

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

JULIANA DE FIGUEIREDO LIMA

**MINIMIZAÇÃO DO EFEITO DA INCRUSTAÇÃO CATÓDICA DE UMA CÉLULA
ELETROQUÍMICA PARA ELETROFLOTAÇÃO DE ÁGUAS PRODUZIDAS NA
INDÚSTRIA PETROQUÍMICA**

**CAMPINA GRANDE – PARAIBA
2012**

JULIANA DE FIGUEIREDO LIMA

**MINIMIZAÇÃO DO EFEITO DA INCRUSTAÇÃO CATÓDICA DE UMA CÉLULA
ELETROQUÍMICA PARA ELETROFLOTAÇÃO DE ÁGUAS PRODUZIDAS NA
INDÚSTRIA PETROQUÍMICA**

Dissertação de Mestrado apresentada à
Universidade Federal de Campina Grande,
como parte das exigências do Programa de
Pós-Graduação de Engenharia Química para
obtenção do título de Mestre em Engenharia
Química.

Orientador: Prof. Dr. Eudésio Oliveira Vilar

CAMPINA GRANDE – PARAIBA

2012

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

L732m Lima, Juliana de Figueiredo.
Minimização do efeito da incrustação catódica de uma célula eletroquímica para eletroflotação de águas produzidas na indústria petroquímica / Juliana de Figueiredo Lima. - Campina Grande, 2012.
68f.: il. color.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

Orientador: Prof. Dr. Eudésio Oliveira Vilar.

Referências.

1. Processo Catódico (eletroquímica). 2. Incrustação Catódica. 3. Eletroflotação. 4. Transdutores Ultrassônicos. 5. Meio Ambiente. I. Título.

CDU 544.653.3 (043)

JULIANA DE FIGUEIREDO LIMA

MINIMIZAÇÃO DO EFEITO DA INCRUSTAÇÃO CATÓDICA DE UMA CÉLULA
ELETROQUÍMICA PARA ELETROFLOTAÇÃO DE ÁGUAS PRODUZIDAS NA
INDÚSTRIA PETROQUÍMICA

PARECER FINAL DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

AVALIADA: 30 de março de 2012

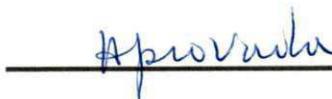
COMISSÃO EXAMINADORA:

PARECER:



Profa. Dra. Ilza Maria do Nascimento

Brasileiro (UFCG)





Prof. Dr. José Cleidimário Araújo Leite

(UFCG)

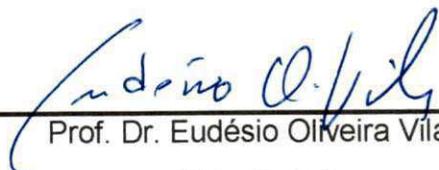




Prof. Dr. Laércio Gomes de Oliveira

(UFCG)





Prof. Dr. Eudésio Oliveira Vilar

(Orientador)

(UFCG)



AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Dr. Eudésio Oliveira Vilar, pela orientação ao longo de todo o trabalho.

Aos colegas do Laboratório de Engenharia Eletroquímica da UFCG pela amizade e momentos de diversão e em especial à Tuilly pelo auxílio neste trabalho.

A CAPES pelo apoio financeiro.

RESUMO

O desenvolvimento de tecnologias alternativas utilizadas no tratamento de efluentes da indústria do petróleo tem avançado nas últimas décadas por meio de programas de pesquisa e desenvolvimento de novos processos físico-químicos, dentre os quais se destacam os processos eletroquímicos, como por exemplo, a eletroflotação. No entanto, um dos problemas ainda não solucionado e constantemente observado é a incrustação catódica, que aumenta os custos com energia, operação e manutenção. O objetivo desse trabalho foi minimizar a incrustação catódica de uma célula eletroquímica utilizada para eletroflotação de águas produzidas da indústria do petróleo com a utilização de transdutores ultrassônicos operando a uma frequência de 24 kHz. Foi determinado o ciclo ótimo de funcionamento destes transdutores durante a produção eletroquímica de H_2 e O_2 . Sua eficiência foi avaliada a partir da determinação do coeficiente médio de transferência de massa combinado $\overline{K_d^g}$. Ainda foi estudada a distribuição espacial da energia mecânica gerada pelos transdutores por meio da determinação do coeficiente médio de transferência de massa, $\overline{K_d}$, utilizando-se um conjunto de onze microeletrodos de níquel para diferentes alturas em relação aos transdutores e diferentes ângulos em relação ao reator. A eficiência do processo foi avaliada a partir da determinação da dureza total e índices de incrustação eletroquímica, utilizando-se uma solução sintética de composição semelhante à água do mar. Por fim, foi analisada a morfologia da incrustação catódica, bem como a identificação de seus elementos, a partir da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por energia dispersiva (EDS), respectivamente. Pôde-se concluir que a utilização dos transdutores ultrassônicos pode reduzir de forma considerável o problema da incrustação catódica. Foi observado que alguns aspectos de ordem geométrica, disposição e qualidade do material utilizado pelos transdutores necessitam ser melhorados para se obter uma otimização do processo.

Palavras-chave: Incrustação catódica; eletroflotação; transdutores ultrassônicos; meio ambiente.

ABSTRACT

The development of alternative technologies used in the treatment of effluents of the petroleum industry has advanced in recent decades through programs of research and development of new physical-chemical processes. Stands out among them the electrochemical processes such as an example the electroflotation. However, one problem still unsolved is constantly observed is the cathodic incrustation. This problem can increase the energy costs of operation and maintenance of the process. The aim of this study was to minimize the incrustation of a cathodic electrochemical cell used for electroflotation of water produced from the oil industry with the use of ultrasonic transducers operating at a frequency of 24 kHz. It was determined the optimal cycle of operation of these transducers during the electrochemical production of H_2 and O_2 . Its efficiency was evaluated by determining the combined mass transfer coefficient ($\overline{K_d^g}$). Also the studied of the spatial distribution of the mechanical energy generated by the transducers was studied by determining the average coefficient of mass transfer ($\overline{K_d}$), using a set of eleven microelectrodes of nickel for different heights between them and the cell electrodes. The process efficiency was evaluated by determining the water hardness and incrustation indices from synthetic solution of composition similar to sea water. Finally we analyzed the morphology of cathodic incrustation and identification of its elements from the technique of scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS), respectively. It can be concluded that the use of these devices can significantly reduce the problem of cathodic incrustation. It was observed that some aspects of the material quality, its geometry and assembly design of the transducers used, must be improved to obtain a better performance.

Key-words: cathodic incrustation; eletroflotation; ultrasonic transducers; enviroment.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1 - Reator eletroquímico adaptado para o estudo da incrustação catódica e sua minimização utilizando transdutores ultrassônicos. 25
- Figura 2 - Eletrodos utilizados no reator eletroquímico. (a) Cátodo de aço inox 316 e (b) Ânodo de DSA da "De Nora". 26
- Figura 3 - Onze microeletrodos (cátodos e um referência) de níquel dispostos equidistantemente (1,9 cm) em uma placa de acrílico. Um eletrodo de DSA (ânodo) na haste de nitacetal foi utilizado como eletrodo auxiliar. 27
- Figura 4 - Ciclo de funcionamento dos transdutores. t_{on} – operando, t_{off} desligado. 28
- Figura 5 - Esquema de montagem dos transdutores localizados no reator e acoplados ao gerador de frequência e temporizador. 28
- Figura 6 - Variação da corrente em função do sobrepotencial para uma polarização catódica sobre um eletrodo. 31
- Figura 7 - Sistema experimental para a “dosagem amperométrica”. Desenho adaptado de Albuquerque, 2006. 34
- Figura 8 - Polarograma de $I_e \times E$ para os volumes de $COCl_2$. 35
- Figura 9 - Corrente limite em função do volume de $COCl_2$ adicionado. 36
- Figura 10 - Representação da vista superior do reator com a placa posicionada nos ângulos 0° , 45° , 90° e 135° . 37
- Figura 11 - Representação de uma curva cronoamperométrica da corrente (I) em função do tempo de incrustação (t_E). 39
- Figura 12 - Fotografia dos eletrodos (a, b e c) com camada de incrustação de sais utilizados nas eletrólises com a solução salina sintética. 57
- Figura 13a - MEV de uma amostra de um dos eletrodos catódicos utilizados nas eletrólises, mostrando a formação de precipitados formados principalmente por carbonatos de cálcio, magnésio e seu hidróxido (ampliação de 500 vezes) 58
- Figura 13b - MEV de uma amostra de um dos eletrodos catódicos utilizados nas eletrólises, mostrando a formação de precipitados formados

	principalmente por carbonatos de cálcio, magnésio e seu hidróxido (ampliação de 1000 vezes)	59
Figura 13c -	MEV de uma amostra de um dos eletrodos catódicos utilizados nas eletrólises, mostrando a formação de precipitados formados principalmente por carbonatos de cálcio, magnésio e seu hidróxido (ampliação de 2000 vezes)	59
Gráfico 1 -	Comportamento de $\overline{K_d^g}$ ($m.s^{-1}$) em função do tempo t_{on} (min) de funcionamento dos transdutores.	45
Gráfico 2 -	Variação do coeficiente médio de transferência de massa com a posição angular para uma distância constante de 3 cm entre o topo dos dois transdutores e a base dos eletrodos. Temperatura de 26 ± 1 °C.	47
Gráfico 3 -	Variação do coeficiente médio de transferência de massa com a posição angular para uma distância constante de 6 cm entre os dois transdutores e os eletrodos. Temperatura de 26 ± 1 °C.	48
Gráfico 4 -	Variação do coeficiente médio de transferência de massa com a posição angular para uma distância constante de 9 cm entre os dois transdutores e os eletrodos. Temperatura de 26 ± 1 °C.	48
Gráfico 5 -	Variação do coeficiente médio de transferência de massa com a posição angular para uma distância constante de 12 cm entre os dois transdutores e os eletrodos. Temperatura de 26 ± 1 °C.	49
Gráfico 6 -	Voltametria cíclica da solução salina sintética para obtenção do potencial incrustante.	50
Gráfico 7 -	Cronoamperometria antes da eletrólise (Tabela 4) sem a utilização dos transdutores.	53
Gráfico 8 -	Cronoamperometria depois da eletrólise (Tabela 4) sem a utilização dos transdutores.	54
Gráfico 9 -	Cronoamperometria antes da eletrólise (Tabela 5) com a utilização dos transdutores.	54
Gráfico 10 -	Cronoamperometria depois da eletrólise (Tabela 5) com a utilização dos transdutores	55
Gráfico 11 -	EDS da amostra retangular com incrustação de um dos cátodos incrustados.	60

Gráfico 12 - EDS da amostra de incrustação retirada de um dos cátodos incrustados.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Composição química da água do mar.	29
Tabela 2 -	Classificação da qualidade da água com relação à dureza total.	41
Tabela 3 -	Valores de $\overline{K_d^g}$ para t_{on} de 15, 20, 30 e 45 min para um t_{off} constante de 15 min para todas as eletrólises.	44
Tabela 4 -	Índice de incrustação sem o funcionamento dos transdutores.	52
Tabela 5 -	Índice de incrustação com o funcionamento dos transdutores.	52
Tabela 6 -	Dureza total sem o funcionamento dos transdutores.	55
Tabela 7 -	Dureza total com o funcionamento dos transdutores.	55
Tabela 8 -	Composição química da amostra retangular com incrustação de um dos cátodos (análise de EDS).	61
Tabela 9 -	Composição química da amostra retirada de um dos cátodos incrustados (análise de EDS).	62

LISTA DE SÍMBOLOS

A	área ativa do cátodo, m^2 .
C_0	concentração do íon no seio da solução, $mol.m^{-3}$.
C_{CoCl_2}	concentração conhecida do cloreto de cobalto, $mol. m^{-3}$.
$C_{amostra}$	concentração do íon ferricianeto presente na amostra, $mol.m^{-3}$.
\bar{C}	concentração média de ferricianeto entre o início e o final de cada experiência, $mol.m^{-3}$.
D	ao coeficiente de difusão do ferricianeto, $m^2.s^{-1}$.
$Dur_{relativa}$	dureza total relativa;
$Dur_{inicial}$	dureza total inicial;
Dur_{final}	dureza total final.
F	constante de Faraday, $96480 C.mol^{-1}$.
I_L	intensidade de corrente limite, A .
i	índice de incrustação.
$i_{relativo}$	índice de incrustação relativo.
$i_{inicial}$	índice de incrustação inicial.
i_{final}	índice de incrustação final.
I_d^g	intensidade de corrente limite difusional na presença de bolhas de gás, A .
K_d	coeficiente de transferência de massa, $m.s^{-1}$.
$\overline{K_d}$	coeficiente médio de transferência de massa $m.s^{-1}$
$\overline{K_d^g}$	coeficiente médio de transferência de massa combinado com a influência fluidodinâmica em presença de gás, $m.s^{-1}$.
n	número de elétrons envolvidos na reação.

t	tempo de reação s.
t_E	tempo de incrustação, min.
t_{on}	tempo de operação.
t_{off}	tempo parado.
V_c	volume do compartimento catódico, m ³ .
V_{COCl_2}	volume total do sal de cobalto adicionado, mL.
$V_{amostra}$	volume da amostra de trabalho, mL.

LETRAS GREGAS

δ	espessura da camada de difusão, μm .
ΔC	variação de concentração do íon ferricianeto, mol.m ⁻³ .

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	15
2 OBJETIVOS	18
2.1 Objetivo Geral	18
2.2 Objetivos Específicos	18
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
4 MATERIAIS UTILIZADOS E METODOLOGIA	23
4.1 Reator Eletroquímico	24
4.1.1 Eletrodos utilizados no reator eletroquímico	26
4.1.2 Microeletrodos de Ni (estudo da distribuição espacial da energia mecânica na solução)	26
4.1.3 Transdutores	27
4.1.4 Solução eletrolítica	29
4.1.5 Solução salina sintética	29
4.2 Determinação do Coeficiente Médio de Transferência de Massa Combinado	29
4.2.1 “Dosagem amperométrica” (determinação de ΔC)	33
4.3 Determinação do Ciclo Ótimo de Funcionamento dos Transdutores	36
4.4 Estudo da Distribuição Espacial do Coeficiente Médio de Transferência de Massa	37
4.5 Determinação do Índice de Incrustação (i)	38
4.5.1 Potencial de incrustação	40
4.6 Determinação da Dureza Total	41
4.7 Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	42
4.8 Análise por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	43
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
5.1 Determinação do Ciclo Ótimo de Funcionamento dos Transdutores	44
5.2 Distribuição Espacial do Coeficiente Médio de Transferência de Massa	46
5.3 Índice de Incrustação (i)	49
5.3.1 Voltametria cíclica	49
5.3.2 Determinação do índice de incrustação	52
5.4 Dureza Total	55
5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	56

5.6 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	60
6 CONCLUSÃO	63
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	64
REFERÊNCIAS.....	65

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de tecnologias alternativas utilizadas no tratamento de efluentes da indústria do petróleo tem avançado nas últimas décadas por meio de programas de pesquisa e desenvolvimento de novos processos físico-químicos, dentre os quais se destacam os processos eletroquímicos, a exemplo da eletroflotação, eletrocoagulação, eletro-fenton, eletro-oxidação, etc. No entanto, um dos problemas ainda não solucionados e observados em alguns ou na maioria destes processos refere-se à incrustação catódica. Trata-se de um problema que reduz acentuadamente com o tempo o desempenho e o rendimento de reatores eletroquímicos, aumentando os custos com energia, manutenção e custos operacionais do processo. Dentre estes processos, destaca-se a eletroflotação (utilizando ânodos não sacrificiais) de águas produzidas, estudado pelo CENPES no final da década de 1990, mas que foi praticamente abandonado em virtude do problema citado. Os três parágrafos que seguem, foram extraídos do trabalho de QUEIROZ *et al*, (1998), e apresentado no Rio Gás&Óleo de 1998.

“Em escala de bancada, o CENPES já demonstrou a viabilidade do processo eletrolítico para a oxidação de diversas impurezas contidas em água de produção e correntes específicas de refinarias, desde que tais correntes possuam sais contendo cloretos. Dentre as impurezas oxidáveis por este processo destacam-se: N-amoniacal, fenóis e sulfetos. Também demonstrou a viabilidade de sua utilização para remoção de óleos presentes em diversos tipos de efluentes aquosos da indústria do petróleo a partir da ação, em reator adequado, do gás hidrogênio gerado no processo”.....

“Para contornar os problemas decorrentes da incrustação sem ter que parar a unidade para fazer limpeza ácida, o CENPES verificou que é possível valer-se da inversão periódica da polaridade. Tal solução foi incorporada aos equipamentos convencionais em testes para tratamento de efluente...”.

“Além dos componentes acima, ambos os efluentes tratados possuem vários outros íons dissolvidos, tais como de cálcio, magnésio e bário que contribuem para a deposição de incrustação nas placas eletrolisadoras, no decorrer do processo...”.

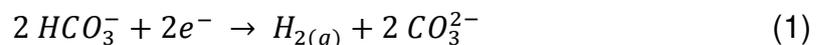
Apesar das ações tomadas pela equipe de pesquisadores do CENPES, como lavagem ácida ou inversão de polaridade, o problema não foi resolvido

adequadamente e a incrustação catódica ainda não tem uma solução definitiva ou comprovadamente eficiente.

Brasileiro (2006) estudou a solução para este problema a partir do funcionamento intermitente dos cátodos utilizados no processo de eletro-oxidação de poluentes advindos da produção da indústria do petróleo. No entanto, este procedimento não se mostrou eficiente para solucionar o problema da incrustação.

Outro trabalho que motivou o presente estudo foi realizado por Leite (2009) onde ele utilizou um reator “Air-Lift” adaptado para funcionar como um eletroflotador. Este sistema foi testado na separação de óleo-água a partir de um efluente oriundo da água produzida na UTPF/PETROBRAS/RN-CE (campo petroquímico de Guamaré no Rio Grande do Norte). Novamente, apesar de o autor ter obtido uma taxa média de remoção de 72%, o problema da incrustação se fez presente no teste do equipamento utilizando a água produzida do campo de Guamaré..

O processo de incrustação catódica é relativamente complexo e desencadeado por mecanismos reacionais como apresentam as reações 1,2 e 3 respectivamente.



Os tipos de compostos incrustantes formados irão depender da composição da solução ou emulsão tratada. Os mais insolúveis são os carbonatos de cálcio e magnésio. Outros compostos como hidróxidos de magnésio, sódio, potássio, estrôncio, entre outros, apesar de apresentarem uma boa solubilidade ou baixa aderência na superfície do eletrodo, podem formar camadas aderentes provenientes de reações químicas nas vizinhanças dos eletrodos. Esta camada incrustante aumenta consideravelmente a resistência na superfície do eletrodo, fazendo com que a transferência de carga elétrica seja prejudicada, como consequência decai o rendimento “Faradaico” das reações eletroquímicas de óxido-redução da célula ou reator eletroquímico.

A principal ideia para solucionar este problema da incrustação catódica provém da utilização de dispositivos conhecidos como transdutores de ultrassom utilizados principalmente em banhos ultrassônicos para lavagem de vidrarias e acessórios oftalmológicos. Estes transdutores são dispositivos formados por um corpo geralmente cilíndrico de aço inox. Por meio da vibração de cristais piezoelétricos inseridos no seu interior, eles produzem vibrações ou ondas mecânicas através da solução líquida, podendo variar na faixa de 12 kHz – 1 MHz. Esta energia vibracional provoca microcavitações na superfície de objetos sólidos, removendo as impurezas ou incrustações ali aderidas.

O presente trabalho apresenta resultados de um estudo experimental, realizado em laboratório, utilizando-se transdutores ultrassônicos durante uma série de eletrólises em meio fortemente incrustante. A vantagem de se utilizar estes dispositivos é principalmente de não precisar interromper o sistema, pois os mesmos podem ser acionados para funcionarem continuamente ou intermitentemente, ao contrário da lavagem ácida e a inversão de polaridade, onde paradas periódicas são realizadas.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Minimizar a incrustação catódica de uma célula eletroquímica utilizada para eletroflotação de águas produzidas com a utilização de transdutores ultrassônicos operando a uma frequência de 24 kHz.

2.2 Objetivos Específicos

- Determinar o ciclo ótimo (*on-off*) de funcionamento de transdutores (24 kHz) durante a produção eletroquímica de gases hidrogênio e oxigênio, pela determinação do coeficiente médio de transferência de massa combinado.
- Avaliar sua eficiência na redução do processo de incrustação catódica de uma solução sintética de composição semelhante à água do mar, por meio da determinação da dureza total e dos índices de incrustação.
- Estudar a distribuição espacial da energia mecânica através da determinação do coeficiente médio de transferência de massa para diferentes alturas e ângulos no reator, utilizando microeletrodos de níquel com o uso contínuo dos transdutores.
- Avaliar qualitativamente a incrustação catódica a partir da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) uma amostra de um dos cátodos utilizados nas eletrólises.
- Caracterizar quimicamente incrustações a partir da técnica analítica qualitativa de espectroscopia por energia dispersiva (EDS).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

De acordo com o levantamento bibliográfico realizado, existem poucos trabalhos na literatura que utilizaram transdutores ultrassônicos visando minimizar o processo de incrustação catódica, elevando o tempo de vida útil do processo, diminuindo os custos operacionais, energéticos e de manutenção. Podemos citar, por exemplo, o trabalho de Kraft *et al* (2002) que utilizaram a sonoeletroquímica (transdutor operando a 20 kHz) para removerem incrustações catódicas de carbonato de cálcio, a partir de uma célula eletroquímica utilizada para a desinfecção de água através de sua cloração. No entanto, maioria dos trabalhos utilizam estes transdutores ou sondas aplicados em pesquisas voltadas para o tratamento de efluentes, processos de eletrodeposição, redução de componentes orgânicos, estudos voltamétricos entre outros. Alguns destes trabalhos estão relacionados abaixo, representando o “estado da arte”, conhecida como sonoeletroquímica.

O uso do ultrassom em sistemas eletroquímicos ou sonoeletroquímica foi realizado pela primeira vez por Moriguchi em 1934. Observando o número de trabalhos já publicados, percebe que a sonoeletroquímica continua a ser uma área de pesquisa muito ativa (apud ZIN, 2009).

Muito dos efeitos observados em sonoeletroquímica podem ser explicadas pelo aumento do transporte de massa em processos com controle difusional. (JIAN-JUN SHI e JUN-JIE ZHU, 2011; RAMACHANDRAN e SARASWATHIZ, 2011; MARKEN e COMPTON, 1998; WALTON *et al*, 1996; DURANT *et al*, 1996; WALTON *et al*, 2000; KLIMA *et al*, 1995; LORIMER *et al*, 1996; LORIMER *et al*, 1998; e EKLUND *et al*, 1996). Zhang e Coury, (1993 apud ZIN, 2009) Compton *et al* (1996), Compton *et al* (1997), foram provavelmente os primeiros que investigaram fenômenos de transferência de massa sob a influência do ultrassom na atualidade. O poder do ultrassom é conhecido por diminuir a espessura da camada de difusão (δ), dando assim aumento substancial na intensidade de corrente limite (I_L), atribuído aos efeitos de cavitação. Eles verificaram que a diminuição na espessura da camada de difusão é também devida ao colapso assimétrico de bolhas de cavitação na superfície do eletrodo que conduz à formação de jatos de alta velocidade de líquido a ser dirigido para a sua superfície.

Por outro lado, além dos estudos sobre a influência da cavitação induzida pelo uso de transdutores sobre a transferência de massa, podemos encontrar, na literatura, trabalhos mais aplicados como, por exemplo, no processo de eletrodeposição de óxido de chumbo em carbono vítreo (eletrodo utilizado para análise de mecanismos reacionais), onde foi estudado a influência da intensidade do ultrassom sobre este processo (GONZÁLEZ-GARCIA *et al*, 2002), e a influência de sua frequência sobre este mesmo processo (SÁEZ *et al*, 2004).

A utilização de ultrassom associada à técnica de ruído eletroquímico pode ser aplicada para o estudo de fenômenos de corrosão, produção de gás a partir de reações eletroquímicas (Hidrogênio, Oxigênio e Cloro), baterias, entre outros. Esta técnica foi estudada por Boinet *et al* (2007) usando transdutores de 150 kHz, no estudo aplicado ao processo de geração de gás em eletrodos.

Muitos trabalhos foram desenvolvidos a partir de estudos da influência do ultrassom sobre a corrosão de eletrodos formados por materiais como alumínio (MORAIS e BRETT, 2002) e aço inox (SUN *et al*, 2009).

O efeito do ultrassom sobre reações químicas foi estudado aqui no Brasil por Martines *et al* (2000) que sugeriram a utilização deste recurso para limpeza de catalizadores utilizados em algumas sínteses orgânicas de alquilação, hidrólise, redução de hidrocarbonetos aromáticos, entre outras.

Compton e Marken (1997) estudaram a produção instantânea de emulsões na ausência de agentes emulsificantes, utilizando um dispositivo ultrassônico para diferentes meios. No primeiro caso, eles estudaram a redução eletroquímica do íon complexo $Ru(NH_3)_6^{3+}$ em meio salino (0,1 M KCl), a redução e deposição do íon Pb^{2+} em meio ácido (0,1 M $HClO_4$) e finalmente a redução do íon cobalto complexado com um radical C_5H_5 em meio alcalino (0,1 M KOH). Eles utilizaram técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria para avaliar a qualidade dos depósitos obtidos. O objetivo foi aumentar o fluxo de massa em direção à superfície do eletrodo redutor, utilizando sonda ultrassônica. O ultrassom foi utilizado como uma ferramenta para o controle eletroquímico de reações redox neste caso particular. Eles concluíram que o método utilizando ultrassom representa uma importante ferramenta para distribuir melhor as partículas (iônicas) reativas.

Pham *et al* (2009) realizaram um estudo do emprego da sonoeletroquímica combinada com a eletrosnose na descontaminação de solos com poluentes orgânicos persistentes como hexaclorobenzeno, fenatreno e fluoreteno, utilizando

amostras de caolin. O estudo foi conduzido a partir de duas concentrações de contaminantes, 100 mg/kg e 500 mg/kg. Eles constataram que a utilização do ultrassom aumentou consideravelmente o fluxo eletroosmótico quando comparado aos processos eletrocínéticos convencionais. No entanto, este aumento só representou um percentual de 10%.

Lisinenkova *et al* (2007) investigaram a influência de um dispositivo ultrassônico na transferência de massa sobre microeletrodos dispostos em uma estrutura rotante, a partir da corrente limite obtida da redução do íon ferricianeto de potássio. Eles concluíram que o aumento do coeficiente médio de transferência de massa depende da localização do eletrodo de trabalho, sua construção e potência energética empregada no transdutor ultrassônico. Um aquecimento local dos microeletrodos de trabalho foi observado mesmo com controle de temperatura da solução. Uma correlação da distribuição espacial da pressão sonora e da corrente limite foi estabelecida.

Zin *et al* (2009) descreve a produção de nanopartículas de platina a partir de soluções aquosas de cloro e platina na presença de frequência ultrassônica de 20 kHz sobre eléctrodos de liga de titânio. A produção deste novo tipo de nanopartículas de Pt foi realizada galvanostaticamente em $(298 \pm 1 \text{ K})$ utilizando um novo design experimental 'set-up' e 'sonoelectrode' produzindo pulsos ultrassônicos acionado e seguido imediatamente por curtos impulsos de corrente aplicados. A partir de estudos galvanostáticos, gerou-se grão de tamanho variando de 11 a 15 nm. Estudos morfológicos e estruturais mostraram que nanoagregados de Pt foram predominantemente formados sem redissolução dos mesmos.

Rao e Venkateswarlu (2010) estudaram o efeito da frequência de vibração de um eletrodo (2,93 a 16,16 Hz) sobre a transferência de massa utilizando um eletrodo rotante imerso em uma célula contendo uma concentração equimolar de ferricianeto de potássio e ferrocianeto de potássio em meio alcalino. Eles verificaram que houve um aumento entre 12 e 52 vezes no coeficiente de transferência de massa devido à vibração dos eletrodos. Apesar dos autores não terem utilizado transdutores ultrassônicos, eles mostraram a influência que a energia mecânica vibracional exerce sobre os fenômenos reacionais na superfície dos eletrodos. Outro trabalho que utilizou a mesma técnica em microeletrodos submetidos a vibrações mecânicas, foi publicado por Fushimi *et al* (2004) que verificaram um aumento significativo da

intensidade de corrente de eletrólise a partir da reação de oxidação do ferrocianeto de potássio em meio alcalino.

Ding *et al* (2005) verificaram que o uso de ultrassom aumentava a densidade de corrente de troca do metal lítio em baterias de lítio, produzindo um decaimento do sobrepotencial catódico durante o processo de carga, associado igualmente a uma baixa impedância interfacial no ânodo de lítio.

Birkin *et al* (2004) utilizaram a determinação experimental do coeficiente de transferência de massa a partir de dois microeletrodos, um de chumbo e outro de platina, dispostos a uma distância de 10 μm , aproximadamente, para estudarem o efeito da corrosão provocada pela cavitação induzida por transdutores ultrassônicos de alta frequência (240 kHz e 790 kHz). O trabalho foi importante como técnica eletroquímica para se avaliar os efeitos da erosão metálica provocada pelo fenômeno de cavitação.

Sánchez-Carretero *et al* (2010) estudaram o processo de eletrosíntese de formação do íon ferrato (FeO_4^{2-}), forte agente oxidante, utilizando eletrodo de diamante dopado com boro. Eles testaram dois tipos de espécies de ferro em meio alcalino (KOH, 5 a 14 M), o $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e ferro em pó. Os transdutores ultrassônicos operaram a uma frequência de 24 kHz e serviram para melhorar a distribuição das partículas de ferro na superfície do eletrodo, além de favorecerem o seu transporte de massa. O aumento da densidade de corrente além de promover a dissolução do ferro e radicais hidroxila contribuiu para geração e estabilização dos íons ferratos.

4 MATERIAL E MÉTODOS

O estudo visando a minimização do efeito da incrustação catódica foi desenvolvido determinando-se, primeiramente o ciclo (*on-off*) ótimo de funcionamento dos transdutores de frequência ultrassônica de 24 kHz por meio da geração eletroquímica de gases hidrogênio e oxigênio, no qual se determinou o coeficiente médio de transferência de massa combinado de uma solução eletrolítica constituída de ferricianeto de potássio ($\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$, 0,002 M), ferrocianeto de potássio ($\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$, 0,002 M) e hidróxido de sódio (NaOH; 0,5 M), denominada neste trabalho como solução eletrolítica, em um reator eletroquímico. Para este estudo foi utilizado o método quantitativo da “dosagem amperométrica” que determina o coeficiente médio de transferência de massa combinado a partir da variação de concentração de um íon (nesse caso o ferricianeto de potássio) na área efetiva catódica.

Determinado o ciclo ótimo de funcionamento, o desempenho dos transdutores foi avaliado comparando-se o índice de incrustação (*i*) da solução salina sintética antes e após as eletrólises sem o funcionamento dos transdutores e com o funcionamento dos mesmos (utilizando o ciclo ótimo). Para este estudo, foram utilizadas duas técnicas de análise eletroquímica: a voltametria cíclica, para avaliar o potencial de incrustação catódica a partir de amostras retiradas da solução salina sintética; e ensaios de cronoamperometria (BARD e FAULKNER; 2001) para se determinar o índice de incrustação, de acordo com Leddion *et al* (1985). Como análise complementar da capacidade incrustante da solução salina sintética, foi avaliado sua dureza total (antes e após a eletrólise) na forma de mg/L de CaCO_3 sem e com o funcionamento dos transdutores (utilizando o ciclo ótimo) pela técnica da volumetria de complexação que consiste na titulação de íons metálicos com agentes complexantes ou quelantes.

Um estudo da distribuição espacial da energia mecânica gerada pelos transdutores foi realizado, para se avaliar a influência da altura transdutores-eletrodos no reator. Para isto, foram utilizados onze microeletrodos dispostos equidistantemente (1,9 cm) em uma placa horizontal de acrílico para alturas de 3 cm, 6 cm, 9 cm e 12 cm em relação aos transdutores e em diferentes ângulos no interior do reator. O coeficiente médio de transferência de massa foi determinado a partir de eletrólises utilizando-se a solução eletrolítica com o uso contínuo dos

transdutores para se avaliar a eficiência da propagação da energia mecânica induzida pelos transdutores para diferentes alturas e ângulos no reator eletroquímico.

4.1 Reator Eletroquímico

O reator eletroquímico utilizado foi projetado, elaborado e adaptado em escala de laboratório com a finalidade de se estudar o problema da incrustação catódica por sais. O projeto do reator foi elaborado levando-se em consideração a fluidodinâmica da solução e a direção dos gases na solução durante as eletrólises.

O reator (Figura 1) é constituído por um cilindro vertical de acrílico de volume de 20 L possuindo uma base cilíndrica interna também de acrílico de 6,2 cm e altura 12 cm no qual os transdutores são apoiados e uma tampa constituída de nitacetal, possuindo três orifícios, na qual os fios dos transdutores e a haste que comporta os eletrodos são passados.

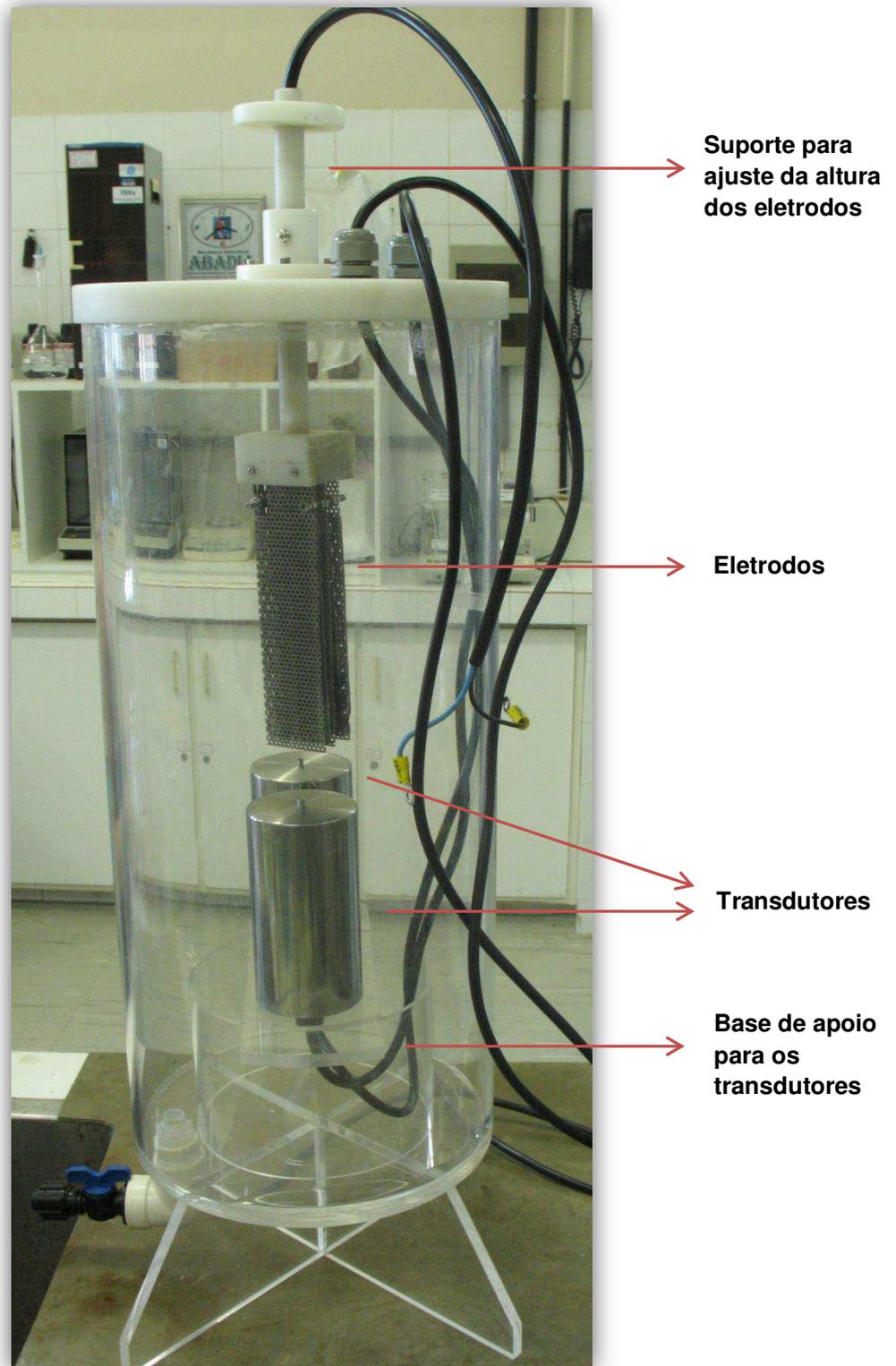


Figura 1 – Reator eletroquímico adaptado para o estudo da incrustação catódica e sua minimização utilizando transdutores ultrassônicos.

4.1.1 Eletrodos utilizados no reator eletroquímico

A célula eletroquímica foi constituída por três placas perfuradas de aço inox 316 (cátodos) e três ânodos expandidos de DSA (De Nora), de mesma dimensão geométrica, dispostos alternadamente. A Figura 2 ilustra a forma geométrica destes eletrodos.

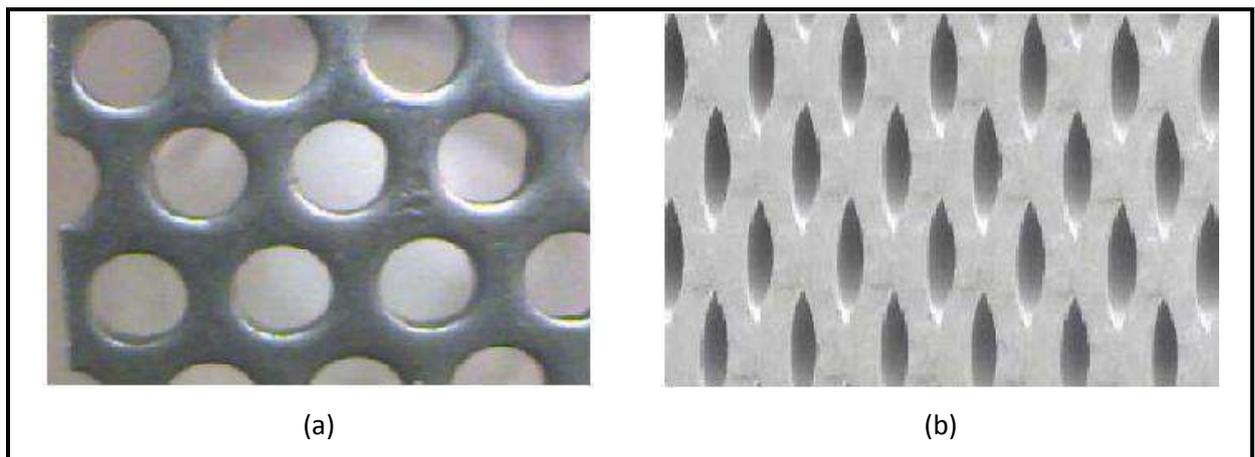


Figura 2 – Eletrodos utilizados no reator eletroquímico. (a) Cátodo de aço inox 316 e (b) Ânodo de DSA da "De Nora".
Fonte: Leite, 2009.

4.1.2 Microeletrodos de Ni (estudo da distribuição espacial da energia mecânica na solução)

Onze microeletrodos foram dispostos equidistantemente (1,9 cm) em uma placa de acrílico de 22 cm de comprimento. Representado na Figura 3, o ânodo composto pelo material de DSA da "De Nora" encontra-se na haste de nitacetal.

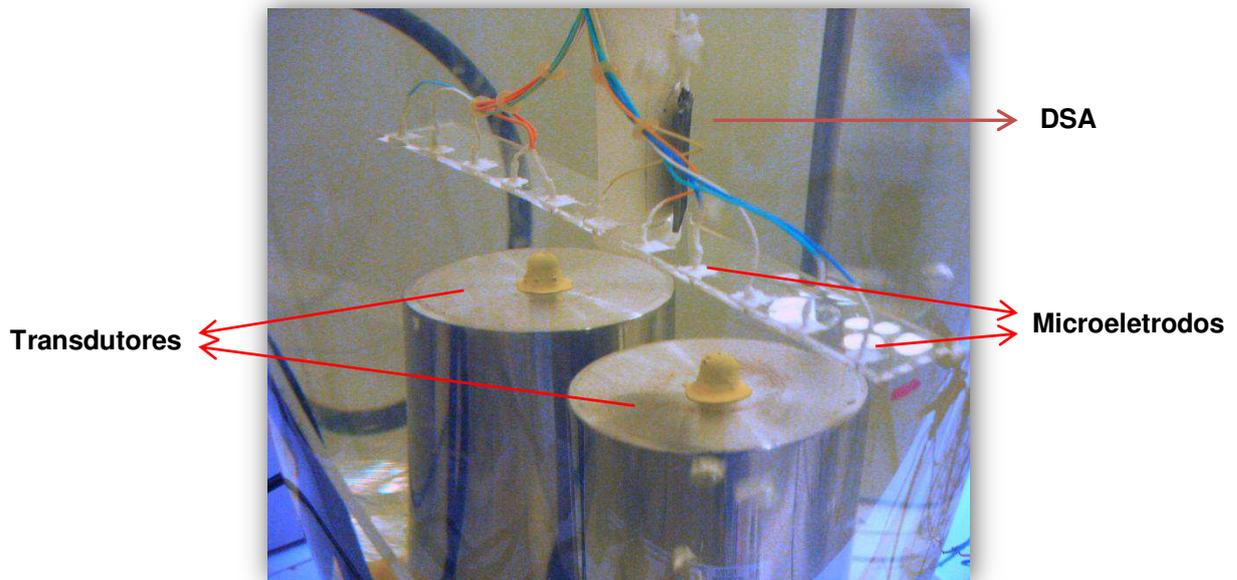


Figura 3 – Onze microeletrodos (cátodos e um referência que funciona alternadamente) de níquel dispostos equidistantemente (1,9 cm) em uma placa de acrílico. Um eletrodo de DSA (ânodo) na haste de nitacetil foi utilizado como eletrodo auxiliar.

4.1.3 Transdutores

Os transdutores ultrassônicos foram colocados em uma base cilíndrica interna, de diâmetro 6,2 cm e altura de 12 cm, do reator. Estes transdutores funcionam acoplados a um gerador de frequência ultrassônica de 24 kHz e temporizador digital, da marca ATP Engenharia Física, modelo GUS – 1M 01 série 09 – 1, que pode ser configurado para fazê-los operar em ciclos periódicos denominados aqui de *on-off*, como representado na Figura 4. A frequência de baixa potência (24 kHz) foi escolhida, pois essa faixa de potência é suficiente para não gerar defeitos nos eletrodos. Numa frequência de alta potência, pode haver corrosão dos eletrodos causada por cavitações resultado da vibração mecânica durante o funcionamento dos transdutores.

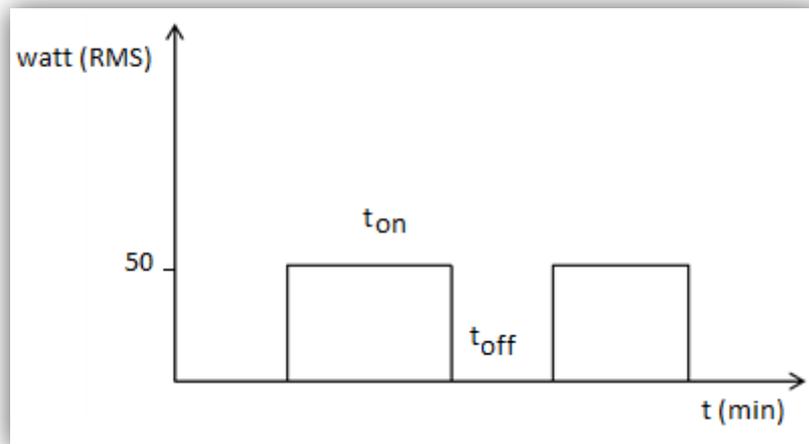


Figura 4 - Ciclo de funcionamento dos transdutores. t_{on} – operando, t_{off} - parado.

Na Figura 5 está representado o esquema de montagem dos transdutores no reator, no qual o gerador de frequência ultrassônica e temporizador está acoplado nos transdutores e a fonte de alimentação ligada aos eletrodos (cátodos e ânodos).

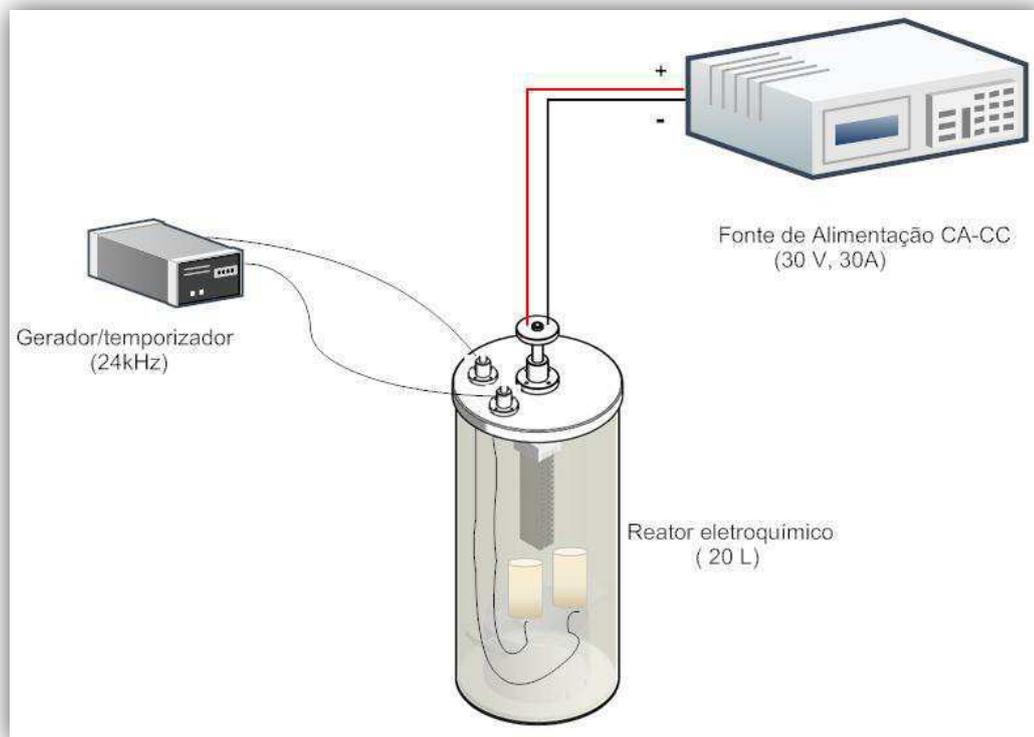


Figura 5 – Esquema de montagem dos transdutores localizados no reator e acoplados ao gerador de frequência e temporizador.

4.1.4 Solução eletrolítica

A solução utilizada nos experimentos para determinação do coeficiente médio de transferência de massa combinado foi composta por ferricianeto de potássio ($\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$), ferrocianeto de potássio ($\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$) e hidróxido de sódio (NaOH) nas concentrações 0,002 M, 0,002 M e 0,5 M respectivamente.

4.1.5 Solução salina sintética

Para determinação do índice de incrustação (i) e da dureza total foi utilizada uma solução sintética de composição química semelhante à água do mar, denominada neste trabalho como solução salina sintética, preparada de acordo com a *American Society for Testing and Materials* (ASTM), conforme a Tabela 1 (ASTMD1141 – 98, 2008).

Tabela 1 – Composição química da água do mar

Componente	Concentração (g/L)
NaCl	24.53
MgCl ₂	5.20
Na ₂ SO ₄	4.09
CaCl ₂	1.16
KCl	0.695
NaHCO ₃	0.201
KBr	0.101
H ₃ BO ₃	0.027
SrCl ₂	0.025
NaF	0.003

Para cada experimento foi utilizado 12 L de solução salina sintética.

4.2 Determinação do Coeficiente Médio de Transferência de Massa Combinado

A determinação do coeficiente médio de transferência de massa combinado (\bar{K}_d^g) é de extrema importância, pois a partir de seu cálculo foi possível avaliar o desempenho geral dos transdutores. Este tipo de coeficiente é determinado quando se tem a intensidade de corrente eletroquímica devido a produção de gás

(hidrogênio) na célula eletroquímica combinada com a corrente associada à redução do íon ferricianeto (sob controle difusional).

Para este experimento foram realizadas três eletrólises para cada parâmetro estabelecido em que, para cada uma utilizou-se 12 L da solução eletrolítica no reator. Cada eletrólise durou 4h sob um potencial de 3 V, escolhido para assegurar a produção de gás hidrogênio através da eletrólise da água. Alíquotas de 50 mL de solução antes e após de cada eletrólise foram retiradas para a determinação do \bar{K}_d^g por meio do método da “dosagem amperométrica” descrita em anexo.

O método voltamétrico é constituído por três eletrodos (eletrodo de trabalho, eletrodo auxiliar e um eletrodo de referência). As particularidades do método e suas condições de uso estão descritas a seguir (Coeuret, 1992):

- Em geral escolhe-se uma reação onde não haja depósito sobre a superfície do eletrodo de trabalho, apenas transferência de elétrons;
- O material do eletrodo de trabalho deve ser compatível com a solução eletrolítica e com a reação escolhida;
- A densidade de corrente no contraeletrodo deve ser muito menor que a do eletrodo de trabalho, para assegurar que a limitação por difusão tenha lugar apenas sobre o eletrodo de trabalho;
- A reação eletroquímica mais utilizada é a redução do íon ferricianeto de potássio;
- A concentração de ferricianeto deve ser conhecida por análise química (“dosagem amperométrica” sobre eletrodo giratório).

O método da “dosagem amperométrica”, comum para o ferricianeto, utiliza o eletrodo de disco giratório de platina, e como reativo uma solução de sal de cobalto em meio amoniacal, ajustada num pH = 10 com cloreto de amônia (NH₄Cl).

Para um sistema onde existe somente a reação controlada pela transferência de massa, seu coeficiente médio é obtido a partir da Equação 4. Este é proporcional à intensidade de corrente limite medida no platô polarográfico (Figura 6). Utilizando a solução de ferricianeto, as Reações 5, 6 e 7 que seguem ocorrem simultaneamente na superfície do eletrodo de trabalho e eletrodo auxiliar, respectivamente. O cálculo da transferência de massa é realizado por (Equação 4):

$$\overline{K}_d = \frac{I_L}{nFAC_0} \quad (4)$$

onde:

I_L – intensidade de corrente limite (A);

n - número de elétrons envolvidos na reação;

F - constante de Faraday (96480 C.mol⁻¹);

A - área ativa do cátodo (m²);

C_0 – concentração do íon no seio da solução (mol.m⁻³);

\overline{K}_d – coeficiente médio de transferência de massa (m.s⁻¹).

A Figura 6 a seguir mostra o comportamento da corrente quando há apenas reações controladas de transferência de massa, ou seja, não há produção de gás eletrolítico.

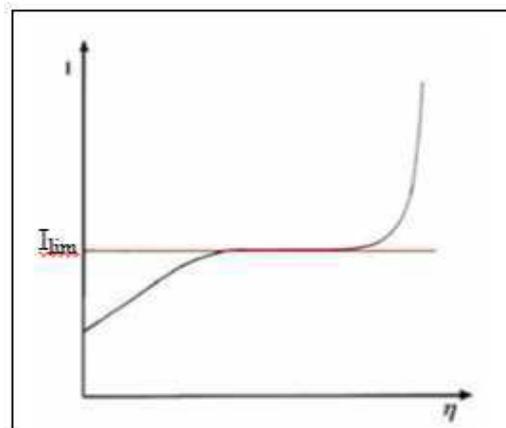


Figura 6 - Variação da corrente em função do sobrepotencial para uma polarização catódica sobre um eletrodo.

Fonte: Bard e Faulkner, 1980.



No caso em que existe a produção de gás eletrolítico, a corrente imposta aos eletrodos agora será dividida entre a redução do ferricianeto e a eletrólise da água, sendo assim, a corrente limite não pode ser determinada. Neste caso haverá uma redução da concentração dos íons ferricianeto.

O método experimental citado por Elsner (1984) para determinar o coeficiente médio de transferência de massa combinado, entre o eletrólito e o eletrodo, quando no sistema existe uma produção de gás, consiste em acompanhar a variação da concentração da espécie eletroativa presente na solução, o ferricianeto, durante um intervalo de tempo. A determinação da variação de concentração do íon ferricianeto é feita pelo método da “dosagem amperométrica” descrita em anexo.

Depois da determinação da variação da concentração do íon ferricianeto, pode se calcular o valor da intensidade de corrente limite pela Equação 8:

$$I_d^g = \frac{nF\Delta CV_c}{t} \quad (8)$$

onde:

I_d^g - intensidade de corrente limite difusional na presença de bolhas de gás (A);

ΔC - variação de concentração do íon ferricianeto ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$), determinada por “dosagem amperométrica”;

V_c - volume do compartimento catódico (m^3);

t - tempo de reação (s).

Uma vez conhecida o valor médio da corrente limite difusional na presença de bolhas de gás, calcula-se o valor do coeficiente médio de transferência de massa combinado a partir da Equação 9:

$$\overline{K_d^g} = \frac{I_d^g}{nFAC} \quad (9)$$

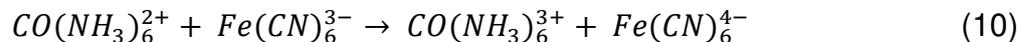
onde:

$\overline{K_d^g}$ - coeficiente médio de transferência de massa combinado com a influência fluidodinâmica em presença de gás ($m.s^{-1}$);

\bar{C} - concentração média de ferricianeto entre o início e o final de cada experiência ($mol.m^{-3}$).

4.2.1 “Dosagem amperométrica” (determinação de ΔC)

O método da “dosagem amperométrica” consiste na avaliação da taxa de decaimento da concentração do íon ferricianeto em meio amoniacal a partir de um potencial catódico aplicado, utilizando como agente titulante o cloreto de cobalto ($CoCl_2$) que irá reduzir a concentração dos íons $Fe(CN)_6^{3-}$, ou seja, a reação neutraliza estequiometricamente os íons ferricianeto, de acordo com a seguinte reação:



Pelo princípio da equivalência, tem-se que:

$$C_{amostra} \cdot V_{amostra} = C_{COCl_2} \cdot V_{COCl_2} \quad (11)$$

onde:

V_{COCl_2} - volume total do sal de cobalto adicionado - ponto de equivalência (mL);

$V_{amostra}$ - volume da amostra de trabalho (mL);

C_{COCl_2} - concentração conhecida do cloreto de cobalto ($0,0339 mol.L^{-1}$);

$C_{amostra}$ - concentração do íon ferricianeto presente na amostra ($mol.L^{-1}$).

Explicitando o parâmetro do valor da concentração do íon ferricianeto da Equação 11, tem-se a relação apresentada na Equação 12:

$$C_{amostra} = \frac{0,0339 \cdot V_{CoCl_2}}{V_{amostra}} \quad (12)$$

De acordo com a Equação 12, para conhecer a concentração do íon ferricianeto, precisa-se do volume total necessário para reduzir todo o ferricianeto presente na amostra. Para isto, o procedimento é realizado em meio amoniacal contendo uma concentração suficiente de amônia (NH_3 , 3M) e cloreto de amônia (NH_4Cl , 1M) de forma a obter um pH de aproximadamente 10 para evitar a precipitação do íon cobalto, formando seu composto amoniacal. A partir de uma solução contendo íons $Fe(CN)_6^{3-}$, utiliza-se uma célula à três eletrodos, termostaticada ($30\text{ }^\circ\text{C}$), como mostra a montagem experimental da Figura 7.

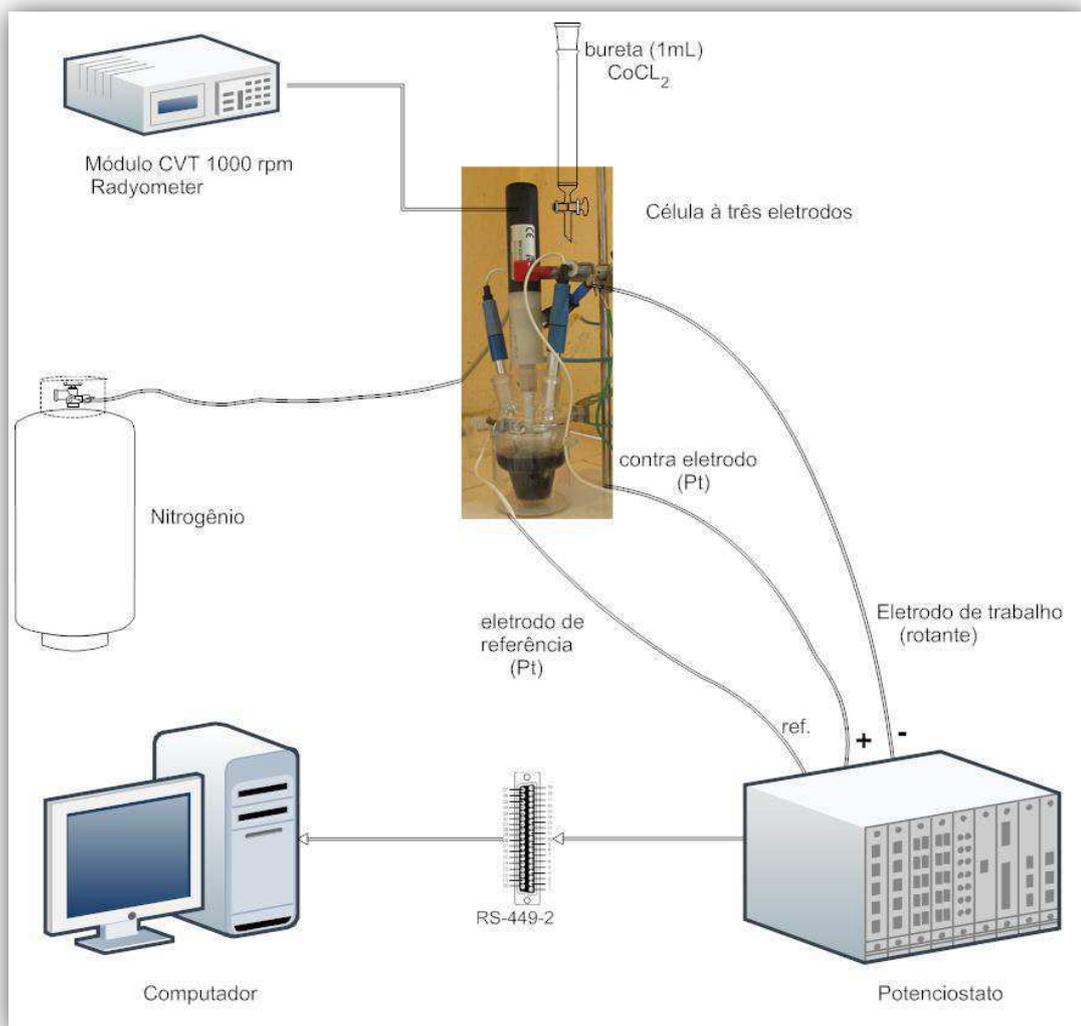


Figura 7 – Sistema experimental para a “dosagem amperométrica”. Desenho adaptado de Albuquerque, 2006.

Durante a eletrólise borbulhou-se gás nitrogênio no interior da célula para eliminar o oxigênio presente na solução. O volume para a análise foi de 60 mL, sendo 39 mL da solução eletrolisada (ferrocianeto de potássio, ferricianeto de potássio e soda) e o resto de solução tamponante (amônia e cloreto de amônia). A dosagem amperométrica foi realizada a partir da redução do íon ferricianeto em um cátodo com velocidade rotacional constante de 1000 rpm (controlada por um módulo CVT da Radyometer) para diferentes volumes do sal de cobalto adicionado.

Para cada volume de cloreto de cobalto adicionado foi obtido um polarograma de corrente elétrica (I_e) em função do potencial catódico medido em relação a um eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS). A Figura 8 apresenta as curvas obtidas para cada volume adicionado. A primeira curva foi obtida antes da adição de cloreto de cobalto e as demais com adição de 0,5 mL de solução (VILAR, 1996).

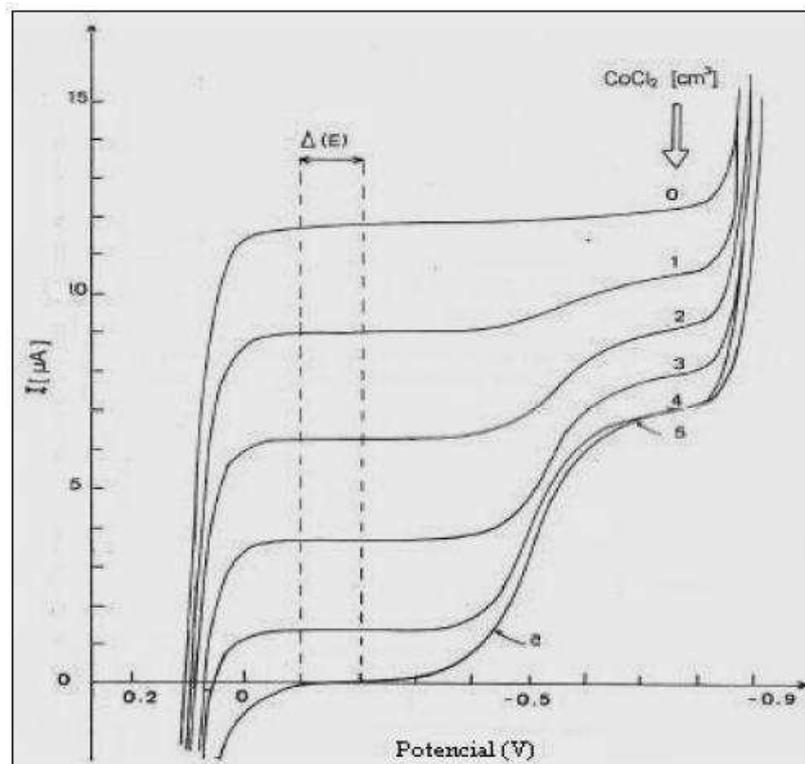


Figura 8 – Polarograma de $I_e \times E$ para os volumes de COCl_2 .
Fonte: VILAR, 1996.

Com os valores da corrente limite (platô) obtidos para cada volume de titulante adicionado, em seguida é plotado um gráfico da corrente limite em função do volume de cloreto de cobalto adicionado (Figura 9), este procedimento tem a

finalidade de encontrar o ponto de equivalência que representa o volume necessário de cloreto de cobalto para reduzir todo o ferricianeto presente na amostra.

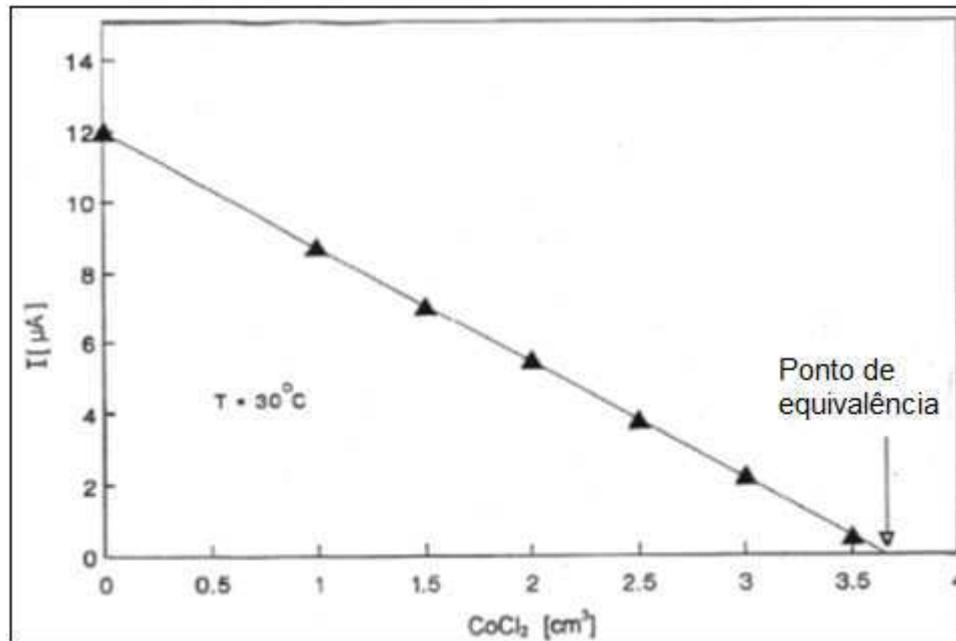


Figura 9 - Corrente limite em função do volume de $CoCl_2$ adicionado.
Fonte: VILAR, 1996.

4.3 Determinação do Ciclo Ótimo de Funcionamento dos Transdutores

O ciclo ótimo de funcionamento dos transdutores foi determinado a partir dos resultados obtidos de $\overline{K_d^g}$ para eletrólises realizadas com a solução eletrolítica e os eletrodos descritos no item 4.1.1 deste capítulo.

Eletrólises sem o funcionamento total dos transdutores foram realizadas para posteriormente se fazer uma análise comparativa dos resultados obtidos para o coeficiente médio de transferência de massa combinado, quando do funcionamento dos mesmos.

Para a determinação do ciclo ótimo de funcionamento dos transdutores, um “ciclo on-off” de funcionamento foi escolhido para então se fazer os experimentos. Foram escolhidos tempos de operação (t_{on}) de 15, 20, 30 e 45 min para um tempo de parada constante (t_{off}) de 15min e um tempo total de eletrólise de duração 4 h como descrito anteriormente. Por exemplo: no ciclo de t_{on} de 20 min e t_{off} de 15 min,

durante a eletrólise, os transdutores iniciam o ciclo parado durante 15 min e opera durante 20 min, depois recomeça o ciclo até completar as 4 h de eletrólise.

Após a determinação do ciclo ótimo de funcionamento dos transdutores, os resultados serviram para realizar as eletrólises com a solução salina sintética para então determinar a dureza e os índices de incrustação com o funcionamento dos transdutores.

4.4 Estudo da Distribuição Espacial do Coeficiente Médio de Transferência de Massa

Para a realização deste estudo foi avaliado a influência da altura transdutores-eletródos por meio da posição angular de onze microeletródos de níquel dispostos no reator durante a eletrólise com o funcionamento dos transdutores.

As alturas entre a placa com os onze microeletródos e os transdutores e o ângulo da placa em relação ao reator foi controlada por meio da haste regulável. Escolheu-se quatro alturas 3 cm, 6 cm, 9 cm e 12 cm entre a placa e os transdutores e os ângulos 0° , 45° , 90° e 135° , como está representado na Figura 10.

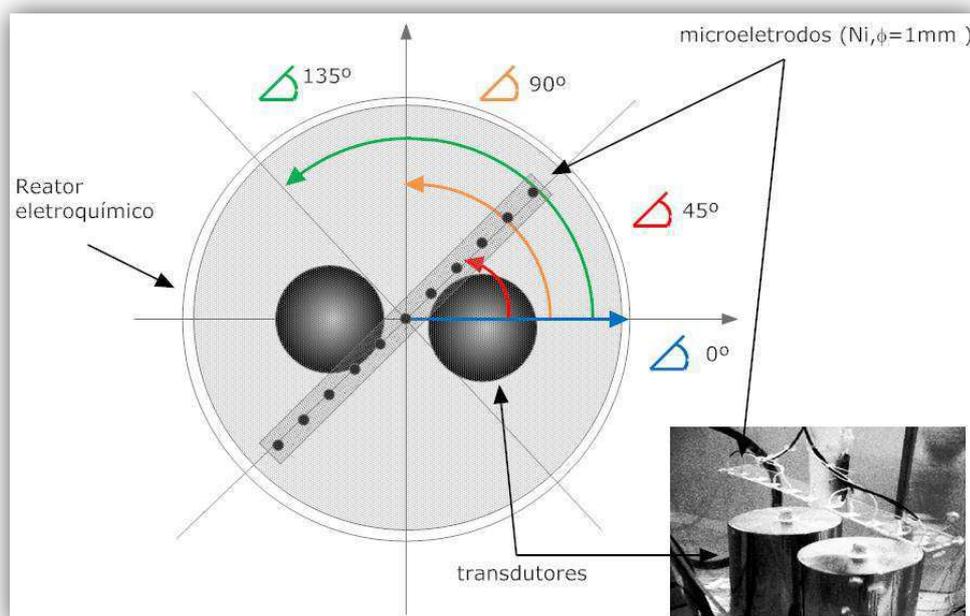


Figura 10 – Representação da vista superior do reator com a placa posicionada nos ângulos 0° , 45° , 90° e 135° .

Foram realizadas eletrólises utilizando a solução eletrolítica sob o funcionamento contínuo dos transdutores. Para cada altura e ângulo foi medido o coeficiente médio de transferência de massa de cada microeletrodo por meio da curva polarográfica.

4.5 Determinação do Índice de Incrustação (*i*)

A determinação do índice de incrustação foi realizada para comparar a influência do funcionamento dos transdutores no reator. Para isto, eletrólises foram realizadas utilizando a solução salina sintética sem e com o funcionamento dos transdutores (utilizando o ciclo ótimo).

Para as determinações dos índices de incrustação, foram realizados ensaios de cronoamperometria para determinar a corrente que flui através do eletrodo de trabalho como função do tempo em um potencial constante (BARD e FAULKNER, 2001).

Para um tempo suficientemente longo a intensidade de corrente decai lentamente devido à colmatagem do depósito. O valor do índice de incrustação é calculado, traçando-se uma tangente no ponto de inflexão da curva e medindo-se o tempo de incrustação (t_E) correspondente no eixo das abscissas, como representado na Figura 11.

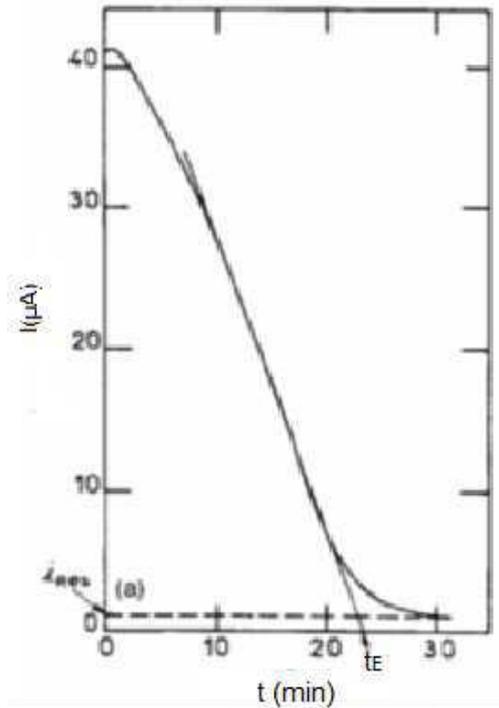


Figura 11 – Representação de uma curva cronoamperométrica da corrente (I) em função do tempo de incrustação (t_E).
Fonte: HUI e LÉDIO, 2002.

De acordo com Ghizellaoui *et al* (2004), o índice de incrustação é um parâmetro que permite avaliar a capacidade incrustante da solução e é dado pela (Equação 13).

$$i = \frac{1000}{t_E} \quad (13)$$

onde:

t_E – tempo de incrustação (do francês, “*temps d’Entartrage*”) (min).

Dependendo do valor de “ i ”, as soluções podem ser classificadas como:

Solução extremamente incrustante:	$100 < i < 1000$
Solução muito incrustante:	$15 < i < 100$
Moderadamente incrustante:	$5 < i < 15$
Pouco incrustante:	$0.5 < i < 5$

Para cada eletrólise realizada, foram utilizadas novas soluções. Apesar das soluções serem teoricamente de mesmas concentrações de sais, os tempos iniciais de incrustação tanto sem e com a utilização dos transdutores mostraram resultados diferentes. Para normalizar os resultados dos índices de incrustação, foi necessário calcular o índice de incrustação relativo, como mostrado na Equação 14.

$$i_{relativo} = \left| 1 - \frac{i_{inicial}}{i_{final}} \right| \quad (14)$$

onde:

$i_{relativo}$ – índice de incrustação relativo;

$i_{inicial}$ – índice de incrustação inicial;

i_{final} – índice de incrustação final.

De acordo com Hui e Lédio (2002), o tempo de incrustação é determinado aplicando-se ao eletrodo de trabalho um potencial suficientemente redutor para provocar as reações de precipitação. Neste estudo, utilizou-se uma célula de três eletrodos constituída por um contraeletrodo de platina. Registrou-se a variação da corrente de redução da água com o tempo (cronoamperometria).

4.5.1 Potencial de incrustação

Para se determinar o índice de incrustação da solução é necessário o conhecimento prévio de um potencial redutor que, aplicado a um eletrodo, favoreça a formação de compostos incrustantes, como carbonatos de cálcio e magnésio. Este potencial redutor foi determinado utilizando-se uma célula a três eletrodos constituída por uma placa de aço-inox 304 medindo 5,0x5,0 mm utilizada como eletrodo de trabalho; um eletrodo de referência de calomelano saturado (SCE) e um disco de platina, como eletrodo auxiliar. O potencial incrustante foi determinado por voltametria cíclica utilizando-se uma solução salina sintética. Os seguintes parâmetros foram utilizados para obtenção da curva polarográfica: foram realizados 5 ciclos com varredura de potencial de 800 mV/s; potencial inicial igual ao potencial de circuito aberto; primeiro potencial de -1,30 V em relação ao SCE, segundo

potencial de +0,2 V em relação ao SCE; e potencial final igual ao potencial de circuito aberto. Os experimentos foram realizados na temperatura ambiente (26±1 °C).

4.6 Determinação da Dureza Total

A dureza é um dos mais analisados parâmetros de qualidade da água. Dureza é a denominação genérica dada à soma das concentrações dos íons polivalentes presentes na água, tais como: cálcio, magnésio, ferro, bário, estrôncio, etc. A prática atualmente estabelecida é assumir a dureza total como referência apenas às concentrações de cálcio e magnésio (Qualidade de água). A Dureza de uma solução está diretamente relacionada com a capacidade incrustante da mesma. Uma classificação genérica que pode ser tomada como base para água bruta é a seguinte:

Tabela 2 – Classificação da qualidade da água com relação à dureza total.

Dureza Total (mg/L de CaCO₃)	Classificação
<15	Muito branda
Entre 15 a 50	Branda
Entre 50 a 100	Moderadamente Branda
Entre 100 a 200	Dura
>200	Muito dura

Fonte : www.tratamentodeagua.com.br

Apesar das soluções utilizadas nas eletrólises serem teoricamente de mesmas concentrações de sais, as durezas totais mostraram resultados diferentes. Para normalizar os resultados das durezas totais, foi necessário calcular a dureza total relativa, como mostrado na Equação 15.

$$Dur_{relativa} = \left| 1 - \frac{Dur_{inicial}}{Dur_{final}} \right| \quad (15)$$

onde:

$Dur_{relativa}$ - dureza total relativa;

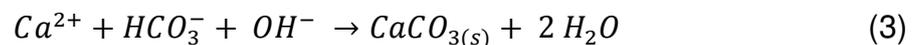
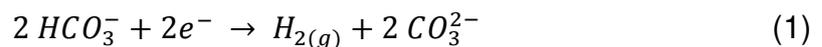
$Dur_{inicial}$ - dureza total inicial;

Dur_{final} - dureza total final.

O objetivo de se avaliar a dureza neste trabalho foi comparar com os resultados dos índices de incrustação das soluções utilizadas nas eletrólises com e sem o funcionamento dos transdutores. Para isto, amostras das soluções foram retiradas antes e após as eletrólises e fez-se as titulações complexométricas dessas amostras, que verifica as quantidades de íons cálcio e magnésio presentes na solução.

4.7 Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Como já foi mencionado neste trabalho, o processo de incrustação catódica é relativamente complexo e desencadeado por uma série de circunstâncias físico-químicas e mecanismos reacionais como mostram as reações apresentadas anteriormente no item 1.1 (Reações 1, 2 e 3):



O MEV foi realizado com o objetivo de confirmar e avaliar qualitativamente a formação da incrustação catódica. O equipamento utilizado para a realização do MEV foi um SHIMADZU, modelo SSX-550. Neste trabalho, estão apresentadas imagens ampliadas de 500, 1000 e 2000 vezes registradas a partir de uma amostra metálica retangular retirada (0,5x1,0 cm) de um dos eletrodos (cátodos). A amostra foi escolhida de maneira à apresentar duas regiões distintas, uma com e outra sem

incrustação. A região com incrustação corresponde à região em que o eletrodo está submerso à solução salina sintética (Figura 12, item 5,4).

4.8 Análise por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

O EDS, técnica analítica qualitativa para caracterização química, foi empregado com o objetivo de identificar os componentes químicos incrustados nos eletrodos. O equipamento utilizado para esta finalidade foi da marca SHIMADZU, modelo SSX-550. As duas imagens dos EDS's mostradas nesse trabalho correspondem a uma amostra retangular (0,5x1,0 cm) retirada de um dos cátodos que sofreu incrustação e, a outra, do resíduo retirado desta mesma amostra, constituído apenas pelos sais que formaram a camada incrustante.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo estão apresentados os resultados da determinação do ciclo ótimo de funcionamento dos transdutores ultrassônicos, os índices de incrustação e a dureza total da solução salina sintética no reator com e sem o funcionamento dos transdutores, a distribuição espacial do coeficiente médio de transferência de massa no reator, o MEV da amostra incrustada de um dos cátodos e o EDS da amostra incrustada de um dos cátodos e do resíduo incrustante dessa mesma amostra.

5.1 Determinação do Ciclo Ótimo de Funcionamento dos Transdutores

O ciclo ótimo de funcionamento dos transdutores foi determinado a partir dos resultados obtidos de $\overline{K_d^g}$ para eletrólises realizadas com a solução eletrolítica utilizando os eletrodos descritos no item 4.1.1 deste capítulo.

A média dos resultados de $\overline{K_d^g}$ das eletrólises sem nenhum funcionamento dos transdutores foi de $4,13 \times 10^{-6}$ m/s.

Na Tabela 3 estão apresentadas as médias dos resultados de $\overline{K_d^g}$ para as eletrólises realizadas nos ciclos de t_{on} de 15, 20, 30 e 45 min para um t_{off} constante de 15 min.

Tabela 3 – Valores de $\overline{K_d^g}$ para t_{on} de 15, 20, 30 e 45 min para um t_{off} constante de 15 min para todas as eletrólises.

t_{on} (min)	15	20	30	45
$\overline{K_d^g}$ (m/s)	$1,41 \times 10^{-5}$	$2,11 \times 10^{-5}$	$2,43 \times 10^{-5}$	$2,46 \times 10^{-5}$

Para se determinar o ciclo ótimo de funcionamento, analisaram-se os resultados que obtiveram maior coeficiente médio de transferência de massa combinado.

Como era de se esperar o menor valor de $\overline{K_d^g}$ foi referente às eletrólises executadas sem nenhum funcionamento dos transdutores ($4,13 \times 10^{-6}$ m/s). O ciclo de tempo que resultou em um maior $\overline{K_d^g}$ foi o de t_{on} de 45 min e t_{off} de 15 min, que foi de $2,46 \times 10^{-5}$ m/s (Tabela 3). Porém, levando-se em consideração que o tempo de

funcionamento dos transdutores está diretamente relacionado aos parâmetros dos custos operacionais, pois representa aumento no consumo de energia, o que não é desejável nos processos industriais, o melhor ciclo de funcionamento considerado foi o de t_{on} de 30 min e t_{off} de 15 min, que foi de $2,43 \times 10^{-5}$ m/s (Tabela 3), tendo em vista que a diferença entre os valores de $\overline{K_d^g}$ encontrados para os t_{on} de 30 e 45 min é pequena, podendo ser considerada desprezível.

Este resultado serviu para posteriormente fazer as determinações da dureza total e dos índices de incrustação da solução sintética da água do mar com o funcionamento dos transdutores.

O Gráfico 1 apresenta o comportamento do coeficiente médio de transferência de massa combinado em função do tempo de operação dos transdutores.

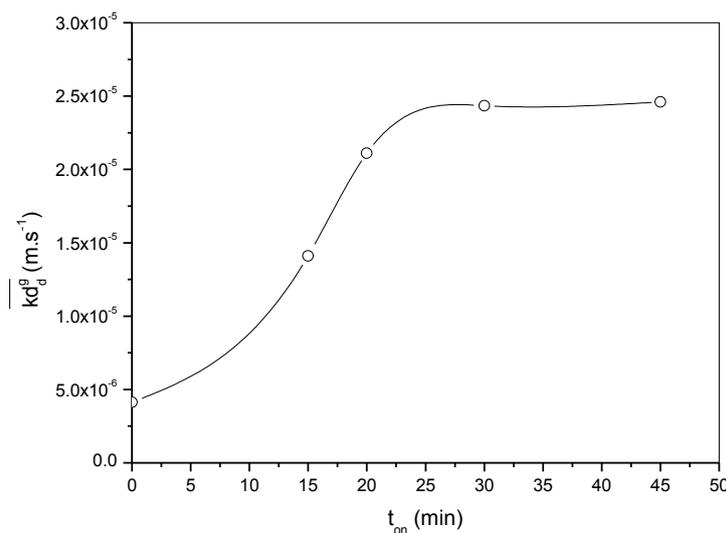


Gráfico 1 - Comportamento de $\overline{K_d^g}$ ($m \cdot s^{-1}$) em função do tempo t_{on} (min) de operação dos transdutores.

No Gráfico 1, observa-se que o $\overline{K_d^g}$ aumenta consideravelmente com o tempo de operação dos transdutores para valores de até 30 min, quando a partir de então, atinge um valor quase constante.

Se num período de 4 h de eletrólise os transdutores passam menos tempo funcionando (5 min ou 10 min), significa que eles ficam mais tempo parados durante toda a eletrólise, logo pode-se também observar que o coeficiente de transferência de massa diminui significativamente com o aumento do tempo de parada do transdutor. Como estabelece a Equação 16 (WALSH, 1993):

$$K_d = \frac{D}{\delta} \quad (16)$$

onde:

K_d - coeficiente de transferência de massa, m.s^{-1} ;

δ – espessura da camada limite de difusão, μm ;

D - ao coeficiente de difusão do ferricianeto, $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$,

o coeficiente de transferência de massa aumenta com a diminuição da camada limite de Nernst provocada pela ativação dos transdutores durante 30 minutos, no entanto, ele diminui com o tempo de parada dos transdutores, devido ao aumento da camada limite de difusão. Portanto, o coeficiente médio de transferência de massa combinado tem seu valor diminuído à medida que o tempo de parada dos transdutores aumenta.

5.2 Distribuição Espacial do Coeficiente Médio de Transferência de Massa

Nos Gráficos polares de número 2 a 5, é apresentada a variação do coeficiente médio de transferência de massa, em função da distância entre o topo dos transdutores (representado pelos círculos sombreados) e a base dos eletrodos, para diferentes posições angulares. Os pontos plotados nestes gráficos representam uma média aritmética de cinco valores deste coeficiente calculada a partir de cinco microeletrodos dispostos à esquerda e a média de mais cinco microeletrodos dispostos à direita, ambas em torno do microeletrodo central. Esta disposição está ilustrada na Figura 10.

Em geral, pode-se observar pela distribuição dos coeficientes médios de transferência de massa, que a energia mecânica propagada através da solução, proveniente da vibração dos transdutores, não foi uniformemente distribuída devida certa anisotropia em maior ou menor grau, dependendo da altura transdutor-eletrodos. Este efeito pode provocar a cavitação em zonas preferenciais da superfície dos eletrodos. As distribuições mais isotrópicas ocorreram com as alturas de 3 e 6 cm, possivelmente pelos microeletrodos se encontrarem mais próximos aos transdutores. Esta distribuição pode ser constatada pelos Gráficos 2 e 3. Pode-se

dizer que a distribuição menos favorável ocorreu para altura de 9 e 12 cm, representadas pelos Gráficos 4 e 5. Provavelmente isto ocorreu devido às correntes convectivas geradas pela propagação não uniforme da onda de energia mecânica ao reverberar em obstáculos, como eletrodos e suporte de acrílico. Além do mais, os transdutores não emitem exatamente a mesma intensidade de vibração mecânica, podendo provocar áreas de superposição ou dissipação de energia sonora na solução. Devido a sua maior proximidade com os eletrodos e menor dissipação de energia, a distância utilizada para todas as eletrólises foi a de 3 cm. No entanto uma otimização desta metodologia associada a uma modificação da configuração experimental, como diminuir a largura do suporte acrílico, aumentar o número e/ou diminuir o diâmetro dos microeletrodos de maneira a reduzir a cavitação em sua superfície, deve levar a informações mais detalhadas.

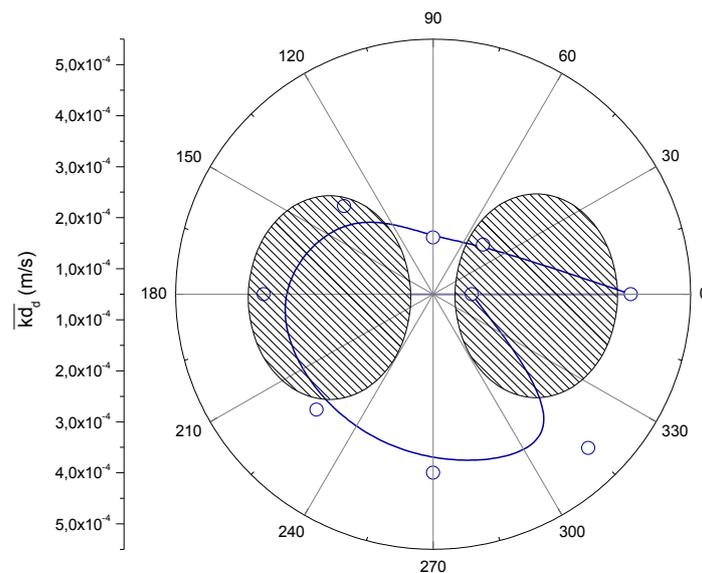


Gráfico 2 - Variação do coeficiente médio de transferência de massa com a posição angular para uma distância constante de 3 cm entre o topo dos dois transdutores e a base dos eletrodos. Temperatura de $26 \pm 1^\circ\text{C}$

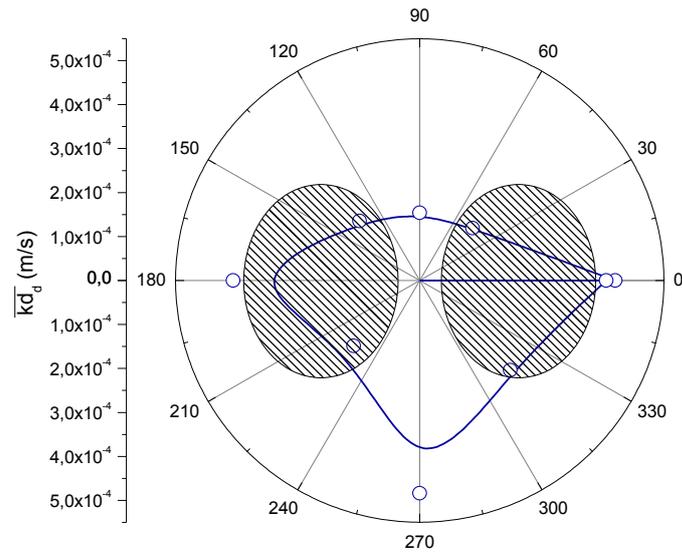


Gráfico 3 - Variação do coeficiente médio de transferência de massa com a posição angular para uma distância constante de 6 cm entre os dois transdutores e os eletrodos. Temperatura de $26 \pm 1^{\circ}\text{C}$.

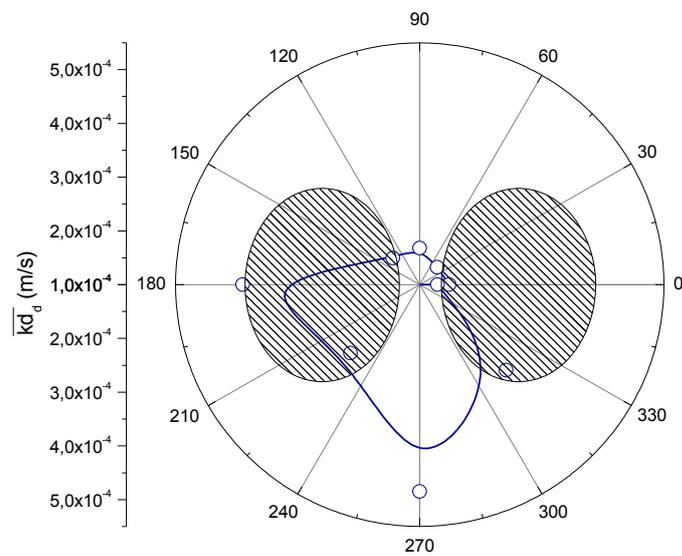


Gráfico 4 - Variação do coeficiente médio de transferência de massa com a posição angular para uma distância constante de 9 cm entre os dois transdutores e os eletrodos. Temperatura de $26 \pm 1^{\circ}\text{C}$.

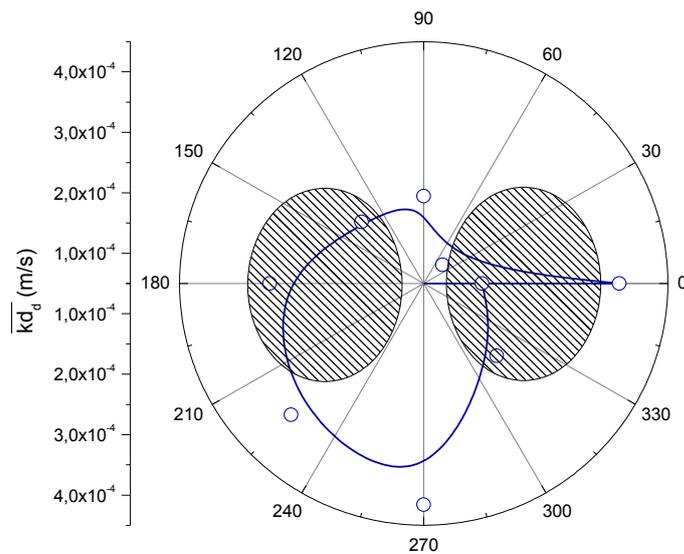


Gráfico 5 – Variação do coeficiente médio de transferência de massa com a posição angular para uma distância constante de 12 cm entre os dois transdutores e os eletrodos. Temperatura de $26 \pm 1^{\circ}\text{C}$.

5.3 Índice de Incrustação (*i*)

Para este estudo foram executados ensaios de voltametria cíclica para se determinar o potencial de incrustação catódica para realizar posteriormente ensaios de cronoamperometria que determina a corrente que flui através do eletrodo de trabalho em função do tempo para um potencial de incrustação constante aplicado.

5.3.1 Voltametria cíclica

O Gráfico 6 apresenta o resultado do potencial incrustante da solução salina sintética obtido por voltametria cíclica que é dada pela densidade de corrente em função do potencial aplicado.

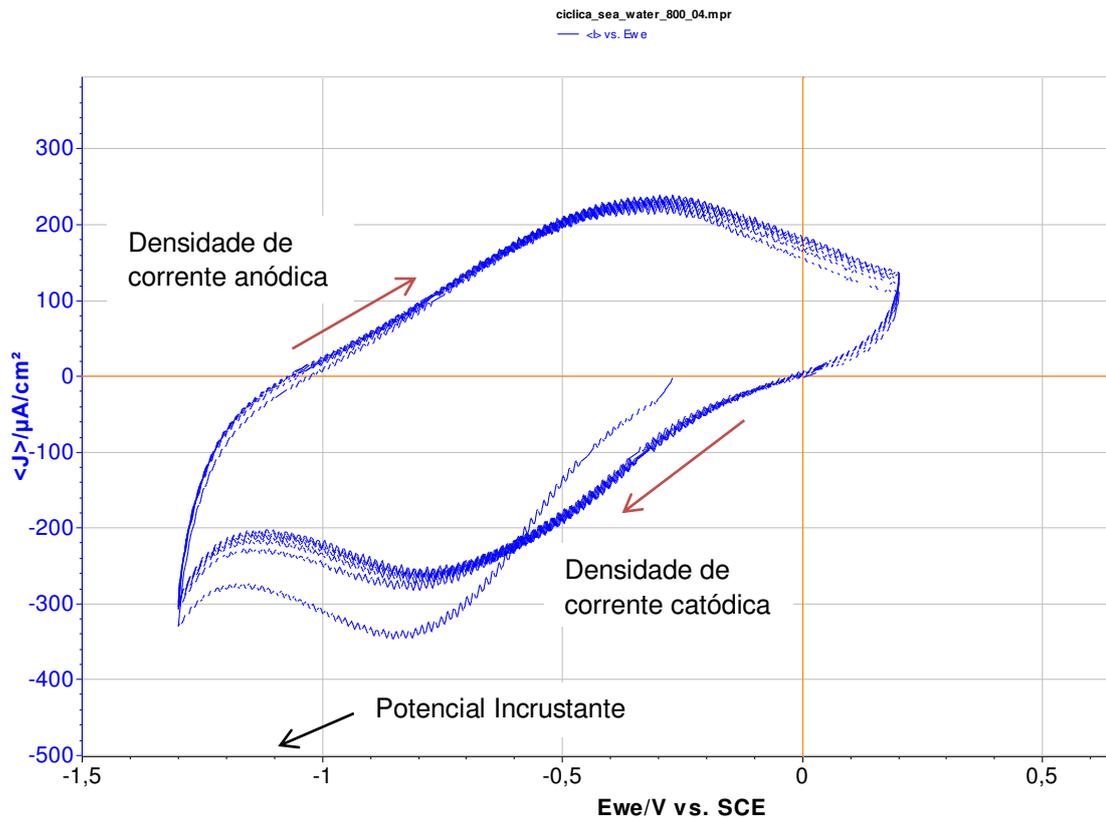


Gráfico 6 – Voltametria cíclica da solução salina sintética para obtenção do potencial incrustante

Como pode ser verificado no polarograma do Gráfico 6, a varredura inicia-se a partir do potencial de circuito aberto em direção ao potencial mais redutor ou catódico, a densidade de corrente catódica aumenta progressivamente até um potencial de aproximadamente -0,8 V devido às reações de redução da água (Equação 6), redução do oxigênio dissolvido (Equação 2) e redução do ácido carbônico (Equação 1) mostradas abaixo:



A maioria das reações libera o íon OH^- , a partir deste potencial a densidade de corrente é reduzida devido à formação de precipitados na superfície do eletrodo cuja principal reação (Equação 3) é a formação do carbonato de cálcio:



Outros compostos serão constituídos principalmente por carbonatos de magnésio (MgCO_3), sódio (Na_2CO_3) e estrôncio (SrCO_3), cujos mecanismos de formação são equivalentes ao carbonato de cálcio.

Com o aumento do potencial até o valor máximo de -1,3 V, são possíveis ainda gerar algumas das reações de redução listadas anteriormente, mas com uma densidade de corrente inferior, devido à formação do precipitado que resiste à transferência de cargas elétricas. A partir deste potencial, ocorre uma reversão progressiva em direção ao potencial mais anódico ou menos catódico (+0,2 V). O crescimento da densidade de corrente anódica corresponde à dissolução dos compostos formados na superfície do eletrodo, associado à corrente de oxidação da água (Equação 17):



Esta densidade de corrente que depende da quantidade de incrustantes formados alcança um valor máximo em torno de -0,25 V, a partir do qual começa a decair alcançando um valor mínimo próximo à +0,2 V quando ocorre uma nova reversão em direção ao potencial final de circuito aberto. No novo ciclo, pode-se constatar que o valor da máxima densidade de corrente catódica alcançada (aproximadamente $-250 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) é menor que o primeiro (aproximadamente $-330 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), isto indica que nem toda camada incrustante foi removida, no entanto, ela permanece agora praticamente constante para os demais ciclos. O potencial incrustante foi escolhido para o menor valor de densidade de corrente alcançado, situando-se em torno de -1,1 V.

5.3.2 Determinação do índice de incrustação

Sabe-se que o índice de incrustação (i) é inversamente proporcional ao tempo de incrustação. Logo, um alto valor no índice de incrustação significa que o tempo de incrustação foi pequeno, ou seja, a solução tem um alto potencial incrustante.

A seguir nas Tabelas 4 e 5 estão apresentados a média dos resultados do tempo de incrustação (t_E) inicial e final, o índice de incrustação (i) e o índice de incrustação relativo ($i_{relativo}$) das eletrólises realizadas com a solução salina sintética sem o funcionamento dos transdutores (Tabela 4) e com o funcionamento dos transdutores sob o ciclo ótimo de funcionamento (Tabela 5).

Tabela 4 – Índice de incrustação sem o funcionamento dos transdutores

	t_E (s)	t_E (min)	i	$i_{relativo}$
t_E (inicial)	0,25	0,0042	$238,09 \times 10^3$	0.236
t_E (final)	0,33	0,0055	$181,81 \times 10^3$	

Tabela 5 – Índice de incrustação com o funcionamento dos transdutores

	t_E (s)	t_E (min)	i	$i_{relativo}$
t_E (inicial)	0,36	0,0060	$166,66 \times 10^3$	0.117
t_E (final)	0,41	0,0068	$147,05 \times 10^3$	

Apesar das soluções utilizadas nas eletrólises serem teoricamente de mesmas concentrações de sais com e sem o funcionamento dos transdutores, os tempos iniciais de incrustação apresentaram resultados diferentes. Entretanto, esses resultados não foram de significativa relevância, visto que as ordens de grandezas são as mesmas. Por esse motivo, para normalizar os resultados dos índices de incrustação, foi calculado o índice de incrustação relativo, como mostrado na Equação 14 do item 4.5.

O tempo de incrustação final é maior tanto com o funcionamento quanto nas eletrólises sem o funcionamento dos transdutores de acordo com as Tabelas 4 e 5. Isto ocorre porque após a eletrólise, parte dos íons presentes na solução foi depositada nos eletrodos na forma de sais, conseqüentemente provocando uma diminuição da sua concentração na solução.

Pelo índice de incrustação relativo pode-se observar que as soluções com o funcionamento dos transdutores são mais incrustantes do que as soluções sem o

funcionamento dos mesmos, visto que seu índice relativo foi de 0,117 (Tabela 5), menor do que o índice sem o funcionamento dos transdutores que foi de 0,236 (Tabela 4). Significa dizer que a diferença entre os índices inicial e final com o funcionamento dos transdutores foi pequena, indicando que poucos sais incrustaram nos eletrodos de trabalho. Esse fenômeno ocorre porque quando os transdutores estão em funcionamento, as vibrações mecânicas emitidas impedem parcialmente que os sais presentes na solução incrustem nos eletrodos e, mesmo quando há incrustação, esses sais são parcialmente redissolvidos, aumentando assim o índice de incrustação da solução.

Pode-se concluir que ambas as soluções, tanto nas eletrólises com e sem o funcionamento dos transdutores, pela classificação especificada no item 4.5, são extremamente incrustantes visto que os índices de incrustação foram acima de 1000.

Uma forma de visualizar o tempo de incrustação é observando os resultados apresentados nos Gráficos 7, 8, 9 e 10 de intensidade de corrente versus tempo, ($I \times t$). O decréscimo da corrente é devido ao recobrimento progressivo do eletrodo pelos cristais de carbonato de cálcio.

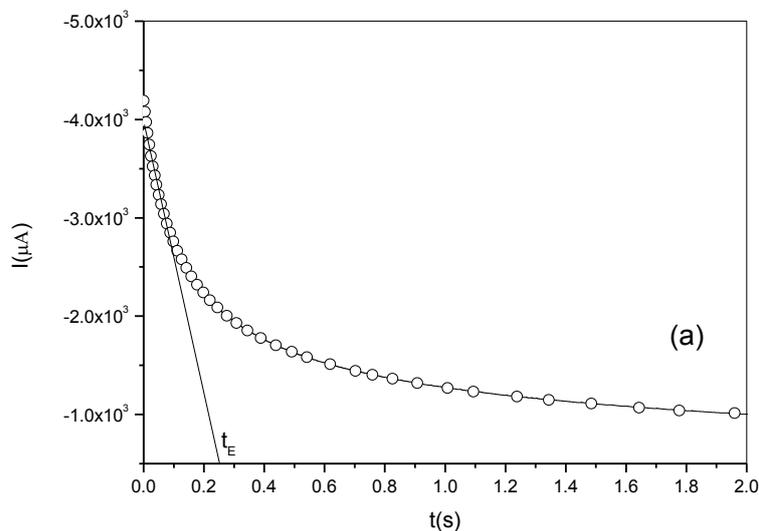


Gráfico 7 – Cronoamperometria antes da eletrólise (Tabela 4) sem a utilização dos transdutores.

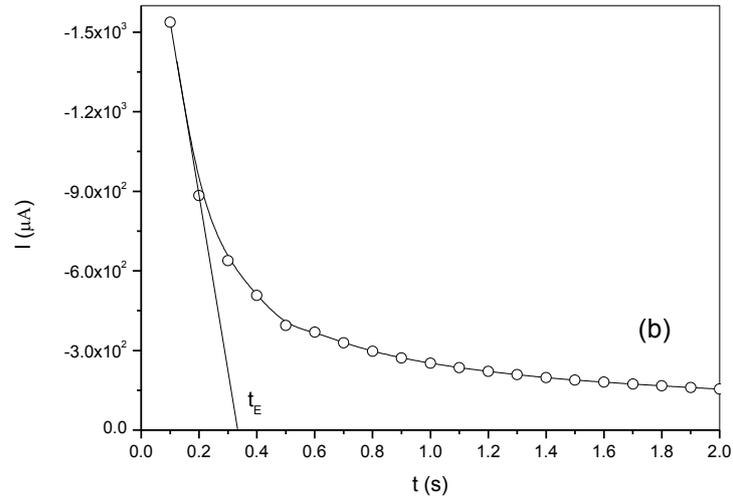


Gráfico 8 – Cronoamperometria depois da eletrólise (Tabela 4) sem a utilização dos transdutores.

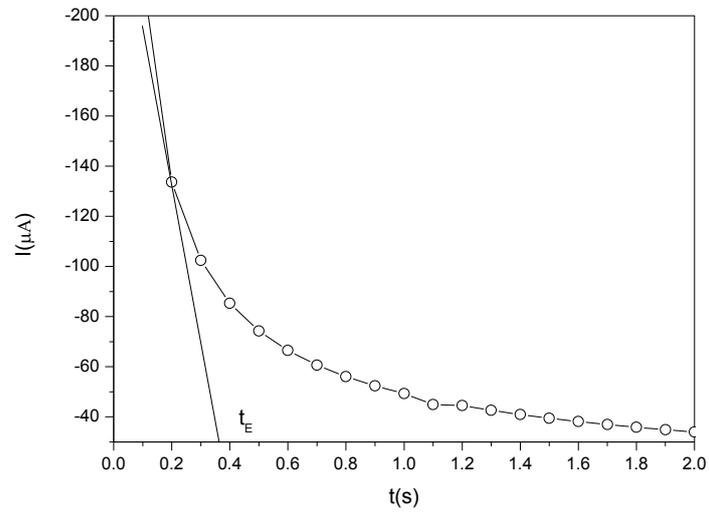


Gráfico 9 – Cronoamperometria antes da eletrólise (Tabela 5) com a utilização dos transdutores.

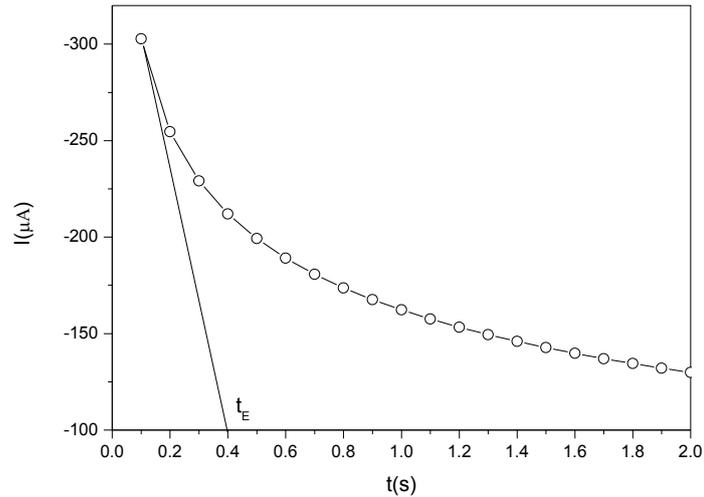


Gráfico 10 – Cronoamperometria depois da eletrólise (Tabela 5) com a utilização dos transdutores.

5.4 Dureza Total

Conforme mencionado anteriormente, o objetivo de se analisar a dureza da água antes e após as eletrólises com e sem o funcionamento dos transdutores, foi apenas para confirmar os resultados para os índices de incrustação nas mesmas condições. Nas Tabelas 6 e 7 abaixo esses valores são apresentados.

Tabela 6 – Dureza total sem o funcionamento dos transdutores

Dureza Total (mg/L de Ca CO ₃)	Eletrólise 1	Eletrólise 2	Eletrólise 3	Média	Dureza Total (relativa)
Dureza Total Inicial	342	366	366	358,0	0,061
Dureza Total Final	322	356	334	337,3	

Tabela 7 – Dureza total com o funcionamento dos transdutores

Dureza Total (mg/L de Ca CO ₃)	Eletrólise 1	Eletrólise 2	Eletrólise 3	Média	Dureza total (relativa)
Dureza Total Inicial	342	332	340	338,0	0,014
Dureza Total Final	336	326	338	333,3	

Assim como na determinação do índice de incrustação, foi necessário calcular a dureza total relativa (Equação 15 do item 4.6), visto que se trata de soluções de mesmas composições, mas que apresentaram durezas totais iniciais diferentes (médias de 358,0 mg/L e 338,0 mg/L sem e com a utilização dos transdutores, respectivamente, Tabelas 6 e 7).

De acordo com as Tabelas 6 e 7, as durezas totais relativas foram de 0,061 e 0,014 para as eletrólises sem e com a utilização dos transdutores, respectivamente. Como a dureza total relativa foi menor nas eletrólises com o funcionamento dos transdutores, ou seja, a diferença entre as durezas inicial e final foi pequena, indicando que os sais permaneceram quase que em sua totalidade na solução após as eletrólises, análoga à discussão dos resultados para o índice de incrustação, pode-se afirmar que esse fenômeno foi devido à vibração mecânica dos transdutores que impediu parcialmente a incrustação dos sais nos eletrodos e/ou a redissolução dos cristais.

De acordo com a classificação de Dureza Total, dada no item 4.6, pode-se concluir que as soluções antes e após as eletrólises com e sem o funcionamento dos transdutores são “muito duras” visto que as concentrações de carbonato de cálcio foram acima de 200 mg/L.

5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 12 (a, b, c) apresenta a fotografia dos eletrodos com sais incrustados. Percebe-se nos cátodos (eletrodos perfurados de aço 316) a incrustação de sais. Nota-se que os cátodos possuem duas regiões distintas, uma com e outra sem incrustação. A região sem incrustação é a região que fica acima da superfície da solução salina sintética.

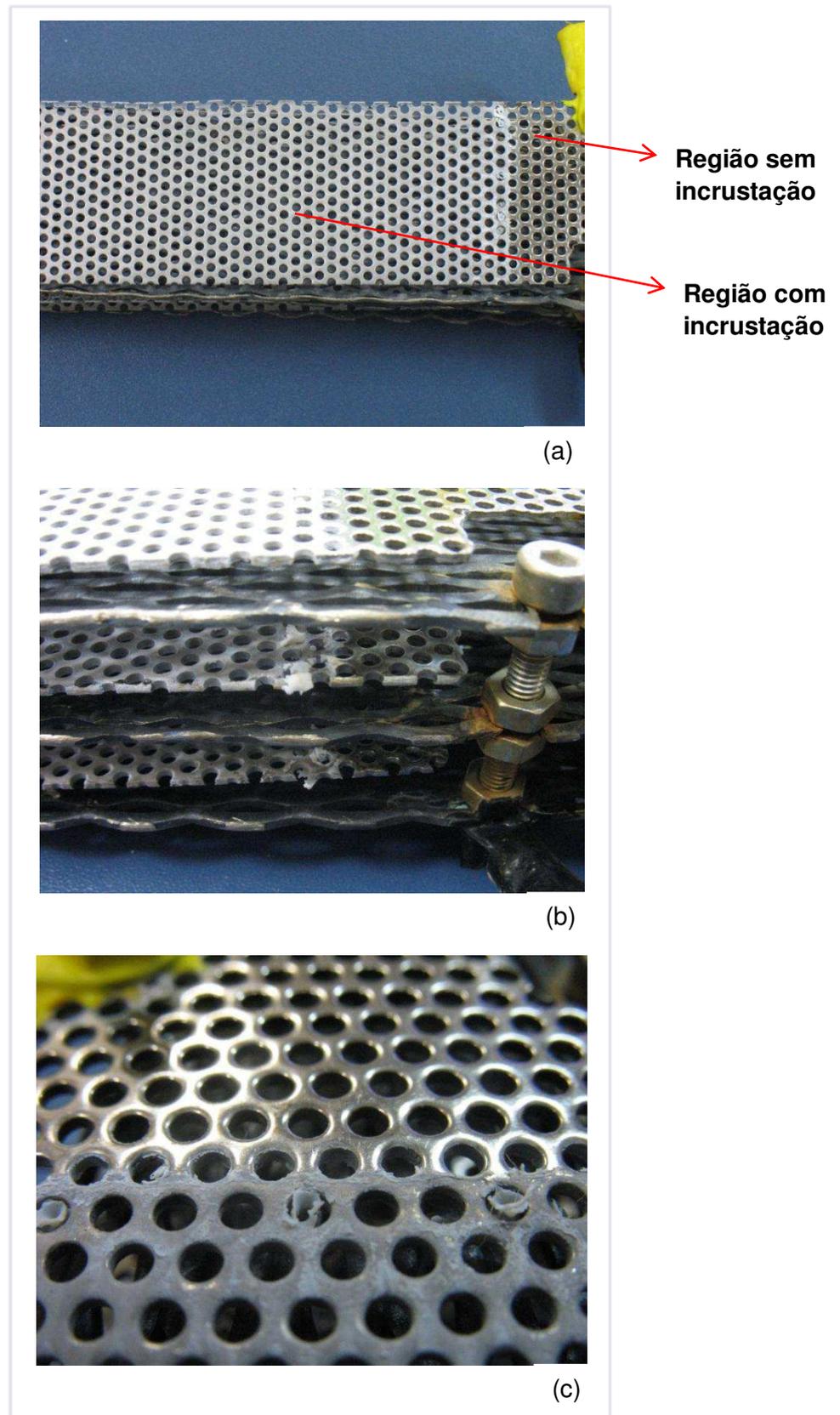


Figura 12 – Fotografia dos eletrodos (a, b e c) com camada de incrustação de sais utilizados nas eletrólises com a solução salina sintética.

A seguir, as imagens feitas por MEV ampliadas 500 (Figura 13a), 1000 (Figura 13b) e 2000 (Figura 13c) vezes de uma amostra de um dos eletrodos utilizados nas eletrólises realizadas com a solução salina sintética para a obtenção dos índices de incrustação. As imagens foram realizadas tomando-se o cuidado de deixar a região com pouca incrustação e a com muita incrustação de sais.

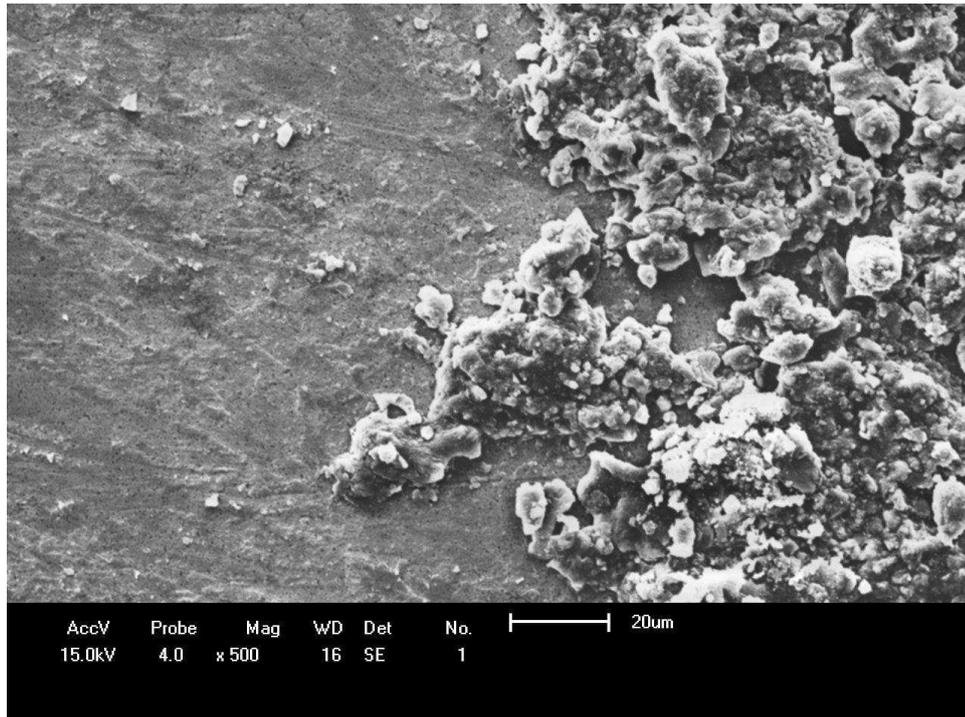


Figura 13a – MEV de uma amostra de um dos eletrodos catódicos utilizados nas eletrólises, mostrando a formação de precipitados formados principalmente por carbonatos de cálcio, magnésio e seu hidróxido (ampliação de 500 vezes).

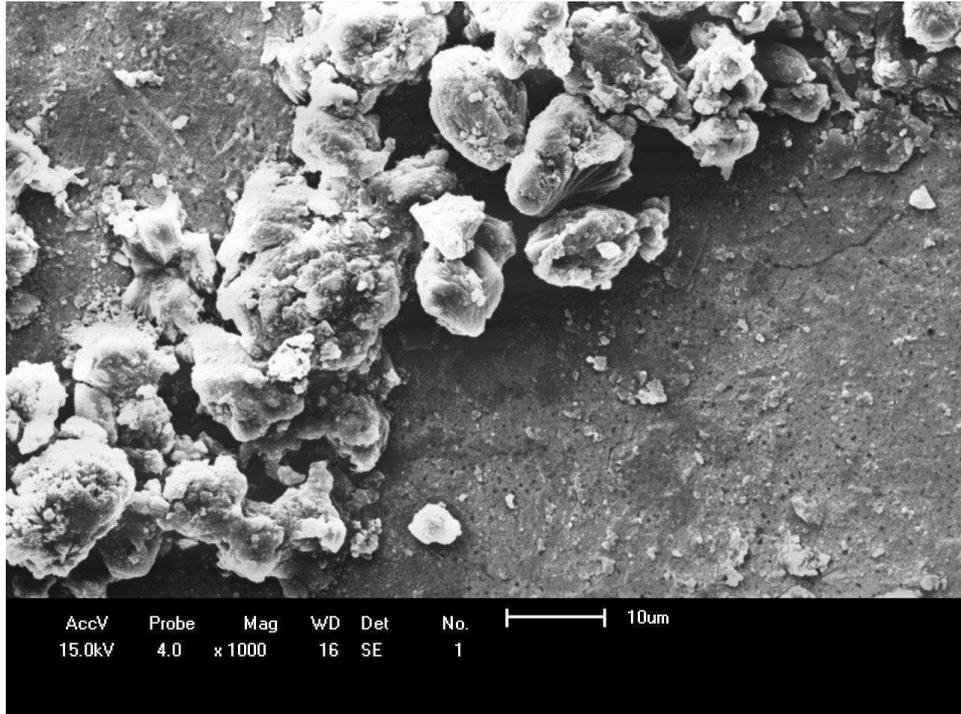


Figura 13b – MEV de uma amostra de um dos eletrodos catódicos utilizados nas eletrólises, mostrando a formação de precipitados formados principalmente por carbonatos de cálcio, magnésio e seu hidróxido (ampliação de 1000 vezes).

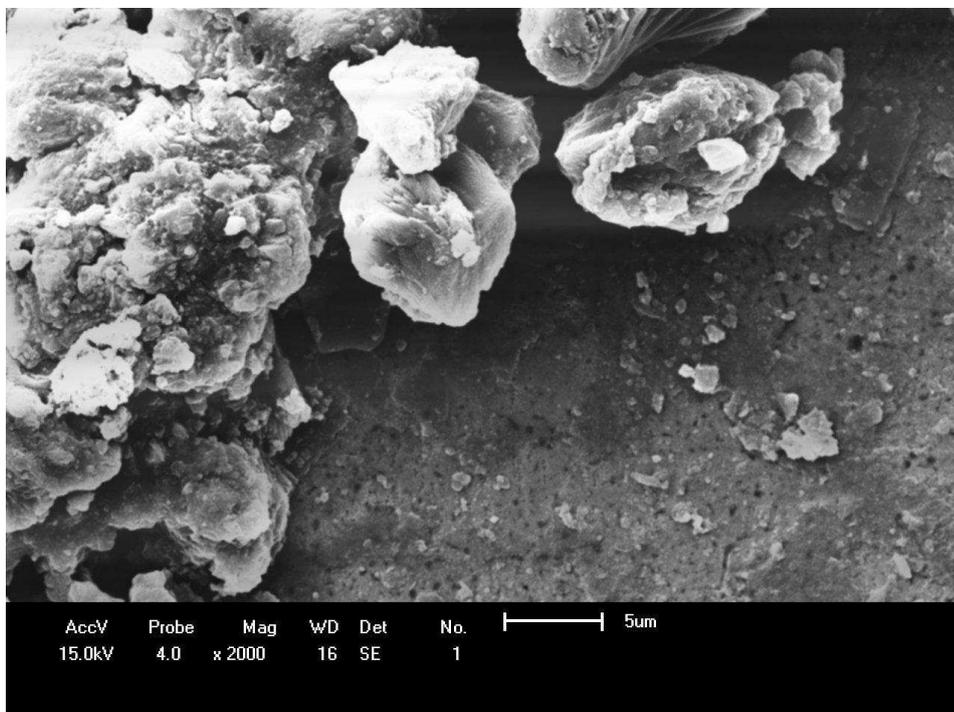


Figura 13c – MEV de uma amostra de um dos eletrodos catódicos utilizados nas eletrólises, mostrando a formação de precipitados formados principalmente por carbonatos de cálcio, magnésio e seu hidróxido (ampliação de 2000 vezes).

5.6 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Os Gráficos 11 e 12 apresentam os resultados obtidos pela técnica de EDS. O Gráfico 11 representa o EDS realizado de uma amostra retangular (0,5x1,0 cm) retirada de um dos cátodos que sofreu incrustação. Os picos de níquel e de carbono representam a presença destes elementos no cátodo de aço inox 316. A presença dos elementos alumínio e silício é provavelmente contaminação de impurezas na amostra analisada. Há presença de oxigênio dissolvido e o restante dos elementos é oriundo da solução salina sintética. A Tabela 8 apresenta os elementos químicos encontrados na amostra com suas respectivas concentrações em porcentagens. Nota-se significativa presença de cálcio e magnésio.

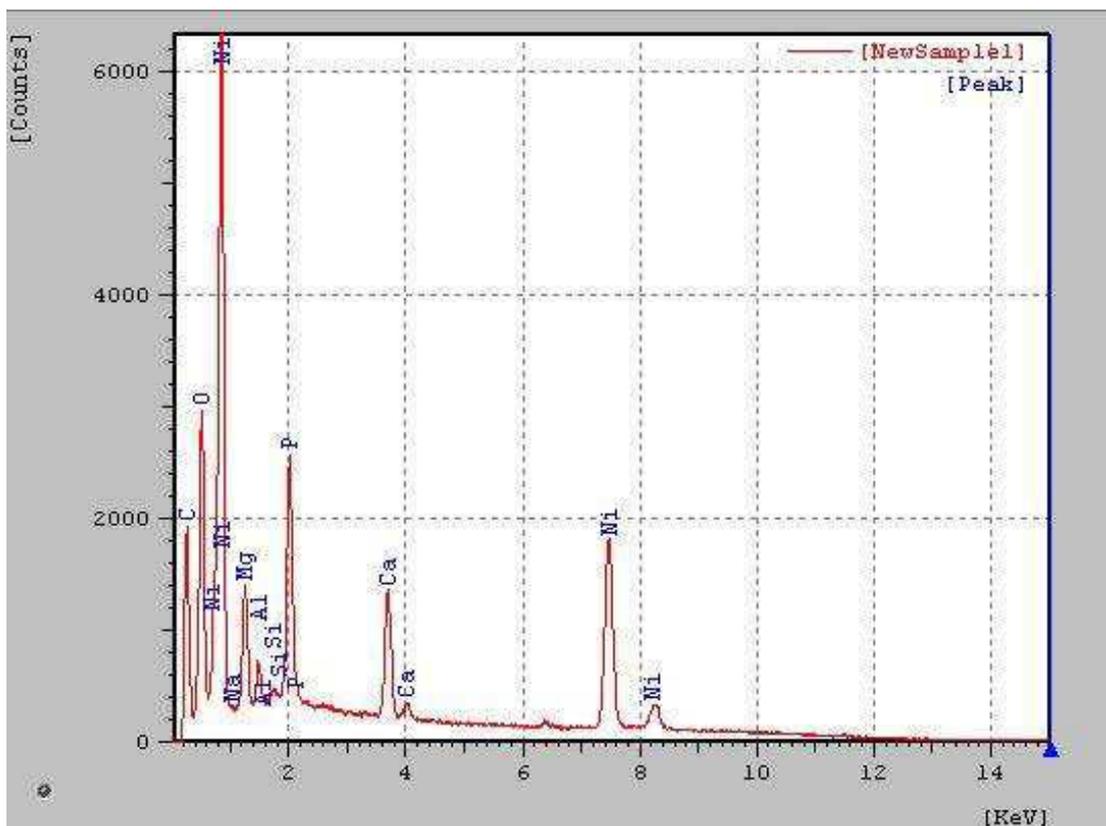


Gráfico 11 – EDS da amostra retangular com incrustação de um dos cátodos incrustados.

Tabela 8 – Composição química da amostra retangular com incrustação de um dos cátodos (análise de EDS).

Elemento Químico	Concentração (%)
C	33.599
O	37.321
Na	0.534
Ni	3.363
Al	1.015
Si	0.351
P	16.081
Ca	2.596
Mg	5.140

O Gráfico 12 apresenta o EDS realizado de um resíduo de incrustação retirado de um dos cátodos incrustados. Há presença de oxigênio dissolvido, de carbono originado do dióxido de carbono dissolvido na solução, de silício, que se deve provavelmente à presença de impurezas e o restante dos elementos presentes na incrustação, oriundos da solução salina sintética. A Tabela 9 apresenta os elementos químicos encontrados na amostra com suas respectivas concentrações em porcentagens. Nota-se significativa presença de magnésio.

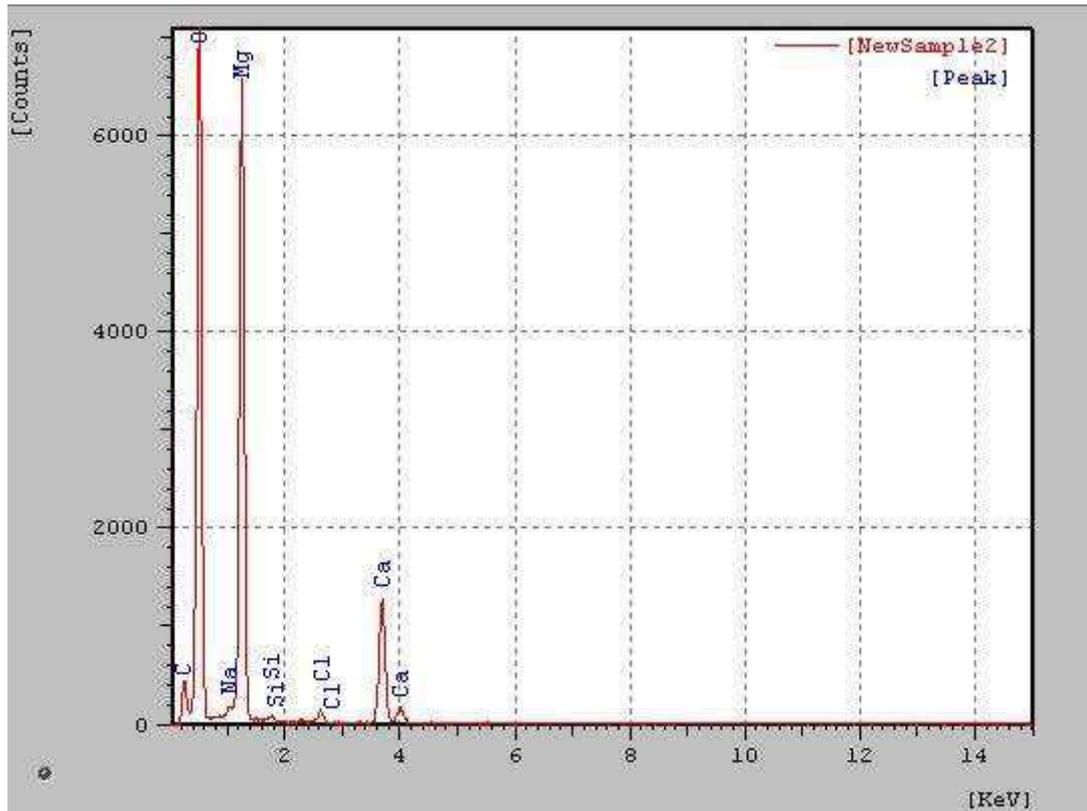


Gráfico 12 - EDS da amostra de incrustação retirada de um dos cátodos incrustados.

Tabela 9 – Composição química da amostra retirada de um dos cátodos incrustados (análise de EDS).

Elemento Químico	Concentração (%)
C	6.969
O	74.080
Na	0.569
Mg	14.765
Si	0.145
Cl	0.302
Ca	3.170

6 CONCLUSÃO

A análise e discussão apresentada no capítulo anterior permite concluir que:

- O melhor ciclo de funcionamento dos transdutores considerado foi o de t_{on} de 30 min e t_{off} de 15 min, para um $\overline{K_d^g}$ equivalente de $2,43 \times 10^{-5}$ m/s (Tabela 3).
- O potencial incrustante foi escolhido para o menor valor de densidade de corrente alcançado, situando-se em torno de -1,1V.
- Pelo índice de incrustação relativo, pode-se concluir que as soluções com o funcionamento dos transdutores são mais incrustantes que as soluções sem o funcionamento dos mesmos, visto que seu índice relativo foi de 0,117 (Tabela 5), enquanto que o índice sem o funcionamento foi de 0,236 (Tabela 4).
- A dureza total relativa foi menor nas eletrólises com o funcionamento dos transdutores que sem o funcionamento dos mesmos, que foram de 0,014 e 0,061, respectivamente.
- A distribuição espacial do coeficiente médio de transferência de massa mostrou que a energia mecânica propagada através da solução, a partir dos transdutores, não apresentou uma distribuição uniforme.
- De acordo com MEV houve incrustação nas eletrólises com as soluções de composição semelhante à água do mar.
- De acordo com os EDS, foram encontrados os elementos químicos da solução salina sintética nas amostras de incrustação, sobretudo o cálcio e o magnésio.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Fazer o estudo de incrustação utilizando transdutores de menores dimensões para facilitar na montagem no reator;
- Utilizar transdutores com outro tipo de material, que não apresente corrosão por pit ou que apresente pouca;
- Avaliar a eficiência dos transdutores em uma célula para eletroflotação para separação de óleo da água de produção.

REFERÊNCIAS

ALBUQUERQUE, I. L. T. **Influência da Geometria Catódica na Transferência de Massa e Potencial Catódico durante a eletrólise da Água em meio alcalino**, MsC UFCG – UAEQ, Campina Grande - PB, 2006.

ASTM D1141 – 98. **Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water**, 2008.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods: Fundamentals and applications**, Willey, Chichester, 1980.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**, 2nd ed., Wiley: New York, 2001.

BIRKIN, P. R.; OFFIN D. G.; LEIGHTON T. G. **Electrochemical measurements of the effects of inertial acoustic cavitation by means of a novel dual microelectrode**, *Electrochemistry communications*, 2004, 6, p. 1174-1179.

BOINET, M.; MARLOT D.; LENAIN J.C.; MAXIMOVITCH S.; DALARD F.; NOGUEIRA R.P. **First results from coupled acoust-ultrasonics and electrochemical noise techniques applied to gas evolving electrodes**, *Electrochemistry communications*, 2007. 9, p. 2174-2178.

BRASILEIRO, I. M. N. **Tecnologia eletroquímica aplicada na degradação de poluentes da indústria de petróleo**, UFCG/Pós-Graduação em Engenharia Química, Tese de Doutorado, Campina Grande-PB, 2006.

COMPTON R.G.; EKLUND J.C.; MARKEN F.; WALLER D.N. **Electrode processes at surface of sonotrodes**, *Electrochimica Acta*, 1996. 41, 2, p. 315-320.

COMPTON R.G.; EKLUND J.C.; MARKEN F.; REBBITT T.O.; AKKERMANS R.P.; WALLER D.N. **Dual activation: coupling ultrasound to electrochemistry-an overview**, *Electrochimica Acta*, 1997. 42,9, p. 2919-2927.

COEURET, F. **Introducción a la ingeniería electroquímica**, Editorial Reverté, S.A., Espanha, 1992.

DING F.; ZHANG C.; XINGUO HU. **Effects of ultrasound on lithium metal rechargeable battery characteristics at high charging rate**, *Electrochemistry communications*, 2005. 7, p. 552-556.

DURANT A.; FRANÇOIS H.; REISSE J.; KIRSCH-DEMESMAEKER A. **Sonoelectrochemistry: The effects of ultrasound on organic electrochemical reduction**, *Electrochimica Acta*, 1996. 41, 2, p. 277-284.

EKLUND J.C.; MARKEN F.; WALLER D.N.; COMPTON R.G. **Voltammetry in the presence of ultrasound: a novel sono-electrode geometry**, *Electrochimica Acta*, 1996. 41, 9, p. 1541-1547.

ELSNER, C.; **Transfert de matière et distribution du potentiel et du courant sur des électrodes de métal déployé, en présence de bulles électro-engendrées**, Tese de Doutorado, Cap. IV, Universidade de Rennes I, França, 1984.

FUSHIMI K.; AZUMI K.; SEO M. **Performance of a microelectrode vibrating above an insulator surface**, *Electrochemistry communications*, 2004. 6, p. 959-963.

GHIZELLAOUI, S.; LÉDION J.; GHIZELLAOUI S.; CHIBANI, A. **Etude de l'inhibition du pouvoir des eaux du Hamma par précipitation contrôlée rapide et par un essai d'entrartage accéléré**, *Desalination* 2004. 166, p. 315 – 327.

GONZALEZ-GARCIA J.; SAEZ V.; INIESTA J.; MONTIEL V.; ALDAZ A. **Electrodeposition of PbO₂ on glassy carbon electrodes: influence of ultrasound power**, *Electrochemistry communications*, 2002. 4, p. 370-373.

HUI, F.; LÉDIO, J. **Evaluation methods for the scaling power of water**. *Journal European of water quality*, 2002. T.33, Fac. 1.

JIAN-JUN SHI; JUN-JIE ZHU. **Sonoelectrochemical fabrication of Pd-graphene nanocomposite and its application in the determination of chlorophenols**, *Electrochimica Acta*, 2011. 56, p. 6008-6013.

KLIMA J.; BERNARD C.; DEGRAND C. **Sonoelectrochemistry: transient cavitation in acetonitrile in the neighbourhood of polarized electrode**, *Electroanalytical chemistry*, 1995. 399, p. 147-155.

KRAFT. A.; BLASCHKE M.; KREYSIG D. **Electrochemical water disinfection Part III: Hypochlorite production from potable water with ultrasound assisted cathode cleaning**, *Journal of Applied Electrochemistry*, 2002, 32, p. 597-601.

LEITE, J. C. A. **Estudo de um reator para eletroflotação de águas residuais da indústria do petróleo visando sua reutilização**, UFCG/Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Tese de Doutorado, Campina Grande-PB, 2009.

LISINENKOVA M.; BADE K.; HAHN L.; SCHULZ J. **Development of a sonovoltammetric cell for mass transport investigations in the LIGA-process under megasonic agitation**, *Electrochimica Acta*, 2007. 53, p. 312-318.

LORIMER J.; POLLET B.; PHULL S.S.; MANSON T.J.; WALTON D.J.; GEISLER. **The effect of ultrasonic frequency and intensity upon limiting currents at rotating disc and stationary electrodes**, *Electrochimica Acta*, 1996. 41, 17, p. 2737-2741.

LORIMER J. P.; POLLET B.; PHULL S. S.; MASON T. J.; WALTON D. J. **The effect upon limiting currents and potentials of coupling a rotating disc and cylindrical electrode with ultrasound**, *Electrochimica Acta*, 1998. 43, 5-6, p. 449-455.

MARKEN F.; COMPTON R.G. **Sonoelectrochemically modified electrodes: ultrasound assisted electrode cleaning, conditioning, and product trapping in 1-octanol/water emulsion systems**, *Electrochimica Acta*, 1998. 43, 14-15, p. 2157-2165.

MARTINES M. A. U.; DAVOLOS M. R.; JÚNIOR M. J. **O efeito do ultra-som em reações químicas**, *Química Nova*, 2000. 23,2, p. 251-256.

MORAIS N.L.P.A.; BRETT C.M.A. **Influence of power ultrasound on the corrosion of aluminium and high speed steel**, *Journal of Applied Electrochemistry*, 2002. 32, 653-660.

PHAM T. D.; SHRESTHA R. A.; VIRKUTYTE J.; SILLANPÄÄ M. **Combined ultrasonication and electrokinetic remediation for persistent organic removal from contaminated kaolin**; *Electrochimica Acta*, 2009. 54, p.1403-1017.

QUALIDADE DE ÁGUA, disponível em:

<http://www.tratamentodeagua.com.br/r10/Biblioteca_Lista.aspx?cat=4>, acesso em 11 de outubro de 2011.

QUEIROZ, M. S.; ABREU E. S. V.; NETO O. A. A. **Processo Eletrolítico Aplicado ao Tratamento de Efluentes Salinos**, *Rio Oil & Gas*, Rio de Janeiro, Brazil, 5-8 October, 1998.

RAMACHANDRAN R.; SARASWATHIZ R. **Sonoelectrochemical Studies on Mass Transport in Some Standard Redox Systems**; *Russian Journal of Electrochemistry*, 2011. 47, 1, p. 18-29.

RAO P. V.; VENKATESWALU P. **Effect of vibrating disc electrode on ionic mass transfer in an electrolytic cell**, *International Communication in Heat and Mass transfer*, 2010. 37, p. 1261-1265.

SÁEZ V.; GONZALEZ-GARCIA J.; INIESTA J.; FRÍAS-FERRER, A.; ALDAZ A. **Electrodeposition of PbO₂ on glassy carbon electrodes: influence of ultrasound frequency**, Electrochemistry communications, 2004, 6, p. 757-761.

SÁNCHEZ-CARRETERO A.; RODRIGO M.A.; CAÑIZARES P.; SÁEZ C. **Electrochemical synthesis of ferrate in presence of ultrasound using boron doped diamond anodes**, Electrochemistry communications, 2010. 12, p. 644-646.

SUN D.; JIANG Y.; TANG Y.; XIANG Q.; ZHONG C.; LIAO J.; LI J. **Pitting corrosion behavior of stainless steel in ultrasonic cell**, Electrochimica Acta, 2009. 54, p. 1558-1563.

VILAR, E.O. **Transfer de matière entre un fritté métallique et un liquide-application aux électrodes poreuses percolées**, ENSCR, Rennes-France, tèse de doutorado 1996.

WALSH F. **A first course in Electrochemical Engineering**, ECC, 1^a Ed., Romsey. England. 1993.

WALTON D.J.; BURKE L.D.; M.M. MURPHY. **Sonoelectrochemistry: chlorine, hydrogen and oxygen evolution at platinized Platinum**, Electrochimica Acta, 1996. 41, 17, p. 2747-2751.

WALTON D.J.; PHULL S.S.; GEISLER U.; CHYLA A.; DURHAM A.; RYLEY S.; MASON T.J.; LORIMER J.P. **Sonoelectrochemistry - cyclohexanoate electrooxidation at 38 kHz and 850 kHz insonation frequencies compared**, Electrochemistry communications, 2000. 2, p. 431-435.

ZIN V.; POLLET B. G.; DABALÀ M. **Sonoelectrochemical (20 kHz) production of platinum nanoparticles from aqueous solutions**, Electrochimica Acta, 2009. 54, p. 7201-7206.