Condutividade elétrica no seio da célula de EC (κ_*)

É possível notar a relevância do comportamento da condutividade elétrica sobre o perfil da tensão associada à transferência de massa. Desta forma, sua descrição por meio de um modelo dinâmico torna-se de extrema importância. Partindo da formulação apresentada pela Eq. 31, nota-se que a condutividade elétrica total observada do ponto de vista dos portadores de carga positiva, é essencialmente influenciada por dois tipos de partículas carregadas, Zn^{2+} e Al^{3+} . Aplicando a equação de Nernst-Planck para os íons Al^{3+} (Eq. 41), sua taxa de produção a partir do ânodo pode ser estimada, conforme solução exibida pela Eq. 42, para a qual se supõe que a contribuição do gradiente de concentração do íon Al^{3+} para a densidade do fluxo seja desprezível em comparação com a relacionada à forte força repulsiva baseada em campo elétrico, pela qual $\vec{E} = -\vec{\nabla}\varphi$ e $\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \rho/\epsilon_D$.

$$\frac{u_{Al^{3+}}}{\epsilon_D} \rho|_{x=0} C_{Al^{3+}}|_{x=0} + \frac{d}{dt} C_{Al^{3+}}|_{x=0} = 0 \quad (41)$$

$$C_{Al^{3+}}|_{x=0}(t) = C_{Al^{3+}}|_{x=0,max} \left[1 - e^{-\frac{u_{Al^{3+}}}{\epsilon_D} \rho|_{x=0} t} \right] \quad (42)$$

Durante a EC, é esperado que a concentração de Al^{3+} aumente até uma condição de equilíbrio em estado estacionário. De forma simplificada, pode-se assumir que a densidade volumétrica total da carga elétrica (ρ) seja constante ao longo do tempo, mas seu valor pode ser diferente entre a interface eletrodo-meio ($x = 0$) e outros pontos (x^*) no seio da solução.

Da mesma forma, a concentração de íons Zn^{2+} pode ser estimada, conforme fornecido pelas Eqs. 43 e 44, considerando sua transferência de massa do meio para a

matéria coloidal, com uma contribuição insignificante para o processo de difusão em comparação com o processo de migração iônica.

$$\frac{u_{Zn^{2+}}}{\varepsilon_0} \rho|_{x^*} C_{Zn^{2+}}|_{x^*} + \frac{d}{dt} C_{Zn^{2+}}|_{x^*} = 0 \quad (43)$$

$$C_{Zn^{2+}}|_{x^*}(t) = C_{Zn^{2+}}|_{x^*,t=0} e^{-\frac{u_{Zn^{2+}}}{\varepsilon_0} \rho|_{x^*} t} \quad (44)$$

Além disso, uma fração da concentração de íons Al^{3+} liberada pelo ânodo pode ser removida, conforme descrito pela Eq. 45, pela formação de matéria coloidal de maneira semelhante à expressa na Eq. 44.

$$C_{Al^{3+}}|_{x^*}(t) = C_{Al^{3+}}|_{x=0,max} \left[1 - e^{-\frac{u_{Al^{3+}}}{\varepsilon_D} \rho|_{x=0} t} \right] e^{-\frac{u_{Al^{3+}}}{\varepsilon_D} \rho|_{x^*} t} \quad (45)$$

Considerando a descrição matemática da contribuição de ambas as concentrações de íons, o comportamento dependente do tempo para a condutividade elétrica no seio da célula (κ_*) pode ser descrito de forma concisa como apresentado pela Eq. 46. Além disso, a taxa de remoção de íons Zn ($\alpha_{1,*}$) depende da densidade volumétrica da carga elétrica em qualquer posição (x^*) no seio da solução, enquanto as taxas de produção e remoção de íons Al ($\beta_{1,*}$ e $\beta_{2,*}$, respectivamente) estão relacionados aos valores da densidade volumétrica da carga elétrica encontrada na interface ânodo-meio ($x = 0$) e no seio da solução (x^*), respectivamente.

$$\kappa_*(t) = \kappa_i e^{-\alpha_{1,*} t} + \kappa_{Al,max} [1 - e^{-\beta_{1,*} t}] e^{-\beta_{2,*} t} \quad (46)$$

Onde,

$$\kappa_i = \kappa(0) = 2F u_{Zn^{2+}} C_{Zn^{2+}}|_{x^*}(0)$$

$$\kappa_{Al,max} = 3F u_{Al^{3+}} C_{Al^{3+}}|_{x=0,max}$$

$$\alpha_{1,*} = \frac{u_{Zn^{2+}}}{\varepsilon_D} \rho|_{x^*}$$

$$\beta_{1,*} = \frac{u_{Al^{3+}}}{\varepsilon_D} \rho|_{x=0}$$

$$\beta_{2,*} = \frac{u_{Al^{3+}}}{\varepsilon_D} \rho|_{x^*}$$

É notável observar que o modelo de condutividade elétrica deve ser estendido no caso de outros íons livres estarem presentes no meio, conforme indicado pela Eq. 47, incluindo diferentes taxas de remoção de íons correspondentemente ($\alpha_i: i = 1, \dots, N$). Com base em medições precisas de todas as diferentes taxas de remoção de íons, a quantidade de massa de eletrodo liberada no tempo poderia assim ser estimada em relação aos valores de condutividade elétrica no tempo.

$$\kappa_*(t) = \sum_{i=1}^N \left(z_i F \mu_i C_i |_{x^*, t=0} e^{-\alpha_{i,*} t} \right) + 3F \mu_{Al^{3+}} C_{Al^{3+}} |_{x=0, max} [1 - e^{-\beta_{2,*} t}] e^{-\beta_{1,*} t} \quad (47)$$

4.1.3- Tensão de ativação dos eletrodos (U_{act})

As tensões de ativação do ânodo e do cátodo estão diretamente associadas à energia elétrica necessária para superar as barreiras de ativação dos íons Al^{3+} e elétrons, respectivamente. Da mesma forma, o efeito de passivação do ânodo poderia ser visto como uma ação complementar de demanda de energia relacionada à tensão de ativação. Enquanto a tensão de ativação pode ser a força motriz para liberar íons Al^{3+} no meio, a tensão devido a passivação pode ser considerada uma força de bloqueio para neutralizar a superfície do ânodo.

Nesta hipótese, o consumo de energia relacionado à ativação do eletrodo exigiria uma tensão comparativamente mais baixa ou mais alta, de acordo com o estado da superfície do material usado como eletrodo. Por outro lado, ambas as tensões podem ser reunidas em uma abordagem unificada que se assemelha à equação de Tafel ($U_{act} = a + b \ln j$), na qual as constantes são determinadas de forma empírica. Ambos os coeficientes de Tafel (a e b) podem ser considerados constantes em uma condição de estado estacionário. No entanto, no estágio inicial do processo de EC, é esperado que a tensão de ativação se comporte como uma força motriz variando do tempo em uma condição ainda não estabilizada. Nesse contexto, toda a energia elétrica demandada no tempo para a ativação do ânodo e do cátodo poderia ser representada por equações do tipo Tafel complementadas por funções dependentes do tempo, conforme proposto pela Eq. 48.

$$U_{act}(t) = A_{act}(t) + B_{act}(t) \ln j \quad (48)$$

Para que as devidas modificações sejam realizadas neste sentido, é necessário considerar as variações da energia elétrica demandada no tempo e seus reflexos para

efetuar a ativação do ânodo e do cátodo. Uma representação matemática destes efeitos deve ser descrita no contexto de uma forma dependente do tempo da equação de Nernst-Planck. As equações de conservação de massa e carga elétrica para cada espécie iônica também devem ser aplicadas nas interfaces dos eletrodos com o meio. Como efeito da ativação, íons Al^{3+} e elétrons são liberados dos eletrodos de ânodo e cátodo, respectivamente, produzindo uma densidade de fluxo para essas espécies iônicas. Considerando a equação da continuidade, a densidade do fluxo abordada anteriormente para os gradientes de concentração de Al^{3+} e elétrons no ânodo e no cátodo, respectivamente, poderia ser estendida para ser aplicável também na interface dos eletrodos, a fim de ser consistente com a relacionada ao processo de ativação de cada eletrodo. No caso de liberação de íons Al^{3+} no ânodo em uma condição não-estável, sua densidade de fluxo relacionada ao gradiente de concentração em uma camada diferencial δx pode ser descrita em termos de densidade de corrente elétrica na interface do eletrodo ($x = 0$) (ver Eq. 49).

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{j}_{\text{Al}^{3+}} + \frac{\partial}{\partial t} [3FC_{\text{Al}^{3+}}] = 0 \quad \rightarrow \quad \frac{\delta}{\delta x} j_{\text{Al}^{3+}} \Big|_{x=0} + 3F \frac{\delta}{\delta t} C_{\text{Al}^{3+}} \Big|_{x=0} = 0 \quad (49)$$

Além disso, esses processos (ativação e transferência de massa) são os mesmos na interface do ânodo com a solução, sendo as Eqs. 36 e 49 equivalentes para o ânodo, além de produzir uma velocidade de deriva¹ ($v_d = \delta x / \delta t$, em m s^{-1}) para os íons Al^{3+} . Portanto, junto à Eq. 50 propõe-se uma outra forma diferencial para a tensão baseada em um gradiente de concentração, relacionando agora o diferencial de densidade de corrente devido aos íons de Al^{3+} a superfície do eletrodo ($\delta j_{\text{Al}^{3+}}|_{x=0}$) e seu reflexo no diferencial de tensão de concentração nesta interface ($\delta U_{c,a}|_{x=0}$).

$$\delta U_{c,a} \Big|_{x=0} = \frac{3FD_{\text{Al}^{3+}}}{\kappa_*(t)} \delta C_{\text{Al}^{3+}} \Big|_{x=0} = - \frac{1}{\kappa_0(t)} \frac{D_{\text{Al}^{3+}}}{v_d|_{\text{Al}^{3+}}} \delta j_{\text{Al}^{3+}} \Big|_{x=0} \quad (50)$$

Exigindo uma condição de continuidade na camada diferencial δx próxima ao ânodo, a condutividade elétrica em sua interface com o seio deve ser a mesma ($\kappa_0 = \kappa_*$), mas em outras regiões, tais valores de condutividade elétrica podem divergir significativamente devido a atuação de diferentes fenômenos físicos (ativação e eletromigração). Na interface ânodo-meio, a condutividade elétrica pode mostrar um

¹ Velocidade de deriva (em inglês, *drift velocity*) é a velocidade média atingida por partículas carregadas, como elétrons ou íons, em um determinado material ou meio devido a presença de um campo elétrico, sendo definida pelo produto da mobilidade elétrica da partícula carregada e a magnitude do campo elétrico.

comportamento transiente agudo no tempo em comparação com o encontrado no seio da solução ($\kappa_0 \gg \kappa_*$) (ver representação junto a Figura 5).

Desta forma, na camada diferencial δx próxima ao ânodo, seguindo os princípios de conservação da energia e massa, para que o potencial elétrico (carga) e a concentração de íons (massa) sejam ambos conservados, o diferencial de tensão devido ao gradiente de concentração e o diferencial de tensão devido à ativação deveriam portanto ser os mesmos (condição de fronteira), conforme proposto pela Eq. 51.

$$\delta U_{act,a}|_{x=0} = \delta U_{c,a}|_{x=0} \quad \text{ou} \quad \delta U_{act,a}|_{x=0} = -\frac{D_{Al^{3+}}}{v_d|_{Al^{3+}}} \frac{1}{\kappa_0(t)} \delta j_{Al^{3+}}|_{x=0} \quad (51)$$

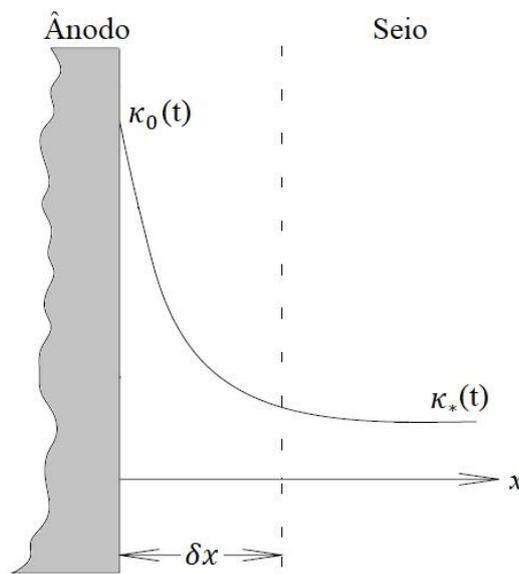


Figura 5. Perfil de condutividade elétrica próximo a camada diferencial δx próximo ao ânodo.

Como existe uma força eletromotriz aplicada para liberar íons Al^{3+} da superfície do ânodo, a forma diferencial da lei de Ohm (ver Eq. 35) pode ser usada para vincular à condutividade elétrica dependente do tempo na interface do ânodo (κ_0) (Eq. 52).

$$\frac{1}{\kappa_0(t)}|_{x=0} = -\frac{\delta U_{\Omega,a}}{\delta x}|_{x=0} \frac{1}{j} \quad (52)$$

Portanto, a tensão de ativação do ânodo pode ser associada ao gradiente de potencial ôhmico e expressa em uma equação que se assemelha a equação de ativação de Tafel, conforme formulado na Eq. 53, cuja solução é apresentada na Eq. 54. Alterações transitórias na condutividade elétrica podem levar a alterações diferenciais na densidade da

corrente elétrica devido à entrada de mais espécies de íons Al^{3+} na interface do ânodo, ou seja, $\delta j_{\text{Al}^{3+}} \approx \delta j$.

$$U_{\text{act,a}} = - \left. \frac{\delta U_{\Omega,a}(x,t)}{\delta x} \right|_{x=0} \frac{D_{\text{Al}^{3+}}}{v_d |_{\text{Al}^{3+}}} \int \frac{\delta j}{j} \quad (53)$$

$$U_{\text{act,a}} = - \left. \frac{\delta U_{\Omega,a}(x,t)}{\delta x} \right|_{x=0} \frac{D_{\text{Al}^{3+}}}{v_d |_{\text{Al}^{3+}}} \ln \left(\frac{j}{j_0} \right) \quad (54)$$

Além disso, o fator de campo elétrico necessário para obter um gradiente de potencial ôhmico na interface do ânodo ($\left. \frac{\delta U_{\Omega,a}(x,t)}{\delta x} \right|_{x=0}$) deve ser uma resposta elétrica do ânodo que depende do tipo de material e do estado de sua superfície. Este gradiente de potencial pode ser calculado sendo aplicada a lei de Ohm, conforme descrito pela Eq. 55.

$$- \left. \frac{\delta U_{\Omega,a}(x,t)}{\delta x} \right|_{x=0} = \frac{j}{3F u_{\text{Al}^{3+}} C_{\text{Al}^{3+}}(t) + 2F u_{\text{Zn}^{2+}} C_{\text{Zn}^{2+}}(t)} \Big|_{x=0} \quad (55)$$

A concentração de Zn^{2+} junto a interface do ânodo ($x = 0$), por sua vez, pode ser definida como uma função dependente do tempo de maneira similar a metodologia aplicada para descrever o comportamento da condutividade elétrica no seio da solução. Agora, resolvendo a forma dependente do tempo da equação de Nernst-Planck e assumindo que a contribuição do gradiente de concentração na densidade do fluxo seja desprezível na interface do ânodo em comparação com o gradiente de potencial elétrico (ver Eqs. 56 e 57), os íons Zn^{2+} devem ser fortemente repelidos pelo ânodo devido à presença de um campo elétrico ($\vec{E} = -\vec{\nabla}\varphi$ e $\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \rho/\epsilon_0$), sendo esperada uma queda na sua concentração ao longo do tempo perto do ânodo.

$$\vec{\nabla} \cdot [-D_{\text{Zn}^{2+}} \vec{\nabla} C_{\text{Zn}^{2+}} + u_{\text{Zn}^{2+}} C_{\text{Zn}^{2+}} \vec{E}] + \frac{\partial}{\partial t} C_{\text{Zn}^{2+}} \Big|_{x=0} = 0 \quad (56)$$

$$\int_{C_{\text{Zn}^{2+},0}}^{C_{\text{Zn}^{2+},t}} \frac{dC_{\text{Zn}^{2+}}}{C_{\text{Zn}^{2+}}} \Big|_{x=0} = - \int_0^t u_{\text{Zn}^{2+}} \frac{\rho}{\epsilon_0} dt \quad (57)$$

A solução da Eq. 57 resulta então em um modelo simplificado para determinar a concentração de íons Zn^{2+} na interface do ânodo, como apresentado na Eq. 58.

$$C_{\text{Zn}^{2+}}(t) \Big|_{x=0} = C_{\text{Zn}^{2+},0} \Big|_{x=0} e^{-\frac{u_{\text{Zn}^{2+}} \rho}{\epsilon_0} t} \quad (58)$$

Seguindo a mesma abordagem, a concentração de íons Al^{3+} na interface do ânodo pode ser proposta conforme apresentado pela Eq. 59, indicando a produção de íons Al^{3+} no tempo.

$$C_{\text{Al}^{3+}}(t)|_{x=0} = C_{\text{Al}^{3+},\text{max}}|_{x=0} \left[1 - e^{-\frac{u_{\text{Al}^{3+}} + \rho}{\varepsilon_0} t} \right] \quad (59)$$

Por consequência, a condutividade elétrica na interface do ânodo pode ser indicada como sendo uma superposição dos efeitos de concentração das espécies iônicas, como proposto pela Eq. 60 (forma expandida e normalizada na Eq. 61), podendo tais concentrações ser expressas em relação à condutividade elétrica inicial.

$$\kappa(t)|_{x=0} = 3F u_{\text{Al}^{3+}} C_{\text{Al}^{3+}}(t)|_{x=0} + 2F u_{\text{Zn}^{2+}} C_{\text{Zn}^{2+}}(t)|_{x=0} \quad (60)$$

$$\kappa(t)|_{x=0} = 2F u_{\text{Zn}^{2+}} C_{\text{Zn}^{2+},0}|_{x=0} \left[e^{-\frac{u_{\text{Zn}^{2+}} + \rho}{\varepsilon_0} t} + \frac{3 u_{\text{Al}^{3+}} C_{\text{Al}^{3+},\text{max}}|_{x=0}}{2 u_{\text{Zn}^{2+}} C_{\text{Zn}^{2+},0}|_{x=0}} \left[1 - e^{-\frac{u_{\text{Al}^{3+}} + \rho}{\varepsilon_0} t} \right] \right] \quad (61)$$

Desta forma, o fator de campo elétrico na interface do ânodo exposto anteriormente pela Eq. 55 pode ser reescrito na forma da Eq. 62.

$$\frac{\delta U_{\Omega,a}(x,t)}{\delta x} \Big|_{x=0} = EF_{0,a} \left[\frac{1}{e^{-\frac{u_{\text{Zn}^{2+}} + \rho}{\varepsilon_0} t} + r_a \left[1 - e^{-\frac{u_{\text{Al}^{3+}} + \rho}{\varepsilon_0} t} \right]} \right] \quad (62)$$

Onde,

$$r_a(t) = \frac{3 u_{\text{Al}^{3+}} C_{\text{Al}^{3+},\text{max}}|_{x=0}}{2 u_{\text{Zn}^{2+}} C_{\text{Zn}^{2+},0}|_{x=0}} \quad e \quad EF_{0,a} = \frac{j}{2F u_{\text{Zn}^{2+}} C_{\text{Zn}^{2+},0}|_{x=0}}$$

É possível notar a semelhança desta formulação com equações utilizadas comumente na representação de processos de dessorção-difusão. Neste caso específico, esta equação representa a liberação de íons Al^{3+} e a repulsão de todas as espécies iônicas positivas. Nesta equação, r_a pode ser denominada de constante de dessorção do ânodo e $EF_{0,a}$ a intensidade de campo elétrico na interface em $t=0$. Tal equação ainda pode ser resumida para a forma da Eq. 63.

$$U_{act,a}(t,j) = \left[\frac{EF_{0,a} \frac{D_{Al^{3+}}}{v_d |_{Al^{3+}}}}{e^{-\alpha_{1,0}t} + r_a [1 - e^{-\beta_{1,0}t}]} \right] \ln \left(\frac{j}{j_0} \right) \quad Def: \begin{cases} \alpha_{1,0} = \frac{u_{Zn^{2+}}}{\varepsilon_D} \rho |_{x=0} \\ \beta_{1,0} = \frac{u_{Al^{3+}}}{\varepsilon_D} \rho |_{x=0} \end{cases} \quad (63)$$

Da mesma forma, a Eq. 64 pode resumir a energia de ativação elétrica para o cátodo no qual elétrons são liberados na interface cátodo-meio ($x = d$) produzindo quantidades de massa de OH^- por eletrólise da molécula de água.

$$U_{act,c}(t,j) = \left[\frac{EF_{0,c} \frac{D_{e^-}}{v_d |_{e^-}}}{e^{-\alpha_{1,d}t} + r_c [1 - e^{-\beta_{1,d}t}]} \right] \ln \left(\frac{j}{j_0} \right) \quad Def: \begin{cases} \alpha_{1,d} = \frac{u_{Zn^{2+}}}{\varepsilon_D} \rho |_{x=d} \\ \beta_{1,d} = \frac{u_{Al^{3+}}}{\varepsilon_D} \rho |_{x=d} \end{cases} \quad (64)$$

Onde,

$$r_c = \frac{3 u_{Al^{3+}} C_{Al^{3+},max} |_{x=d}}{2 u_{Zn^{2+}} C_{Zn^{2+},0} |_{x=d}} \quad e \quad EF_{0,c} = - \left. \frac{\delta U_{\Omega,c}(x,t)}{\delta x} \right|_{x=d} \Big|_{t=0}$$

4.1.4- Tensão elétrica total (U_{tot})

Finalmente, considerando todos os termos de energia, a Eq. 65 foi proposta como um modelo teórico para representar a tensão elétrica total quando o estágio transitório inicial do processo de EC está em andamento. Nesta abordagem, destacam-se o forte efeito do fator de dessorção inicial ligado à liberação de espécies iônicas até que a condição de estado estacionário seja alcançada, seguido pela dinâmica de efeito ôhmico, sendo esperado que ambos sejam sensíveis as alterações na condutividade elétrica e que tenham grande impacto sobre a tensão elétrica total.

$$U_{tot}(j,t) = U_{eq} + \frac{F}{\kappa_*(t)} \overbrace{[3 D_{Al^{3+}} \Delta C_{Al^{3+}} + D_{OH^-} \Delta C_{OH^-}]}^{U_c} + \frac{d}{\kappa_*(t)} j + \underbrace{[A_{act,a}(t) + A_{act,c}(t)] \ln \left(\frac{j}{j_0} \right)}_{U_{act}} \quad (65)$$

Onde,

$$A_{act,a}(t) = \frac{EF_{0,a}}{r_a} \frac{D_{Al^{3+}}}{v_d |_{Al^{3+}}} \left[1 - \left[e^{-\beta_{1,0}t} - \frac{e^{-\alpha_{1,0}t}}{r_a} \right] \right]^{-1}$$

&

$$A_{act,c}(t) = \frac{EF_{0,c}}{r_c} \frac{D_{e^-}}{v_d |_{e^-}} \left[1 - \left[e^{-\beta_{1,d}t} - \frac{e^{-\alpha_{1,d}t}}{r_c} \right] \right]^{-1}$$

4.2 Índice de *performance* integrado no tempo (TIPI) da EC

A representação teórico-matemática desenvolvida para a tensão elétrica total da EC permite a estimativa do CEE em determinado intervalo de tempo de processo (t_{EC}), conforme apresentado pela Eq. 66. Pela referida representação, a tensão elétrica total torna-se fortemente condicionada pelos valores da densidade da corrente elétrica e da condutividade elétrica, com o último parâmetro em função do tempo no modo CEC. Para fins de comparação prática entre dois ou mais cenários contendo concentrações iniciais de Zn distintas, a remoção de íons metálicos (RMI, sigla do inglês para *removed metallic ions*) de Zn^{2+} foi estimada pela integração no tempo de sua fração de massa removida do meio eletrolítico, conforme indicado pela Eq. 67, pela qual um valor máximo de RMI igual a 1 (um) indicaria a remoção de 100% de Zn^{2+} . O valor máximo de RMI é uma meta ideal, que pode ser alcançado (100%) ou não, porém por uma questão de praticidade pode ser, por exemplo, alcançado como aquele correspondente ao limite máximo (RMI < 1) exigido por diferentes legislações para a liberação de águas residuais tratadas contendo Zn.

$$CEE_{t_{EC}}(j, \kappa) = \int_0^{t_{EC}} A_{eff} \cdot j \cdot U_{tot}(j, t) dt \quad (66)$$

$$RMI_{Zn,t_{EC}} = \frac{1}{t_{EC}} \int_0^{t_{EC}} \left[1 - \frac{C_{Zn^{2+}}|_{x^*}(t)}{C_{Zn^{2+}}|_{x^*,t=0}} \right] dt \quad (67)$$

Onde,

$$0 \leq RMI_{Zn,t_{EC}} \leq 1$$

Em particular, cada um desses parâmetros (CEE ou RMI) fornece uma parte complementar do desempenho da EC como um requisito prático para auxiliar na toma de

decisões quanto ao controle de um processo otimizado tendo em vista a máxima remoção e mínimo consumo energético em quaisquer sistemas de tratamento de águas residuais, cujo efeito global se mostra na forma de um custo/benefício aceitável no contexto industrial. Assim, buscando um indicador global para representar o índice de desempenho da EC, foi proposto um índice de desempenho integrado no tempo (TIPI) como a razão entre o valor da RMI (adimensional) e o valor total da CEE (em unidade de energia elétrica para o custo operacional, Wh).

No presente trabalho, o TIPI, conforme dado pela Eq. 68, indica a fração de massa de Zn a ser removida por unidade de energia elétrica, ou seja, o nível de eficiência integrada de remoção por unidade de consumo integrado de energia elétrica. Quanto maior for o valor de TIPI, com máximo valor no RMI e mínimo valor no CEE, o processo tornar-se-ia atrativo tanto do ponto de vista ambiental como de custo operacional. A condição limite (TIPI $\rightarrow \infty$) seria uma situação prática e fisicamente inalcançável, pois o reator de EC requer uma quantidade mínima não nula de energia elétrica para entrar em operação visto que qualquer efluente não possui características de um meio eletrolítico supercondutor (resistividade elétrica nula ou condutividade elétrica infinita). No entanto, pode ser procurado o melhor compromisso, chamado de TIPI, entre o nível requerido de eficiência integrada de remoção e o menor consumo integrado de energia elétrica mediante talvez o controle otimizado do processo de EC.

$$TIPI_{Zn} = \frac{RMI_{Zn,t_{EC}}}{CEE_{t_{EC}}(j, \kappa)} \quad (68)$$

No caso de se estender a um meio eletrolítico mais complexo contendo um número N de espécies inorgânicas e orgânicas geralmente consideradas poluentes, a soma do conjunto das frações de poluentes removidos (RPF, sigla do inglês para *removed pollutant fraction*) do conteúdo inicial pode ser uma representação adequada do grau de pureza de águas residuais (WCD, sigla do inglês para *wastewater clean degree*). Cada poluente pode contribuir com uma parte do grau total de limpeza de águas residuais, conforme determinado pela Eq. 69. Em um contexto global, o WCD total pode ser definido de acordo com a Eq. 70.

$$RPF_{i,t_{EC}} = \frac{1}{t_{EC}} \int_0^{t_{EC}} \left[1 - \frac{C_i|_{x^*}(t)}{C_i|_{x^*,t=0}} \right] dt \quad (69)$$

$$WCD_{t_{EC}} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N RPF_{i,t_{EC}} \quad (70)$$

Onde,

$$0 \leq WCD \leq 1$$

Neste caso mais amplo, o TIPI total pode ser redefinido pela Eq. 71. É notável que o TIPI total poderia ser usado como uma função-objetivo adequada para lidar com a otimização do desempenho da EC no contexto de obter a remoção máxima de poluentes, bem como manter condições estáveis e mínimas para o CEE ao longo do tempo.

$$TIPI_{tot} = \frac{WCD}{CEE} \quad (71)$$

5- MATERIAIS E MÉTODOS

Na primeira parte desta seção são apresentados os materiais e métodos experimentais, analíticos e computacionais utilizados para estimação dos parâmetros e verificação da aplicabilidade das representações matemáticas propostas aos fenômenos físicos envolvidos na operação e funcionamento do reator de EC.

Em uma segunda parte, é apresentada a metodologia utilizada na avaliação do desempenho integrado da EC em termos do compromisso operacional (índice TIPI), sendo testados ambos os modos de operação, CEC e TEC, em uma configuração experimental distinta da utilizada na etapa de verificação dos modelos propostos.

5.1- Metodologia de avaliação da representação teórico-matemática

Alinhado com os objetivos da primeira etapa do presente trabalho, a metodologia aplicada seguiu o seguinte encadeamento:

- a) Execução de experimentos específicos para estimação das tensões de concentração do ânodo e do cátodo, seguida pela análise e uso dos resultados obtidos para verificação da representação proposta para as respectivas tensões e de sua representatividade junto à tensão elétrica total:
 - Obtenção do comportamento das concentrações dos principais íons presentes nas superfícies dos eletrodos e no seio da solução;
 - Aplicação das aproximações obtidas junto a representação teórico-matemática proposta.
- b) Execução de experimentos específicos para estimação das tensões de natureza ôhmica e de ativação, seguida pela análise e uso dos resultados obtidos para verificação da representação proposta para as respectivas tensões e de sua representatividade junto a tensão elétrica total:
 - Ajuste da específica representação proposta aos dados da cinética remoção de íons durante a EC, em diferentes condições de condutividade elétrica inicial e densidade de corrente elétrica;
 - Ajuste da específica representação proposta aos dados de condutividade elétrica durante a EC, considerando a taxa de remoção obtida com o ajuste

da representação da cinética de remoção de íons, em diferentes condições de condutividade elétrica inicial e densidade de corrente elétrica;

- Aplicação das representações ajustadas para a cinética de remoção de íons e para a condutividade elétrica na estimativa da cinética de entrada de íons metálicos introduzidos no seio da célula de EC a partir da interface dos eletrodos, em diferentes condições de condutividade elétrica inicial e densidade de corrente elétrica constante;
- Aplicação da representação ajustada para a condutividade elétrica na estimativa da tensão baseada na lei de Ohm, em diferentes condições de condutividade elétrica inicial e densidade de corrente elétrica constante;
- Ajuste da representação geral proposta aos dados de tensão elétrica total, considerando os parâmetros já anteriormente ajustados referentes às representações da cinética de remoção de íons e da condutividade elétrica.

Em síntese, para avaliação das representações propostas foram realizados dois conjuntos de experimentos: (a) primeiramente, foram avaliados os efeitos do gradiente de concentração dos íons Al^{3+} e OH^- na tensão elétrica total e (b) em segundo lugar, foram avaliadas as tensões ôhmica e de ativação. Ambos os conjuntos de experiências foram conduzidos usando o mesmo reator descrito na sequência, operado em modo CEC.

5.1.1- *Reator de EC*

Um reator de EC em formato de caixa retangular foi construído, sendo utilizado como estrutura placas de acrílico de 3 mm de espessura, com dimensões internas de: 310 mm de altura, 330 mm de largura e 12 mm de espaçamento. Para tal geometria e dimensões internas do reator foi possível definir uma área efetiva total de aproximadamente $0,1 \text{ m}^2$. Dois eletrodos metálicos de Al com 350 mm de altura, 330 mm de largura e 1 mm de espessura cada, foram inseridos junto às duas paredes internas de maior área da caixa de acrílico e posicionados na vertical. Esta disposição permitiu um espaçamento fixo de 10 mm entre eles, sendo deixada uma parte livre com 50 mm de altura na parte superior para conexões elétricas.

Uma malha com nove perfurações equidistantes de 10 mm de diâmetro cada foi projetada na placa de acrílico junto à parede que acomoda o ânodo. Todos os orifícios foram hermeticamente fechados com tampões de borracha. Além disso, furos de 1 mm de

diâmetro alinhados axialmente aos furos de 10 mm foram feitos na placa do ânodo para permitir a coleta de amostras. Seringas de 5 mL com agulhas de aço inoxidável de 0,6 mm de diâmetro foram inseridas através dos tampões de borracha, permitindo alcançar o meio aquoso em diferentes posições e realizar uma rápida coleta de amostras nas regiões internas do reator, próximas ao ânodo e ao cátodo, bem como no seio da solução. A possibilidade de uma influência relevante nos resultados causada pela diferença da altura entre os orifícios de coleta foi descartada em experimentos complementares relatados junto ao Apêndice A. Desta forma, a distância entre os eletrodos foi a única dimensão espacial considerada nas avaliações dos resultados.

Os eletrodos do reator foram conectados em série a uma fonte de alimentação de corrente contínua (FCC) (fabricante BK precision®, modelo 1685B), com capacidade de aplicação de tensões elétricas de 0 a 36V e de fornecimento de correntes elétricas entre 0 e 10 A ou uma densidade de corrente elétrica máxima de 100 A m^{-2} (no caso de considerar uma área efetiva total de $0,1 \text{ m}^2$). A Figura 6 ilustra todo o aparato experimental.

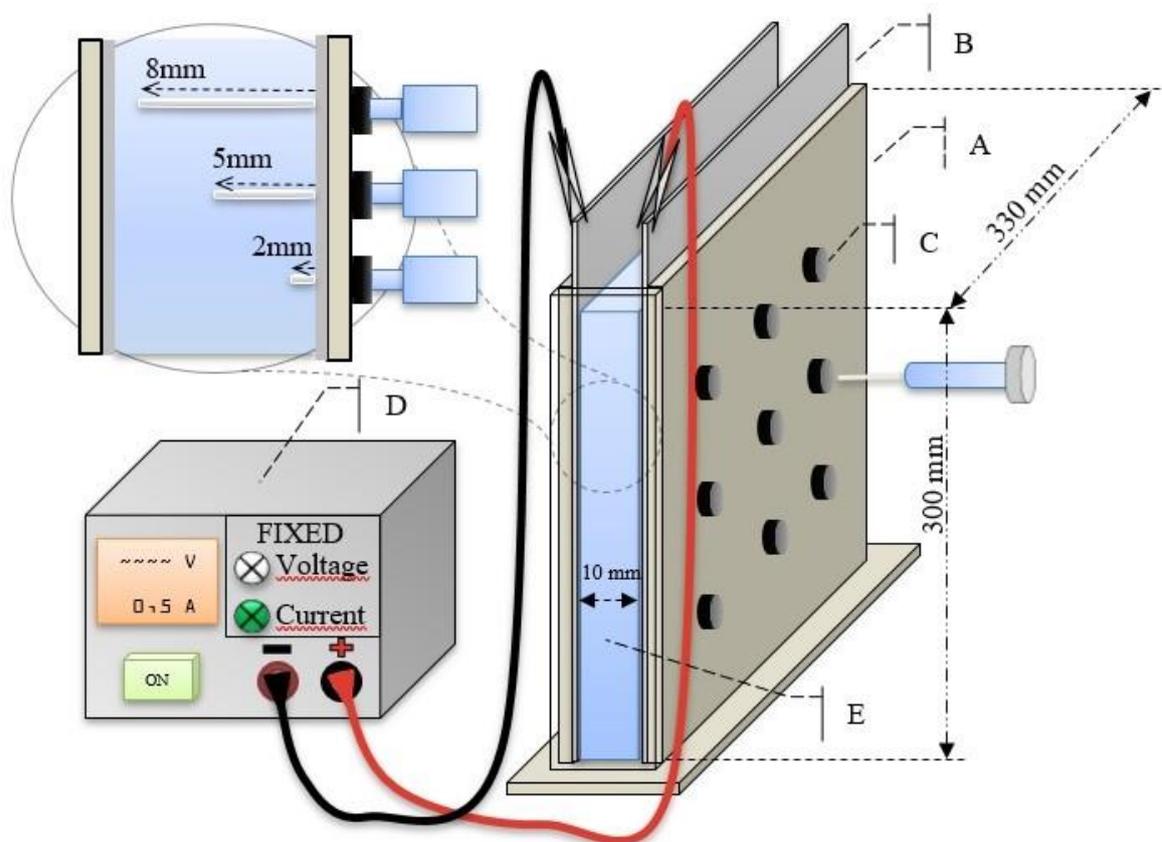


Figura 6. Montagem e conexões elétricas do reator de EC: (A) caixa retangular de acrílico; (B) duas placas de alumínio; (C) nove pontos simetricamente distribuídos na placa anódica para coleta de amostras; (D) fonte de alimentação de corrente contínua; (E) meio aquoso com condutividade elétrica inicial conhecida.

Uma área efetiva de 0,1 m² e um volume de 1,29 L estavam disponíveis para todos os testes de EC. Visto que há uma relação linear entre a concentração de íons livres dissolvidos e a condutividade elétrica, soluções de estoque contendo baixas, intermediárias e altas concentrações de íons de Zn foram preparadas dissolvendo-se diferentes quantidades de ZnSO₄ em água Milli-Q no intuito de simular um meio eletrolítico com baixas, intermediárias e altas condutividades elétricas ($100 \mu\text{S cm}^{-1} < \kappa < 1500 \mu\text{S cm}^{-1}$). A condutividade elétrica foi o parâmetro de referência para todos os experimentos de EC. Além disso, as condições iniciais (condutividade elétrica do meio e tensão elétrica da fonte) de todos os testes foram definidas para que a operação ocorresse em modo de CEC durante todo o período avaliado. Desta forma, foi possível avaliar cada termo da tensão elétrica total, conforme descrito pelo modelo matemático proposto. A cada nova execução de EC, a solução eletrolítica de ZnSO₄ preparada era repostada com uma concentração nula de íons Al³⁺. Além disso, todos os testes foram realizados com eletrodos novos (condição *sine qua non* de reprodutibilidade e comparabilidade), sendo suas superfícies previamente lavadas por cerca de 1 minuto com água milli-Q e secas em câmara fechada. Antes da realização de cada ensaio, o interior do reator foi previamente higienizado de acordo com o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005).

Alguns testes preliminares foram realizados para avaliar o efeito do estado da superfície do ânodo na reprodutibilidade e comparabilidade de resultados, densidade da corrente e tempos de eletrólise quanto à variabilidade e range de tensão elétrica total ao longo do tempo.

5.1.2- Determinação de parâmetros físico-químicos e concentrações

As concentrações de Al foram determinadas por Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES, do inglês *Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry*), enquanto as concentrações de Zn foram determinadas pela técnica de Fluorescência de Raios-X por Reflexão Total (TXRF, do inglês *Total reflection X-ray Fluorescence*).

Medidas de pH, condutividade elétrica da solução foram realizadas logo após a realização de cada coleta para todas as amostras. Para ambos os parâmetros, foram utilizados eletrodos calibrados de um medidor de bancada de laboratório (AZ®, modelo

86505) e seu termostato acoplado, sendo utilizado o modo de compensação automática de temperatura.

5.1.3- *Experimentos para avaliação das tensões de concentração*

Trabalhando no modo CEC e mantendo uma densidade de corrente elétrica fixa de 5 A m^{-2} (ou corrente elétrica de 0,5 A) o experimento, para avaliação das tensões elétricas relativas à concentração, foi realizado em triplicata. Em cada réplica, amostras de 5 mL foram coletadas do meio aquoso durante o tratamento a três distâncias diferentes medidas a partir do ânodo, 2, 5 e 8 mm (veja destaque na Figura 3) e em diferentes intervalos de tempo medidos a partir do início do processo, de 10 a 420 s. Cada réplica foi iniciada usando a mesma condutividade elétrica inicial de $630 \mu\text{S cm}^{-1}$ relacionada à concentração de zinco (250 mg L^{-1}) e a temperatura do meio aquoso foi mantida em $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ pelo fato de operar o reator em baixa corrente elétrica (0,5 A). Durante cada réplica, a tensão elétrica total foi registrada a cada 3 s e salva automaticamente em um arquivo de dados pelo *software* da FCC. A cada intervalo de tempo predefinido, um conjunto de três amostras foi coletado simultaneamente, variando aleatoriamente a distância em relação ao ânodo. Um total de 18 amostras por réplica foram armazenadas em tubos Falcon de 15 mL. A condutividade elétrica e o pH foram medidos para cada amostra.

O comportamento de distribuição dos íons de Al e OH a partir dos eletrodos foi aproximado aos dados experimentais por funções exponenciais (comportamento esperado segundo a suas representações físico-matemáticas). As representações físico-matemáticas foram então utilizadas para estimativa da contribuição das tensões elétricas relativas à concentração tanto para o ânodo como para o cátodo.

5.1.4- *Experimentos para avaliação das tensões ôhmicas e de ativação*

Comparativamente, foram necessários intervalos de tempo maiores para possibilitar observar tanto a ativação do eletrodo quanto os efeitos ôhmicos na tensão elétrica total em uma configuração do modo de CEC junto aos testes de EC. Assim uma série de experimentos de 20 min, cada no modo de CEC, foi realizada com diferentes valores iniciais de condutividade elétrica (100, 300, 700 e $1000 \mu\text{S cm}^{-1}$) em três níveis de densidade de corrente (2, 5 e 8 A m^{-2}). Cada valor inicial de condutividade elétrica foi

definido pela dissolução de quantidades específicas de sulfato de zinco em água Milli-Q. Durante cada execução, a tensão elétrica total em intervalos de tempo de 3 s foi registrada automaticamente em um arquivo de dados. Além disso, alíquotas de amostras foram coletadas do ponto central do reator para determinações de concentrações de metais, pH e condutividade elétrica.

Os dados experimentais (concentrações de metais, pH e condutividade elétrica) foram utilizados para avaliar os perfis de tensão ôhmica (relativa ao gradiente de potencial elétrico) e de ativação (relativa à ação combinada de o gradiente de potencial elétrico e a desorção e difusão na interface eletrodo-meio) no tempo. A tensão baseada na lei de Ohm foi estimada considerando a condutividade elétrica dependente do tempo, juntamente com o valor da densidade de corrente usada durante cada ensaios. Nesse sentido, as taxas de migração dos íons de Al (Figura B1a) e Zn (Figura B1b), $u_{Al^{3+}}$ e $u_{Zn^{2+}}$ respectivamente, foram estimadas previamente por meio de medições da condutividade elétrica em diferentes concentrações elementares de soluções estoque contendo os compostos puros (Apêndice B).

A partir do ajuste dos dados de concentração de Zn e de condutividade elétrica, de acordo como seus modelos propostos, foi possível propor as estimativas dos parâmetros para a cinética de remoção de Zn e para o comportamento temporal da condutividade elétrica. Com base na melhor representação tanto de concentração de Zn como de condutividade elétrica, foi possível propor uma estimativa indireta para o comportamento da tensão ôhmica, pelo seu modelo proposto a depender inversamente com a condutividade elétrica, além de a estimativa da evolução de Al^{3+} , pelo fato de sua intrínseca complementariedade à condutividade elétrica total, durante a EC.

A partir dos dados da tensão elétrica total, em conjunto com os modelos da tensão ôhmica, tensão de concentração e tensão de equilíbrio previamente ajustados, os parâmetros do modelo proposto para a tensão de ativação foram então aproximados, sendo utilizados valores estabelecidos para a difusividade dos íons de Al ($D_{Al^{3+}}$) e para sua velocidade de deriva média ($\overline{v_d}|_{Al^{3+}}$), conforme sugerido por Lu *et al.* (2017). Pelo fato que cada tensão elétrica relativa a um determinado fenômeno (ativação, eletromigração e difusão) é uma parte complementar da tensão elétrica total, a tensão elétrica relativa à ativação de ambos os eletrodos foi proposta a ser estimada pela subtração das componentes de eletromigração (tensão ôhmica relativa ao gradiente de potencial elétrico), de difusão (tensão relativa ao gradiente de concentração) e de equilíbrio, previamente estimadas.

Os parâmetros dos modelos, tanto do primeiro quanto do segundo conjunto de experimentos, foram aproximados com o auxílio do método de otimização Levenberg-Marquardt, executado junto ao *software* Origin®.

5.2- Metodologia para avaliação do desempenho integrado da EC (TIPI)

Acompanhando o objetivo da segunda parte do presente trabalho, a metodologia descrita nesta seção visou avaliar o desempenho integrado da EC em termos de massa de poluente removida por quantidade de energia utilizada, conforme definido pelo compromisso operacional TIPI (Eq. 68), tanto em modo de CEC quanto em modo TEC. Para tal, uma configuração diferente de reator de EC foi utilizada, bem como diferentes faixas de condutividade elétrica e densidade de corrente. Esta nova abordagem foi proposta com intuito de avaliar o ajuste dos modelos obtidos para condutividade elétrica e para a tensão elétrica total (em modo CEC) em outra configuração experimental.

5.2.1- Reator de EC

Um reator de EC com novas dimensões foi construído em escala laboratorial para operação em batelada. Foram utilizadas placas de acrílico de 10 mm de espessura para a montagem das paredes e suas dimensões internas foram 30 cm de altura com uma base de 2,4 x 7 cm, resultando em uma forma de tanque coluna. Um par de eletrodos de Al (40 x 7 x 0,2 cm) foram arranjados verticalmente junto a duas paredes internas do reator, sendo mantida uma distância de 2 cm entre eles e resultando em um volume efetivo de 420 mL. A mesma FCC operada na avaliação dos modelos (1687B, BK Precision®, 0 – 10 A, 0 – 36 V) foi utilizada para o acionamento deste reator, sendo avaliada uma faixa de densidade de corrente elétrica de 4,76 a 21,45 A m⁻², minimizando o aquecimento do meio eletrolítico pelo uso de baixas correntes elétricas, além de diminuir ou aumentar a área efetiva dos eletrodos para ter a desejada condição de variabilidade. Este intervalo foi obtido pela combinação de diferentes níveis de baixas correntes elétricas fornecidos pela fonte (0,1; 0,2 e 0,3 A) fluindo por uma seção transversal efetiva cuja área pode ser ajustada entre 140 a 210 cm², mediante a cobertura das bordas dos eletrodos (5, 6 e 7 cm de largura efetiva e 26, 28 e 30 cm de altura efetiva) por meio de filmes isolantes. O próprio software de aquisição de dados da fonte elétrica permitiu o monitoramento com o registro automático

da tensão elétrica total em resolução de 0,1 V e período amostral de 3 s. A corrente elétrica, por sua vez, foi aferida a cada minuto com o auxílio de um amperímetro (ET-2042E, Minipa®) conectado em série ao circuito. O aparato experimental utilizado para os testes de EC encontra-se resumido pela Figura 7. Além disso, um orifício de 10 mm de diâmetro foi aberto na metade da altura de uma das laterais sem placas do reator, sendo selado hermeticamente com um tampão de borracha de forma a permitir a coleta de amostras através da inserção de agulhas e sucção mecânica por seringas quando requerido.

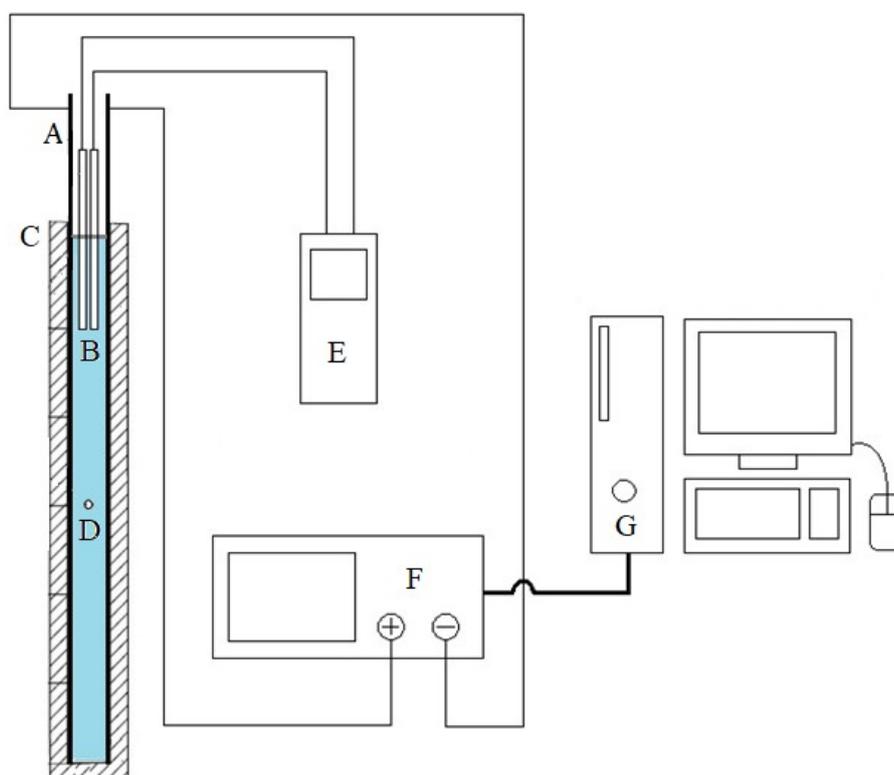


Figura 7. Aparato experimental: (A) um par de eletrodos de Al; (B) sondas para aferição de condutividade elétrica e temperatura; (C) reator tanque coluna em acrílico; (D) orifício vedado para amostragem; (E) medidor de condutividade elétrica; (F) Fonte elétrica de corrente contínua e (G) interface de aquisição de dados em tempo real.

5.2.2- Metodologia de ensaios

Primeiramente, vários testes preliminares foram realizados, sendo testados valores iniciais de condutividade elétrica e densidade de corrente elétrica de $140\text{-}1500 \mu\text{S cm}^{-1}$ e $4\text{-}40 \text{ A m}^{-2}$, respectivamente. Para estes testes, soluções de estoque foram preparadas diluindo diferentes quantidades de sulfato de zinco ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) em água Milli-Q. A partir dos resultados obtidos, um conjunto de experimentos de EC com duração de 60

minutos cada foi planejado para avaliar faixas mais específicas dos parâmetros de estudo, de forma a buscar por perfis específicos nas respostas do desempenho do processo quando comparados os modos de operação de CEC e TEC, em situações próximas das condições limites para operação em um determinado modo ou outro. Tais ensaios tiveram o objetivo final de avaliar quais as condições práticas mais indicadas para que uma maior remoção de poluentes possa ser obtida com um menor consumo de energia elétrica.

O planejamento dos ensaios foi definido conforme exposto na Figura 8, sendo avaliados os resultados do comportamento da condutividade elétrica, da remoção de Zn e do consumo de energia elétrica frente a 11 cenários com diferentes combinações de condutividade elétrica inicial (κ_i) a densidade de corrente inicial (j_0). Para cada ensaio, um valor de corrente foi ajustado junto a FCC resultando em uma densidade de corrente elétrica específica, conforme a área efetiva dos eletrodos adotados. Desta forma, esperou-se que o processo tenha sempre início sendo executado o modo de CEC, ficando sujeito a comutação no decorrer do período em estudo. A FCC foi ajustada para suportar uma tensão elétrica máxima de 36 V (sua capacidade máxima), de modo que, em cenários onde tal valor fosse atingido, automaticamente este valor de tensão seria fixado, passando a operação para o modo de TEC. Por outro lado, a capacidade máxima de corrente elétrica limitada pela FCC é bastante elevada (10 A), não gerando preocupações maiores a respeito deste parâmetro dentro dos valores adotados para o presente estudo.

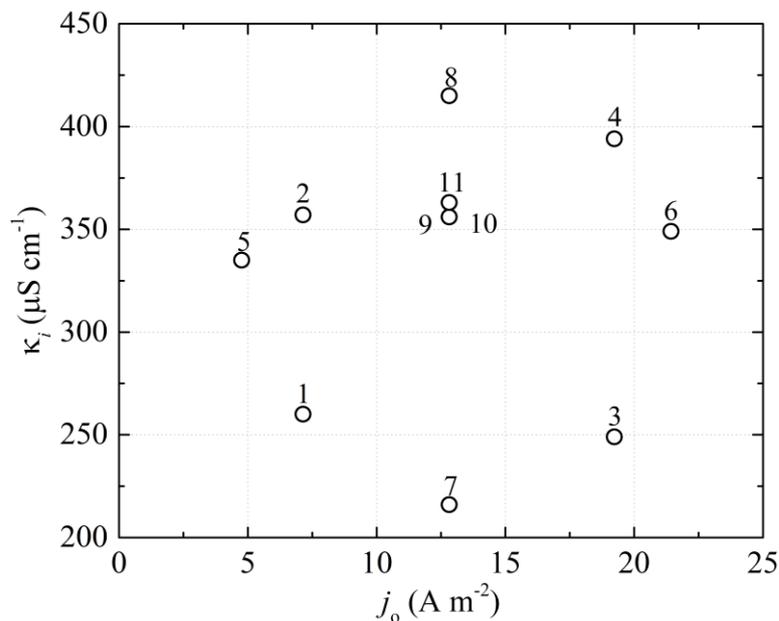


Figura 8. Condições iniciais de densidade de corrente e condutividade elétrica para os 11 experimentos voltados a avaliação do desempenho integrado da EC.

É importante salientar que altos valores de κ normalmente são recomendados no processo EC, permitindo manter condições estáveis para a remoção de poluentes, desde que tais valores sejam mantidos em uma condição estacionária no decorrer do processo. Contudo, no presente trabalho, uma condição de exaustão rápida na força motriz do reator de EC, ou seja, usando baixos valores de κ_i (como pode ser visto na Figura 8), foi testada para avaliar o efeito dependente do tempo da condutividade elétrica no desempenho da EC, bem como no consumo de energia elétrica.

Medições de pH foram realizadas antes e após cada ensaio, utilizando um medidor de pH digital (TEC-2, Tecnal[®]) previamente calibrado com soluções tampão (pH 7 e 4). Não foram efetuadas correções para os níveis de pH verificados antes e durante o processo. A condutividade elétrica e a temperatura foram aferidas *in situ* a cada minuto durante os ensaios por um medidor de condutividade elétrica digital (CON-500, ION[®]) com um sensor de termostato acoplado previamente calibrado com uma solução de referência padrão. Pelo fato de operar em baixas correntes elétricas (0,1; 0,2 e 0,3 A), a temperatura foi mantida a $25 \pm 1^\circ \text{C}$ durante todos os testes.

Em cada ensaio, amostras foram coletadas em intervalos adequados, desde os minutos iniciais até um período final de 60 minutos, sendo tomados os devidos cuidados com os volumes das coletas de modo que o erro sistemático total não ultrapassasse 3% pela perda de volume. Todas as amostras coletadas foram armazenadas a 10°C em microtubos fechados de 2 mL para posteriores análises espectrométricas. A técnica de Espectrometria de Emissão Óptica de Plasma Acoplado Indutivamente (do inglês, *Induced Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry*, ICP-OES) foi usada para determinar das concentrações de Zn, seguindo a metodologia proposta por ESPINOZA-QUIÑONES *et al.* (2015).

Antes de iniciar cada ensaio, todas as paredes internas do reator foram cuidadosamente lavadas com água destilada e detergente neutro e enxaguadas com água milli-Q. As placas de Al foram utilizadas uma única vez em cada ensaio, sendo previamente enxaguadas com água milli-Q.

Na etapa de processamento dos resultados, foram ajustados os modelos propostos aos dados de condutividade elétrica e tensão elétrica total (em modo CEC) bem como aplicadas técnicas de integração numérica aos dados de RMI e CEE para a obtenção de estimativas do índice de desempenho integrado da EC (TIPI) até cada tempo predefinido de coleta ou de processo (t_{EC}).

6- RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos para avaliação da representação matemática proposta são apresentados e discutidos na primeira parte desta seção. Em um segundo momento são apresentados os resultados verificados a partir da aplicação da metodologia para avaliação do desempenho integrado da EC definido pelo novo índice proposto (TIPI). Finalmente, como fechamento, os principais resultados envolvendo o estudo completo são destacados e os avanços alcançados são pontuados e discutidos.

6.1- Resultados para a representação teórico-matemática

Nesta seção estão dispostos e discutidos os resultados obtidos através dos experimentos realizados para avaliação da representação teórico-matemática proposta para a tensão elétrica total na EC. Os dados e modelos foram avaliados para cada fenômeno de forma separada, sendo discutida a contribuição e representatividade de cada um destes fenômenos para a tensão elétrica total.

6.1.1- *Concentrações de Al e OH e as tensões de concentração*

De modo geral, a partir das medições da concentração de Al, pH e condutividade elétrica realizadas seguindo o método adotado para avaliação das tensões de concentração (ver seção 5.1.3-) foi possível observar como se deu o crescimento progressivo das concentrações de Al, a queda do pH e o comportamento da condutividade elétrica no decorrer do tempo de eletrólise.

Os resultados dos perfis de concentração de Al no tempo para cada uma das três distâncias avaliadas a partir do ânodo são exibidos de forma concisa na Figura 9. Considerando sua concentração inicialmente nula, a massa de Al total aumentou no decorrer de todo o processo em todos os pontos para os quais as medidas foram feitas. À luz da fundamentação teórica é possível sugerir que, após parte da energia ter sido usada para liberar íons de Al do ânodo, outra parte foi consumida para dar início à transferência de massa das espécies iônicas por difusão e migração iônica. Contudo, distinguir o impacto da difusão dos íons Al^{3+} dos demais efeitos não é trivial, tendo em vista a dificuldade de técnicas espectrométricas em distinguir tais íons da quantidade total de Al presente nas amostras e a impossibilidade de mensurar a tensão de concentração de forma isolada da

tensão elétrica total. Para estimativa de tal tensão, no presente trabalho assumiu-se que a massa total de Al presente nas amostras coletadas nos primeiros 150 s de EC foi pressuposto como equivalente à massa de íons Al^{3+} , sendo considerado desprezível ou pouco significativo a perda de íons por coagulação neste período após comparações preliminares em diferentes tempos de EC.

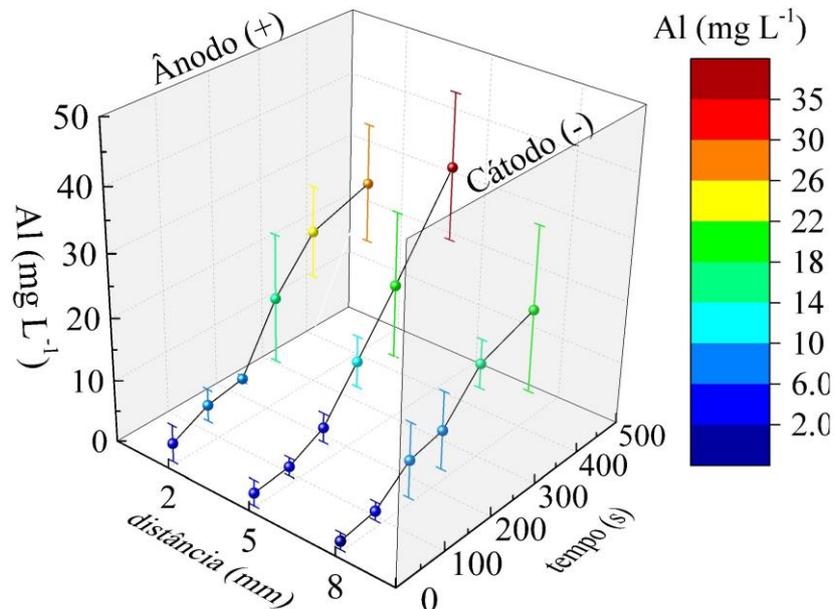


Figura 9. Perfil de concentração total de Al.

Assim, médias dos dados de concentração de Al em 10, 80 e 150 s foram utilizados para estimar a concentração de Al na interface do ânodo ($x = 0$ mm), extrapolando-se equações de retas que melhor aproximaram cada perfil espacial, conforme demonstrado pela Figura 10, pois em muito curtos tempos de operação a resposta exponencial de entrada de Al^{3+} , de acordo ao seu modelo proposto, assume em primeira aproximação um comportamento quase linear.

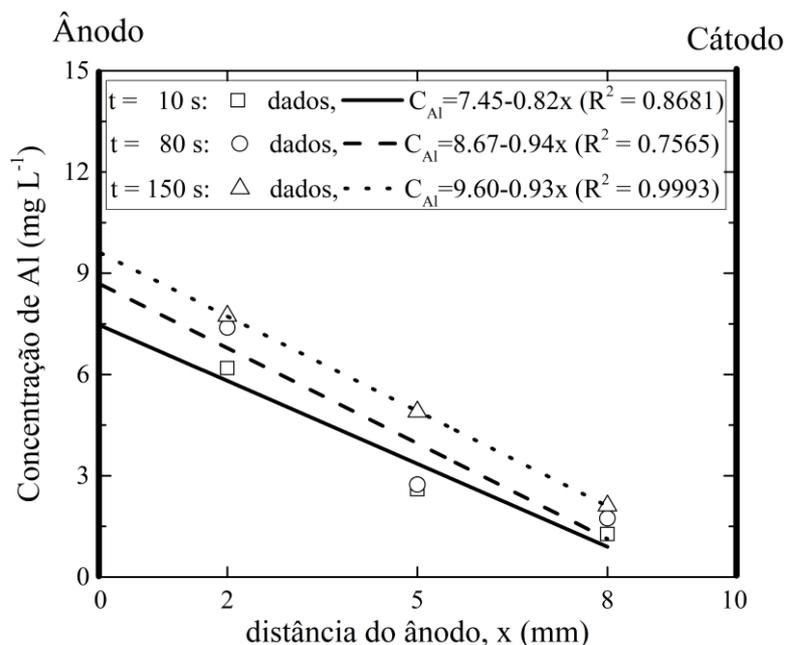


Figura 10. Perfis espaciais de concentração de Al e suas aproximações para a interface do ânodo.

Na Figura 11 são apresentadas as mesmas médias dos dados deste período inicial (0 a 150 s) agora dispostas em um perfil temporal, sendo também expostos os valores extrapolados para a interface do ânodo. A fim de obter uma estimativa para os comportamentos no tempo da concentração de Al na interface ($C_{Al^{3+}}|_{x=0}(t)$) e no seio da solução ($C_{Al^{3+}}|_{x^*}(t)$), necessárias para o cálculo de $\Delta C_{Al^{3+}}(t) = C_{Al^{3+}}|_{x=0}(t) - C_{Al^{3+}}|_{x^*}(t)$ (Eq. 38), os modelos propostos para descrição do comportamento das espécies iônicas nas Eqs. 42 e 45 (ver seção 4.1.2-) foram ajustados aos dados.

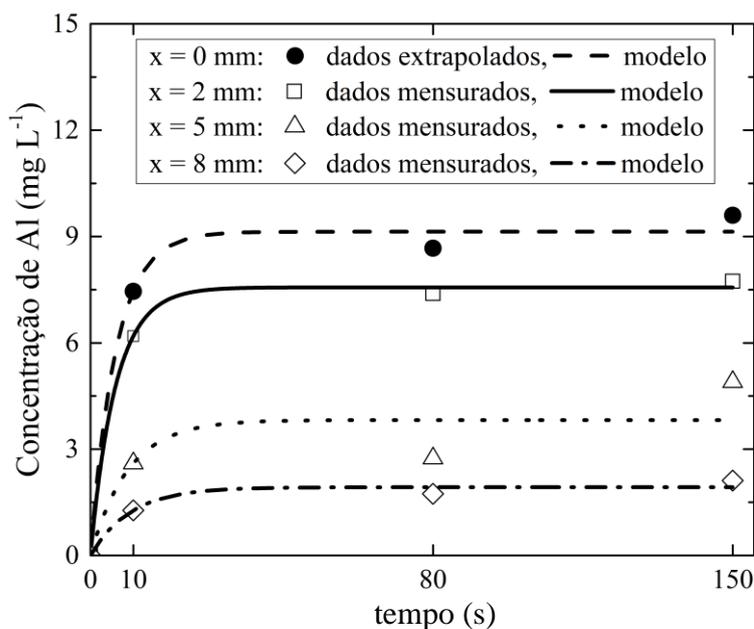


Figura 11. Perfis temporais de concentração de Al e modelos.

As Eqs. 66 e 67 apresentam os resultados dos modelos para a concentração de Al^{3+} extrapolada para $x = 0$ mm (na superfície do ânodo) e em $x = 2$ mm (distância mais próxima do ânodo com medições realizadas, considerada como seio da solução).

$$C_{\text{Al}^{3+}}|_{x=0}(t) \cong 9,1357 \text{ mols m}^{-3} [1 - e^{-0,169t}] \quad R^2: 0,97735 \quad (66)$$

$$C_{\text{Al}^{3+}}|_{x=2}(t) \cong 7,5645 \text{ mols m}^{-3} [1 - e^{-0,1706t}] \quad R^2: 0,99555 \quad (67)$$

O gradiente de concentração observado entre a interface do ânodo e o seio da solução indica que a difusão iônica é um efeito mais lento em comparação a liberação de íons pela ativação do ânodo.

De forma similar, foram estimados parâmetros para os modelos de concentração de OH^- próximo ao cátodo com intuito de definir a tensão de concentração também para este eletrodo. Os perfis de concentração de OH^- obtidos seguiram uma tendência oposta em comparação com os valores de concentração de Al, conforme mostrado na Figura 12. A concentração de OH^- diminuiu com o tempo, mostrando quantidades mais significativas de íons OH perto do ânodo do que aquelas observadas perto do cátodo. Embora se esperasse que a reação de dissociação da água ocorresse uniformemente em todo o seio da solução, as quantidades contrastantes de íons OH produzidas pelo processo de eletrólise da água próximo ao cátodo poderiam ser neutralizadas por espécies iônicas, como Zn^{2+} .

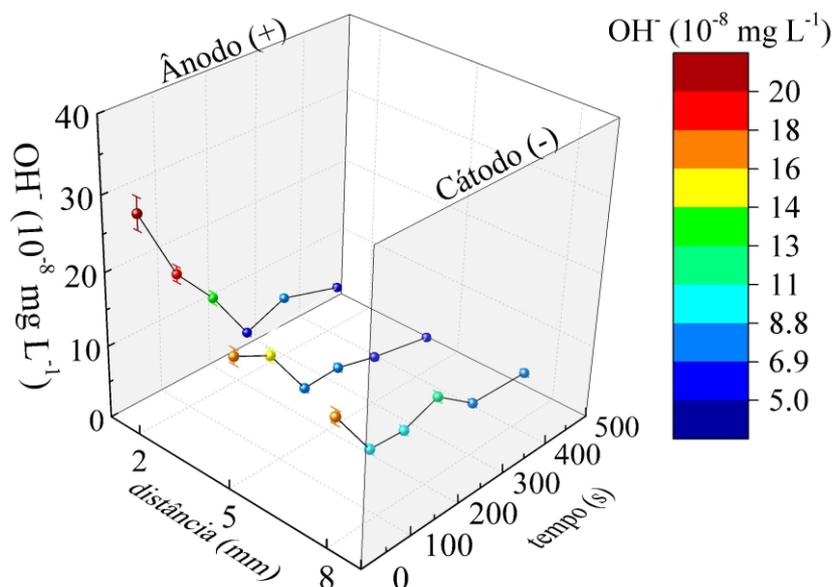


Figura 12. Perfil de concentração de íons OH.

Seguindo as mesmas considerações tomadas para o ânodo e aplicando as mesmas técnicas de extrapolação dos dados até a superfície do eletrodo, as Eqs. 68 e 69 apresentam

os resultados dos modelos para a concentração de OH^- extrapolada para $x = 10$ mm (na superfície do cátodo) e em $x = 8$ mm (distância mais próxima do cátodo com medições realizadas, considerada como seio da solução).

$$C_{\text{OH}^-}|_{x=d}(t) \cong 4 \times 10^{-7} \text{ mols m}^{-3} [1 + 1,4e^{-0,05t}] \quad R^2: 0,9702 \quad (68)$$

$$C_{\text{OH}^-}|_{x^*}(t) \cong 1,1 \times 10^{-7} \text{ mols m}^{-3} [1 + 4,1e^{-0,05t}] \quad R^2: 0,9666 \quad (69)$$

Em relação à condutividade elétrica, como um curto tempo de ensaio foi considerado, foi possível observar somente um aumento em relação a seus valores iniciais, não sendo perceptíveis nos resultados do presente conjunto de experimentos os possíveis efeitos da remoção de íons Zn^{2+} refletidos em uma taxa de queda da condutividade (como previsto no modelo proposto pela Eq.46 na seção 4.1.2.1-).

A condutividade elétrica também apresentou crescimento médio de seus valores, porém foram observadas oscilações ao longo do tempo (Figura 13), sugerindo a entrada de íons adicionais provenientes da ativação dos eletrodos ocorrendo em concomitância com o início do processo de remoção de íons.

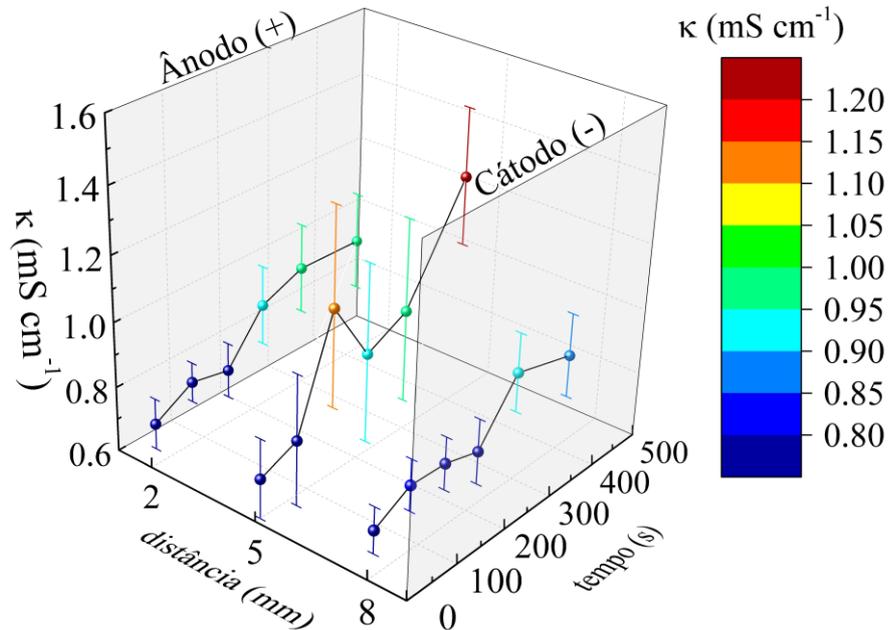


Figura 13. Perfil de condutividade elétrica.

Assim, por motivo de simplificação e sem perda de uma maior precisão junto ao modelo final, o crescimento da condutividade média não foi modelado exatamente como proposto pela Eq. 46, mas sim através de uma função linear dependente do tempo, estimada pela Eq. 70.

$$\kappa(t) \approx 630 \mu\text{S cm}^{-1} [1 + 5 \times 10^{-3}t] \quad R^2: 0,9035 \quad (70)$$

Considerando as funções dependentes do tempo aproximadas para as concentrações de Al^{3+} e OH^- e para a condutividade elétrica linearmente dependente do tempo, as tensões de concentração para espécies iônicas para o ânodo e o cátodo foram simuladas com base no modelo proposto pela Eq. 37, sendo seus resultados apresentados pela Figura 14.

Em comparação, a tensão de concentração de íons Al^{3+} foi menor do que a das espécies OH^- iônicas, tendo em vista seu número de carga. Além disso, ambas as contribuições para a tensão elétrica total nos primeiros minutos exibiram valores extremamente baixos (10-30 mV). Estendendo-se a maiores intervalos de tempo, esses componentes baseados na difusão de espécies iônicas seriam tensões muito baixas, podendo ser considerados componentes insignificantes ou desprezíveis junto a tensão elétrica total, a qual partiu de 3 V até atingir 10 V ao final dos 7 minutos de ensaio.

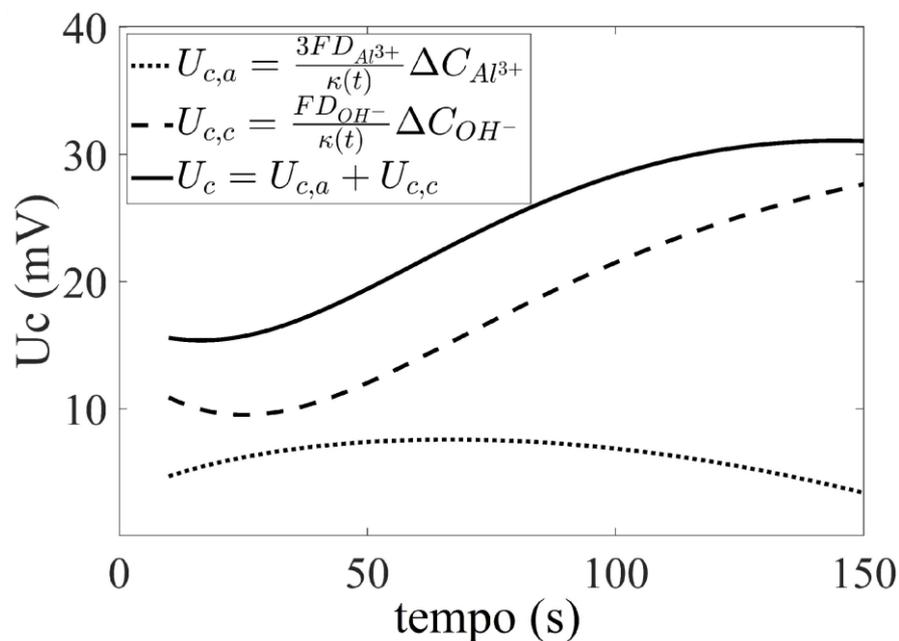


Figura 14. Perfis das tensões de concentração simuladas: ânodo, cátodo e total.

6.1.2- Comportamento da condutividade elétrica e a tensão baseada na lei de Ohm

A partir de um conjunto de testes preliminares observou-se uma diferença substancial nos perfis das tensões elétricas totais relacionadas ao estado do eletrodo com um lento aumento da tensão nos primeiros minutos em cenários em que a superfície do eletrodo ainda não havia sido utilizada. Por outro lado, quando reutilizados eletrodos após apenas uma lavagem e secagem simples com água milli-Q, sem que fosse realizado

nenhum processo de polimento, o efeito transiente observado para a tensão elétrica total foi de menor duração, conforme pode ser observado na Figura 15. Por tanto, tornou-se experimentalmente inviável quaisquer possíveis comparações e interpretações do perfil da tensão elétrica total, tanto do ponto de análise da influência ou comportamento da condutividade elétrica que está a refletir o estado não estacionário nas concentrações de espécies iônicas, especialmente aquela que se origina do anodo, como do ponto de vista do estado não-estacionário do fenômeno de ativação que está a refletir o maior ou menor desgaste do material do anodo.

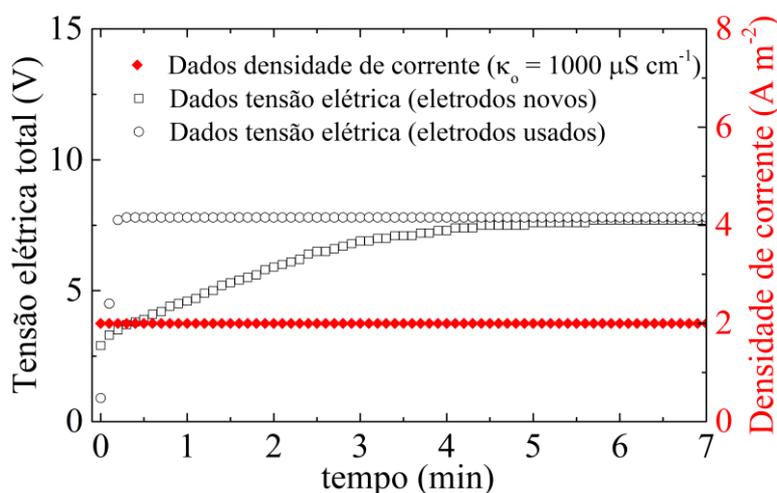


Figura 15. Resposta das tensões elétricas totais obtidas em experimentos preliminares de EC realizados sob as mesmas condições, mas usando eletrodos de alumínio usados vs. não usados.

De forma similar, a Figura 16 apresenta a resposta transiente da tensão elétrica total para outro experimento preliminar no qual a FCC foi mantida acionada até que um patamar de tensão fosse atingido, sendo entanto desligada e religada novamente no mesmo nível de densidade de corrente anterior. Observou-se, após a religação da FCC, que a tensão subiu abruptamente ao patamar anteriormente atingido. Ainda com o processo em andamento, a FCC foi chaveada para um novo patamar de densidade de corrente. Novamente a tensão, após rápida subida inicial, passou a excursionar progressivamente em direção a um novo patamar. Em termos de se fazer uma análise consistente e coerente em operações diferenciadas a serem governadas pelo ajuste da densidade de corrente elétrica e condutividade elétrica inicial no contexto de reprodutibilidade de eventos e equivalência física comparativa, tornou-se imperativo e condição *sine qua non* o uso de eletrodos metálicos sem nenhum desgaste prévio e de preferência com sua natural proteção superficial. O próprio desgaste do material do eletrodo muda totalmente a condição de arranque do processo com um efeito memória de voltar ao estado anterior de uso.

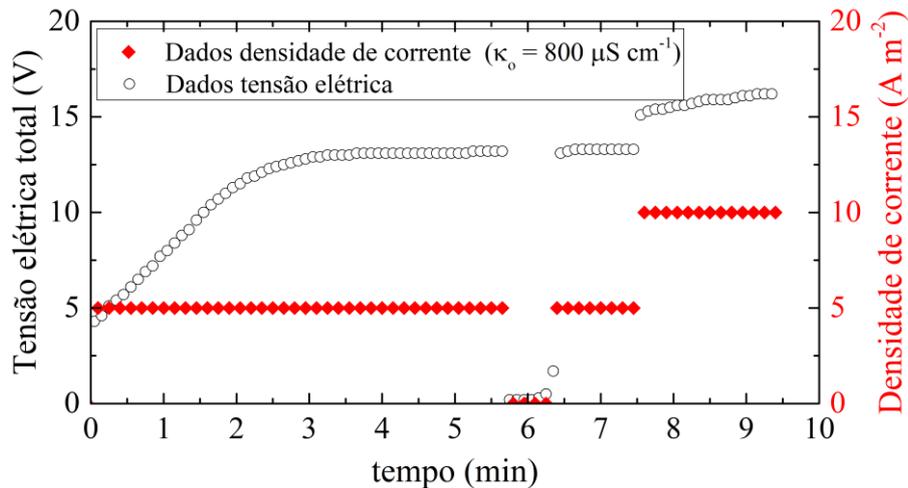


Figura 16. Resposta da tensão elétrica total a degraus de corrente elétrica obtidas em experimentos preliminares de EC.

Ambos os testes preliminares (Figuras 15 e 16) indicaram que o processo de ativação é substancialmente sensível à resposta intrínseca do material e à resposta intrínseca do meio eletrolítico, além de incrementos na corrente elétrica. Contudo, há um efeito memória do estado da superfície do material perante a resposta de arranque na tensão elétrica total, sendo impossível de subtrair seus efeitos, por uma questão de reprodutibilidade de evento ou condição física da superfície do material, nos resultados não estacionários tanto na tensão elétrica total e condutividade elétrica quando se optou por fazer uma fragmentação ou estudo coerente das componentes dos outros fenômenos físicos envolvidos.

Por esse motivo, todos os testes de EC foram realizados sempre com eletrodos novos, de modo a se ter uma condição de reprodutibilidade e comparabilidade de eventos, governados exclusivamente pela condutividade elétrica e densidade de corrente elétrica, no estudo sistemático e consistente do fenômeno de ativação. Na prática foram propostas diferentes condições de condutividade elétrica inicial (κ_i : 100-1000 $\mu\text{S cm}^{-1}$) e densidade de corrente (j : 2-8 A m^{-2}), sem ter o indesejável efeito memória do estado da superfície do material do eletrodo com o uso de eletrodos novos, porém permitindo a inclusão de situações de estresse no funcionamento do reator.

A Figura 17 apresenta os dados de condutividade elétrica para cada cenário avaliado e os respectivos resultados dos ajustes realizados ao modelo teórico proposto pela Eq. 46 (Figura 17a₁-d₁). Seguindo a lei de Ohm, o comportamento esperado para a tensão ôhmica equivalente a cada cenário também é exibido (Figura 17a₂-d₂). Por questões de consistência entre os modelos teóricos propostos para o condutividade elétrica e para a

cinética de remoção de Zn, o modelo da condutividade elétrica fez uso da mesma taxa de remoção de Zn (α_1) estimada para o modelo específico da remoção de Zn (Figura 18a₁-d₁).

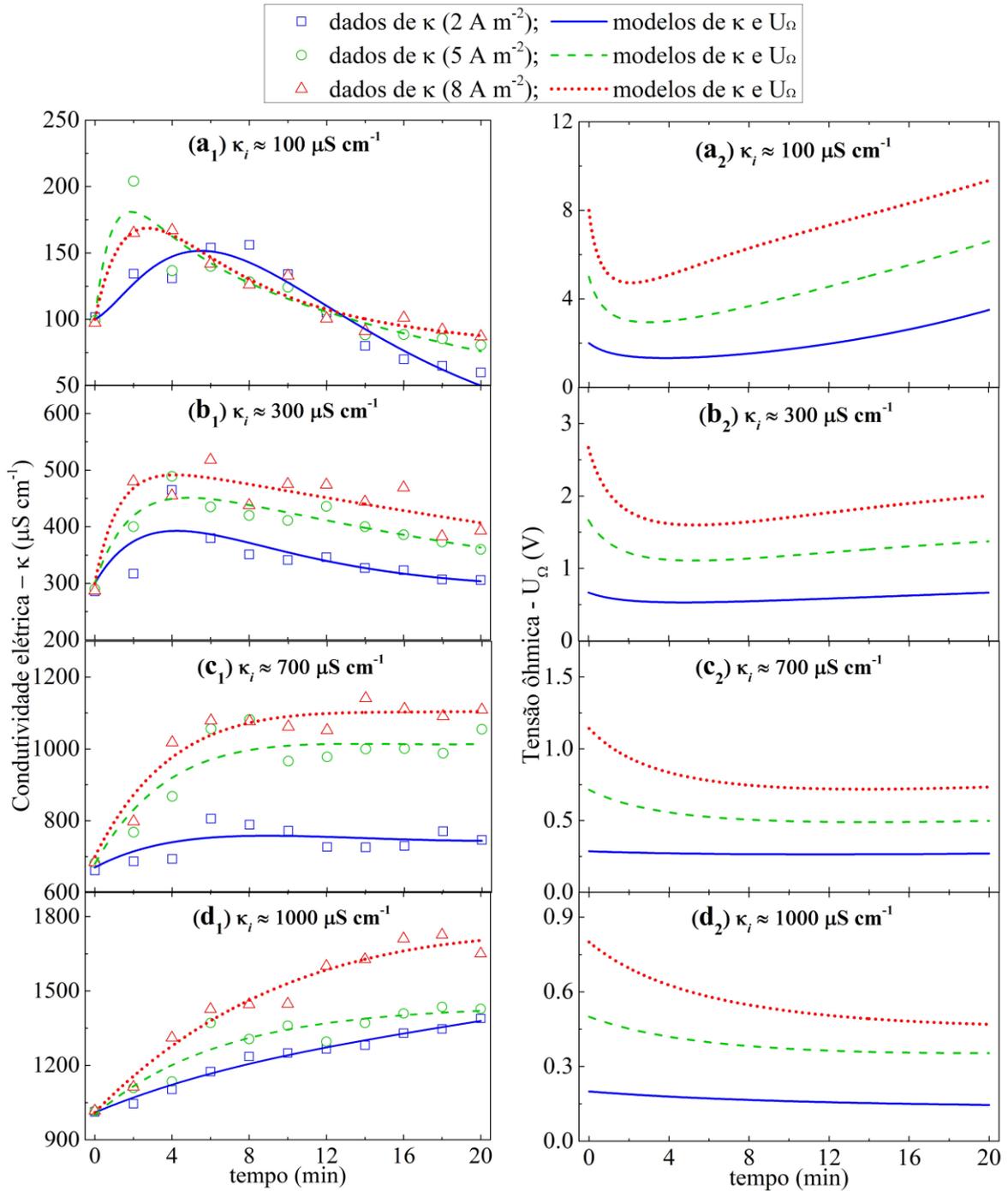


Figura 17. Dados de condutividade elétrica durante a EC em teste com valores de condutividade elétrica inicial de (a₁) 100, (b₁) 300, (c₁) 700 e (d₁) 1000 $\mu\text{S cm}^{-1}$ para três valores de densidade de corrente elétrica: 2 A m^{-2} (quadrado azul aberto), 5 A m^{-2} (círculo verde aberto) e 8 A m^{-2} (triângulo vermelho aberto), sendo incluídos seus ajustes (2 A m^{-2} - linha azul sólida; 5 A m^{-2} - linha verde tracejada; 8 A m^{-2} - linha vermelha pontilhada). Resultados de modelagem para o conjunto de tensões baseadas na lei de Ohm (2 A m^{-2} - linha azul sólida; 5 A m^{-2} - linha verde tracejada; 8 A m^{-2} - linha vermelha pontilhada) de acordo com os valores iniciais de condutividade elétrica inicial de (a₂) 100, (b₂) 300, (c₂) 700 e (d₂) 1000 $\mu\text{S cm}^{-1}$.

Para valores inicialmente baixos de condutividade elétrica (100 e 300 $\mu\text{S cm}^{-1}$), juntamente com os três valores de densidade de corrente testados (2, 5 e 8 A m^{-2}) no modo de CEC, os valores de condutividade elétrica aumentaram significativamente nos primeiros 5 minutos. Este comportamento foi seguido por uma lenta queda até o final dos ensaios (Figura 17a₁-b₁), podendo esta queda ser atribuída a redução da concentração de íons de Zn devido sua remoção e a formação de coágulos de carga nula, afetando a concentração de Al^{3+} .

Por outro lado, para valores mais altos de condutividade elétrica inicial (700 e 1000 $\mu\text{S cm}^{-1}$), a condutividade elétrica apresentou somente comportamento crescente (Figura 17c₁-d₁), indicando uma maior facilidade do processo em ativar e liberar novos íons a partir dos eletrodos para uma solução aquosa que já apresenta inicialmente uma maior quantidade de eletrólitos. De fato, seria esperado um aumento na condutividade elétrica se houvesse uma entrada de outras espécies iônicas, como os íons Al^{3+} , sob a forte ação do fenômeno de ativação do ânodo. Além disso, outro fenômeno como a coagulação pode remover algumas espécies iônicas, levando a uma competição entre tais efeitos.

Com relação ao comportamento estimado para as tensões baseadas na lei de Ohm (Figura 17a₂-d₂) é possível avaliar que há um efeito transitório padrão independentemente das condições físicas testadas, refletindo em um impacto direto junto ao perfil de tensão elétrica total, como será apresentado adiante.

Seguindo a relação da Eq. 31, pela qual a condutividade elétrica é dada pela soma das contribuições das quantidades de íons de Al e Zn (ver seção 4.1.2-) e tendo sido mensurados e modelados os comportamentos da condutividade elétrica e da concentração de Zn, além de estabelecidas as respectivas taxas de migração iônicas para o Al^{3+} e Zn^{2+} (ver Apêndice B), o perfil de concentração dos íons Al^{3+} no tempo pôde ser estimado, conforme mostrado na Figura 18a₂-d₂.

No cenário com menor condutividade elétrica (100 $\mu\text{S cm}^{-1}$) e maior densidade de corrente elétrica (8 A m^{-2}), uma tensão ôhmica mais alta é estimada no estágio inicial do processo (Figura 17a₂). Seu valor diminui com o tempo como consequência do aumento na condutividade elétrica, sendo introduzidos mais íons Al^{3+} junto a solução. Na sequência, após atingido o valor máximo da condutividade elétrica, a tensão ôhmica volta a aumentar (Figura 17a₂ a Figura 17d₂). Este comportamento transiente da tensão ôhmica foi minimizado em cenários com uma condutividade elétrica inicial mais alta (1000 $\mu\text{S cm}^{-1}$) e uma menor densidade de corrente elétrica (2 A m^{-2}) (Figura 17d₂).

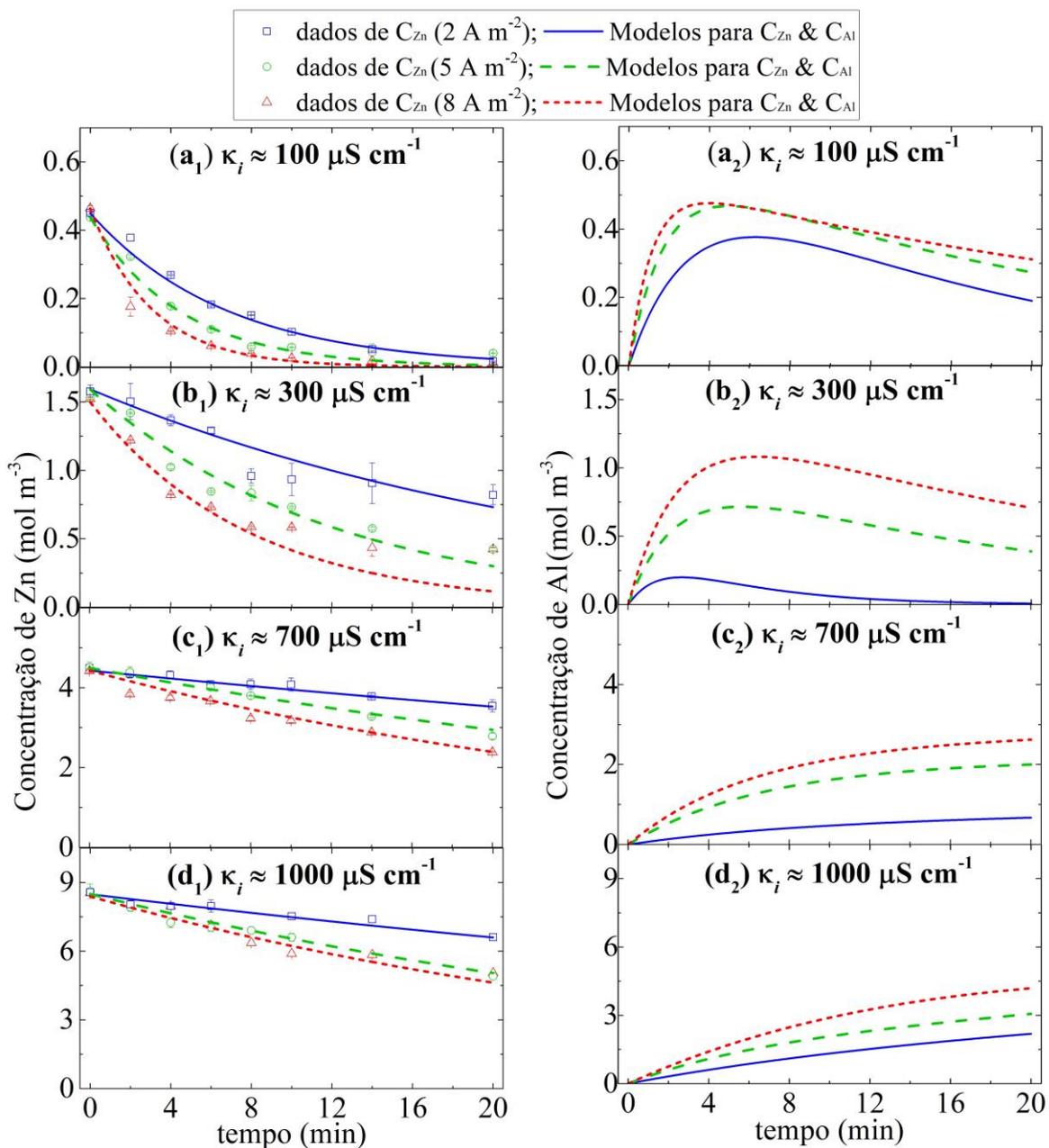


Figura 18. Dados de remoção de Zn para um conjunto de testes de EC referentes aos valores iniciais de condutividade elétrica de (a₁) 100, (b₁) 300, (c₁) 700 e (d₁) 1000 μS cm⁻¹ para três valores de densidade de corrente elétrica: 2 Am⁻² (quadrado azul aberto), 5 Am⁻² (círculo verde aberto) e 8 Am⁻² (triângulo vermelho aberto), sendo incluídos seus ajustes (2 Am⁻² - linha azul sólida; 5 Am⁻² - linha verde tracejada; 8 Am⁻² - linha vermelha pontilhada). Modelos resultantes para a concentração de Al (2 Am⁻² - linha azul sólida; 5 Am⁻² - linha verde tracejada; 8 Am⁻² - linha vermelha pontilhada) de acordo com os valores iniciais de condutividade elétrica inicial de (a₂) 100, (b₂) 300, (c₂) 700 e (d₂) 1000 μS cm⁻¹

A Tabela 1 apresenta os parâmetros ajustados ao modelo teórico para a condutividade elétrica, onde $\kappa_{Al,max}$ representa o valor máximo atingido para a condutividade elétrica associado aos íons de Al, $\alpha_{1,*}$ indica a taxa de remoção de Zn obtida pelo ajuste preliminar junto ao modelo cinético de remoção e $\beta_{1,*}$ e $\beta_{2,*}$ são as taxas estimadas de liberação e remoção de Al³⁺, respectivamente.

Tabela 1. Valores estimados dos parâmetros correspondentes à representação matemática do comportamento dependente do tempo da condutividade elétrica devido à concentração de Zn e Al.

Densid. de corrente (A m ⁻²)	Condutiv. elétrica inicial (μS cm ⁻¹)	Parâmetros ajustados				Qualidade do ajuste
		Condutivida de máxima associada ao Al (μS cm ⁻¹)	Taxa de remoção de Zn (min ⁻¹)	Taxa de entrada de Al (min ⁻¹)	Taxa de remoção de Al (min ⁻¹)	
<i>j</i>	κ_i	$\kappa_{Al,max}$	$\alpha_{1,*}$	$\beta_{1,*}$	$\beta_{2,*}$	r ²
2	99,4±1,5	197,6 ± 74,2	0,148 ± 0,003	0,25 ± 0,16	0,07 ± 0,02	0,93009
	295,3 ± 1,1	146,8 ± 48,7	0,039 ± 0,007	0,4 ± 0,3	0,005±0,002	0,86500
	691,6±9,8	217,4 ± 75,6	0,0113 ± 0,0008	0,09 ± 0,06	< 10 ⁻⁵ (≈0)	0,86304
	1005,3±1,5	1012 ± 138	0,013 ± 0,002	0,044 ± 0,008	< 10 ⁻⁵ (≈0)	0,98157
5	99,4±1,5	167,6 ± 4,6	0,223 ± 0,008	0,54 ± 0,17	0,04 ± 0,002	0,87780
	295,3±1,1	296,8 ± 36,4	0,08 ± 0,01	0,377 ± 0,099	0,002±0,001	0,90284
	691,6±9,8	577,1 ± 57,9	0,0211 ± 0,0003	0,14 ± 0,04	< 10 ⁻⁵ (≈0)	0,86494
	1005,3±1,5	999,9 ± 122	0,026 ± 0,001	0,08 ± 0,02	< 10 ⁻⁵ (≈0)	0,89612
8	99,4±1,5	150,0 ± 13,6	0,33 ± 0,01	0,87 ± 0,44	0,028 ±0,006	0,89100
	295,3±1,1	417,6 ± 74,8	0,13 ± 0,01	0,37 ± 0,13	0,005 ±0,001	0,84019
	691,6±9,8	748,0 ± 46,1	0,0374 ± 0,0003	0,15 ± 0,02	< 10 ⁻⁵ (≈0)	0,94119
	1005,3±1,5	1471 ± 141	0,03 ± 0,003	0,08 ± 0,01	< 10 ⁻⁵ (≈0)	0,97382

A Figura 19 apresenta os valores estimados para a taxa de remoção de Zn no seio da solução ($\alpha_{1,*}$) em função da condutividade elétrica inicial (κ_i) e da densidade de corrente elétrica (j). Tais resultados poderiam ser simplesmente aproximados por funções empíricas em uma análise simplista. Contudo, uma análise mais formal pode ser conduzida apoiada junto a teoria, seguindo o desenvolvimento físico-matemático proposto no presente trabalho. A partir da solução da equação de Nernst-Planck para os íons Zn²⁺ encontrados no seio da solução (Eq. 44), uma relação não-linear é esperada entre $\alpha_{1,*}$ e κ_i , tendo em vista que κ_i está diretamente ligada a concentração inicial de Zn²⁺. Devido esta condição, espera-se uma gradual diminuição de $\alpha_{1,*}$ quando do aumento de κ_i , podendo este comportamento ser fisicamente atribuído a maior dificuldade que o processo apresentou para reduzir a concentração de Zn²⁺ quanto mais saturado destes íons o meio estiver, sendo comparadas mesmas condições de fluxo de espécies iônicas, ou seja, mesmos valores de densidade de corrente elétrica. Esta abordagem foi corroborada pelos resultados estimados a partir do modelo proposto para o comportamento da condutividade elétrica no seio da solução, conforme apresentado pela Figura 19a. Além disso, a taxa $\alpha_{1,*} = \frac{u_{Zn^{2+}}}{\epsilon_D} \rho|_{x^*}$ varia linearmente com o divergente de campo elétrico ($\vec{E} = -\vec{\nabla}\phi$; $\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \rho/\epsilon_D$) e, por consequência, com a densidade de corrente elétrica seguindo a lei de Ohm. Como já esperado, o efeito do incremento da densidade de corrente tornou-se mais

pronunciado quanto menor a condutividade elétrica inicial. Esta relação linear entre $\alpha_{1,*}$ e j também foi corroborada pelos resultados estimados a partir do modelo da condutividade elétrica, conforme explicitado pela Figura 19b.

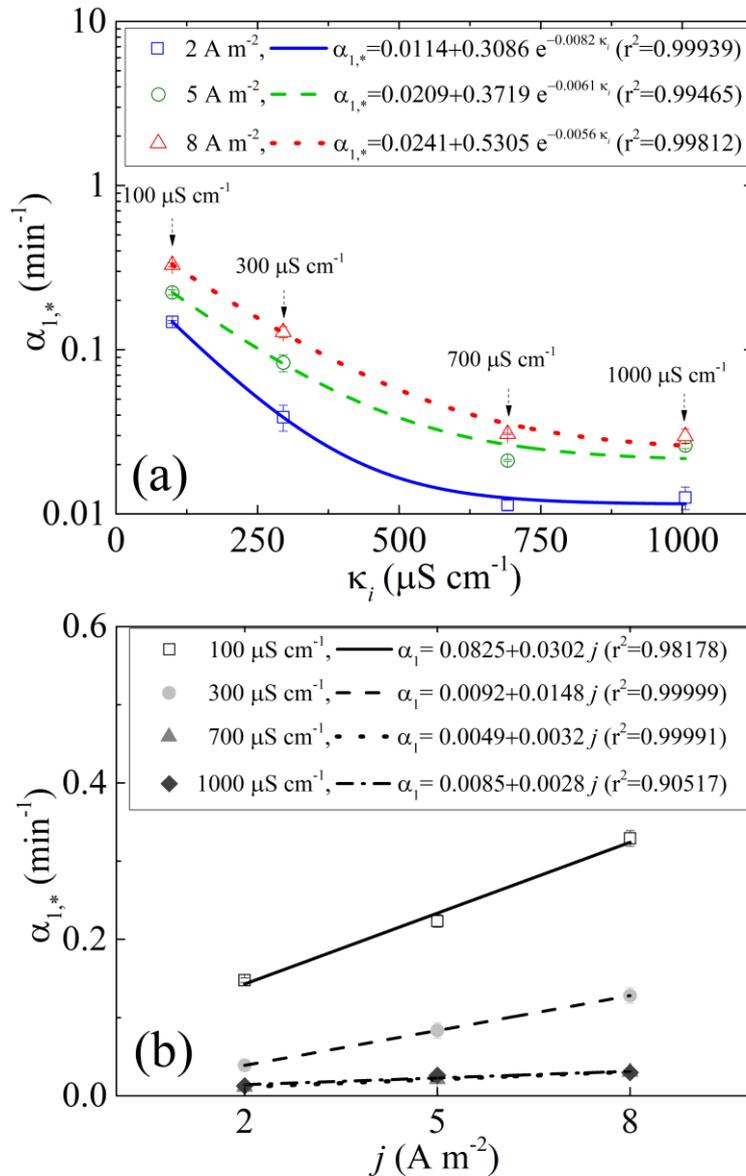


Figura 19. Sensibilidade da taxa de remoção de Zn no seio da solução ($\alpha_{1,*}$) estimada junto ao modelo de condutividade elétrica em relação a (a) condutividade elétrica inicial κ_i e (b) densidade de corrente elétrica j .

Seguindo para uma avaliação sobre os três parâmetros relacionados à condutividade associada aos íons Al^{3+} ($\kappa_{\text{Al,max}}$, $\beta_{1,*}$ e $\beta_{2,*}$), os resultados obtidos também corroboraram o comportamento esperado a partir do modelo proposto para a condutividade elétrica (κ_*). Partindo de uma concentração de Al^{3+} inicialmente nula, como $\kappa_{\text{Al,max}}$ apresenta uma relação direta com a concentração máxima de íons Al^{3+} atingida durante o processo, pelo modelo (Eq. 42), é esperado que a concentração de Al^{3+} aumente a uma determinada taxa

($\beta_{1,*}$) até uma condição de equilíbrio em estado estacionário. Contudo, estes íons também podem ser neutralizados no processo de formação de matéria coloidal vindo posteriormente a serem removidos junto aos poluentes a uma determinada taxa de decaimento ($\beta_{2,*}$). Sendo assim, o modelo teórico prevê que o equilíbrio entre as taxas de aumento e decaimento de íons Al^{3+} no seio da solução pode ser quebrado, dependendo das condições operacionais e do meio, refletindo em uma queda da condutividade elétrica total (Eq.45). Quando observados os resultados obtidos para $\kappa_{\text{Al,max}}$ em relação às condições impostas pelo meio (mais especificamente κ_i - Figura 20a), pode-se notar que a amplitude de cenários avaliada ($100 - 1000 \mu\text{S cm}^{-1}$) cobriu três situações distintas: (i) $\kappa_i \approx 100 \mu\text{S cm}^{-1}$, onde o equilíbrio entre entrada e saída de íons Al^{3+} foi momentâneo; (ii) $\kappa_i \approx 300 \mu\text{S cm}^{-1}$ e $\kappa_i \approx 700 \mu\text{S cm}^{-1}$, onde o equilíbrio foi atingido e mantido até o fim do período avaliado e (iii) $\kappa_i \approx 1000 \mu\text{S cm}^{-1}$, onde o equilíbrio ainda não havia sido atingido até o final do período em avaliação.

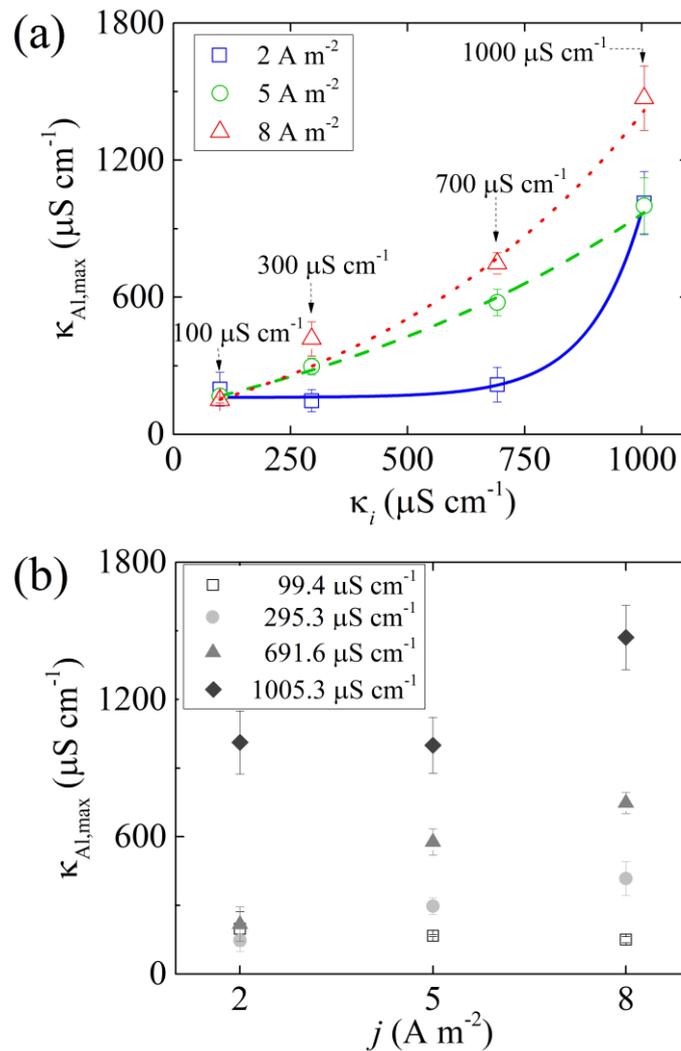


Figura 20. Sensibilidade da condutividade máxima associada ao Al ($\kappa_{\text{Al,max}}$) estimada junto ao modelo de condutividade elétrica em relação a: (a) condutividade elétrica inicial κ_i e (b) densidade de corrente elétrica j .

Desta forma, uma dependência não-linear entre $\kappa_{Al,max}$ e κ_i foi obtida, corroborando o comportamento esperado com a solução da equação de Nernst-Planck, tendo em vista as relações entre as taxas de entrada e saída de Al^{3+} , conforme será discutido na sequência.

Do ponto de vista da sensibilidade de $\kappa_{Al,max}$ em relação a j (Figura 20b), as mesmas três situações citadas anteriormente podem ser observadas a partir de outro ângulo. Para $\kappa_i \approx 100 \mu S cm^{-1}$, o aumento de j reduzir sensivelmente $\kappa_{Al,max}$, estando o reator operando com as taxas de remoção mais altas dentre todos os cenários avaliados. Para os cenários intermediários de condutividade elétrica inicial este comportamento é invertido, ou seja, $\kappa_{Al,max}$ aumenta com o incremento de j tendo em vista que o aumento do fluxo das espécies provoca um maior acúmulo de íons no seio da solução. O terceiro cenário, de maior condutividade elétrica inicial, apresentou um acúmulo de íons é ainda maior. Este processo ficou evidente quando um alto valor de $\kappa_{Al,max}$ foi atingido mesmo sendo aplicada uma baixa densidade de corrente ($2 A m^{-2}$), sendo este o resultado de uma baixa intensidade na formação de $H_{2(g)}$ e consequente menor intensidade de flotação/remoção (conforme observado experimentalmente).

Confrontando as taxas de entrada ($\beta_{1,*}$) e remoção ($\beta_{2,*}$) de Al no seio da solução em cada cenário (Figura 21), fica nítida a necessidade de compatibilidade da densidade de corrente aplicada com a condutividade elétrica inicial do meio. Para $\kappa_i \approx 100 \mu S cm^{-1}$, uma relação inversamente proporcional aparece entre $\beta_{1,*}$ e $\beta_{2,*}$, indicando que, nestes casos, não seria apropriado que fossem aplicados valores maiores de densidade de corrente, pois isto levaria apenas a uma maior tensão ôhmica e maiores gastos energéticos.

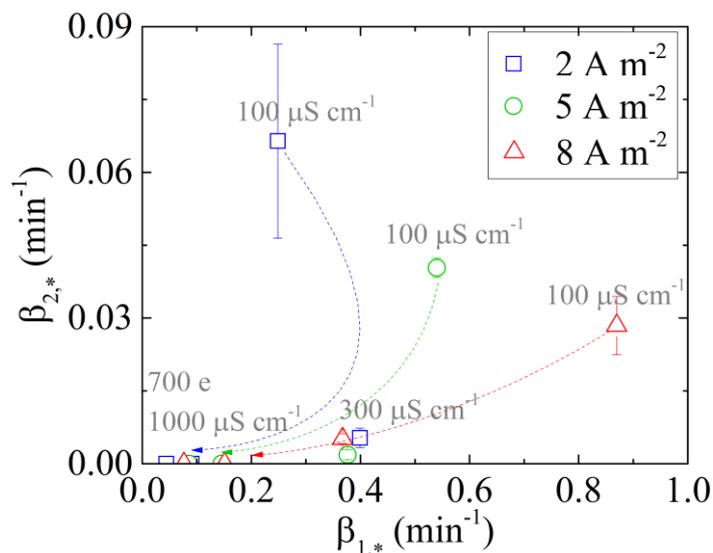


Figura 21. Relação entre as taxas de entrada ($\beta_{1,*}$) e remoção ($\beta_{2,*}$) de Al no seio da solução estimadas junto ao modelo de condutividade elétrica.

A taxa de entrada de Al^{3+} ($\beta_{1,*}$), em geral, apresentou um comportamento decrescente em relação a condutividade elétrica inicial. Entretanto, para o cenário com menor densidade de corrente empregada, este comportamento apresenta uma inflexão que estaria localizado próximo a valores intermediários de κ_i , reforçando que valores muito baixos de condutividade inicial exigem maiores níveis de densidade de corrente elétrica para que a taxa de entrada de Al cresça. Porém, esta condição implicaria um alto consumo de energia elétrica.

Observando a mesma Figura 21, nota-se uma baixa sensibilidade da taxa de entrada de Al^{3+} ($\beta_{1,*}$) aos valores de densidade de corrente elétrica em cenários onde κ_i é igual o maior do que $300 \mu\text{S cm}^{-1}$. Para o cenário com menor condutividade elétrica inicial, $\beta_{1,*}$ apresentou crescimento linear em relação a j . Neste contexto, avalia-se que meios com alta condutividade elétrica exigem a aplicação de níveis de densidade de corrente elétrica compatíveis para que o processo possa desenvolver um melhor desempenho.

Em uma avaliação geral a respeito dos resultados dos parâmetros estimados junto ao modelo de condutividade elétrica é possível destacar que o comportamento dos dados frente aos fatores avaliados, κ_i e j , foi compatível com o comportamento deduzido com base na equação de Nernst-Planck (relações não-lineares entre os parâmetros e κ_i) e considerando a lei de Ohm (relações lineares entre os parâmetros e j). Ainda, tais resultados indicam de forma prática que o monitoramento da condutividade elétrica no tempo poderia permitir uma avaliação indireta das taxas de remoção de poluentes. Além disso, seu controle é indicado para que se busque uma operação em regime de tensão estável que minimize o consumo energético, como pode ser verificado junto aos resultados apresentados na próxima subseção.

6.1.3- *Ativação dos eletrodos e a tensão elétrica total*

A tensão elétrica total registrada ao longo do tempo durante cada ensaio de EC revelou contribuições intrínsecas dos dois fenômenos com maior demanda energética: a ativação dos eletrodos e a lei de Ohm, como pode ser observado nos resultados apresentados na Figura 22.

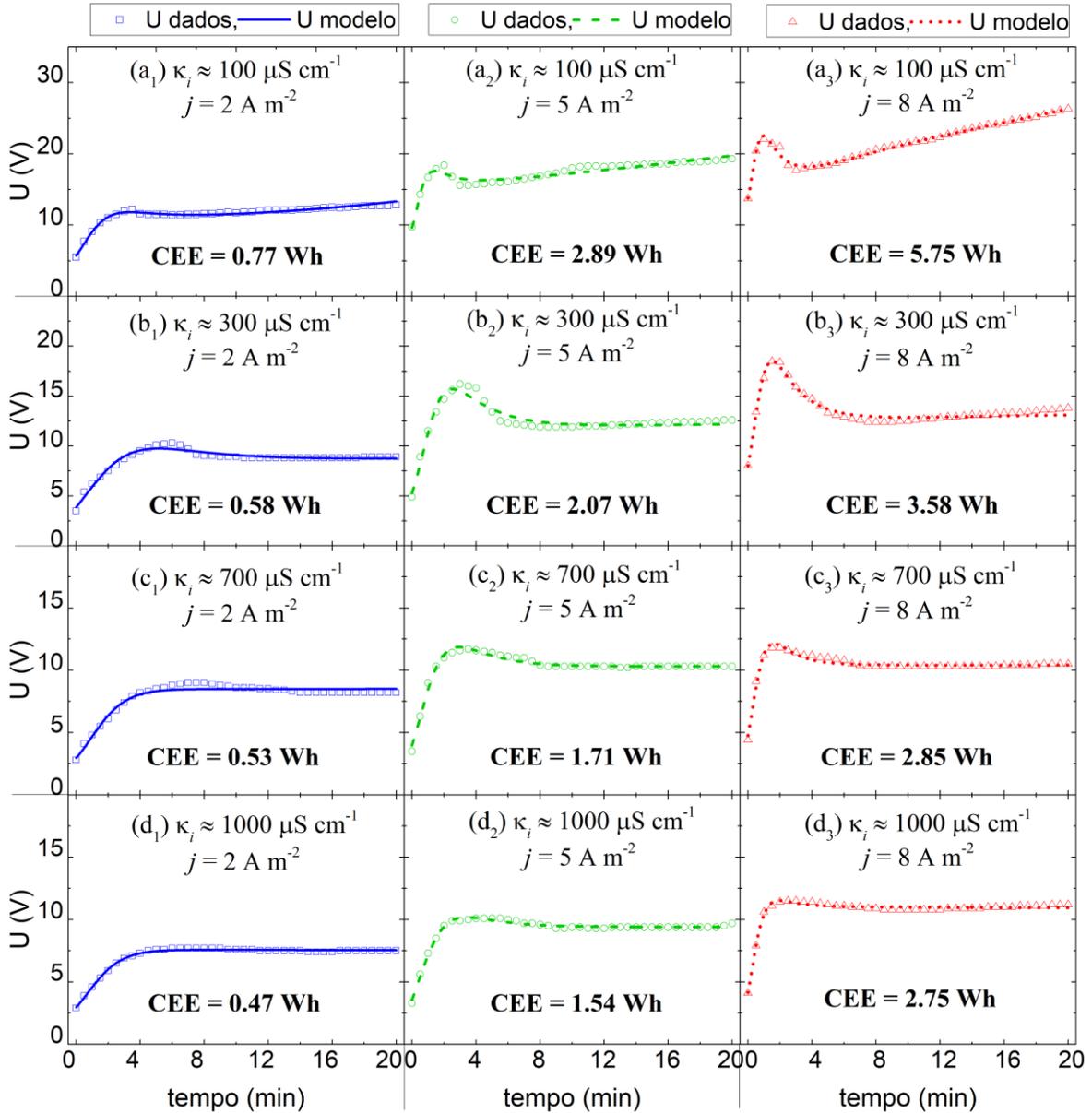


Figura 22. Dados de tensão elétrica total para testes de EC em relação aos valores de condutividade elétrica inicial de (a₁) 100 $\mu\text{S cm}^{-1}$, (b₁) 300 $\mu\text{S cm}^{-1}$, (c₁) 700 $\mu\text{S cm}^{-1}$ e (d₁) 1000 $\mu\text{S cm}^{-1}$ e conduzidos a uma densidade de corrente de 2 A m^{-2} (quadrado aberto azul), incluindo seus ajustes (linha sólida azul). Dados de tensão elétrica total para testes de EC em relação aos valores de condutividade elétrica inicial de (a₁) 100 $\mu\text{S cm}^{-1}$, (b₁) 300 $\mu\text{S cm}^{-1}$, (c₁) 700 $\mu\text{S cm}^{-1}$ e (d₁) 1000 $\mu\text{S cm}^{-1}$ e conduzidos a uma densidade de corrente de 5 A m^{-2} (círculo aberto verde), incluindo seus ajustes (linha tracejada verde). Dados de tensão elétrica total para testes de EC em relação aos valores de condutividade elétrica inicial de (a₁) 100 $\mu\text{S cm}^{-1}$, (b₁) 300 $\mu\text{S cm}^{-1}$, (c₁) 700 $\mu\text{S cm}^{-1}$ e (d₁) 1000 $\mu\text{S cm}^{-1}$ e conduzidos a uma densidade de corrente de 8 A m^{-2} (triângulo aberto vermelho), incluindo seus ajustes (linha pontilhada vermelha).

Os dados das tensões elétricas totais registrados no tempo foram aproximados pelo modelo teórico proposto, deduzido a partir da solução da equação de Nernst-Planck. Os modelos podem ser observados junto Figura 22 e seus parâmetros ajustados encontram-se organizados na Tabela 2. Com base na equação de Nernst-Planck, a equação de tensão de ativação do eletrodo assemelha-se a um processo de dessorção-difusão de espécies iônicas moduladas por condutividade elétrica e densidade de corrente.

Tabela 2. Valores estimados dos parâmetros correspondentes ao modelo teórico para o comportamento dependente do tempo da tensão elétrica total ($D_{Al^{3+}} = 1,011 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ e $\bar{v}_d|_{Al^{3+}} = 1,85 \times 10^{-10} \text{ m s}^{-1}$).

Densid. de corrente (A m^{-2})	Condutiv. elétrica inicial ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	Parâmetros ajustados					Qualidade do ajuste
		Taxa de abatimento de Zn próximo ao ânodo (min^{-1})	Taxa de dessorção-difusão de Al próximo ao ânodo (min^{-1})	Constante de dessorção do ânodo	Densidade de corrente inicial (A m^{-2})		
j	κ_i	$\alpha_{1,0}$	$\beta_{1,0}$	r_a	j_o	r^2	
2	$99,4 \pm 1,5$	$0,91 \pm 0,05$	$0,58 \pm 0,04$	$0,50 \pm 0,01$	$1,9930 \pm 0,0002$	0,97506	
	$295,3 \pm 1,1$	$0,52 \pm 0,03$	$0,28 \pm 0,02$	$0,54 \pm 0,02$	$1,9784 \pm 0,0007$	0,95833	
	$691,6 \pm 9,8$	$0,95 \pm 0,09$	$1,4 \pm 0,45$	$0,48 \pm 0,03$	$1,943 \pm 0,003$	0,95461	
	$1005,3 \pm 1,5$	$1,00 \pm 0,04$	$1,38 \pm 0,17$	$0,53 \pm 0,01$	$1,891 \pm 0,002$	0,99189	
5	$99,4 \pm 1,5$	$2,1 \pm 0,2$	$1,16 \pm 0,13$	$0,45 \pm 0,03$	$4,9920 \pm 0,0005$	0,93267	
	$295,3 \pm 1,1$	$1,1 \pm 0,06$	$0,41 \pm 0,02$	$0,46 \pm 0,03$	$4,977 \pm 0,001$	0,93552	
	$691,6 \pm 9,8$	$0,99 \pm 0,03$	$0,51 \pm 0,02$	$0,47 \pm 0,01$	$4,936 \pm 0,001$	0,98324	
	$1005,3 \pm 1,5$	$0,91 \pm 0,03$	$0,55 \pm 0,02$	$0,48 \pm 0,01$	$4,883 \pm 0,002$	0,98873	
8	$99,4 \pm 1,5$	$2,3 \pm 0,1$	$0,69 \pm 0,04$	$0,7 \pm 0,03$	$7,9907 \pm 0,0003$	0,98957	
	$295,3 \pm 1,1$	$1,6 \pm 0,07$	$0,54 \pm 0,02$	$0,57 \pm 0,02$	$7,970 \pm 0,001$	0,96003	
	$691,6 \pm 9,8$	$1,7 \pm 0,07$	$0,9 \pm 0,04$	$0,5 \pm 0,01$	$7,932 \pm 0,002$	0,97186	
	$1005,3 \pm 1,5$	$1,8 \pm 0,1$	$1,24 \pm 0,1$	$0,45 \pm 0,01$	$7,877 \pm 0,003$	0,98364	

Observando a Figura 22, tensões parciais relacionadas à lei de Ohm e ativação de eletrodo apareceram como assinaturas específicas dos perfis de tensão total, conforme observado em todos os valores iniciais de condutividade elétrica testados (100, 300, 700 e 1000 $\mu\text{S cm}^{-1}$). Além disso, as tensões de equilíbrio e concentração tiveram contribuições constantes e desprezíveis, respectivamente. Em relação aos resultados dos testes com valores de condutividade elétrica iniciais de 100 $\mu\text{S cm}^{-1}$ (Figura 22a₁-a₃) e 300 $\mu\text{S cm}^{-1}$ (Figura 22b₁-b₃), a taxa de aumento da tensão total tornou-se cada vez mais acentuada no início do processo com o aumento da densidade de corrente de 2 para 8 A m^{-2} , sendo esta uma resposta intrínseca da tensão de ativação.

Após poucos minutos, esta taxa de aumento inicial da tensão total decai, sendo atingido um regime estacionário para a ativação. Entretanto, conforme foi incrementada a densidade de corrente empregada, é possível notar a competição entre as tensões de ativação e ôhmica, sendo pronunciada uma oscilação na tensão elétrica total dentro dos primeiros 4 minutos de processo (Figura 22a₂ e Figura 22a₃). Observou-se uma redução gradual deste comportamento oscilatório da tensão total em cenários com valores iniciais de condutividade elétrica de 700 $\mu\text{S cm}^{-1}$ (ver Figura 22c₁-c₃) e 1000 $\mu\text{S cm}^{-1}$ (Figura 22d₁-d₃), sendo que o efeito da lei de Ohm nos perfis de tensão foi minimizado, sendo atingido um regime de tensão constante logo após o estágio inicial transiente, sem grandes

oscilações observadas. Com a tensão ôhmica suprimida, restaram basicamente as contribuições das energias de ativação e de equilíbrio a serem supridas para manutenção do andamento do processo nestes cenários de maior condutividade elétrica inicial.

Destaca-se ainda nos resultados observados a assinatura da tensão de ativação no estágio inicial da tensão total, independentemente das condições iniciais operacionais impostas (condutividade elétrica e densidade da corrente elétrica), no modo de CEC e para eletrodos com a superfície em mesmo estado inicial não usada. De modo geral, o perfil de aumento de tensão no início do processo de EC foi sistematicamente influenciado pela condutividade elétrica e pela densidade da corrente elétrica. Além disso, este perfil sofreu alterações no tempo para que a densidade de corrente elétrica pudesse ser mantida fixa mesmo com as variações mensuradas da condutividade elétrica. Por fim, é notável que a maior parte da energia elétrica foi demandada pelo processo de ativação, como enfatizado no destaque apresentado pela Figura 23 para o cenário com menor condutividade elétrica ($100 \mu\text{S cm}^{-1}$) e maior densidade de corrente testada (8 A m^{-2}).

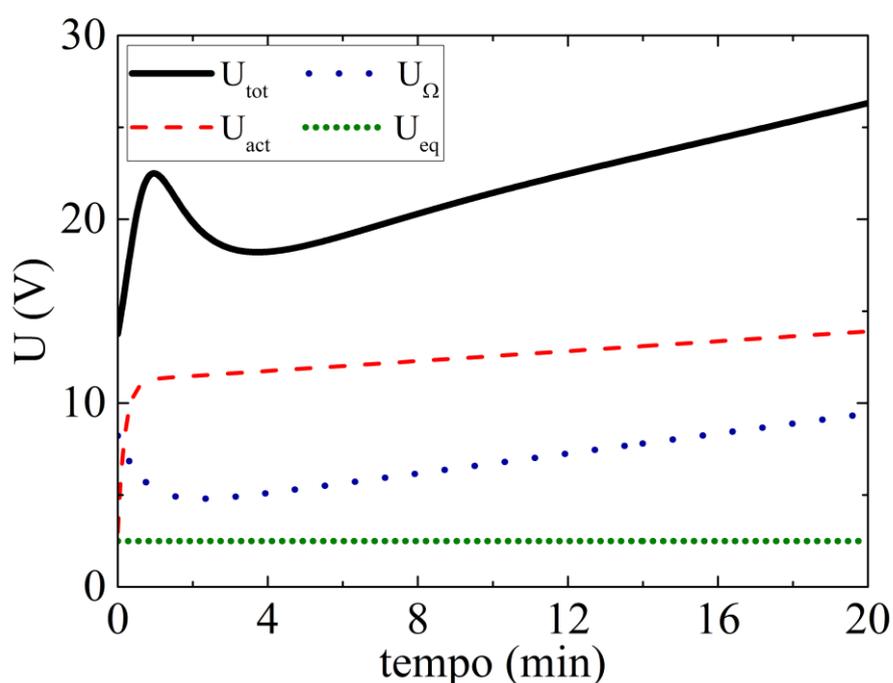


Figura 23. Representatividade das tensões parciais de equilíbrio, ôhmica e de ativação dos eletrodos sobre a tensão elétrica total para o cenário de $\kappa_i \approx 100 \mu\text{S cm}^{-1}$ e $j = 8 \text{ A m}^{-2}$.

Em termo energéticos, os resultados apontaram para um consumo elétrico relacionado à ativação dos eletrodos representando no mínimo 55% do consumo total de energia elétrica, o que ocorreu no caso do cenário extremo com menor κ_i e maior j , destacado junto a Figura 23. Contudo, a energia direcionada para a ativação alcançou um

máximo de 72% da energia elétrica total no cenário de maior condutividade elétrica, quando aplicada uma densidade de corrente de 8 A m^{-2} . Ainda com relação a energia direcionada para a ativação dos eletrodos, também foi observada certa sensibilidade em relação à condutividade elétrica inicial, sendo que quanto menor o seu valor, menor a representatividade da ativação. Assim, em cenários de menor κ_i , a representatividade do consumo elétrico pelos efeitos da migração iônica foi incrementada, progredindo de aproximadamente 2% de um extremo (menores valores de κ_i e j) até 32 % no outro extremo (maiores valores de κ_i e j). Vale destacar ainda que o consumo de energia elétrica devido a tensão de equilíbrio (considerada constante) teve representatividade variando entre 12 e 35% do consumo elétrico total. Os maiores valores desta porcentagem foram estimados para os cenários onde foram atenuados os efeitos da ativação (com o uso de menores valores de densidade de corrente) bem como em cenários de maior condutividade elétrica inicial, onde foi atenuada a energia dissipada por efeitos ôhmicos.

Ao observar novamente a Tabela 2, avaliando os parâmetros ajustados ao modelo de tensão elétrica total é possível notar que a taxa estimada para a redução de Zn próximo ao anodo ($\alpha_{1,0}$) inicialmente decaiu com aumento da condutividade inicial, quando esta foi de 100 para $300 \mu\text{S cm}^{-1}$. Entretanto, nos cenários que seguiram com condutividade elétricas iniciais maiores do que $300 \mu\text{S cm}^{-1}$, $\alpha_{1,0}$ voltou a apresentar um aumento gradativo (Figura 24a). Para uma análise formal dos resultados obtidos junto este modelo é necessário ter em mente que a solução para a equação de Nernst-Planck na camada diferencial da interface do ânodo foi diferente da solução encontrada para a mesma equação no seio da solução. Assim, com o intenso campo elétrico na interface dos eletrodos as partículas carregadas Zn^{2+} localizadas nesta camada ficam sujeitas a uma maior força de repulsão do que os íons Zn^{2+} no seio da solução. O fator relacionado ao campo elétrico tem influência dominante junto as taxas de variação das espécies iônicas nesta camada, tendo em vista a maior densidade de carga ($\rho|_{x=0}$) esperada nesta região. Observando a Figura 24b, o aumento da densidade de corrente elétrica resulta em uma tendência de aumento de $\alpha_{1,0}$, podendo este resultado ser relacionado à luz da lei de Ohm quando aplicada a camada diferencial da interface do ânodo.

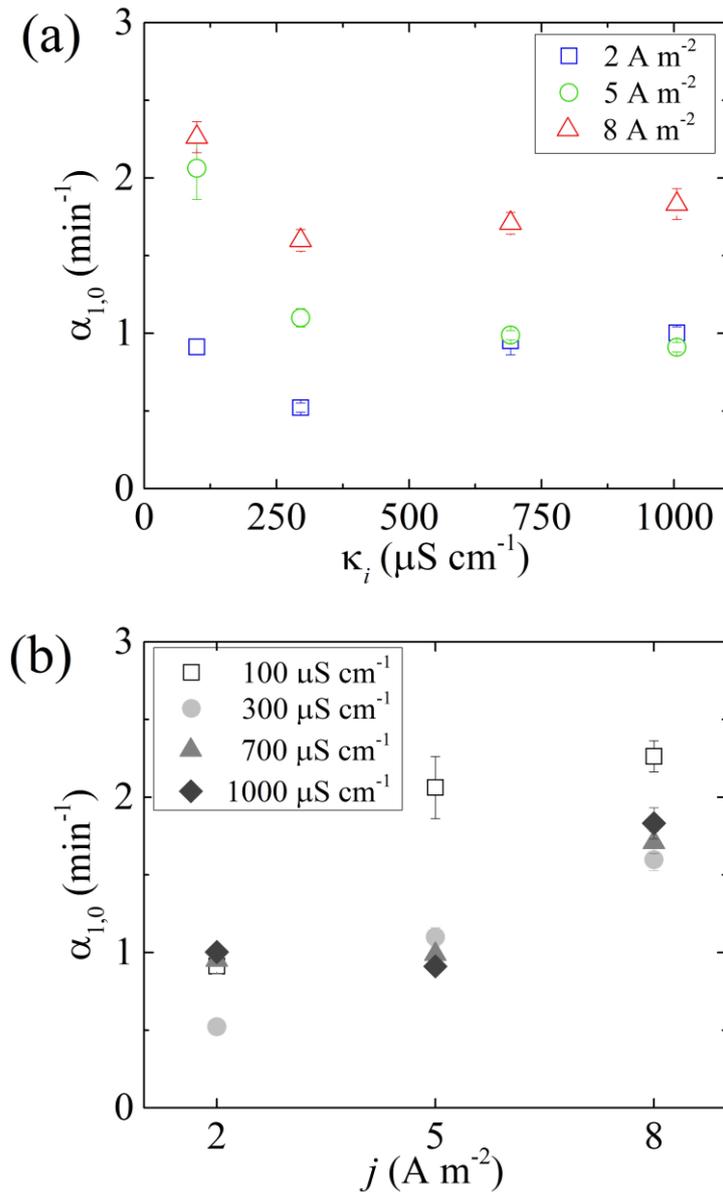


Figura 24. Sensibilidade da taxa de abatimento de Zn na interface do ânodo ($\alpha_{1,0}$) estimada junto ao modelo de tensão elétrica total em relação a: (a) condutividade elétrica inicial κ_i e (b) densidade de corrente elétrica j .

As diferenças no detalhamento seguido para a dedução de cada parte do modelo da tensão elétrica final (representação da condutividade elétrica e da tensão de ativação) foram evidenciadas na forma de comportamentos bastante distintos entre $\alpha_{1,0}$ e $\alpha_{1,*}$ (Figura 25a), bem como entre $\beta_{1,0}$ e $\beta_{1,*}$ (Figura 25b). Com relação aos íons Zn^{2+} , seguindo o que foi apontado pela teoria, $\alpha_{1,0}$ apresentou valores maiores do que $\alpha_{1,*}$ em todos os cenários. As peculiaridades já avaliadas de forma separada para cada um destes parâmetros são pronunciadas quando os mesmos são confrontados, tornando visível que $\alpha_{1,0}$ é mais susceptível do que $\alpha_{1,*}$ à variações na densidade de corrente. Se por um lado, a alta densidade de carga na interface leva a uma maior sensibilidade das taxas em relação ao

fluxo das espécies, por outro a condutividade elétrica inicial apresentou uma menor influência sobre as mesmas taxas. Entretanto, é importante destacar que, este comportamento não é mais repetido em cenários com baixa condutividade elétrica inicial. Com $\kappa_i \approx 100 \mu\text{S cm}^{-1}$, pelo modelo, foi estabelecido que o aumento da densidade de corrente acima de 5 A m^{-2} passou a diminuir a taxa de desorção-difusão de Al do ânodo o processo (apesar do aumento da taxa de entrada de Al junto ao seio da solução). Isto indica que, em baixa condutividade elétrica, a intensidade da ativação de íons pode ficar comprometida, sendo limitada pela falta de suporte do meio para passagem de corrente elétrica, o que leva o processo ao colapso.

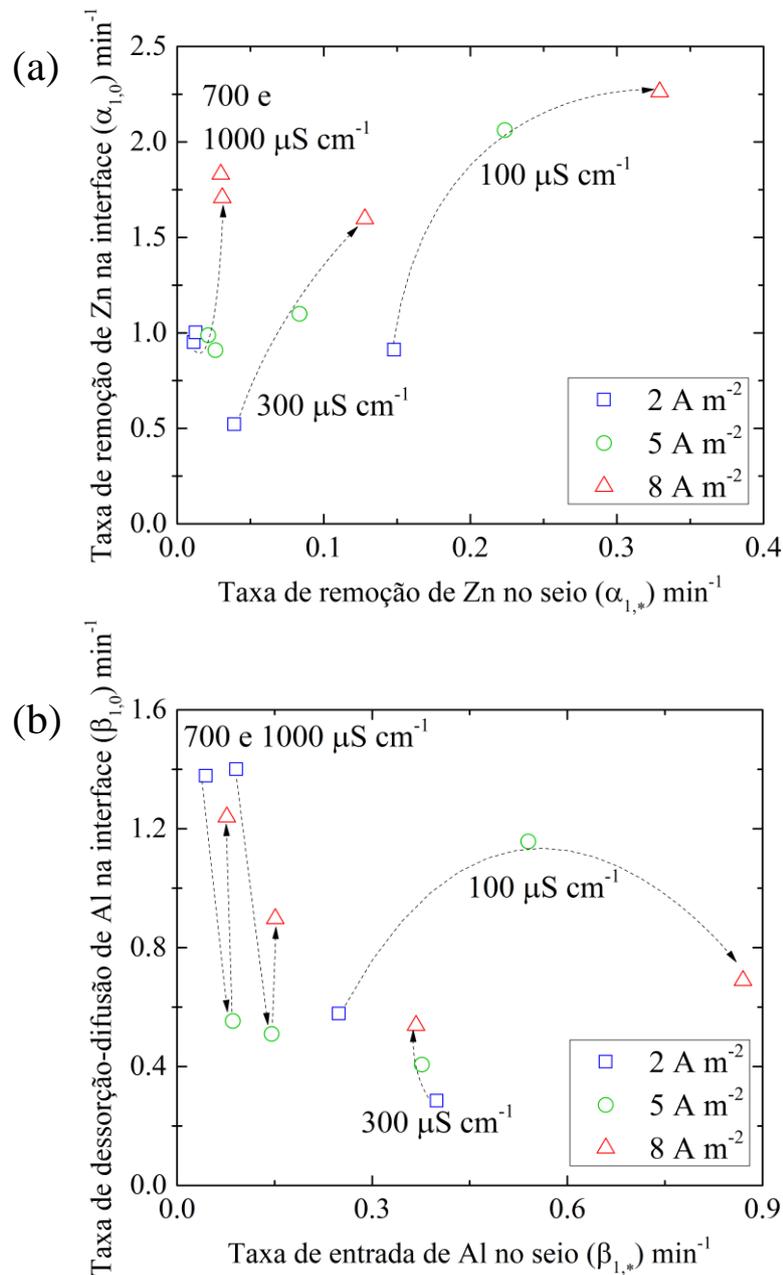


Figura 25. Confronto entre taxas de entrada e abatimento de íons na interface do ânodo e no seio da solução: (a) $\alpha_{1,0}$ vs. $\alpha_{1,*}$ e (b) $\beta_{1,0}$ vs. $\beta_{1,*}$.

Com relação aos resultados obtidos para a constante de desorção do ânodo (r_a) é possível notar sua baixa sensibilidade em relação a condutividade elétrica inicial (Figura 26a). Contudo, quando aplicados 8 A m^{-2} , o aumento na condutividade inicial levou a um decaimento da referida constante, cujo maior valor foi estimado próximo a $100 \mu\text{S cm}^{-1}$ (Figura 26b). A aumento da constante de desorção observado com a diminuição da condutividade elétrica inicial quando 8 A m^{-2} foi fixada indica novamente (junto de $\beta_{1,0}$) que o processo caminha rumo ao seu colapso.

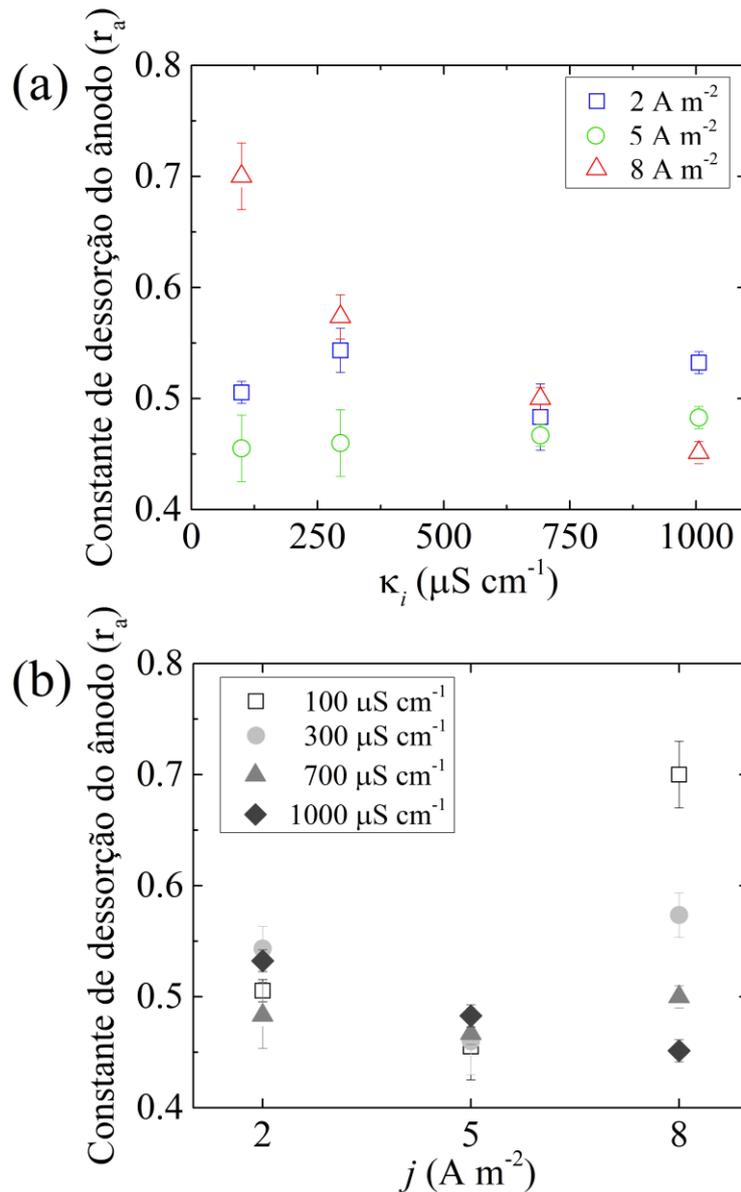


Figura 26. Sensibilidade da constante de desorção do ânodo (r_a) estimada junto ao modelo de tensão elétrica total em relação a: (a) condutividade elétrica inicial κ_i e (b) densidade de corrente elétrica j .

Tendo em mente que r_a representa a razão entre $\kappa_{Al,max}$ e κ_i na interface do ânodo, a alta taxa de abatimento de Zn^{2+} nesta camada aliada a uma limitação na taxa de desorção-difusão de Al^{3+} impacta em um desbalanço da referida razão $\kappa_{Al,max}/\kappa_i$. Nestas

condições, a constante de desorção é forçada a aumentar para sustentar a operação do processo, levando a um consumo energético ainda relacionado ao fenômeno de ativação.

Por fim, o parâmetro de densidade de corrente elétrica inicial foi estimado para cada cenário e as sensibilidades frente a condutividade elétrica inicial são exibidas na Figura 27. Maiores níveis de condutividade elétrica inicial refletiram em menores demandas de densidade de corrente inicial. À luz da teoria, o comportamento de j_0 frente aos diferentes cenários de condutividade inicial traduz-se no menor esforço necessário ao arranque do processo em relação a ativação dos eletrodos quanto maior a facilidade apresentada pelo meio à passagem de corrente elétrica. Além disso, quando maior a densidade de corrente elétrica aplicada, maior o valor obtido para j_0 . Esta relação linear diretamente proporcional é explicada novamente pela lei de Ohm.

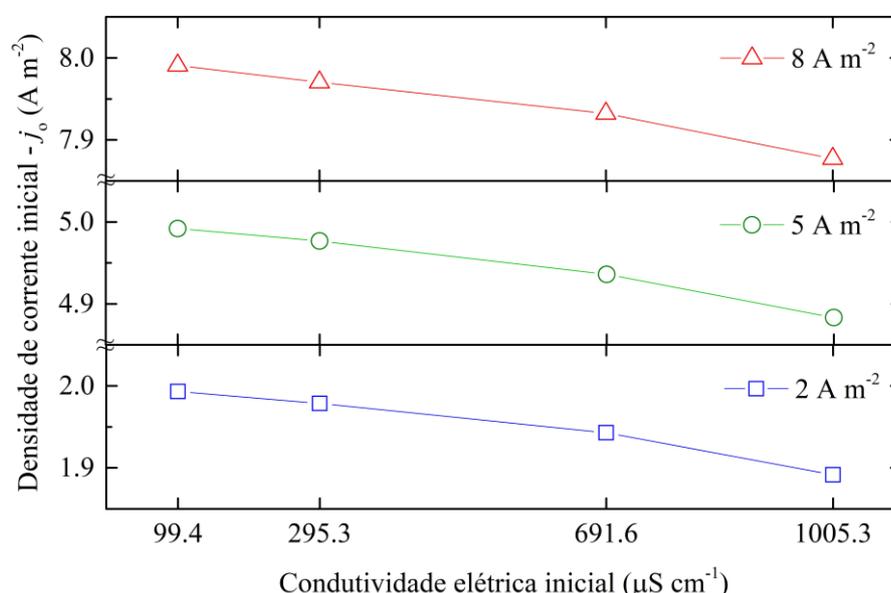


Figura 27. Sensibilidade da densidade de corrente inicial (j_0) estimada junto ao modelo de tensão elétrica total em relação à condutividade elétrica inicial e à densidade de corrente elétrica inicial.

Como as soluções utilizadas nos experimentos de avaliação da representação teórico-matemática proposta foram soluções simples contendo somente ZnSO_4 dissolvido em água milli-Q, os valores iniciais mensurados para o pH e condutividade elétrica apresentaram uma dependência direta, apesar de sensível, onde o pH inicial variou de 4 a 6,5 de cenários com maior a menor condutividade elétrica inicial, respectivamente. As representações propostas neste trabalho não consideraram explicitamente os possíveis efeitos de variações no pH durante o processo a fim de evitar sobreposições de variáveis com alta dependência linear. A Figura 28 apresenta os resultados obtidos para o pH nos 12 experimentos realizados.

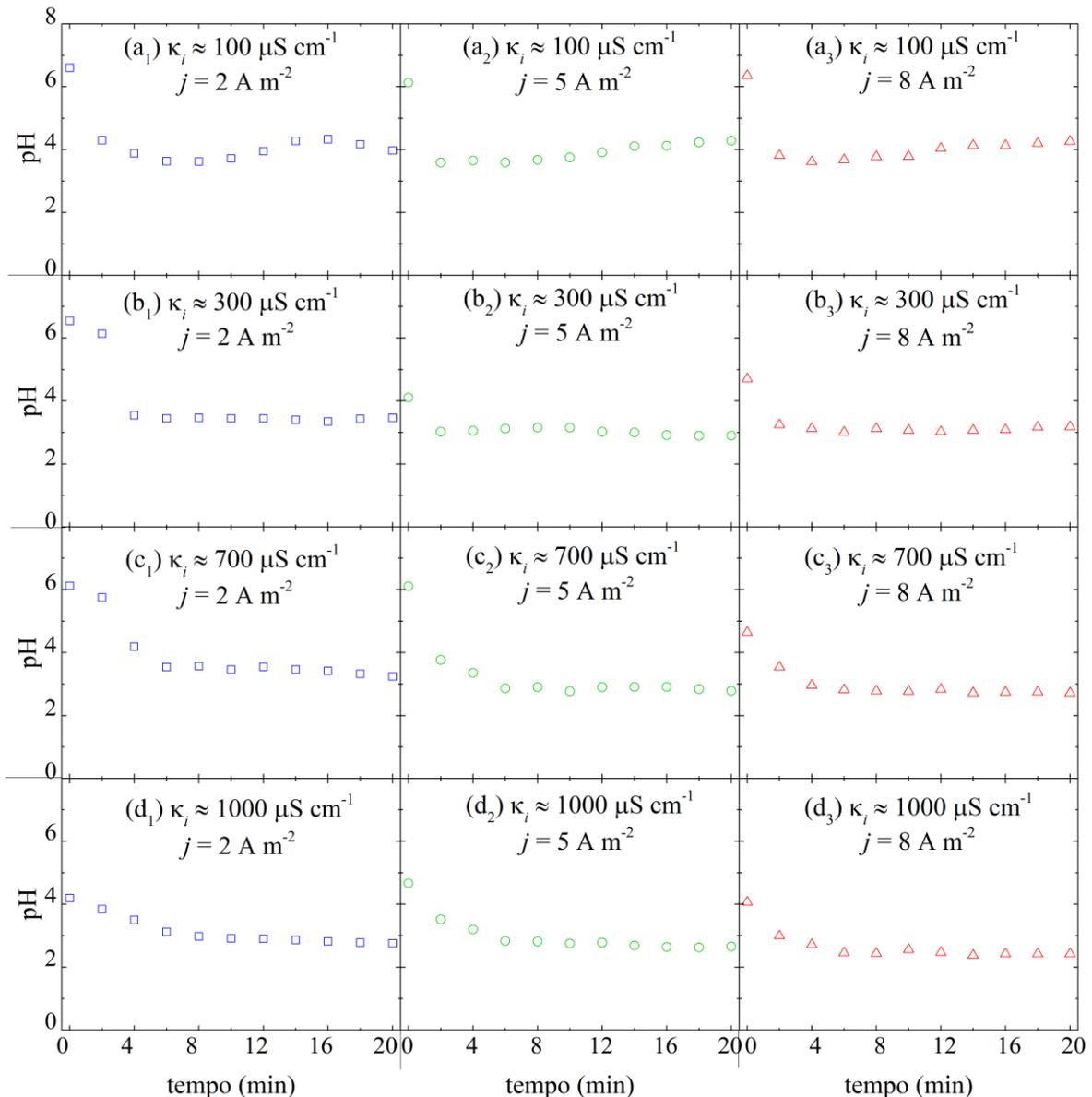


Figura 28. Dados de pH para testes de EC em relação aos valores de condutividade elétrica inicial de (a₁) 100 $\mu\text{S cm}^{-1}$, (b₁) 300 $\mu\text{S cm}^{-1}$, (c₁) 700 $\mu\text{S cm}^{-1}$ e (d₁) 1000 $\mu\text{S cm}^{-1}$ e conduzidos a uma densidade de corrente de 2 A m^{-2} (quadrado aberto azul). Dados de pH para testes de EC em relação aos valores de condutividade elétrica inicial de (a₁) 100 $\mu\text{S cm}^{-1}$, (b₁) 300 $\mu\text{S cm}^{-1}$, (c₁) 700 $\mu\text{S cm}^{-1}$ e (d₁) 1000 $\mu\text{S cm}^{-1}$ e conduzidos a uma densidade de corrente de 5 A m^{-2} (círculo aberto verde). Dados de pH para testes de EC em relação aos valores de condutividade elétrica inicial de (a₁) 100 $\mu\text{S cm}^{-1}$, (b₁) 300 $\mu\text{S cm}^{-1}$, (c₁) 700 $\mu\text{S cm}^{-1}$ e (d₁) 1000 $\mu\text{S cm}^{-1}$ e conduzidos a uma densidade de corrente de 8 A m^{-2} (triângulo aberto vermelho).

De forma geral, notou-se uma rápida queda de pH em todos os cenários logo nos primeiros minutos de acionamento do reator, entretanto, cenários com menor densidade de corrente levaram mais tempo para atingir um patamar estável (Figura 28a₁ a d₁). Em cenários com baixa condutividade elétrica inicial (Figura 28a₁ a a₃), o pH caiu de 6,5 para 4 nos primeiros 2 minutos e com o aumento da densidade de corrente notou-se um perfil de leve tendência de crescimento em seu nível até o final do período. Em geral, uma baixa influência da densidade de corrente foi verificada, sendo mais pronunciada em cenários de

maior condutividade elétrica inicial (Figura 28d₁ a d₃). Como já esperado, perfis mais ácidos foram verificados em cenários com maior concentração de eletrólito, sendo também nestes cenários observados os menores níveis de pH final, indicando uma maior facilidade para aumento da concentração de íons H⁺. Este comportamento aponta para um limite atingido da taxa de redução destes íons para formação de H_{2(g)}.

6.2- Resultados obtidos para o desempenho integrado da EC (TIPI)

A Figura 29 indica o modo em que cada ensaio operou durante todo o tempo de estudo (60 min).

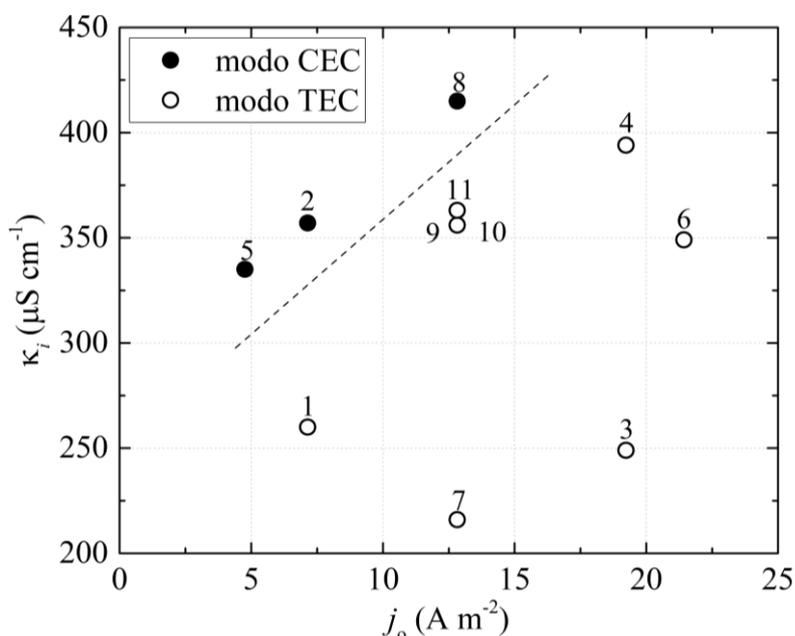


Figura 29. Indicação dos modos operacionais verificados nos 11 experimentos de avaliação de desempenho integrado da EC.

Com a aplicação da metodologia para avaliação do desempenho da EC, dos 11 experimentos realizados, apenas 3 operaram em modo de CEC enquanto nos demais a FCC realizou a comutação para o modo de TEC logo nos primeiros instantes (< 5 s), tendo em vista que sua capacidade máxima de tensão (36 V) foi logo atingida. Nota-se o agrupamento dos ensaios em modo de CEC na região onde foram aplicados menores valores de densidade de corrente e utilizados maiores níveis de condutividade elétrica inicial. É esperado que combinações de condutividade elétrica e densidade de corrente limítrofes sejam encontradas próximo à região indicada por linhas tracejadas.

Todos os 11 ensaios apresentaram variações similares entre o pH medido antes ($7 \pm 0,5$) e após ($5,5 \pm 0,5$) a EC. Isto se deu pela curta faixa de concentração de eletrólito

avaliada, implicando em uma curta faixa de pH obtido antes da EC. Além disso, a partir da hidrólise da água com produção equivalente de H^+ e OH^- e seu equilíbrio inicial indicado pelo pH neutro do meio eletrolítico, espera-se que a concentração de íons OH^- tenda a cair devido à formação da matéria coloidal, levando, conseqüentemente, à uma diminuição do pH, independentemente do modo operacional. Ainda, com a presença de íons SO_4^{2-} dissolvidos na solução e íons H^+ como resultado da eletrólise da água na interface do cátodo, reações de síntese de produtos de natureza ácida também poderiam ser esperadas, contribuindo ainda mais para a acidificação do meio a partir do início do processo.

As variáveis que apresentaram maiores contrastes nos resultados obtidos para cada modo operacional foram a concentração de Zn, a condutividade elétrica e os parâmetros elétricos de tensão elétrica variável, em modo CEC ou densidade de corrente variável, em modo TEC. Assim, com intuito de dar destaque às principais diferenças observadas entre os resultados obtidos para os dois modos operacionais, apenas 2 ensaios por modo foram escolhidos para exibição, sendo estes utilizados também para aplicação de modelos matemáticos e embasamento de discussões: ensaios 2 e 5 em modo CEC e ensaios 1 e 11 em modo TEC. Os resultados completos para todos os 11 ensaios realizados para avaliação do desempenho da EC (pH, condutividade elétrica, remoção de Zn, consumo de energia elétrica e índice TIPI) podem ser encontrados junto ao Apêndice C.

6.2.1- Condutividade elétrica (*dados brutos e modelos*)

A Figura 30 apresenta os resultados obtidos para a condutividade elétrica nos 4 ensaios de EC selecionados. Em ambos os modos operacionais, fica evidente a contribuição das diferentes fontes iônicas: íons Zn^{2+} já presentes e íons Al^{3+} liberados pelo ânodo.

Um valor máximo de condutividade elétrica foi evidenciado no período de 5 a 10 min do processo em todos os cenários. Isto pode ser esperado devido à introdução de mais espécies iônicas a partir da ativação do ânodo a qual ocorre de forma paralela a formação de matéria coloidal e subsequente remoção de íons presentes no meio. Quando estes resultados são comparados quanto ao modo de operação, fica evidente que nos cenários em modo de CEC houve maior elevação inicial da condutividade elétrica, indicando uma maior discrepância entre a taxa de entrada de íons Al^{3+} e as taxas de remoção de Zn^{2+} e de

Al^{3+} , o que contribui para a diminuição da fração de tensão elétrica relacionada a Lei de Ohm.

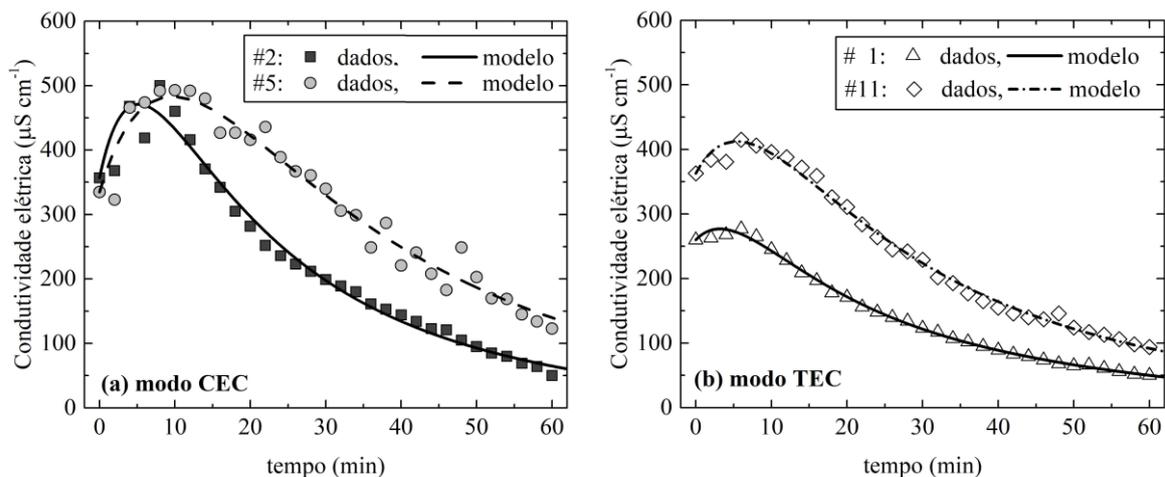


Figura 30. Dados de condutividade elétrica durante a EC em testes para avaliação do desempenho integrado da EC: (a) ensaios #2 (quadrado preto sólido) e #5 (círculo cinza sólido) em modo CEC, com valores de condutividade elétrica inicial de (#2) 357 e (#5) 335 $\mu S\ cm^{-1}$ e valores de densidade de corrente elétrica de (#2) 7,14 e (#5) 4,76 $A\ m^{-2}$, sendo incluídos seus ajustes (#2) linha sólida e (#5) linha tracejada; (b) ensaios #1 (triângulo aberto) e #11 (losango aberto) em modo TEC, com valores de condutividade elétrica inicial de (#1) 260 e (#11) 363 $\mu S\ cm^{-1}$ e valores de tensão elétrica fixos de (#1) 36 e (#5) 36 V, sendo incluídos seus ajustes (#1) linha sólida e (#11) linha tracejada.

Este comportamento pode ser interpretado no contexto da representação matemática proposta para a condutividade elétrica baseada na equação de Nernst-Planck (Eq. 46). Tal como proposto, os resultados indicam uma competição dinâmica entre as taxas de remoção de Zn^{2+} e Al^{3+} e a taxa de dessorção de Al^{3+} resultando em uma breve passagem por um período estacionário, após o qual uma queda sistemática na condutividade elétrica foi observada até o final do processo. Como conclusão, pode-se entender que, caso nenhuma medida seja tomada, a EC tende a estagnação. Aplicando o modelo matemático proposto para representar o comportamento dependente do tempo da condutividade elétrica (Eq. 46), o conjunto de valores de parâmetros de modelagem ($\kappa_{Al,max}$, $\alpha_{1,*}$, $\beta_{1,*}$ e $\beta_{2,*}$) foi encontrado, sendo resumido na Tabela 3.

Tabela 3. Valores de parâmetros ajustados correspondentes à representação matemática do comportamento dependente do tempo da condutividade elétrica para 4 ensaios de avaliação de desempenho integrado da EC.

Modo de operação	Ensaio de EC	Condutividade elétrica inicial ($\mu S\ cm^{-1}$)	Parâmetros ajustados			Qualidade do ajuste	
			Condutividade elétrica máx. ($\mu S\ cm^{-1}$)	Taxa de remoção de Zn^{2+} (min^{-1})	Taxa de dessorção de Al^{3+} (min^{-1})		Taxa de remoção de Al^{3+} (min^{-1})
		$\kappa_{Zn,0}$	$\kappa_{Al,max}$	$\alpha_{1,*}$	$\beta_{1,*}$	$\beta_{2,*}$	r^2
CEC	2	357	510,70	0,09994	0,17942	0,03462	0,98131
	5	335	689,36	0,06493	0,08838	0,02732	0,96163
TEC	1	260	250,68	0,10485	0,15740	0,02700	0,99760
	11	363	377,70	0,06684	0,12198	0,02478	0,99308

Como destaque, a maior contribuição da condutividade elétrica adicional advinda dos íons ativados dos eletrodos é um dos pontos fortes da operação em modo de CEC frente a operação em modo de TEC.

6.2.1- Concentração de Zn (dados brutos e modelos)

Os resultados obtidos com as análises espectrométricas referentes a cinética de remoção de Zn encontram-se apresentados na Figura 31. É possível notar que a remoção após 60 min foi menor para cenários onde o reator operou em modo de CEC (Figura 31a), revelando taxas mais baixas na formação de agentes coagulantes quando considerado o tempo total avaliado.

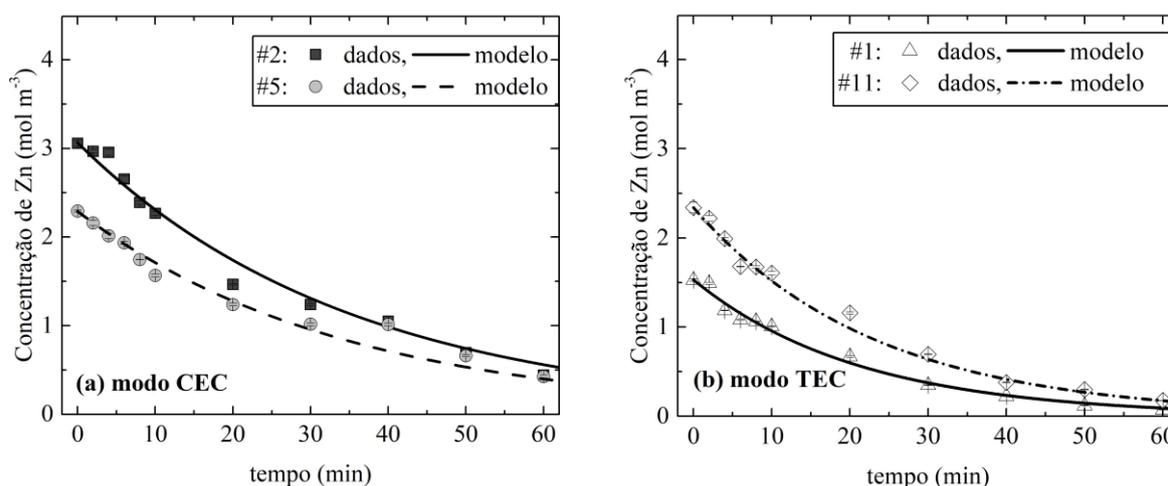


Figura 31. Dados de concentração de Zn durante a EC em testes para avaliação do desempenho integrado da EC: (a) ensaios #2 (quadrado preto sólido) e #5 (círculo cinza sólido) em modo CEC, com valores de concentração de Zn inicial de (#2) 3,06 e (#5) 2,29 mol m⁻³ e valores de densidade de corrente elétrica de (#2) 7,14 e (#5) 4,76 A m⁻², sendo incluídos seus ajustes (#2) linha sólida e (#5) linha tracejada; (b) ensaios #1 (triângulo aberto) e #11 (losango aberto) em modo TEC, com valores de concentração de Zn inicial de (#1) 1,53 e (#11) 2,34 μS cm⁻¹ e valores de tensão elétrica fixos de (#1) 36 e (#5) 36 V, sendo incluídos seus ajustes (#1) linha sólida e (#11) linha tracejada.

Para os ensaios #2 e #5 (Figura 31a), as respectivas remoções finais de Zn foram de 85 e 71 %. Já os ensaios #1 e 11 (Figura 31b) apresentaram remoção final de Zn de 95 e 92 %, respectivamente. Aplicando a representação matemática dos dados de concentração de Zn, conforme descrito pela Eq. 44, foram obtidas taxas de remoção de Zn próximas a 0,03 min⁻¹ para ensaios em modo CEC e próximas a 0,045 min⁻¹ para ensaios em modo TEC, conforme resumido na Tabela 4. As maiores taxas de remoção de Zn obtidas para os ensaios em modo de TEC, indicam uma forte relação deste parâmetro com a intensidade de campo elétrico. Com a comparação entre os perfis de condutividade elétrica e de remoção

de Zn é possível avaliar que os modos de operação têm uma grande influência sobre o direcionamento do processo de EC.

Tabela 4. Valores de parâmetros ajustados correspondentes à representação matemática do comportamento dependente do tempo da concentração de Zn.

Modo de operação	Ensaio de EC	Condutividade elétrica inicial ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	Parâmetros ajustados		Qualidade do ajuste
			Concentração inicial de Zn (mol m^{-3})	Taxa de remoção de Zn (min^{-1})	
			$C_{\text{Zn}^{2+}} _{x^*,t=0}$	$\frac{u_{\text{Zn}^{2+}}}{\varepsilon_0} \rho _{x^*}$	
					r^2
CEC	2	357	3,06	0,02834	0,97678
	5	335	2,29	0,02915	0,97555
TEC	1	260	1,53	0,04692	0,98817
	11	363	2,34	0,04327	0,93418

Tendo em mente a equação de Nernst-Planck e a representação teórico-matemática proposta neste trabalho é possível distinguir dois caminhos tomados pelo processo: um onde o fluxo das espécies é mantido fixo (modo CEC) e, por consequência, a potência elétrica eleva-se gradativamente seguindo a necessidade de suprimento de tensões da carga; e outro onde, devido a um gradiente de potencial elétrico fixo em um valor máximo da FCC (modo TEC), o fluxo das espécies é forçado a um valor inicialmente alto, ultrapassando largamente a energia mínima necessária para a ativação dos eletrodos e resultando em um excesso de potência elétrica.

Em modo CEC, a ativação dos eletrodos é inicialmente menos intensa assim como a migração iônica. Isto leva a uma menor taxa de entrada de íons no sistema, porém a taxa de remoção total de íons acaba sendo ainda menor, conforme indicado pelas baixas taxas de remoção de Zn, levando a um acúmulo destes íons e consequente aumento acentuado da condutividade elétrica do meio durante alguns minutos. Já em modo TEC, a ativação dos eletrodos é intensa nos momentos iniciais do processo, levando a uma grande taxa de entrada de íons que é logo acompanhada de uma taxa ainda maior de remoção de todos os íons da solução. Este processo se assemelha ao que ocorre em processos de coagulação convencionais, onde compostos coagulantes são preparados em altas concentrações e inseridos de forma abrupta no sistema de tratamento. De forma similar, em modo TEC, uma alta dosagem de íons é rapidamente ativada e a coagulação é logo impulsionada. Assim, o acúmulo inicial de íons observado nos resultados de condutividade elétrica é menor.

6.2.2- Parâmetros elétricos (dados brutos e modelo da tensão elétrica)

Relacionados diretamente aos perfis de consumo de energia elétrica (CEE), os dados da tensão elétrica total para os ensaios em modo CEC e de densidade de corrente elétrica para os ensaios em modo TEC são apresentados na Figura 32.

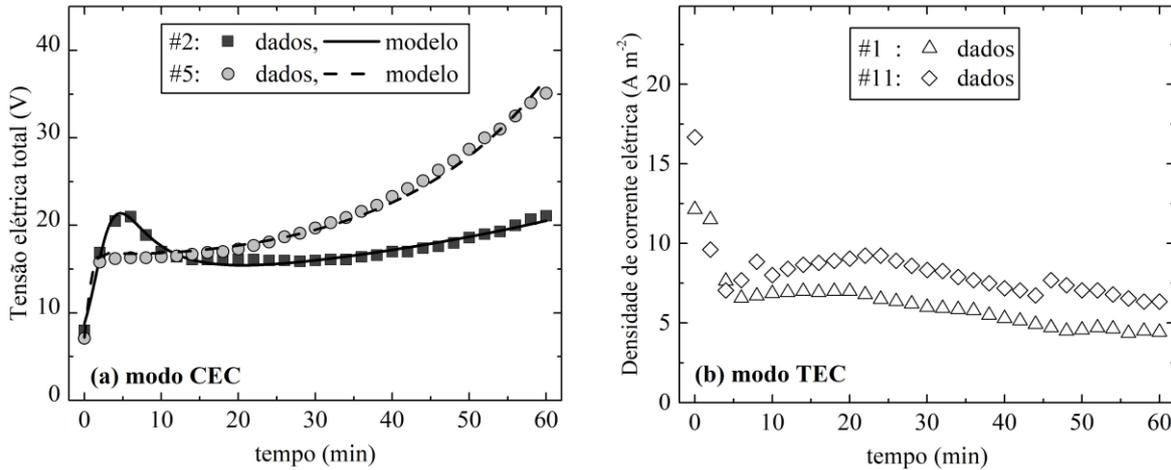


Figura 32. Dados de parâmetros elétricos durante a EC em testes para avaliação do desempenho integrado da EC: (a) tensão elétrica total registrada nos ensaios #2 (quadrado preto sólido) e #5 (círculo cinza sólido) em modo CEC, com valores de condutividade elétrica inicial de (#2) 357 e (#5) 335 $\mu\text{S cm}^{-1}$ e valores de densidade de corrente elétrica de (#2) 7,14 e (#5) 4,76 A m^{-2} , sendo incluídos seus ajustes (#2) linha sólida e (#5) linha tracejada; (b) densidade de corrente elétrica registrada nos ensaios #1 (triângulo aberto) e #11 (losango aberto) em modo TEC, com valores de condutividade elétrica inicial de (#1) 260 e (#11) 363 $\mu\text{S cm}^{-1}$ e valores de tensão elétrica fixos de (#1) 36 e (#5) 36 V.

Os dados de tensão elétrica total registrados nos ensaios em modo CEC (Figura 32a) apresentaram uma região transitória aguda no início da operação do reator de EC, possivelmente devido aos efeitos de ativação do ânodo para liberar espécies iônicas (Al^{3+}) ao meio. Nos ensaios #2 e #5, dois valores diferentes da densidade de corrente elétrica foram testados (7,14 e 4,76 A m^{-2} , respectivamente), sendo utilizada a mesma corrente elétrica em ambos os casos (0,1 A) e alterada somente a superfície efetiva do eletrodo. Embora quase a mesma condutividade elétrica tenha sido usada, os perfis de ambas as tensões elétricas totais foram diferentes. No início, um pico de tensão maior foi observado no ensaio #2, tendo em vista a maior força motriz aplicada na ativação do eletrodo devido a maior densidade de corrente solicitada. Já no decorrer do processo, a pequena diferença entre as condutividades elétricas iniciais reflete taxas bastante distintas de abatimento de íons. Uma maior taxa de dessorção do ânodo é obtida com uma maior densidade de corrente e, deste modo, provoca um maior incremento na condutividade elétrica junto a interface dos eletrodos. Assim, o perfil de tensão do ensaio #2 é afetado mais lentamente

pelos efeitos da lei de Ohm em relação ao perfil de tensão do ensaio #5, cujos valores seguem uma tendência de crescimento exponencial. Tais relações são corroboradas na Tabela 5, onde são apresentados os parâmetros ajustados dos dados de tensão elétrica total de ambos ensaios junto a representação teórico-matemática proposta nos termos da Eq 64.

Tabela 5. Valores estimados dos parâmetros correspondentes ao modelo teórico para o comportamento dependente do tempo da tensão elétrica total para 2 ensaios de avaliação do desempenho integrado da EC.

Ensaio de EC	Densidade de corrente (A m ⁻²)	Condutividade elétrica inicial (μS cm ⁻¹)	Parâmetros ajustados				Qualidade do ajuste
			Taxa de abatimento de Zn próximo ao ânodo (min ⁻¹)	Taxa de dessorção-difusão de Al próximo ao ânodo (min ⁻¹)	Constante de dessorção do ânodo	Densidade de corrente inicial (A m ⁻²)	
			$\kappa_{Zn,0}$	$\alpha_{1,0}$	$\beta_{1,0}$	r_a	
2	7.14	357	0,55499	0,15023	0,54123	7,08471	0,96081
5	4.76	335	1,97983	1,97744	0,40185	4,72102	0,99120

A respeito dos dados registrados para densidade de corrente elétrica nos ensaios em modo de TEC (Figura 32b), de forma geral é notado um comportamento inverso ao verificado para a tensão elétrica nos ensaios em modo CEC. Valores entre 13 e 16 A m⁻² foram medidos nos primeiros instantes do processo, seguidos de um período transiente em que tais valores decaem rapidamente para um patamar entre 6 e 8 A m⁻². Como ambos ensaios estiveram sujeitos a mesma tensão elétrica por todo o período avaliado (36 V), ambos perfis observados para as densidades de corrente foram muito próximos.

6.2.3- Resultados finais de desempenho (RMI, CEE e TIPI)

Nesta seção são apresentados os resultados processados para a remoção de íons metálicos (RMI), o consumo de energia elétrica (CEE) e o novo índice de desempenho integrado no tempo (TIPI). De acordo com os resultados obtidos para corroborar o modelo de tensão elétrica total, um dos principais efeitos observados no processo de EC é a redução da concentração de diferentes espécies contidas no meio aquoso, incluindo as espécies iônicas que suportam a condutividade elétrica. Essa resposta natural da EC foi novamente observada nesta segunda configuração de experimental testada, impactando tanto no RMI quanto no CEE.

Tanto em modo operacional CEC quanto em modo TEC, foram observadas altas taxas de remoção de Zn no início do processo (primeiros 10 min). Contudo, em modo TEC uma taxa de remoção de Zn mais alta pode ser notada, como mostrado na Figura 33a₁-b₁.

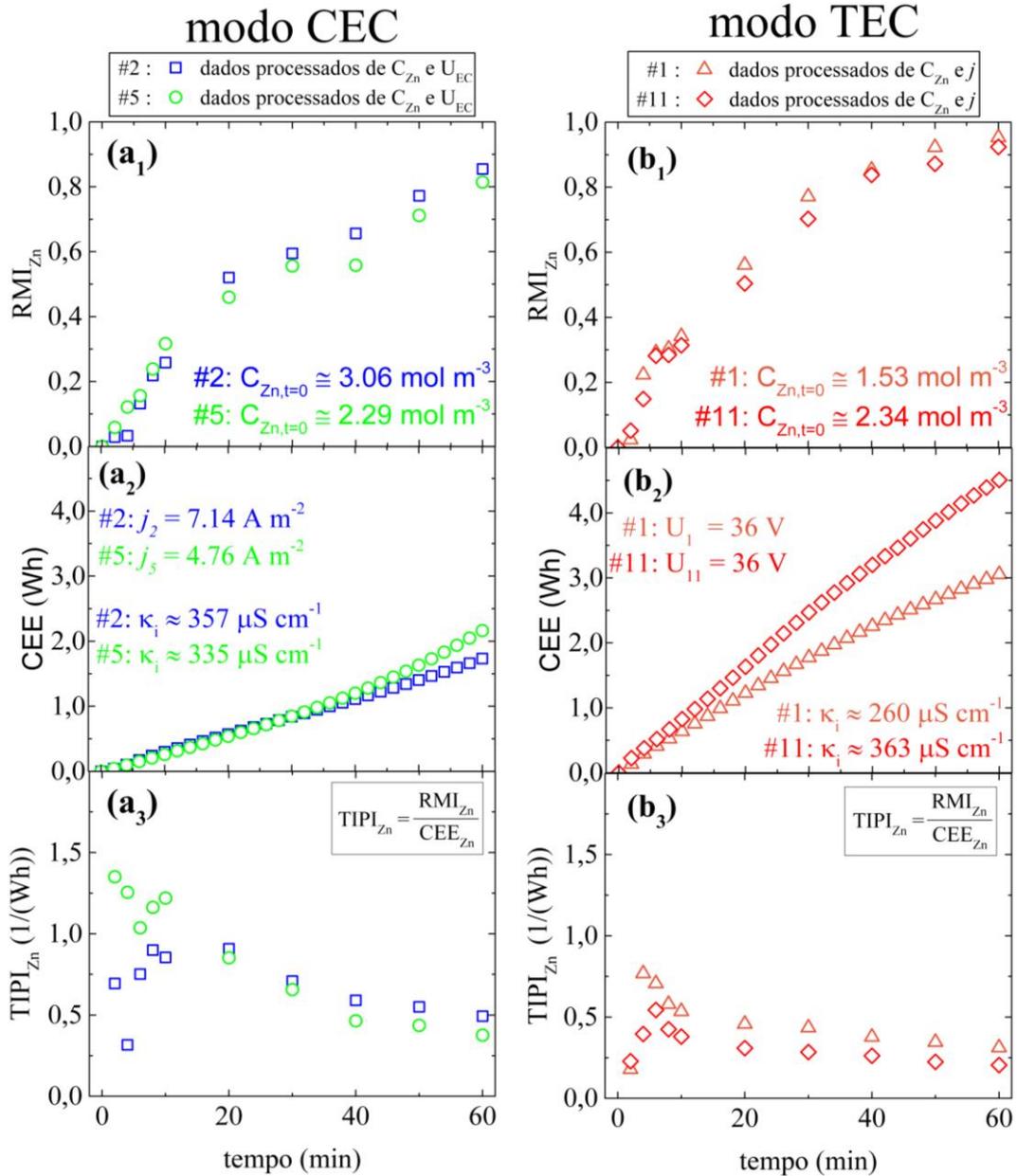


Figura 33. Resultados obtidos com o processamento dos dados brutos de concentração de Zn, tensão elétrica e densidade de corrente. (a₁) RMI para os ensaios #2 (quadrado azul) e #5 (círculo verde) em modo CEC, (b₁) RMI para os ensaios #1 (triângulo laranja) e #11 (losango vermelho) em modo TEC, (a₂) CEE para os ensaios #2 (quadrado azul) e #5 (círculo verde) em modo CEC, (b₂) CEE para os ensaios #1 (triângulo laranja) e #11 (losango vermelho) em modo TEC, (a₃) TIPI para os ensaios #2 (quadrado azul) e #5 (círculo verde) em modo CEC e (b₃) TIPI para os ensaios #1 (triângulo laranja) e #11 (losango vermelho) em modo TEC.

No modo TEC, a tensão da FCC foi mantida em sua capacidade máxima (36 V), sendo ajustada automaticamente a densidade da corrente elétrica pela própria FCC. Como

resultado de tal condição elétrica tão extrema, o CEE do reator EC operando no modo TEC foi relativamente maior do que no modo CEC. Do ponto de vista do TIPI, é notável destacar a vantagem do reator EC operar no modo CEC, sendo que os resultados obtidos neste modo se mostraram energeticamente mais satisfatórios do que no modo TEC.

No contexto dos resultados de RMI (veja Figura 33a₁-b₁) e CEE (veja Figura 33a₂-b₂), os sinais de melhoria no desempenho da EC ao longo do tempo foram evidentes e contrastantes. No modo TEC, uma remoção quase total de íons Zn²⁺ (RMI cerca de 0,95) foi atingida após 60 minutos de tratamento. No entanto, no modo CEC, comparativamente, foi mensurada uma menor remoção final de íons Zn²⁺ (RMI cerca de 0,85), mas tendência de alcance de uma maior remoção caso o tratamento fosse prolongado por mais tempo. Por outro lado, os resultados do CEE no modo TEC tiveram uma desvantagem significativa do ponto de vista energético e econômico. Os valores de CEE no modo TEC foram duas ou três vezes mais altos que os do modo CEC após 60 minutos de EC (ver Figura 33a₂-b₂), contrastando enormemente com os resultados obtidos para o RMI.

Os resultados da CEE e da RMI foram, por sua vez, reunidos em uma única resposta por meio do índice de desempenho integrado TIPI (ver Figura 33a₃-b₃), fornecendo uma nova e empolgante visão do progresso do desempenho da EC ao longo do tempo. Por exemplo, uma grande perda de desempenho sob uma condição de força motriz estressada devido a uma forte queda na condutividade elétrica no final do processo da EC. Independentemente do intervalo de tempo da eletrólise que foi integrado para a obtenção dos resultados de CEE e RMI, os valores de TIPI no tempo evidenciaram melhor desempenho da EC em um contexto global quando operada a FCC em modo CEC. Uma característica peculiar observada no perfil TIPI ao longo do tempo foi sua modulação por uma resposta intrínseca do processo EC relacionada à contribuição dependente do tempo da condutividade elétrica, juntamente com a densidade da corrente elétrica.

No modo CEC, os dois ensaios selecionado apresentam valores equivalentes de κ ($\kappa_2 = 357 \mu\text{S cm}^{-1}$ e $\kappa_5 = 335 \mu\text{S cm}^{-1}$), mas com diferentes densidades de corrente elétrica ($j_2 = 7,14 \text{ A m}^{-2}$ e $j_5 = 4,76 \text{ A m}^{-2}$). Mesmo com o aproximadamente o dobro de densidade de corrente elétrica, o ensaio #2 não produziu um aumento proporcional no valor de RMI, resultando quase no mesmo padrão de remoção. No entanto, o CEE foi ligeiramente mais baixo no início para uma densidade de corrente elétrica mais baixa (j_5), invertendo essa tendência a partir do meio do intervalo de tempo de eletrólise de 60 min e exibindo um aumento significativo no CEE para ambos os casos. É notável destacar que qualquer aumento no CEE é consequência do aumento de tensão elétrica dependente do tempo

devido à queda significativa na condutividade elétrica observada após ~20 min de tempo de eletrólise. Portanto, um estado instável para a condutividade elétrica e, conseqüentemente, para as tensões elétricas totais, RMI e CEE também influenciou os resultados do TIPI.

6.3- Principais *insights* e avanços

A maioria dos trabalhos mais recentes encontrados na literatura sobre o processo de eletrocoagulação é dedicada à aplicação do método e sua integração com outros métodos. Dentre as principais contribuições, alguns estudaram a remoção de diferentes poluentes orgânicos ou inorgânicos, utilizando diferentes abordagens de pesquisa (FLORES *et al.*, 2018; GAUTAM *et al.*, 2019; GILHOTRA *et al.*, 2018). Em outros trabalhos, conjuntos de experimentos de EC bem estruturados em um contexto de otimização foram desenvolvidos e avaliados (HU *et al.*, 2016; MADI-AZEGAGH *et al.*, 2019; PERTILE e BIRRIEL, 2017; SUÁREZ-ESCOBAR *et al.*, 2016). Além disso, modelos empíricos têm sido propostos para explicar a cinética de remoções de poluentes (CHEN *et al.*, 2018). No entanto, pesquisas científicas que trazem novas ideias e avanços na modelagem da tensão elétrica total CE são bastante escassas. Três trabalhos principais sobre a descrição formal e representação matemática da tensão elétrica total foram encontrados na literatura (CHEN *et al.*, 2002; SCOTT, 1995; VIK *et al.*, 1984), dentre os quais o mais recente contempla os últimos avanços reportados neste campo. Com base nos principais *insights* e dificuldades cruciais encontradas nesses trabalhos, o presente trabalho trouxe uma melhor compreensão teórica dos fenômenos físicos envolvidos no processo de EC, esclarecendo algumas questões centrais e postulando novas formulações de tensões elétricas ligadas a fenômenos físicos.

Dentre as questões centrais elucidadas, é notável destacar que a condutividade elétrica, formalmente definida e formulada neste trabalho, apresenta um papel fundamental na representação dos fenômenos físicos da ativação de eletrodos e migração de espécies iônicas no processo de EC. Desprezando seu papel central, o conjunto de fenômenos físicos envolvidos, juntamente com o consumo de energia elétrica e o desempenho do processo, pode ser possivelmente mal compreendido ou mal interpretado. Neste sentido, foi postulada no presente trabalho uma formulação analítica e inovadora, dependente do tempo, das tensões de ativação dos eletrodos e da eletro-migração, juntamente com a

condutividade elétrica, permitindo definir uma equação para tensão elétrica total consistente.

No contexto de controle e condução do processo de EC em direção à grande preocupação de conseguir uma remoção significativa de poluentes com melhoria no desempenho, a literatura apontou a necessidade de estudos mais fundamentais e bem estruturados para abordar como projetar, operar e condicionar o reator de EC. Nesse sentido, é consenso que o primeiro caminho seja delimitar um conjunto de parâmetros físicos e químicos mais significativos do processo e determinar sua real influência na melhoria nas taxas de remoção e no desempenho da EC. Com os resultados do presente trabalho é possível apontar que, dentre todos os parâmetros significativos da EC, a condutividade elétrica talvez desempenhe o papel principal, tendo em vista que sua ausência condiciona todos os demais subprocessos ao colapso. Desta forma, é indicado o monitoramento da força motriz do processo EC, ou seja, da condutividade elétrica, que permite a passagem quase sem esforço de cargas elétricas livres por todo o meio sob uma tensão elétrica adequada, definindo uma densidade de corrente elétrica constante. Tanto a condutividade elétrica quanto a densidade da corrente elétrica desempenham papéis essenciais no controle e na manutenção da tensão elétrica total em um estado estacionário energeticamente recomendado.

Para evitar monitorar ou controlar a condutividade elétrica, muitos trabalhos tem direcionado a operação com uma alta condutividade elétrica como uma excelente opção para iniciar o processo de EC. No entanto, o próprio processo, junto com a redução de poluentes no tempo, reduz também a concentração de espécies iônicas que suportam intrinsecamente a condutividade elétrica do meio. Muitos trabalhos consideraram a condutividade elétrica como uma característica que muda relativamente entre o início e o final do processo de EC, porém sem avaliar seus efeitos reais nos resultados finais de remoção ou desempenho.

Comumente, outros parâmetros, como densidade de corrente elétrica, pH e tempo de eletrólise, são geralmente considerados como variáveis em uma faixa adequada em planejamentos experimentais visando a obtenção de seus valores ideais. Nesse contexto, presume-se que o melhor desempenho da EC seja alcançado, mas não garantido. De acordo com as avaliações feitas no presente trabalho, no entanto, não considerar as alterações na condutividade elétrica, que são geralmente observadas em experimentos de longa duração, pode levar a resultados otimizados não confiáveis.

Em comparação com o modelo de tensão elétrica proposto por CHEN *et al.* (2002), há uma melhoria substancial no presente modelo, com insights inovadores e cruciais em relação a uma descrição mais formal da força motriz do referido processo e dos principais fenômenos físicos nele envolvidos. Como um dos pontos críticos, uma nova representação matemática para a tensão de ativação do eletrodo foi adequadamente deduzida.

CHEN *et al.* (2002) propuseram uma descrição simples para tensão de ativação em termos da equação de Tafel com coeficientes constantes, assumindo ainda uma condutividade elétrica fixa e uniformemente distribuída em toda a extensão do reator. Tal explicação pode ser aceitável para uma condição específica: alta condutividade elétrica e eletrodos bastante desgastados. No entanto, no presente trabalho, o uso de todos os eletrodos com superfície não desgastada, juntamente com o preparo de um meio com níveis menores e maiores de condutividade elétrica inicial, ofereceu a oportunidade de permitir vislumbrar o comportamento transitório da tensão de ativação no tempo, sendo este identificado como consequência do desgaste progressivo dos eletrodos.

O outro ponto crucial no modelo relatado por CHEN *et al.* (2002) está relacionado à falha no ajuste dos dados de tensão elétrica total em faixas de baixa condutividade elétrica. Esse erro de ajuste de dados pode ter sido causado devido à não consideração de uma tensão de eletro-migração dependente do tempo, fortemente influenciada na faixa de baixa condutividade elétrica, conforme sugerido pelos modelos propostos neste trabalho e observado junto aos resultados experimentais obtidos.

Para fins práticos, o desempenho da EC deve levar em conta a manutenção da força motriz do processo em estado estacionário, minimizando o consumo elétrico e atingindo a maior remoção de poluentes em um curto tempo de eletrólise. Nesta pesquisa, tanto a condutividade elétrica quanto a tensão elétrica total foram abordadas de forma consistente, procurando a melhoria do desempenho da EC no tempo. A tensão elétrica total, conforme relatado neste trabalho, é um dos principais parâmetros intrínsecos cruciais para iniciar, controlar e direcionar o desempenho da EC. A energia elétrica total está diretamente relacionada à tensão elétrica total no modo CEC, sendo dedicada, conforme sugerido na presente abordagem matemática, ao estabelecimento da ativação de eletrodos e eletro-migração de espécies iônicas.

Além disso, a condutividade elétrica desempenha dois papéis fundamentais no processo de EC. O primeiro papel, atuando como $\kappa_0(t) = \lim_{x^* \rightarrow 0} \kappa_*(t)$, é controlar a força

do campo elétrico de ativação do eletrodo, sendo matematicamente descrito por uma equação de dessorção-difusão e mostrando um comportamento transitório pronunciado no tempo ($\kappa_0(t) \gg \kappa_*(t)$). O segundo papel, agindo como $\kappa_*(t)$, é manter a transferência de espécies iônicas em um consumo energético estável no tempo.

Como consequência do processo de eletro-migração e das reações químicas envolvendo as espécies iônicas no seio do meio aquoso, tornou-se evidente uma queda na condutividade elétrica após a formação de matéria coloidal e remoção das espécies eletricamente carregadas. Para aplicar o processo de EC com intuito de remover quaisquer tipos de poluentes, dentro de um contexto experimental otimizado e de maneira mais consistente, deve-se considerar um controle adequado da condutividade elétrica, buscando a minimização do consumo de energia elétrica, como indicado pelos resultados da segunda etapa do presente trabalho.

A condutividade elétrica alterou substancialmente o progresso do processo de EC e seu desempenho ao longo do tempo, agindo positivamente no início, quando havia altas concentrações de íons metálicos, mas negativamente no sentido de uma redução nas taxas de remoção e um aumento no consumo de energia elétrica devido à posterior exaustão de espécies iônicas. Com base nas presentes constatações, seria aconselhável realizar o monitoramento da condutividade elétrica ao longo do tempo para obter a interpretação correta dos dados RMI e CEE, bem como usar sistemas de tratamento de águas residuais com base em um processo de EC otimizado em termos de que tipo de perfil TIPI seria o mais desejável para uso prático. Finalmente, o resultado TIPI pode ser condicionado ao valor constante ou variável da condutividade elétrica ao longo do tempo, ao valor ajustado da densidade da corrente elétrica, ao estado da superfície do eletrodo e seu material.

7- CONCLUSÃO

O conjunto de fenômenos envolvidos no processo de EC foi modelado teoricamente no contexto da equação de Nernst-Planck. Tensões elétricas associadas a difusão, migração iônica e ativação de eletrodos foram descritas com base no estado-da-arte do apanhado teórico, sendo propostas como funções de condutividade elétrica e da densidade de corrente ao longo do tempo.

Verificou-se que a tensão associada a difusão de espécies iônicas (tensão de concentração) tem uma contribuição insignificante para a tensão elétrica total. A condutividade elétrica do meio eletrolítico evidenciou comportamentos relacionados ao tempo como consequência das variações nas concentrações de íons Al e Zn, direcionando o perfil de tensão baseado na lei de Ohm. O comportamento da condutividade elétrica no tempo também pode ser apontado como um indicador muito importante da produção de agentes coagulantes, como variável principal para o estabelecimento de um regime estável de operação da tensão elétrica total e, como um dos dois principais fatores na minimização do consumo de energia demandada pelo processo.

A energia de ativação do ânodo, por sua vez, foi considerada como o fator de maior demanda energética, sendo responsável pelo estágio transitório inicial observado em todos os testes experimentais. Por meio da análise do modelo teórico proposto, é possível apontar que o perfil transiente inicial da tensão de ativação depende basicamente da densidade da corrente elétrica, da condutividade elétrica e do estado do eletrodo.

Em segunda instância, outro conjunto de testes de EC foi realizado com intuito de contrastar os resultados dos dois modos de operação da FCC (CEC e TEC), sendo avaliada a performance de remoção integrada da EC em termos de massa de poluente removida por unidade de energia consumida. A partir dos resultados deste novo conjunto de ensaios foi possível verificar a aplicabilidade dos modelos propostos em uma configuração diferente de reator. Além disso, como resultado principal, o modo de operação em CEC mostrou levar a um maior desempenho integrado do processo (maior índice TIPI) com um melhor uso da potência elétrica fornecida pela FCC, apesar de apresentar menores taxas de remoção de poluente em relação ao modo de TEC.

Como destaque final, em ambos conjuntos de experimentos realizados, a condutividade elétrica revelou-se como um parâmetro fundamental a ser constantemente monitorado, direcionando o modo operacional do reator, definindo uma menor energia de ativação de eletrodos e indicando quando ocorre a estagnação da taxa de liberação de íons

pelos eletrodos e, por consequência, da formação de coagulantes. Mais do que simplesmente responsável por diminuir a resistência elétrica do meio, a condutividade elétrica demonstrou ter impacto direto sobre todos os fenômenos envolvidos na EC.

8- REFERÊNCIAS

- AGUIRRE, L. A. **Introdução à Identificação de Sistemas**. 2a. ed., UFMG, 2004.
- AL AJI, B.; YAVUZ, Y.; KOPARAL, A. S. Electrocoagulation of heavy metals containing model wastewater using monopolar iron electrodes. **Separation and Purification Technology**, v. 86, p. 248–254, 2012.
- AN, C.; HUANG, G.; YAO, Y.; ZHAO, S. Emerging usage of electrocoagulation technology for oil removal from wastewater: A review. **Science of the Total Environment**, v. 579, p. 537–556, 2017. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.11.062>>. .
- APHA. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21^o ed. Washington, DC, New York: American Public Health Association, 2005.
- BALASUBRAMANIAN, N.; KOJIMA, T.; SRINIVASAKANNAN, C. Arsenic removal through electrocoagulation: Kinetic and statistical modeling. **Chemical Engineering Journal**, v. 155, n. 1–2, p. 76–82, 2009.
- BANI-MELHEM, K.; SMITH, E. Grey water treatment by a continuous process of an electrocoagulation unit and a submerged membrane bioreactor system. **Chemical Engineering Journal**, v. 198–199, p. 201–210, 2012. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.05.065>>. .
- BAZRAFSHAN, E.; ALIPOUR, M. R.; MAHVI, A. H. Textile wastewater treatment by application of combined chemical coagulation, electrocoagulation, and adsorption processes. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 20, p. 9203–9215, 2016.
- BORBA, F. H.; MANENTI, D.; MÓDENES, A.; et al. Avaliação da eficiência da técnica de Eletro-floculação no tratamento de efluentes de indústrias de subprodutos avícolas. **Estudos Tecnológicos em Engenharia**, v. 6, n. 1, p. 36–47, 2010. Disponível em: <http://revistas.unisinos.br/index.php/estudos_tecnologicos/article/view/4615>. .
- BUTLER, E.; HUNG, Y.-T.; YEH, R. Y.-L.; SULEIMAN AL AHMAD, M. Electrocoagulation in Wastewater Treatment. **Water**, v. 3, n. 4, p. 495–525, 2011.
- CAÑIZARES, P.; MARTÍNEZ, F.; JIMÉNEZ, C.; SÁEZ, C.; RODRIGO, M. A. Technical and economic comparison of conventional and electrochemical coagulation processes. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 84, n. 5, p. 702–710, 2009.
- 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. **Chemical Engineering Science**, v. 61, n. 4, p. 1237–1246, 2006.
- CHEN, G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 38, n. 1, p. 11–41, 2004.

- CHEN, X.; CHEN, G.; YUE, P. L. Investigation on the electrolysis voltage of electrocoagulation. **Chemical Engineering Science**, v. 57, n. 13, p. 2449–2455, 2002.
- CHEN, X.; REN, P.; LI, T.; TREMBLY, J. P.; LIU, X. Zinc removal from model wastewater by electrocoagulation: Processing, kinetics and mechanism. **Chemical Engineering Journal**, v. 349, n. February, p. 358–367, 2018. Elsevier. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.05.099>>. .
- CHIDAMBARA RAJ, C. B.; QUEN, L. H. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: Optimization of UV/H₂O₂ process through a statistical technique. **Chemical Engineering Science**, v. 60, n. 19, p. 5305–5311, 2005.
- CONAMA. Resolução n 357, 18 de março de 2005. **Diário Oficial**, n. 053, p. 58–63, 2005.
- CONAMA. Resolução n 420, 13 de maio de 2011. **Diário Oficial**, n. 092, p. 89, 2011.
- DEGHLES, A.; KURT, U. Treatment of tannery wastewater by a hybrid electrocoagulation/electrodialysis process. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 104, p. 43–50, 2016. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cep.2016.02.009>>. .
- DUBRAWSKI, K. L.; DU, C.; MOHSENI, M. General potential-current model and validation for electrocoagulation. **Electrochimica Acta**, v. 129, p. 187–195, 2014.
- EMAMJOMEH, M. M.; SIVAKUMAR, M. Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 5, p. 1663–1679, 2009. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.12.011>>. .
- ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; MÓDENES, A. N.; PAULI, A. R. DE; PALÁCIO, S. M. Analysis of Trace Elements in Groundwater Using ICP-OES and TXRF Techniques and Its Compliance with Brazilian Protection Standards. **Water Air Soil Pollut**, v. 206:32, p. 12, 2015.
- ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; MÓDENES, A. N.; THEODORO, P. S.; et al. Optimization of the iron electro-coagulation process of Cr, Ni, Cu, and Zn galvanization by-products by using response surface methodology. **Separation Science and Technology**, v. 47, n. 5, p. 688–699, 2012.
- FLORES, N.; BRILLAS, E.; CENTELLAS, F.; et al. Treatment of olive oil mill wastewater by single electrocoagulation with different electrodes and sequential electrocoagulation/electrochemical Fenton-based processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 347, p. 58–66, 2018. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.12.059>>. .
- GARCIA-SEGURA, S.; EIBAND, M. M. S. G.; DE MELO, J. V.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Electrocoagulation and advanced electrocoagulation processes: A general review about the fundamentals, emerging applications and its association with other technologies. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 801, n. July, p. 267–299, 2017. Elsevier. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.07.047>>. .

- GAUTAM, K.; KAMSONLIAN, S.; KUMAR, S. Removal of Reactive Red 120 dye from wastewater using electrocoagulation: optimization using multivariate approach, economic analysis, and sludge characterization. **Separation Science and Technology (Philadelphia)**, v. 6395, 2019.
- GILHOTRA, V.; DAS, L.; SHARMA, A.; et al. Electrocoagulation technology for high strength arsenic wastewater: Process optimization and mechanistic study. **Journal of Cleaner Production**, v. 198, p. 693–703, 2018. Elsevier Ltd. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.07.023>>. .
- GRAÇA, N. S.; RIBEIRO, A. M.; RODRIGUES, A. E. Modeling the electrocoagulation process for the treatment of contaminated water. **Chemical Engineering Science**, v. 197, p. 379–385, 2019.
- HAKIZIMANA, J. N.; GOURICH, B.; CHAFI, M.; et al. Electrocoagulation process in water treatment: A review of electrocoagulation modeling approaches. **Desalination**, v. 404, p. 1–21, 2017.
- HAMDAN, S. S.; EL-NAAS, M. H. An electrocoagulation column (ECC) for groundwater purification. **Journal of Water Process Engineering**, v. 4, n. C, p. 25–30, 2014. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jwpe.2014.08.004>>. .
- HEIDMANN, I.; CALMANO, W. Removal of Ni, Cu and Cr from a galvanic wastewater in an electrocoagulation system with Fe- and Al-electrodes. **Separation and Purification Technology**, v. 71, n. 3, p. 308–314, 2010. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2009.12.016>>. .
- HOLT, P. K. Electrocoagulation: Unravelling and Synthesising the Mechanisms Behind a Water Treatment Process. **Department of Chemical Engineering**, , , , n. August, p. 220, 2002. Disponível em: <<http://ses.library.usyd.edu.au/handle/2123/624>>. .
- HOLT, P. K.; BARTON, G. W.; MITCHELL, C. A. Mathematical analysis of a batch electrocoagulation reactor. **Water Science and Technology: Water Supply**, v. 2, p. 65–71, 2002.
- HOLT, P. K.; BARTON, G. W.; MITCHELL, C. A. The future for electrocoagulation as a localised water treatment technology. **Chemosphere**, v. 59, n. 3, p. 355–367, 2005.
- HOLT, P. K.; BARTON, G. W.; WARK, M.; MITCHELL, C. A. A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 211, n. 2–3, p. 233–248, 2002.
- HU, C.; WANG, S.; SUN, J.; LIU, H.; QU, J. An effective method for improving electrocoagulation process: Optimization of Al13 polymer formation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 489, p. 234–240, 2016. Elsevier B.V.
- HUSSIN, F.; ABNISA, F.; ISSABAYEVA, G.; AROUA, M. K. Removal of lead by solar-photovoltaic electrocoagulation using novel perforated zinc electrode. **Journal of Cleaner Production**, v. 147, p. 206–216, 2017. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.01.096>>. .

- KABDAŞLI, I.; ARSLAN-ALATON, I.; ÖLMEZ-HANCI, T.; TÜNAY, O. Electrocoagulation applications for industrial wastewaters: a critical review. **Environmental Technology Reviews**, v. 1, n. 1, p. 2–45, 2012. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/21622515.2012.715390>>. .
- KHANDEGAR, V.; SAROHA, A. K. Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent - A review. **Journal of Environmental Management**, v. 128, p. 949–963, 2013. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.06.043>>. .
- 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. **Chemical Engineering Science**, v. 61, n. 11, p. 3602–3609, 2006.
- KOBYA, M.; OZYONAR, F.; DEMIRBAS, E.; SIK, E.; ONCEL, M. S. Arsenic removal from groundwater of Sivas-Şarkışla Plain, Turkey by electrocoagulation process: Comparing with iron plate and ball electrodes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 2, p. 1096–1106, 2015. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2015.04.014>>. .
- KOBYA, M.; SENTURK, E.; BAYRAMOĞLU, M. Treatment of poultry slaughterhouse wastewaters by electrocoagulation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 133, n. 1–3, p. 172–176, 2006.
- KUOKKANEN, V.; KUOKKANEN, T.; RÄMÖ, J.; LASSI, U. Recent Applications of Electrocoagulation in Treatment of Water and Wastewater—A Review. **Green and Sustainable Chemistry**, v. 03, n. 02, p. 89–121, 2013. Disponível em: <<http://www.scirp.org/journal/PaperDownload.aspx?DOI=10.4236/gsc.2013.32013>> ..
- LU, J.; LI, Y.; YIN, M.; MA, X.; LIN, S. Removing heavy metal ions with continuous aluminum electrocoagulation: A study on back mixing and utilization rate of electro-generated Al ions. **Chemical Engineering Journal**, v. 267, p. 86–92, 2015. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.01.011>>. .
- LU, J.; WANG, Z.; MA, X.; TANG, Q.; LI, Y. Modeling of the electrocoagulation process: A study on the mass transfer of electrolysis and hydrolysis products. **Chemical Engineering Science**, v. 165, p. 165–176, 2017. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2017.03.001>>. .
- MADI-AZEGAGH, K.; YAHIAOUI, I.; BOUDRAHEM, F.; et al. Applied of central composite design for the optimization of removal yield of the ketoprofen (KTP) using electrocoagulation process. **Separation Science and Technology (Philadelphia)**, v. 54, n. 18, p. 3115–3127, 2019. Taylor & Francis. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/01496395.2018.1556298>>. .
- MANENTI, D. R.; MÓDENES, A. N.; SOARES, P. A.; et al. Assessment of a multistage system based on electrocoagulation, solar photo-Fenton and biological oxidation processes for real textile wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 252, p. 120–130, 2014. Elsevier B.V. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.04.096>>. .

MANSOORIAN, H. J.; MAHVI, A. H.; JAFARI, A. J. Removal of lead and zinc from battery industry wastewater using electrocoagulation process: Influence of direct and alternating current by using iron and stainless steel rod electrodes. **Separation and Purification Technology**, v. 135, p. 165–175, 2014. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2014.08.012>>. .

MARTINS, R. C.; QUINTA-FERREIRA, R. M. Remediation of phenolic wastewaters by advanced oxidation processes (AOPs) at ambient conditions: Comparative studies. **Chemical Engineering Science**, v. 66, n. 14, p. 3243–3250, 2011. Elsevier. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2011.02.023>>. .

MECHELHOFF, M.; KELSALL, G. H.; GRAHAM, N. J. D. Electrochemical behaviour of aluminium in electrocoagulation processes. **Chemical Engineering Science**, v. 95, p. 301–312, 2013. Elsevier. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2013.03.010>>. .

MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; BORBA, F. H.; MANENTI, D. R. Performance evaluation of an integrated photo-Fenton - Electrocoagulation process applied to pollutant removal from tannery effluent in batch system. **Chemical Engineering Journal**, v. 197, p. 1–9, 2012.

MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; YASSUE, P. H.; et al. Aplicação da técnica de eletrocoagulação no tratamento de efluentes de abatedouro de aves. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 22, n. 3, p. 571–578, 2017. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-41522017000300571&lng=pt&tlng=pt>. .

MOLLAH, M. Y. A.; MORKOVSKY, P.; GOMES, J. A. G.; et al. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 114, n. 1–3, p. 199–210, 2004.

MOLLAH, M. Y.; SCHENNACH, R.; PARGA, J. R.; COCKE, D. L. Electrocoagulation (EC)--Science and Applications. **Journal of Hazardous Materials**, v. 84, n. 1, 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. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.10.032>>. .

NAVA, L.; CRUZ, R.; ISABEL, L. The importance of current distribution and cell hydrodynamic analysis for the design of electrocoagulation reactors. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 89, n. 2, p. 220–229, 2014.

ORSSATTO, F.; FERREIRA TAVARES, M. H.; MANENTE DA SILVA, F.; et al. Optimization of the pretreatment of wastewater from a slaughterhouse and packing plant through electrocoagulation in a batch reactor. **Environmental Technology (United Kingdom)**, v. 38, n. 19, p. 2465–2475, 2017.

ORSSATTO, F.; TAVARES, M. H. F.; SILVA, F. M. DA; EYNG, E.; FLECK, L.

Optimization of nitrogen and phosphorus removal from pig slaughterhouse and packing plant wastewater through electrocoagulation in a batch reactor. **Revista Ambiente e Agua**, v. 13, n. 5, 2018.

OTURAN, M. A.; AARON, J. J. Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: Principles and applications. A review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 44, n. 23, p. 2577–2641, 2014.

PALÁCIO, S. M.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; MÓDENES, A. N.; et al. Toxicity assessment from electro-coagulation treated-textile dye wastewaters by bioassays. **Journal of Hazardous Materials**, v. 172, n. 1, p. 330–337, 2009.

DE PAULI, A. R. DE; ESPINOZA-QUINONES, F. R.; BORBA, C. E.; MÓDENES, A. N.; THEODORO, P. S. Aplicação do planejamento experimental no método de eletro-coagulação para a remoção de matéria orgânica de efluentes frigoríficos. **ENGEVISTA**, V. 14, n. 3., p. 293–301, dez. 2012.

DE PAULI, A. R.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; DALL’OGLIO, I. C.; et al. New insights on abatement of organic matter and reduction of toxicity from landfill leachate treated by the electrocoagulation process. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 2017. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2213343717305171>>. .

DE PAULI, A. R.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; ESTELITA, D. Integrated two-phase purification procedure for abatement of pollutants from sanitary landfill leachates. **Chemical Engineering Journal**, v. 334, n. October 2017, p. 19–29, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.028>>. .

PERTILE, T. S.; BIRRIEL, E. J. Treatment of hydrocyanic galvanic effluent by electrocoagulation: Optimization of operating parameters using statistical techniques and a coupled polarity inverter. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 34, n. 10, p. 2631–2640, 2017. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s11814-017-0178-y>>. .

QI, Z.; YOU, S.; REN, N. Wireless Electrocoagulation in Water Treatment Based on Bipolar Electrochemistry. **Electrochimica Acta**, v. 229, p. 96–101, 2017. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2017.01.151>>. .

SCOTT, K. **Electrochemical processes for clean technology**. Royal Society of Chemistry, 1995.

SUÁREZ-ESCOBAR, A.; PATAQUIVA-MATEUS, A.; LÓPEZ-VASQUEZ, A. Electrocoagulation - Photocatalytic process for the treatment of lithographic wastewater. Optimization using response surface methodology (RSM) and kinetic study. **Catalysis Today**, v. 266, p. 120–125, 2016. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2015.09.016>>. .

TERRAZAS, E.; VÁZQUEZ, A.; BRIONES, R.; LÁZARO, I.; RODRÍGUEZ, I. EC treatment for reuse of tissue paper wastewater: Aspects that affect energy consumption. **Journal of Hazardous Materials**, v. 181, n. 1–3, p. 809–816, 2010. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.05.086>>. .

- VASUDEVAN, S. Effects of alternating current (AC) and direct current (DC) in electrocoagulation process for the removal of iron from water. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 90, n. 5, p. 1160–1169, 2012. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.04.081>>. .
- VÁZQUEZ, A.; RODRÍGUEZ, I.; LÁZARO, I. Primary potential and current density distribution analysis: A first approach for designing electrocoagulation reactors. **Chemical Engineering Journal**, v. 179, p. 253–261, 2012. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.10.078>>. .
- VIK, E. A.; CARLSON, D. A.; EIKUM, A. S.; GJESSING, E. T. Electrocoagulation of potable water. **Water Research**, v. 18, n. 11, p. 1355–1360, 1984.

APÊNDICE A

Experimentos complementares para avaliação da remoção de poluentes em relação à altura do reator de EC.

A.1- Reator de EC

Foi desenvolvido e construído um reator batelada em forma de tanque coluna com medidas internas de 67x70x320mm (largura x comprimento x altura). Ranhuras de 3x3mm foram feitas em duas de suas paredes internas de modo a possibilitar a acomodação de duas placas de Alumínio (Al) com dimensão 2x70x310mm, mantendo a distância entre as mesmas do topo até a base em 2 ou 4 cm, conforme escolha do usuário.

A Figura A1 apresenta três vistas do reator. Conforme é possível notar, trata-se de um tanque de topo aberto, por onde são introduzidas as placas de Al e a solução a ser tratada. Foram projetados 5(cinco) furos de 10mm de diâmetro em diferentes alturas do reator, sendo os mesmos estancados hidraulicamente com borracha butílica a fim de permitir coletas de amostras no canal formado entre as placas paralelas durante o andamento do processo através de seringas descartáveis de 3mL. Este modo de coleta foi escolhido de modo a minimizar interferências sobre o processo. Um espaço de 10mm foi reservado na base do reator para que o acúmulo de lodo não viesse a entrar em contato com a base das placas de Al.

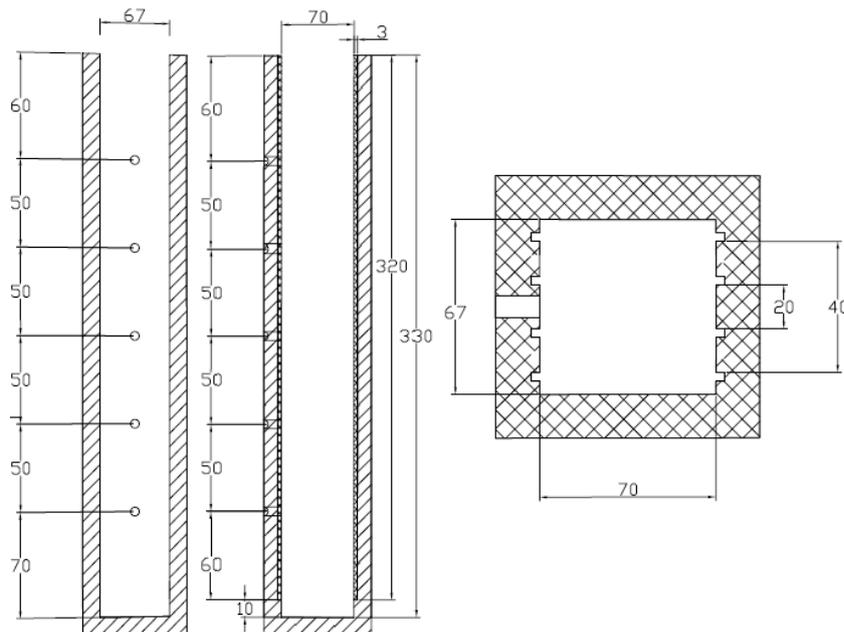


Figura A1. Reator para EC utilizado em experimentos complementares.

O reator foi construído com placas de 10mm de espessura em material acrílico transparente, coladas por composto solvente clorado fluído, específico para colagem de acrílico por capilaridade. A área útil de seção transversal entre os eletrodos é de 217 cm² e o volume líquido total de solução é 1430 mL (já com os eletrodos imersos). Com este volume, uma medida de 10 cm de altura entre a superfície líquida e as bordas no topo do reator é reservada para o acúmulo de material flotado. De modo a facilitar a identificação, a Figura A2 apresenta o padrão de nomenclaturas utilizado no presente trabalho para os pontos de coletas de amostras.

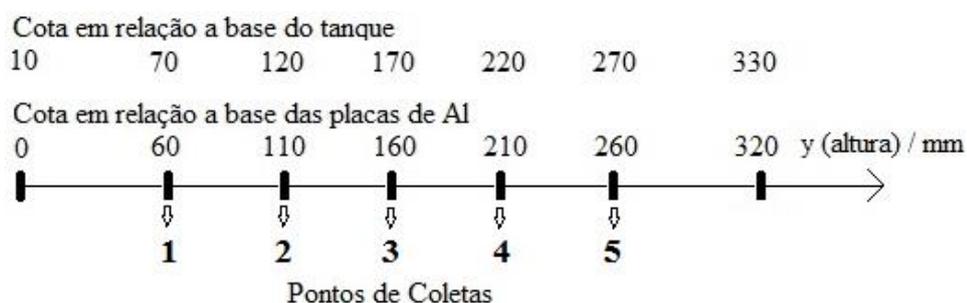


Figura A2. Discretização do reator no espaço.

Os eletrodos foram conectados a uma FCC modelo 1685B, marca BK PRECISION®, cujos limites de tensão e corrente são 36Vdc e 10A, respectivamente.

A.2- Metodologia de ensaio

Antes da realização de cada ensaio, o interior do reator foi previamente higienizado de acordo com o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005). As superfícies dos eletrodos foram previamente lavadas por cerca de 10 minutos com água milli-Q e secas em câmara fechada. Como meio eletrolítico foi utilizada uma solução de Sulfato de Zinco (ZnSO₄) a 50 ppm de Zn dissolvido em água Milli-Q.

O reator de EC operou em modo de CEC com densidade de corrente fixada em 10 A m⁻² (corrente elétrica de 0.2 A e área efetiva de 217 cm⁻²) durante todo o processo, sendo a tensão elétrica total registrada a cada 3 segundos pelo *software* da FCC.

Durante o ensaio, a temperatura foi controlada em 25 ± 1°C e foram realizadas coletas de volume aproximado 1 mL em cada um dos 5 pontos do reator em 6 períodos de tempos a partir do início do processo: 0, 2, 5, 10, 20 e 30 minutos. Desta forma, um total aproximado de 30mL foi retirado do reator, representando 2.1% do volume total de

solução inserida no reator e uma diminuição de 6.4 mm de altura líquida ao final do processo, equivalente a 2.1% dos 310 mm de altura efetiva.

As amostras coletadas foram acondicionadas em microtubos esterilizados do tipo Eppendorf com capacidade de 2 mL, os quais foram fechados, identificados e armazenados em local seco e ao abrigo de fontes de luz para posterior preparo para análises.

Medidas de condutividade elétrica e temperatura foram realizadas diretamente por um condutivímetro digital modelo CON-500, marca ION® e seu termostato acoplado, sendo utilizado o modo de compensação automática de temperatura nas leituras de condutividade. Tais medidas foram realizadas diretamente no reator, mergulhando os eletrodos dos equipamentos na solução antes e após o acionamento da FCC.

A determinação das concentrações de Zn a nível de ppm foi realizada pela aplicação da técnica espectrométrica conhecida como Reflexão Total de Fluorescência de Raio-X (TXRF, sigla do inglês para Total X-ray Reflection Fluorescence).

A.3- Resultados

A Figura A3 apresenta o gráfico da variação da tensão elétrica total durante o processo. A energia elétrica consumida durante todo o ensaio foi estimada em 2.97 Wh com uma densidade de potência elétrica média de 68.4 W m^{-2} . A condutividade elétrica medida antes do tratamento foi de $139.3 \mu\text{S cm}^{-1}$, decaindo para $44 \mu\text{S cm}^{-1}$ aos 30 minutos de processo.

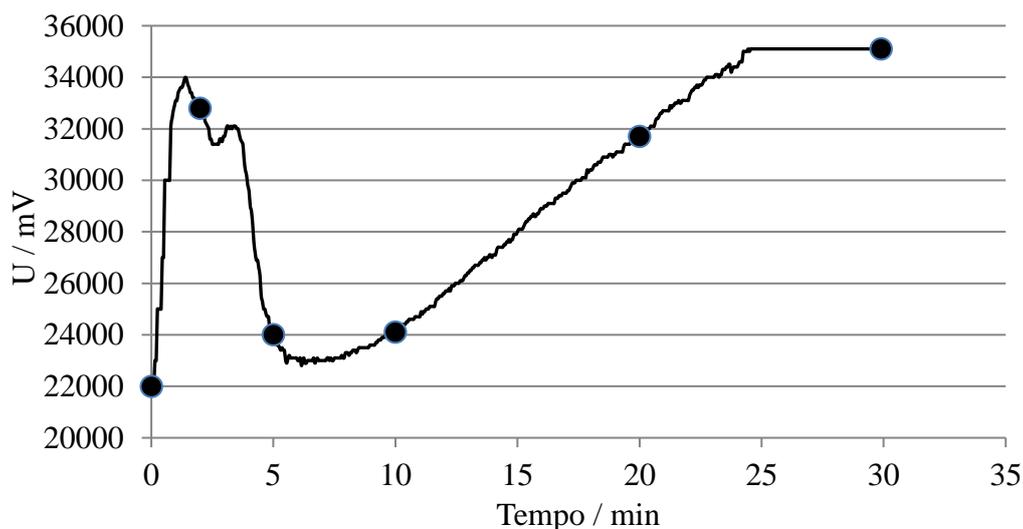


Figura A3. Tensão elétrica total no ensaio complementar.

Após a realização de triplicatas analíticas junto ao TXRF para cada preparo, os resultados da cinética de remoção de Zinco foram obtidos e são exibidos de forma concisa na Figura A4.

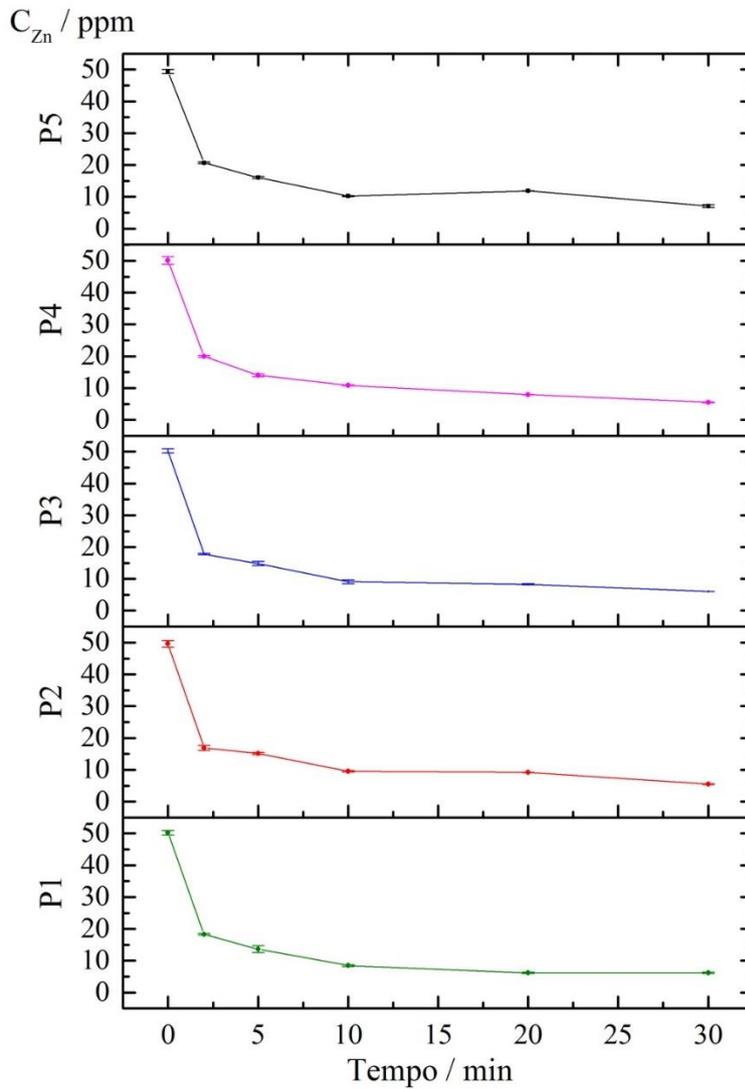


Figura A4. Resultado da cinética de remoção de Zn em diferentes alturas do reator em ensaio complementar.

É possível observar apenas pequenas diferenças de concentrações de Zn nos resultados analisados para as 5 alturas de coleta, indicando que a dinâmica de remoção tem dependência desprezível em relação a esta dimensão espacial.

APÊNDICE B

Resultados para as taxas de migração (mobilidade elétrica) dos íons de Zn (Figura B1a) e Al (Figura B1b). Soluções de $ZnSO_4$ e $Al_2(SO_4)_3$ foram utilizadas para se obter a relação linear entre as concentrações de Zn e Al e suas respectivas condutividades elétricas.

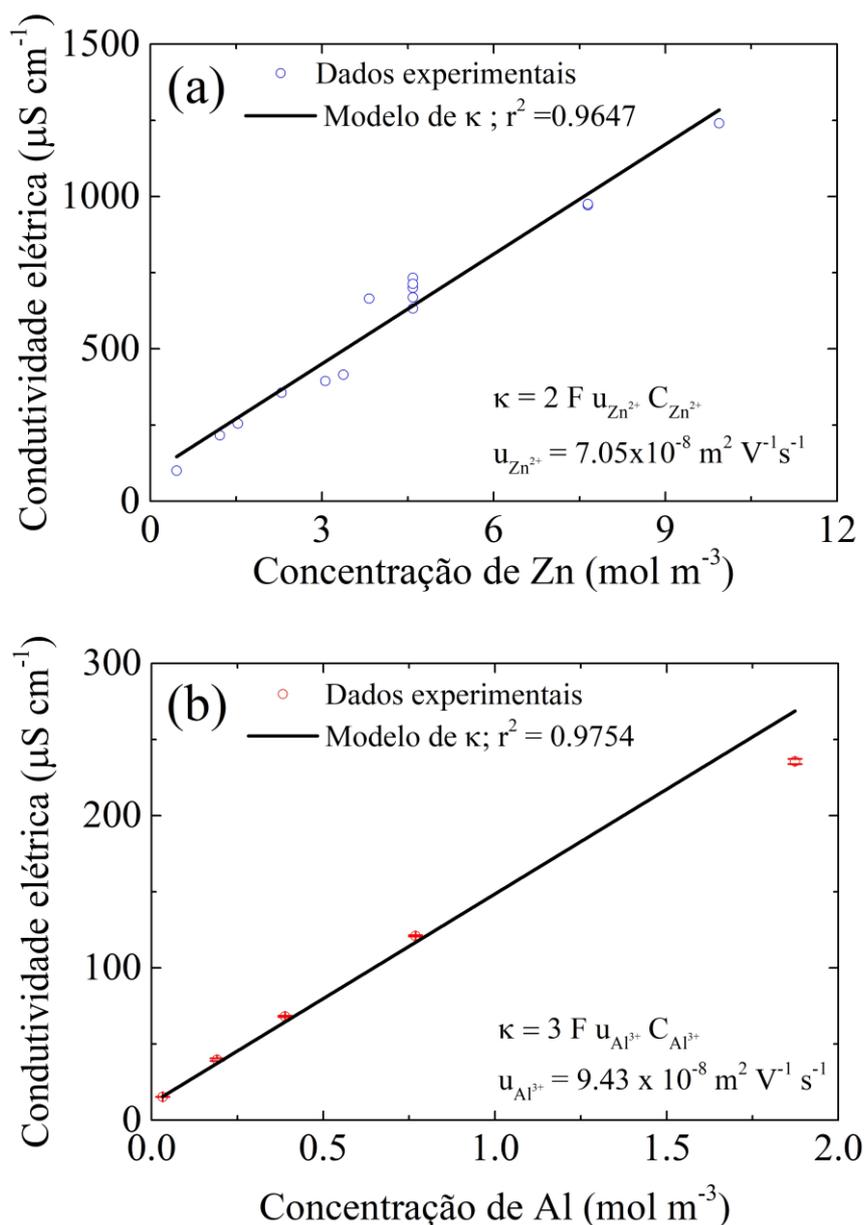


Figura B1. Comportamento linear entre condutividade elétrica e concentração de espécies iônicas obtidas de soluções de estoque de substâncias puras contendo íons Al^{3+} ou Zn^{2+} .

APÊNDICE C

Resultados de pH (Figura C1), condutividade elétrica (Figura C2), remoção de Zn (Figura C3), consumo de energia elétrica (Figura C4) e desempenho integrado da EC (Figura C5) para todos os 11 ensaios voltados a avaliação do desempenho integrado da EC.

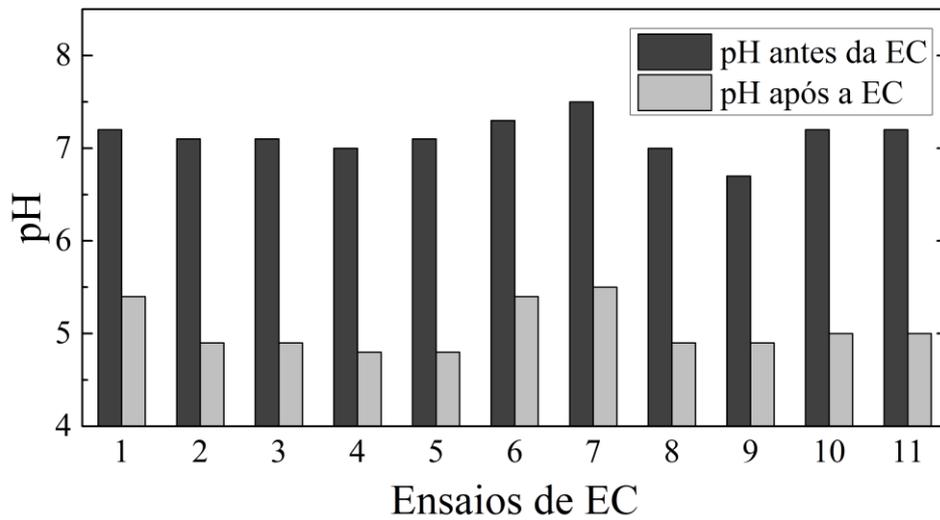


Figura C1. pH medido antes e após os 11 experimentos de avaliação do desempenho integrado da EC.

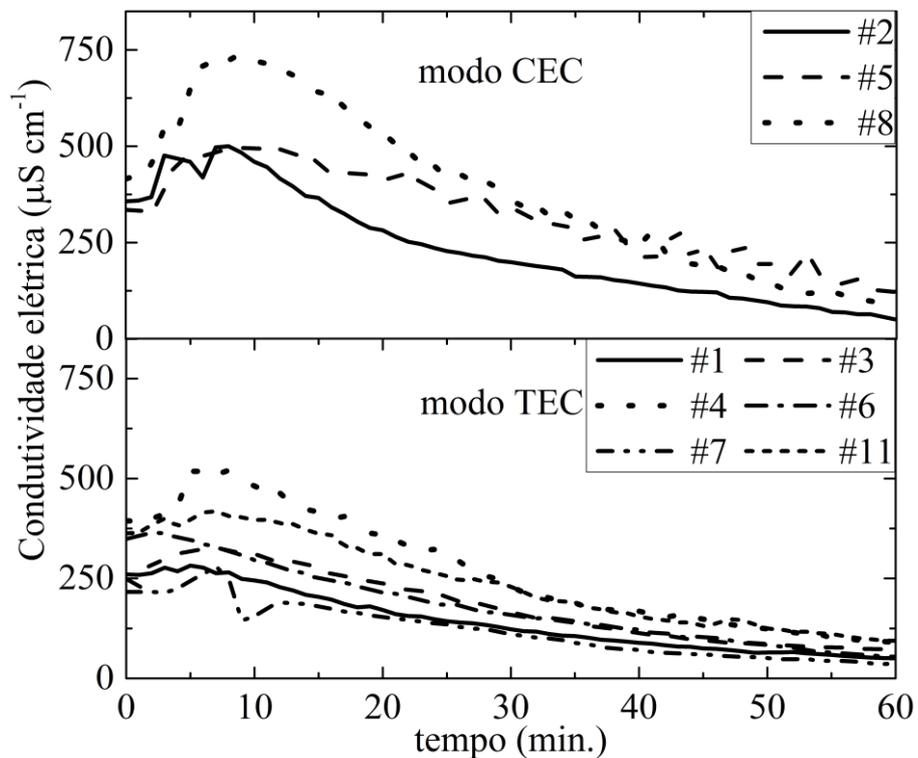


Figura C2. Comportamento da condutividade elétrica para os 11 experimentos de avaliação do desempenho integrado da EC.

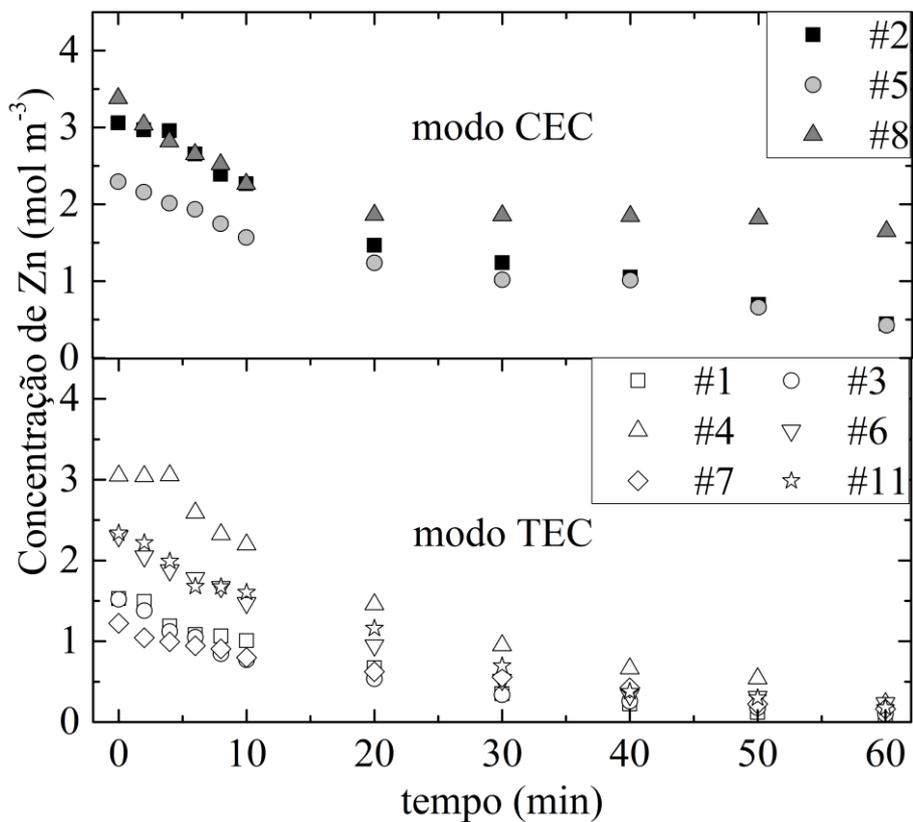


Figura C3. Cinéticas de remoção de Zn verificadas para os 11 experimentos de avaliação do desempenho integrado da EC.

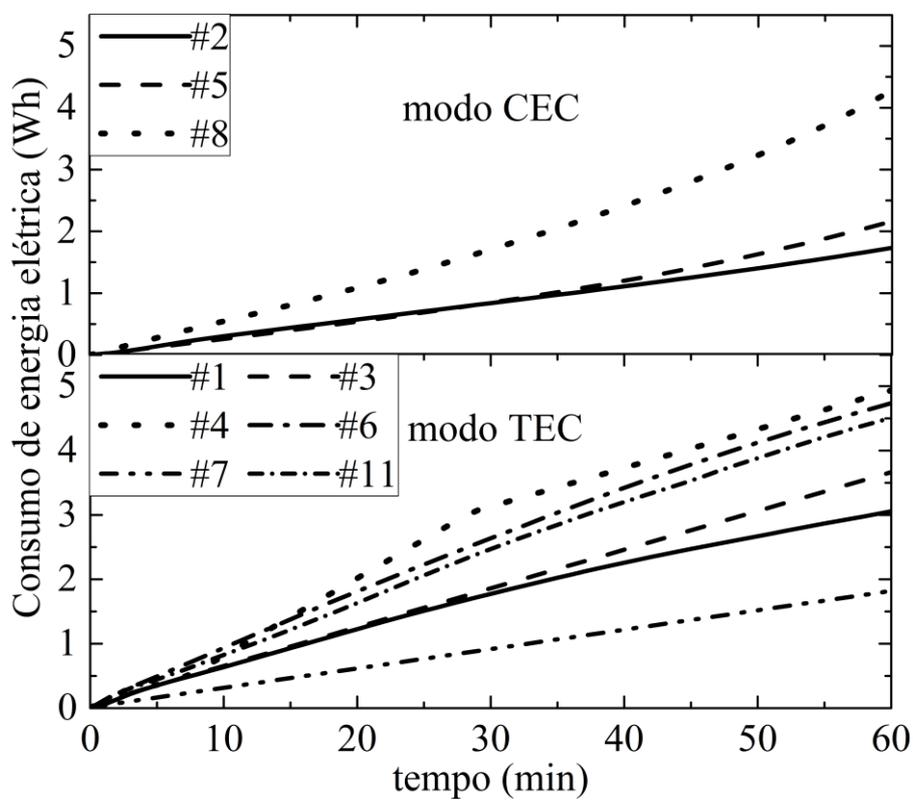


Figura C4. Progressão de consumo de energia elétrica durante os 11 experimentos para avaliação do desempenho integrado da EC.

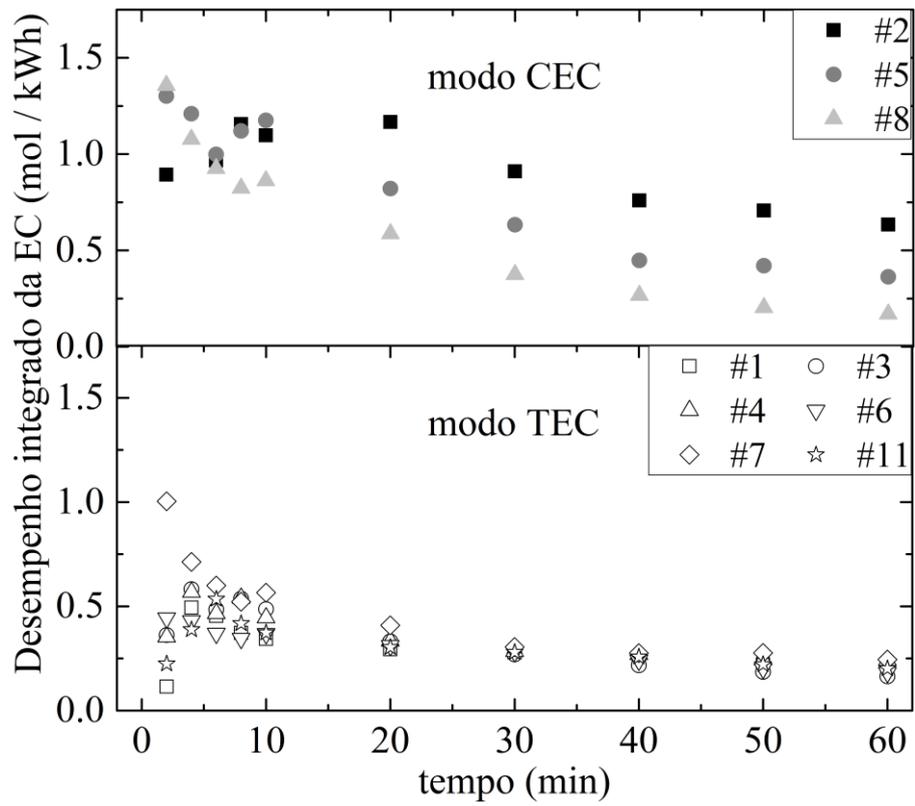


Figura C5. Resultados de desempenho integrado da EC nos 11 experimentos avaliados.