

ANÁLISE HIDRODINÂMICA DE UM REATOR ELETROQUÍMICO DE LEITO POROSO A PARTIR DOS MODELOS DE DISPERSÃO AXIAL E DE RECIRCULAÇÃO DO FLUIDO EM LOOP

ANALYSIS OF THE HYDRODYNAMICS OF A POUROUS BED ELECTROCHEMICAL REACTOR FROM AXIAL DISPERSION AND LOOP FLUID RECIRCULATION MODELS

ANÁLISIS DE LA HIDRODINÁMICA DE UN REACTOR ELETROQUÍMICO DE LECHO POROSO A PARTIR DE MODELOS DE DISPERSIÓN AXIAL Y RECIRCULACIÓN

Ana Flavia Ariello

Doutoranda em Engenharia e Ciência dos Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais (PIPE) Universidade Federal do Paraná (UFPR). E-mail: flavia_ariello@hotmail.com | <https://orcid.org/0000-0002-3652-3466>

Carolina Gomes Pires Mocelin

Doutoranda em Engenharia Mecânica pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Universidade Federal do Paraná (UFPR). E-mail: carolinamocelin08@gmail.com | <https://orcid.org/0000-0002-5171-32170>

Marcelo Kaminski Lenzi

Professor do Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal do Paraná (UFPR). E-mail: lenzi@ufpr.br | <https://orcid.org/0000-0002-0103-9017>

Haroldo de Araújo Ponte

Professor do Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal do Paraná (UFPR). E-mail: hponte@ufpr.br | <https://orcid.org/0000-0002-5596-8946>

Como citar este artigo:

Ariello, A. F., Carolina Gomes Pires Mocelin, Marcelo Kaminski Lenzi, & Haroldo de Araújo Ponte. ANÁLISE HIDRODINÂMICA DE UM REATOR ELETROQUÍMICO DE LEITO POROSO A PARTIR DOS MODELOS DE DISPERSÃO AXIAL E DE RECIRCULAÇÃO DO FLUIDO EM LOOP. DESAFIOS - Revista Interdisciplinar Da Universidade Federal Do Tocantins, 11(5). https://doi.org/10.20873/2024_jul_14097

RESUMO

Efluentes contaminados por sulfeto de hidrogênio podem ser tratados utilizando técnicas de oxidação em reatores eletroquímicos. Neste estudo foi utilizado um reator de leito poroso de carbono vítreo reticulado (CVR). Foi analisado o tempo de permanência do contaminante dentro do reator, que deve ser adequado para que conversões desejáveis sejam alcançadas. O padrão de fluxo e as não idealidades do reator, para conversão de sulfeto de hidrogênio em produtos reaproveitáveis, foram investigados e caracterizados utilizando testes experimentais de determinação de tempo de residência (DTR). Foi empregada a metodologia de perturbação em pulso para obtenção das curvas de distribuição do tempo de residência, com cloreto de sódio como traçador, para três vazões de alimentação de água destilada, de $3 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$, $4\cdot\text{L h}^{-1}$ e $5 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$. Os modelos teóricos de dispersão axial (MDA), com três combinações de condições de contorno, e o modelo de recirculação em loop foram avaliados para definir a configuração mais adequada em relação à curva experimental de distribuição do tempo de residência. Os modelos que melhor representaram os dados experimentais foram o de dispersão axial com condição de fronteira fechada-aberta, e o de fluido em loop com três estágios de mistura ideal. Ambos os modelos podem ser utilizados para prever o comportamento hidrodinâmico do reator, para avaliação do grau de dispersão do reagente, e para o tempo de residência médio do reator. Finalmente, cabe ressaltar a importância da adequada previsão do comportamento hidrodinâmico do reator para o adequado projeto e obtenção dos valores experimentais de conversão esperados de forma a validar as hipóteses utilizadas no equacionamento.

PALAVRAS-CHAVE: modelo de fluxo, tempo de residência, sulfeto de hidrogênio.

ABSTRACT:

Effluents contaminated by hydrogen sulphide can be treated using oxidation techniques in electrochemical reactors. In this study, a cross-linked glassy carbon porous bed reactor (CVR) was used. The residence time of the contaminant within the reactor was analyzed, which must be adequate for desirable conversions to be achieved. The flow pattern and non-idealities of the reactor for converting hydrogen sulphide into reusable products were investigated and characterized using experimental residence time determination (DTR) tests. The pulse perturbation methodology was used to obtain residence time distribution curves, with sodium chloride as a tracer, for three distilled water feed rates of $3 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$, $4\cdot\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ and $5 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$. The theoretical axial dispersion models (MDA), with three combinations of boundary conditions, and the loop recirculation model were evaluated to define the most suitable configuration in relation to the experimental residence time distribution curve. The models that best represented the

experimental data were the axial dispersion model with a closed-open boundary condition, and the looped fluid model with three stages of ideal mixing. Both models can be used to predict the hydrodynamic behavior of the reactor, to assess the degree of dispersion of the reactant, and for the average residence time of the reactor. Finally, it is worth highlighting the importance of properly predicting the reactor's hydrodynamic behavior in order to properly design and obtain the expected experimental conversion values and validate the hypotheses used in the equation.

KEYWORDS: *flow model, residence time, hydrogen sulfide.*

RESUMEN

Los efluentes contaminados por sulfuro de hidrógeno pueden tratarse mediante técnicas de oxidación en reactores electroquímicos. En este estudio se utilizó un reactor de lecho poroso de carbón vítreo reticulado (CVR). Se analizó el tiempo de residencia del contaminante dentro del reactor, que debe ser el adecuado para que se alcancen las conversiones deseables. Se investigaron y caracterizaron el patrón de flujo y las no idealidades del reactor para convertir el sulfuro de hidrógeno en productos reutilizables mediante pruebas experimentales de determinación del tiempo de residencia (DTR). Se utilizó la metodología de perturbación de pulsos para obtener curvas de distribución del tiempo de residencia, con cloruro sódico como trazador, para tres velocidades de alimentación de agua destilada de $3 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$, $4 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ y $5 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$. Se evaluaron los modelos teóricos de dispersión axial (MDA), con tres combinaciones de condiciones de contorno, y el modelo de recirculación en anillo para definir la configuración más adecuada en relación con la curva experimental de distribución del tiempo de residencia. Los modelos que mejor representaron los datos experimentales fueron el modelo de dispersión axial con una condición de contorno cerrada-abierta y el modelo de fluido anular con tres fases de mezcla ideales. Ambos modelos pueden utilizarse para predecir el comportamiento hidrodinámico del reactor, para evaluar el grado de dispersión del reactivo y para el tiempo de residencia medio del reactor. Por último, es importante predecir correctamente el comportamiento hidrodinámico del reactor para diseñar y obtener los valores de conversión experimentales esperados y validar los supuestos utilizados en la ecuación.

Palabras clave: *modelo de flujo tiempo de residència, sulfuro de hidrógeno.*

INTRODUÇÃO

Técnicas de oxidação eletroquímica são comumente utilizadas em processos de tratamento de efluentes, dentre eles, a remoção de sulfeto de hidrogênio (H_2S). (ARIELLO, et al. 2023; NATGIA et al., 2020; CALIARI et al., 2017; FORNÉS e BISANG, 2017; MATTIUSI et al., 2015; PIKAAR et al., 2012; LAM et al., 2012). Este contaminante, altamente tóxico, é um subproduto originado a partir de diversos processos químicos. (FORNÉS e BISANG, 2017). Em refino de petróleo, o H_2S contamina efluentes gasosos e aquosos. (ARIELLO, et al. 2023; LAM et al., 2012; MATTIUSI et al., 2015). Na fase aquosa, é originado em indústrias como de papel e celulose, em curtumes, em abatedouros, de fertilizantes e até mesmo de estações de tratamento de esgoto. Ou seja, um número significativo de efluentes de processos industriais envolve a contaminação por H_2S , causando danos à saúde, ao meio ambiente, e comprometimento da integridade de equipamentos industriais. (FORNÉS e BISANG, 2017; MATTIUSI et al., 2015; DUTTA et al., 2010; JÜTTNER et al., 2000). A remoção de H_2S antes do descarte ou reuso torna-se um procedimento indispensável, visando a adequação às leis ambientais, a proteção dos trabalhadores e dos equipamentos industriais. (TÜNEY et al., 2013)

O estudo do comportamento hidrodinâmico em sistemas eletroquímicos, incluindo os de remoção de H_2S de efluentes, é importante para alcançar um aumento de escala confiável. Um fluxo não-uniforme pode distorcer os dados da cinética do problema em estudo. Dados de taxas de reação sem a análise dos efeitos físicos da vazão podem resultar em expressões da taxa, mecanismo de reação, e ordens de reação equivocadas (WEN e FAN, 1975). Assim, um conhecimento adequado do padrão de fluxo é essencial para determinação da conversão e seletividade das reações desejadas (RIVERA et al., 2010, RAZAVI et al., 2023).

Segundo Wen e Fan (1975) o comportamento hidrodinâmico em reatores recheados com eletrodos porosos é frequentemente representado pelo modelo de dispersão. Porém, a literatura apresenta diversos modelos que possuem o objetivo de avaliar as características hidrodinâmicas de reatores de leito fixo (LEVENSPIEL, 2012).

Os reatores eletroquímicos recheados com eletrodos porosos são utilizados em diversas aplicações, pois possuem elevada área superficial específica, proporcionando ao processo eletroquímico altas taxas de transferência de massa (ARENAS et al., 2017; COEURET, 1992; WALSH e PONCE DE LEÓN, 2018). Coeuret (1992) e Goodridge e Scott (1995) demonstraram que o uso de eletrodos porosos como promotores de turbulência favorece a eficácia do sistema devido ao aumento do coeficiente de transferência de massa.

Mattiusi et al. (2015) estudaram a conversão de H_2S em sulfato (SO_4^{2-}) e tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) em um reator com carbono vítreo reticulado (CVR). A conversão do poluente nos produtos desejados foi considerada satisfatória. Ariello et al (2023) avaliaram o comportamento eletroquímico deste reator pela modelagem experimental e otimização dos parâmetros, potencial aplicado ao leito de CVR e vazão de entrada de efluente contaminado, depois de melhorada a geometria. Antes disso, Mattiusi et al. (2015) não analisaram a geometria do reator em relação ao comportamento hidrodinâmico. Com isso, o objetivo do presente trabalho foi avaliar a hidrodinâmica do reator por meio de ensaios de determinação de tempo de residência (DTR), após a melhoria da geometria do reator, e confrontar esses dados experimentais com os modelos de dispersão axial (MDA) e recirculação de fluido em loop (MRFL). Esses fatores contribuem para uma futura análise de resposta de conversão de sulfeto de hidrogênio em relação à variação de tempo de residência.

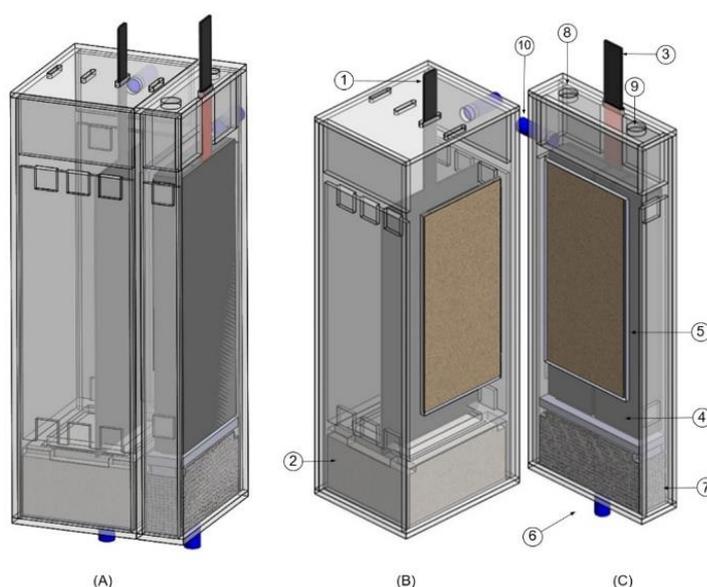
METODOLOGIA

Para o desenvolvimento da parte experimental deste trabalho foi utilizado um reator baseado no modelo de Mattiusi et al. (2015), apresentado na Figura 1. O reator é construído de polimetilmetacrilato (PMMA), com a finalidade de visualizar as partes internas e o seu funcionamento durante o experimento. O equipamento é composto por duas câmaras, anódica e catódica, com dimensões internas (altura x largura x profundidade) de 218,85 mm x 14,91 mm x 70,67 mm e 219,06 mm x 55,66 mm x 70,76 mm, respectivamente. A câmara catódica possui quatro posições distintas para o cátodo: 5 mm, 20 mm, 40 mm e 60 mm. As câmaras são separadas por uma membrana de troca de cátions (CMI-7000 da Membrane International Inc.). O compartimento anódico, onde ocorrem as reações de oxidação, é recheado com CVR de porosidade 45 ppl (poros por polegada linear). Nesta câmara que foram realizados os experimentos de DTR. Os eletrodos são: uma placa de aço inox 304 (SS), com dimensões de 145,89 mm x 70,47 mm, utilizada como cátodo, e uma placa de titânio recoberto com óxidos de rutênio e irídio (Ti/Ru-Ir) com dimensões de 146,19 mm x 70,23 mm, utilizada como alimentador de corrente para o ânodo poroso de CVR. Na base de ambas as câmaras existem distribuidores de fluxo constituídos de partículas cilíndricas de polietileno de dimensões 2,5 mm de diâmetro e 1,5 mm de comprimento. Assim, buscou-se manter o fluxo uniforme na entrada do leito poroso, minimizando as zonas mortas nas bordas do reator.

A Figura 2 apresenta o aparato experimental utilizado nos ensaios de DTR, o qual contém um reservatório de água destilada de 10 L mantido a 298 K, uma bomba peristáltica (Milan 202), uma válvula diâmetro de 8 mm (FESTO) na entrada do reator, e um distribuidor de fluxo conectado ao reator com três saídas de diâmetro externo de 6 mm cada. Todo o circuito interconectado com mangueiras de PVC (FESTO) de 5 mm de diâmetro interno. A água destilada foi bombeada pela base do reator. Foram empregadas três vazões diferentes ($3 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$, $4 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$, $5 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$), com operação em modo contínuo. A saída do efluente se dá pela lateral superior do reator. Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

As curvas de resposta foram obtidas utilizando o método de estímulo em pulso na entrada do reator. Foi injetado manualmente um volume de 5 mL de uma solução de cloreto (Cl^-), na concentração de $1000 \pm 13 \text{ mg/L}$, 2 cm antes da entrada do distribuidor. A duração da injeção foi de aproximadamente de 2 s.

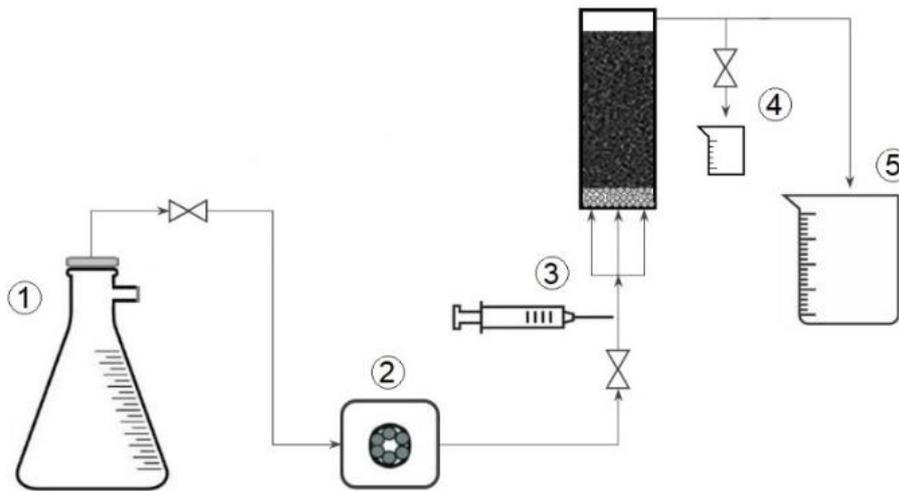
Figura 1 – Representações do reator fechado. (A), e aberto contendo as câmaras catódica (B) e anódica (C). Elementos: (1) cátodo alocado em uma das quatro posições disponíveis da câmara, (2) distribuidor de fluxo, (3) alimentador de corrente, (4) ânodo poroso tridimensional de CVR, (5) membrana catiônica, (6) entrada de eletrólito, (7) distribuidor de fluxo, (8) ponto para medida de pH, (9) posição do eletrodo de referência e (10) saída de eletrólito.



Fonte: o Autor, 2020

Para determinar a concentração na saída do reator foram coletadas amostras em intervalos de tempo pré-determinados. A quantificação dos íons foi realizada pelo método analítico de cromatografia iônica (Metrohm – modelo: 882 Compact IC), empregando como eluente a solução contendo: carbonato de sódio (Na_2CO_3) a $3,2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (Sigma Aldrich – pureza: $\geq 98 \%$) e bicarbonato de sódio (NaHCO_3) a $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (Sigma Aldrich – pureza: $\geq 99 \%$). No sistema de supressão da coluna (*Metrohm Suppressor Module – MSM*), empregou-se uma solução de $50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de ácido sulfúrico (H_2SO_4).

Figura 2 – Aparato experimental contendo: (1) recipiente de H₂O destilada, (2) bomba peristáltica, (3) ponto de injeção, (4) amostragem e (5) saída de efluente.



Fonte: o Autor, 2020

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

CURVA DE RESPOSTA EXPERIMENTAL

As curvas de DTR foram obtidas experimentalmente utilizando o método de estímulo-resposta (LEVENSPIEL, 2012; FOGLER, 2018, BHALODE, 2021). A curva obtida como resposta, denominada curva $C(t)$, caracteriza a concentração do traçador na saída do reator, em função do tempo. É definida de tal maneira que, $C(t) \cdot dt$, representa a fração de material na corrente efluente que permaneceu uma quantidade de tempo entre t e $t + dt$, no interior do reator (TRINIDAD et al., 2006; FOGLER, 2018, BHALODE, 2021).

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

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

A curva $E(t)$, também denominada função de distribuição da idade de saída, a qual descreve quantitativamente o tempo de permanência de diferentes elementos de fluido no interior do reator. Assim, a fração de fluido que sai do reator e que permaneceu entre t e $t + dt$, é representada por $E(t)dt$. (FOGLER, 2018, BHALODE, 2021). Assim,

$$\int_0^{\infty} E(t) dt = 1 \quad (2)$$

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

A curva $E(t)$ denota uma função de distribuição, logo, como toda a função de distribuição de probabilidade, é representada por momentos. (WEN e FAN, 1975; FOGLER, 2018, BHALODE, 2021). O primeiro momento da DTR é tempo de residência médio (t_m), obtido por

$$t_m = \frac{\int_0^{\infty} tE(t) dt}{\int_0^{\infty} E(t) dt} \quad (3)$$

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

O segundo momento, tomado em torno da média, é a variância (σ^2), que indica a dispersão da distribuição (FOGLER, 2018, BHALODE, 2021), dada por

$$\sigma^2 = \frac{\int_0^{\infty} t^2 E(t) dt}{\int_0^{\infty} E(t) dt} - t_m^2 \quad (4)$$

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

MODELO DE DISPERSÃO AXIAL

O modelo de dispersão é amplamente utilizado para representar as não idealidades observadas em reatores tubulares (FOGLER, 2018). Nele, assume-se que a dispersão ocorre na direção axial do material, a qual pode ser considerada análoga à lei de Fick da difusão. Os componentes da mistura são transportados através da área transversal do reator, por escoamento, e por difusões moleculares e convectivas (FOGLER, 2018).

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

$$\frac{\partial C}{\partial \theta} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C}{\partial Y^2} - \frac{\partial C}{\partial Y} \quad (5)$$

sendo

$$C = \frac{c}{c_0} \quad (6)$$

$$\theta = \frac{t}{t_m} \quad (7)$$

$$Pe = \frac{uL}{\varepsilon_R D_L} \quad (8)$$

e

$$Y = \frac{y}{L} \quad (9)$$

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

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

Para solucionar a Eq. (5), dois casos são considerados, condições iniciais para reatores fechados e para abertos. Segundo Fogler (2018), em sistemas fechado-fechado, não há dispersão axial a montante nem a jusante da seção reacional. No caso de reatores abertos, há a ocorrência de dispersão a montante e a jusante da seção de reação.

Na Tabela 1 foram apresentadas as equações utilizadas nos três sistemas estudados neste trabalho, para o modelo de dispersão. A condição inicial é utilizada para sistemas com alto grau de dispersão (COLLI e BISANG, 2015; TRINIDAD et al., 2006). Onde m_t representa a massa total de traçador introduzida no sistema, a qual sai do reator no tempo total, θ , e na posição $Y = 1$ (saída da zona de reação). A condição inicial demonstrada na Eq. (10) representa

a concentração adimensional em um ponto Y dentro do reator e $\delta(Y - 0)$ é a função delta de Dirac na posição Y . Nesta condição, assume-se que a massa total de traçador está em $Y = 0$, e difunde em ambas as direções, positiva e negativa, devido à um gradiente inicial de concentração. Logo, o traçador entra no reator por convecção (TRINIDAD et al., 2006). A Eq. (11) representa a concentração adimensional em qualquer tempo na posição $Y = 0$, ou seja, na entrada da zona de reação, e $\delta(\theta - 0)$ é a função delta de Dirac no tempo θ . Nesta condição, assume-se que o traçador entra em um sistema que opera em estado estacionário (TRINIDAD et al., 2006). A curva $E(\theta)$ é obtida pela solução da Eq. (5) para as condições iniciais e de contorno da Tabela 1.

Para determinar o número de Peclet, Levenspiel (2012) e Levenspiel and Smith (1957) relacionaram os momentos obtidos a partir dos dados de concentração do traçador na saída do reator com os momentos calculados a partir das Eqs. (3) e (4). Assim, com os valores de tempo de residência médio e variância o coeficiente de dispersão é estabelecido (TRINIDAD et al., 2006). No caso de um sistema com alta dispersão, a forma da curva torna-se importante, principalmente em relação à cauda longa. Logo, o número de Peclet é calculado a partir de

$$\frac{\sigma^2}{\tau^2} = \frac{2}{Pe} - 2\left(\frac{1}{Pe}\right)^2 (1 - \exp(-Pe)) \quad (22)$$

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

$$\varphi = \sum_{i=1}^{NE} (E(\theta)_i^{\text{exp}} - E(\theta)(Pe, \tau)_i^{\text{mod}})^2 \quad (23)$$

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

A função objetivo, segundo Schwaab e Pinto (2007), representa uma medida do erro experimental. A minimização dessa função implica no erro experimental ser inferior ao menor valor admissível.

As incertezas experimentais geram incertezas nos parâmetros. Assim, de acordo com Schwaab et al. (2018), o erro relativo dos parâmetros estimados é obtido por

$$er = \frac{t_{(NE-NP)}^{(t+\alpha)/2} v_{ii}}{\Phi_i} \quad (24)$$

onde, $t_{(NE-NP)}^{(t+\alpha)/2}$ é o valor da distribuição de t-Student com confiança nível α , NP o número de parâmetros do modelo. (NE - NP) representa o grau de liberdade e v_{ii} são os elementos da diagonal da matriz de covariância. Essa matriz representa as incertezas de predição do modelo. Todo o processo de obtenção das matrizes e erros dos parâmetros é apresentado por Schwaab et al., 2008.

MODELO DE RECIRCULAÇÃO DO FLUIDO

O modelo de recirculação de fluido é considerado como um modelo combinado ou de mistura (WEN e FAN, 1975), o qual é utilizado quando a geometria do reator possui uma forma característica que se assume um padrão de fluxo assimétrico. O modelo proposto por Van De Vusse (1962) foi desenvolvido para tanques agitados, assumindo fluxos circulantes criados pela ação do bombeamento no agitador e do líquido que circula no reator nas direções radial e axial. Porém, possui relações que podem ser comparadas a reatores de leito fixo. As não idealidades presentes, neste segundo tipo de reator, podem ser similares às existentes em tanques agitados com padrões de fluxo não simétricos.

As não idealidades são conectadas por três elementos, o curto-circuito, as zonas mortas ou estagnadas, e as linhas de fluxo pistonadas. Esta última, corresponde à parte do fluido que passa pelo reator em fluxo pistonado. Diferente de um curto-circuito, estas linhas possuem certo tempo de permanência no reator havendo a transferência de massa entre elas e a fase de fluxo normal de fluido (VAN DE VUSSE, 1962).

O parâmetro r ($L \cdot h^{-1}$) representa a taxa de recirculação total dos loops que ocorrem no interior do reator. Essa taxa é dividida em três recirculações. Assim r_1 é o loop de circulação que ocorre na entrada do reator, devido à corrente

de alimentação. O loop r_2 fica localizado na saída do reator e ocorre devido à corrente efluente. r_3 representa o loop que não recebe influência de correntes ou fluxo de entrada ou de saída

A vazão volumétrica, q ($L \cdot h^{-1}$), é contínua na entrada e saída do reator. O aumento de q aumenta a circulação (r), para um tempo de residência, τ , dado pelo movimento do fluido e pela difusividade gerada pelos vórtices. A difusão axial é caracterizada pelo número de estágios de misturas ideais (n).

Segundo Van De Vusse (1962), a função de distribuição do tempo de residência $E(t)$ que fornece a resposta de uma perturbação em pulso na entrada do reator é dada por

$$E(t) = \frac{q}{r+q} \left(\frac{r+q}{r} \right)^{n-1/n} \frac{n}{t_m} e^{\left(\frac{-nt}{t_m} \right)} g(at) \quad (25)$$

$$a = \frac{n}{t_m} \sqrt[n]{\left(\frac{r}{r+q} \right)} \quad (26)$$

Diferentes expressões são obtidas para a função $g(at)$ da Eq. (25), para valores pares e ímpares de n .

Para $n = 2m+1$, tem-se

$$g(at) = \frac{1}{n} \left(\exp(at) + 2 \sum_{k=1}^m \exp \left[at \cos \left(\frac{2\pi k}{n} \right) \right] \cos \left\{ at \sin \left(\frac{2\pi k}{n} \right) + \frac{2\pi k}{n} \right\} \right) \quad (27)$$

Para $n = 2m$,

$$g(at) = \frac{1}{m} \left(\sinh at + \sum_{k=1}^{m-1} \exp \left[at \cos \left(\frac{\pi k}{m} \right) \right] \cos \left\{ at \sin \left(\frac{\pi k}{m} \right) + \frac{\pi k}{m} \right\} \right) \quad (28)$$

sendo r dado pela soma das três taxas de recirculação (r_1 , r_2 e r_3), n representa o número de estágios de misturas ideais, t é o tempo, m é o número de ciclos de mistura, k representa a contagem da soma da função $g(at)$, e a provém da resposta de uma função pulso $\delta(t)$ na entrada do reator. Todo o processo de obtenção das funções $g(at)$ e do parâmetro a , é apresentado por Van De Vusse, 1962.

Tabela 1 - Equações utilizadas no modelo de dispersão axial.

Sistema	Condição Inicial	Eq.	Condição de Entrada (Y = 0)	Eq.	Condição de Saída (Y = L)	Eq.	Equações Analíticas	Eq.
Aberto/ Aberto (Levenspiel, 2012)	$C(\theta, 0) = m_t \delta(\theta - 0)$	(10)	$\frac{C(\theta, 0)}{2} - \frac{1}{Pe} \frac{\partial C(\theta, Y)}{\partial Y} = 0$	(13)	$C(\theta, \infty) = 0$	(16)	$E(\theta) = \sqrt{\frac{Pe}{4\pi\theta}} e^{-\left[\frac{Pe(1-\theta)^2}{4\theta}\right]}$	(18)
Fechado/ Aberto (semi-infinito) (Trinidad et al., 2006)	$C(\theta, 0) = m_t \delta(\theta - 0)$	(10)	$C(\theta, 0) = 0$	(14)	$C(\theta, \infty) = 0$	(16)	$E(\theta) = \sqrt{\frac{Pe}{4\pi\theta^3}} e^{-\left[\frac{Pe(1-\theta)^2}{4\theta}\right]}$	(19)
Fechado com Dispersão/ Aberto (Danckwerts, 1953; Colli and Bisang, 2011)	$C(0, Y) = m_t \delta(Y - 0)$	(11)	$C(\theta, 0) - \frac{1}{Pe} \frac{\partial C(\theta, Y)}{\partial Y} = 0$	(15)	$\frac{\partial C(\theta, Y)}{\partial Y} = 0$	(17)	$E(\theta) = 2e^{-Pe/2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\lambda_n^2 \cos(\lambda_n) (\lambda_n^2 + Pe^2 / 4)}{(\lambda_n^2 + Pe^2 / 4 + Pe)(\lambda_n^2 - Pe^2 / 4)} e^{-[(Pe^2 + 4\lambda_n^2) / 4Pe]\theta}$	(20)
							$tg(\lambda_n) = \frac{\lambda_n Pe}{\lambda_n^2 - Pe^2 / 4}$	(21)
Massa de Traçador	$m_t = \int_0^{\infty} C(\theta, 1) d\theta$	(12)						

Fonte: o Autor, 2020

Como citar este artigo:

Ariello, A. F., Carolina Gomes Pires Mocelin, Marcelo Kaminski Lenzi, & Haroldo de Araújo Ponte. ANÁLISE HIDRODINÂMICA DE UM REATOR ELETROQUÍMICO DE LEITO POROSO A PARTIR DOS MODELOS DE DISPERSÃO AXIAL E DE RECIRCULAÇÃO DO FLUIDO EM LOOP. DESAFIOS - Revista Interdisciplinar Da Universidade Federal Do Tocantins, 11(5). https://doi.org/10.20873/2024_jul_14097

Se a razão $r/q \gg 1$, tem-se um grande o desvio de um reator ideal CSTR. Se a razão $r/(r + q) = 0$, o comportamento do fluxo aproxima-se de um reator ideal PFR. No trabalho de Wen e Chung (1965) foram apresentadas outras funções de DTR para modelos de mistura, considerando as perturbações em rampa, em pulso, em passo, parabólica e frequência, para reações de primeira ordem.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

CURVAS EXPERIMENTAIS

A Figura 3 mostra as curvas experimentais $E(t)$ para as diferentes vazões de entrada no reator. Foi observado que as curvas são diferentes para cada vazão, em relação à magnitude dos picos e aos tempos em que eles ocorrem. Este comportamento está de acordo com o esperado, pois quanto maior a vazão volumétrica na entrada mais rápido a massa de traçador sai do reator.

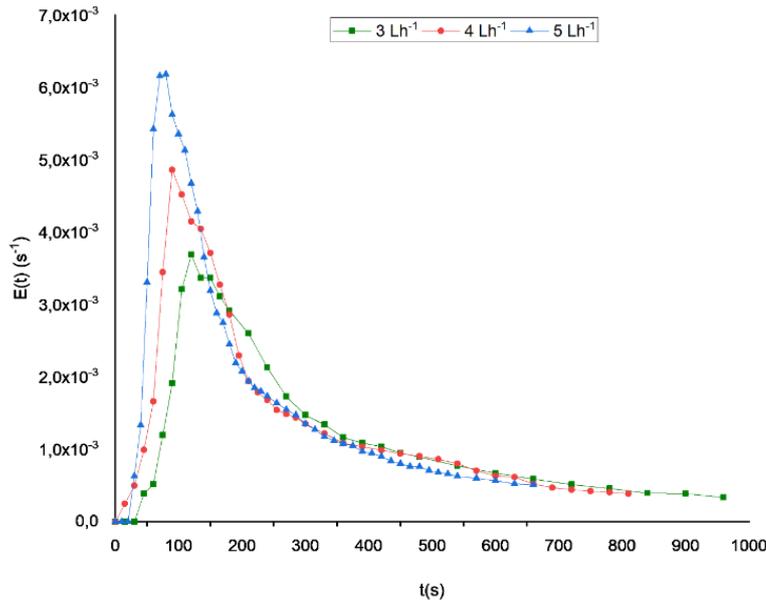
Todas as curvas obtidas dos modelos teóricos e dos dados experimentais de DTR foram normalizadas, de acordo com a Eq. (1). Como definido na Eq. (7), o parâmetro θ torna a função adimensional, assim $E(\theta) = t_m E(t)$.

A Figura 4 mostra as curvas experimentais da concentração de traçador em função do tempo, medidas na saída do reator, para as três vazões avaliadas. O tempo de residência médio, t_m , foi calculado pela Eq. (3), a partir dos dados experimentais, sendo único para cada vazão. A Tabela 2 mostra os resultados dos tempos teóricos e experimentais obtidos pelo método dos momentos.

Figura 3 - Curvas experimentais de DTR para perfil de velocidade laminar.

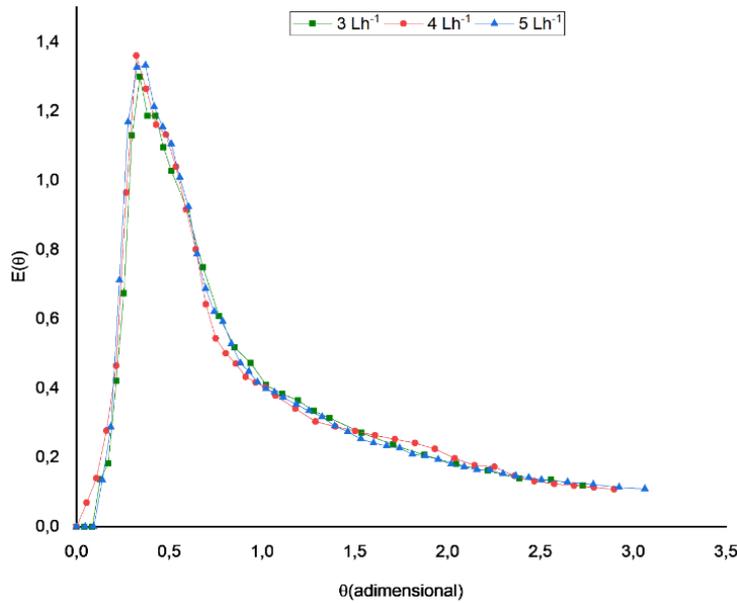
Como citar este artigo:

Ariello, A. F., Carolina Gomes Pires Mocelin, Marcelo Kaminski Lenzi, & Haroldo de Araújo Ponte. ANÁLISE HIDRODINÂMICA DE UM REATOR ELETROQUÍMICO DE LEITO POROSO A PARTIR DOS MODELOS DE DISPERSÃO AXIAL E DE RECIRCULAÇÃO DO FLUIDO EM LOOP. DESAFIOS - Revista Interdisciplinar Da Universidade Federal Do Tocantins, 11(5). https://doi.org/10.20873/2024_jul_14097



Fonte: o Autor, 2020

Figura 4 - Valores de DTR experimentais normalizados para as três vazões avaliadas.



Fonte: o Autor, 2020

Tabela 2 - Resultados obtidos pelo método dos momentos.

Vazão (L·h ⁻¹)	Re	τ (s)	σ (s)	t _m (s)	Pe Eq. (22)
3,00	18,40	349	242	351± 15	2,8
4,00	24,50	233	201	280 ± 14	2,4
5,00	30,60	174	161	215± 13	2,0

Fonte: o Autor, 2020

Nos dados experimentais de DTR expostos na Figura 5, o pico de maior magnitude encontra-se mais à esquerda do tempo adimensional $\theta = 1$. Este valor representa o tempo espacial nominal em casos de reatores ideais. O surgimento do traçador antes desse valor indica que o equipamento possui regiões de estagnação ou de volume morto. Essa antecipação do pico, somada à cauda longa proeminente são respostas típicas de baixas vazões, ou seja, essas não idealidades estão presentes em reatores que operam em regime laminar ($Re < 10^4$) (LEVENSPIEL, 2012; FAZLI-ABUKHEYLI e DARVISHI, 2019).

A zona morta representa um volume do reator ocupado por um fluido estagnado (já reagido), logo o reagente alimentado sofre by-pass no interior do reator, portanto não reage. A zona de fluido estagnado, representada pela cauda nas curvas experimentais, pode ser atribuída a um fluxo mais lento próximo ao alimentador de corrente (ânodo). Também, a estagnação pode ocorrer no espaço entre a membrana de troca iônica e o recheio. O fluido pode ficar restrito neste local, devido a alguma deformação que a membrana possa apresentar em sua forma após entrar em contato com o fluido reacional. Segundo Cervantes-Alcalá e Miranda-Hernández (2018), a curva assimétrica indica a não uniformidade na distribuição do fluxo, com diferença considerável de velocidade entre elementos de fluido. Assim, o aumento da vazão é um fator importante para homogeneizar o fluxo dentro do leito fixo do reator.

O by-pass, ou desvio, também pode ser observado de acordo com os dados de tempo espacial nominal (ideal), τ e tempo médio, t_m , apresentados na Tabela 2. O tempo médio de residência para casos de desvio é superior quando comparado ao tempo espacial nominal de operação perfeita.

Outra consequência da diferença entre tempo médio e tempo espacial é a sobreposição das curvas (COLLI e BISANG, 2011). De acordo com Fogler (2018), esta sobreposição também ocorre devido à normalização das curvas $E(t)$ para $E(\theta)$. Assim, as curvas $E(\theta)$ mostradas na Figura 4 são as curvas características do escoamento deste reator em particular. Essas curvas sobrepostas também indicam que o tempo de injeção do traçador fica muito próximo de um estímulo em pulso ideal. De acordo com Colli e Bisang (2015), quanto mais sobrepostas as curvas estão melhor é a qualidade da injeção do

traçador, resultando em um mínimo de distúrbio na distribuição do tempo de residência.

Com o objetivo de reduzir não idealidades no fluxo, alguns ajustes foram realizados na geometria do reator proposto por Mattiusi et al. (2015). A distribuição de fluxo na base do equipamento foi melhorada, inserção de mais CVR ao leito poroso, e realocação do ponto de saída de eletrólito para mais próximo ao fim do leito poroso. A saída de produtos ficava alocada um pouco acima do fim do recheio, o que pode causar maior desvio da idealidade devido a um tempo morto, causado pela permanência do fluido neste local.

O modelo descrito por Trinidad et al. (2006) leva em consideração o transporte de massa entre regiões de fluxo rápido e a zona de estagnação, cada uma com número de Peclet e um tempo médio característico. Porém, neste estudo não foram reportados dados conclusivos para este modelo. Rivera et al. (2010), desenvolveram um modelo denominado plug dispersion exchange model (PDE) para condições de contorno de vaso fechado-fechado. No qual foi investigado o modelo de transferência de matéria entre as duas zonas de fluxo, em escoamento turbulento e intermediário. O modelo representa bem o desvio do fluxo ideal, porém não representa adequadamente a zona morta devido à dificuldade em calcular o volume de hold-up e o número de unidades de massa transferida.

MODELO DE DISPERSÃO AXIAL

Para avaliar o modelo de dispersão axial, foram calculados os valores de Peclet, de acordo com a Tabela 3. Estes valores foram obtidos a partir do ajuste paramétrico das curvas do modelo da Eq. (23). O número de Peclet calculado a partir do método dos momentos foi utilizado como estimativa inicial para obter as curvas $E(\theta)$. Os melhores resultados para o número de Peclet que minimizam a Eq. (23) foram obtidos e demonstrados na Tabela 3. O desvio, utilizado para monitorar o valor teórico em relação ao valor experimental, também foi calculado. Os erros dos parâmetros foram calculados conforme Schwaab et al. (2008), utilizando a Eq. (24).

Tabela 3 - Números de Peclet obtidos pelo ajuste paramétrico das curvas geradas a partir das Eqs. (18), (19) e (20), do modelo de dispersão axial, para as três vazões volumétricas investigadas.

Vazão (L·h ⁻¹)	Sistema aberto/aberto Eq. (18)		
	t _m (s)	Pe	Desvio
3	167	11± 0.9	0,1
4	137	10 ± 1	0,1
5	109	10 ± 1	0,1
Vazão (L·h ⁻¹)	Sistema fechado/aberto Eq. (19)		
	t _m (s)	Pe	Desvio
3	389	3± 0,2	0,02
4	311	2± 0,2	0,02
5	250	2± 0,3	0,03
Vazão (L·h ⁻¹)	Sistema fechado com dispersão/aberto Eq. (20)		
	t _m (s)	Pe	Desvio
3	395	2± 0,4	0,05
4	310	2± 0,4	0,05
5	215	2± 0,5	0,05

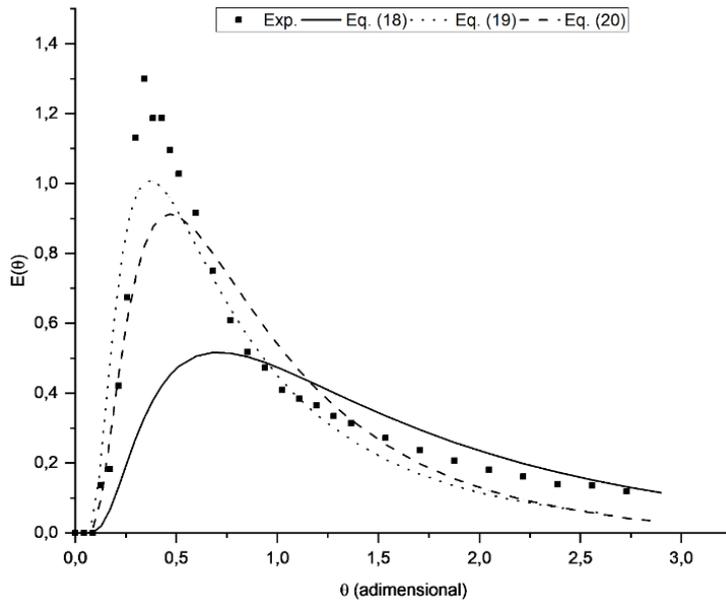
Fonte: o Autor, 2020

Os resultados apresentados na Tabela 3 indicam que, com o aumento da vazão, há um aumento do tempo de residência médio em relação ao tempo espacial nominal (τ) para reatores ideais. Esta tendência indica que o comportamento do fluxo é similar aos dos reatores de mistura perfeita. Por outro lado, em reatores com fluxo pistonado o aumento da vazão tende a aproximar o tempo de residência médio ao tempo nominal ideal. (LEVENSPIEL, 2012)

A aproximação do fluxo do reator estudado a um comportamento próximo ao de um reator de mistura ideal também pode ser evidenciado, pelos dados demonstrados na Tabela 3, com a redução do valor do número de Peclet com o aumento da vazão. O escoamento torna-se mais misturado, ou seja, há aumento da dispersão. (FOGLER, 2018).

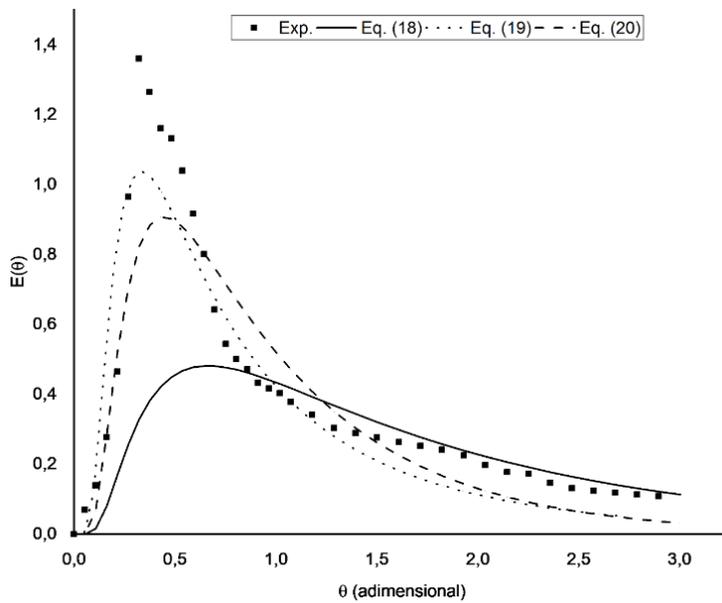
As Figuras 5, 6 e 7 mostram a comparação das curvas $E(\theta)$ teóricas em relação à experimental a partir do ajuste quadrático da Eq. (23) com as equações do modelo de dispersão axial, para todas as vazões estudadas.

Figura 5 - Comparação entre os dados experimentais e os valores obtidos com os diferentes modelos de dispersão, na vazão experimental de 3 L·h⁻¹.



Fonte: o Autor, 2020

Figura 6 - Comparação entre os dados experimentais e os valores obtidos com os diferentes modelos de dispersão, na vazão experimental de 4 L·h⁻¹.

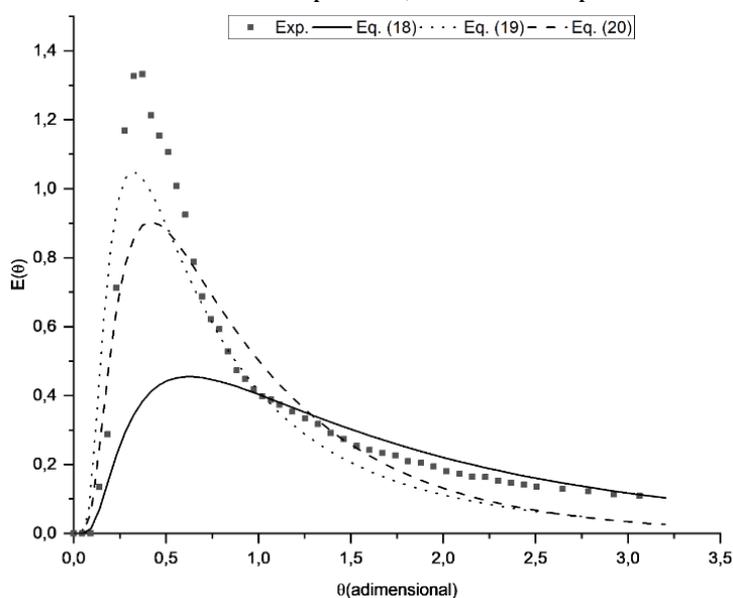


Fonte: o Autor, 2020

A partir das Figuras 5-7 observou-se que a Eq. (19) corresponde ao modelo que melhor representa os dados experimentais, para todas as vazões, e os ajustes para o tempo de residência. Este comportamento também pode ser comprovado pelos menores valores obtidos no cálculo dos desvios (Tabela 3). A

Eq. (19) corresponde à solução da Eq. (5) a partir das condições de contorno para sistema fechado-aberto. Assim, pode-se considerar que o comportamento do fluxo do reator não apresenta dispersão radial da concentração à montante da entrada do reator. Na saída, pode ser considerado sistema aberto, pois ocorre dispersão à jusante da seção de reação. Os resultados das Eq. (18) e Eq. (20), mostrados na Tabela 3, em comparação aos da Eq. (19) apresentaram maiores desvios dos dados experimentais.

Figura 7 - Comparação entre os dados experimentais e os valores obtidos com os diferentes modelos de dispersão, na vazão experimental de $5 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$.

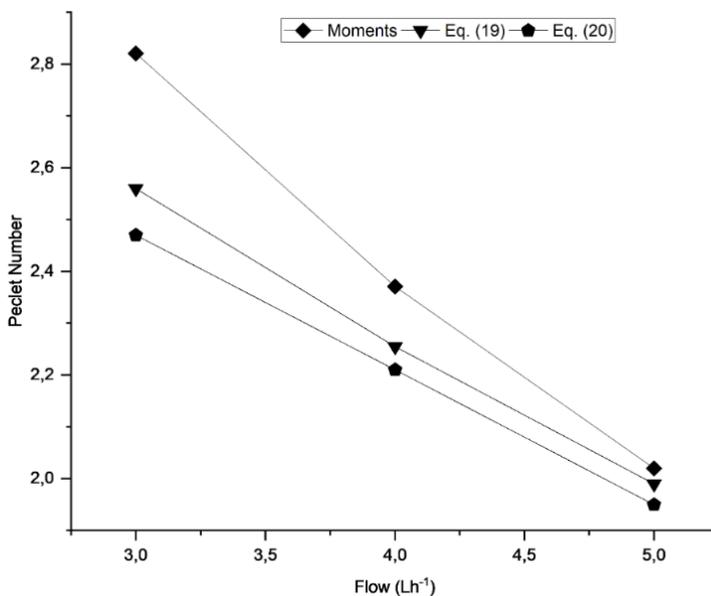


Fonte: o Autor, 2020

A Figura 8 mostra o comportamento dos números de Peclet calculado pelas equações Eqs. (19) e (20), por meio do modelo de dispersão, e pela Eq. (22) pelo método dos momentos. Com isso, pode-se verificar que o número de Peclet diminui proporcionalmente com o aumento da vazão. Esta tendência indica que a extensão da dispersão aumenta. (LEVENSPIEL, 2012; FAZLI-ABUKHEYLI e DARVISHI, 2019). Com o aumento no coeficiente de dispersão, D_L , o reator utilizado neste trabalho se torna mais próximo ao modelo de um reator de mistura perfeita (CSTR), como mostrado na Fig. 3. Para a vazão $5 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$, o comportamento se aproxima ao de uma função exponencial, de acordo com o modelo de reatores de leito fixo (COLLI e BISANG, 2015).

Com o aumento do valor de D_L , devido ao aumento na turbulência do sistema, há maior taxa de transferência de massa (COEURET, 1992; GOODRIDGE e SCOTT, 1995, FAZLI-ABUKHEYLI e DARVISHI, 2019). Em reatores eletroquímicos de leito poroso, esse aumento da taxa de transferência de massa favorece a taxa de conversão dos íons presentes no eletrólito (COEURET, 1992; MATTIUSI et al., 2015).

Figura 8 - Número de Peclet obtido pelo método dos momentos de alto grau de dispersão e pelas equações do modelo de dispersão.



Fonte: o Autor, 2020

MODELO DE RECIRCULAÇÃO DO FLUIDO

Para avaliar o modelo de fluido em loop foram apresentados os valores dos parâmetros e os desvios em relação aos dados experimentais, como mostrado na Tabela 4.

Os resultados apresentados na Tabela 4 indicam que o aumento da vazão favorece o aumento do tempo de residência médio em relação ao tempo espacial nominal (τ). Isso indica que a tendência do escoamento ser mais próximo ao modelo de reator CSTR. Os valores da razão r/q próximos a 1 comprovam esse comportamento. Segundo Van de Vusse (1962) se a razão $r/(r + q) = 0$, o comportamento do fluxo aproxima-se de um reator ideal PFR. Os resultados

obtidos desta razão (Tabela 4) indicam que o fluxo do reator estudado neste trabalho afasta-se de um reator de fluxo pistonado.

Tabela 4 - Valores dos parâmetros r e t_m obtidos pelo ajuste das curvas geradas a partir das Eqs. (27) e (28), do modelo de recirculação (Eq. (25)) para as três vazões volumétricas investigadas.

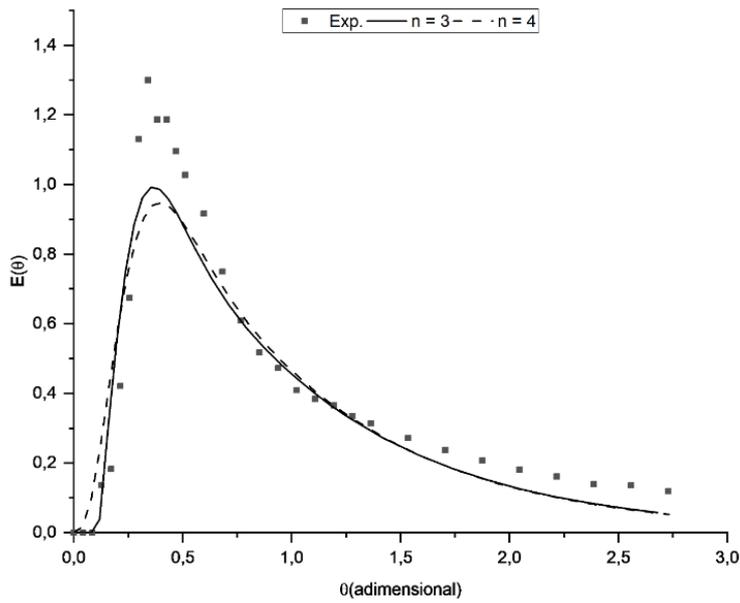
n = 3 (Eq. (27))							
Vazão (L·h⁻¹)	t_m (s)	r₁	r₂	r₃	r/q	r/(r + q)	Desvio
3	381	1,0	0,4	1,7	1,1	0,5	0,03
4	305	2,0	0,4	2,2	1,2	0,5	0,03
5	236	1,0	2,0	3,0	1,2	0,5	0,03
n = 4 (Eq. (28))							
Vazão (L·h⁻¹)	t_m (s)	r₁	r₂	r₃	r/q	r/(r + q)	Desvio
3	373	0,9	0,8	1,5	1,1	0,5	0,04
4	296	1,0	1,0	2,8	1,2	0,6	0,04
5	231	1,0	0,9	1,8	1,2	0,6	0,04

Fonte: o Autor, 2020

As Figuras 9, 10 e 11 mostram a comparação das curvas $E(\theta)$ teóricas, em relação aos dados experimentais, a partir do ajuste quadrático da Eq. (23) com a Eq. (25) do modelo de recirculação de fluido, para todas as vazões estudadas.

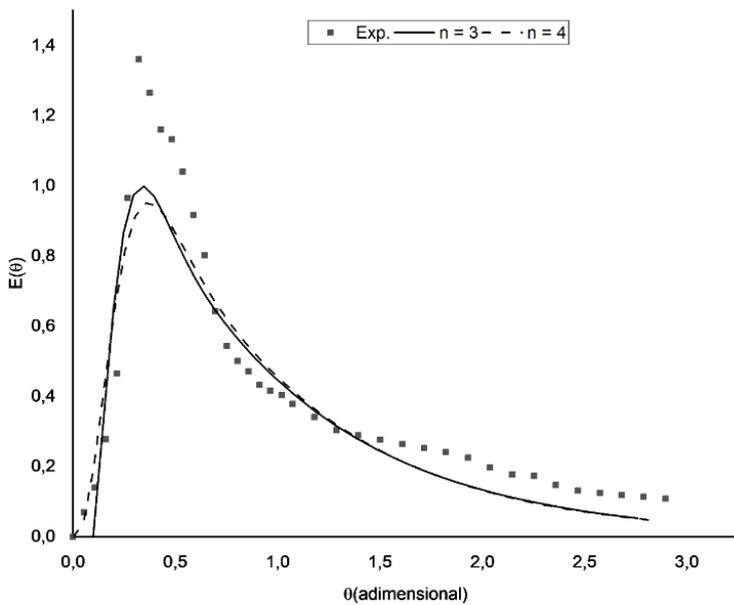
O fluxo de entrada q aumenta a circulação em r_1 ocasionando by-pass do líquido. Esta porção de líquido possui um tempo de permanência específico do líquido em movimento, e uma difusividade também particular.

Figura 9 - Comparação entre os dados experimentais e os valores obtidos com o modelo de fluido em loop na vazão experimental de 3 L·h⁻¹.



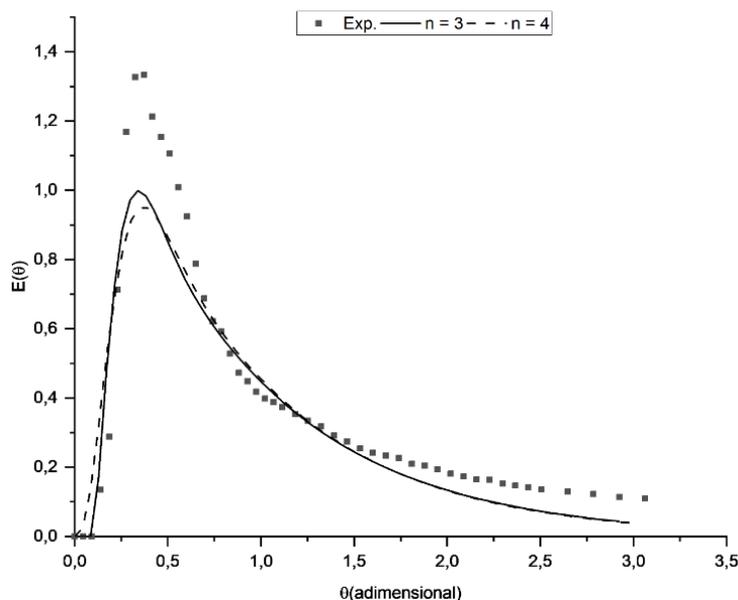
Fonte: o Autor, 2020

Figura 10 - Comparação entre os dados experimentais e os valores obtidos com o modelo de fluido em loop na vazão experimental de $4 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$.



Fonte: o Autor, 2020

Figura 11 - Comparação entre os dados experimentais e os valores obtidos o modelo de fluido em loop na vazão experimental de $5 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$.



Fonte: o Autor, 2020

As Figuras 10-12 mostram o comportamento do modelo de fluido em loop em relação aos valores obtidos experimentalmente para cada vazão estudada. Assim, observou-se que quando $n = 3$ o comportamento da curva teórica fica mais próximo aos valores experimentais. A Eq. (27) é a que melhor representa os dados experimentais e os ajustes para tempo de residência, levando em consideração a cauda proeminente e para assimetria da curva. Esse modelo também apresentou os menores valores para os desvios calculados, como mostrado na Tabela 4. Esse comportamento ocorre em todas as vazões avaliadas. Os resultados da Eq. (26) e da Eq. (27) apresentaram maiores desvios dos dados experimentais.

As curvas teóricas do modelo de dispersão axial (Figuras 5-7) e do modelo de recirculação de fluido em loop apresentadas nas Figuras 9-11 evidenciam um modelo de mistura. Isso deve-se à geometria de projeto do reator, que possui uma forma característica, conduzindo a um padrão de fluxo assimétrico. As não idealidades do reator estudado neste trabalho podem ser similares aos presentes em tanques agitados com padrões de fluxo não simétricos (WEN e FAN, 1975). Assim, essas não idealidades observadas podem ser atribuídas a curto-circuito, zonas estagnadas e linhas de fluxo pistonadas.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho foi avaliado o comportamento hidrodinâmico de um reator eletroquímico de leito poroso de CVR que converte efluentes contaminados com H₂S em produtos reaproveitáveis. A vazão de entrada no leito poroso foi o principal fator a ser avaliado. Os resultados indicaram que a assimetria das curvas experimentais demonstradas pelo aparecimento rápido do traçador e pela cauda proeminente é uma característica de projeto desse reator. Dois modelos representaram melhor os dados experimentais. O primeiro, é o de dispersão axial com condições de contorno para sistema fechado-aberto, com número de Peclet próximo de 3, para todas as vazões. O segundo, corresponde à mistura em loop, com número de estágios de misturas ideais, que representam a dispersão axial, igual a 3, para todas as vazões. Ambos os modelos podem ser utilizados para prever o comportamento hidrodinâmico do reator, para avaliação do grau de dispersão do reagente, e para o tempo de residência médio do reator. Esses fatores contribuem para uma futura análise de resposta de conversão de sulfeto de sódio em relação à variação de tempo de residência.

Agradecimentos

Laboratório de Tecnologia Ambiental (LTA) por possibilitar a realização dos experimentos, à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – PRH-ANP pelo apoio financeiro.

Todos os autores declararam não haver qualquer potencial conflito de interesses referente a este artigo.

Referências Bibliográficas

ARIELLO, A. F.; PIRES, C. M. G.; LENZI, M. K.; PONTE, M. J. J. S.; PONTE, H. A. Estimating parameters of the electrochemical oxidation to treat effluents from petrochemical industry contaminated with hydrogen sulfide: a statistical approach. **Brazilian Journal of Chemical Engineering** <https://doi.org/10.1007/s43153-023-00410-2>, 2023.

RAZAVI, S.M.; ROMÁN-OSPINO, A. D.; BHALODE, P.; SCICOLONE, J.; CALLEGARI, G.; DUBEY, A.; KOOLIVAND, A.; KRULL, S.; TIAN, G.; XU, X.; O'CONNOR, T.; MUZZIO, F. Selection of an Appropriate Tracer to Measure the Residence Time Distribution (RTD) of Continuous Powder Blending Operations. **Powder Technology** v. 429, 118864, 2023.

BHALODE, P.; TIAN, H. GUPTA, S.; RAZAVI, S. M.; ROMAN-OSPINO, A.; TALEBIAN, S.; SLING, R.; SINGH, R.; SCICOLONE, J. V.; MUZZIO, F. J.; IERAPETRITOU, M. Using Residence Time Distribution In Pharmaceutical Solid Dose Manufacturing – A Critical Review. **International Journal of Pharmaceutics** v. 610, 121248, 2021.

NTAGIA E.; FISET E.; HONG L. T. C.; VAIPOULOU E.; RABAHEY K. Electrochemical Treatment of Industrial Sulfidic Spent Caustic Streams for Sulfide Removal and Caustic Recovery. **Journal of Hazardous Materials** v. 388, 121770, 2020.

FAZLI-ABUKHEYLI, R.; DARVISHI, P. Combination of Axial Dispersion and Velocity Profile in Parallel Tanks-in-Series Compartment Model for Prediction of Residence Time Distribution in a Wide Range of Non-Ideal Laminar Flow Regimes. **Chemical Engineering Sciences** v. 195, p. 531-540, 2019.

CALIARI P. C.; PACHECO M. J.; CIRÍACO L. F.; LOPES. A. M. C. Anodic Oxidation of Sulfide to Sulfate: Effect of the Current Density on the Process Kinetics. **J. Braz. Chem. Soc.** v. 28 (4), p. 557-566, 2017.

FORNÉS J. P.; BISANG J. M. Electrochemical Production of Colloidal Sulphur by Oxidation of Sulphide Ion at Lead Coated-2-and-3-Dimensional Rotating Cylinder Anode Surfaces. **Electrochimica Acta.** v. 243, p. 90-97, 2017.

MATTIUSI E.M.; KAMINARI N.M.S.; PONTE M.J.J.S.; PONTE H.A. Behavior Analysis of a Porous Bed Electrochemical Reactor the Treatment of Petrochemical Industry Wastewater Contaminated by Hydrogen Sulfide (H₂S). **Chemical Engineering Journal.** v. 275, p. 305-314, 2015.

PIKAAR I.; LI. E.; ROZENDAL R. A.; YUAN Z.; KELLER J.; RABAHEY K. Long-term Field Test of an Electrochemical Method for Sulfide Removal from Sewage. **Water Research.** v. 46 (9), p. 3085-3093, 2012.

LAM V.; LI G.; SONG C.; CHEN J.; FAIRBRIDGE C.; HUI R.; ZHANG J. A Review of Electrochemical Desulfurization Technologies for Fossil Fuels. **Fuel Processing Technology.** v. 98, p. 30-38, 2012.

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

JÜTNER. K.; GALLA U.; SCHMIEDER H. Electrochemical Approaches to Environmental Problems in the Process Industry. **Electrochimica Acta** v. 45 (15-16), p. 2575-2594, 2000.

DUTTA P.K.; RABAHEY K.; YUAN Z.; ROZENDAL. R. A.; KELLER J. Electrochemical Sulfide Removal and Recovery from Paper Mill Anaerobic Treatment Effluent. **Water Research** v. 44 (8), p. 2563-2571, 2010.

WEN C. Y.; FAN L. T. (Liang-Tseng). **Models for flow systems and chemical reactors.** Marcel Dekker. New York, 1975.

ARENAS L. F.; PONCE DE LEÓN; WALSH F. C. 3D-printed Porous Electrodes for Advanced Electrochemical Flow Reactors: A Ni/Stainless Steel Electrode and Its Mass Transport Characteristics. **Electrochemistry Communications** v. 77, p. 133-137, 2017.

COEURET F. **Introducción a la Ingeniería Electroquímica**. Editorial Reverté. Barcelona, 1992.

WALSH F. C.; ARENAS L. F.; PONCE DE LEÓN C.; READE G. W.; WHYTE I.; MELLOR B. G. The continued development of reticulated vitreous carbon as a versatile electrode material: Structure. properties and applications. **Electrochimica Acta** v. 215, p. 566-591, 2016.

WALSH F. C.; PONCE DE LEÓN C. Progress in Flow Electrochemical Reactors for Laboratory and Pilot Scale Processing. **Electrochimica Acta** v. 280, p. 121-148, 2018.

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

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

LEVENSPIEL O.; SMITH W. K. Notes on the Diffusion-Type Model for the Longitudinal Mixing of Fluids in Flow. **Chemical Engineering Science** v. 6, p. 227-285, 1957.

TRINIDAD P.; PONCE DE LEÓN C.; WALSH F. C. The Application of Flow Dispersion Models to the FM01-LC Laboratory Filter-Press Reactor. **Electrochimica Acta** v. 52, p. 604-613, 2006.

COLLI A. N.; BISANG J. M. Evaluation of the Hydrodynamic Behavior of Turbulence Promoters in Parallel Plate Electrochemical Reactors by Means of the Dispersion Model. **Electrochimica Acta** v. 56, p. 7312-7318, 2011.

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

RIVERA F. F.; CRUZ-DIAZ M. R.; RIVERO E. P.; GONZÁLEZ I. Analysis and Interpretation of Residence Time Distribution Experimental Curves in FM01-LC Reactor Using Axial Dispersion and Plug Dispersion Exchange Models with Closed-Closed Boundary Conditions. **Electrochimica Acta** v. 56, p. 361-371, 2010.

COLLI A. N.; BISANG J. M. Study of the Influence of Boundary Conditions. Non Ideal Stimulus and Dynamics of Sensors on the Evaluation of Residence Time Distributions. **Electrochimica Acta** v. 176, p. 463-471, 2015.

DANCKWERTS P. V. Continuous Flow Systems: Distribution Residence Time. **Chemical Engineering Science** v.2 (1), p. 1-13, 1953.

VAN DE VUSSE J. G. A New Model for the Stirred Tank Reactor. **Chemical Engineering Science** v. 17 (7), p. 507-521, 1962.

WEN. C. Y.. CHUNG S. F. Dynamic Response Equations for Various Reactor Models. **The Canadian Journal of Chemical Engineering** v. 43 (3), p. 101-109, 1965.

CERVANTES-ALCALÁ R.; MIRAMDA-HERNÁNDEZ M. Flow Distribution and Mass Transport Analysis in Cell Geometries for Redox Flow Batteries Trough Computational Fluid Dynamics. **Journal of Applied Electrochemistry** v. 48 (11), p. 1243-1254, 2018.

SCHWAAB M.; PINTO J. C. Optimum Reference Temperature for Reparameterization of the Arrhenius Equation. Part 1: Problems Involving One Kinetic Constant. **Chemical Engineering Science** v. 62, p. 2750-2764, 2007.

V.11, n.5, julho/2024. ISSN nº 2359-3652

SCHWAAB M.; LEMOS L. P.; PINTO J. C. Optimum Reference Temperature for Reparameterization of the Arrhenius Equation. Part 2: Problems Involving Multiple Reparametrizations. **Chemical Engineering Science** v. 63, p. 2895-2906, 2008.

HOPLEY A.; DOYLE B. J.; ROBERGE D. M.; MACCHI A. Residence Time Distribution in Coil and Plate Micro-reactors. **Chemical Engineering Science** v. 207, p. 181-193, 2019.