



Elementos de:

*Termodinâmica, Cinética e
Fenômenos de Transporte
em meios dispersos.*

José Carlos Subulin

Elementos de
Termodinâmica,
Cinética e
Fenômenos de Transporte
em Meios Dispersos.

1.^a edição

José Carlos Gubulin

Capa

Carolina Gubulin de Oliveira (11 anos)

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Câmara Brasileira do Livro, SP, Brasil)**

Gubulin, José Carlos.

G921e Elementos de Termodinâmica, Cinética e
Fenômenos de Transporte em Meios Dispersos. / José Carlos Gubulin.
-- 1. ed.-- São Carlos, SP:
Ed do autor, 2020.
368p.: il., 24cm.

ISBN 978-65-00-16104-5

1. adsorção - troca iônica. 2. Eletroquímica. 3. Processos de Separação
(tecnologia).
I. José Carlos Gubulin. II. Título.

CDU: 66,0

660.2843 83-16904

Índices para catálogo sistemático

1. Engenharia Química - 660

Sobre o autor

José Carlos Gubulin possui graduação em Licenciatura Plena em Física pela Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho/campus de Rio Claro - SP (1974), mestrado em Engenharia Química pela COPPE - Universidade Federal do Rio de Janeiro (1977) e doutorado em Engenharia Química (Génie Chimique) pelo Institut National Polytechnique de Toulouse-França (1980) Foi professor titular da Universidade Federal de São Carlos até sua aposentadoria em 2009, tendo atuado como Professor Voluntário junto ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos até (2016) quando cessou, formalmente, de pertencer à instituição para se dedicar a projetos pessoais. É um dos pioneiros da adsorção e eletrodeposição (Engenharia eletroquímica) como áreas ativas de pesquisa no Brasil. Tem experiência na área de Engenharia Química, com ênfase em Operações Industriais e Equipamentos para Engenharia Química.

Dedicado a

Nilva

Tiago e Thaís

Carolina, Enzo e Benjamim

Deem a cada um o que lhe é devido: se imposto, imposto; se tributo, tributo; se *respeito*, *respeito*; se **honra**, **honra**.
(Romanos 13: 7)

Aos meus mestres

José Teixeira Freire

Satoshi Tobinaga

e em memória de

Giulio Massarani

– PRÓLOGO –

Na década de 70 a *mecânica racional do contínuo* foi adotada pelo grupo de sistemas particulados do PEQ/COPPE-UFRJ pelos professores Afonso Silva Telles e Giulio Massarani. A forma brilhante com a qual desenvolveram teoria e experimentação criou uma linguagem unificadora em Sistemas Particulados e marcou toda uma geração de futuros pesquisadores. Se a estes dois nomes com toda justiça acrescentarmos o dos professores José Teixeira Freire e Satoshi Tobinaga podemos com certeza afirmar que todo o Sistema Particulado do Brasil e deles descendente. Uma visita aos anais dos ENEMP da primeira á mais recente edição, facilmente, confirma. Pouca literatura específica havia na época. Em 1982, por ocasião do X ENEMP, editamos, Freire e eu, um volume intitulado “Tópicos Especiais em Sistemas Particulados”, reunindo a contribuição de vários pesquisadores em nível nacional. Era, na época, uma modesta comemoração aos dez anos de tradição dos encontros sobre escoamento em meios porosos, ENEMP, e uma tentativa de unificação de linguagem dos diversos ramos em desenvolvimento: escoamento em meios porosos, fluidização, transporte hidráulico e pneumático, sedimentação, transferência de calor,.... Reconhecendo a evolução de estudos fundamentais e aplicados, principalmente no domínio da Engenharia Química, pareceu-nos oportuno dar continuidade a este trabalho e o tornamos periódico a cada quatro anos. Neste sentido, o material encontrado neste livro é uma síntese daquilo que de certa forma já apresentamos nos Tópicos Especiais. Para a edição de 1998 estava preparando um tópico em *Termodinâmica em Sistemas Particulados* que aqui, neste livro, é o Capítulo 1, mas preferi completar o ciclo de transferência de massa que havia iniciado em 1986. Só discuti este tema com a nossa comunidade em 2002, por ocasião do IV EBA quarta edição do encontro brasileiro de adsorção, quando, como conferencista, apresentei o tema: “alguns aspectos da adsorção multicomponente” já com alguns dados que justificavam a proposição. Neste sentido o material aqui mostrado não é inédito e representa apenas uma tentativa de recuperar parte do referido material, posto que ainda é atual, como o leitor constatará.

– PREFÁCIO –

Sistemas envolvendo uma fase contínua e uma ou mais fases dispersas, finamente divididas, denominado usualmente de *Sistemas Particulados*, são muito abundantes em processos industriais. Em grande parte destes processos a fase dispersa é composta de partículas sólidas ou de bolhas de pequenas dimensões. A fase contínua é, quase sempre, um líquido. Em certos casos a fase contínua é um gás e a fase dispersa constitui-se de partículas de pequenas dimensões. Sistemas assim apresentam grande grau de dificuldade para serem, convenientemente, analisados. A prática mais corrente consiste na *dinâmica de partículas* ou análise dimensional. Apesar da complexidade, sistemas contendo múltiplas fases e múltiplas espécies químicas, são particularmente adequados a um tratamento macroscópico utilizando-se de *Teorias de Misturas*. Estas teorias não só produzem as equações fundamentais como, também, fornecem as bases para a elaboração das equações constitutivas que dão corpo à formulação. A abrangência e o potencial de utilização destas teorias podem ser apreciados nos trabalhos de Silva Telles (1974) ou Atkin e Craine (1976), entre outros. É importante ressaltar, no entanto que, em função da própria concepção da qual é oriunda, qual seja, a observação de um sistema macroscopicamente heterogêneo, comportando-se como um meio contínuo, a teoria, tal como se apresenta, torna a experimentação muito laboriosa, quase sempre pouco cômoda e, em muitos casos, impossibilitada de atender completamente o conceito teórico. A estas possíveis limitações se contrapõem, no entanto, um amplo espectro de aplicações a várias áreas como Engenharia Bioquímica (Gubulin, 1986), Engenharia Química (Gubulin, 1990), Engenharia Eletroquímica (Gubulin, 1998), entre outras.

Atkin, R.J. e Craine, R.E. (1976) Continuum theories of mixtures: basic theory and historical development". Q. Jl., Mech. Appl. Math., v.19, p. 209 - 244

Silva Telles, A. (1974) Fenômenos de dispersão em meios porosos. Anais do II ENEMP, v. 1, p. 1 - 34.

Gubulin, J.C. (1986) Transferência de massa em sistemas particulados: aplicações à produção de etanol em reatores de leito fixo contendo células imobilizadas; Cap. 4, p. 193 - 228. In: Tópicos especiais em sistemas particulados. Gráfica da UFSCar, 392p., Freire, J.T. e Gubulin J.C.(Editores).

Gubulin, J.C. (1990) Transferência de massa em sistemas particulados: aspectos gerais do fenômeno de adsorção, Cap. 5, p. 203 - 291. In: Tópicos especiais em sistemas particulados. Gráfica da UFSCar, 382p., Freire, J.T. e Gubulin, J.C. (Editores).

Gubulin, J.C. (1998) Transferência de massa em sistemas particulados: aplicações a sistemas eletroquímicos, Cap. 9, p. 319 - 366. In: Tópicos especiais em sistemas particulados. Gráfica da UFSCar, 370p., Freire, J.T. e Silveira, A.M. (Editores).

Cinética de Transferência de Massa é um conceito que surge naturalmente no estudo dos Fenômenos de Transporte e separa-los por capítulo como fizemos aqui apresentou uma dificuldade em estabelecer quem seria o capítulo 2 e 3. Por outro lado, pouca ênfase foi dada à fluidodinâmica e ao transporte de calor. Isto reflete a estrutura interna de nosso grupo de pesquisa no DEQ/UFSCar, onde o prof. Tobinaga dedicava-se ao escoamento polifásico e os profs. Freire e Sartori à transferência de Calor. Vasto material pode ser encontrado com a autoria dos mesmos. Poderíamos ter tratado a fluidodinâmica pelo menos superficialmente, pois iniciamos nossa aventura científica sob a direção do prof. Massarani no estudo do escoamento bifásico em meios porosos. Mesmo que o tivéssemos feito aqui, não poderíamos sequer igualar o invejável trabalho do próprio Giulio, carinhosamente chamado por todos nós de *velho Massa*, denominado de: *Fluidodinâmica em Sistemas Particulados (1997)* e disponibilizado na internet. https://www.academia.edu/6063322/FLUIDODINAMICA_EM_SISTEMAS_PARTICULADOS.

Um pouco da transferência de calor e massa pode ser apreciado em trabalho de Rizzi Jr. (2008) sob a direção do prof. Freire igualmente disponibilizado na internet. <https://repositorio.ufscar.br/bitstream/handle/ufscar/3867/2215.pdf?sequence=1&isAllowed=y>.

Denominamos de *elementos* os tópicos justamente pela falta de abrangência, que esperamos ter ampliado pela inclusão do material acima sugerido e facilmente obtido na internet.

O livro trata os elementos de forma geral e aplica de forma específica basicamente em duas partes dentro de cada capítulo. A adoção desta estratégia foi a de utilizar o máximo do material já pronto sendo quase que uma inserção do ponto de vista da edição, embora possa se apresentar confuso em certo aspecto. Verifica-se, claramente, esta opção ao se examinar o capítulo 4 sendo este praticamente uma coletânea de trabalhos relacionados com o assunto. Optamos por apresentar cada trabalho na forma original como foram apresentados e publicados. Oportunidade em que se pode apreciar, além do conteúdo, o nome de cada um dos colaboradores que tivemos ao longo desta aventura fascinante que é a pesquisa. Que cada um deles encontre aqui o testemunho da nossa mais elevada consideração. Alguns poucos ficaram fora por não se enquadrarem na distribuição da secção, que estes também, embora anônimos aqui, sejam igualmente considerados. Nosso trabalho foi muito facilitado em função do trabalho solícito, esmerado e depreendido de nosso técnico mecânico Oscar Silva e de nosso desenhista, Dorival Prenholato. É fácil reconhecê-los na leitura desta obra. Este livro foi concebido para acesso gratuito por meio eletrônico e apenas algumas cópias físicas foram impressas. Foi totalmente digitado e editado por mim em tempos de (lockdown) confinamento COVID 19, privilégio da idade por ser do grupo de risco e, neste sentido, o único responsável pela imperfeição da obra que aí está.

São Carlos, novembro de 2020

José Carlos Gubulin

“Os céus proclamam a glória de Deus, e o firmamento anuncia as obras das suas mãos”.
(Salmo 19.1)

Cabe-nos declarar que, da mesma forma como manifestado por outros autores, reconhecemos também que o Segundo Princípio da Termodinâmica tem “implicações filosóficas” que apontam para a existência de um Criador do Universo que também possui a resposta para o futuro destino do homem e do universo (Van Wylen e Sonntag). Reconhecemos, também, que esse Criador revelou Seus desígnios e propósitos. “Não obstante, tem havido muita reação da corrente naturalista, que prima pela defesa do materialismo e do ateísmo, contra asserções feitas até mesmo em livros didáticos por autores que, honestamente, reconhecem esses aspectos metafísicos embutidos no Segundo Princípio”.

“Uma quantidade imensa de provas contundentes de design inteligente e benevolente encontra-se ao nosso redor” William Thomson (Lord Kelvin)

Observe-se o que afirma o cientista Isaac Newton em certo momento de sua vida.

"A origem do mundo material deve atribuir-se à inteligência e sabedoria dum poderosíssimo Ser, sempre existente e presente em toda parte, que domina, consoante a Sua vontade, todas as parcelas do Universo, muito mais eficazmente do que a nossa alma domina, pela sua vontade, os movimentos do corpo unido a ela".

Posto que, até então, e mesmo até hoje, nunca foi possível comprovar-se de maneira nenhuma a existência de qualquer desígnio transcendental, uma realidade sobrenatural, intervenções ou direção espiritual para a humanidade; onde viu Newton a necessidade lógica de especular a respeito de assuntos que escapam à experiência humana? De onde lhe veio a firme convicção de que, detrás de todas as aparências exteriores, existe uma suprema realidade que penetra o mundo visível e tangível?

“... Admiro aquelas inteligências que dominam a matéria para colocá-la ao serviço dos homens. Alegro me com os progressos da Ciência e da Técnica. Admiro todos aqueles que, consoante os desígnios de Deus, enriquecem e terminam a criação divina...” (físico A. Tagliaro).

Existe uma frase supostamente atribuída a Einstein que é:

"Cada descoberta nova da ciência é uma porta nova pela qual encontro mais uma vez Deus, o autor dela".

Esta magnífica frase poderia ser enunciada por todo aquele que faz ciência.

A ciência já estabeleceu que o universo foi criado, seria mais sensato aceitar um criador, que se revelou de forma: *geral* (Sua criação), *precisa* (Sua palavra) e *objetiva* (Seu filho), que desejamos e incentivamos maior interesse em se reconhecer.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 TERMODINÂMICA

1

- 1.1 Postulados Básicos, 1
 - 1.1.1 A Equação Fundamental da Termodinâmica, 3
 - 1.1.2 Integração da Relação Fundamental da Termodinâmica, 5
- 1.2 outras considerações, 5
 - 1.2.1 Estado padrão, 5
 - 1.2.2 Solução ideal, 6
 - 1.2.3 Função excesso, 6
 - 1.2.4 Função Mistura ou Grandeza de Mistura, 6
 - 1.2.5 Fugacidade e Atividade, 7

CAPÍTULO 1 PARTE I TERMODINÂMICA DE ELETRÓLITOS

8

- 1.I.1 A Equação fundamental e os potenciais termodinâmicos, 8
 - 1.I.1.1 Potencial eletroquímico, 9
 - 1.I.1.2 As energias livres, 10
 - 1.I.1.3 Relações de Gibbs-Duhem e Gibbs-Helmholtz, 11
 - 1.I.1.4 O problema do equilíbrio químico, 12
 - 1.I.1.5 O eletrodo eletroquímico e a célula eletroquímica, 16
- 1.I.2 A adsorção em troca iônica, 21
- 1.I.3 Aplicações específicas, 25

CAPÍTULO 1 PARTE II TERMODINÂMICA DE SUPERFÍCIES

28

- 1.II.1 A Equação fundamental e os potenciais termodinâmicos, 28
 - 1.II.1.1 Integração da Relação Fundamental da Termodinâmica, 29
 - 1.II.1.2 As energias livres, 29
 - 1.II.1.3 Relações de Gibbs-Helmholtz e Gibbs-Duhem, 30
 - 1.II.1.3.1 Grandezas Parciais Molares, 30
 - 1.II.1.3.2 Isoterma de Gibbs, 32
- 1.II.2 O problema do equilíbrio termodinâmico, 34
 - 1.II.2.1 A lei de Jurin e a pressão capilar, 36
 - 1.II.2.2. A equação de Kelvin, 39
- 1.II.3 Adsorção, 45
 - 1.II.3.1 Equações complementares para as fases, 46
 - 1.II.3.2 Formas usuais, 48
 - 1.II.3.3 Aplicações específicas, 52
 - 1.II.3.4 Teoria da Adsorção em Soluções Ideais, 55
 - 1.II.3.5. Sistemas ternários em Soluções Ideais, 57

CAPÍTULO 2 CINÉTICA DE TRANSFERENCIA DE MASSA**63**

2.1 Introdução, 63

CAPÍTULO 2 PARTE I. SISTEMAS ELETROLÍTICOS, CINÉTICA ELETROQUÍMICA**64**

- 2.I.1 Considerações preliminares, 64
- 2.I.2 As leis de Faraday, 65
- 2.I.3 O Sobrepotencial do eletrodo, 65
- 2.I.4 A cinética e fatores controladores, 67
- 2.I.5 Obtenção de parâmetros cinéticos, 75
 - 2.I.5.1 Aplicações do método, 79
 - 2.I.5.1.1 Um resultado típico, 80

CAPÍTULO 2 PARTE II. SISTEMAS NÃO ELETROLÍTICOS**90**

- 2.II.1 Considerações preliminares, 90
- 2.II.2 Modelo a duas fases na partícula, 91
- 2.II.3 Modelo a uma fase na partícula, 95
- 2.II.4 Resistência na camada interfacial (linear driving force model), 96
- 2.II.5 Obtenção de parâmetros cinéticos, 98
 - 2.II.5.1 Método da imersão em volume finito, 98
- 2.II.6 Método da coluna recheada, 115

CAPÍTULO 3 FENÔMENOS DE TRANSPORTE**127**

- 3.1 Introdução, 127
- 3.2 As equações de transporte, 128
 - 3.2.1 As equações de estado, 132
 - 3.2.2 As relações constitutivas, 133

CAPÍTULO 3 PARTE I. SISTEMAS ELETROLÍTICOS**137**

- 3.I.1 Considerações iniciais eletrodos tridimensionais, 137
- 3.I.2 Eletrodos porosos ou tridimensionais, 139
 - 3.I.2.1 Comportamento de eletrodos tridimensionais, 141
 - 3.I.2.1.1 Predição da eficiência de corrente na eletroseparação de metais tóxicos, 141
 - 3.I.2.1.2 Estudo do campo de porosidades, 148
 - 3.I.2.1.3 Estudo da expansão do leito, 149

CAPÍTULO 3 PARTE II. SISTEMAS ADSORTIVOS**150**

- 3.II.1 Considerações iniciais, 150
- 3.II.2 Processos adsortivos, 151
 - 3.II.2.1 Adsorção em coluna recheada, 151
 - 3.II.2.2 Adsorção em lote (batch adsorption), 156

- 3.II.2.3 Adsorção em leito fluidizado (fluidized bed adsorption), 159
- 3.II.2.3.1 Adsorção em leito fluidizado tipo CSTR, 159
- 3.II.2.3.2 Adsorção em leito fluidizado tipo PFR, 160
- 3.II.2.3.3 Adsorção em leito móvel associado a um tanque agitado, 161
- 3.3 Considerações finais, 163
- 3.3.1 Técnica eletroquímica, 165
- 3.3.1.1 Arranjos operacionais no ambiente industrial, 170
- 3.3.2 Técnica adsortiva, 172
- 3.3.2.1. recuperação do adsorvente (regeneração),176
- 3.3.3 Técnica eletroquímica associada à técnica adsortiva, 178

CAPÍTULO 4 SUPLEMENTOS

179

- 4.1 **Suplemento 01:**Estudo cinético e termodinâmico em adsorção, 180
- 4.1.1 Seletividade da clinoptilolita natural por metais tóxicos em processos adsortivos de troca iônica,181
- 4.1.2 Adsorção etanol-água sobre zeólitas 3a comerciais: dados cinéticos e termodinâmicos,191
- 4.1.3 Estudo cinético da adsorção para o sistema etanol-água sobre matéria prima amilácea,200
- 4.1.4 Adsorção etanol-água sobre matéria prima amilácea: modelagem e simulação do processo,208
- 4.1.5 Estudo cinético e termodinâmico da sorção de íons cobre sobre resina de troca iônica comercial,215
- 4.1.6 Sorção de íons cobre (II), chumbo (II) e zinco (II) em vermiculita,219

- 4.2 **Suplemento 02:** Eletrodeposição de íons cobre em eletrodos tridimensionais de leito fixo, 228
- 4.2.1-Estudo cinético e hidrodinâmico da eletrodeposição de íons cobre em eletrodos tridimensionais de leito fixo,229
- 4.2.2-Redução de cromo hexavalente utilizando-se filmes de polianilina. efeito da espessura de filme e velocidade de escoamento,238
- 4.2.3-Estudo comparativo da cinética de redução de cr(vi) utilizando-se diferentes polímeros condutores,245
- 4.2.4-Redução de cromo hexavalente utilizando-se filmes de polianilina. estudo da distribuição de potencial elétrico no interior do eletrodo poroso,251

- 4.3 **Suplemento 03:** Eletrodeposição de íons cobre em eletrodos tridimensionais de leito vórtice e pulsante, 259
- 4.3.1- Caracterização hidrodinâmica do leito vórtice,260
- 4.3.2- Obtenção de um sistema para a realização de medidas de potenciais em eletrodos tridimensionais,272
- 4.3.3- Eletrodeposição de cobre em eletrodo de leito vórtice,279
- 4.3.4- Remoção de íons cobre de soluções diluídas em eletrodo pulsante,286
- 4.3.5- Eletroseparação de íons cobre, em eletrodo pulsante, em escala piloto,293
- 4.3.6- Obtenção da condição operacional ótima para a eletrodeposição de cobre em

leito fluidizado utilizando-se a técnica da análise de cristas,299

4.4 Suplemento 04: Eletrodeposição de íons cobre em eletrodos tridimensionais de leito fluidizado e pulsante, 305

4.4.1- Eletrodeposição de cobre em eletrodo de leito fluidizado,306

4.4.2- Estudo das regiões de dissolução em eletrodos de leito fluidizado: i- influência da densidade de corrente,313

4.4.3- Análise do desempenho de um eletrodo de leito fluidizado, em escala piloto, para separação de metais pesados,319

4.4.4- Comportamento de um eletrodo de leito fixo: modelo matemático para o estudo do campo de porosidades,329

4.4.5-Comportamento de um eletrodo de leito fluidizado: modelo matemático para um leito em expansão,338

4.4.6- Avaliação de eletrodo particulado em diferentes modos de operação: fluidizado e pulsante,347

CAPÍTULO

1

TERMODINÂMICA

Neste Capítulo nos propomos a apresentar uma modesta contribuição ao estabelecimento das bases termodinâmicas do Problema do Equilíbrio em Sistemas Adsorptivos Multicomponente. O que é aqui apresentado sumariza o resultado de nosso trabalho, suportado pela relevante contribuição de importantes pesquisadores e pelo acúmulo do conhecimento gerado nestas últimas décadas. A principal característica da formulação termodinâmica proposta é a reunião, em um só formalismo, dos processos adsorptivos multicomponentes mais significativos: sólido-gasoso, sólido-líquido isento de eletrólitos e sólido-líquido com eletrólitos (troca iônica).

Nos diversos tópicos em que o assunto será desenvolvido trataremos do problema geral do equilíbrio de fases e de sua importância para o processo adsorptivo e em particular o caso do sistema isotérmico (isotermas de adsorção). Será objeto de atenção a adsorção em fase gasosa de um único componente, com o especial e devido destaque à equação de Langmuir. Outras isotermas importantes também serão abordadas. Concernente à adsorção multicomponente serão tratados assuntos relativos aos principais modelos e correlações empíricas.

As aplicações a problemas de interesse serão tratadas em duas partes, como casos específicos da formulação:

- Parte I- Sistemas eletrolíticos (troca iônica);
- Parte II- Adsorção multicomponente em fase gasosa ou líquida, sistema ideal e não ideal;

Em cada uma destas partes serão discutidos os aspectos termodinâmicos particulares e apresentadas várias comparações com dados de literatura. Os conceitos básicos e as relações termodinâmicas a serem desenvolvidas aqui estão baseadas, principalmente, nos trabalhos de Callen (1985)¹ e Sandler (1989)².

Este ensaio é uma tentativa de acomodar no seio da termodinâmica clássica os processos adsorptivos.

1.1. Postulados Básicos

Na apresentação destes elementos a formulação matemática será desenvolvida em termos de coordenadas macroscópicas (parâmetros: extensivos, intensivos, específicos ou molares, ...) e toda a atenção estará restrita ao *sistema termodinâmico*, definido como uma porção de matéria, separada do todo por fronteiras reais ou fictícias, macroscopicamente

¹ Callen, H. B. (1985) Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics. John Wiley & Sons 493 p.

² Sandler, S. I. (1989). Chemical and Engineering Thermodynamics. John Wiley & Sons 622 p.

homogêneo, isotrópico e, não suficientemente extenso, com efeitos de fronteiras não desprezíveis.

O sistema possui uma quantidade precisa e definida de *massa*, sujeita a um princípio preciso e definido de conservação. O sistema possui, igualmente, uma quantidade precisa e definida de *energia*, sujeita a um princípio preciso e definido de conservação. Postulado análogo é admitido para as *cargas elétricas*.

As fronteiras do sistema possuem restrições internas (habilidades específicas) cuja manipulação permitirá a interação do sistema com as suas vizinhanças. Estas habilidades são a *adiabaticidade*, *rigidez* e a *impermeabilidade* (ou *semi-permeabilidade*). Um sistema cujas fronteiras são adiabáticas, rígidas e impermeáveis é dito *isolado*.

O problema fundamental da *termodinâmica dos processos reversíveis* é o da determinação do estado de equilíbrio que, eventualmente, resulta da remoção de alguma restrição interna em um *sistema composto isolado*. O sistema composto é o conjunto de sistemas individuais formados para análise.

O sistema, na ausência de alguma restrição interna, evoluirá, ou seja, terá uma tendência a assumir estados nos quais as coordenadas macroscópicas são determinadas por fatores intrínsecos e não por influências externas previamente aplicadas. Cada estado terminal é, por definição, único e não depende de sua história recente.

A termodinâmica pode, em princípio, descrever estes estados de equilíbrio ao qual o sistema pode tender e, através deles, fornecer todas as informações concebíveis sobre o sistema.

Para o desenvolvimento das equações que serão úteis neste trabalho será necessário postular que “existem estados particulares (chamados de estados de equilíbrio) de sistemas particulares que, macroscopicamente, estão completamente caracterizados pela energia interna U , o volume V , a área A , a carga elétrica Q , e o número de moles N_1, N_2, \dots, N_m , dos m componentes químicos presentes no sistema”. Estas coordenadas são parâmetros (propriedades) do sistema e, com exceção da área, todos extensivos.

Por outro lado, a segunda lei da termodinâmica postula que “existe uma coordenada (propriedade) extensiva, chamada entropia S , definida para todos os estados de equilíbrio, função contínua e diferenciável das variáveis (parâmetros do sistema) que caracterizam o estado de equilíbrio e tendo as seguintes propriedades:

- a entropia é uma função monotônica crescente da energia interna;
- para um *sistema composto isolado*, na ausência de alguma restrição interna, os valores assumidos pelos parâmetros dos sistemas individuais, constituintes, são aqueles que *maximizam a entropia do sistema composto isolado*, dentre os múltiplos estados de equilíbrio aos quais o sistema possa tender”.

Finalmente, a terceira lei estabelece que:

- a entropia de qualquer sistema se anula para o estado no qual:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, A, Q, N_1, \dots, N_n} = 0; \quad (1.1)$$

1.1.1. A Equação Fundamental da Termodinâmica

Denotando por α o sistema individual e por κ a espécie química presente no sistema, então, como consequência do que foi exposto se terá para um sistema constituído por π partes e m constituintes:

i) para o sistema individual:

$$S^{(\alpha)} = S^{(\alpha)}(U^{(\alpha)}, V^{(\alpha)}, Q^{(\alpha)}, A^{(\alpha)}, N_k^{(\alpha)}, \dots); \alpha=1, 2, \dots, \pi \text{ e } \kappa=1, 2, \dots, m \quad (1.2)$$

ii) para o sistema composto:

$$U = \sum_{\alpha=1}^{\pi} U^{(\alpha)}; V = \sum_{\alpha=1}^{\pi} V^{(\alpha)}; Q = \sum_{\alpha=1}^{\pi} Q^{(\alpha)}; N = \sum_{\alpha=1}^{\pi} \sum_{k=1}^m N_k^{(\alpha)} \text{ e } S = \sum_{\alpha=1}^{\pi} S^{(\alpha)} \quad (1.3)$$

e, ainda, os seguintes critérios deverão ser atendidos:

$$(dS)_{U,V,Q,M} = 0 \text{ e } (d^2S)_{U,V,Q,M} = 0; \quad (1.4)$$

onde M é a massa total do sistema.

Equações que representam, respectivamente, o *critério de equilíbrio* (existência) e o critério de estabilidade (existência de máximo).

A relação da Eq. 1.2 é conhecida como *relação fundamental da termodinâmica* na forma entrópica. Como consequência de a entropia ser uma função monotonicamente crescente da energia interna esta relação pode ser colocada na forma:

$$U^{(\alpha)} = U^{(\alpha)}(S^{(\alpha)}, V^{(\alpha)}, A^{(\alpha)}, Q^{(\alpha)}, N_k^{(\alpha)}, \dots); \alpha=1, 2, \dots, \pi. \text{ e } \kappa=1, 2, \dots, m. \quad (1.5)$$

que é conhecida como relação fundamental da termodinâmica na forma energética, esta última forma tem sido a mais utilizada.

Tomando a diferencial total da relação da Eq. 1.5 ter-se-á:

$$\begin{aligned}
dU^{(\alpha)} = & \left(\frac{\partial U^{(\alpha)}}{\partial S^{(\alpha)}} \right)_{V^{(\alpha)}, A^{(\alpha)}, Q^{(\alpha)}, N_k^{(\alpha)}} dS^{(\alpha)} + \left(\frac{\partial U^{(\alpha)}}{\partial V^{(\alpha)}} \right)_{S^{(\alpha)}, A^{(\alpha)}, Q^{(\alpha)}, N_k^{(\alpha)}} dV^{(\alpha)} + \\
& \left(\frac{\partial U^{(\alpha)}}{\partial A^{(\alpha)}} \right)_{S^{(\alpha)}, V^{(\alpha)}, Q^{(\alpha)}, N_k^{(\alpha)}} dA^{(\alpha)} + \left(\frac{\partial U^{(\alpha)}}{\partial Q^{(\alpha)}} \right)_{S^{(\alpha)}, V^{(\alpha)}, A^{(\alpha)}, N_k^{(\alpha)}} dQ^{(\alpha)} + \sum_{\kappa=1}^m \left(\frac{\partial U^{(\alpha)}}{\partial N_k^{(\alpha)}} \right)_{S^{(\alpha)}, V^{(\alpha)}, A^{(\alpha)}, Q^{(\alpha)}, N_{j \neq k}^{(\alpha)}} dN_k^{(\alpha)}
\end{aligned} \tag{1.6}$$

Nesta equação cada uma das derivadas parciais é um parâmetro intensivo do sistema e denominado de *potencial termodinâmico*.

A seguinte notação é usual:

$$\left(\frac{\partial U^{(\alpha)}}{\partial S^{(\alpha)}} \right)_{V^{(\alpha)}, A^{(\alpha)}, N_k^{(\alpha)}} = T^{(\alpha)} \quad ; \text{ Potencial térmico (temperatura absoluta)} \tag{1.7}$$

$$-\left(\frac{\partial U^{(\alpha)}}{\partial V^{(\alpha)}} \right)_{S^{(\alpha)}, A^{(\alpha)}, N_k^{(\alpha)}} = P^{(\alpha)} \quad ; \text{ Potencial mecânico (pressão absoluta)} \tag{1.8}$$

$$\left(\frac{\partial U^{(\alpha)}}{\partial Q^{(\alpha)}} \right)_{S^{(\alpha)}, V^{(\alpha)}, N_{\kappa, \alpha}} = \Phi^{(\alpha)} \quad ; \text{ Potencial elétrico} \tag{1.9}$$

$$-\left(\frac{\partial U^{(\alpha)}}{\partial A^{(\alpha)}} \right)_{S^{(\alpha)}, V^{(\alpha)}, N_k^{(\alpha)}} = \Pi^{(\alpha)} \quad ; \text{ tensão de espalhamento} \tag{1.10}$$

$$\left(\frac{\partial U^{(\alpha)}}{\partial N_k^{(\alpha)}} \right)_{S^{(\alpha)}, V^{(\alpha)}, A^{(\alpha)}, N_{j \neq k}^{(\alpha)}} = \mu_k^{(\alpha)} \quad ; \text{ Potencial químico} \tag{1.11}$$

Note-se que, com relação à termodinâmica clássica das soluções, aparecem explicitamente o potencial elétrico (em virtude da inclusão de cargas elétricas), e, em virtude da inclusão da nova variável, a área, aparece um novo potencial, denotado por *tensão de espalhamento* que é a tensão responsável pela restituição da interface quando da ação de um agente deformador da mesma, no caso, as interações intermoleculares entre os componentes jacentes em cada lado da interface.

Introduzindo as Eqs. 1.7 a 1.11 na Eq. 1.6 resulta:

$$dU^{(\alpha)} = T^{(\alpha)} dS^{(\alpha)} - P^{(\alpha)} dV^{(\alpha)} - \Pi^{(\alpha)} dA^{(\alpha)} + \Phi^{(\alpha)} dQ^{(\alpha)} + \sum_{\kappa=1}^m \mu_k^{(\alpha)} dN_k^{(\alpha)} \tag{1.12}$$

e, assim, o estado do sistema individual, poderá ser caracterizado completamente pela entropia, $S^{(\alpha)}$, o volume, $V^{(\alpha)}$, a área, $A^{(\alpha)}$, a carga $Q^{(\alpha)}$, e os números de moles $N_k^{(\alpha)}$

A Eq. 1.12 pode também ser expressa na forma entrópica por:

$$dS^{(\alpha)} = \frac{dU^{(\alpha)}}{T^{(\alpha)}} + \frac{P^{(\alpha)}}{T^{(\alpha)}} dV^{(\alpha)} + \frac{\Pi^{(\alpha)}}{T^{(\alpha)}} dA^{(\alpha)} - \frac{\Phi^{(\alpha)}}{T^{(\alpha)}} dQ^{(\alpha)} - \sum_{\kappa=1}^m \frac{\mu_{\kappa}^{(\alpha)}}{T^{(\alpha)}} dN_{\kappa}^{(\alpha)} \quad (1.13)$$

1.1.2. Integração da Relação Fundamental da Termodinâmica

Usando-se o teorema de Euler das funções homogêneas (Callen,1985) para a integração da Eq. 1.12 resulta:

$$U^{(\alpha)} = T^{(\alpha)}S^{(\alpha)} - P^{(\alpha)}V^{(\alpha)} - \Pi^{(\alpha)}A^{(\alpha)} + \Phi^{(\alpha)}Q^{(\alpha)} + \sum_{\kappa=1}^m \mu_{\kappa}^{(\alpha)}N_{\kappa}^{(\alpha)} \quad (1.14)$$

É importante notar que os produtos $T^{(\alpha)}S^{(\alpha)}$, $P^{(\alpha)}V^{(\alpha)}$, $\Pi^{(\alpha)}A^{(\alpha)}$ e $\Phi^{(\alpha)}Q^{(\alpha)}$ são energias de natureza semelhante a U_{α} . Assim, através da combinação destas energias é possível a definição de outras.

O desenvolvimento completo desta formulação embora possa ser feito sem grandes dificuldades não apresenta vantagens de real interesse e, nesse sentido, trataremos de casos particulares, de interesse mais imediato e menos carregado de informação. Na parte I trataremos dos sistemas com cargas elétricas (sistemas eletroquímicos) não levando em conta a área e na parte II apenas a dependência da área não levando em conta cargas elétricas.

1.2. Outras considerações

Alguns conceitos, por sua relevância na termodinâmica das soluções são amplamente utilizados, dentre eles os mais recorrentes são: o *estado padrão* e a *solução ideal*; e como se necessitará deles, com certeza, é oportuna a imediata conceituação. No que se segue M é a representação simbólica de qualquer propriedade termodinâmica de interesse.

1.2.1. Estado padrão

O estado padrão é um *estado da solução, real ou fictício*, na temperatura e tensão de espalhamento da solução de interesse, mas numa pressão e numa composição arbitrariamente fixada, e, usualmente, simbolizado por um índice sobrescrito (o), para indicar a arbitrariedade do estado.

$$M^{0(\alpha)} = M^{0(\alpha)}(T^{(\alpha)}, \Pi^{(\alpha)}, P^{0(\alpha)}, \dots, N_k^{0(\alpha)}, \dots) \quad (1.15)$$

A arbitrariedade da composição leva a uma simplificação fundamental que é a escolha do componente puro para o estado padrão.

1.2.2. Solução ideal

A solução ideal é uma solução para a qual, nas mesmas condições de temperatura, tensão de espalhamento, pressão e composição do sistema real, se tenha, por definição:

$$\bar{V}_k^{(\alpha)} = V_k^{0(\alpha)} \quad (1.16)$$

ou seja, o volume molar do componente k em solução é assumido como sendo aquele do componente puro no estado padrão, e, usualmente, simbolizado por um índice sobrescrito (ID), para a identificação do estado.

$$M^{ID(\alpha)} = M^{ID(\alpha)}(T^{(\alpha)}, \Pi^{(\alpha)}, P^{(\alpha)}, \dots, N_k^{(\alpha)}, \dots) \quad (1.17)$$

1.2.3. Função excesso

Uma propriedade em excesso é definida como a diferença entre o valor da propriedade na solução real e o valor da propriedade caso a solução se comportasse como ideal, e, usualmente, simbolizado por um índice sobrescrito (E), para a identificação do estado.

$$\begin{aligned} M^E &= M(T, P, N_1, \dots) - M^{ID}(T, P, N_1, \dots) \\ m^E &= m(T, P, x_1, \dots) - m^{ID}(T, P, x_1, \dots) \\ \bar{m}_j^E &= \bar{m}_j - \bar{m}_j^{ID} \quad \text{e} \quad m^E = \sum_j x_j \bar{m}_j^E \end{aligned} \quad (1.18)$$

1.2.4. Função Mistura ou Grandeza de Mistura

A grandeza de mistura é, por definição, a diferença entre o valor de uma propriedade termodinâmica na mistura real e seu valor com base em uma mistura construída com valores do estado padrão, e, usualmente, simbolizado por um índice sobrescrito (mix), para a identificação do estado.

$$\begin{aligned}
M^{\text{mix}} &\equiv M(T, P, N_1, N_2, \dots, N_n) - \sum_{k=1}^n N_k m_k^0(T, P^0, x_1^0, x_2^0, \dots, x_n^0) \\
m^{\text{mix}} &\equiv m(T, P, x_1, x_2, \dots, x_n) - \sum_{j=1}^n x_j m_j^0(T, P^0, x_1^0, x_2^0, \dots, x_n^0) \\
\bar{m}_j^{\text{mix}} &= (\bar{m}_j - m_j^0) \quad \text{e} \quad m^{\text{mix}} = \sum_{j=1}^n x_j \bar{m}_j^{\text{mix}}
\end{aligned} \tag{1.19}$$

1.2.5. Fugacidade e Atividade

Em virtude de o potencial químico não ser um parâmetro conveniente (do ponto de vista matemático) para se trabalhar, é quase sempre útil a seguinte mudança de variável, pela definição:

$$d\mu_k^{(\alpha)} \equiv RT^{(\alpha)} d \ln(\hat{f}_k^{(\alpha)}) \quad \text{a } T^{(\alpha)} \text{ constante} \tag{1.20}$$

na qual:

$$\lim_{P^{(\alpha)} \rightarrow 0} \hat{\varphi}_k^{(\alpha)} = 1 \quad \text{onde} \quad \hat{\varphi}_k^{(\alpha)} \equiv \frac{\hat{f}_k^{(\alpha)}}{x_k^{(\alpha)} P^{(\alpha)}} \tag{1.21}$$

Por outro lado, por definição:

$$\gamma_k^{(\alpha)} \equiv \frac{\hat{f}_k^{(\alpha)}}{x_k^{(\alpha)} f^{0(\alpha)}} = \frac{\hat{f}_k^{(\alpha)}}{f_k^{ID(\alpha)}} \tag{1.22}$$

e:

$$\lim_{x_k^{(\alpha)} \rightarrow 1} (\gamma_k^{(\alpha)}) = 1 \quad \text{ou} \quad \lim_{x_k^{(\alpha)} \rightarrow 0} (\gamma_k^{(\alpha)}) = 1 \quad \text{dependendo da escolha do estado padrão} \tag{1.23}$$

A seguinte definição é também usual:

$$\hat{a}_k^{(\alpha)} \equiv \frac{\hat{f}_k^{(\alpha)}}{f_k^{0(\alpha)}} = \gamma_k^{(\alpha)} x_k^{(\alpha)} \tag{1.24}$$

Nestas equações $\hat{f}_k^{(\alpha)}$, $\varphi_k^{(\alpha)}$, $\gamma_k^{(\alpha)}$, $a_k^{(\alpha)}$ e $\hat{f}_k^{o(\alpha)}$ são, respectivamente, no interior da fase α , a fugacidade do componente κ , o coeficiente fugacidade do componente κ , o coeficiente atividade do componente κ , a atividade do componente κ , e a fugacidade do componente κ puro no estado padrão.

a integração da Eq. 1.20 entre os estados do componente κ , no interior da fase α , e o do

componente κ , no interior da fase β a $T^{(\alpha)} = T^{(\beta)} = T$ resulta:

$$\mu_k^{(\beta)} - \mu_k^{(\alpha)} = RT \ln\left(\frac{\hat{f}_k^{(\beta)}}{\hat{f}_k^{(\alpha)}}\right)$$

e como, no equilíbrio,

$$\mu_k^{(\beta)} - \mu_k^{(\alpha)} = 0$$

então:

$$\hat{f}_k^{(\beta)} = \hat{f}_k^{(\alpha)} \quad (1.25)$$

que é equivalente a $\mu_k^{(\beta)} = \mu_k^{(\alpha)}$ podendo o equilíbrio ser tratado em termos de fugacidade no lugar de potencias químicas com as vantagens já conhecidas.

CAPÍTULO 1

Parte I

Termodinâmica de eletrólitos

Na parte I trataremos dos sistemas com cargas elétricas (sistemas eletroquímicos) não levando em conta, momentaneamente, a área.

1.1.1. A Equação fundamental e os potenciais termodinâmicos

Assim, com base no que já foi apresentado, pode-se iniciar postulando relação fundamental da termodinâmica na forma energética como:

$$U^{(\alpha)} = U^{(\alpha)}(S^{(\alpha)}, V^{(\alpha)}, Q^{(\alpha)}, \dots, N_k^{(\alpha)}, \dots) \quad (1.1.1)$$

e sua diferencial total como:

$$dU^{(\alpha)} = \left(\frac{\partial U^{(\alpha)}}{\partial S^{(\alpha)}}\right) dS^{(\alpha)} + \left(\frac{\partial U^{(\alpha)}}{\partial V^{(\alpha)}}\right) dV^{(\alpha)} + \left(\frac{\partial U^{(\alpha)}}{\partial Q^{(\alpha)}}\right) dQ^{(\alpha)} + \sum_{\kappa=1}^m \left(\frac{\partial U^{(\alpha)}}{\partial N_k^{(\alpha)}}\right) dN_k^{(\alpha)} \quad (1.1.2)$$

e os potenciais como:

$$\left(\frac{\partial U^{(\alpha)}}{\partial S^{(\alpha)}}\right)_{V^{(\alpha)}, Q^{(\alpha)}, N_k^{(\alpha)}} = T^{(\alpha)} ; \text{ Potencial térmico (temperatura absoluta)}$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U^{(\alpha)}}{\partial V^{(\alpha)}} \right)_{S^{(\alpha)}, Q^{(\alpha)}, N_k^{(\alpha)}} &= -P^{(\alpha)} ; \text{ Potencial mecânico (pressão absoluta)} & (1.1.3) \\ \left(\frac{\partial U^{(\alpha)}}{\partial Q^{(\alpha)}} \right)_{S^{(\alpha)}, V^{(\alpha)}, N_k^{(\alpha)}} &= \Phi^{(\alpha)} ; \text{ Potencial elétrico} \\ \left(\frac{\partial U^{(\alpha)}}{\partial N_k^{(\alpha)}} \right)_{S^{(\alpha)}, V^{(\alpha)}, Q^{(\alpha)}, N_{j, j \neq k}^{(\alpha)}} &= \mu_k^{(\alpha)} ; \text{ Potencial químico} \end{aligned}$$

cujas relações funcionais (*equações de estado*) são:

$$\begin{aligned} T^{(\alpha)} &= T^{(\alpha)}(S^{(\alpha)}, V^{(\alpha)}, Q^{(\alpha)}, \dots, N_K^{(\alpha)}, \dots) \\ P^{(\alpha)} &= P^{(\alpha)}(S^{(\alpha)}, V^{(\alpha)}, Q^{(\alpha)}, \dots, N_K^{(\alpha)}, \dots) \\ \Phi^{(\alpha)} &= \Phi^{(\alpha)}(S^{(\alpha)}, V^{(\alpha)}, Q^{(\alpha)}, \dots, N_K^{(\alpha)}, \dots) \\ \mu_k^{(\alpha)} &= \mu_k^{(\alpha)}(S^{(\alpha)}, V^{(\alpha)}, Q^{(\alpha)}, \dots, N_K^{(\alpha)}, \dots) \end{aligned} \quad (1.1.4)$$

Em termos das equações de estado a relação da Eq. 1.1.2 toma a forma:

$$dU^{(\alpha)} = T^{(\alpha)} dS^{(\alpha)} - P^{(\alpha)} dV^{(\alpha)} + \Phi^{(\alpha)} dQ^{(\alpha)} + \sum_{\kappa=1}^m \mu_k^{(\alpha)} dN_k^{(\alpha)} \quad (1.1.5)$$

Nota-se, claramente, que numa mudança reversível de estado a variação da energia interna é consequência de troca de calor e trabalho (mecânico, elétrico e químico) entre o sistema e suas vizinhanças.

1.1.1.1. Potencial eletroquímico

Por outro lado, se F (constante de Faraday) representa um mol de cargas elétricas e se cada “indivíduo” da espécie química κ possui uma quantidade de carga z_κ , então a carga total associada a esta espécie química, será dada por:

$$Q_k^{(\alpha)} = z_\kappa F N_k^{(\alpha)} \quad (1.1.6)$$

e a carga total do sistema, $Q^{(\alpha)}$, será dada por:

$$Q^{(\alpha)} = \sum_{\kappa=1}^m Q_k^{(\alpha)} = \sum_{\kappa=1}^m z_\kappa F N_k^{(\alpha)} \quad (1.1.7)$$

cuja diferenciação fornece o resultado:

$$dQ^{(\alpha)} = \sum_{\kappa=1}^m z_{\kappa} F dN_{\kappa}^{(\alpha)} \quad (1.1.8)$$

Introduzindo a Eq. 1.1.8 na Eq. 1.1.5 resulta:

$$dU_{\alpha} = T_{\alpha} dS_{\alpha} - P_{\alpha} dV_{\alpha} + \Phi_{\alpha} \left[\sum_{\kappa=1}^m z_{\kappa} F dN_{\kappa,\alpha} \right] + \sum_{\kappa=1}^m \mu_{\kappa,\alpha} dN_{\kappa,\alpha} \quad (1.1.9)$$

cujo rearranjo fornece o resultado:

$$dU_{\alpha} = T_{\alpha} dS_{\alpha} - P_{\alpha} dV_{\alpha} + \sum_{\kappa=1}^m [\Phi_{\alpha} z_{\kappa} F + \mu_{\kappa,\alpha}] dN_{\kappa,\alpha} \quad (1.1.10)$$

A Eq. 1.1.10 é uma consequência da existência de uma relação linear entre a carga $Q_{\kappa,\alpha}$ e o número de moles $N_{\kappa,\alpha}$, dada pela Eq. 1.1.6. Nestas condições, se, uma quantidade $\eta_k^{(\alpha)}$, definida por:

$$\eta_k^{(\alpha)} = \mu_k^{(\alpha)} + z_{\kappa} F \Phi_{\alpha} \quad (1.1.11)$$

for introduzida na Eq. 1.1.10, pode-se escrever:

$$dU^{(\alpha)} = T^{(\alpha)} dS^{(\alpha)} - P^{(\alpha)} dV^{(\alpha)} + \sum_{\kappa=1}^m \eta_k^{(\alpha)} dN_k^{(\alpha)} \quad (1.1.12)$$

e, assim, o estado do sistema poderá ser caracterizado completamente pela entropia $S^{(\alpha)}$, o volume $V^{(\alpha)}$, e os números de moles $N_k^{(\alpha)}$. A carga Q_{α} , será conhecida através da Eq. 1.1.6.

Na Eq. 1.1.12 define-se:

$$\left(\frac{\partial U^{(\alpha)}}{\partial N_k^{(\alpha)}} \right)_{S^{(\alpha)}, V^{(\alpha)}, N_{j,j \neq k}^{(\alpha)}} = \eta_{k,\alpha} ; \text{ Potencial eletroquímico} \quad (1.1.13)$$

A Eq. 1.1.12 é, assim, a forma mais útil da equação fundamental termodinâmica para sistemas eletroquímicos.

O uso do potencial eletroquímico, introduzido por Guggenheim (1929)³ é muito mais vantajoso do que o uso separado do potencial elétrico e do potencial químico.

1.1.1.2. As energias livres

Usando-se o teorema de Euler das funções homogêneas (Callen, 1985) para a

³ Guggenheim, E. A. (1929). J.Phys. Chem. 33, 842.

integração da Eq. 1.I.12 resulta:

$$U^{(\alpha)} = T^{(\alpha)}S^{(\alpha)} - P^{(\alpha)}V^{(\alpha)} + \sum_{\kappa=1}^m \eta_{\kappa}^{(\alpha)} N_{\kappa}^{(\alpha)} \quad (1.I.14)$$

combinando energias semelhantes chega-se a outras tais como:

$$\begin{aligned} H^{(\alpha)} &= U^{(\alpha)} + P^{(\alpha)}V^{(\alpha)} && ; \text{ entalpia} \\ F^{(\alpha)} &= U^{(\alpha)} - T^{(\alpha)}S^{(\alpha)} && ; \text{ energia livre de Helmholtz} \\ G^{(\alpha)} &= U^{(\alpha)} - T^{(\alpha)}S^{(\alpha)} + P^{(\alpha)}V^{(\alpha)} && ; \text{ energia livre de Gibbs} \end{aligned} \quad (1.I.15)$$

Estas definições permitem reescrever a Eq. 1.I.12 em formas mais convenientes, tais como:

$$\begin{aligned} dH^{(\alpha)} &= T^{(\alpha)}dS^{(\alpha)} + V^{(\alpha)}dP^{(\alpha)} + \sum_{\kappa=1}^m \eta_{\kappa}^{(\alpha)} dN_{\kappa}^{(\alpha)} \\ dF^{(\alpha)} &= -S^{(\alpha)}dT^{(\alpha)} - P^{(\alpha)}dV^{(\alpha)} + \sum_{\kappa=1}^m \eta_{\kappa}^{(\alpha)} dN_{\kappa}^{(\alpha)} \\ dG^{(\alpha)} &= -S^{(\alpha)}dT^{(\alpha)} + V^{(\alpha)}dP^{(\alpha)} + \sum_{\kappa=1}^m \eta_{\kappa}^{(\alpha)} dN_{\kappa}^{(\alpha)} \end{aligned} \quad (1.I.16)$$

É fácil verificar que, para efeito do critério de equilíbrio as seguintes relações são, coletivamente, nulas:

$$(dS)_{U,V,M} = (dU)_{S,V,M} = (dH)_{S,P,M} = (dF)_{T,V,M} = (dG)_{T,P,M} = 0 \quad (1.I.17)$$

1.I.1.3. Relações de Gibbs-Duhem e Gibbs-Helmholtz

Para complementar é importante a apresentação da *Relação de Gibbs-Duhem* e da *Relação Gibbs-Helmholtz*.

A integração da equação 1.I.16c resultará, em termos de energia livre de Gibbs:

$$G^{(\alpha)} = \sum_{\kappa=1}^m \eta_{\kappa}^{(\alpha)} dN_{\kappa}^{(\alpha)} \text{ a } T^{(\alpha)} \text{ e } P^{(\alpha)} \text{ constantes} \quad (1.I.18)$$

Diferenciando a Eq. 1.I.18 e comparando com a Eq. 1.I.16 resultará a relação de Gibbs-Duhem:

$$S^{(\alpha)}dT^{(\alpha)} - V^{(\alpha)}dP^{(\alpha)} + \sum_{\kappa=1}^m N_{\kappa}^{(\alpha)}d\eta_{\kappa}^{(\alpha)} = 0 \quad (1.I.19)$$

e como:

$$G^{(\alpha)} = H^{(\alpha)} - T^{(\alpha)} S^{(\alpha)} \quad (1.I.20)$$

e ainda:

$$-S^{(\alpha)} = \left(\frac{\partial G^{(\alpha)}}{\partial T^{(\alpha)}} \right)_{P_\alpha, N_{\kappa, \alpha}} \quad (1.I.21)$$

resultará a relação de Gibbs-Helmholtz.

$$\left[\frac{\partial}{\partial T^{(\alpha)}} \left(\frac{G^{(\alpha)}}{T^{(\alpha)}} \right) \right]_{P^{(\alpha)}, N_k^{(\alpha)}} = -\frac{H^{(\alpha)}}{(T^{(\alpha)})^2} \quad (1.I.22)$$

que possui especial importância em termodinâmica química.

1.I.1.4. O problema do equilíbrio químico

Para encontrar as condições de equilíbrio para um sistema composto fechado, a pressão e temperatura constantes, tomam-se como base a Eq. 1.I.18 e o fato de que a função G (propriedade extensiva) admite um mínimo no equilíbrio. Assim se terá:

$$(dG)_{T, P, M} = \sum_{\alpha=1}^{\pi} (dG^{(\alpha)})_{T^{(\alpha)}, P^{(\alpha)}} = 0 \quad (1.I.23)$$

Quando o sistema não é sede de reações químicas (sistemas não reativos) o número de moles total de cada espécie química permanece constante e é dado por:

$$N_\kappa = \sum_{\alpha=1}^{\pi} N_k^{(\alpha)} \quad (1.I.24)$$

de onde:

$$\sum_{\alpha=1}^{\pi} dN_k^{(\alpha)} = 0 \quad (1.I.25)$$

fazendo $T^{(\alpha)}$ e $P^{(\alpha)}$ constantes na Eq. 1.I.16 e substituindo na Eq. 1.I.23 resulta como critério de equilíbrio a equação:

$$\sum_{\alpha=1}^{\pi} \sum_{\kappa=1}^m \eta_{\kappa,\alpha} dN_{\kappa,\alpha} = 0 \quad (1.I.26)$$

O uso da Eq. 1.I.25 (constância do número de moles total de cada espécie química) na Eq. 1.I.26 apresenta como resultado a equação:

$$\sum_{\kappa=1}^m \left[\sum_{\alpha=2}^{\pi} (\eta_{\kappa}^{(\alpha)} - \eta_{\kappa}^{(1)}) dN_{\kappa}^{(\alpha)} \right] = 0 \quad (1.I.27)$$

Em função da estrutura linear da Eq. 1.I.27 e o fato de que $N_{\kappa}^{(\alpha)}$ é uma variável do sistema e, portanto $dN_{\kappa}^{(\alpha)}$ não é o termo nulo, então como consequência do critério de equilíbrio resulta:

$$\eta_{\kappa,\alpha} - \eta_{\kappa,1} = 0 \quad ; \quad \text{para qualquer que seja } \alpha \text{ e } \kappa. \quad (1.I.28)$$

Assim, no *equilíbrio de fases* em sistemas não reativos com temperatura e pressão constantes o potencial eletroquímico de uma particular espécie química é idêntico em todas as fases.

Quando o sistema é sede de reações químicas o número de moles total de cada espécie química não permanece necessariamente constante.

Se o sistema reativo caminha para o equilíbrio, a temperatura e pressão constantes, segundo r reações independentes dadas pela relação:

$$\sum_{\kappa} \nu_{j\kappa} A_{\kappa} = 0 \quad j = 1, 2, \dots, r \quad (1.I.29)$$

onde $\nu_{j\kappa}$ e A_{κ} são, respectivamente, os números estequiométricos (numericamente iguais aos coeficientes estequiométricos, mas afetados de sinal negativo se a espécie química k for reagente e, positivo, se produto da reação) e a espécie química k participando na reação j .

Se ξ_j é a coordenada de reação (grau de avanço) para a reação j , então a cada instante o número de moles total da espécie química κ em todo o sistema será dado por:

$$N_{\kappa} = \sum_{\alpha=1}^{\pi} N_{\kappa}^{(\alpha)} = N_{\kappa 0} + \sum_{j=1}^r \nu_{\kappa j} \xi_j \quad (1.I.30)$$

onde $N_{\kappa 0}$ é o valor do número de moles da espécie química κ , no início da reação ($\xi_j = 0$).

A energia livre de Gibbs para um sistema contendo π fases é dada por:

$$G = \sum_{\alpha=1}^{\pi} G^{(\alpha)} \quad (1.I.31)$$

e como:

$$G^{(\alpha)} = \sum_{\kappa=1}^m \eta_k^{(\alpha)} N_k^{(\alpha)} \quad (1.I.32)$$

resulta:

$$G = \sum_{\alpha=1}^{\pi} \sum_{\kappa=1}^m \eta_k^{(\alpha)} N_k^{(\alpha)} \quad (1.I.33)$$

O estado de equilíbrio a temperatura e pressão constante é aquele para o qual G alcança valor mínimo a partir de todos os estados consistentes com a estequiometria das reações. A identificação do estado de equilíbrio coincide com o problema de minimização da energia livre de Gibbs sujeita às equações de restrição dadas pela Eq. 1.I.30.

Desde que o modo mais simples de se resolver problemas de máximo e mínimo com restrições é a aplicação do método dos multiplicadores de Lagrange, define-se um conjunto de multiplicadores de Lagrange $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_m$, um para cada espécie química e constrói-se uma nova função F dada por:

$$F = \sum_{\alpha=1}^{\pi} \sum_{\kappa=1}^m \eta_{\kappa,\alpha} N_{\kappa,\alpha} + \sum_{\kappa=1}^m \lambda_{\kappa} \left[\sum_{\alpha=1}^{\pi} N_{\kappa,\alpha} + N_{\kappa 0} + \sum_{j=1}^r \nu_{j\kappa} \xi_j \right] \quad (1.I.34)$$

Esta nova função é idêntica a G , pois o termo adicionado é nulo (vide Eq. 1.I.30). Assim a minimização de F implica na minimização de G .

O valor mínimo de F deverá ser buscado em um domínio de variáveis independentes desta função, ou seja, $N_k^{(\alpha)}$, λ_{κ} e ξ_j onde $\kappa = 1, 2, \dots, m$; $\alpha = 1, 2, \dots, \pi$ e $j = 1, 2, \dots, r$.

Quando se conhece uma expressão do potencial eletroquímico $\eta_k^{(\alpha)}$ em função da temperatura e composição, o processo de busca conduz ao mínimo e, por consequência, ao conhecimento completo do estado de equilíbrio. Mesmo não se dispondo, no momento, desta relação, é possível a obtenção dos seguintes critérios gerais para o equilíbrio de fases para sistemas multireativos (Sandler, 1989). Das condições de mínimo:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N_k^{(\alpha)}} \right) = 0 \quad \left(\frac{\partial F}{\partial \lambda_{\kappa}} \right) = 0 \quad \left(\frac{\partial F}{\partial \xi_j} \right) = 0 \quad (1.I.35)$$

resultam, respectivamente:

$$\eta_{\kappa,\alpha} + \lambda_{\kappa} = 0 ; \quad \text{para qualquer } \kappa \text{ e } \alpha. \quad (1.I.36)$$

$$\sum_{\kappa=1}^m \nu_{j\kappa} \eta_{\kappa}^{(\alpha)} = 0 ; \quad \text{para qualquer } j \text{ e } \alpha \quad (1.I.37)$$

$$\sum_{\alpha=1}^{\pi} N_{\kappa,\alpha} = N_{\kappa 0} + \sum_{j=1}^r \nu_{kj} \xi_j \quad ; \text{ para qualquer } \kappa \quad (1.I.38)$$

A Eq. 1.I.36 é equivalente à Eq. 1.I.28 e estabelece igualmente que em um sistema múltiplo reacional o potencial químico de qualquer espécie κ , no equilíbrio, é idêntico em todas as fases. A condição apresentada pela Eq. 1.I.37 estabelece que cada reação deve estar em equilíbrio em todas as fases. De fato, desde que o potencial eletroquímico de cada espécie é o mesmo em todas as fases se a Eq. 1.I.36 é satisfeita para uma fase em particular será satisfeita em todas as fases. O estado de equilíbrio é, portanto, o estado para o qual as Eqs. 1.I.36, 1.I.37 e 1.I.38 devem ser satisfeitas, simultaneamente; para expressões conhecidas de:

$$\eta_{\kappa}^{(\alpha)} = \mu_{\kappa}^{(\alpha)} + z_{\kappa} F \Phi^{(\alpha)} \quad \text{onde} \quad \mu_{\kappa}^{(\alpha)} = \mu_{\kappa}^{(\alpha)}(T^{(\alpha)}, P^{(\alpha)}, N_{\kappa}^{(\alpha)})$$

da definição de fugacidade vista anteriormente:

$$d \mu_{\kappa}^{(\alpha)} = RT^{(\alpha)} d \ln \hat{f}_{\kappa}^{(\alpha)} \quad ; T^{(\alpha)} \text{ constante} \quad (1.I.39)$$

A integração da Eq. 1.I.39 a partir de um estado padrão do componente puro na temperatura do sistema até um estado do componente em solução na fase α resulta:

$$\mu_{\kappa}^{(\alpha)} = \mu_{\kappa}^{0(\alpha)} + RT_{\alpha} \ln \frac{\hat{f}_{\kappa}^{(\alpha)}}{f_{\kappa}^{0(\alpha)}} \quad (1.I.40)$$

e se:

$$\hat{a}_{\kappa}^{(\alpha)} = \frac{\hat{f}_{\kappa}^{(\alpha)}}{f_{\kappa}^{0(\alpha)}} = \gamma_{\kappa}^{(\alpha)} x_{\kappa}^{(\alpha)} \quad (1.I.40b)$$

então,

$$\eta_{\kappa}^{(\alpha)} = \mu_{\kappa}^{0(\alpha)} + z_{\kappa} F \Phi^{(\alpha)} + RT^{(\alpha)} d \ln \hat{a}_{\kappa,\alpha} \quad (1.I.41)$$

Em sistemas eletroquímicos, quando um mol de uma espécie química neutra κ , em uma fase α , se dissocia em $a_{\kappa+}$ e $a_{\kappa-}$ íons grama de uma espécie química carregada positivamente e negativamente, respectivamente o potencial químico poderá ser expresso como:

$$\mu_{\kappa}^{(\alpha)} = a_{\kappa+} \mu_{\kappa+}^{(\alpha)} + a_{\kappa-} \mu_{\kappa-}^{(\alpha)} \quad (1.I.42)$$

onde $\mu_{\kappa+}^{(\alpha)}$ e $\mu_{\kappa-}^{(\alpha)}$ são os potenciais químicos das espécies químicas carregadas e dependem da temperatura, pressão, composição e estado elétrico da fase α . Desde que a espécie química κ é eletricamente neutra, os coeficientes $a_{\kappa+}$ e $a_{\kappa-}$ estão sujeitos à restrição:

$$z_{\kappa+} a_{\kappa+} + z_{\kappa-} a_{\kappa-} = 0 \quad (1.I.43)$$

onde $z_{\kappa+}$ e $z_{\kappa-}$ são, respectivamente, o número de cargas dos íons positivos e negativos. O potencial químico de um metal puro, eletricamente neutro, poderá ser expresso em termos de íons positivos e de elétrons, na forma:

$$\mu_m = a_{m+} \mu_{m+} + a_{m-} \mu_{e-} \quad (1.I.44)$$

1.I.1.5. O eletrodo eletroquímico e a célula eletroquímica

De acordo com Vetter (1967)⁴ um eletrodo consiste de várias fases condutoras, em série, com uma das fases terminais sendo um metal e a outra uma solução contendo eletrólitos (solução eletrolítica). Na sua forma mais simples, um metal imerso em uma solução eletrolítica consiste num eletrodo.

A célula eletroquímica mais simples consiste de dois metais com uma solução eletrolítica comum fechando o circuito elétrico entre eles; trata-se, portanto, de dois eletrodos em contato pela solução comum.

A diferença de potencial elétrico entre as fases terminais de um eletrodo é denominada de *potencial de eletrodo*. A diferença de potencial elétrico entre as fases terminais de uma célula eletroquímica é denominada de *voltagem da célula*, sendo, absolutamente, necessário que as fases terminais sejam do mesmo metal. A Fig. 1a, 1b e 1c apresenta um esquema da célula eletroquímica mais simples com seus dois eletrodos A e B.

⁴ Vetter, K. J. (1967). *Electrochemical Kinetics*. Academic Press 789 p.

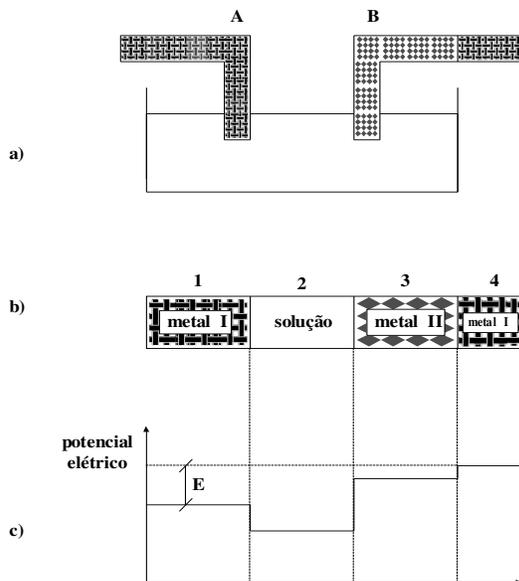


FIGURA 1 - Diagrama esquemático do potencial elétrico Φ em uma célula galvânica.

A Fig. 1c mostra, em unidades arbitrárias, o potencial elétrico de cada fase e a descontinuidade deste na interface de separação das fases. A figura 1b mostra, esquematicamente, as fases em contato.

O potencial do eletrodo A é dado por:

$$E_A = \Phi_{12} = (\Phi_1 - \Phi_2) \quad (1.I.45)$$

O potencial do eletrodo B é dado por

$$E_B = \Phi_{32} = (\Phi_3 - \Phi_2) \quad (1.I.46)$$

A voltagem da célula, E , é igual à soma de todas as diferenças de potenciais entre as sucessivas fases e dada por:

$$E = \Phi_{1\pi} = \sum_{\alpha=1}^{\pi-1} (\Phi_{\alpha} - \Phi_{\alpha+1}) = (\Phi_1 - \Phi_{\pi}) \quad (1.I.47)$$

A aplicação da Eq. 1.I.47 ao sistema da Fig. 1 confirma este resultado.

$$E = (\Phi_1 - \Phi_2) + (\Phi_2 - \Phi_3) + (\Phi_4 - \Phi_5) = (\Phi_1 - \Phi_5) \quad (1.I.48)$$

ou

$$E = \Phi_{12} - \Phi_{32} + (\Phi_4 - \Phi_5) \quad (1.I.49)$$

A diferença de potencial entre o metal II e o metal I ($\Phi_4 - \Phi_5$) é praticamente nula, sendo, portanto, a voltagem da célula dada simplesmente por:

$$E = E_A - E_B \quad (1.I.50)$$

Cabe ressaltar que, apenas a voltagem da célula é uma grandeza mensurável eletricamente, uma vez que, qualquer tentativa de se colocar os terminais metálicos do instrumento de medida entre a solução e o metal criará um novo eletrodo e, conseqüentemente um novo potencial de eletrodo em série com aquele que se deseja mensurar. Para determinação do *potencial de eletrodo* é necessário, portanto, o uso de um eletrodo de referência cujo potencial de eletrodo seja arbitrado como padrão. Nestas condições, a medida de voltagem da célula constituída pelo eletrodo de potencial desconhecido e pelo eletrodo de referência, tendo a solução eletrolítica comum, coincide com o valor do potencial de eletrodo que se deseja mensurar. Assim, por exemplo, se na célula mostrada na Fig. 1 o *potencial de eletrodo* do eletrodo A é conhecido (padrão) e a voltagem da célula E é mensurada, então, pela Eq. 1.I.50 fica determinado o *potencial de eletrodo* do eletrodo B.

Células mais complexas, como aquelas em que um dos metais é recoberto com uma camada de outro material e uma parede porosa separa duas soluções eletrolíticas distintas, constituirá uma célula galvânica que possui seis diferenças de potenciais.

Dependendo do valor dos potenciais elétricos nas fases terminais, ou seja, do valor de E, fluirá uma *corrente elétrica* através da célula galvânica e é definida em termos de seu *valor* e de sua *direção* (a direção é aquela das cargas positivas). Quando *cargas positivas fluem do metal para a solução* o eletrodo age como um *ânodo*. A corrente local é dita *anódica* e a reação local é chamada *anódica*. Quando *cargas positivas fluem da solução para o metal* o eletrodo age como um *cátodo*. A corrente local é dita *catódica* e a reação local é chamada *catódica*.

A corrente elétrica que flui através de uma célula galvânica é consequência de atividades reacionais de *troca de elétrons* na interface dos eletrodos. Quando a corrente flui através da célula, seja pela aplicação de uma voltagem adequada em seus terminais ou pelo fechamento do circuito através de uma resistência adequada, os eletrodos serão sedes de reações eletroquímicas e o conjunto total destas reações (em ambos os eletrodos) é chamado de reações da célula galvânica.

No caso da célula de Daniell, apresentada esquematicamente pela Fig. 2, um recipiente é dividido em dois compartimentos por meio de uma parede porosa sendo cada um dos compartimentos um eletrodo.

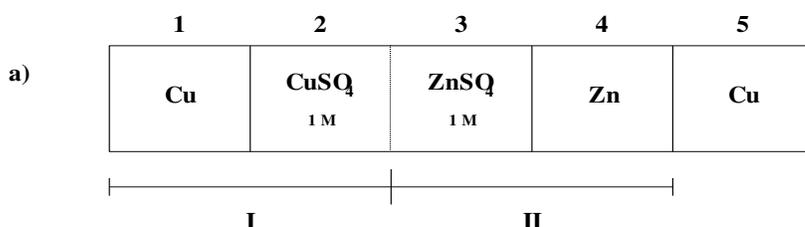
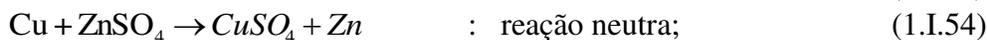
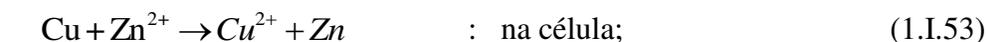
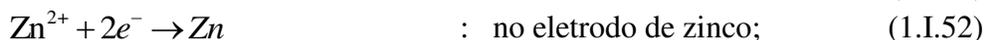
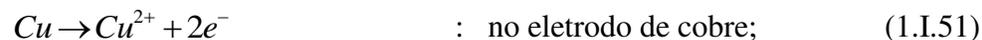


FIGURA 2 - Forma esquemática (a) e simbólica (b) de representação de uma célula galvânica.

No compartimento I o metal é o cobre e o líquido é uma solução aquosa de sulfato de cobre. No compartimento II o metal é o zinco e o líquido é uma solução aquosa de sulfato de zinco. Os eletrodos fazem contato elétrico através da membrana porosa.

A reação global na célula é obtida por adição das duas reações eletroquímicas ocorrendo uma em cada eletrodo. Assim resulta:



Quando os terminais estão abertos a atividade reacional na célula tende a cessar (macroscopicamente), o equilíbrio termodinâmico é atingido e uma voltagem de equilíbrio, E_0 , é atingida e permanece. E_0 é, portanto, uma propriedade termodinâmica do sistema composto (célula galvânica) e sua relação com outras propriedades do sistema pode ser dada, por exemplo, pela Eq. 1.I.28. O uso da Eq. 1.I.28 pode ser exemplificado na célula de Daniell.

É conveniente esquematizar o sistema na forma dada pela Fig. 3.

1	2	3	4	5
Cu^{2+} $2e^-$	Cu^{2+} SO_4^{2-}	Zn^{2+} SO_4^{2-}	Zn^{2+} $2e^-$	Cu^{2+} $2e^-$

FIGURA 3 - Forma esquemática da célula galvânica mostrando as fases e os íons em equilíbrio.

Assim, pelas Eqs. 1.I.28 e 1.I.11 se terá:

$$\mu_{Cu^{2+}}^{(1)} + 2F\Phi^{(1)} = \mu_{Cu^{2+}}^{(2)} + 2F\Phi^{(2)} \quad \rightarrow 2F\Phi_{12} = \mu_{Cu^{2+}}^{(2)} - \mu_{Cu^{2+}}^{(1)}$$

$$\mu_{SO_4^{2-},2} - 2F\Phi_2 = \mu_{SO_4^{2-},3} - 2F\Phi_3 \quad \rightarrow -2F\Phi_{23} = \mu_{SO_4^{2-},3} - \mu_{SO_4^{2-},2}$$

$$\mu_{Zn^{2+}}^{(3)} + 2F\Phi^{(3)} = \mu_{Zn^{2+}}^{(4)} + 2F\Phi^{(4)} \quad \rightarrow 2F\Phi_{34} = \mu_{Zn^{2+}}^{(4)} - \mu_{Zn^{2+}}^{(3)}$$

$$\mu_e^{(4)} - F\Phi^{(4)} = \mu_e^{(5)} - F\Phi^{(5)} \quad \rightarrow -F\Phi_{45} = \mu_e^{(5)} - \mu_e^{(4)}$$

Somando todas as quedas de potencial elétrico na célula resulta:

$$E_0 = \Phi_{15} = \frac{1}{2F} \left[-\mu_{Cu^{2+}}^{(1)} + \left(\mu_{Cu^{2+}}^{(2)} + \mu_{SO_4^{2-}}^{(2)} \right) + \left(-\mu_{SO_4^{2-}}^{(3)} - \mu_{Zn^{2+}}^{(3)} \right) + \left(\mu_{Zn^{2+}}^{(4)} + 2\mu_{e^-}^{(4)} \right) - 2\mu_{e^-}^{(5)} \right] \quad (1.I.55)$$

e desde que:

$$\mu_{Cu^{2+}}^{(1)} + 2\mu_{e^-}^{(5)} = \mu_{Cu} \quad (1.I.56)$$

então

$$E_0 = (\Phi_1 - \Phi_5) = \frac{1}{2F} \left(\mu_{Zn} + \mu_{CuSO_4} - \mu_{Cu} - \mu_{ZnSO_4} \right) \quad (1.I.57)$$

perfeitamente compatível com a reação neutra da célula de Daniell, Eq. 1.I.54.

Se, na Eq. 1.I.55, for considerado negligenciável a queda de potencial, Φ_{23} , na junção líquida, então resulta:

$$E_0 = \frac{1}{2F} \left(\mu_{Zn} + \mu_{Cu^{2+}} - \mu_{Cu} - \mu_{Zn^{2+}} \right) \quad (1.I.58)$$

perfeitamente compatível com a reação completa da célula de Daniell, Eq. 1.I.53.

A Eq. 1.I.58 pode também ser escrita na forma:

$$E_0 = \frac{1}{2F} \left(\mu_{Cu^{2+}} - \mu_{Cu} \right) - \frac{1}{2F} \left(\mu_{Zn^{2+}} - \mu_{Zn} \right) \quad (1.I.59)$$

Quando a Eq. 1.I.59 é comparada com a Eq. 1.I.50 resulta:

$$E_0 = E_{0,Cu} - E_{0,Zn} \quad (1.I.60)$$

$$E_{0,Cu} = \frac{1}{2F} \left(\mu_{Cu^{2+}} - \mu_{Cu} \right) \quad (1.I.61)$$

$$E_{0,Zn} = \frac{1}{2F} \left(\mu_{Zn^{2+}} - \mu_{Zn} \right) \quad (1.I.62)$$

Equações perfeitamente compatíveis com as semi-reações da célula de Daniell, Eqs. 1.I.51 e 1.I.52.

Por outro lado, para a reação j dada por:

$$\nu_{j1}A_1 + \nu_{j2}A_2 + \dots + \nu_{jm}A_m = 0 ; \quad j=1, 2, \dots, r \quad (1.I.63)$$

é definida uma *energia livre de Gibbs molar de reação* pela relação:

$$\Delta g_r^j = \sum_{k=1}^m \nu_{jk} \mu_k^{(\alpha)} ; \quad j=1, 2, \dots, r \quad (1.I.64)$$

Observando-se as Eqs. 1.I.57 a 1.I.60, verifica-se, em qualquer caso que:

$$E_0 = \frac{1}{nF} \Delta g_r = \frac{1}{nF} \sum_{j=1}^r \sum_{k=1}^m \nu_{jk} \mu_k^{(\alpha)} \quad (1.I.65)$$

Assim, o potencial da célula (voltagem) ou os potenciais de eletrodos, são proporcionais à variação da energia livre de Gibbs molar da reação. A obtenção da energia, em forma de calor, envolvida com as reações pode ser encontrada pela relação de Gibbs-Helmholtz Eq. 1.I.22, que se torna:

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta g_r}{T^{(\alpha)}} \right) \right]_{P^{(\alpha)}, N_k^{(\alpha)}} = - \frac{\Delta h_r}{(T^{(\alpha)})^2} \quad (1.I.66)$$

onde Δh_r é a entalpia molar de reação. Com base na Eq. 1.I.65 resulta:

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{E_0}{T^{(\alpha)}} \right) \right]_{P_{\alpha}, N_{k,\alpha}} = - \frac{\Delta h_r}{nF(T^{(\alpha)})^2} \quad (1.I.67)$$

As Eqs. 1.I.64, 1.I.65 e 1.I.66 são muito úteis na termodinâmica de sistemas eletroquímicos. Usando-se as Eqs 1.I.40 e 1.I.40b na Eq. 1.I.65 pode-se escrever.

$$E_0 = \frac{1}{nF} \Delta g_r = \frac{1}{nF} \sum_{j=1}^r \sum_{k=1}^m \nu_{jk} (\mu_k^0 + \ln \hat{a}_{k,\alpha}) \quad (1.I.68)$$

de onde resulta:

$$E_0 = E^0 + \frac{RT}{nF} \sum_{j=1}^r \sum_{k=1}^m \nu_{jk} \ln \hat{a}_{k,\alpha} \quad (1.I.69)$$

em que:

$$E^0 = \frac{1}{nF} \Delta g_r^0 ; \quad \Delta g_r^0 = \sum_{j=1}^r \sum_{k=1}^m \nu_{jk} \mu_k^0 \quad (1.I.70)$$

Nestas equações E^0 e Δg_r^0 são, respectivamente, a *voltagem padrão* da célula e a *energia livre de Gibbs molar padrão de reação*:

Quando a Eq. 1.I.69 é aplicada a um eletrodo onde ocorre, somente, a reação, $O = R$, resulta então a equação de Nernst:

$$E_{0,m} = E_m^0 + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{\hat{a}_O}{\hat{a}_R}\right) \quad \text{e} \quad E_m^0 = \frac{1}{nF}(\mu_O^0 - \mu_R^0) \quad (1.I.71)$$

Nesta equação $E_{0,m}$ e E_m^0 são, respectivamente, o potencial de equilíbrio do eletrodo e o *potencial de equilíbrio padrão* do eletrodo.

1.I.2. A adsorção em troca iônica.

No equilíbrio:

$$T^{(1)} = T^{(2)}; \quad P^{(1)} = P^{(2)}; \quad \text{e} \quad \eta_k^{(1)} = \eta_k^{(2)} \quad (1.I.72)$$

portanto:

$$\frac{\mu_k^{0(1)}}{RT^{(1)}} + \ln\left(\frac{\hat{f}_k^{(1)}}{\hat{f}_k^{0(1)}}\right) + \frac{z_k F}{RT^{(1)}} \Phi^{(1)} = \frac{\mu_k^{0(2)}}{RT^{(2)}} + \ln\left(\frac{\hat{f}_k^{(2)}}{\hat{f}_k^{0(2)}}\right) + \frac{z_k F}{RT^{(2)}} \Phi^{(2)} \quad (1.I.73)$$

e ainda, da equação de Gibbs-Duhem:

$$\sum_{k=1}^m x_k^{(1)} d \ln \gamma_k^{(1)} + \sum_{k=1}^m x_k^{(1)} \frac{z_k F}{RT} d\Phi^{(1)E} = 0; \quad \text{a} \quad T^{(1)} \text{ e } P^{(1)} \text{ ctes.}; \quad (1.I.74)$$

$$\sum_{k=1}^m x_k^{(2)} d \ln \gamma_k^{(2)} + \sum_{k=1}^m x_k^{(2)} \frac{z_k F}{RT} d\Phi^{(2)E} = 0; \quad \text{a} \quad T^{(2)} \text{ e } P^{(2)} \text{ ctes.}; \quad (1.I.75)$$

onde:

$$\ln(\gamma_k^{(1)}) = \frac{1}{RT^{(1)}} \int_0^{P^{(1)}} (\bar{v}_k^{(1)} - \bar{v}_k^{(1)ID}) dP^{(1)} - \frac{z_k F}{RT^{(1)}} (\Phi^{(1)} - \Phi^{(1)ID}); \quad \text{a} \quad T^{(1)} \text{ e } N_K^{(1)} \text{ ctes}$$

$$\ln(\gamma_k^{(2)}) = \frac{1}{RT^{(2)}} \int_0^{P^{(2)}} (\bar{v}_k^{(2)} - \bar{v}_k^{(2)ID}) dP^{(2)} - \frac{z_k F}{RT^{(2)}} (\Phi^{(2)} - \Phi^{(2)ID}); \quad \text{a} \quad T^{(2)} \text{ e } N_K^{(2)} \text{ ctes} \quad (1.I.76)$$

Sendo necessárias as relações constitutivas:

$$V^{(1)} = V^{(1)}(T^{(1)}, P^{(1)}, \dots, N_k^{(1)}, \dots); \quad \kappa=1, 2, \dots, m$$

$$\Phi^{(1)} = \Phi^{(1)}(T^{(1)}, P^{(1)}, \dots, N_k^{(1)}, \dots); \kappa=1, 2, \dots, m$$

$$V^{(2)} = V^{(2)}(T^{(2)}, P^{(2)}, \dots, N_k^{(1)}, \dots); \kappa=1, 2, \dots, m$$

$$\Phi^{(2)} = \Phi^{(2)}(T^{(2)}, P^{(2)}, \dots, N_k^{(2)}, \dots); \kappa=1, 2, \dots, m$$

Rearranjo da condição de equilíbrio:

$$\frac{\mu_k^{0(1)}}{RT^{(1)}} + \ln\left(\frac{\hat{f}_k^{(1)}}{\hat{f}_k^{0(1)}}\right) + \frac{z_k F}{RT^{(1)}} \Phi^{(1)} = \frac{\mu_k^{0(2)}}{RT^{(2)}} + \ln\left(\frac{\hat{f}_k^{(2)}}{\hat{f}_k^{0(2)}}\right) + \frac{z_k F}{RT^{(2)}} \Phi^{(2)} \quad (1.I.77)$$

portanto,

$$\frac{1}{z_k} \ln\left(\frac{K_k^0 \hat{a}_k^{(2)}}{\hat{a}_k^{(1)}}\right) = \frac{F}{RT} (\Phi^{(1)} - \Phi^{(2)}); \quad \forall k, \text{ no equilíbrio} \quad (1.I.78)$$

onde:

$$K_k^0 = \exp\left(\frac{\mu_k^{0(2)}}{RT} - \frac{\mu_k^{0(1)}}{RT}\right) \quad (1.I.79)$$

e, assim,

$$\frac{1}{z_i} \ln\left(\frac{K_i^0 \hat{a}_i^{(2)}}{\hat{a}_i^{(1)}}\right) = \frac{1}{z_j} \ln\left(\frac{K_j^0 \hat{a}_j^{(2)}}{\hat{a}_j^{(1)}}\right); \quad \forall i, j \text{ no equilíbrio} \quad (1.I.80)$$

resultando:

$$\left[\left(\frac{K_i^0 \hat{a}_i^{(2)}}{\hat{a}_i^{(1)}}\right)\right]^{z_i} = \left[\left(\frac{K_j^0 \hat{a}_j^{(2)}}{\hat{a}_j^{(1)}}\right)\right]^{z_j}; \quad \forall i, j \text{ no equilíbrio} \quad (1.I.81)$$

ou,

$$\left[\left(\frac{K_i^0 \hat{a}_i^{(2)}}{\hat{a}_i^{(1)}}\right)\right]^{z_j} = \left[\left(\frac{K_j^0 \hat{a}_j^{(2)}}{\hat{a}_j^{(1)}}\right)\right]^{z_i}; \quad \forall i, j \text{ no equilíbrio} \quad (1.I.82)$$

com:

$$\hat{a}_i^{(1)} = \gamma_i^{(1)} m_i^{(1)} \text{ tal que : } \gamma_i^{(1)} \rightarrow 1 \text{ quando } m_i^{(1)} \rightarrow 0$$

$$\hat{a}_i^{(2)} = \gamma_i^{(2)} x_i^{(2)} \text{ tal que : } \gamma_i^{(2)} \rightarrow 1 \text{ quando } x_i^{(2)} \rightarrow 1 \quad (1.I.83)$$

$$\frac{\left[\frac{\gamma_i^{(2)} x_i^{(2)}}{\gamma_i^{(1)} m_i^{(1)}} \right]^{z_j}}{\left[\frac{\gamma_j^{(2)} x_j^{(2)}}{\gamma_j^{(1)} m_j^{(1)}} \right]^{z_i}} = \frac{(K_j^0)^{z_i}}{(K_i^0)^{z_j}} \equiv K_{ij}; \quad \forall i, j \text{ no equil\u00b1brio} \quad (1.I.84)$$

$$K_{ij} = \frac{(\gamma_i^{(2)} x_i^{(2)})^{z_j} (\gamma_j^{(1)} m_j^{(1)})^{z_i}}{(\gamma_j^{(2)} x_j^{(2)})^{z_i} (\gamma_i^{(1)} m_i^{(1)})^{z_j}}; \quad \forall i, j \text{ no equil\u00b1brio} \quad (1.I.85)$$

ou,

$$\ln(\tilde{K}_{ij}) = \ln(K_{ij}) + z_i \ln \gamma_j^{(2)} - z_j \ln \gamma_i^{(2)} \quad (1.I.86)$$

onde:

$$\tilde{K}_{ij} = \frac{(x_i^{(2)})^{z_j} (\gamma_j^{(1)} m_j^{(1)})^{z_i}}{(x_j^{(2)})^{z_i} (\gamma_i^{(1)} m_i^{(1)})^{z_j}}; \quad \forall i, j \text{ no equil\u00b1brio} \quad (1.I.87)$$

ou ainda, alternativamente:

$$\frac{\left[\frac{\gamma_i^{(1)} m_i^{(1)}}{\gamma_i^{(2)} x_i^{(2)}} \right]^{\frac{1}{z_i}}}{\left[\frac{\gamma_j^{(1)} m_j^{(1)}}{\gamma_j^{(2)} x_j^{(2)}} \right]^{\frac{1}{z_j}}} = \frac{(K_i^0)^{z_i}}{(K_j^0)^{z_j}} \equiv K_j^i; \quad \forall i, j \text{ no equil\u00b1brio} \quad (1.I.88)$$

$$K_j^i = \left(\frac{\gamma_i^{(1)} m_i^{(1)}}{\gamma_i^{(2)} x_i^{(2)}} \right)^{\frac{1}{z_i}} \left(\frac{\gamma_j^{(2)} x_j^{(2)}}{\gamma_j^{(1)} m_j^{(1)}} \right)^{\frac{1}{z_j}}; \quad \forall i, j \text{ no equil\u00b1brio} \quad (1.I.89)$$

ou,

$$\ln(\tilde{K}_i^j) = \ln(K_j^i) + \frac{1}{z_i} \ln \gamma_i^{(2)} - \frac{1}{z_j} \ln \gamma_j^{(2)} \quad (1.I.90)$$

onde:

$$\tilde{K}_j^i = \left(\frac{\gamma_i^{(1)} m_i^{(1)}}{x_i^{(2)}} \right)^{\frac{1}{z_i}} \left(\frac{x_j^{(2)}}{\gamma_j^{(1)} m_j^{(1)}} \right)^{\frac{1}{z_j}}; \quad \forall i, j \text{ no equilíbrio} \quad (1.I.91)$$

e, ainda, para n componentes.

$$K_k^i = K_j^i K_k^j; \quad \forall i, j, k \text{ no equilíbrio} \quad (1.I.92)$$

$$K_j^i = \frac{1}{K_i^j} K_j^i \text{ se } i \neq j \text{ e } K_j^i = 1 \text{ se } i = j, \text{ no equilíbrio} \quad (1.I.93)$$

de onde,

$$\ln(\tilde{K}) = \ln(K) + \frac{n}{z_1} \ln \gamma_1^{(2)} - \sum_{k=1}^n \frac{1}{z_k} \ln \gamma_k^{(2)} \quad (1.I.94)$$

com,

$$\tilde{K} = \prod_{k=1}^n \tilde{K}_k^1 \quad \text{e} \quad K = \prod_{k=1}^n K_k^1 \quad (1.I.95)$$

Cálculo da concentração do componente k no adsorvente:

$$C_k^{(2)} = \frac{(CEC)x_k^{(2)}}{\sum_{j=1}^n z_j x_j^{(2)}} = \frac{(CEC)}{z_k} E_k^{(2)} \quad (1.I.96)$$

onde $C_k^{(2)}$, $x_k^{(2)}$, $E_k^{(2)}$ e CEC são, respectivamente, a concentração, a fração molar, a fração equivalente e a capacidade total de troca iônica do adsorvente (equivalente grama).

Deve-se ressaltar, neste momento da formulação, que o parâmetro que interessa, efetivamente, o processo adsorptivo é concentração do componente, k, no adsorvente, dado pela Eq. 1.I.96 de preferência na forma:

$$C_k^{(2)} = f(C_k^{(1)}) \text{ em } \left(\frac{\mathfrak{g}_k}{\mathfrak{g}_{\text{ads}}} \right) \text{ no adsorvente e } \left(\frac{\mathfrak{g}_k}{\text{litros}} \right) \text{ na solução}$$

1.I.3. Aplicações específicas.

Embora as equações 1.I.85 e 1.I.89 sejam termodinamicamente equivalentes há uma preferência, na literatura, pela forma 1.I.89. Assim visando a comparação de dados sem a necessidade de reajustes adotaremos a Eq. 1.I.89.

Para binários no qual o índice 1 refere-se ao íon que prevalece no adsorvente (satura). a Eq. 1.I.89, resulta:

$$K_2^1 = \left(\frac{\gamma_1^{(1)} m_1^{(1)}}{\gamma_1^{(2)} x_1^{(2)}} \right)^{\frac{1}{z_1}} \left(\frac{\gamma_2^{(2)} x_2^{(2)}}{\gamma_2^{(1)} m_2^{(1)}} \right)^{\frac{1}{z_2}}$$

com,

$$x_1^{(2)} + x_2^{(2)} = 1$$

Para binários estas duas equações são suficientes para estudo do equilíbrio, e a partir do equilíbrio a obtenção da isoterma:

$$C_2^{(2)} = \frac{(CEC)x_2^{(2)}}{\sum_{j=1}^n z_j x_j^{(2)}} = \frac{(CEC)}{z_2} E_2^{(2)}$$

Exemplo 1.I.1 soluções binárias de cátions

Para este exemplo numérico consideraremos um adsorvente trocador de cátion a clinoptilolita homo-iônica, (Na- clinoptilolita) que após tratamento de ativação esteja saturada com Na. Para este estudo de equilíbrio uma solução aquosa de cloretos, NaCl e KCl foi utilizada. Na figura 1.I.1 são mostrados resultados experimentais e simulados.

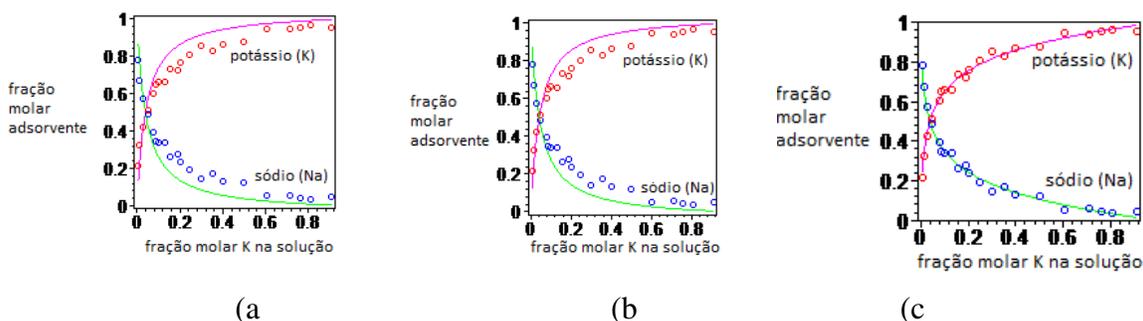


Figura 1.I.1 resultados experimentais e simulados

Na Fig 1.I.1.(a) o sistema é *ideal* na fase sólida e *ideal* na fase líquida.
 Na Fig 1.I.1.(b) o sistema é *ideal* na fase sólida e *não ideal* na fase líquida.
 Na Fig 1.I.1.(c) o sistema é *não ideal* na fase sólida *não ideal* na fase líquida.

A primeira constatação é a de que um sistema totalmente ideal (a) ou parcialmente ideal (b) embora descrevam adequadamente o fenômeno, ou seja, um decaimento no cátion presente inicialmente no adsorvente, (Na), e um aumento do cátion trocado, (K), não se verifica uma acuidade na representação dos dados de laboratório. Isto corrobora observações frequentes de que sistemas com cargas elétricas são fortemente não ideais.

Para completar o exemplo apresenta-se a isoterma de interesse relativa aos resultados apresentados na Fig. 1.I.1 (c):

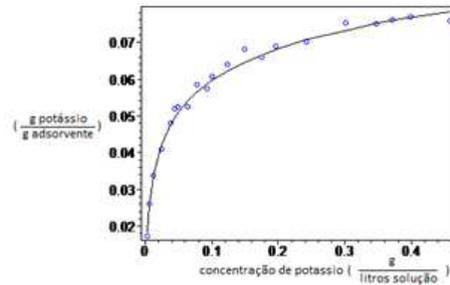
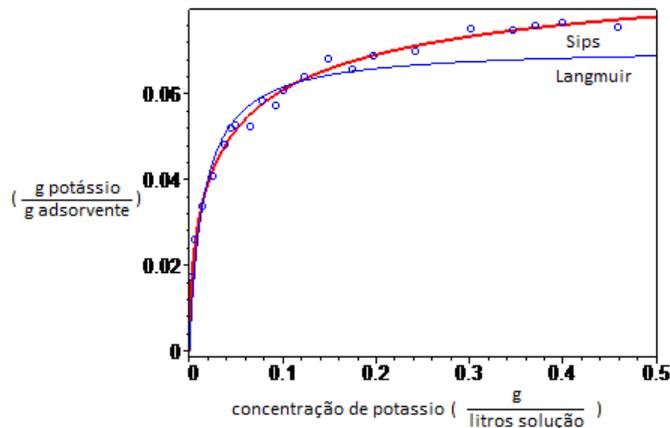


Figura 1.I.2. resultados experimentais e simulados da isoterma

Abaixo mostramos um ajuste de nossos dados pelas correlações de Langmuir e de Sips, ficando mais uma vez constatado a superioridade de uma correlação com mais parâmetros.



parametros da equação de Sips

$$C_s = 0,09618 \text{ (g/gads)}$$

$$b = 26,012 \text{ (l/g)}$$

$$t = 1,755$$

No Capítulo 4. outros resultados concernentes serão apresentados e discutidos.

CAPÍTULO 1

Parte II

Termodinâmica de superfícies

Na parte II trataremos dos sistemas com fenômenos de fronteiras (sistemas adsortivos) não levando em conta, momentaneamente, a carga elétrica já tratada na parte 1.I. Assim, com base no que já foi apresentado, pode-se iniciar postulando relação fundamental da termodinâmica na forma energética como:

1.II.1. A Equação fundamental e os potenciais termodinâmicos

$$U^{(\alpha)} = U^{(\alpha)}(S^{(\alpha)}, V^{(\alpha)}, A^{(\alpha)}, N_k^{(\alpha)}, \dots); \alpha=1, 2, \dots, \pi. \text{ e } \kappa=1, 2, \dots, m. \quad (1.II.1)$$

e sua diferencial total como:

$$dU^{(\alpha)} = \left(\frac{\partial U^{(\alpha)}}{\partial S^{(\alpha)}} \right)_{V^{(\alpha)}, A^{(\alpha)}, N_k^{(\alpha)}} dS^{(\alpha)} + \left(\frac{\partial U^{(\alpha)}}{\partial V^{(\alpha)}} \right)_{S^{(\alpha)}, A^{(\alpha)}, N_k^{(\alpha)}} dV^{(\alpha)} + \left(\frac{\partial U^{(\alpha)}}{\partial A^{(\alpha)}} \right)_{S^{(\alpha)}, V^{(\alpha)}, N_k^{(\alpha)}} dA^{(\alpha)} + \sum_{\kappa=1}^m \left(\frac{\partial U^{(\alpha)}}{\partial N_k^{(\alpha)}} \right)_{S^{(\alpha)}, V^{(\alpha)}, A^{(\alpha)}, N_{j \neq k}^{(\alpha)}} dN_k^{(\alpha)} \quad (1.II.2)$$

e os potenciais como:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U^{(\alpha)}}{\partial S^{(\alpha)}} \right)_{V^{(\alpha)}, A^{(\alpha)}, N_k^{(\alpha)}} &= T^{(\alpha)} \quad ; \text{ Potencial térmico (temperatura absoluta)} \\ - \left(\frac{\partial U^{(\alpha)}}{\partial V^{(\alpha)}} \right)_{S^{(\alpha)}, A^{(\alpha)}, N_k^{(\alpha)}} &= P^{(\alpha)} \quad ; \text{ Potencial mecânico (pressão absoluta)} \\ - \left(\frac{\partial U^{(\alpha)}}{\partial A^{(\alpha)}} \right)_{S^{(\alpha)}, V^{(\alpha)}, N_k^{(\alpha)}} &= \Pi^{(\alpha)} \quad ; \text{ tensão de espalhamento} \\ \left(\frac{\partial U^{(\alpha)}}{\partial N_k^{(\alpha)}} \right)_{S^{(\alpha)}, V^{(\alpha)}, A^{(\alpha)}, N_{j \neq k}^{(\alpha)}} &= \mu_k^{(\alpha)} \quad ; \text{ Potencial químico} \end{aligned} \quad (1.II.3)$$

cujas relações funcionais (*equações de estado*) são:

$$\begin{aligned} T^{(\alpha)} &= T^{(\alpha)}(S^{(\alpha)}, V^{(\alpha)}, A^{(\alpha)}, \dots, N_K^{(\alpha)}, \dots) \\ P^{(\alpha)} &= P^{(\alpha)}(S^{(\alpha)}, V^{(\alpha)}, A^{(\alpha)}, \dots, N_K^{(\alpha)}, \dots) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Pi^{(\alpha)} &= \Pi^{(\alpha)}(S^{(\alpha)}, V^{(\alpha)}, A^{(\alpha)}, \dots, N_K^{(\alpha)}, \dots) \\ \mu_k^{(\alpha)} &= \mu_k^{(\alpha)}(S^{(\alpha)}, V^{(\alpha)}, A^{(\alpha)}, \dots, N_K^{(\alpha)}, \dots)\end{aligned}\quad (1.II.4)$$

Em termos das equações de estado a relação da Eq. 1.II.2 toma a forma:

$$dU^{(\alpha)} = T^{(\alpha)} dS^{(\alpha)} - P^{(\alpha)} dV^{(\alpha)} - \Pi^{(\alpha)} dA^{(\alpha)} + \sum_{\kappa=1}^m \mu_k^{(\alpha)} dN_k^{(\alpha)} \quad (1.II.5)$$

A Eq. 1.II.5 pode também ser expressa na forma entrópica por:

$$dS^{(\alpha)} = \frac{dU^{(\alpha)}}{T^{(\alpha)}} + \frac{P^{(\alpha)}}{T^{(\alpha)}} dV^{(\alpha)} + \frac{\Pi^{(\alpha)}}{T^{(\alpha)}} dA^{(\alpha)} - \sum_{\kappa=1}^m \frac{\mu_k^{(\alpha)}}{T^{(\alpha)}} dN_k^{(\alpha)} \quad (1.II.6)$$

1.II.1.1. Integração da Relação Fundamental da Termodinâmica

Usando-se o teorema de Euler das funções homogêneas (Callen,1985) para a integração da Eq. 1.II.5 resulta:

$$U^{(\alpha)} = T^{(\alpha)} S^{(\alpha)} - P^{(\alpha)} V^{(\alpha)} - \Pi^{(\alpha)} A^{(\alpha)} + \sum_{\kappa=1}^m \mu_k^{(\alpha)} N_k^{(\alpha)} \quad (1.II.7)$$

1.II.1.2. As energias livres

É importante notar que os produtos $T^{(\alpha)} S^{(\alpha)}$, $P^{(\alpha)} V^{(\alpha)}$ e $\Pi^{(\alpha)} A^{(\alpha)}$ são energias de natureza semelhante a U_α . Assim, através destas energias é possível a definição de outras tais como:

$$\begin{aligned}H^{(\alpha)} &= U^{(\alpha)} + P^{(\alpha)} V^{(\alpha)} + \Pi^{(\alpha)} A^{(\alpha)} ; \text{ entalpia} \\ F^{(\alpha)} &= U^{(\alpha)} - T^{(\alpha)} S^{(\alpha)} + \Pi^{(\alpha)} A^{(\alpha)} ; \text{ energia livre de Helmholtz} \\ G^{(\alpha)} &= U^{(\alpha)} - T^{(\alpha)} S^{(\alpha)} + P^{(\alpha)} V^{(\alpha)} + \Pi^{(\alpha)} A^{(\alpha)} ; \text{ energia livre de Gibbs}\end{aligned}\quad (1.II.8)$$

Em adsorção, alguns autores denominam a energia, $(\Pi^{(\alpha)} A^{(\alpha)})$ como *energia livre de imersão*, $\phi^{(\alpha)}$.

Observe-se que estas funções definidas pelas Eqs. 1.II.8 ficaram ligeiramente modificadas em relação a suas definições usuais face á introdução da nova variável, $A^{(\alpha)}$.

Estas definições permitem reescrever a Eq. 1.II.8 em formas mais convenientes, tais como:

$$\begin{aligned}
dH^{(\alpha)} &= T^{(\alpha)} dS^{(\alpha)} + P^{(\alpha)} dV^{(\alpha)} - Ad\Pi^{(\alpha)} \sum_{k=1}^m \left(\frac{\partial H^{(\alpha)}}{\partial N_k^{(\alpha)}} \right)_{S^{(\alpha)}, V^{(\alpha)}, \Pi^{(\alpha)}, N_{j \neq k}^{(\alpha)}} dN_k^{(\alpha)} \\
dF^{(\alpha)} &= S^{(\alpha)} dT^{(\alpha)} - P^{(\alpha)} dV^{(\alpha)} - Ad\Pi^{(\alpha)} \sum_{k=1}^m \left(\frac{\partial F^{(\alpha)}}{\partial N_k^{(\alpha)}} \right)_{T^{(\alpha)}, V^{(\alpha)}, \Pi^{(\alpha)}, N_{j \neq k}^{(\alpha)}} dN_k^{(\alpha)} \\
dG^{(\alpha)} &= S^{(\alpha)} dT^{(\alpha)} - V^{(\alpha)} dP^{(\alpha)} - Ad\Pi^{(\alpha)} \sum_{k=1}^m \left(\frac{\partial G^{(\alpha)}}{\partial N_k^{(\alpha)}} \right)_{T^{(\alpha)}, P^{(\alpha)}, \Pi^{(\alpha)}, N_{j \neq k}^{(\alpha)}} dN_k^{(\alpha)}
\end{aligned} \tag{1.II.9}$$

1.II.1.3. Relações de Gibbs-Helmholtz e Gibbs-Duhem

De modo semelhante ao desenvolvido na parte I chega-se na relação de Gibbs-Helmholtz.

$$\left[\frac{\partial}{\partial T^{(\alpha)}} \left(\frac{G^{(\alpha)}}{T^{(\alpha)}} \right) \right]_{P^{(\alpha)}, \Pi^{(\alpha)}, N_k^{(\alpha)}} = - \frac{H^{(\alpha)}}{(T^{(\alpha)})^2} \tag{1.II.10}$$

É importante observar que a equação 1.II.9c está totalmente caracterizada por um estado a $(T^{(\alpha)}, P^{(\alpha)}, \Pi^{(\alpha)}, \dots, N_k^{(\alpha)}, \dots)$ ou seja somente parâmetros intensivos que obviamente são mais fáceis de quantificar e controlar daí a relevante importância da energia livre de Gibbs para os processos de equilíbrio.

$$G^{(\alpha)} = G^{(\alpha)}(T^{(\alpha)}, P^{(\alpha)}, \Pi^{(\alpha)}, \dots, N_k^{(\alpha)}, \dots) \tag{1.II.11}$$

embora a função $G^{(\alpha)}$ seja uma função natural destas variáveis de estado todas as demais podem ser reformuladas em termos destas variáveis de estado em função da relação entre elas.

1.II.1.3.1. Grandezas Parciais Molares

As grandezas parciais molares apresentam igualmente uma ligeira mudança na definição incluindo uma constância da tensão de espalhamento no ato de derivar parcialmente e, assim, se:

$$M^{(\alpha)} = M^{(\alpha)}(T^{(\alpha)}, P^{(\alpha)}, \Pi^{(\alpha)}, \dots, N_k^{(\alpha)}, \dots) \tag{1.II.12}$$

é uma propriedade extensiva qualquer do sistema individual α então sua diferencial total será:

$$\begin{aligned}
dM^{(\alpha)} = & \left(\frac{\partial M^{(\alpha)}}{\partial T^{(\alpha)}} \right)_{P^{(\alpha)}, \Pi^{(\alpha)}, N_k^{(\alpha)}} dT^{(\alpha)} + \left(\frac{\partial M^{(\alpha)}}{\partial P^{(\alpha)}} \right)_{T^{(\alpha)}, \Pi^{(\alpha)}, N_k^{(\alpha)}} dP^{(\alpha)} + \\
& + \left(\frac{\partial M^{(\alpha)}}{\partial \Pi^{(\alpha)}} \right)_{T^{(\alpha)}, P^{(\alpha)}, N_k^{(\alpha)}} d\Pi^{(\alpha)} + \sum_{k=1}^m \left(\frac{\partial M^{(\alpha)}}{\partial N_k^{(\alpha)}} \right)_{T^{(\alpha)}, P^{(\alpha)}, \Pi^{(\alpha)}, N_{j \neq k}^{(\alpha)}} dN_k^{(\alpha)}
\end{aligned} \tag{1.II.13}$$

A propriedade parcial molar correspondente a $M^{(\alpha)}$ é definida por:

$$\bar{m}_k^{(\alpha)} = \left(\frac{\partial M^{(\alpha)}}{\partial N_k^{(\alpha)}} \right)_{T^{(\alpha)}, P^{(\alpha)}, \Pi^{(\alpha)}, N_{j \neq k}^{(\alpha)}} \tag{1.II.14}$$

a integração da Eq. 1.II.13 tomando-se constantes $T^{(\alpha)}, P^{(\alpha)}, \Pi^{(\alpha)}, N_k^{(\alpha)}$ resulta em:

$$M^{(\alpha)} = \sum_{k=1}^m N_k^{(\alpha)} \left(\frac{\partial M^{(\alpha)}}{\partial N_k^{(\alpha)}} \right)_{T^{(\alpha)}, P^{(\alpha)}, \Pi^{(\alpha)}, N_{j \neq k}^{(\alpha)}} = \sum_{k=1}^m N_k^{(\alpha)} \bar{m}_k^{(\alpha)} \tag{1.II.15}$$

Por outro lado a diferencial da Eq. 1.II.15 comparada com a Eq. 1.II.13 conduz a:

$$\begin{aligned}
& \left(\frac{\partial M^{(\alpha)}}{\partial T^{(\alpha)}} \right)_{P^{(\alpha)}, \Pi^{(\alpha)}, \Phi^{(\alpha)}, N_k^{(\alpha)}} dT^{(\alpha)} + \left(\frac{\partial M^{(\alpha)}}{\partial P^{(\alpha)}} \right)_{T^{(\alpha)}, \Pi^{(\alpha)}, \Phi^{(\alpha)}, N_k^{(\alpha)}} dP^{(\alpha)} + \\
& + \left(\frac{\partial M^{(\alpha)}}{\partial \Pi^{(\alpha)}} \right)_{T^{(\alpha)}, P^{(\alpha)}, \Phi^{(\alpha)}, N_k^{(\alpha)}} d\Pi^{(\alpha)} - \sum_{k=1}^m N_k^{(\alpha)} d\bar{m}_k^{(\alpha)} = 0
\end{aligned} \tag{1.II.16}$$

que é a forma generalizada da equação de Gibbs-Duhem.

Em condições de processo a $T^{(\alpha)}, P^{(\alpha)}$ e $\Pi^{(\alpha)}$ contantes resulta para a Eq. 1.II.16

$$\sum_{k=1}^m N_k^{(\alpha)} d\bar{m}_k^{(\alpha)} = 0; \text{ a } T^{(\alpha)}, P^{(\alpha)} \text{ e } \Pi^{(\alpha)} \text{ contantes} \tag{1.II.17}$$

Introduzindo grandezas molares para a fase, α , pelas definições:

$$m^{(\alpha)} \equiv \frac{M^{(\alpha)}}{N^{(\alpha)}}; \quad x_k^{(\alpha)} \equiv \frac{N_k^{(\alpha)}}{N^{(\alpha)}} \quad \text{e} \quad N^{(\alpha)} = \sum_{k=1}^m N_k^{(\alpha)}$$

resulta:

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\partial \mathbf{m}^{(\alpha)}}{\partial \mathbf{T}^{(\alpha)}} \right)_{P^{(\alpha)}, \Pi^{(\alpha)}, \Phi^{(\alpha)}, N_k^{(\alpha)}} d\mathbf{T}^{(\alpha)} + \left(\frac{\partial \mathbf{m}^{(\alpha)}}{\partial \mathbf{P}^{(\alpha)}} \right)_{T^{(\alpha)}, \Pi^{(\alpha)}, \Phi^{(\alpha)}, N_k^{(\alpha)}} d\mathbf{P}^{(\alpha)} + \\ & + \left(\frac{\partial \mathbf{m}^{(\alpha)}}{\partial \Pi^{(\alpha)}} \right)_{T^{(\alpha)}, P^{(\alpha)}, \Phi^{(\alpha)}, N_k^{(\alpha)}} d\Pi^{(\alpha)} - \sum_{k=1}^m x_k^{(\alpha)} d\bar{m}_k^{(\alpha)} = 0 \end{aligned} \quad (1.II.18)$$

Quando nas equações 1.II.16 e 1.II.18 se toma ($\mathbf{M}^{(\alpha)} \equiv \mathbf{G}^{(\alpha)}$) resulta:

$$\begin{aligned} & -S^{(\alpha)} d\mathbf{T}^{(\alpha)} + V^{(\alpha)} d\mathbf{P}^{(\alpha)} + \\ & + A^{(\alpha)} d\Pi^{(\alpha)} - \sum_{k=1}^m N_k^{(\alpha)} d\mu_k^{(\alpha)} = 0 \\ & e \\ & -s^{(\alpha)} d\mathbf{T}^{(\alpha)} + v^{(\alpha)} d\mathbf{P}^{(\alpha)} + \\ & + a^{(\alpha)} d\Pi^{(\alpha)} - \sum_{k=1}^m x_k^{(\alpha)} d\mu_k^{(\alpha)} = 0 \end{aligned} \quad (1.II.19)$$

1.II.1.3.2. Isoterma de Gibbs

A primeira das Eqs. 1.II.19 a $T^{(\alpha)}$ e $P^{(\alpha)}$ constantes recupera resultado utilizado, amplamente, em termodinâmica de superfícies.

$$\sum_{k=1}^m N_k^{(\alpha)} d\mu_k^{(\alpha)} = A^{(\alpha)} d\Pi^{(\alpha)} \quad \textit{isoterma de Gibbs} \quad (1.II.19b)$$

retomando a Eq. 1.II.18 temos:

$$dG^{(\alpha)} = -S^{(\alpha)} d\mathbf{T}^{(\alpha)} + V^{(\alpha)} d\mathbf{P}^{(\alpha)} - \Pi^{(\alpha)} dA^{(\alpha)} + \sum_{k=1}^m \mu_k^{(\alpha)} dN_k^{(\alpha)} = 0 \quad (1.II.20)$$

definindo uma grandeza parcial molar para a área A, resulta:

$$\begin{aligned} a_k^{-(\alpha)} & \equiv \left(\frac{\partial A^{(\alpha)}}{\partial N_k^{(\alpha)}} \right)_{T^{(\alpha)}, P^{(\alpha)}, N_{j \neq k}^{(\alpha)}} \\ dA^{(\alpha)} & = \sum_{k=1}^m a_k^{-(\alpha)} dN_k^{(\alpha)} \end{aligned} \quad (1.II.21)$$

com a Eq. 1.II.21 na Eq. 1.II.20 se tem:

$$dG^{(\alpha)} = -S^{(\alpha)} dT^{(\alpha)} + V^{(\alpha)} dP^{(\alpha)} - \Pi^{(\alpha)} \sum_{k=1}^m \bar{a}_k^{(\alpha)} dN_k^{(\alpha)} + \sum_{k=1}^m \mu_k^{(\alpha)} dN_k^{(\alpha)} = 0 \quad (1.II.22)$$

$$dG^{(\alpha)} = -S^{(\alpha)} dT^{(\alpha)} + V^{(\alpha)} dP^{(\alpha)} + \sum_{k=1}^m (\mu_k^{(\alpha)} - \Pi^{(\alpha)} \bar{a}_k^{(\alpha)}) dN_k^{(\alpha)} = 0$$

e definindo uma nova propriedade parcial molar por:

$$\xi_k^{(\alpha)} \equiv (\mu_k^{(\alpha)} - \Pi^{(\alpha)} \bar{a}_k^{(\alpha)}) \quad (1.II.23)$$

chega-se a:

$$dG^{(\alpha)} = -S^{(\alpha)} dT^{(\alpha)} + V^{(\alpha)} dP^{(\alpha)} + \sum_{k=1}^m (\xi_k^{(\alpha)}) dN_k^{(\alpha)} = 0 \quad (1.II.24)$$

e, consequentemente:

$$\xi_k^{(\alpha)} \equiv \left(\frac{\partial G^{(\alpha)}}{\partial N_k^{(\alpha)}} \right)_{T^{(\alpha)}, P^{(\alpha)}, N_{j \neq k}^{(\alpha)}} \equiv \bar{g}_k^{(\alpha)}$$

e (1.II.25)

$$d\xi_k^{(\alpha)} = d\bar{g}_k^{(\alpha)}$$

e a equação de Gibbs-Duren torna-se:

$$-S^{(\alpha)} dT^{(\alpha)} + V^{(\alpha)} dP^{(\alpha)} - \sum_{k=1}^m (N_k^{(\alpha)} d\xi_k^{(\alpha)}) = 0$$

e (1.II.26)

$$-s^{(\alpha)} dT^{(\alpha)} + v^{(\alpha)} dP^{(\alpha)} - \sum_{k=1}^m (x_k^{(\alpha)} d\xi_k^{(\alpha)}) = 0$$

Por outro lado da Eq.1.II.23

$$d\xi_k^{(\alpha)} = d\mu_k^{(\alpha)} - d(\Pi^{(\alpha)} \bar{a}_k^{(\alpha)}) = d\bar{g}_k^{(\alpha)} \quad (1.II.27)$$

mas,

$$d\mu_k^{(\alpha)} = RT d \ln(\hat{f}_k^{(\alpha)}) \quad (1.II.28)$$

$$d\xi_k^{(\alpha)} = RT d \ln(\hat{f}_k^{(\alpha)}) - d(\Pi^{(\alpha)} \bar{a}_k^{(\alpha)}) = d\bar{g}_k^{(\alpha)} \quad (1.II.29)$$

mas pela Eq. 1.II.26a (Gibbs-Duren) a $T^{(\alpha)}$ e $P^{(\alpha)}$ constantes

$$\sum_{k=1}^m N_k^{(\alpha)} d\xi_k^{(\alpha)} = 0; \quad \text{a } T^{(\alpha)} \text{ e } P^{(\alpha)} \text{ constantes} \quad (1.II.30)$$

$$\sum_{k=1}^m N_k^{(\alpha)} d\xi_k^{(\alpha)} = \sum_{k=1}^m N_k^{(\alpha)} \left(RT^{(\alpha)} d \ln(\hat{f}_k^{(\alpha)}) - d(\Pi^{(\alpha)} \bar{a}_k^{(\alpha)}) \right) = 0 \quad \text{a } T^{(\alpha)}, P^{(\alpha)} \text{ constantes} \quad (1.II.31)$$

$$\sum_{k=1}^m N_k^{(\alpha)} \left(RT^{(\alpha)} d \ln(\hat{f}_k^{(\alpha)}) \right) = d(\Pi^{(\alpha)} \sum_{k=1}^m N_k^{(\alpha)} \bar{a}_k^{(\alpha)}) = d(\Pi^{(\alpha)} A^{(\alpha)}) \quad \text{a } T^{(\alpha)} \text{ e } P^{(\alpha)} \text{ ctes}$$

$$\sum_{k=1}^m N_k^{(\alpha)} \left(d \ln(\hat{f}_k^{(\alpha)}) \right) = d \left(\frac{\Pi^{(\alpha)}}{RT^{(\alpha)}} \sum_{k=1}^m N_k^{(\alpha)} \bar{a}_k^{(\alpha)} \right) = d \left(\frac{\Pi^{(\alpha)}}{RT^{(\alpha)}} A^{(\alpha)} \right) \quad \text{a } T^{(\alpha)} \text{ e } P^{(\alpha)} \text{ ctes} \quad (1.II.32)$$

$$\sum_{k=1}^m N_k^{(\alpha)} \left(d \ln(\hat{f}_k^{(\alpha)}) \right) = d \left(\frac{\Pi^{(\alpha)}}{RT^{(\alpha)}} A^{(\alpha)} \right) \quad \text{a } T^{(\alpha)} \text{ e } P^{(\alpha)} \text{ constantes} \quad (1.II.33)$$

1.II.2. O problema do equilíbrio termodinâmico

Embora se esteja denotando o sistema individual genericamente pelo símbolo, α , adotar-se-á o símbolo, β , para denotar um outro fazendo parte do sistema composto. A Eq. 1.II.6 EFT na forma entrópica, para o sistema, α , e para o sistema, β , é dada por:

$$dS^{(\alpha)} = \frac{dU^{(\alpha)}}{T^{(\alpha)}} + \frac{P^{(\alpha)}}{T^{(\alpha)}} dV^{(\alpha)} + \frac{\Pi^{(\alpha)}}{T^{(\alpha)}} dA^{(\alpha)} - \sum_{\kappa=1}^m \frac{\mu_{\kappa}^{(\alpha)}}{T^{(\alpha)}} dN_{\kappa}^{(\alpha)} \quad (1.II.34)$$

$$dS^{(\beta)} = \frac{dU^{(\beta)}}{T^{(\beta)}} + \frac{P^{(\beta)}}{T^{(\beta)}} dV^{(\beta)} + \frac{\Pi^{(\beta)}}{T^{(\beta)}} dA^{(\beta)} - \sum_{\kappa=1}^m \frac{\mu_{\kappa}^{(\beta)}}{T^{(\beta)}} dN_{\kappa}^{(\beta)} \quad (1.II.35)$$

$$dU^{(\beta)} = -dU^{(\alpha)} \quad \text{a)}$$

$$dV^{(\beta)} = -dV^{(\alpha)} \quad \text{b)}$$

$$dN_{\kappa}^{(\beta)} = -dN_{\kappa}^{(\alpha)} \quad \text{c)} \quad (1.II.36)$$

e

$$dS_t^S = dS^{(\beta)} + dS^{(\alpha)} \quad \text{d)}$$

onde $S_t^S, S^{(\beta)}, S^{(\alpha)}$ são, respectivamente a entropia total do sistema composto (isolado) e a as entropias dos sistemas individuais que o constitui.

Assim com base nas Eq. 1.II.36(d) Eq. 1.II.34 e Eq. 1.II.35 pode-se construir:

$$\begin{aligned}
dS_t^S = & \left(\frac{dU^{(\beta)}}{T^{(\beta)}} + \frac{P^{(\beta)}}{T^{(\beta)}} dV^{(\alpha)} + \frac{\Pi^{(\beta)}}{T^{(\beta)}} dA^{(\beta)} - \sum_{k=1}^m \frac{\mu_k^{(\beta)}}{T^{(\beta)}} dN_k^{(\beta)} \right) + \\
& + \left(\frac{dU^{(\alpha)}}{T^{(\alpha)}} + \frac{P^{(\alpha)}}{T^{(\alpha)}} dV^{(\alpha)} + \frac{\Pi^{(\alpha)}}{T^{(\alpha)}} dA^{(\alpha)} - \sum_{k=1}^m \frac{\mu_k^{(\alpha)}}{T^{(\alpha)}} dN_k^{(\alpha)} \right)
\end{aligned} \tag{1.II.37}$$

Para efeito de simplificação do tratamento da equação resultante será definida uma relação entre o volume, V e a área, A, dada por:

$$\begin{aligned}
dA^{(i)} &= \left(\frac{\partial A^{(i)}}{\partial V^{(i)}} \right) dV^{(i)} \quad i = \alpha \text{ ou } \beta \\
a_{(v,i)} &\equiv \left(\frac{\partial A^{(i)}}{\partial V^{(i)}} \right)
\end{aligned} \tag{1.II.38}$$

substituindo as Eqs. 1.II.36(a, b, c e d) na Eq. 1.II.37 resulta:

$$dS_t^S = \left(\frac{1}{T^{(\alpha)}} - \frac{1}{T^{(\beta)}} \right) dU^{(\alpha)} + \left[\frac{P^{(\alpha)}}{T^{(\alpha)}} - \frac{P^{(\beta)}}{T^{(\beta)}} + \frac{\Pi^{(\alpha)} \left(\frac{\partial A^{(\alpha)}}{\partial V^{(\alpha)}} \right)}{T^{(\alpha)}} - \frac{\Pi^{(\beta)} \left(\frac{\partial A^{(\beta)}}{\partial V^{(\beta)}} \right)}{T^{(\beta)}} \right] dV^{(\alpha)} + \left(\frac{\mu_k^{(\alpha)}}{T^{(\alpha)}} - \frac{\mu_k^{(\beta)}}{T^{(\beta)}} \right) dN_k^{(\alpha)} \tag{1.II.39}$$

No equilíbrio de um sistema composto isolado os parâmetros assumem valores que maximizam a entropia e assim pelo critério de equilíbrio:

$$dS_t^S = 0$$

Lembrando que $dU^{(\alpha)}$, $dV^{(\alpha)}$, $dN_k^{(\alpha)}$, são incrementos tão pequenos quanto se queira, mas não são **zero**, uma vez que são variáveis do sistema composto, então para que a Eq. 1.II.54 anule-se é necessário e suficiente que seus coeficientes sejam nulos resultando assim, condições equivalentes de critério de equilíbrio, a saber:

$$\left(\frac{1}{T^{(\alpha)}} - \frac{1}{T^{(\beta)}} \right) = 0$$

$$\left[\frac{P^{(\alpha)}}{T^{(\alpha)}} - \frac{P^{(\beta)}}{T^{(\beta)}} + \frac{\Pi^{(\alpha)} \left(\frac{\partial A^{(\alpha)}}{\partial V^{(\alpha)}} \right)}{T^{(\alpha)}} - \frac{\Pi^{(\beta)} \left(\frac{\partial A^{(\beta)}}{\partial V^{(\beta)}} \right)}{T^{(\beta)}} \right] = 0 \quad (1.II.40)$$

$$\frac{\mu_k^{(\alpha)}}{T^{(\alpha)}} - \frac{\mu_k^{(\beta)}}{T^{(\beta)}} = 0$$

consequentemente, no equilíbrio:

$$T^{(\alpha)} = T^{(\beta)}$$

$$P^{(\alpha)} - P^{(\beta)} = \Pi^{(\alpha)} \left(\frac{\partial A^{(\alpha)}}{\partial V^{(\alpha)}} \right) - \Pi^{(\beta)} \left(\frac{\partial A^{(\beta)}}{\partial V^{(\beta)}} \right) = \Pi^{(\alpha)} a_{(v,\alpha)} - \Pi^{(\beta)} a_{(v,\beta)} \quad (1.II.41)$$

$$\mu_k^{(\alpha)} = \mu_k^{(\beta)}$$

definindo:

$$\zeta_{(v,\alpha,\beta)} = [\Pi^{(\alpha)} a_{(v,\alpha)} - \Pi^{(\beta)} a_{(v,\beta)}] \quad (1.II.42)$$

$$T^{(\alpha)} = T^{(\beta)}$$

$$P^{(\alpha)} - P^{(\beta)} = \zeta_{(v,\alpha,\beta)} \quad (1.II.43)$$

$$\eta_k^{(\alpha)} = \eta_k^{(\beta)}$$

1.II.2.1. A lei de Jurin e a pressão capilar

Cabe observar que o equilíbrio térmico e químico são como, habitualmente, os escrevemos, mas, o equilíbrio mecânico, fica afetado pela tensão de espalhamento de ambas as fases, permitindo o tratamento de termodinâmica de superfícies. Cabe observar que a relação proposta pela Eq. 1.II.41 não é, necessariamente, satisfeita para qualquer par de fases, α e β , mas, é muito naturalmente abundante em problemas em que a fase dispersa esta fragmentada em partes de pequenas dimensões.

É interessante notar que um dos experimentos clássicos de laboratório no ensino fundamental é aquele que mostra a magia de um fluido subindo pelo interior de um tubo capilar (*lei de Jurin*). Aparecendo, naturalmente, nesta formulação, não como uma lei, mas como consequência da segunda lei da termodinâmica e representada por esta notável equação. A *lei de Jurin* foi enunciada da seguinte forma: "A altura, h alcançada pela água a partir do nível de sua superfície é inversamente proporcional ao raio, r do tubo capilar": isto é, $h = \text{cte} / r$; que se deduz de um equilíbrio mecânico entre o peso da coluna de líquido e a força resultante da ação da tensão interfacial e dada por:

$$h = \frac{2\sigma}{\rho_f g r}$$

Os cálculos de equilíbrio mecânico neste sistema particular: a interface água-ar: são corretamente descritos pela lei de Young-Laplace dada por:

$$\Delta P = \sigma \frac{dA}{dV} \quad (1.II.44)$$

onde $\Delta P = P^{(\alpha)} - P^{(\beta)}$ é a diferença de pressões entre as fases e denominada por *pressão capilar*, amplamente, utilizada na física de solos, com particular interesse no escoamento bifásico em meios porosos, e, σ , a *tensão interfacial* denominada de *tensão superficial* quando a água está em equilíbrio com o ar da atmosfera local, nas condições de temperatura e pressão desta.

Para o equilíbrio mecânico de uma bolha no sistema *líquido-gasoso* ou uma gota no sistema *líquido-líquido* e considerando forma esférica para uma partícula da fase dispersa, é obtido:

$$\begin{aligned} A &= 4\pi r^2 \text{ e } dA=8\pi r \\ V &= \frac{4}{3}\pi r^3 \text{ e } dV=4\pi r^2 \\ \frac{dA}{dV} &= \frac{2}{r} \end{aligned} \quad (1.II.45)$$

e resulta a forma mais conhecida para a equação de Young-Laplace:

$$\Delta P = P^{(\alpha)} - P^{(\beta)} = \frac{2\sigma}{r} \quad (1.II.46)$$

e, neste caso particular, reconhecer a tensão de espalhamento como uma tensão interfacial e não uma pressão como se pode entender de vários autores.

Quando não se tem parte do sistema composto em uma forma fragmentada, ou seja, os sistemas são extensos e a interface plana, neste caso no limite é como se o raio de curvatura tendesse ao infinito e, assim:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \left(\frac{2\sigma}{r} \right) = 0 \text{ e } \Delta P = 0 \Rightarrow P^{(\alpha)} = P^{(\beta)} \quad (1.II.47)$$

recuperando-se o resultado mais comum do estudo do equilíbrio de fases.

$$\begin{aligned}
T^{(\alpha)} &= T^{(\beta)} \\
P^{(\alpha)} &= P^{(\beta)} \\
\mu_k^{(\alpha)} &= \mu_k^{(\beta)}
\end{aligned}
\tag{1.II.48}$$

No equilíbrio multifásico a múltiplos componentes a imensa maioria dos problemas de interesse são, quase sempre, bifásicos. Neste sentido a simplificação pertinente será:

$k=1,2, 3, \dots, m$; e $\alpha=1$ e $\beta=2$;

$$\begin{aligned}
T^{(1)} &= T^{(2)} \\
P^{(1)} - P^{(2)} &= \Pi^{(1)} \left(\frac{\partial A^{(1)}}{\partial V^{(1)}} \right) - \Pi^{(2)} \left(\frac{\partial A^{(2)}}{\partial V^{(2)}} \right) = \Pi^{(1)} a_{(v,1)} - \Pi^{(2)} a_{(v,2)} \\
\mu_k^{(1)} &= \mu_k^{(2)}
\end{aligned}
\tag{1.II.49}$$

ou, em uma forma mais condensada:

$$\begin{aligned}
T^{(1)} &= T^{(2)} \\
P^{(1)} - P^{(2)} &= \zeta_{(v,1,2)} \\
\mu_k^{(1)} &= \mu_k^{(2)}
\end{aligned}
\tag{1.II.50}$$

Os sistemas bifásicos mais recorrentes são relativos a um fluido extenso como fase contínua, denominada simplesmente por, "*bulk*", e uma fase *dispersa* na forma de um fluido imiscível, um gel ou um sólido microporoso, que para efeito das aplicações serão denotados por sistemas bifásicos de tipo I (fluido-fluido) , II (fluido-gel) e III (fluido-sólido), sendo a fase continua sempre denotada por $\alpha=1$ e a fase fragmentada por $\alpha=2$.

A consideração de um sistema individual extenso para a fase continua(bulk) é equivalente a admitir que $dA^{(1)} \ll dV^{(1)}$ e, assim:

$$\left(\frac{\partial A^{(1)}}{\partial V^{(1)}} \right) \cong 0$$

resultando, para equilíbrio mecânico, a relação:

$$P^{(1)} - P^{(2)} = -\Pi^{(2)} \left(\frac{\partial A^{(2)}}{\partial V^{(2)}} \right) = -\Pi^{(2)} a_{(v,2)} \quad (1.II.51)$$

No que concerne aos sistemas de tipo I e II no equilíbrio bifásico, $P^{(1)}$ e $P^{(2)}$ são as pressões termodinâmicas como já entendidas, mas quando o sistema é do tipo III a pressão $P^{(2)}$, individualmente, carece de significado, podendo, até que se lhe entenda o significado, ser entendida por uma pressão efetiva dada por:

$$P^{(2)} = \Pi^{(2)} a_{(v,2)} + P^{(1)} = P_{efetiva}^{(2)} \quad (1.II.52)$$

É imperioso lembrar que o sólido não é uma solução no sentido termodinâmico, e o termo solução sólida é apenas um artifício engenhoso para inclusão na formulação. A determinação experimental direta de qualquer propriedade macroscópica em seu interior é de difícil realização e, se realizada, será tomada como uma média local de um sistema suposto contínuo e homogêneo. Em muitos sistemas termodinâmicos a área surge como fronteira natural podendo quase sempre ser determinada com precisão. No caso de sólidos porosos, objetos de estudos de vários seguimentos de processos de interesse; adsorção, por exemplo, a área aparece intrinsecamente em sua formação natural (zeólitos) ou formação assistida (carvão ativo), ou seja, ela está distribuída no volume do sólido, sendo ela própria uma concentração volumétrica ou mássica.

$$a_{(v,i)} \equiv \left(\frac{\partial A^{(i)}}{\partial V^{(i)}} \right) \text{ área específica volumétrica} \quad (1.II.53)$$

$$a_{(m,i)} \equiv \left(\frac{\partial A^{(i)}}{\partial m^{(i)}} \right) \text{ área específica mássica} \quad (1.II.54)$$

a relação entre elas é a densidade real do sólido, ρ_s

$$a_{(v,i)} \equiv \rho_s a_{(m,i)} \quad (1.II.55)$$

uma vez que medidas de massa são mais simples e mais precisas do que volumes, áreas específicas mássicas são mais usuais e assim,

$$a_{(m,\alpha)} = \frac{A^{(\alpha)}}{m_{ads}} \quad (1.II.56)$$

face à uniformidade apresentada pela imensa maioria dos sólidos porosos esta propriedade é praticamente constante, independentemente do tamanho da partícula.

1.II.2.2. A equação de Kelvin.

A tensão interfacial é mais habitual na forma da tensão superficial que é o equilíbrio entre a água líquida e o ar atmosférico que além de vapor de água tem outros gases em sua composição e mesmo a água nem sempre está pura. Neste sentido vamos considerar um vapor de água em condensação formando pequenas gotas uniformes de raio r , e vamos considerar este estado de equilíbrio na temperatura T e analisar o efeito da pressão. A fase extensa, o vapor, será denotada por α e a fase líquida por β .

As condições do equilíbrio são:

$$T^{(\alpha)} = T^{(\beta)} = T$$

$$f^{(\alpha)}(P^\alpha, T) = f^{(\beta)}(P^\beta, T)$$

O efeito da pressão sobre a fugacidade do componente puro na gota (superfície curva) pode ser relacionado com a pressão em superfície plana que é a sua pressão de saturação, $P^{sat}(T)$ pela correção de Poynting:

$$f^{(\beta)}(P^\beta, T) = f^{(\beta)}(P^{sat}, T) \exp \left[\frac{1}{RT} \int_{P^{sat}}^{P^\beta} v^\beta dP \right]$$

e a fugacidade na fase gasosa em termos do coeficiente de fugacidade,

$$f^{(\alpha)}(P^\alpha, T) = \phi^{(\alpha)}(P^\alpha, T) P^\alpha$$

e

$$f^{(\beta)}(P^{sat}, T) = \phi^{(\beta)}(P^{sat}, T) P^{sat}$$

e, obtemos

$$\phi^{(\alpha)}(P^\alpha, T) P^\alpha = \phi^{(\beta)}(P^{sat}, T) P^{sat} \exp \left[\frac{1}{RT} \int_{P^{sat}}^{P^\beta} v^\beta dP \right]$$

equação que relaciona P^α e P^β com P^{sat} e outras propriedades do sistema como o volume molar do líquido, v^β , e os coeficientes de fugacidade.

Em pressões baixas e moderadas, os coeficientes de fugacidade diferem mais da unidade do que entre eles mesmos e temos:

$$\phi^{(\alpha)}(P^\alpha, T) \approx \phi^{(\beta)}(P^{sat}, T)$$

por outro lado, o volume molar de líquidos tem pouca dependência da pressão simplificando a integração e assim,

$$P^\alpha = P^{sat} \exp \left[\frac{v^\beta (P^\beta - P^{sat})}{RT} \right]$$

pela equação de Young-Laplace Eq. 1.II.46 temos:

$$P^\beta = P^\alpha + \frac{2\sigma}{r} \quad (1.II.55)$$

$$P^\alpha = P^{sat} \exp \left[\frac{v^\beta (P^\alpha - P^{sat} + \frac{2\sigma}{r})}{RT} \right] \quad (1.II.55b)$$

em muitos casos P^α não é muito maior do que P^{sat} prevalecendo o termo de tensão interfacial resultando uma das formas da equação de Kelvin:

$$P^\alpha = P^{sat} \exp \left[\frac{2\sigma v^\beta}{rRT} \right] \quad (1.II.56)$$

mostrando que a pressão na fase líquida excede aquela da saturação em superfície planar e será muito mais acentuada quanto menor for o raio da gota.

Fechando esta seção envolvendo pressões em superfícies não planas, apresentaremos as ilustrações:

ilustração il.1.II.1. Aplicação direta da equação de Kelvin

Estimativa do raio de uma gotícula de água e da pressão em seu interior à $P=1,1\text{bar}$ e $T = 373\text{ K}$ em equilíbrio líquido-vapor.

os dados necessários a $1,1\text{bar}$ e 373 K , sont:

Pressão de vapor saturante= $1,013\text{ bar}$;

Tensão superficial= $0,0589\text{ N/m}$;

Volume molar= $1,87 \cdot 10^{-5}\text{ m}^3/\text{mol}$

Constante dos gases ideais= $8,314\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$

substituição direta na Eq. 1.II.56 nos dá o raio, r

$$r = 8,6 \cdot 10^{-9}\text{ m} = 8,6\text{ nm}$$

e para a pressão no interior da gota o uso da Eq.1.II.55

$$P^\beta = P^\alpha + \frac{2\sigma}{r} = 1,1 \cdot 10^5 + 1,37 \cdot 10^7 = 1,38 \cdot 10^7\text{ Pa}$$

No interior destas gotas a pressão calculada é muito alta. É esta alta pressão que aumenta a fugacidade da água líquida de forma que o equilíbrio resulta em uma maior fugacidade da fase de vapor.

A seguir ilustraremos com um exemplo em *medicina* no campo da *hemodinâmica*: parte da fisiologia que estuda as leis do fluxo (pressão, velocidade, etc.) do sangue nos vasos. A especialidade é uma das mais avançadas das últimas décadas e tem reduzido as taxas de morbidade e mortalidade.

illustration il.1.II.2. Circulation sanguinea bloqueada por un trombo

A formação de um coágulo é um processo complexo regulado por diferentes mecanismos mecânicos e bioquímicos. Os distúrbios que afetam o sistema de coagulação do sangue podem causar várias anormalidades, como trombose (coagulação excessiva) ou sangramento (coagulação insuficiente). Nesse contexto, o fluxo de baixa taxa de cisalhamento estimula o crescimento do coágulo, que quando ele percebe um estreitamento da artéria, ele não pode passar por ela e consequências terríveis são iminentes. Este relato da área médica tem origem na atuação da pressão capilar, que pretendemos explicar.

Considere, com base na figura il.II.1, R o raio da artéria e r o raio da estenose ou garganta, uso comum do termo no estudo de fluxo com área de passagem restrita.

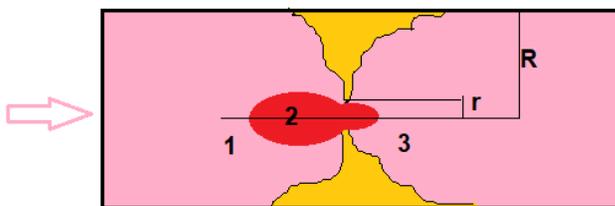


Figura il.II.1. fluxo sanguíneo bloqueado por um trombo

Para a análise vamos considerar 3 regiões como mostradas na figura e localmente a pressão P_1 , P_2 e P_3 no momento do bloqueio.

Para análise será feito uso da equação 1.II.44

$$\Delta P = \sigma \frac{dA}{dV} \quad \text{onde} \quad \Delta P = P^{(\alpha)} - P^{(\beta)}$$

Na interface 1 com 2 temos:

$$P_2 = P_1 + \frac{\sigma_{1,2} dA_{1,2}}{dv}$$

e na interface 3 com 2 temos:

$$P_2 = P_3 + \frac{\sigma_{2,3} dA_{2,3}}{dv}$$

então:

$$P_1 + \frac{\sigma_{1,2} dA_{1,2}}{dv} = P_3 + \frac{\sigma_{2,3} dA_{2,3}}{dv}$$

mas pela equação 1.II.44 c,

$$dA_{1,2} := 2 \frac{dv}{R}$$

e

$$dA_{2,3} := 2 \frac{dv}{r}$$

Resultando,

$$P_1 - P_3 = 2 \sigma \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{R} \right)$$

ou na forma usual da pressão capilar:

$$\Delta_P = 2 \sigma \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{R} \right)$$

que é a forma geral da equação de Young-Laplace.

Uma das maiores causas de morte ou invalidez é a obstrução da carótida. A carótida comum tem diâmetros entre 3.7 a 11 mm para homens. Considerando para efeito de aplicação numérica $r=f \cdot R$, onde f é o fator de obstrução:

$f=1$ artéria sem nenhuma restrição

$f=0$ artéria totalmente obstruída

resultando na equação de Young-Laplace parametrizada em f :

$$\Delta_P = 2 \sigma \left(\frac{1}{fR} - \frac{1}{R} \right)$$

Adotando o valor de 63mN/m para a tensão interfacial e $R=5\text{mm}$ resulta para diferença de pressão da pressão no trombo em mmHg:

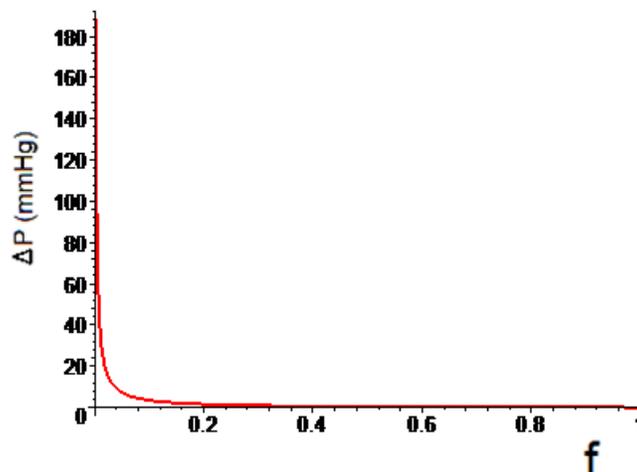


Figura il.II.2. Diferença de pressão no trombo dependendo do fator de obstrução.

Aumento de aproximadamente 1 mmHg por grau de obstrução, fluxo quase cessando em $f = 20\%$. Levando em consideração que o comprimento do trombo é da ordem do raio da artéria, o gradiente atinge o valor de 605 mmHg. O sistema responde aumentando a pressão podendo romper a artéria num evento hemorrágico.

Um grande coágulo pode bloquear uma grande quantidade de sangue que flui através da artéria bloqueada, fazendo com que as células cerebrais fornecidas por essa artéria morram.

Se o paciente estiver estável, é necessária uma intervenção urgente. É importante entender que o sistema artéria-coágulo está em equilíbrio e assim permanecerá se esse equilíbrio não for revertido. Isso é feito através da introdução de trabalho mecânico ou químico.

O trabalho mecânico não é apenas instrumental terapêutico (angioplastia coronariana), pode também ser farmacológico. Os *vasodilatadores* são drogas que dilatam os vasos sanguíneos - veias e artérias - relaxando os músculos lisos de suas paredes, aumentando o diâmetro da artéria e liberando o coágulo. No entanto, não recomendamos esse procedimento como primeira ação, porque o coágulo liberado pode bloquear uma artéria de menor calibre mais adiante. O fármaco ideal em nossa opinião é aquele que destrói a tensão interfacial e conseqüentemente o coágulo, estes são chamados de surfactantes, que se fixam na interface e são capazes de reduzir o valor da tensão da interface de 100 para 0,01 dina / cm. o suficiente para realizar a ação desejada.

Na engenharia de petróleo, esse procedimento se refere a uma recuperação terciária do óleo retido por pressão capilar. A observação deste fenômeno em micromodelos transparentes é de se contemplar com admiração e interesse.

A ilustração desenvolvida é obviamente dramática, porém o mecanismo de capilaridade é amplamente utilizado pela natureza, solo e vegetação o confirmam.

1.II.3. Adsorção

A partir daqui a atenção será dada especificamente a *processos adsorptivos* onde; $\alpha=1$ é a fase extensa ou "bulk" e $\alpha=2$ a solução sólida ou simplesmente adsorvente.

As condições termodinâmicas requeridas no equilíbrio são:

$$T^{(1)} = T^{(2)} \quad (1.II.57)$$

$$P^{(1)} = P^{(2)} - \Pi^{(2)} a_{(v,2)} \quad (1.II.58)$$

$$\hat{f}_k^{(1)} = \hat{f}_k^{(2)} \quad k=1,2,\dots,m \quad (1.II.59)$$

Pela conservação da massa resulta ainda para cada sistema individual:

$$\sum_{k=1}^m x_k^{(1)} = 1 \quad (1.II.60)$$

$$\sum_{k=1}^m x_k^{(2)} = 1 \quad (1.II.61)$$

Caracterizando a fase (1) temos as seguintes variáveis $T^{(1)}, P^{(1)}, x_1^{(1)}, \dots, x_k^{(1)}, \dots, x_m^{(1)}$ e caracterizando a fase (2) temos $T^{(2)}, \Pi^{(2)}, x_1^{(2)}, \dots, x_k^{(2)}, \dots, x_m^{(2)}$ e, como já foi discutido a pressão, $P^{(2)}$, no adsorvente, por carecer de senso, fica substituída pela tensão de espalhamento, $\Pi^{(2)}$, para a caracterização completa do estado de equilíbrio. Totalizando assim $2(m+2)$ propriedades intensivas especificando completamente o equilíbrio. Com o abandono da propriedade, $P^{(2)}$, estamos desprezando, igualmente, a Eq. 1.II.58 e assim ficando com uma Eq. 1.II.57, m equações do tipo 1.II.59 e as duas 1.II.60 e 1.II.61, totalizando $(m+3)$ disponíveis, o problema fica assim com $F = 2(m+2) - (m+3) = m+1$, graus de liberdade.

O estado padrão adotado será o do *componente puro*, k , tal que:

$$\lim_{x_k^{(\alpha)} \rightarrow 1} (\gamma_k^{(\alpha)}) \rightarrow 1 \quad (1.II.62)$$

1.II.3.1. Equações complementares para as fases

Em termos de fugacidade resulta:

-na fase1:

$$\sum_{k=1}^m N_k^{(1)} (RT^{(1)} d \ln(\hat{f}_k^{(1)})) = 0 \quad \text{a } T^{(1)}, P^{(1)} \text{ e } x_k^{(1)} \text{ ctes} \quad (1.II.63)$$

-na fase2:

$$\sum_{k=1}^m N_k^{(2)} (d \ln(\hat{f}_k^{(2)})) = d \left(\frac{\Pi^{(2)}}{RT^{(2)}} A^{(2)} \right) \quad \text{a } T^{(2)} \text{ e } P^{(2)} \text{ constantes} \quad (1.II.64)$$

Esta última equação, aplicada ao sistema contendo apenas o componente puro, k, nas mesmas condições da solução original fornece:

$$\frac{N_k^{0(2)}}{m_{ads}} [d \ln(\hat{f}_k^{0(2)})] = d \left(\frac{\Pi^{(2)} a_{(m,2)}}{RT} \right) = dz^{(2)} \quad (1.II.65)$$

onde por definição:

$$C_k^{(2)} \equiv \frac{N_k^{(2)}}{m_{ads}} \quad \text{e} \quad C_t^{(2)} \equiv \frac{1}{m_{ads}} \sum_{k=1}^m N_k^{(2)} \quad \text{e, portanto} \quad x_k^{(2)} = \frac{C_k^{(2)}}{C_t^{(2)}} \quad (1.II.66)$$

e, ainda:

$$z^{(2)} \equiv \left(\frac{\Pi^{(2)} A^{(2)}}{RT m_{ads}} \right) = \frac{\Pi^{(2)} a_{(m,2)}}{RT} \quad (1.II.67)$$

que é mais útil na forma:

$$\left[\frac{d\hat{f}_k^{0(2)}}{\hat{f}_k^{0(2)}} \right] = \frac{1}{C_k^{0(2)}} dz^{(2)} \quad \text{ou} \quad \left[\frac{d\hat{f}_k^{0(2)}}{dz} \right] = \frac{\hat{f}_k^{0(2)}}{C_k^{0(2)}} \quad (1.II.68)$$

A fugacidade do componente k, em solução, poderá ser escrita em termos de parâmetros associados a não idealidades, como coeficientes de fugacidade ou coeficientes de atividade, e assim:

$$\hat{f}_k^{(\alpha)} = x_k^{(\alpha)} \hat{\phi}_k^{(\alpha)} P^{(\alpha)} \quad \text{ou} \quad \hat{f}_k^{(\alpha)} = x_k^{(\alpha)} \gamma_k^{(\alpha)} f_k^{0(\alpha)} \quad (1.II.69)$$

Neste momento é necessário entender que não será possível determinar as concentrações, $C_k^{(2)}$, porque na formulação do problema do equilíbrio informações importantes não foram fornecidas como discutidas no item 1.3. Falta-nos a informação do valor do número de moles total na fase adsorvida, $N^{(2)}$. No entanto é possível inferir este valor admitindo-se válida a relação:

$$\frac{1}{N_t^{(2)}} = \sum_{k=1}^m \frac{x_k^{(2)}}{N_k^{0(2)}} \quad (1.II.70)$$

que estabelece como limite para o componente k a sua capacidade de componente puro a uma dada tensão de espalhamento na temperatura do sistema, e,consequentemente,

$$\frac{1}{C_t^{(2)}} = \sum_{k=1}^m \frac{x_k^{(2)}}{C_k^{0(2)}} \quad (1.II.71)$$

e, ainda:

$$C_k^{(\alpha)} = x_k^{(\alpha)} C_t^{(2)} \quad (1.II.72)$$

A relação apresentada é termodinamicamente aceitável, mas pode ser fisicamente incorreta, face aos mecanismos de acomodação dos compostos químicos nos sítios de adsorção. Trata-se de uma hipótese de trabalho e sua utilidade é evidente.

Quando a fase 1 é gasosa é conveniente aliviar a notação denotando, na fase bulk $x_k^{(1)}$ simplesmente por y_k , e na fase adsorvente $x_k^{(2)}$ simplesmente por x_k , no equilíbrio, e assim a Eq.1.II.56c resulta como habitualmente:

$$y_k \hat{\phi}_k P = x_k \gamma_k f_k^0 \quad (1.II.73)$$

Neste momento do desenvolvimento, merece atenção uma consideração sobre o equilíbrio do componente puro a uma temperatura constante (isoterma de adsorção)

A fase gasosa fica caracterizada completamente pela pressão P e a solução sólida pelo numero de moles do componente k, $N_k^{(2)}$ e a massa de adsorvente m_{ads} uma vez que a temperatura está constante.

Os dados são, desde o princípio dos estudos de adsorção, apresentados na forma:

$$\frac{N_k^{(2)}}{m_{ads}} = C_k^{(2)} = f(P) \quad (1.II.74)$$

A forma mais conhecida desta equação também denominada de *isoterma de*

adsorção é sem nenhuma dúvida aquela devida a *Langmuir* deduzida, inicialmente, por mecanismos cinéticos (1918). Sua forma matemática universalmente conhecida é:

$$C_k^{(2)} = C_{k,s}^{(2)} \frac{(b_k P)}{[1 + (b_k P)]} \quad (1.II.75)$$

nesta equação $C_{k,s}^{(2)}$ e b_k são as constantes de Langmuir e, respectivamente, a capacidade máxima de adsorção (saturação) e o coeficiente de afinidade.

1.II.3.2. Formas usuais:

$$\theta_k = \frac{(b_k P)}{[1 + (b_k P)]} \quad \text{ou} \quad \frac{\theta_k}{1 - \theta_k} = b_k P ; \quad (1.II.76)$$

onde, $\theta_k = \frac{C_k}{C_{k,s}}$ (fração coberta)

a Eq. 1.II.73 para o componente puro resulta:

$$\hat{\phi}_k P = f_k^0 \quad (1.II.77)$$

Em pressões da ordem da pressão da atmosfera local ou mais baixas o coeficiente de fugacidade tende para a unidade, e a Eq. 1.II.77 apresenta um notável resultado:

$$P = f_k^0 \quad (1.II.78)$$

ou seja a fugacidade do componente, k, no adsorvente, aquela do estado padrão, é numericamente igual á pressão da fase gasosa e a ela equivalente, e que aplicada a uma particular isoterma resulta, para o estado padrão:

$$C_k^{0(2)} = C_{k,s}^{0(2)} \frac{(b_k f_k^0)}{[1 + (b_k f_k^0)]} \quad (1.II.79)$$

permitindo a obtenção da fugacidade no estado padrão adotado, e, conseqüentemente, a obtenção da tensão de espalhamento pela Eq. 1.II.68 abaixo reescrita.

$$\left[\frac{d\hat{f}_k^{0(2)}}{dz} \right] = \frac{\hat{f}_k^{0(2)}}{C_k^{0(2)}} \quad \text{com condição inicial} \quad \hat{f}_k^{0(2)}(0) = 0 \quad (1.II.80)$$

cuja solução exata, para a isoterma de Langmuir é:

$$f_k^{0(2)} = \frac{1}{b_k} \left[\exp\left(\frac{z}{C_{k,s}^{0(2)}}\right) - 1 \right] \quad (1.II.81)$$

e ainda:

$$z = C_{k,s}^{0(2)} \ln(1 + b_k f_k^{0(2)}) = \frac{\Pi^{(2)} a_{m,2}}{RT} \quad (1.II.82)$$

Produziu-se assim uma ligação robusta entre a *tensão de espalhamento* e *parâmetros da isoterma de componentes puros*. Algumas poucas isotermas podem fornecer uma solução analítica para a Eq. 1.II.80. Quase sempre uma solução numérica deverá ser empreendida. Será constatado adiante, na sessão *aplicações*, que a equação de Langmuir se mostra incapaz de reproduzir com a acuidade desejada, grande parte dos dados experimentais disponíveis. No entanto, para uma equação com apenas dois parâmetros ajustáveis ela é uma equação extraordinária. Está razoavelmente estabelecido e é quase evidente, que relações com mais parâmetros ajustáveis são mais poderosas. As propostas imediatas são modificações da equação de Langmuir, recaindo nesta, no caso da insignificância do parâmetro adicionado.

As equações de *Sips* e de *Toth* com apenas mais um parâmetro apresentam-se adequadas:

$$C_k^{0(2)} = C_{k,s}^{(2)} \frac{(b_k f_k^{0(2)})^{\frac{1}{t_k}}}{\left[1 + (b_k f_k^{0(2)})^{\frac{1}{t_k}}\right]} ; \quad (\text{Sips}) \quad (1.II.83)$$

$$C_k^{0(2)} = C_{k,s}^{(2)} \frac{(b_k f_k^{0(2)})}{\left[1 + (b_k f_k^{0(2)})^{t_k}\right]^{\frac{1}{t_k}}} ; \quad (\text{Toth}) \quad (1.II.84)$$

Está evidente a adição de um parâmetro, t_k , que, surpreendentemente, produz substancial diferença. A equação de Langmuir é adequada se $t_k = 1$.

Embora quase equivalentes, parece-nos que a de Toth é superior.

A preferência pela equação de Sips é que, a mesma, permite uma solução analítica para a Eq. 1.II.80. representando, assim, uma enorme conveniência, como se pode constatar a seguir:

$$f_k^{0(2)} = \frac{1}{b_k} \left[\exp\left(\frac{z}{C_{k,s}^{0(2)}}\right) - 1 \right]^{t_k} \quad (1.II.85)$$

e, ainda:

$$z = t_k C_{k,s}^{0(2)} \ln[(1 + b_k f_k^{0(2)})^{1/t_k}] = \frac{\Pi^{(2)} a_{m,2}}{RT} \quad (1.II.86)$$

Na sequencia apresenta-se uma rotina para a especificação completa do estado de equilíbrio, esquematizada em 3 blocos operacionais.

No **bloco 1**, além dos dados de parâmetros das isotermas dos puros são dadas as (m+1) informações necessárias á eliminação dos graus de liberdade, representadas pela temperatura, pressão e composição da fase gasosa, e suficientes, para tratar o problema do equilíbrio no caso de soluções ideais. Caso a idealização não se verifique, correlações devem ser fornecidas para o cálculo de $\hat{\phi}_k^{(1)}$ e $\gamma_k^{(2)}$.

No **Bloco 2**, um cálculo iterativo determina (z , $f_k^{0(2)}$ e $x_k^{(2)}$) a tensão de espalhamento, as fugacidades dos puros e a composição da solução sólida.

No **Bloco 3**, outras propriedades de interesse são calculadas, dentre elas aquelas que de fato são buscadas, a concentração total adsorvida, $C_t^{(2)}$ e a fração coberta do componente, k, de interesse, $C_k^{(2)}$.

O quadro 1 sintetiza a rotina:

Quadro 1. Rotina para determinação do equilíbrio na adsorção em fase gasosa

<p>Bloco 1: <u>Dados de entrada</u></p> <p>$C_{k,s}^{(2)}, b_k, t_k; \kappa=1, 2, \dots, m.$ (isoterma dos puros)</p> <p>$y_1^{(1)}, \dots, y_{m-1}^{(1)}, T, P;$ (m+1) informações necessárias</p> <p>Parâmetros para as correlações dos coeficientes de fugacidade, $\hat{\phi}_k^{(1)}$ e atividade $\gamma_k^{(2)}$.</p>	
<p>Bloco 2: <u>equações no equilíbrio</u></p> <p>>>>-----</p> <p>$z = \{z_0, z_1\}$ intervalo de busca (regula falsis)</p> <p>Cálculo de $y_m = 1 - \sum_{k=1}^{m-1} y_k$</p> <p>$\hat{\phi}_k^{(1)} = \hat{\phi}_k^{(1)}(T, P, \dots, y_k^{(1)}, \dots); \kappa=1, 2, \dots, m.$</p> <p>Cálculo de $f_k^{0(2)}$ e $x_k^{(2)}$</p> $\left(\frac{df_k^{0(2)}}{dz} \right)_{T^{(2)}, P^{(2)}, \Pi^{(2)}} = \frac{f_k^{0(2)}}{\left[C_{k,s}^{(2)} \frac{(b_k f_k^{0(2)})^{t_k}}{1 + (b_k f_k^{0(2)})^{t_k}} \right]^{\frac{1}{\kappa}}};$ <p>$\gamma_k^{(2)} = \gamma_k^{(2)}(T, \dots, x_k^{(2)}, \dots); \kappa=1, 2, \dots, m.$</p> <p>$y_k^{(1)} \hat{\phi}_k^{(1)} P = x_k^{(2)} \gamma_k^{(2)} f_k^{0(2)}; \kappa=1, 2, \dots, m$</p> <p>Cálculo de</p> $F = 1 - \sum_{k=1}^n x_k^{(2)}; \text{ (até convergência, em } F=0)$ <p><<<-----</p>	<p>Bloco 3: <u>cálculos complementares:</u></p> <p>Cálculo de $C_k^{0(2)}$:</p> $C_k^{0(2)} = C_{k,s}^{(2)} \frac{(b_k f_k^{0(2)})^{t_k}}{\left[1 + (b_k f_k^{0(2)})^{t_k} \right]^{\frac{1}{\kappa}}} \quad (\text{Sips})$ <p>Cálculo de $C_t^{(2)}$:</p> $\frac{1}{C_t^{(2)}} = \sum_{k=1}^m \frac{x_k^{(2)}}{C_k^{0(2)}}$ <p>Cálculo de $C_k^{(2)}$:</p> $C_k^{(2)} = x_k^{(2)} C_t^{(2)}$

No caso do equilíbrio, na *adsorção em fase líquida*, a rotina é a mesma, substituindo-se no **bloco 2** a equação de equilíbrio químico por:

$$x_k^{(1)} \gamma_k^{(1)} P_k^{sat} = x_k^{(2)} \gamma_k^{(2)} f_k^{0(2)} \quad (1.II.87)$$

e mudanças compatíveis no **bloco 1**.

A rotina sugerida no Quadro 1. é apenas ilustrativa da praticidade de uso da formulação e um enfoque didático de conduta, recordando ao leitor a dificuldade de produzir estes resultados com os computadores pessoais de primeira geração e linguagens primitivas para cálculos matemáticos. No momento com a capacidade de computação disponível, linguagens elaboradas, os resultados ficam aguardando apenas o toque na tecla de execução.

1.II.3.3. Aplicações específicas

Exemplo e.1.II.1. Soluções binárias regidas pela equação de Langmuir em sistema sólido/gasoso ideal.

Para sistemas satisfazendo estas condições o procedimento de cálculo fica simplesmente dado por:

Quadro e.1.II.1. Rotina para binários (sólido/gasoso)		<i>Langmuir-ideal</i>
<p>Bloco 1: <u>Dados de entrada</u></p> <p><i>isoterma dos puros</i> C_{s_1}, b_1 : para componente 1 C_{s_2}, b_2 : para componente 2; y_1, T e P;</p>	<p>Bloco 2: <u>equações no equilíbrio</u></p> $y_2 = 1 - y_1$ $y_1 P = \frac{x_1 \left(e^{\left(\frac{z}{C_{s_1}} \right)} - 1 \right)}{b_1}$ $(1 - y_1) P = \frac{x_2 \left(e^{\left(\frac{z}{C_{s_2}} \right)} - 1 \right)}{b_2}$ $x_1 + x_2 = 1$ <p><i>Obtenção de:</i> y_2, z, x_1, x_2</p>	<p>Bloco 3: <u>cálculos complementares:</u></p> $f_{o_1} = \frac{e^{\left(\frac{z}{C_{s_1}} \right)} - 1}{b_1} ;$ $f_{o_2} = \frac{e^{\left(\frac{z}{C_{s_2}} \right)} - 1}{b_2} ;$ $C_{o_1} = \frac{C_{s_1} b_1 f_{o_1}}{1 + b_1 f_{o_1}} ;$ $C_{o_2} = \frac{C_{s_2} b_2 f_{o_2}}{1 + b_2 f_{o_2}} ;$ $C_t = \frac{1}{\frac{x_1}{C_{o_1}} + \frac{x_2}{C_{o_2}}}$

podendo ser resolvido até mesmo com o “Microsoft Excel” com o *suplemento solver*.

Na sequência apresentaremos um problema do equilíbrio (sólido-gasoso) para o sistema: Etano (1) e Etileno (2) em carvão ativo a $T=333\text{K}$ e $P=101\text{kPa}$, usando a rotina do Quadro e.1.II.1:

- 1- com a isoterma de Langmuir e sistema ideal;
- 2- com a isoterma de Toth e sistema ideal.

Entrando com os dados necessários e calculando resultam:

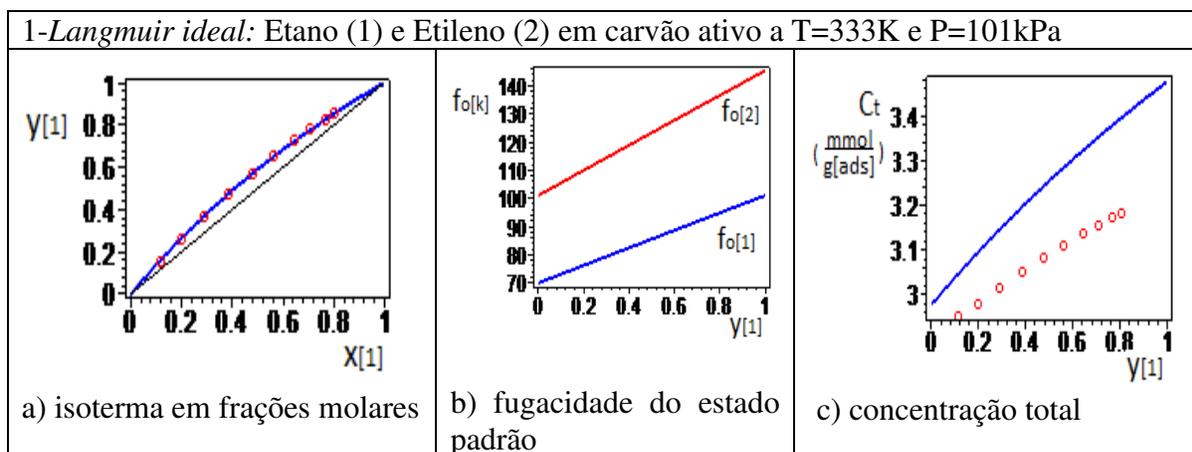


Figura e.1. Soluções ideais e formulação por Langmuir

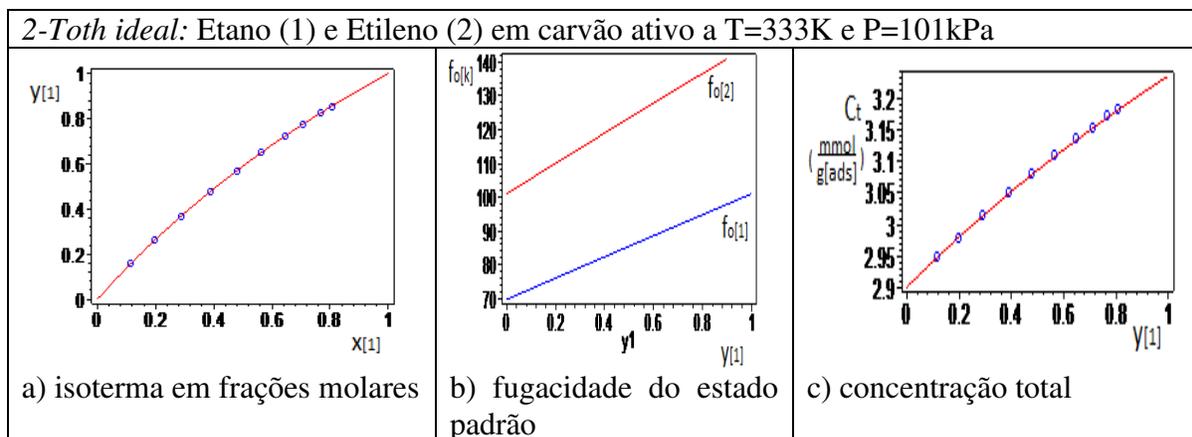


Figura e.2. Soluções ideais e formulação por Toth

As figuras (a) e (b), dos respectivos casos, mostram que não há uma diferença substancial entre os dois modelos e isto pode ser observado também com outros modelos de isoterma. Elas não são muito relevantes para o cálculo destes parâmetros no equilíbrio. A figura (c) evidencia a relevância de um modelo mais acurado, pois os dados do equilíbrio, embora quase idênticos, irão alimentar modelos diferentes de isoterma (**Bloco 3**), ali farão a importante diferença, pois o parâmetro mais relevante do equilíbrio é justamente a quantidade adsorvida por massa de adsorvente, ou seja, a figura (c) é a verdadeira isoterma. Cabe neste momento uma crítica que é feita em sentido de orientação, pois nós próprios já tropeçamos nisto. Construímos modelos de isotermas e só testamos para dados de equilíbrio

do tipo mostrado na figura (a), mas quando aplicamos a dados do tipo da figura (c) fomos surpreendidos pelo fracasso do resultado.

Exemplo e.1.II.2. Soluções binárias regidas pela equação de Langmuir em sistema sólido/líquido ideal.

Para sistemas satisfazendo estas condições o procedimento de cálculo é praticamente o mesmo da situação sólido/gasoso; usando P_i^{sat} em lugar de P e mantendo, y_1 em lugar de $x_1^{(l)}$, para aliviar a notação, ficando simplesmente dado por:

Quadro e.1.II.2. rotina para binários (sólido/líquido)		Langmuir-ideal
<p>Bloco 1: <u>Dados de entrada</u></p> <p><i>isoterma dos puros</i> C_{s1}, b_1 : para componente 1 C_{s2}, b_2 : para componente 2;</p> <p>y_1, T e P;</p>	<p>Bloco2: <u>equações no equilíbrio</u></p> $y_2 = 1 - y_1$ $y_1 P^{sat_1} = \frac{x_1 \left(e^{\left(\frac{z}{C_{s1}}\right)} - 1 \right)}{b_1}$ $(1 - y_1) P^{sat_2} = \frac{x_2 \left(e^{\left(\frac{z}{C_{s2}}\right)} - 1 \right)}{b_2}$ $x_1 + x_2 = 1$ <p>Obtenção de: y_2, z, x_1, x_2</p>	<p>Bloco 3: <u>cálculos complementares:</u></p> $f_{o1} = \frac{e^{\left(\frac{z}{C_{s1}}\right)} - 1}{b_1};$ $f_{o2} = \frac{e^{\left(\frac{z}{C_{s2}}\right)} - 1}{b_2};$ $C_{o1} = \frac{C_{s1} b_1 f_{o1}}{1 + b_1 f_{o1}};$ $C_{o2} = \frac{C_{s2} b_2 f_{o2}}{1 + b_2 f_{o2}};$ $C_t = \frac{1}{\frac{x_1}{C_{o1}} + \frac{x_2}{C_{o2}}}$

Na sequencia apresentaremos um problema do equilíbrio (sólido/líquido) para o sistema: Benzeno (1) e Ciclohexano (2) em carvão ativo a T=303K.

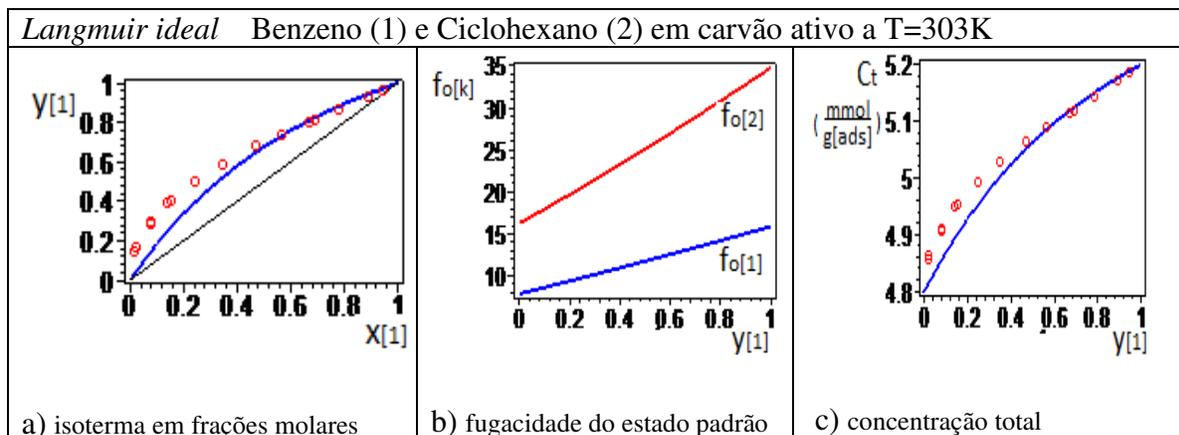


Figura e.3. Soluções ideais e formulação por Langmuir ideal

Fenomenologicamente há uma descrição aceitável, mas uma pobre representação da isoterma com altos desvios em concentrações inferiores a 60% na fase externa. É possível mostrar que uma suposição de não idealidade da solução sólida e/ou da solução líquida, com uma correlação apropriada, melhora consideravelmente a acuidade da previsão. Isto está mostrado na figura e.4.

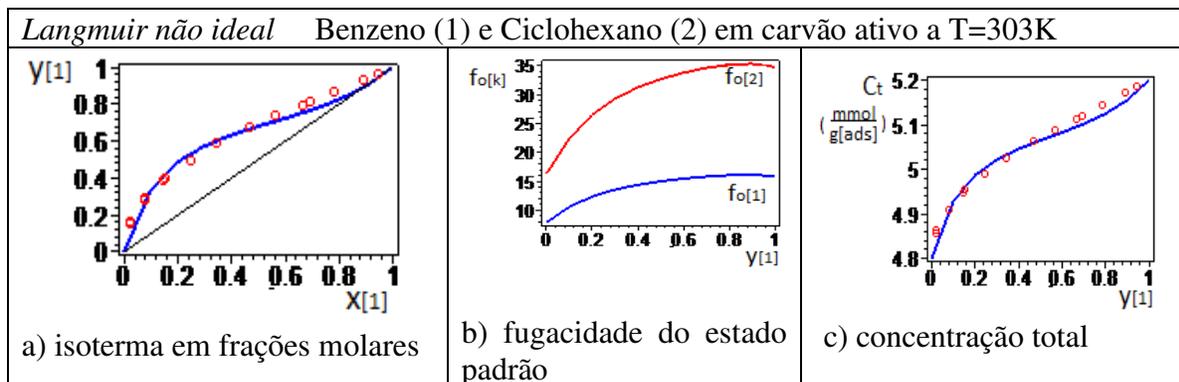


Figura e.4. Soluções não ideais e formulação por Langmuir

A correção foi feita supondo somente não idealidade da fase líquida e usada a correlação;

$$\frac{G^{E(1)}}{RT^{(1)}} = B(T^{(1)})x_1^{(1)}x_2^{(1)} \text{ que implica em } \ln(\gamma_k^{(1)}) = B(1 - x_k^{(1)})^2 \quad (1.II.88)$$

lembrando que, na notação simplificada, temos: y_1 em lugar de $x_1^{(1)}$.
e, assim,

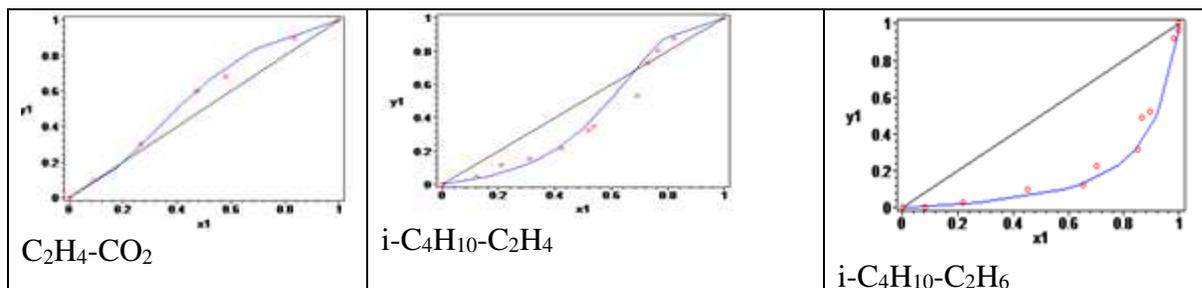
$$\ln(\gamma_1^{(1)}) = B(1 - y_1)^2 \text{ e } \ln(\gamma_2^{(1)}) = B(y_1)^2 \quad (1.II.89)$$

1.II.3.4. Teoria da Adsorção em Soluções Ideais

A suposição de idealidade nas fases dá a estas uma conotação de solução ideal e, assim, um caso particular da formulação aqui apresentada é a *Ideal Adsorption Solution Theory* (IAST). Na qual se trabalha apenas com as isotermas de puros sem qualquer apelo a correções de idealidades. Para a estimativa inicial do projeto de um *sistema de adsorção* pode-se, e é recomendável, o uso de uma IAST aliviando-se o trabalho técnico e computacional, permitindo uma análise preliminar rápida, recomendando ou não uma forma mais elaborada. No entanto casos frequentes de inversão de seletividade, também denominados de azeotropia, requerem uma formulação mais elaborada. Mais adiante neste texto, pretendemos apresentar possíveis critérios para a identificação de sistemas com probabilidade de apresentar tal inversão de seletividade. Na sequencia passamos a apresentar casos com esta característica. Na figura e.5. (d) temos dados de literatura⁵ e nas

⁵ Hyun, S. H.; Danner, R. P.; J. Chem. Eng. Data 1982, 27,196-200.

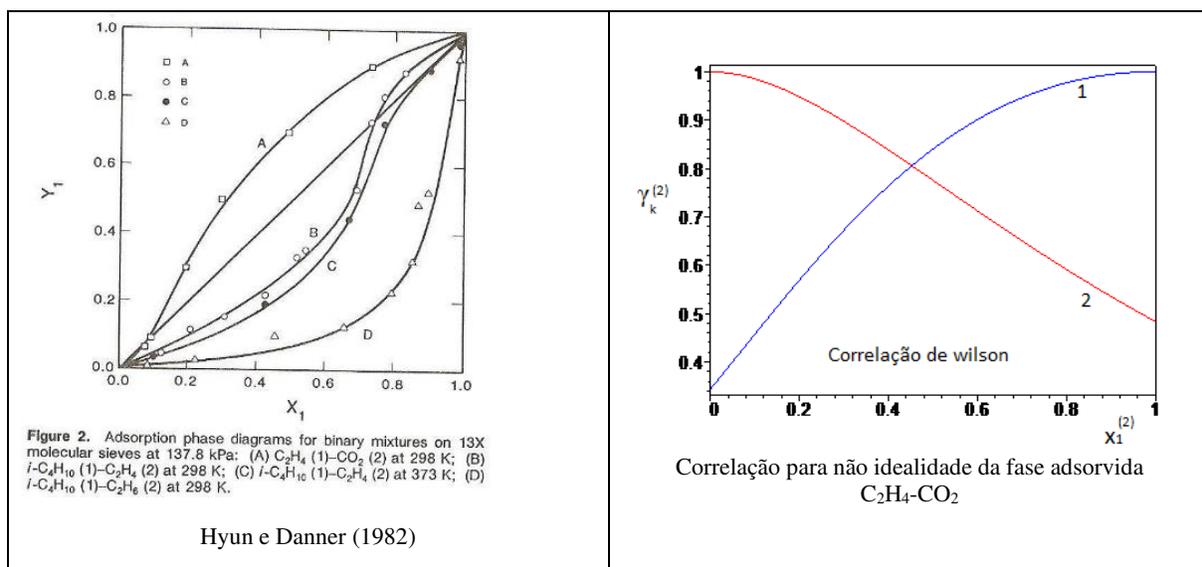
(a), (b) e (c) dados, por nós calculados, usando correlações para o *coeficiente de atividade* para a solução sólida.



a)

b)

c)



d)

e)

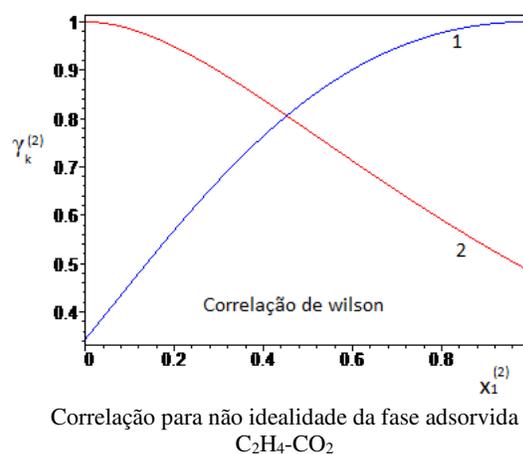


Figura e.5. Soluções não ideais

É interessante observar que Hyun e Danner (1982) alegam que nenhum dos modelos por eles testados previu o leve comportamento azeotrópico encontrado experimentalmente a 298K para $C_2H_4-CO_2$. Na figura e.5.(a) está claro que se pode prevê-lo, fornecendo uma informação de não idealidade da fase sólida baseada na correlação de Wilson mostrada na figura e.5.(e).

Casos multicomponentes podem evidentemente serem tratados pela formulação desenvolvida aqui. No entanto sistemas multicomponentes não são tão abundantes quanto

binários. Alguns poucos nem sempre apresentam todos os dados necessários pois seguem finalidade e planejamento específico dos pesquisadores e não podem ser plenamente utilizados. Neste sentido muitas dificuldades aparecem e, para que não pareça apenas proposta ambiciosa, pretendemos apreciar pelo menos sistemas ternários.

1.II.3.5. Sistemas ternários em Soluções Ideais

A primeira dificuldade é que, como visto, um sistema multi constituinte apresenta $(m+1)$ graus de liberdade. No caso de ternários temos $m=3$ e serão 4 os graus de liberdade. A fase bulk é aquela em que as variáveis podem ser mais facilmente fixadas e controladas. Se temperatura e pressão forem fixadas como é de interesse duas composições deverão ser fixadas dentre 3 e assim a experimentação fica muito limitada. Encontramos dificuldades até nas simulações quanto mais no planejamento experimental e na sua execução, podendo ser esta uma das razões de não termos tantos resultados experimentais multicomponentes. Uma vez que a formulação necessita basicamente de *isotermas de componentes puros* a simulação só depende da busca por estes dados. Para a ilustração que faremos a seguir utilizaremos estudos binários nos quais vários componentes foram usados nas composições dos pares binários mesmo que dados ternários não estejam lá. Neste sentido vamos usar dados já estudado na secção anterior, pois atendem plenamente. Na figura A1, estão mostrados os dados experimentais de Hyun e Danner (1982) que ajustamos pela isoterma de Sips. Resultados semelhantes serão lá encontrados para outras temperaturas: figura A2.

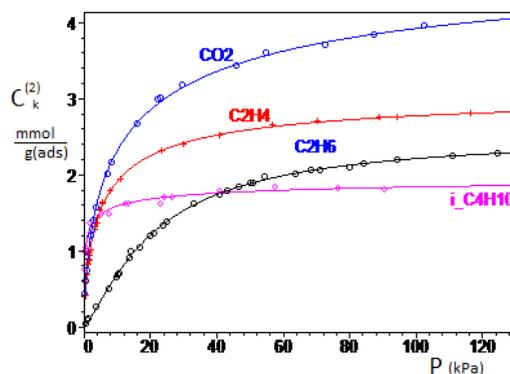
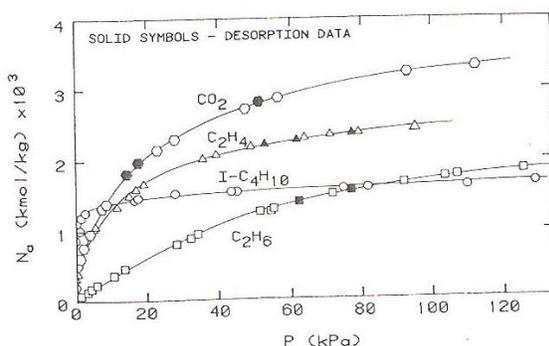


Figura A1. Isotermas de componentes puros em peneira molecular 13X a 298 K



Hyun e Danner (1982)

Figura A2. Isotermas de componentes puros em peneira molecular 13X a 323 K

A partir destes dados trataremos o sistema ternário **CO₂ C₂H₄ e C₂H₆** entre outras combinações. Antes, no entanto desejamos compartilhar algumas observações que fizemos neste conjunto de dados. Nota-se que o isobutano (i-C₄H₁₀) corta todas as outras isotermas; podendo ser esta a razão pela qual apresenta *inversão de seletividade* com os demais componentes ou, no mínimo, forte *não idealidade* na fase adsorvida. A baixas pressões o CO₂ também corta o C₂H₄, ou seja, estamos a dizer que as isotermas de componentes puros talvez possam dar mais informações do que as usuais. Com base nestes dados elaboramos um critério matemático para análise de isotermas de puros, utilizando apenas os parâmetros ajustados, que indicaria a existência de forte não idealidade na fase adsorvida e mesmo existência de azeotropia. Testou-se apenas com estes dados não sendo assim cientificamente suficientes, no entanto uma busca por sistemas apresentando azeotropia poderia confirmar a proposição. Isto posto, segue ilustração com sistema proposto: **1(CO₂) 2(C₂H₄) e 3(C₂H₆)** em peneira molecular 13X a 298 K, em consonância com isotermas de componentes puros como mostradas na figura A1.

Mesmo entendendo que o sistema muito provavelmente não seja ideal na fase adsorvida como já discutido acima será considerado ideal em ambas as fases para efeito de simulação e nos termos de ajustes pela isoterma de Sips como na figura A1. O algoritmo para execução dos cálculos está mostrado no quadro A.1.

Quadro A.1. Rotina para ternários (sólido/gasoso)		<i>Sips-ideal</i>
<p>Bloco 1: <u>Dados de entrada</u></p> <p><i>isoterma dos puros</i> Cs_1, b_1, t_1 : para componente 1 Cs_2, b_2, t_2 : para componente 2 Cs_3, b_3, t_3 : para componente 3; y_1, y_2, T e P.</p>	<p>Bloco 2: <u>equações no equilíbrio</u></p> $y_3 = 1 - y_1 - y_2$ $y_1 P = \frac{x_1 \left(e^{\left(\frac{z}{Cs_1} \right)} - 1 \right)}{b_1};$ $(1 - y_1) P = \frac{x_2 \left(e^{\left(\frac{z}{Cs_2} \right)} - 1 \right)}{b_2};$ $(1 - y_1 - y_2) P = \frac{x_3 \left(e^{\left(\frac{z}{Cs_3} \right)} - 1 \right)}{b_3};$ $x_1 + x_2 + x_3 = 1$ <p>Obtenção de: y_3, z, x_1, x_2, x_3</p>	<p>Bloco 3: <u>cálculos complementares:</u></p> $fo_1 = \frac{e^{\left(\frac{z}{Cs_1} \right)} - 1}{b_1};$ $fo_2 = \frac{e^{\left(\frac{z}{Cs_2} \right)} - 1}{b_2};$ $fo_3 = \frac{e^{\left(\frac{z}{Cs_3} \right)} - 1}{b_3};$ $Co_1 = \frac{Cs_1 b_1 fo_1}{1 + b_1 fo_1};$ $Co_2 = \frac{Cs_2 b_2 fo_2}{1 + b_2 fo_2};$ $Co_3 = \frac{Cs_3 b_3 fo_3}{1 + b_3 fo_3};$ $C_i = \frac{1}{\frac{x_1}{Co_1} + \frac{x_2}{Co_2} + \frac{x_3}{Co_3}}$

$$C_k^{(2)} = C_{k,s}^{(2)} \frac{(b_k P)^{\frac{1}{t_k}}}{1 + (b_k P)^{\frac{1}{t_k}}} ; \text{ isoterma de Sips}$$

Quadro A.2. valores dos parâmetros ajustados pela isoterma de Sips			
k	C _{k,s} (mmol/g _{ads})	b _k (kPa)	t _k
CO ₂	5,0578	0,0763	1,6395
C ₂ H ₄	3,1229	0,1937	1,4286
i-C ₄ H ₁₀	2,0563	2,2377	2,5279
C ₂ H ₆	2,5224	0,0469	0,7865

Outra dificuldade nos sistemas multicomponentes é a apresentação dos dados do equilíbrio numa forma pictórica como frequentemente fazemos. No caso de ternários acreditamos que ainda seja possível se recorrermos ao *diagrama ternário de Gibbs*. Neste sentido os dados resultantes da simulação do sistema em estudo serão assim disponibilizados:

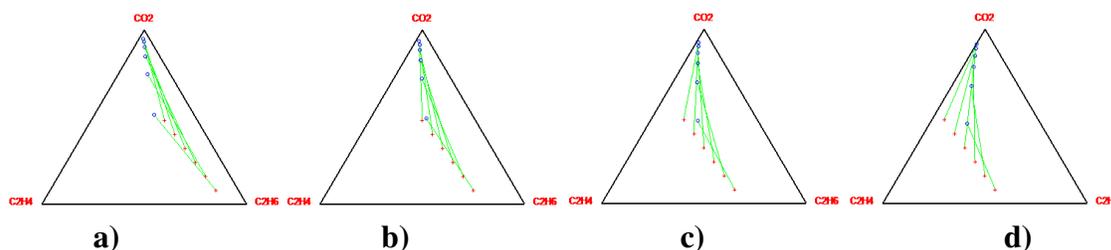


Figura A3. Representação dos estados de equilíbrio em sistemas ternários:
(+) fase gasosa; (o) fase adsorvida.

Cabe de imediato ressaltar que não são diagramas de equilíbrio no sentido usual e assim as retas não são conodais reais (tie lines) mas apenas indicativas da correspondência entre os estados de equilíbrio relativo aos valores das composições em cada fase, sendo apenas um recurso para análise. Fica fácil observar na figura A3 a natureza da arbitrariedade da composição da fase gasosa. Em **a)** a composição da fase gasosa está alta no componente 3(C₂H₆) em **b) c) e d)** valores medianos. Representação gráfica como estas foram muito uteis na análise de nossos resultados para ternários em troca iônica. É evidente que análises individuais componente a componente são interessantes e apropriadas como mostra a partição do CO₂ no tradicional diagrama x-y na figura A4.

A figura A4. **(b)** mostra de imediato a imperfeição deste tipo de representação pois em função da limitação da faixa de variação do componente **1**(CO₂) para que se possa acomodar os demais componentes, acaba por mostrar apenas as composições arbitradas e só está aceitável em função da escolha particular que fizemos da composição da fase gasosa como mostra a figura A4.**(a)**. Para que melhor se entenda o problema colocado apresentaremos o resultado para uma outra escolha da composição da fase gasosa, figura A5.

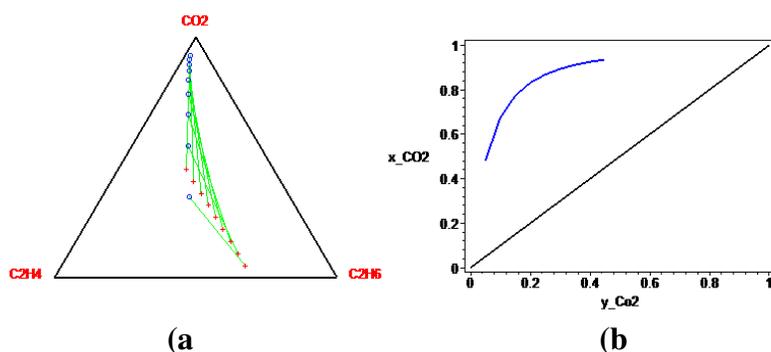


Figura A4. **(a)** Equilíbrio na adsorção ternária CO₂ C₂H₄ e C₂H₆: **(b)** Predição da partição do CO₂.

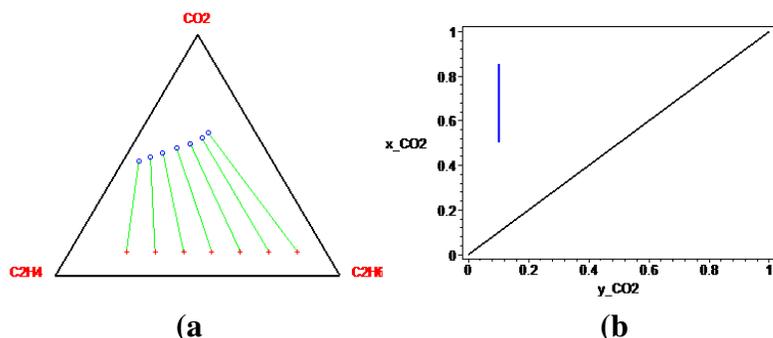


Figura A5. **(a)** Equilíbrio na adsorção ternária CO₂ C₂H₄ e C₂H₆: **(b)** Predição da partição do CO₂.

Escolheu-se 7 estados da fase gasosa tendo constante a concentração do CO₂ são, portanto, 7 estados diferentes para a fase adsorvida resultando para a partição do CO₂ a figura ao lado **(b)** que mesmo estando correta terá muito pouca utilidade. Acreditamos que no caso de ternário o *diagrama de Gibbs* será a melhor representação gráfica para mostrar os estados de equilíbrio de forma completa. Explorar as informações a partir da visualização neste diagrama será a tarefa a ser empreendida doravante. No caso particular deste sistema ternário é instrutivo observar algumas características. Considerando os resultados mostrados nas figuras A4 e A5 e especificamente a figura A6**(a)** é possível afirmar que os estados na fase adsorvida se apresentam preferencialmente na parte superior da figura deslocando-se para a esquerda. Indicativo de que se mostra eficiente na retirada do CO₂ e parcialmente na retirada do C₂H₄ justificando busca por dados experimentais que confirmem a predição.

Sendo interessante pensar em um processo PSA para a retirada de CO_2 é oportuno apreciar o efeito da pressão no equilíbrio esta simulação está mostrada na figura A6.

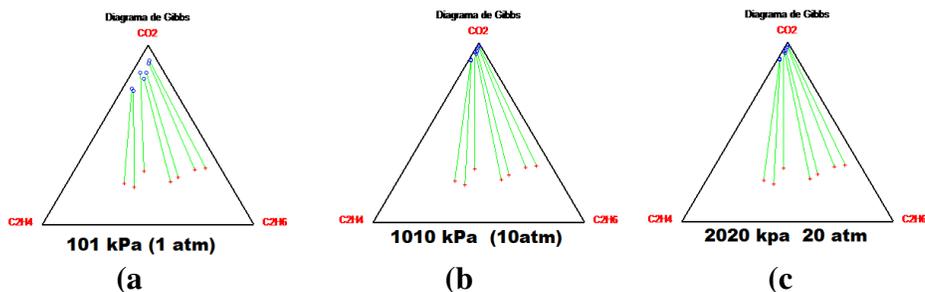


Figura A6. Equilíbrio na adsorção ternária CO_2 , C_2H_4 e C_2H_6 : efeito da pressão

Como a pressão de 20 atm muito provavelmente afeta a idealidade da fase gasosa, resultados mais rigorosos demandam correção através do coeficiente de fugacidade.

No quadro A.2 temos dados disponíveis para 4 componentes e assim uma simulação de quaternário poderá ser empreendida e os dados apresentados em diagramas *pseudo ternário*. Como o que utilizamos⁶ no estudo do equilíbrio de fases do sistema: microemulsão- água- óleo.

Não será possível encerrar este capítulo sem fazer referência ao grande avanço proporcionado pelo microprocessamento eletrônico de nossos computadores. E por consequência as ferramentas da termodinâmica estatística e da simulação molecular. Neste sentido visando uma junção entre o que aqui está sendo proposto e este admirável laboratório eletrônico em que se constituiu nosso computador sugerimos:

1-Fazer uso da simulação molecular para obtenção das isotermas de componentes puros que é praticamente o único esforço laboratorial que necessitamos para avaliação do equilíbrio multicomponente como acabamos de exemplificar;

2- Adotar as correlações clássicas para representação de não idealidades como por exemplo as que aqui utilizamos: Margules e Wilson e predizer seus parâmetros para aplicação direta na formulação;

3- Elaborar nos moldes da *teoria das soluções regulares* (Scatchard-Hildebrand), adotando estados dos componentes puros gasosos ou líquidos como sólidos hipotéticos e provisionar *volumes molares* e *parâmetros de solubilidade* dos componentes puros neste estado hipotético para descrição de não idealidade da fase adsorvida.

⁶ Gubulin, J.C. (1980) Contribution a l'analyse transitoire du transfert de matiere dans un système microemulsion eau-huile. Thèse de Docteur Ingénieur, I.G.C de L'I.N.P.T. (Toulouse-France)

CAPÍTULO

2

CINÉTICA DE TRANSFERENCIA DE MASSA

2.1. Introdução

Como alertamos no prefácio face á interdependência entre Cinética e Fenômenos de Transporte teremos que informar o leitor que deve se dirigir para o Capítulo 3 e ler até o item **3.2-As equações de transporte** de onde pinçaremos o seguinte extrato:

Balço de massa do componente k na fase α

$$\frac{\partial}{\partial t} [\nu_{\alpha} C_{k,\alpha}] + \text{div} [\bar{\varphi}_{k,\alpha}] = \nu_{\alpha} R_{k,\alpha} \quad (2.1)$$

com,

$$\bar{\varphi}_{k,\alpha} = C_{k,\alpha} \bar{v}_{k,\alpha}$$

onde, $\bar{v}_{k,\alpha}$ e $\bar{\varphi}_{k,\alpha}$ são, respectivamente, o vetor velocidade local da espécie química k no interior da fase, α , e, o vetor densidade de fluxo mássico local da espécie química, k, no interior da fase, α .

Não se pretende ir além do que já está bem formulado. Neste sentido é importante relembrar a sistemática que mais recupera resultados de formulações já bem estabelecidas e testadas.

- 1- *Modelo em nível da partícula; modelo 1*
- 2- *Modelo em nível de um conjunto de partículas, modelo 2.*

Devendo ser entendido por partícula um individuo representativo da fase dispersa e caracterizado por: um tamanho, uma forma e uma composição química; podendo ser uma bolha, uma gota, ou um fragmento de sólido. Alguns autores, não muitos, denominam o *modelo 1* de modelo microscópico e o *modelo 2* de modelo macroscópico. Não apreciamos esta terminologia, pois conflita com estes conceitos definidos em termodinâmica, onde microscópico diz respeito a coordenadas atômicas e, macroscópico, um processo estatístico de médias de miríades de coordenadas atômicas, que geram parâmetros macroscópicos. Adotaremos, simplesmente, modelo *micro* para o modelo 1 e modelo *macro* para o modelo 2.

Assim como no capítulo 1, o assunto será tratado em duas partes, como casos específicos da formulação:

- Parte I- Sistemas eletrolíticos;
- Parte II- Sistemas não eletrolíticos.

O objetivo principal desta metodologia *micro-macro* é a obtenção de parâmetros de modelos por meio de experimentos independentes simples. como se comprova na literatura. O modelo micro usualmente nomina o mecanismo cinético e o modelo macro o equipamento ou instalação. Na adsorção, por exemplo, temos o modelo de difusão no poro (pore diffusion model) para o sistema micro e leito fixo (fixed bed adsorption column) para o sistema macro. dentre muitos.

CAPÍTULO

2.

Parte I. Sistemas eletrolíticos, Cinética eletroquímica

2.1.1.-Considerações preliminares

A utilização prática de sistemas eletroquímicos está sempre associada com alguma reação eletroquímica evoluindo em uma direção a uma taxa finita. Processos eletroquímicos naturais como a corrosão de metais sob a influencia do meio ambiente evoluem, também, em uma direção e a uma taxa finita. Nos dois casos os sistemas eletroquímicos não estão em equilíbrio e suas propriedades são completamente diferentes daquelas correspondentes a sistemas em equilíbrio. Desde que a reação global no sistema eletroquímico é composta pelas reações nos eletrodos o comportamento de cada um dos eletrodos sob condições de irreversibilidade deve diferir do seu comportamento nas condições de equilíbrio. Sob condições de equilíbrio a taxa com que uma reação progride, no eletrodo, na direção anódica e na direção catódica é a mesma. Desde que uma reação eletroquímica envolve a transferência de partículas carregadas, a frequência de transferência das partículas nas duas direções deve ser equivalente a certa quantidade de corrente. No equilíbrio se terá: $I_a = I_c = I_0$, onde as correntes I_a e I_c correspondem, respectivamente, aos processos anódico e catódico. I_0 é denominada de *corrente de troca*. A corrente de troca caracteriza a cinética de troca de íons sob condições de equilíbrio. O fato de que as duas taxas de reação são idênticas e de sentidos opostos, no mesmo eletrodo, implica que não existem mudanças qualitativas e quantitativas na composição do sistema. Uma vez que as correntes parciais, I_a e I_c são iguais, então, nas condições de equilíbrio cinético o potencial do eletrodo é independente do tempo e determinado somente pela temperatura, pressão, composição e estado elétrico do sistema. O potencial de eletrodo $E_{0,m}$, nestas condições, é chamado de potencial reversível de eletrodo ou potencial de equilíbrio de eletrodo e pode ser calculado via termodinâmica. E_0 , igualmente, através da termodinâmica, poderá ser determinada pela energia livre de Gibbs de reação.

Sob condições de não equilíbrio a reação eletroquímica progride em uma dada direção a uma taxa finita e verifica-se que: $I_a \neq I_c \neq I_0$ e, assim, nenhuma das duas correntes parciais é idêntica à corrente de troca e estará sendo verificada uma das duas condições: $I_a > I_c$ ou $I_a < I_c$. Na primeira condição a reação no eletrodo evolui predominantemente na direção anódica. Na segunda condição evoluirá predominantemente na direção catódica. Assim, pelo fato de que a reação progride, predominantemente, em uma ou outra direção a massa e as composições do metal e da solução, nas vizinhanças da interface, alteram-se com o tempo. O potencial de eletrodo $E_m(I)$ não é, geralmente, igual ao potencial de equilíbrio $E_{0,m}$ e não poderá ser calculado termodinamicamente; seu valor depende não somente das condições de composição, temperatura e pressão, mas, principalmente, do valor da intensidade de corrente. $E(I)$, igualmente, será diferente daquela do estado de equilíbrio, E_0 , e não poderá ser calculada termodinamicamente. Assim, para processos eletroquímicos irreversíveis, ou células, existirá a necessidade de se obter uma relação entre a intensidade de corrente e a taxa de reação ocorrendo no eletrodo, bem como uma relação entre a intensidade de corrente e o potencial de eletrodo ou voltagem da célula.

2.1.2.-As leis de Faraday

Uma vez que a passagem de corrente elétrica através de sistemas eletroquímicos, ou células, promove reações químicas, deverá existir uma relação entre a quantidade de carga elétrica e a quantidade de massa reagida. Para que qualquer reação eletroquímica ocorra numa célula, os elétrons devem passar através de um circuito conectando os dois eletrodos. Por esta razão, a corrente I é uma medida conveniente da taxa de reação na cela enquanto que a carga $Q=I\Delta t$, que passa durante um período de tempo Δt , indica a quantidade total de reação que ocorreu. Os resultados destas investigações podem ser resumidos, segundo Faraday nas seguintes leis.

1 - A quantidade, ou seja, a massa da substância eletrolisada é diretamente proporcional à carga que atravessa a solução.

2 - Utilizando-se a mesma carga, a massa da substância eletrolisada é diretamente proporcional ao respectivo equivalente grama, E_g , da substância.

Resultam destas leis as equações: $m = K_1 Q$ e $m = K_2 E_g$ de onde:

$$m = \frac{M_k}{Fz_k} I\Delta t \quad (2.1.1)$$

onde M_k é a massa molecular do metal, z_k o número de oxidação e $F=96485$ Coulombs/(g.mol) a constante de Faraday.

A Eq. 2.1.1 é fundamental em eletroquímica e geralmente é utilizada como condição limite para o cálculo de eficiência.

2.I.3.- O Sobrepotencial do eletrodo

Quando uma corrente de elétrons flui num eletrodo, que antes se encontrava num potencial de equilíbrio $E_{0,m}$, em que nenhuma corrente fluía, tem-se um deslocamento do potencial dado por:

$$\eta = E_m(I) - E_{0,m} \quad (2.I.2)$$

Quando o sobrepotencial referido, η , tem origem no processo de deposição, ele é chamado de *sobrepotencial de deposição*. Em geral, mesmo a baixas densidades de corrente ocorre um deslocamento do potencial de equilíbrio e sua magnitude depende das condições de trabalho e da natureza do processo de redução dos íons. A presença de um sobrepotencial torna o potencial de deposição do catodo mais negativo.

O sobrepotencial total observado no eletrodo é composto, basicamente, por três fatores:

- sobrepotencial de concentração
- sobrepotencial ôhmico
- sobrepotencial de ativação

sobrepotencial de concentração η_c

Se ocorrem reações químicas no eletrólito, que são independentes do potencial, haverá uma diminuição da concentração das espécies ativas gerando um sobrepotencial de reação η_r . Esta reação química pode proceder tanto de forma homogênea quanto heterogênea na superfície do eletrodo. Se o transporte de massa (das espécies ativas) para ou da superfície do eletrodo for o passo mais lento, surgirá um sobrepotencial de difusão η_d . É a soma dos sobrepotenciais de difusão e de reação que é chamada de sobrepotencial de concentração η_c .

sobrepotencial ôhmico η_Ω

Quando o eletrodo é recoberto com um filme pouco condutor, tal como uma camada de óxido, sulfato, sal insolúvel, graxa, gás ou outro material isolante, ou camada de líquido pouco condutora, a resistência dessas camadas difere da do eletrólito. Na prática, isso é indicado por um aumento do potencial necessário para o processo de deposição. Durante o processo de deposição há, também, certa distância entre o posicionamento do cátodo e do ânodo de forma que sempre se terá uma resistência adicional decorrente da resistividade do eletrólito.

sobrepotencial de ativação η_a

Como foi discutido, a reação global num eletrodo é composta por uma série de reações parciais sendo que pelo menos uma delas é uma reação na qual transportadores de carga (elétrons ou íons) são transferidos através da dupla camada elétrica; tais reações são,

portanto, chamadas de reações de transferência de carga. A taxa destas reações de transferência de carga é determinada pela diferença de potencial através da dupla camada elétrica e é de fundamental importância na cinética eletroquímica, uma vez que é a única reação diretamente afetada pelo potencial do eletrodo. Estas reações de transferência de carga geram um sobrepotencial conhecido como sobrepotencial de transferência de carga ou, simplesmente, Sobrepotencial de Ativação η_a .

2.I.4.-A cinética e fatores controladores

Existem vários passos envolvidos num processo de eletrodeposição, começando com o íon hidratado no seio da solução e terminando com o átomo do metal incorporado à estrutura metálica no cátodo. O passo mais lento irá decidir a taxa global de reação e é chamado de "passo determinante". A lentidão de um passo é equivalente a uma "resistência" oferecida ao processo de deposição e é observado através de um sobrepotencial.

Considere a reação no eletrodo do tipo $O + ne \leftrightarrow R$, em que O é a espécie que é reduzida para R e R é a espécie que é oxidada para O. Esta reação será, portanto, governada pela velocidade dos seguintes mecanismos:

- Transporte de massa da espécie O do seio da solução para a superfície do eletrodo ou da espécie R da superfície do eletrodo para o seio da solução.
- Transferência de elétrons na superfície do eletrodo provocando a redução da espécie O em R ou a oxidação de R em O.

Estes mecanismos estão apresentados, esquematicamente, na Fig. 2.I.1:

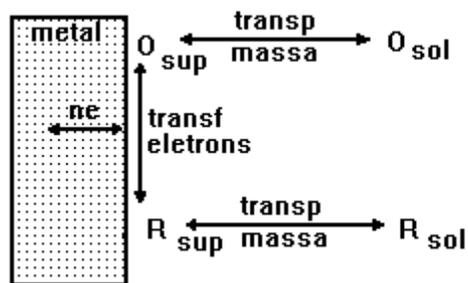


FIGURA 2.I.1 - Representação esquemática dos processos envolvidos durante a redução de uma espécie O para R.

Desta forma, a taxa da reação estará controlada pela etapa que for mais lenta e a reação estará controlada ou por *Transporte* (transporte de massa) ou por *Ativação* (transferência de elétrons).

Controle por ativação

Considere mais uma vez a reação eletroquímica no eletrodo $O + ne \leftrightarrow R$ que ocorre numa cela, como a apresentada esquematicamente na Fig. 2.I.2. abaixo.

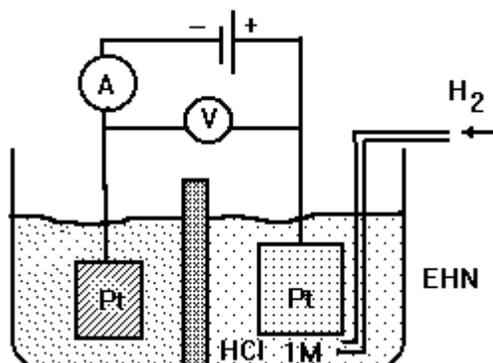


FIGURA 2.I.2. - Representação esquemática de uma célula.

Esta célula contém dois eletrodos, um de trabalho, ET, com menor área e de material inerte (Platina) e um outro de referência do tipo Eletrodo de Hidrogênio Normal (EHN). A solução no compartimento do ET é desoxigenada e contém baixas concentrações C_O e C_R de espécies eletroativas O e R. Desta forma as características da cela são determinadas apenas pelas variações das propriedades na superfície do ET. Se os dois eletrodos forem conectados e for monitorado o potencial da cela, verificar-se-á que após algum tempo o potencial do eletrodo de trabalho atingirá um valor estacionário, indicando que a cela está em equilíbrio. Neste momento o potencial do ET estará em acordo com a equação de Nernst.

$$E_{eq} = E_{o,m} = E_m^0 + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{C_O}{C_R}\right) \quad (2.I.3)$$

em que o potencial de equilíbrio, E_{eq} , está relacionado ao potencial padrão, E_m^0 , do par O/R e às concentrações superficiais, C_O e C_R , de O e R.

Observa-se claramente que o potencial de equilíbrio assume o valor do potencial padrão quando C_O e C_R são iguais. Observa-se, também, que quando se atinge o equilíbrio a corrente indicada no amperímetro é zero. Entretanto, este equilíbrio é dinâmico, isto é, na realidade continua a ocorrer uma reação de oxidação e uma de redução, porém, com mesma intensidade e sentidos contrários. Se o potencial do ET for deslocado para valores mais negativos que o potencial de equilíbrio, de acordo com a Equação de Nernst, para que o equilíbrio seja reestabelecido, tem que haver um aumento da concentração de R que é obtida pela conversão de O em R, gerando uma corrente catódica. Ao contrário, se o potencial do ET for deslocado para valores mais positivos que o de equilíbrio, será gerada uma corrente anódica, devido a conversão de R em O. Esta previsão simplificada do relacionamento entre o potencial e a corrente está baseada apenas nos aspectos termodinâmicos de forma que também é necessário serem considerados os aspectos cinéticos da transferência de elétrons.

A taxa de redução de O, escrita em termos de *densidades de corrente*, depende de uma taxa constante, k, e da concentração superficial C_o . A densidade de corrente de redução, portanto, poderá ser dada por:

$$i_a = \frac{I}{A} = nFkC_o \quad \text{onde} \quad k = k_o \exp\left[-\left(\frac{\alpha nF}{RT} E_m\right)\right] \quad (2.1.4)$$

Nestas equações A é área do eletrodo, k é um parâmetro que depende do campo elétrico próximo à superfície do eletrodo, e, conseqüentemente, do potencial de eletrodo, $E_m(I)$, e α é o *coeficiente de transferência de carga*.

A equação da densidade de corrente de redução assume, então, a forma

$$i_a = nFk_o C_o \exp\left[-\frac{\alpha nF}{RT} E_m\right] \quad (2.1.5)$$

Para a reação de oxidação, seguindo-se o mesmo procedimento, chega-se à equação

$$i_c = nFk_R C_R \exp\left[\frac{(1-\alpha)nF}{RT} E_m\right] \quad (2.1.6)$$

de forma que a densidade de corrente resultante i será dada pela diferença entre a densidade de corrente de redução e de oxidação. Pode-se escrever:

$$i = nF\left\{k_o C_o \exp\left[-\frac{\alpha nF}{RT} E_m\right] - k_R C_R \exp\left[\frac{(1-\alpha)nF}{RT} E_m\right]\right\} \quad (2.1.7)$$

A representação gráfica destas funções é apresentada na Fig. 2.1.3., de forma a se poder visualizar o comportamento da corrente anódica, catódica e a curva resultante da densidade de corrente total. É mostrado, também, a densidade de corrente de troca e o potencial de equilíbrio, $E_{o,m} = E_{eq}$.

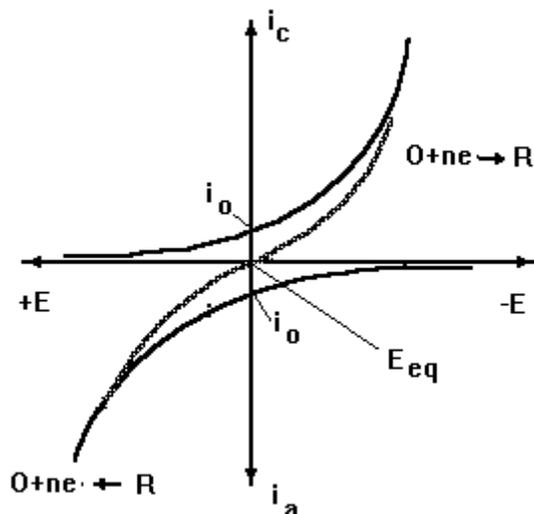


FIGURA 2.I.3. - Representação gráfica de variação da corrente com o potencial

Como no equilíbrio a corrente resultante é nula, tem-se:

$$i_0 = nFk_0C_0 \exp\left[-\frac{\alpha nF}{RT} E_{eq}\right] = nFk_R C_R \exp\left[\frac{(1-\alpha)nF}{RT} E_{eq}\right] \quad (2.I.8)$$

de forma que se for definido um sobrepotencial $\eta = E - E_{eq}$, que pode ser considerado como o potencial do ET usando-se o potencial de equilíbrio do par O/R como referência, pode-se obter uma equação mais simples e fundamentalmente mais importante.

$$i = i_0 \left\{ \exp\left[-\frac{\alpha nF}{RT} \eta\right] - \exp\left[\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta\right] \right\}, \quad i_0 = nFk_0C_0 \quad (2.I.9)$$

que é conhecida como Equação de Butler-Volmer e que apresenta uma relação I-E desde que sejam conhecidos: o potencial padrão do par O/R, a densidade de corrente de troca e o coeficiente de transferência de carga, α .

Para o caso em que prevalece, nitidamente, um processo de eletrodeposição, a Equação de Butler-Volmer se resume a:

$$i = i_0 \exp\left[-\frac{\alpha nF}{RT} \eta\right] \quad (2.I.10)$$

de maneira que, passando para a forma logarítmica e explicitando η , obtêm-se:

$$\eta = a + b \log i \quad (2.I.11)$$

expressão, conhecida como equação de Tafel, onde:

$$a = \frac{2,3RT}{\alpha nF} \log(i_0) \quad e \quad b = \frac{2,3RT}{\alpha nF} \quad (2.I.12)$$

tornando possível, conforme apresentado na Fig. 2.I.4., o cálculo do valor do *coeficiente de transferência de carga*, a partir do coeficiente angular da região linear da curva obtida, e da *densidade de corrente de troca*, pela extrapolação da região linear sobre o eixo de $\log(i)$ para o sobrepotencial nulo.

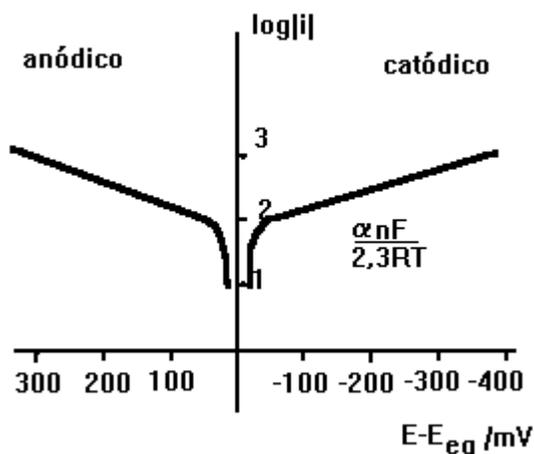


FIGURA 2.I.4. - Representação da curva de Tafel.

Controle por transporte de massa

Em geral, num sistema eletroquímico, é necessário se considerar três modos de transporte de massa;

- Difusão: quando o movimento de espécies ocorre devido a um gradiente de concentração;
- Migração: quando o movimento de espécies carregadas ocorre devido a um gradiente de potencial elétrico;
- Convecção: quando o movimento de espécies ocorre devido a um gradiente de forças mecânicas.

Desta forma, relativo a um sistema de coordenadas fixo, a densidade de fluxo mássico total da espécie k no interior de uma fase, α , é dado pela equação de Nernst-Planck:

$$C_{k,\alpha} \vec{v}_{k,\alpha} = -D_{k,\alpha} \text{grad}C_{k,\alpha} - Fz_k \mu_{k,\alpha} C_{k,\alpha} \text{grad}\Phi_\alpha + C_{k,\alpha} \vec{v}_\alpha \quad (2.I.13)$$

Nesta equação, $C_{k,\alpha}$, $\vec{v}_{k,\alpha}$, $D_{k,\alpha}$, $\mu_{k,\alpha}$ e \vec{v}_α são, respectivamente, a concentração mássica do componente k no interior da fase α , a velocidade do componente k no interior da fase α , o coeficiente de difusão do componente k no interior da fase α , a mobilidade do componente k no interior da fase α e a velocidade própria da fase α . O

primeiro termo da direita representa a contribuição devido à difusão, o segundo termo representa a contribuição devido à migração iônica e o terceiro termo devido à convecção.

Se uma dada espécie química é um íon, com um número de carga z_k e uma massa molecular M_k , então em função do movimento desta espécie química haverá associado a este movimento uma corrente iônica no seio da fase α , dada por:

$$\vec{i}_{k,\alpha} = F \frac{z_k}{M_k} C_{k,\alpha} \vec{v}_{k,\alpha} \quad (2.I.14)$$

As Eqs. 2.I.13. e 2.I.14. aplicam-se, corretamente, ao seio da solução. No entanto nas vizinhanças imediatas do eletrodo, na camada interna, o gradiente de potencial é nulo e, portanto, o segundo termo pode ser desconsiderado. A velocidade do fluido (eletrólito) na superfície do eletrodo é nula, portanto, o terceiro termo também pode ser desprezado. Assim se terá:

$$\vec{i}_{k,\alpha} = F \frac{z_k}{M_k} (-D_{k,\alpha} \text{grad} C_{k,\alpha}) \quad (2.I.15)$$

Admitindo que o processo difusivo ocorre apenas na camada limite hidrodinâmica de espessura δ , que o perfil de concentração da espécie k no interior desta camada é aproximadamente linear onde $C_{k,\alpha}$ e $C_{k,\alpha}^*$ são, respectivamente as concentrações; no extremo da camada limite (seio da solução) e vizinhanças imediatas do eletrodo e que, nesta camada, o fluxo tem uma direção normal à superfície do eletrodo de maneira que se possa definir uma densidade média local de transferência de carga $i_{k,\alpha}^*$, então:

$$i_{k,\alpha}^* = -F \frac{z_k}{M_k} D_{k,\alpha} \left[\frac{(C_{k,\alpha} - C_{k,\alpha}^*)}{\delta} \right] \quad (2.I.16)$$

Observa-se nesta equação que, quando $C_{k,\alpha}^*$ tende a zero, seja em função da lentidão do processo de transferência de massa ou da rapidez da cinética intrínseca na superfície, a densidade de corrente atinge um valor limite definido como *Densidade de Corrente Limite* dada pela expressão:

$$i_{\text{lim}} = -F \frac{z_k}{M_k} D_{k,\alpha} \frac{C_{k,\alpha}}{\delta} \quad (2.I.17)$$

É possível, portanto, compreender melhor uma curva I-E, como, por exemplo, a representada pela equação de Butler-Volmer na Fig. 2.I.3., quando se estende a faixa de variação do potencial atingindo-se a densidade de corrente limite. Este resultado está melhor representado na Fig. 2.I.5.

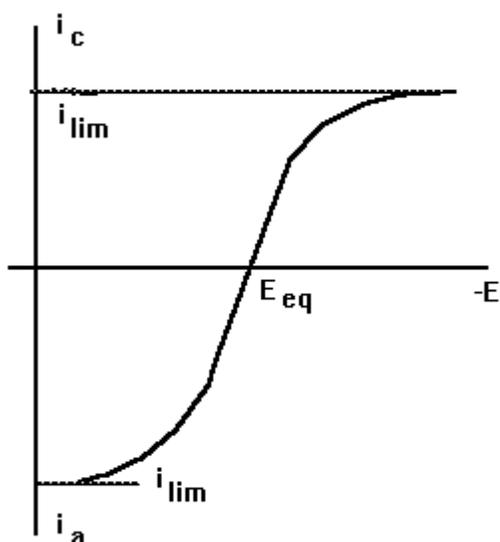


FIGURA 2.I.5. - Representação da curva I-E indicando a região em que se atinge a corrente limite.

É interessante, também, representar a cinética da reação em termos da taxa local de produção de massa da espécie química k , por unidade de área de reação, $r_{k,\alpha}$. É fácil verificar que:

$$r_{k,\alpha} = i_{k,\alpha}^* \frac{M_k}{z_k F} \quad (2.I.18)$$

Controle misto

Quando não prevalece, nitidamente, um dos mecanismos seja a cinética intrínseca seja o transporte de massa o controle será misto. Assim tanto a cinética intrínseca quanto o transporte de massa deverão ser levados em consideração. Nestas condições devem ser fornecidas expressões cinéticas e de transporte para que se possa completar a formulação do problema.

A expressão cinética poderá ser dada, por exemplo, pela equação de Butler-Volmer:

$$i_{k,\alpha}^* = -nFk_{k0}C_{k,\alpha}^* \left\{ \exp\left[-\frac{\alpha nF}{RT} \eta\right] - \exp\left[\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta\right] \right\} \quad (2.I.19)$$

A expressão de transporte poderá ser dada, por exemplo, pela Eq. 2.I.16.

Igualando-se as Eqs. 2.I.16 e 2.I.19, isolando-se $C_{k,\alpha}^*$ e substituindo-se na Eq. 2.I.18, resulta:

$$i_{k,\alpha} = -C_{k,\alpha}^* \frac{\Theta}{\left[1 + \frac{\delta}{D_{k,\alpha}} \Theta\right]}, \text{ onde} \quad (2.I.20)$$

$$\Theta = \frac{M_k}{z_k} nk_{k0} \left\{ \exp\left[-\frac{\alpha nF}{RT} \eta\right] - \exp\left[\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta\right] \right\} \quad (2.I.21)$$

Uma análise da Eq. 2.I.20 mostra dois casos limites clássicos:

$$1) \text{ Se } \delta \rightarrow 0 \text{ então } \left[1 + \frac{\delta}{D_{k,\alpha}} \Theta\right] \rightarrow 1$$

assim a Eq. 2.I.20 torna-se a Eq.2.I.19, ou seja, quando a camada limite torna-se insignificante, em função das condições fluidodinâmicas reinantes, o controle do processo reativo deve-se somente à cinética intrínseca.

$$2) \text{ Se } \delta \gg 0 \text{ então } \left[1 + \frac{\delta}{D_{k,\alpha}} \Theta\right] \rightarrow \frac{\delta}{D_{k,\alpha}} \Theta$$

assim a Eq. 2.I.20 torna-se a Eq.2. I.16, ou seja, quando a camada limite torna-se significativa, em função das condições fluidodinâmicas reinantes, o controle do processo reativo deve-se somente ao transporte de massa.

No caso mais geral, em não se aplicando qualquer destes casos limites, o controle será misto e a Eq. 2.I.20 deverá ser utilizada.

Até o momento discutiu-se apenas o caso de uma única reação ocorrendo no eletrodo. Se duas ou mais reações podem ocorrer, simultaneamente, então, cada uma delas deverá ser tratada como ocorrendo independentemente. A densidade de corrente total será a soma das densidades de corrente devida a cada uma das reações independentes. Casos mais complexos do que os discutidos aqui podem ser melhor apreciados nos trabalhos de Newman (1973)⁷, Vetter (1967)⁸, Bard (1980)⁹ e Pletcher (1982)¹⁰.

⁷ Newman, J. S. (1973). *Electrochemical Systems*. Prentice-Hall 432 p

⁸ Vetter, K. J. (1967). *Electrochemical Kinetics*. Academic Press 789 p

⁹ Bard, A.J. e Faulkner, L.R. (1980) *Electrochemical Methods- Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, N.Y

¹⁰ Pletcher, D. (1982) *Industrial Electrochemistry*, Chapman e Hall, N.Y.

Resta trazer os resultados desenvolvidos em termos de taxa local de produção de massa da espécie química k, por unidade de área de reação, $r_{k,\alpha}$, para taxa local de produção de massa da espécie química k, por unidade de volume de reação, $R_{k,\alpha}$.

Considerando as definições:

$$r_{k,\alpha} = \frac{1}{A_\alpha} \frac{d}{dt}(m_{k,\alpha}) \quad (2.I.22)$$

$$R_{k,\alpha} = \frac{1}{V_\alpha} \frac{d}{dt}(m_{k,\alpha}) \quad (2.I.23)$$

e de onde se tem o resultado de interesse,

$$R_{k,\alpha} = \frac{A_\alpha}{V_\alpha} r_{k,\alpha} = a_\alpha r_{k,\alpha} \quad (2.I.24)$$

$$R_{k,\alpha} = a_\alpha r_{k,\alpha} \quad \text{com } a_\alpha \equiv \frac{A_\alpha}{V_\alpha}$$

ou seja, os parâmetros estão ligados pela área específica, a_α da fase, α

com a Eq. 2.I.20 na Eq. 2.I.24 resulta a equação constitutiva buscada

$$R_{k,\alpha} = R_{k,\alpha}(C_{k,\alpha}, C_{k,\alpha}^*, \Phi_{\alpha,\dots})$$

2.I.5.- obtenção de parâmetros cinéticos

Para a determinação de parâmetros cinéticos é necessário que se determine a massa do componente, k, na partícula num dado instante, t. A determinação direta é muito pouco usual pois exige muito esmero e muito esforço experimental. No entanto métodos indiretos são largamente empregados. Em essência determina-se valores médios em um sistema individual através de mudanças que provocam no meio exterior. Neste sentido aproveitando metodologia já aplicadas em adsorção desenvolvemos um aparato baseado numa configuração de *sistema composto recirculante* e aplicamos de forma inédita no estudo de mecanismos cinéticos em sistemas particulados. Na figura 2.I.6 está mostrada uma visão esquemática de um sistema com recirculação contínua.

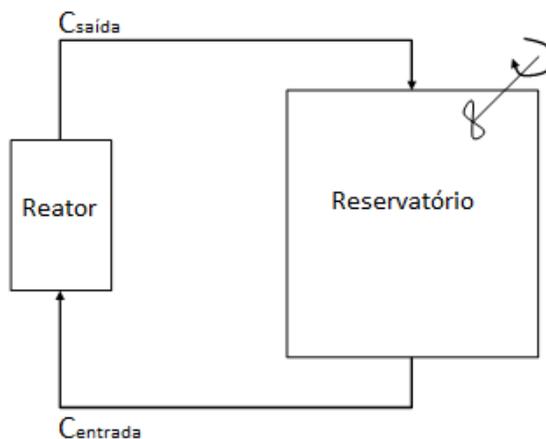


FIGURA 2.I.6. - Esquema do sistema composto com recirculação contínua.

Em um sistema fechado, como o descrito, a massa de qualquer constituinte químico presente é constante. Se um dado constituinte, k , está distribuído entre duas fases (líquida e sólida no presente caso) então a qualquer instante, t se terá para o componente, k , no sistema composto, *sis*:

$$m_{k, sis}(t) = m_{k, p}(t) + m_{k, f}(t) = cte \quad (2.I.25)$$

onde, $m_{k, p}$, é a massa do componente, k , na fase particulada e $m_{k, f}$, a massa do componente, k , na fase fluida. Consequentemente.

$$m_{k, p}^o + m_{k, f}^o = m_{k, p} + m_{k, f} \quad (2.I.26)$$

na Eq. 2.I.26. o lado esquerdo representa o tempo inicial, t_i , e lado direito qualquer instante, t .

Se no instante inicial uma massa de sólido, M_s^o , completamente isenta de líquido é colocada na presença de um volume finito de líquido, V_f^o de composição, em massa por unidade de volume, $C_{1, f}^o, \dots, C_{m, f}^o$, na temperatura e pressão do sistema que a partir desse instante é fechado então, $m_{k, p}^o = 0$, e temos pela Eq. 2.I.26.

$$m_{k, p} = m_{k, f}^o - m_{k, f} = C_{k, f}^o V_f^o - C_{k, f} V_f \quad (2.I.27)$$

uma vez que as concentrações são baixas é possível considerar que durante o experimento não haja alteração no volume do líquido e então:

$$V_f^o = V_f = V_L$$

e,

$$m_{k,p} = V_L (C_{k,f}^o - C_{k,f}) \quad (2.I.28)$$

ficando evidente que a massa na partícula em qualquer instante depende das condições de sua vizinhança. e seu valor vai depender da acuidade com que se mede a concentração do banho, $C_{k,f}$. Molaridade é recomendada como unidade de concentração no eletrólito e a mudança de unidades de concentração é feita pela inclusão da massa molecular do componente, k, $M_{m,k}$. resultando:

$$m_{k,p} = M_{m,k} V_L (C_{k,f}^o - C_{k,f}) \quad (2.I.29)$$

de onde se obtém o resultado buscado

$$\frac{d}{dt}(m_{k,p}) = -M_{m,k} V_L \left(\frac{d}{dt}(C_{k,f}) \right) \quad (2.I.30)$$

que é a taxa de deposição do íon, k, nas partículas do reator eletroquímico. segue-se imediatamente deste resultado parâmetros importantes como a *eficiência de corrente* e a *eficiência energética*.

A *eficiência de corrente* para um dado sistema eletroquímico num certo intervalo de tempo é dada pela razão entre a massa de metal efetivamente depositada e a massa de metal que seria depositada se toda a corrente elétrica aplicada ao sistema fosse usada para este propósito (dada pela lei de Faraday). Assim temos a seguinte expressão para a *eficiência de corrente*:

$$E_c = \frac{100}{M_{m,k}} \frac{z_k F}{i} \frac{dm_{k,p}}{dt} = \frac{100}{M_{m,k}} \frac{z_k F}{i} \left(-M_{m,k} V_L \frac{dC_{k,f}}{dt} \right) \quad (2.I.31)$$

onde:

E_c = eficiência de corrente (%);

F = constante de Faraday (96498 A.s.mol⁻¹);

Z_k = número de elétrons envolvidos na reação eletroquímica de interesse;

i = corrente aplicada ao reator (A).

Já a *eficiência energética* é dada pela quantidade de massa depositada por unidade de energia consumida. Desta forma:

$$E_E = \frac{1}{iV} \frac{dm_{k,p}}{dt} = \frac{1}{Vi} \left(-M_{m,k} V_L \frac{dC_{k,f}}{dt} \right) \quad (2.I.32)$$

ou, usando a equação 2.I.31 temos:

$$E_E = \frac{M_{m,k}}{100 * z_k F V} E_c \quad (2.I.33)$$

onde:

E_E = eficiência energética, (g.s⁻¹.V⁻¹.A⁻¹);

V = queda de potencial no reator (V).

A unidade experimental utilizada para realização destes estudos é constituída pelo seguinte conjunto de sistemas: escoamento de fluido, alimentação de corrente e medidas elétricas e tem como constituinte principal o reator eletroquímico, estando a unidade experimental representada na figura 2.I.7.

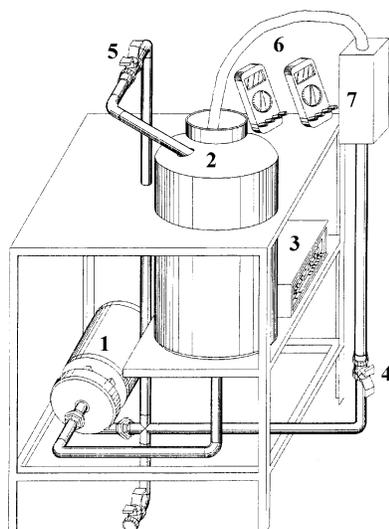


FIGURA 2.I.7. - Unidade Experimental. (1) bomba centrífuga, (2) reservatório, (3) fonte elétrica, (4) válvula globo de regulagem de vazão do eletrólito para o reator, (5) válvula do “by-pass”, (6) multímetros, (7) reator eletroquímico.

Os experimentos consistem das seguintes etapas:

- 1- preparação do eletrólito;
- 2- montagem do reator eletroquímico;
- 3- preenchimento do reator com as partículas metálicas;
- 4- ajuste da corrente a ser fornecida ao reator;
- 5- ligação do contato elétrico;
- 6- acionamento da bomba centrífuga e abertura da válvula, de entrada do eletrólito;
- 7- ligação da fonte elétrica com fornecimento, a partir deste momento, de corrente e início da cronometragem do tempo;

- 8- retirada, de tempo em tempo, de uma alíquota do eletrólito na saída do reator e leitura, no mesmo instante, da queda de voltagem no reator;
- 9- análise química, em espectrofotômetro de absorção atômica, das alíquotas retiradas do sistema.

2.I.5.1.- aplicações do método

A instalação descrita bem como o protocolo de procedimento pode ser utilizada para qualquer tipo de eletrodos tridimensionais (reatores eletroquímicos). Para aplicação da técnica utilizaremos um dos tipos mais promissores: o de *leito fluidizado*, cujos detalhes construtivos estão mostrados na figura 2.I.8.

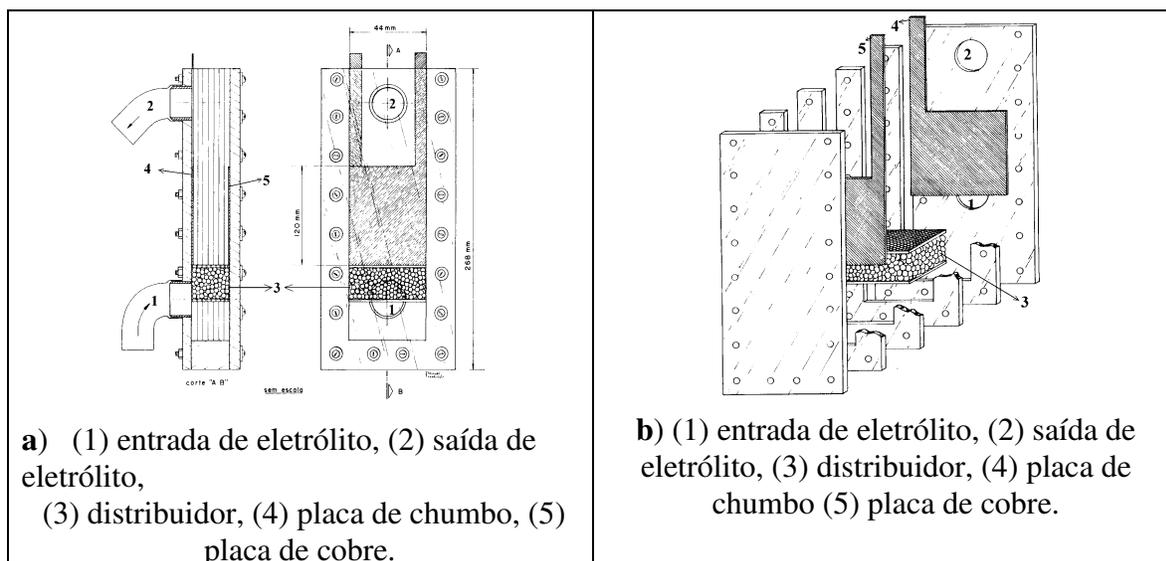


FIGURA 2.I.8. - Reator eletroquímico - a) vista global e b) vista detalhada

O reator é totalmente confeccionado em acrílico transparente, o que permite a visualização interna do mesmo quando da sua operação, tendo como característica principal o fato de ser construído pela justaposição de placas o que possibilita a mudança da sua espessura, permitindo assim a escolha da distância entre eletrodo e contra-eletrodo como mostram as figuras 2.I.8. a) e b). o que permite versatilidade e uma fácil manipulação. uma placa metálica retangular de cobre, chamada alimentadora de corrente (cátodo) e a outra de chumbo denominada contra-eletrodo (ânodo). são os elementos que complementam o reator.

Os experimentos selecionados para este exemplo referem-se á remoção do íon cobre em leito fluidizado.

Sistema sólido-fluido.

As partículas que constituíam o leito eram cilindros equiláteros de 1 mm. Antes de sua utilização, as partículas eram previamente submetidas a um tratamento químico com solução idêntica a utilizada na placa de cobre

O eletrólito utilizado era preparado por água deionizada, ácido sulfúrico concentrado e sulfato de cobre penta-hidratado, sendo utilizado 12 litros de eletrólito. Preparado com uma concentração de íons cobre de 0,9 g/l e concentração de ácido de acordo com a configuração do experimento a ser realizado. Após pesadas e medidas as quantidades dos componentes do eletrólito, os mesmos eram adicionados ao reservatório plástico da unidade onde eram misturados e homogeneizados pelo acionamento da bomba e circulação apenas pelo “by-pass”. Realizados os experimentos, a concentração de íons Cu^{++} no eletrólito diminuía até concentrações da ordem de 1ppm.

Durante a realização dos experimentos, a temperatura da solução eletrolítica era mantida constante em torno de 25°C.

A massa de partículas no leito era aquela que comferia ao leito uma altura de repouso de 8cm e operava fluidizada em 12 cm. como a espessura do leito pode ser parametrizada em 2,0 , 2,5 e 3,0 cm; a massa era respectivamente de 334,99 , 444,27 e 536,66 gramas, e as vazões de 65,0 79,0 e 95,0 cm^3/s . Com a análise química, obtinha-se a concentração de íons cobre presentes no eletrólito em cada instante. e a massa depositada encontrada pela equação 2.I.28 e a partir dela a taxa de deposição de íons cobre, ($\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$).

2.I.5.1.1.- um resultado típico

Na figura 2.I.9 mostra-se o resultado de um experimento típico.

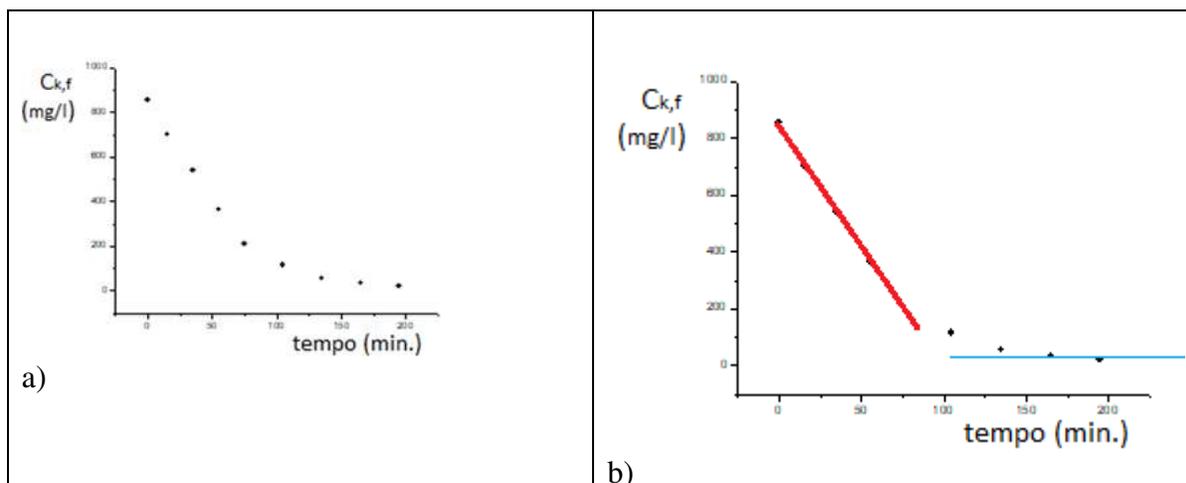


FIGURA 2.I.9. - Comportamento típico da cinética de transferência de massa em reator eletroquímico de leito fluidizado.

Na figura 2.I.9.a estão os resultados primários obtidos diretamente da observação do comportamento do fluido no decurso do tempo de experimentação e que será utilizado para

a obtenção dos parâmetros buscados: a *taxa de deposição* do íon, k, nas partículas do reator eletroquímico, a *eficiência de corrente* e a *eficiência energética*.

Na figura 2.I.9.b é possível identificar claramente três regimes cinéticos controlando o processo reativo, dois deles com identificação imediata configurado pelos seguimentos de reta e um intermediário ligando os dois. sendo respectivamente

(a) *Controle por ativação*

Neste caso, detalhes mostrados na figura 2.I.10, há reagente em excesso para ser usado na reação eletroquímica; isto ocorre nos estágios iniciais do processo, quando $t < t^*$ e $C(t) > C^*$ e $I < I_{lim}$. Sob tais condições, a taxa de decréscimo da concentração é constante e proporcional à $E_C = E_{C^*}$. pois como visto pela Eq. 2.I.31. a eficiência de corrente é

diretamente proporcional a $\frac{dC_{k,f}}{dt}$

integrando a Eq. 2.I.32., resulta para este regime

$$C_{k,f}(t) = C_o - \left(\frac{1}{100} \frac{E_c I}{z_k F V_L} \right) t ; \quad 0 < t < t^* \quad (2.I.34)$$

Uma vez que E_C , I e C_0 são constantes, a concentração cai linearmente com o tempo.

(b) *Controle por transferência de massa*

O comportamento anteriormente descrito se mantém até o tempo de operação $t = t^*$, quando então a corrente limite, I_{lim} , se iguala à corrente I ; a partir deste ponto temos $t > t^*$; $Ct < C^*$ e $I > I_{lim}$, detalhes mostrados na figura 2.I.10.

A eficiência de corrente a partir de então deixa de ser constante, uma vez que, à medida que a corrente limite cai, como consequência da queda da concentração de reagente, uma fração cada vez maior da corrente fornecida ao sistema é desviada para outras reações.

Como a reação passa a ser controlada por transferência de massa, o decaimento da concentração se torna exponencial, e a reação eletroquímica é controlada pela transferência de massa, e a densidade de corrente local é dada pela Eq. 2.I.17.:

$$I_{lim} = -k_L \frac{z_k F}{M_{m,k}} C_{k,f} \quad (2.I.35)$$

e das equações 2.I.18 em 2.I.24 e 2.I.35 sai,

$$R_{k,f} = a_p i_{lim} \frac{M_{m,k}}{z_k F} = -a_p k_L C_{k,f} \quad (2.I.36)$$

onde k_L é um coeficiente de transferência de massa médio ($m.s^{-1}$).

Aplicando se o balanço de massa da Eq.2.1 ao reator sai:

$$\frac{\partial}{\partial t}[\varepsilon C_{k,\alpha}] + \text{div}[\bar{\varphi}_{k,\alpha}] = \varepsilon R_{k,\alpha} \quad (2.I.37)$$

Se a dispersão longitudinal pode ser desprezada, o vetor densidade de fluxo poderá ser considerado apenas convectivo e dado por:

$$\bar{\varphi}_{k,\alpha} = C_{k,\alpha} V_z$$

e,

$$\frac{\partial}{\partial t}[\varepsilon C_{k,\alpha}] + \text{div}[\bar{\varphi}_{k,\alpha}] = \varepsilon R_{k,\alpha} \quad (2.I.38)$$

e pela uniformidade da velocidade ao longo do reator, sai:

$$\text{div}[C_{k,\alpha} V_z] = V_z \frac{\partial C_{k,f}}{\partial z}$$

e,

$$\frac{\partial}{\partial t}[\varepsilon C_{k,\alpha}] + V_z \frac{\partial C_{k,f}}{\partial z} = -\varepsilon a_p k_L C_{k,f} \quad (2.I.39)$$

Diante desta equação é possível adotar vários tipos plausíveis de reator para aplicá-la. Consideraremos dois tipos: PFR e CSTR.

PFR

quando o comprimento do reator no sentido do escoamento é muito grande ou então a taxa de reação é muito rápida, ocasionando desta maneira uma variação apreciável da concentração ao longo de z .

CSTR

Quando o comprimento é suficientemente pequeno ou então a taxa de reação é suficientemente lenta, poder-se-á então desprezar a variação da concentração ao longo do comprimento z . Assim sendo, a modelagem passa a ser mais simples. Os dois casos serão tratados iniciando-se pelo mais simples.

Considerando-se um reator como de mistura perfeita (CSTR) a uniformidade de concentração ao longo de, z , conduz a:

$$\frac{\partial}{\partial t}[C_{k,\alpha}] = -a_p k_L C_{k,f} \quad (2.I.40)$$

com condição inicial, $t = 0 \rightarrow C_{k,f} = C_0$

A integração resulta em:

$$C_{k,f} = C_0 \exp(-a_p k_L t) \quad (2.I.41)$$

Sumarizando temos:

controle por ativação:

$$C_{k,f}(t) = C_o - \left(\frac{1}{100} \frac{E_c I}{z_k F V_L} \right) t ; \quad 0 < t < t^* \quad (2.I.42a)$$

controle por transferência de massa:

$$C_{k,f} = C^{**} \exp(-a_p k_L t) ; \quad t > t^{**} \quad (2.I.42b)$$

entre t^* e t^{**} temos o *controle misto* sem modelo cinético específico nos termos do experimento realizado.

Na figura 2.I.10 está mostrado o ajuste destes modelos aos dados experimentais. Na figura 2.I.10a. usa-se o modelo dado pela Eq. 2.I.42a. em $0 < t < t^*$ e Eq. 2.I.42b. em $t > t^{**}$ na figura 2.I.10b. escolha arbitraria do ponto médio, t_m , entre t^* e t^{**} para extensão dos modelos e continuidade da curva. A curva torna-se contínua, mas não é diferenciável no ponto $t=t_m$ e como a taxa de deposição do íon, k , nas partículas do reator eletroquímico é proporcional á derivada da curva como mostra a Eq. 2.I.30. este artifício fica prejudicado.

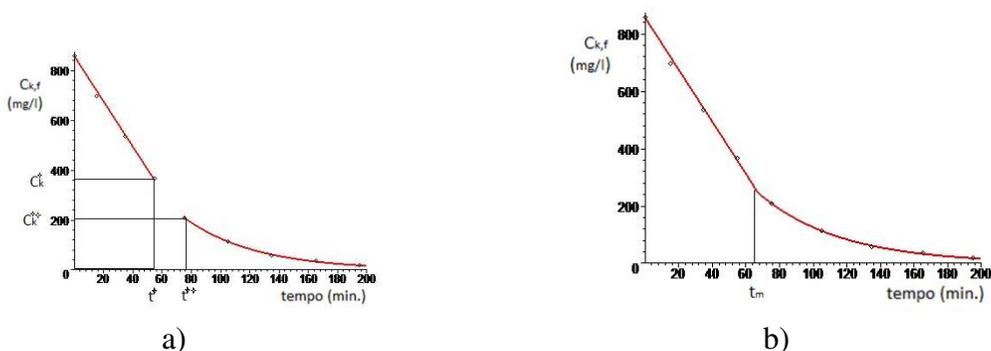


FIGURA 2.I.10. - Dados experimentais e modelos cinéticos ajustados

Para a análise do modelo PFR é mais instrutivo olhar o sistema composto Reator - Reservatório, visando dar abrangência ao estudo.

O modelo para o Tanque (reservatório de eletrólito), Equação 2.I.43, consiste simplesmente num balanço de massa considerando-se o tanque perfeitamente agitado e sem reação.

$$V_T \frac{dC_{k,T}}{dt} = Q_v (C_{k,T}^e - C_{k,T}^s) \quad (2.I.43)$$

e=entrada; s=saída; T=tanque e ainda,

$$C_{k,T} \equiv C_{k,T}^s \quad \text{e} \quad \tau = \frac{V_T}{Q_v}$$

e aliviando a notação sai, para a variação da concentração no tanque:

$$\frac{dC_T}{dt} = \frac{1}{\tau} (C_{T,e} - C_T) \quad (2.I.44)$$

Para o reator temos a Eq. 2.I.38. onde consideraremos que a mudança na composição no interior do reator muda mais significativamente com a posição do que com o tempo, ou seja, o perfil de concentrações no tempo t não é muito diferente do perfil de concentração no tempo $t + \Delta t$, ou seja considera-se regime *pseudo-permanente*. então para o reator:

$$V_z \frac{\partial C_R}{\partial z} = -\varepsilon a_p k_L C_R \quad (2.I.45)$$

notação igualmente aliviada.

com condição de contorno, $z = 0 \rightarrow C_R = C_{R,0}$

Integrando-se a Equação 2.I.45. obtém-se a Equação 2.I.46, que descreve a variação de concentração da espécie reagente ao longo da direção z do eletrodo.

$$C_R = C_{R,0} \exp\left(-\frac{\varepsilon a_p k_L}{V_z} z\right) \quad (2.I.46)$$

na entrada do reator, $z:=0$ e na saída do reator $z=L$ então:

$$C_R^e = C_{R,0}$$

$$C_R^s = C_{R,0} \exp\left(-\frac{\varepsilon a_p k_L}{V_z} L\right) \quad (2.I.47)$$

e a Eq. 2.I.47, pode ser posta na forma:

$$C_R^s - C_R^e = -C_R^e \left[1 - \exp\left(-\frac{\varepsilon a_p k_L}{V_z} L\right) \right] \quad (2.I.48)$$

mas,

$$C_R^e = C_T \text{ e } C_R^s = C_{T,e} \text{ e assim,}$$

$$C_{T,e} - C_T = -C_T \left[1 - \exp\left(-\frac{\varepsilon a_p k_L}{V_z} L\right) \right]$$

este resultado na Eq. 2.I.44. da

$$\frac{dC_T}{dt} = -\frac{C_T}{\tau} \left[1 - \exp\left(-\frac{\varepsilon a_p k_L}{V_z} L\right) \right] \quad (2.I.49)$$

com condição inicial, $t = 0 \rightarrow C_T = C_{R,0}$

A integral da Equação 2.I.49 com a condição inicial. fornece a Equação 2.I.50, a qual expressa, para um leito de comprimento, L, a variação de concentração do reservatório em função do tempo de processamento.

$$C = C_0 \exp\left\{-\frac{1}{\tau} \left[1 - \exp\left(-\frac{\varepsilon a_p k_L}{V_z} L\right) \right] t\right\} \quad (2.I.50)$$

que, obviamente, tem que ser testada para um reator no mínimo 5 vezes mais longo do que aquele em estudo no momento. mas que será analisado no capítulo 3.

Na sequencia mostra-se o total dos resultados obtidos com o reator mostrado na figura 2.I.8.

Decaimento da concentração de íons cobre

Serão apresentados os resultados relativos à variação da concentração de íons cobre no eletrólito com o tempo, de onde foram retiradas as taxas de variação da concentração. Tais taxas foram obtidas a partir de regressão linear, utilizando-se a regressão somente nos intervalos em que a relação concentração-tempo mostrava-se linear, sendo que os resultados serão apresentados em grupos que serão divididos de acordo com as concentrações de ácido que foram utilizadas: 0,3; 0,6 e 0,9 molar.

A concentração está representada adimensionalmente ($C(t)/C(0)$), nas figuras 2.I.11.1, 2.I.11.2 e 2.I.11.3, parametrizada pela corrente, para as distâncias entre eletrodo e contra-eletrodo de 2,0; 2,5 e 3,0 cm; e concentrações de ácido de 0,3; 0,6 e 0,9 molar, respectivamente.

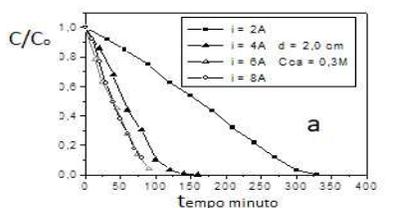


FIGURA 2.I.11.1

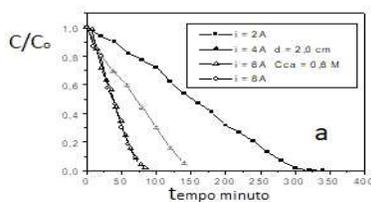


FIGURA 2.I.11.2

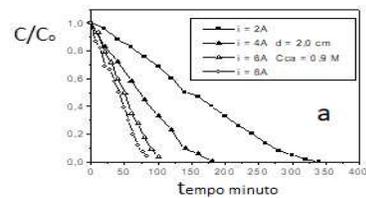


FIGURA 2.I.11.3

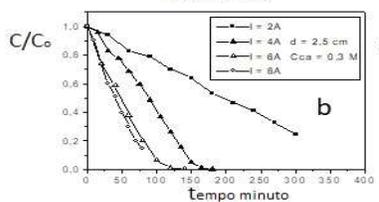


FIGURA 2.I.11.1

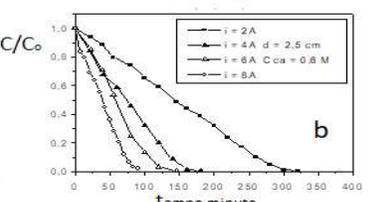


FIGURA 2.I.11.2

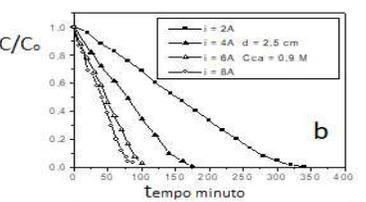


FIGURA 2.I.11.3

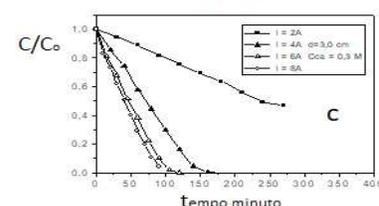


FIGURA 2.I.11.1

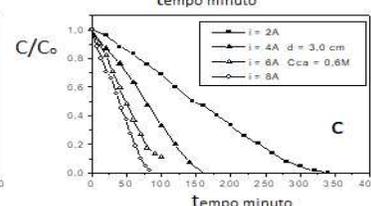


FIGURA 2.I.11.2

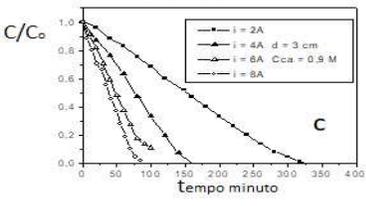


FIGURA 2.I.11.3

FIGURA 2.I.11- Adimensional da concentração de íons cobre no eletrólito em função do tempo tendo-se como parâmetro a corrente para concentração de ácido de 0,3 ,0,6 e 0,9 molar e espessura do leito de: (a) 2,0 cm; (b) 2,5 cm e (c) 3,0 cm.

Pode-se observar que a taxa de deposição dos íons cobre aumenta com o aumento da corrente, sendo isto independente da distância utilizada. No entanto, verifica-se que a medida que a distância entre eletrodo e contra-eletrodo aumenta a taxa de decaimento da concentração de íons cobre no eletrólito, conseqüentemente, a taxa de deposição, torna-se menor para as duas menores correntes; ao passo que, para a maior corrente a taxa pouco foi influenciada. Observa-se ainda, que para a distância entre eletrodo e contra-eletrodo de 2,0 cm, as correntes de 6A e 8A apresentaram praticamente a mesma taxa de deposição, o que sugere ter atingido, para esta configuração, uma corrente máxima, a partir da qual qualquer aumento de corrente seja desfavorável para a eletrodeposição, ocasionando aumento das reações paralelas que irão provocar uma diminuição na eficiência de corrente e eficiência energética. Da mesma forma que na configuração com distância entre eletrodo e contra-eletrodo de 2,0 cm e concentração de ácido de 0,3 molar (figura 2.I.11.1 (a)), a configuração com a mesma distância e concentração de ácido de 0,6 molar (figura 2.I.11.2 (a)) apresentou taxa de deposição para as correntes 6A e 8A praticamente idênticas, sugerindo que, da mesma forma que para aquela configuração, alcançou-se uma corrente máxima para esta, ou seja, o aumento da concentração de eletrólito suporte (ácido sulfúrico) não foi suficiente para alterar aquele valor.

Observa-se que a taxa de deposição aumentou para todas as correntes com o aumento da concentração de eletrólito suporte de 0,3 para 0,6 molar. O efeito do aumento da concentração do eletrólito suporte (ácido sulfúrico) pode ser verificado quando se compara as taxas de deposição para uma determinada corrente nas três distâncias estudadas.

Verifica-se, no entanto, que o aumento nas taxas de deposição em decorrência do acréscimo da concentração de eletrólito suporte (ácido sulfúrico) de 0,6 para 0,9 molar não proporcionou aumentos significativos nas taxas de deposição, exceto para a corrente de 2A

na distância entre eletrodo e contra-eletrodo de 3,0 cm que sofreu significativa melhora na taxa de deposição. Isto indica que uma “concentração ótima” de ácido foi atingida para as demais configurações, excetuando-se a acima mencionada.

Para todas as configurações estudadas a taxa de deposição mantém-se constante até ser atingida uma certa concentração de íons cobre no eletrólito, concentração esta que dependeu da configuração utilizada, passando a sofrer variações até tornar-se zero.

Eficiência de corrente

Serão apresentados os resultados relativos a eficiência de corrente, observando-se o comportamento de tal resposta frente à variação da concentração de íons cobre no eletrólito quando da mudança nos valores dos parâmetros estudados.

Nas figuras 2.I.12.1, 2.I.12.2 e 2.I.12.3 estão dispostos os resultados de eficiência de corrente em função da concentração de íons cobre presentes no eletrólito, parametrizada pelas correntes aplicadas ao reator para as distâncias de 2,0; 2,5 e 3,0 cm, e concentrações de ácido de 0,3; 0,6 e 0,9 molar.

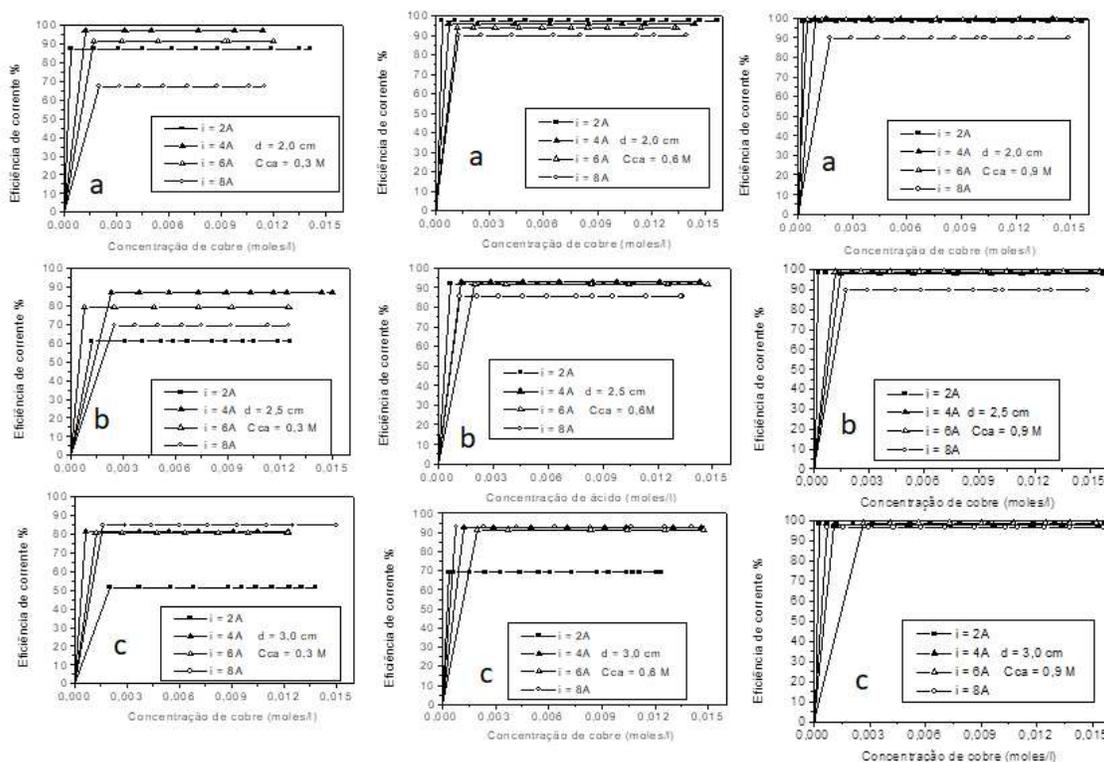


FIGURA 2.I.12.1

FIGURA 2.I.12.2

FIGURA 2.I.12.3

FIGURA 2.I.12- Eficiência de corrente de íons cobre no eletrólito em função do tempo tendo-se como parâmetro a corrente para concentração de ácido de 0,3 ,0,6 e 0,9 molar e espessura do leito de: (a) 2,0 cm; (b) 2,5 cm e (c) 3,0 cm.

Verifica-se que a eficiência de corrente se mantém constante até ser atingida, no eletrólito, uma certa concentração de íons cobre, concentração esta que depende da configuração utilizada, caindo daí bruscamente a valores próximo de zero.

Na figura 2.I.12.1 (a), pode-se observar que as melhores eficiências foram obtidas para as correntes de 4A e 6A, tendo esses valores próximos. Por sua vez, a eficiência obtida para a corrente de 2A foi menor que para as duas anteriormente citadas.

Pode-se observar, na figura 2.I.12.1 (b), que as melhores eficiências foram obtidas para corrente 4A e 6A, como anteriormente. No entanto, ocorreu uma inversão entre as correntes de 2A e 8A, pois uma vez que a distância entre eletrodo e contra-eletrodo foi aumentada, isto favoreceu a corrente maior e desfavoreceu a menor.

Na figura 2.I.12.1 (c), verifica-se que a melhor eficiência, para esta configuração, foi obtida para corrente de 8A e que as correntes de 4A e 6A forneceram eficiências praticamente idênticas. Por outro lado, a menor eficiência foi obtida para a menor corrente.

Verifica-se que, para todas as configurações, ocorreu sensível melhora na eficiência de corrente em decorrência do aumento da concentração de eletrólito suporte.

Com o aumento da concentração de ácido de 0,6 para 0,9 molar houve aumento na eficiência de corrente para todas as configurações, sendo menos acentuado, que aquele de 0,3 para 0,6 molar; exceto para a corrente de 2A na maior distância. O aumento na concentração de eletrólito suporte, para a corrente de 8A nas distâncias de 2,0 e 2,5 cm, não provocou aumento considerável na eficiência de corrente, ou seja, parece que a concentração de eletrólito suporte alcançou um máximo, para essa corrente nas distâncias mencionadas e um novo aumento na concentração só diminuiria a eficiência.

Verifica-se, para a corrente de 2A na distância entre eletrodo e contra-eletrodo de 3,0 cm e concentração de ácido de 0,9 molar, uma considerável melhoria na eficiência de corrente em se comparando com a obtida para essa corrente, para a mesma distância, quando com concentração de ácido de 0,3 e 0,6 molar. Isto ressalta a grande influência da concentração de eletrólito suporte sobre o sistema, como também o fato de que, para esta configuração não se tenha alcançado o valor máximo desse parâmetro.

Eficiência energética

Serão mostrados os resultados obtidos para a eficiência energética, onde será apresentado o comportamento da eficiência energética frente ao decaimento da concentração de íons cobre, presentes no eletrólito, ao longo do experimento, analisando-se a influência de cada variável sobre a resposta em questão.

Nas figuras 2.I.13.1, 2.I.13.2 e 2.I.13.3 estão dispostos os resultados de eficiência energética em função da concentração de íons cobre presentes no eletrólito parametrizada pelas correntes aplicadas ao reator para as distâncias de 2,0; 2,5 e 3,0 cm, e concentrações de ácido de 0,3; 0,6 e 0,9 molar, respectivamente.

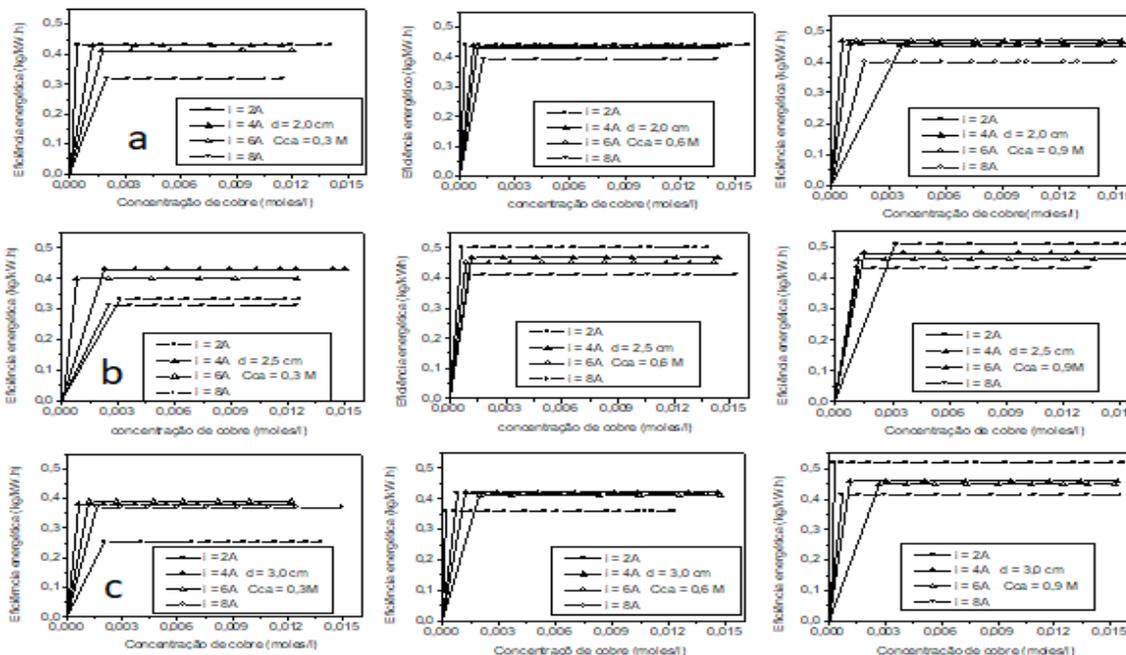


FIGURA 2.I.13.1

FIGURA 2.I.13.2

FIGURA 2.I.13.3

FIGURA 2.I.13.- Eficiência energética de íons cobre no eletrólito em função do tempo tendo-se como parâmetro a corrente para concentração de ácido de 0,3 ,0,6 e 0,9 molar e espessura do leito de: (a) 2,0 cm; (b) 2,5 cm e (c) 3,0 cm.

Conforme verificado para a eficiência de corrente, a eficiência energética mantém-se constante até ser atingida no eletrólito uma certa concentração de íons cobre, concentração que tem seu valor determinado pela configuração em uso, caindo bruscamente para valores próximos de zero.

Um fato merecedor de comentário é o de que, durante os experimentos, a queda de potencial dentro do leito, medida com a ajuda de multímetro, como mencionado na metodologia, caía a medida que o experimento prosseguia, voltando a aumentar à medida que a concentração mencionada acima era atingida. Esse fato não está expresso nos resultados gráficos colocados acima, pois a diferença de potencial(ddp) utilizada para o cálculo da eficiência energética é uma média ponderada pelo tempo, obtida a partir das diversas leituras realizadas durante o experimento.

Verifica-se que, para a menor distância, as menores eficiências de consumo foram obtidas para as maiores correntes.

Pode-se observar que, à medida que se aumentava a distância entre eletrodo e contra-eletrodo, esse aumento favorecia a corrente maior e era prejudicial para a corrente menor, sendo que para as correntes intermediárias pouca influência foi sentida.

O efeito do aumento da concentração de ácido no eletrólito foi nitidamente observado nas figuras 2.I.13.1(a) e 2.I.13.1(c) quando comparadas, respectivamente, com as figuras 2.I.13.3 (a) e 2.I.13.3 (c), onde nessas últimas nota-se o significativo aumento na

eficiência energética para a corrente 8A (figura 2.I.13.3 (a)), na menor distância, e para corrente 2A (figura 2.I.13.3 (c)) na maior distância.

Observa-se como fato principal em decorrência do aumento da concentração de ácido de 0,6 para 0,9 molar, a leve diminuição na eficiência energética sofrida pela corrente de 8A para distância entre eletrodo e contra eletrodo de 3,0 cm. Isto sugere a ocorrência de um valor máximo para esse parâmetro, o qual tendo seu valor ultrapassado desfavorece as respostas eficiência de corrente e eficiência energética. Esse valor máximo depende da configuração utilizada.

Por outro lado, é importante salientar que para a corrente de 2A o aumento na concentração de ácido foi extremamente favorável, uma vez que foi esta corrente a que forneceu a melhor eficiência energética quando da utilização da concentração de ácido de 0,9 molar na distância entre eletrodo e contra-eletrodo de 3,0 cm. Entretanto, quando da utilização das concentrações de 0,3 e 0,6 molar esta corrente forneceu as piores eficiências na distância mencionada.

Dos resultados obtidos e da discussão é possível fazer os seguintes comentários gerais.

- Dentre todas as configurações estudadas, as que continham as correntes de 4A e 6A foram as que apresentaram os melhores resultados, quando o valor para a concentração de ácido da configuração encontrava-se no menor valor. Sendo aconselhado trabalhar-se com estas, uma vez que aumentar a concentração de ácido aumenta o custo do processo, a não ser que o efluente já contenha elevada concentração.

- Para as configurações que continham valores de concentração de ácido de 0,9 molar, todas apresentaram excelentes resultados, sendo pouco sentida a influência dos demais parâmetros.

CAPÍTULO

2.

Parte II. Sistemas não eletrolíticos

2.II.1. Considerações preliminares

No sistema multifásico a múltiplos componentes a imensa maioria dos problemas de interesse são, quase sempre, bifásicos. Neste sentido a simplificação pertinente será:

$$k=1, 2, 3, \dots, m; \text{ e } \alpha=1,2;$$

ou seja, sistemas multicomponentes bifásicos.

Os sistemas bifásicos mais recorrentes são relativos a um fluido extenso como fase contínua, denominada simplesmente por, "*bulk*", e uma fase *dispersa* na forma de um fluido imiscível, um gel, ou um sólido microporoso, que para efeito das aplicações serão

denotados por sistemas bifásicos de tipo I (fluido-fluido) , II (fluido-gel) e III (fluido-sólido), sendo a fase continua sempre denotada por $\alpha=1$ e a fase fragmentada por $\alpha=2$.

Como a ideia aqui é tratar um sistema *micro* dentro de um sistema *macro* será necessário deixar claro a identidade de cada um.

Estando nosso interesse direcionado, basicamente, para sistemas bifásicos, do tipo III (fluido-sólido) estaremos nos referindo a uma fase continua, doravante denominada de fluido, e uma fase particulada, doravante denominada de partícula.

12.I.2. modelo a duas fases na partícula

Consideraremos a possibilidade de a fase particulada ser, ela própria, um sistema bifásico e possuir uma fração de vazio em seu interior caracterizada pela porosidade intraparticular, ε_p , e que a fase fluida possa em certas condições invadir este vazio caracterizando uma condição de equilíbrio e obrigando a concentração intraparticular ser diferente daquela encontrada fora(bulk). Isto exige a configuração desta diferença: adotando notação específica para a partícula, doravante *sistema micro* e para o sistema partícula fluido doravante *sistema macro*. Assim,

Sistema micro (partícula):

$C_{k,f}$: concentração da espécie química, k, por unidade de volume da fase fluida;

$C_{k,s}$: concentração da espécie química, k, por unidade de volume da fase sólida.

por fase sólida aqui, estamos entendendo a matriz porosa.

Sistema macro (conjunto das partículas):

$C_{k,1}$: concentração da espécie química, k, por unidade de volume da fase fluida;

$C_{k,2}$: concentração da espécie química, k, por unidade de volume da fase particulada;

em qualquer dos casos a fração volumétrica local da fase α , ν_α , é a própria porosidade, quando $\alpha=1$. e assim, $\nu_1 = \varepsilon$. e, conseqüentemente, $\nu_2 = (1 - \varepsilon)$. A ligação entre o sistema micro e *macro* é dada por:

$$\begin{aligned} \bar{\rho}_{k,p} &= [\varepsilon_p C_{k,f} + (1 - \varepsilon_p) C_{k,s}] \\ \bar{R}_{k,p} &= [\varepsilon_p R_{k,f} + (1 - \varepsilon_p) R_{k,s}] \end{aligned} \quad (2.II.1)$$

Por outro lado, de um ponto de vista operacional não importa muito se o componente, k dentro da partícula está no sólido (matriz porosa) ou no poro, e assim variáveis mais interessantes e facilmente identificáveis na Eq.2.II.1, representando a partícula como um todo foram definidas:

Supondo que um ponto interior da partícula possa ser referenciado por um vetor de posição, \vec{r} , e que as propriedades possam variar com o tempo neste ponto, então:

$$\Omega = \Omega(\vec{r}, t)$$

onde, Ω , representa, genericamente, qualquer propriedade interior. um escalar como a concentração, $C_{k,\alpha}(\vec{r}, t)$ ou um vetor como a densidade de fluxo mássico, $\vec{\phi}_{k,\alpha}(\vec{r}, t)$, por exemplo.

A Eq.1 aplicada ao sistema *micro* resulta:

$$\frac{\partial}{\partial t} [\varepsilon_p C_{k,f}] + \text{div} [\varepsilon_p \vec{\phi}_{k,f}] = \varepsilon_p R_{k,f}; \text{ para o fluido}$$

e,

$$\frac{\partial}{\partial t} [(1 - \varepsilon_p) C_{k,s}] + \text{div} [(1 - \varepsilon_p) \vec{\phi}_{k,s}] = (1 - \varepsilon_p) R_{k,s}; \text{ para o sólido}$$

(2.II.2)

somando as duas equações temos o balanço global do componente k, na partícula como um todo,

$$\frac{\partial}{\partial t} [\varepsilon_p C_{k,f} + (1 - \varepsilon_p) C_{k,s}] + \text{div} [\varepsilon_p \vec{\phi}_{k,f} + (1 - \varepsilon_p) \vec{\phi}_{k,s}] = \varepsilon_p R_{k,f} + (1 - \varepsilon_p) R_{k,s}$$

(2.II.3)

com, evidentemente, $C_{k,f} = C_{k,f}(\vec{r}, t)$ e $C_{k,s} = C_{k,s}(\vec{r}, t)$

suponha-se que na partícula prevaleçam apenas movimentos difusivos, tal que

$$\vec{\phi}_{k,f} = \vec{J}_{k,f}, \text{ com } \vec{J}_{k,f} = -D_{k,f} \text{ grad } C_{k,f}$$

e,

$$\vec{\phi}_{k,s} = \vec{J}_{k,s}, \text{ com } \vec{J}_{k,s} = -D_{k,s} \text{ grad } C_{k,s}$$

e ainda que não haja reação química no interior da partícula,

então,

$$\frac{\partial}{\partial t} [\varepsilon_p C_{k,f} + (1 - \varepsilon_p) C_{k,s}] + \text{div} [-\varepsilon_p D_{k,f} \text{ grad } C_{k,f} - (1 - \varepsilon_p) D_{k,s} \text{ grad } C_{k,s}] = 0 \quad (2.II.4)$$

A Eq.2.II.4, tal como escrita, admite difusão no poro e na matriz sólida. ou seja, a espécie química, k, caminha, paralelamente, pelo fluido e pelo sólido (*parallel diffusion model*).

suponha-se que a difusão seja desprezível no sólido ou seja apenas o fluido nos poros contribua para transporte da espécie química, k, (*pore diffusion model*). então:

$$\frac{\partial}{\partial t} [\varepsilon_p C_{k,f} + (1 - \varepsilon_p) C_{k,s}] + \text{div} [-\varepsilon_p D_{k,f} \text{grad} C_{k,f}] = 0 \quad (2.II.5)$$

considerando-se $D_{k,f}$ e ε_p constantes, resulta:

$$\left[\varepsilon_p \frac{\partial}{\partial t} C_{k,f} + (1 - \varepsilon_p) \frac{\partial}{\partial t} C_{k,s} \right] = \varepsilon_p D_{k,f} \text{Lap} C_{k,f} \quad (2.II.6)$$

A equação ainda impõe uma dificuldade, pois apresenta duas variáveis independentes e, portanto, uma nova equação deve ser providenciada para que se tenha resultados únicos. Esta relação é da forma:

$$f(C_{k,s}, C_{k,f}) = 0 \quad k = 1..m \quad (2.II.7)$$

esta relação é, em princípio, desconhecida, mas pode ser elaborada com base em mecanismos cinéticos locais. No entanto está claro, qualquer que seja o mecanismo cinético adotado, que a fase sólida não pode receber da fase fluida mais massa do que permite o equilíbrio termodinâmico, e como, no equilíbrio:

$$C_{k,s} = f(T, C_{1,f}, \dots, C_{m,f}) \text{ isoterma de adsorção} \quad (2.II.7b)$$

tradicionalmente, desconsidera-se mecanismos cinéticos locais em favor de um equilíbrio instantâneo local obedecendo a relações do tipo proposto na Eq.2.II.7b. formuladas, termodinamicamente, por modelo ou correlação. Da Eq.2.II.7b sai:

$$\frac{\partial C_{k,s}}{\partial t} = \frac{df}{dC_{k,f}} \frac{\partial C_{k,f}}{\partial t} \quad (2.II.7c)$$

que é diretamente utilizável na Eq.2.II.6. que resulta:

$$\left[\varepsilon_p \frac{\partial C_{k,f}}{\partial t} + (1 - \varepsilon_p) \frac{df}{dC_{k,f}} \frac{\partial C_{k,f}}{\partial t} \right] = \varepsilon_p D_{k,f} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_{k,f}}{\partial r} \right) \quad (2.II.7d)$$

ou,

$$\left[\frac{\partial C_{k,f}}{\partial t} (\varepsilon_p + (1 - \varepsilon_p) \frac{df}{dC_{k,f}}) \right] = \varepsilon_p D_{k,f} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_{k,f}}{\partial r} \right) \quad (2.II.7e)$$

Restando tão somente definir o sistema de coordenadas e as condições iniciais e de contorno para obtenção dos campos de concentração no interior da partícula. e por conseguinte, $C_{k,2}$, que é a variável de interesse no sistema macro (conjunto das partículas).

Da Eq. 2.II.1.

$$\bar{\rho}_{k,p}(\vec{r}, t) = [\varepsilon_p C_{k,f} + (1 - \varepsilon_p) C_{k,s}] \quad (2.II.8)$$

Representando simplesmente a presença do componente k em uma posição num dado tempo no interior da partícula como um todo. No entanto é conveniente levar para o modelo macro apenas a sua variação temporal e isto é obtido fazendo para cada tempo, t uma média espacial do perfil de concentração para todo o volume da partícula.

$$C_{k,p}(t) = \frac{1}{V_p} \iiint \bar{\rho}_{k,p}(\vec{r}, t) dV \quad (2.II.8a)$$

como o interesse é pela variação temporal de $C_{k,p}(t)$ então:

$$\frac{d}{dt} C_{k,p}(t) = \frac{1}{V_p} \iiint \frac{\partial}{\partial t} \bar{\rho}_{k,p}(\vec{r}, t) dV \quad (2.II.8b)$$

e pela Eq.2.II.1.

$$\frac{d}{dt} C_{k,p}(t) = \frac{1}{V_p} \iiint \frac{\partial}{\partial t} [\varepsilon_p C_{k,f} + (1 - \varepsilon_p) C_{k,s}] dV = \frac{1}{V_p} \iiint \text{div} [\varepsilon_p D_{k,f} \text{grad} C_{k,f}] =$$

e, pelo teorema da divergência.

$$\frac{d}{dt} C_{k,p}(t) = \frac{1}{V_p} \iint_S [\varepsilon_p D_{k,f} \text{grad} C_{k,f}] \cdot \vec{n} dS \quad (2.II.9)$$

onde, \vec{n} é um vetor unitário normal à superfície da partícula apontando para fora dela.

Supondo uma partícula esférica de raio R_p e fluxo unidirecional na variável radial a Eq.2.II.9. fica.

$$\frac{d}{dt} C_{k,p}(t) = \frac{1}{V_p} \iint_S \varepsilon_p D_{k,f} \left. \frac{\partial C_{k,f}}{\partial r} \right|_{r=R_p} dS$$

cuja integração em toda a superfície da partícula resulta:

$$\frac{d}{dt} C_{k,p}(t) = \frac{1}{V_p} (\varepsilon_p D_{k,f} \left. \frac{\partial C_{k,f}}{\partial r} \right|_{r=R_p}) A_p \quad (2.II.10)$$

$$\frac{d}{dt} C_{k,p}(t) = \frac{3}{R_p} (\varepsilon_p D_{k,f} \left. \frac{\partial C_{k,f}}{\partial r} \right|_{r=R_p}) \quad (2.II.11)$$

A concentração tem como *modalidade natural* a massa do componente, k, por unidade de volume da fase, α , no entanto para a fase particulada é mais conveniente mudar a base para a massa da fase particulada e assim uma modalidade mais prática pode ser definida:

$$q_{k,p} = \frac{m_{k,p}}{m_p} \text{ e, portanto}$$

se $\rho_p = \frac{m_p}{V_p}$ é a densidade aparente da fase particulada, então a relação entre as concentrações é:

$$\rho_p q_{k,p} = C_{k,p} \quad (2.II.12)$$

e a Eq.2.II.11 fica na sua forma preferida.

$$\frac{d}{dt} (\rho_p q_{k,p}(t)) = \frac{3}{r_p} (\varepsilon_p D_{k,f} \left. \frac{\partial C_{k,f}}{\partial r} \right|_{r=R_p}) \quad (2.II.13)$$

resultado que poderia ser obtido apenas por considerações físicas do tipo:

$$\frac{d}{dt} (\rho_p q_{k,p}(t)) = \frac{A_p}{V_p} (\varepsilon_p \vec{\phi}_{k,\alpha} \cdot \vec{n} \Big|_{r=R_p}) \quad (2.II.14)$$

A inclusão do modelo *micro* no modelo *macro* será discutida de forma mais ampla no capítulo 3.

2.II.3. modelo a uma fase na partícula

É possível, para o modelo *micro*, considerar a partícula como um sistema perfeitamente misturado dito também, pseudo-homogeneo tal que a Eq.1 aplicada ao sistema *homogêneo* resulta:

$$\frac{\partial}{\partial t} [C_{k,p}] + \text{div} [C_{k,p} \vec{v}_{k,p}] = R_{k,p} \quad (2.II.15)$$

considerando um modelo exclusivamente difusivo na partícula dado por:

$$C_{k,p} \vec{v}_{k,p} = -D_{k,p} \text{grad} C_{k,p}$$

$$\frac{\partial}{\partial t} [C_{k,p}] + \text{div} [-D_p \text{grad} C_{k,p}] = R_{k,p} \quad (2.II.16)$$

se o coeficiente efetivo de difusão na partícula, $D_{k,p}$, puder ser considerado constante resulta:

$$\frac{\partial}{\partial t} [C_{k,p}] = R_{k,p} + D_p \text{Lap} C_{k,p}$$

supondo não existir reação química na partícula e que a partícula é uniforme aparece a forma mais conhecida da difusão.

$$\frac{\partial}{\partial t} (q_{k,p}) = D_p \text{Lap} (q_{k,p}) \quad (2.II.17)$$

para uma partícula esférica e supondo a difusão apenas no sentido radial, então

$$\frac{\partial q_{k,p}}{\partial t} = D_p \left[\frac{\partial^2 q_{k,p}}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q_{k,p}}{\partial r} \right] \quad (2.II.18)$$

que com a condição inicial e as condições de contorno será resolvida para determinação do perfil de concentrações, $q_{k,p}(r,t)$ no interior da partícula permitindo pela Eq.2.II.8 a obtenção do seu valor médio instantâneo.

$$\frac{d}{dt} q_k(t) = \frac{1}{V_p} \iiint \frac{\partial}{\partial t} q_{k,p}(r,t) dV \quad (2.II.19)$$

chegando-se a:

$$\frac{d}{dt} (q_{k,p}(t)) = \frac{3}{R_p} (\varepsilon_p D_{k,p} \left. \frac{\partial q_{k,p}}{\partial r} \right|_{r=R_p}) \quad (2.II.20)$$

Não apresentaremos aqui, mas o leitor poderá encontrar na literatura outros modelos gerais como: *homogeneous surface diffusion model* (HSDM), *pore and surface diffusion model* (PSDM) e *Shrinking Core Model* (SCM).

2.II.4. resistência na camada interfacial (linear driving force model)

Dentre os muitos mecanismos de transporte de massa aqueles relativos as fronteiras das fases são os mais frequentes e com os mecanismos menos conhecidos. sobretudo quando uma das fases é um fluido, uma vez que elementos difusivos e convectivos se sobrepõem, sendo os convectivos altamente dependentes da fluidodinâmica reinante. Para este caso uma equação empírica de transporte baseada na existência de uma fina película de espessura, δ_α , em cada lado da interface é usualmente aceita para expressar o fluxo mássico, por unidade de área de transferência, $\varphi_{k,\alpha}$, na interface e dado por:

$$\varphi_{k,f} = \sigma_f \frac{(C_k - C_k^*)}{\delta_f} \text{ na película do lado do fluido}$$

$$\varphi_{k,p} = \sigma_p \frac{(q_k^* - q_k)}{\delta_p} \text{ na película do lado da partícula}$$
(2.II.21)

nestas equações os coeficientes σ_f e σ_p são coeficientes semelhantes a coeficientes de difusão. Por outro lado, incorporando a espessura nestes coeficientes pela definição:

$$k_\alpha \equiv \frac{\sigma_\alpha}{\delta_\alpha}$$

resultam formas mais conhecidas:

$$\varphi_{k,f} = k_f (C_k - C_k^*) \quad \text{e} \quad \varphi_{k,p} = k_p (q_k^* - q_k)$$
(2.II.22)

em que, k_f e k_p , são os *coeficientes individuais de transferência de massa* da espécie química, k , no lado do fluido e da partícula, respectivamente. São números positivos e a direção do fluxo é determinada pelo gradiente de concentração. Note que com base na figura 2.II.1. observa-se a continuidade do fluxo.

$$\varphi_{k,f} = \varphi_{k,p}$$
(2.II.23)

é fácil observar que as unidades de k_f e k_p não são as mesmas pois sendo um coeficiente de proporcionalidade dependem das definições das concentrações e do fluxo de massa $\varphi_{k,\alpha}$.

As concentrações na interface são determinadas pelo equilíbrio termodinâmico não sendo, portanto, independentes e são representadas pela isoterma de adsorção:

$$q_k = f(T, C_k) \quad k = 1..m$$
(2.II.24)

e, na interface.

$$q_k^* = f(T, C_1 \dots C_k^* \dots C_m)$$

No último estágio do processo de transporte de massa (o equilíbrio) teremos:

$$C_k^* = C_k \quad \text{e} \quad q_k^* = q_k \quad (2.II.25)$$

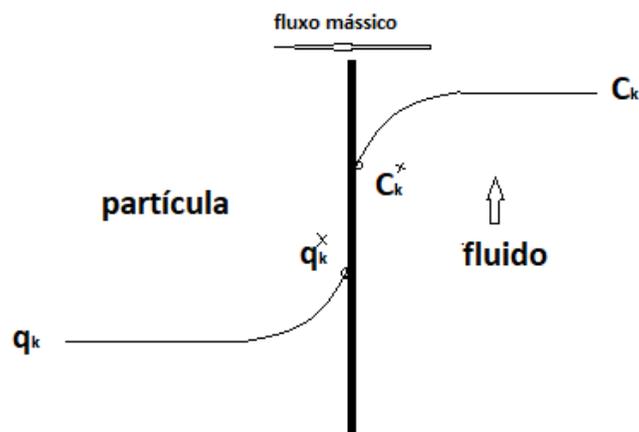


Figura 2.II.1 transporte na interface

O modelo da força motriz linear implica no seguinte modelo cinético:

$$\frac{d}{dt}(q_{k,p}(t)) = \frac{3}{r_p}(\varphi_{k,p} \Big|_{r=R_p}) \quad (2.II.26)$$

a escolha da camada (lado da partícula ou lado do fluido) é arbitrária atendendo a um critério de conveniência operacional.

2.II.5. obtenção de parâmetros cinéticos

Para a determinação de parâmetros cinéticos é necessário que se determine a concentração média do componente, k , na partícula num dado instante, t . A determinação direta é muito pouco usual pois exige equipamentos de alta complexidade e muito esforço experimental. No entanto métodos indiretos são largamente empregados.

Nesta seção dentre os muitos métodos apresentados na literatura discutiremos aquele que talvez seja o mais conhecido e o mais empregado, quando a fase fluida é um líquido, denominado *de método da imersão em volume finito*, também conhecido entre nós por *banho finito*. razão pela qual a concentração do componente, k na fase fluida será quase sempre referida como concentração no banho, Cb_k . Este método aplica-se tanto a estudos cinéticos como de equilíbrio termodinâmico. É o modelo *macro* aplicado a um sistema *fechado*.

2.II.5.1. método da imersão em volume finito

Desenvolver-se-á esta seção em duas partes:

- a) Obtenção dos dados experimentais;
- b) O modelo macro e micro de interesse.

a- Obtenção dos dados experimentais.

Em um sistema fechado a massa de qualquer constituinte químico presente é constante. Se um dado constituinte, k, está distribuído entre duas fases (líquida e sólida no presente caso) então a qualquer instante, t se terá para o componente, k, no sistema, *sis*:

$$m_{k, sis}(t) = m_{k, p}(t) + m_{k, f}(t) = cte \quad (2.II.27)$$

onde, $m_{k, p}$, é a massa do componente, k, na fase particulada e $m_{k, f}$, a massa do componente, k, na fase fluida. Consequentemente.

$$m_{k, p}^o + m_{k, f}^o = m_{k, p} + m_{k, f} \quad (2.II.28)$$

na Eq.2.II.28. o lado esquerdo representa o tempo inicial, t_0 e lado direito qualquer instante, t

Se no instante inicial uma massa de sólido, M_s^o , completamente isenta de líquido é colocada na presença de uma massa de líquido, M_f^o de composição, em fração mássica, $w_{1, f}^o, \dots, w_{m, f}^o$, na temperatura e pressão do sistema que a partir desse instante é fechado então, $m_{k, p}^o = 0$ e temos pela Eq.2.II.28.

$$m_{k, p} = m_{k, f}^o - m_{k, f} = w_{k, f}^o M_f^o - w_{k, f} M_f \quad (2.II.29)$$

determinando-se experimentalmente as concentrações $w_{k, f}$ e a massa M_f num dado instante t é possível através da Eq.2.II.29, determinar a massa total do componente, k, presente na partícula (adsorvente). As medidas se efetuadas em tempos suficientemente longos, simbolicamente, ($t \rightarrow \infty$), para que seja atingido o equilíbrio termodinâmico podem através da Eq.2.II.29, permitir a determinação de isotermas de adsorção.

A aparente simplicidade desta equação pode levar a conclusão de que a condução de experimentos também é simples. Se por um lado a determinação das concentrações da fase líquida sem alteração das condições do sistema pode ser levado a efeito o mesmo não acontece com a determinação da massa, M_f .

Na maioria dos casos a massa, M_f , é determinada de forma indireta com valor aproximado fazendo-se hipóteses que são, em princípio, realizáveis em laboratório.

No sentido de fornecer algumas relações diretamente aplicáveis discutiremos alguma dessas suposições.

Pelo balanço global no sistema fechado temos:

$$M_f = M_f^o - \sum_{k=1}^m m_{k,p} \quad (2.II.30)$$

que levada na Eq.2.II.29. fornece o resultado:

$$m_{k,p} = \frac{M_f^o}{(1 - w_{k,f})} \left[w_{k,f}^o - w_{k,f} + \frac{w_{k,f}}{M_f^o} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^m m_{j,p} \right] \quad (2.II.31)$$

Esta equação é particularmente útil quando pelo menos um dos componentes da mistura não é adsorvido. As condições laboratoriais implicam na adoção de um componente químico inerte, ou seja, com seletividade quase desprezível em relação aos demais componentes da mistura e que ao mesmo tempo não tire da mistura a característica de solução termodinamicamente estável.

No caso de uma solução de dois componentes onde um deles é o inerte resulta a equação;

$$m_{k,p} = M_f^o \left[\frac{w_{k,f}^o - w_{k,f}}{1 - w_{k,f}} \right] \quad (2.II.32)$$

que é usada para os estudos dos componentes individuais de uma mistura. A questão que surge, naturalmente, é a de como ter certeza de que um dos componentes é inerte. Assim a equação só poderá ser utilizada corretamente se informações adicionais forem fornecidas. Por outro lado, temos:

$$M_f = \rho_f V_f$$

equação que relaciona a massa do líquido, M_f , ao seu volume, V_f , através da densidade, ρ_f , da solução líquida. Nessas condições a Eq.2.II.29. torna-se:

$$m_{k,p} = M_f^o \left[w_{k,f}^o - w_{k,f} \left(\frac{\rho_f V_f}{\rho_f^o V_f^o} \right) \right] \quad (2.II.33)$$

considere-se na fase líquida a relação:

$$\Delta V_f = V_f^o - V_f$$

então:

$$m_{k,p} = M_f^o \left[w_{k,f}^o - w_{k,f} \frac{\rho_f}{\rho_f^o} \left(1 - \frac{\Delta V_f}{V_f^o} \right) \right]$$

se a experiência for conduzida de forma que

$\Delta V_f \ll V_f^o$ então:

$$m_{k,p} = M_f^o \left[w_{k,f}^o - w_{k,f} \frac{\rho_f}{\rho_f^o} \right] \quad (2.II.34)$$

equação que para ser rigorosamente utilizada depende do conhecimento da equação de estado para a fase fluida:

$$\rho_f = \rho_f(w_{k,f} \dots w_{m,f}) \quad (2.II.35)$$

a Eq.2.II.34 é mais conhecida na forma:

$$q_{k,p} = \frac{M_f^o}{M_p} \left[w_{k,f}^o - w_{k,f} \frac{\rho_f}{\rho_f^o} \right] \quad (2.II.36)$$

Em laboratório as frações mássicas são as mais convenientes, no entanto a recomendação é a de que se use (mol/g_{ads}) no sólido e (mol/cm³) no fluido. assim torna-se necessária a conversão fazendo uso da massa molecular, Mm_k , do componente, k.

$$\Gamma_{k,p} = \frac{1}{Mm_k} q_{k,p} \quad \text{concentração na partícula}$$

$$\zeta_{k,p} = \frac{1}{Mm_k} \rho_f w_{k,f} \quad \text{concentração no fluido}$$

concentrações volumétricas para fluidos são igualmente práticas e muito apreciadas, neste sentido supondo-se constante a densidade do fluido durante o experimento. a Eq.2.II.36 pode ser escrita como:

$$q_{k,p} = \frac{V_f^o}{M_p} [C_{k,f}^o - C_{k,f}] \quad (2.II.37)$$

que é a forma usualmente encontrada na literatura.

Alguns pesquisadores depois de determinarem a concentração no instante t esperam um tempo suficientemente longo para se atingir o equilíbrio termodinâmico e encontram um ponto da isoterma, que experimentalmente é obtido por:

$$q_{k,p}^{\infty} = \frac{V_f^o}{M_p} [C_{k,f}^o - C_{k,f}^{\infty}] \quad (2.II.38)$$

ficando sob suspeita a constância da densidade do fluido.

Nos estudos cinéticos é interessante consolidar os resultados em termos da fração molar adsorvida "up take rate" definida por:

$$\Psi_k = \frac{q_{k,p}}{q_{k,p}^{\infty}} \quad (2.II.39)$$

equipamentos típicos

Por cinética da fase particulada entende-se os mecanismos de transporte de massa para dentro e para fora de seu interior levando-se em conta possíveis reações químicas.

Visando inicialmente apenas fenômenos de transporte é importante entender o que se busca. É evidente que a procura esteja diretamente associada ao mecanismo de transporte proposto, quase sempre uma equação constitutiva, apresentando coeficientes fenomenológicos a serem determinados experimentalmente, para validação do modelo proposto.

Neste sentido deseja-se separar os mecanismos intrapartícula daqueles ocorrendo fora dela. Uma vez que como já foi dito a medida de concentrações em seu interior são feitas indiretamente e quase sempre em função das modificações que a mesma provoca em suas vizinhanças, cuidados especiais devem ser tomados na construção de tais experimentos. Estes cuidados consistem em garantir;

- 1- a uniformidade da pressão e da temperatura no sistema composto;
- 2- a eliminação completa de resistências ao transporte de massa externas a partícula;
- 3- a caracterização completa do sistema composto.

Dentre estes requisitos o segundo é o mais improvável e é nele que o equipamento deve focar. Nos fluidos os transportes mais lentos são os difusivos. Assim uma agitação vigorosa uniformiza a concentração eliminando gradientes e fluxos difusivos no seio dele, mas, na superfície da partícula, uma camada limite de espessura, δ , abriga um gradiente de concentrações, figura 2.II.1 impondo um fluxo difusivo representado pela Eq. 2.II.22a.

$$\varphi_{k,f} = k_f (C_k - C_k^*) \quad \text{com} \quad k_{\alpha} \equiv \frac{\sigma_{\alpha}}{\delta_{\alpha}}$$

é imperativo então destruir o gradiente para que a concentração na superfície seja aquela do seio do fluido, ou seja, ($C_k \rightarrow C_k^*$) e como o fluxo é finito implica em ($k_f \rightarrow \infty$) e como σ_α é um parâmetro não nulo do fluido resta obrigar ($\delta_\alpha \rightarrow 0$) e é esta a característica singular do equipamento, imprimir uma alta velocidade relativa partícula-fluido no sentido da *redução substancial* da camada limite, posto que nunca será nula. Os equipamentos mais simples que atendem ao anunciado são: a *célula perfeitamente agitada*, e a *célula em camada fina*, mostradas esquematicamente na figura 2.II.2.

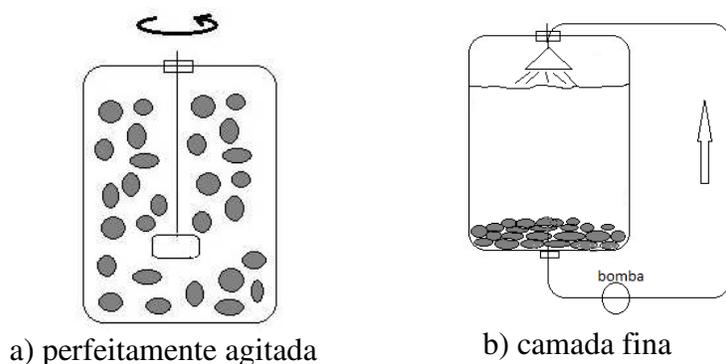


Figura 2.II.2 - Células para estudo cinético em banho finito

Em nosso laboratório desenhamos versões das células perfeitamente agitada e em camada fina, com restrições que assegurem o caráter hermético e isotérmico da mesma, onde foram satisfeitos os seguintes pré-requisitos:

- facilidade operacional no que diz respeito à montagem, controle sobre as condições de partida dos experimentos e coleta das amostras;
- termostatização da célula de modo a garantir a isotermicidade do sistema;
- variação desprezível do volume do líquido do sistema durante o experimento, quando das retiradas de alíquotas para análise;
- velocidade relativa do fluido-partícula de ordem tal que minimize a resistência à difusão da camada limite hidrodinâmica envolvente das partículas;
- dano mecânico mínimo às partículas de modo a manter constante seu tamanho ao longo de todo o experimento. Estas células são mostradas na figura 2.II.3.

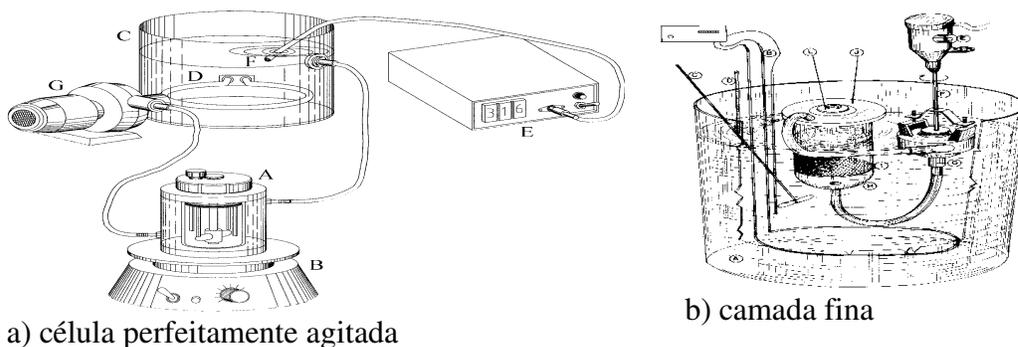


Figura 2.II.3 - Dispositivos para os testes experimentais cinéticos

É interessante ressaltar que sistemas com agitadores mecânicos muitas vezes causam injúrias às partículas e neste caso o equipamento em camada fina embora mais sofisticado mostra-se mais eficaz.

b- o modelo macro e micro de interesse.

Nesta seção selecionaremos modelos cinéticos para ilustrar o *método da imersão em volume finito*.

O modelo macro

o modelo macro neste caso é, obviamente, o *fluido do banho e o conjunto das partículas*. caracterizado por uniformidade na concentração do fluido e na distribuição das partículas.

Os parâmetros mais significativos são definidos pelas equações:

$$V = V_f + V_p$$

$$\varepsilon_b \equiv \frac{V_f}{V}$$

$$\rho_p = \frac{M_p}{V_p}$$
(2.II.40)

onde ε_b é a porosidade do banho, ρ_p , a densidade aparente da fase particulada e V o volume total do sistema (fluido e partículas). É importante constatar que nas equações 2.II.40. as propriedades definidas não são independentes pois estão ligadas pela equação:

$$\rho_p \frac{(1 - \varepsilon_b)}{\varepsilon_b} = \frac{M_p}{V_f}$$
(2.II.41)

O balanço de massa do componente k no banho é:

$$\frac{\partial}{\partial t} [\varepsilon_b C_{k,1} + (1 - \varepsilon_b) C_{k,2}] + \text{div} [\varepsilon_b C_{k,1} \vec{v}_{k,1} + (1 - \varepsilon_b) C_{k,2} \vec{v}_{k,2}] = \varepsilon_b R_{k,1} + (1 - \varepsilon_b) R_{k,2}$$

supondo não existência de reações químicas resulta:

$$\frac{\partial}{\partial t} [\varepsilon_b C_{k,1} + (1 - \varepsilon_b) C_{k,2}] + \text{div} [\varepsilon_b C_{k,1} \vec{v}_{k,1} + (1 - \varepsilon_b) C_{k,2} \vec{v}_{k,2}] = 0$$

e como o sistema é uniforme a divergência se anula e assim,

$$\frac{\partial}{\partial t} [\varepsilon_b C_{k,1} + (1 - \varepsilon_b) C_{k,2}] = 0 \quad (2.II.42)$$

e,

$$\frac{\partial C_{k,1}}{\partial t} = - \frac{(1 - \varepsilon_b)}{\varepsilon_b} \frac{\partial C_{k,2}}{\partial t} \quad (2.II.43)$$

A Eq. 2.II.43 numa notação referente ao banho e uma concentração media espacial para a partícula, como já visto fica:

$$\frac{\partial C_{b,k}}{\partial t} = - \frac{(1 - \varepsilon_b)}{\varepsilon_b} \frac{d}{dt} C_{k,p}(t) \quad (2.II.43b)$$

que é a equação (*modelo macro*) que descreve a variação temporal da concentração do banho em função da variação temporal da concentração na partícula, concentração esta, que está determinada pelas condições de fluxo mássico na sua superfície. Podendo este, ser conhecido, em princípio, pela adoção de modelos que descrevam este fluxo, como aqueles já discutidos e abaixo sumarizados:

$$\frac{d}{dt} C_{k,p}(t) = \frac{3}{R_p} (\varepsilon_p D_{k,f} \left. \frac{\partial C_{k,f}}{\partial r} \right|_{r=R_p}) \quad \text{modelo duas fases na partícula (PDM)} \quad (2.II.44)$$

$$\frac{d}{dt} (q_{k,p}(t)) = \frac{3}{R_p} (D_{k,p} \left. \frac{\partial q_{k,p}}{\partial r} \right|_{r=R_p}) \quad \text{modelo pseudo homogêneo (PHM)} \quad (2.II.45)$$

$$\frac{d}{dt} (q_{k,p}(t)) = \frac{3}{R_p} k_p (q_k^* - q_{k,p}(t)) \quad \text{força motriz linear (lado partícula)} \quad (2.II.46)$$

$$\frac{d}{dt} (q_{k,p}(t)) = \frac{3}{R_p} k_f (C_{k,f}(t) - C_k^*) \quad \text{força motriz linear (lado fluido)} \quad (2.II.47)$$

cabendo incluir, necessariamente, a equação da taxa de adsorção dessorção de Langmuir:

$$\frac{d}{dt} (q_{k,p}(t)) = k_a C_{k,f} \left(1 - \frac{q_{k,p}(t)}{q_{k,p}^s}\right) - k_d \left(\frac{q_{k,p}(t)}{q_{k,p}^s}\right) \quad (2.II.48)$$

onde k_a e k_d são, respectivamente, as constantes cinéticas de adsorção e dessorção

no equilíbrio; $\frac{d}{dt} (q_{k,p}(t)) = 0$, então:

$$q_{k,p} = q_{k,p}^s \frac{bC_{k,f}}{1 + bC_{k,f}} \text{ com } b = \frac{k_a}{k_d} ; \text{ isoterma de Langmuir}$$

combinando as equações 2.II.47 e 2.II.48 para eliminar C_k^* , resulta uma relação particularmente útil:

$$\frac{d}{dt}(q_{k,p}(t)) = AC_{k,f}(t) - B \quad (2.II.49)$$

com,

$$A = 1 - k_a(q_{k,p}(t) - q_{k,p}^s) - \frac{3k_f}{R_p}$$

$$B = k_d q_{k,p}(t)$$

A forma mais comum da cinética quase química é dada por:

$$\frac{d}{dt}(q_{k,p}(t)) = kC_{k,f}(q_{k,p}^s - q_{k,p}(t)) \quad (2.II.50)$$

Estas equações 2.II.44 a 2.II.48 e 2.II.50 são também denominadas de *leis cinéticas*. Não apreciamos esta denominação pois estas equações, por serem constitutivas, não podem gozar do status de *leis*. preferimos a designação de *equação da taxa de adsorção* (*adsorption rate equation*) como as denominam outros autores.

O modelo micro

Os parâmetros cinéticos a serem determinados experimentalmente são:

- 1- $D_{k,f}$ no modelo da difusão no poro (PDM);
- 2- $D_{k,p}$ no modelo da difusão na partícula: suposta homogênea;
- 3- k_p no modelo da força motriz linear (LDF);

Sintetizando apresenta-se os aqui utilizados:

-*Modelo da difusão no poro:*

da Eq.(2.II.7e) temos:

$$\frac{\partial C_{k,f}}{\partial t} = \frac{1}{\left[1 + \frac{(1-\varepsilon_p)}{\varepsilon_p} \frac{dC_{k,s}}{dC_{k,f}} \right]} D_{k,f} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_{k,f}}{\partial r} \right) \quad (2.II.51)$$

sendo necessária a função.

$C_{k,s} = f(T, C_{1,f}, \dots, C_{m,f})$ isoterma de adsorção
na maioria das vezes na notação:

$$C_{k,s} = C_{k,s}(T, C_{k,f},) \quad (2.II.52)$$

e as condições iniciais e de contorno:

$$t = 0, C_{k,f} = C_{k,f}^O; r = 0, \frac{\partial C_{k,f}}{\partial r} = 0; r = R_p, C_{k,f} = C_{b,k} \quad (2.II.52b)$$

para o banho, Eq. 2.II.43b

$$\frac{\partial C_{b,k}}{\partial t} = -\frac{(1-\varepsilon_b)}{\varepsilon_b} \frac{d}{dt} C_{k,p}(t) \quad (2.II.53)$$

e da "lei cinética" 2.II.44.

$$\frac{d}{dt} C_{k,p}(t) = \frac{3}{R_p} (\varepsilon_p D_{k,f} \left. \frac{\partial C_{k,f}}{\partial r} \right|_{r=R_p})$$

resulta para o balanço no banho:

$$\frac{\partial C_{b,k}}{\partial t} = -\frac{(1-\varepsilon_b)}{\varepsilon_b} \frac{3}{R_p} (\varepsilon_p D_{k,f} \left. \frac{\partial C_{k,f}}{\partial r} \right|_{r=R_p}) \quad (2.II.54)$$

e condição inicial,

$$t = 0, C_{b,k} = C_{b,k}^O \quad (2.II.54b)$$

- *Modelo pseudo homogêneo.*

da Eq.2.II.18 temos:

$$\frac{\partial q_{k,p}}{\partial t} = D_p \left[\frac{\partial^2 q_{k,p}}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q_{k,p}}{\partial r} \right]$$

E ainda,

$$q_{k,p} = q_{k,p}(T, C_{b,k},) \text{ isoterma}$$

e as condições iniciais e de contorno:

$$t = 0, \quad q_{k,f} = C_{k,f}^o; \quad r = 0, \quad \frac{\partial q_{k,p}}{\partial r} = 0; \quad r = R_p, \quad q_{k,p} = C_{k,p}(T, C_{b,k},)$$

considerando a densidade da partícula, ρ_p constante a equação para o banho fica:

$$\frac{\partial C_{b,k}}{\partial t} = -\frac{(1-\varepsilon_b)}{\varepsilon_b} \rho_p \frac{d(q_{k,p}(t))}{dt} \quad (2.II.55)$$

e da "lei cinética" Eq. 2.II.45.

$$\frac{d}{dt}(q_{k,p}(t)) = \frac{3}{r_p} (\varepsilon_p D_{k,p} \left. \frac{\partial q_{k,f}}{\partial r} \right|_{r=R_p})$$

resulta:

$$\frac{\partial C_{b,k}}{\partial t} = -\frac{(1-\varepsilon_b)}{\varepsilon_b} \rho_p \frac{3}{R_p} D_{k,p} \left(\frac{\partial q_{k,p}}{\partial r} \right)_{r=R_p} \quad (2.II.55b)$$

e condição inicial,

$$t = 0, \quad C_{b,k} = C_{b,k}^o$$

- *Modelo da força motriz linear*

A equação para o banho é a Eq. (2.II.55) podendo serem usadas as equações 2.II.46 ou 2.II.47.

da Eq. 2.II.46.

$$\frac{d}{dt}(q_{k,p}(t)) = \frac{3}{R_p} (\varepsilon_p (k_p (q_k^* - q_{k,p}(t)))$$

resulta;

$$\frac{\partial C_{b,k}}{\partial t} = -\rho_p \frac{(1-\varepsilon_b)}{\varepsilon_b} \frac{3}{R_p} (k_p (q_k^* - q_{k,p}(t))) \quad (2.II.56)$$

é interessante colocar esta última equação somente com dados do banho.

da Eq.2.II.37 temos:

$$q_{k,p} = \frac{V_f^o}{M_p} [C_{b,k}^o - C_{b,k}]$$

e resulta para o banho,

$$\frac{\partial C_{b,k}}{\partial t} = -\rho_p \frac{(1-\varepsilon_b)}{\varepsilon_b} \frac{3}{R_p} k_p (q_k^* - [C_{b,k}^o - C_{b,k}] \frac{V_f^o}{M_p}) \quad (2.II.57)$$

por outro lado, da Eq.2.II.41.

$$\rho_p \frac{(1-\varepsilon_b)}{\varepsilon_b} = \frac{M_p}{V_f}$$

resultando,

$$\frac{\partial C_{b,k}}{\partial t} = -\frac{M_p}{V_f} \frac{3}{R_p} k_p (q_k^* - [C_{b,k}^o - C_{b,k}] \frac{V_f^o}{M_p}) \quad (2.II.58)$$

que sem dúvidas é o modelo mais simples cuja integração fica dificultada pela presença da isoterma

$$q_k^* = q_k(C_{b,k})$$

que mesmo em sua forma mais simples:

$$q_k = q_k^s \frac{k C_{b,k}}{(1 + k C_{b,k})} \quad \text{isoterma de Langmuir}$$

introduz forte não linearidade na Eq.2.II.40. levando a um procedimento numérico. Em muitos casos, sobretudo operações de purificação, a fase fluida apresenta baixíssimas concentrações e a equação de Langmuir mostra o seguinte limite:

$$q_k = q_k^s k C_{b,k}$$

conhecida como isoterma linear e quase sempre representada por:

$$q_k = m C_{b,k}$$

de onde,

$$q_k^* = m C_{b,k}$$

resultando para a Eq.2.II.58.

$$\frac{\partial C_{b,k}}{\partial t} = -\frac{M_p}{V_f} \frac{3}{R_p} k_p (m C_{b,k} - [C_{b,k}^o - C_{b,k}] \frac{V_f^o}{M_p}) \quad (2.II.58b)$$

com $t = 0, C_{b,k} = C_{b,k}^o$

que pode então ter solução por integração direta, resultando:

$$C_{b,k} = \frac{C_{b,k}^o}{(1+\xi)} (1 + \xi e^{(-k_p(1+\xi)t)}) \quad (2.II.59)$$

na qual,

$$\xi = m \frac{V_s^o}{V_f^o} \text{ fator de separação} \quad (2.II.60)$$

Quadro 2.II.1- síntese do modelo da difusão no poro	Quadro 2.II.2- síntese do modelo pseudo-homogeneo
$\frac{\partial C_{k,f}}{\partial t} = \frac{1}{\left[1 + \frac{(1-\varepsilon_p) dC_{k,s}}{\varepsilon_p dC_{k,f}}\right]} D_{k,f} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_{k,f}}{\partial r} \right)$ $C_{k,s} = C_{k,s}(T, C_{k,f},)$ $t = 0, C_{k,f} = C_{k,f}^o ;$ $r = 0, \frac{\partial C_{k,f}}{\partial r} = 0 ;$ $r = R_p, C_{k,f} = C_{b,k}$ $\frac{\partial C_{b,k}}{\partial t} = -\frac{(1-\varepsilon_b)}{\varepsilon_b} \frac{3}{R_p} (\varepsilon_p D_{k,f} \frac{\partial C_{k,f}}{\partial r} \Big _{r=R_p})$ $t = 0, C_{b,k} = C_{b,k}^o$	$\frac{\partial q_{k,p}}{\partial t} = D_p \left[\frac{\partial^2 q_{k,p}}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q_{k,p}}{\partial r} \right]$ $q_{k,p} = C_{k,p}(T, C_{b,k},)$ $t = 0, q_{k,f} = C_{k,f}^o ;$ $r = 0, \frac{\partial q_{k,p}}{\partial r} = 0 ;$ $r = R_p, q_{k,p} = C_{k,p}(T, C_{b,k},)$ $\frac{\partial C_{b,k}}{\partial t} = -\frac{(1-\varepsilon_b)}{\varepsilon_b} \rho_p \frac{3}{R_p} D_{k,p} \left(\frac{\partial q_{k,p}}{\partial r} \right)_{r=R_p}$ $t = 0, C_{b,k} = C_{b,k}^o$

Quadro 2.II.3- síntese do modelo da força motriz linear

$$\frac{\partial C_{b,k}}{\partial t} = -\rho_p \frac{(1-\varepsilon_b)}{\varepsilon_b} \frac{3}{R_p} (k_p (q_k^* - q_{k,p}(t)))$$

Ou

$$\frac{\partial C_{b,k}}{\partial t} = -\frac{M_p}{V_f} \frac{3}{R_p} k_p (q_k^* - [C_{b,k}^o - C_{b,k}] \frac{V_f^o}{M_p})$$

$$q_k^* = q_k(C_{b,k})$$

$$t = 0, C_{b,k} = C_{b,k}^o$$

2.II.5.2. aplicações do método da imersão em volume finito

Finalizando a preparação do método exemplificaremos com um problema específico.

Considere a possibilidade da retirada de cobre de águas residuais utilizando Resina de troca iônica como adsorvente.

O sistema foi caracterizado obtendo-se os seguintes dados:

Quadro 2.II.4- Caracterização do adsorvente

<i>Caracterização da Resina de Troca Iônica</i>	<i>Caracterização das partículas</i>
tipo/estrutura: ácido forte/ macro poro;	$R_p=0,03575$ cm raio da partícula
matriz: estireno;	$\varepsilon_p=0,732$ porosidade da partícula
grupo funcional: $-SO_3^-$;	$\rho_{ads}=2,578$ g/cm ³ densidade do sólido
forma iônica: Na^+ ;	$\rho_l=1,0$ g/cm ³ densidade da solução
capacidade de retenção H₂O (%) : (45 – 50.)	

Dados de equilíbrio termodinâmico mostraram uma boa correlação com a equação de Sips.

Quadro 2.II.5- isoterma adotada

$q_k = q_k^s \frac{(kC_{b,k})^{\frac{1}{t}}}{(1 + (kC_{b,k})^{\frac{1}{t}})}; \text{ Sips}$	cujos parâmetros ajustados são: $q_k^s = 0.082889$ g/cm ³ ; $k = 1503370$ cm ³ /g; $t=2.33$. $T = 30^\circ\text{C}$
---	--

e cujo gráfico é mostrado abaixo.

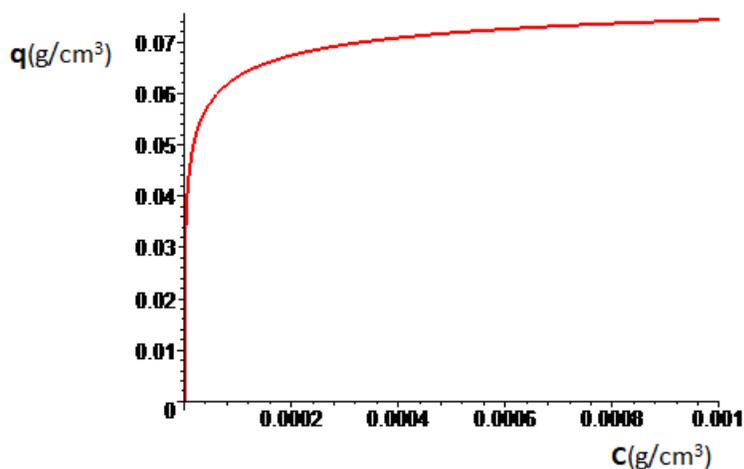


Figura 2.II.4 – isoterma: sistema resina água cobre

a) - Aplicando-se o modelo do Quadro 2.II.1., cuja solução numérica foi implementada pelo método da colocação ortogonal acoplado a um programa de ajuste de parâmetros obteve-se:

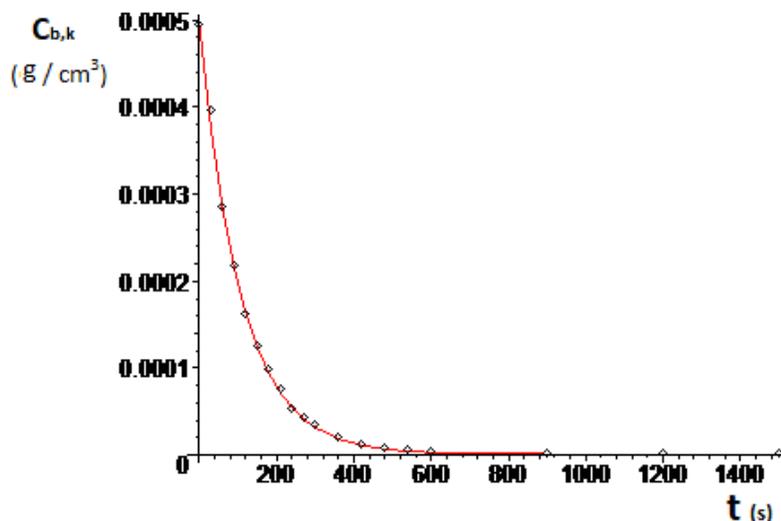


Figura 2.II.5. - Concentração no banho em função do tempo. Dados experimentais e *modelo da difusão no poro* ajustado.

Após ajuste resultou para o coeficiente de difusão no poro,

$$D_{k,f} = 0,1009 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s};$$

compatível com valores de difusão em líquidos e dados de literatura para adsorventes.

b) - Aplicando-se o modelo do Quadro 2.II.2., cuja solução numérica foi implementada pelo método da colocação ortogonal acoplado a um programa de ajuste de parâmetros obteve-se:

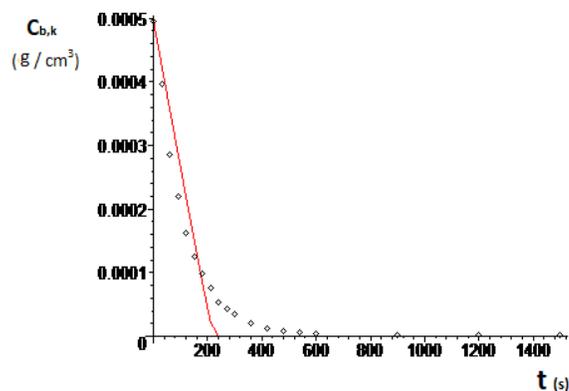


Figura 2.II.6 - concentração no banho em função do tempo. Dados experimentais e *modelo pseudo-homogeneo* ajustado.

Após ajuste resultou para o coeficiente de difusão na partícula,

$$D_{k,p} = 0,75 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s};$$

valor aceitável para tempos curtos de exposição, mas muito pobre para representar os dados experimentais, aliás esta é uma característica deste modelo é razoavelmente bom para partículas de fato homogêneas como géis, mas falha com partículas porosas.

c)- Aplicando-se o modelo do Quadro 2.II.3 com solução numérica acoplada a um programa de ajuste de parâmetros resultou:

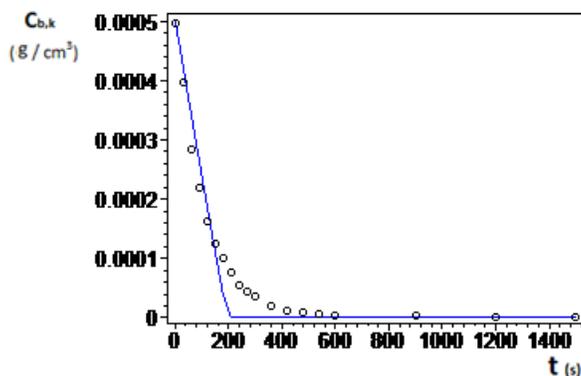


Figura 2.II.7 - concentração no banho em função do tempo. Dados experimentais e ajuste para o *modelo da força motriz linear com a isoterma completa*.

Após ajuste resultou para o coeficiente de transferência de massa na partícula,

$$k_p = 0,35 \cdot 10^{-6} \text{ cm/s}$$

valor aceitável para tempos curtos de exposição, mas muito pobre para representar os dados experimentais.

Por outro lado, tratando-se de *solução diluída* é possível uma linearização da isoterma obtendo-se analiticamente a Eq. 2.II.59. Na figura 2.II.7b. mostra-se dados experimentais e modelo da força motriz linear com isoterma linear.

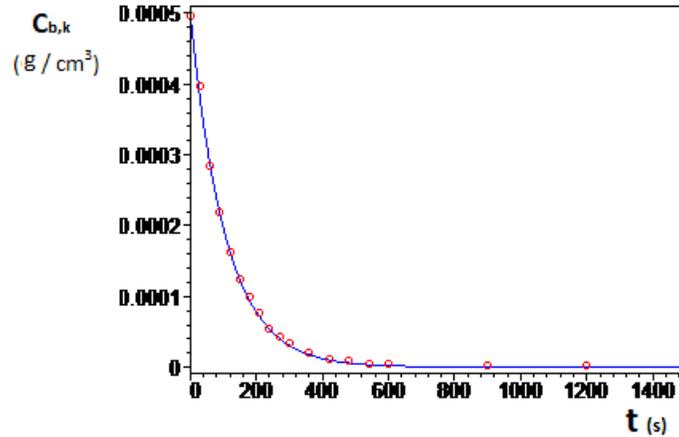


Figura 2.II.7b - concentração no banho em função do tempo. Dados experimentais e *modelo da força motriz linear com a isoterma linear*.

Após ajuste resultou para o coeficiente de transferência de massa na partícula:

$$k_p = 0,281 \cdot 10^{-5} \text{ cm/s.}$$

Pelo bom acordo entre modelo e dados experimentais fica também mostrado que para soluções diluídas uma isoterma linear pode ser adotada. Em função da qualidade em representar os dados experimentais o modelo da difusão no poro (PDM) e o modelo da força motriz linear (LDF) com isoterma linear são equivalentes neste experimento.

Finalizando esta seção é instrutivo apreciar o fenômeno de difusão no interior de uma única partícula no seio de um *banho infinito* de concentração uniforme $C_{k,f}$.

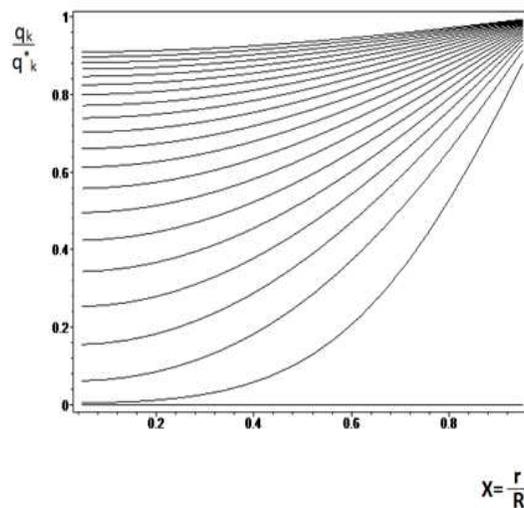


Figura 2.II.8 - perfil de concentração na partícula em *banho infinito* tendo o tempo como parâmetro.

No início dos tempos a partícula está isenta do componente, k , na medida em que transcorre a passagem do tempo uma frente de concentração do componente, k , avança da interface para o interior da mesma até que a partícula se satura a uma concentração uniforme de equilíbrio, q_k^* , tal que:

$$q_k^* = f(C_{k,f})$$

como exige o equilíbrio termodinâmico.

2.II.6. método da coluna recheada

Este método aplica-se tanto para líquidos quanto para gases. É a utilização de um particular sistema *macro* para estudos de parâmetros importantes de processos adsorptivos.

Consideraremos um leito fixo (fixed bed), como coluna recheada, preenchido uniformemente por partículas adsorventes em equilíbrio com um desorvente ou diluente (algum fluido).

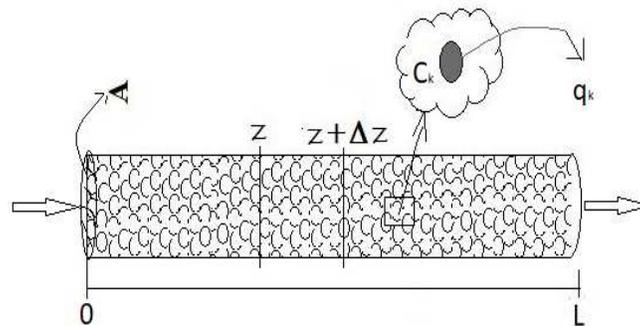


Figura 2.II.9 - Célula para estudo cinético em leito fixo

Observemos o perfil de concentração do componente, k , na fase fluida em função do tempo e da posição no interior do leito a partir de um instante inicial onde o leito é alimentado por uma corrente fluida de velocidade e concentração constantes de alguma substância adsorvível.

O fenômeno é inerentemente transiente e uma zona de transferência de massa começa a ser formada a partir do instante em que alimentação é estabelecida e toma forma definitiva a partir do instante em que o adsorvente da entrada do leito alcance o equilíbrio com o fluido que entra. A partir desse instante a zona de transferência de massa anda através do leito como uma onda. Este fenômeno está ilustrado na figura 2.II.10 Onde está mostrada a concentração da solução na fase fluida em função da cota, z ao longo do leito para valores crescente do tempo.

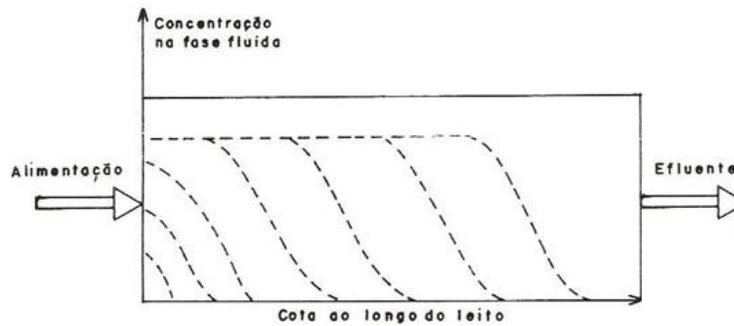


Figura 2.II.10 - perfis de concentração do fluido ao longo do leito tendo tempo como parâmetro.

Se a concentração do soluto no efluente do leito é medida em função do tempo observa-se uma curva com a mostrada na figura 2.II.11 denominada *curva de ruptura* (*breakthrough curve*). Nenhum soluto é detectado nos estágios iniciais então a ruptura ocorre quando a frente de ondas da zona de transferência de massa atinge o final do leito e o soluto é detectado cada vez em maior quantidade até que a sua concentração se iguale aquela do fluido que entra no leito. O leito está completamente saturado e não pode mais reter soluto.

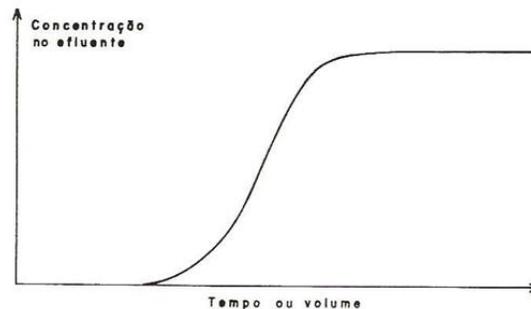


Figura 2.II.11 - história da concentração na saída da coluna- *breakthrough curve*

O processo descrito foi o de adsorção. Se for, na sequência, alimentado por uma corrente do diluente (dessorvente) teremos o processo de dessorção; a figura 2.II.12 mostra uma representação geral da concentração do soluto na fase fluida em função da posição, z e do tempo, t . O plano normal ao eixo t na posição $t=0$ mostra a condição inicial e o plano normal ao eixo z na posição $z=L$ mostra a curva de ruptura.

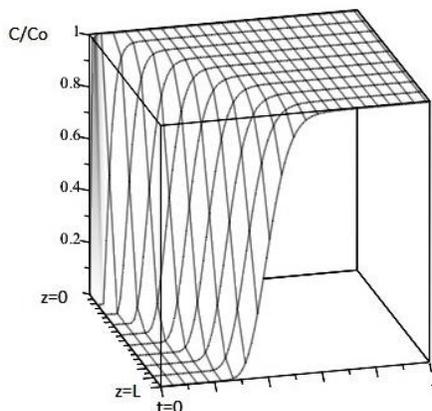


Figura 2.II.12 - representação espaço temporal da concentração na coluna

Ao invés de uma perturbação em forma de degrau pode também ser utilizada uma perturbação em forma de pico denominada às vezes de perturbação de Dirac, trata-se de um pulso de duração infinitesimal que introduz, subitamente, no leito uma quantidade finita de uma solução contendo soluto e em seguida arrastado por meio da alimentação a uma taxa constante do diluente. O pulso (pico) muda sua altura e forma enquanto anda no interior do leito. Os fatores que influenciam a onda no caso da perturbação em degrau são os mesmos que influenciam o pico no caso da perturbação em pulso. Neste caso o método é às vezes chamado de cromatográfico.

Embora ambos os tipos de perturbação possam ser usados em qualquer tipo de leito fixo a perturbação em pico é mais utilizada em leitos curtos. Um leito é tido como curto quando no caso da perturbação em degrau a ruptura ocorre antes que a camada de adsorvente da entrada do leito entre em equilíbrio com o fluido que entra.

Para o caso do experimento com perturbação em degrau é aconselhável que o leito tenha no mínimo dois comprimentos da zona de transferência de massa (onda de concentração) depois desta plenamente desenvolvida. O diâmetro do leito deve ser no mínimo 20 vezes maior que o diâmetro médio das partículas e uniformemente preenchido com elas.

Os fatores que afetam a zona de transferência de massa (pico ou degrau) bem como sua velocidade no interior do leito estão ligados os mecanismos envolvidos na adsorção que são pertencentes a três grandes classes: termodinâmicos, fluidodinâmicos e cinéticos.

Os termodinâmicos são aqueles que determinam a distribuição do soluto entre as fases. Incluem propriedades locais como a concentração total do fluido a porosidade do leito e a capacidade do adsorvente como uma função da concentração do fluido além, obviamente, da temperatura e da pressão. Essas informações estão essencialmente contidas nas isotermas de adsorção (*equilibrium laws at interfaces*).

Os fluidodinâmicos são aqueles que determinam a dispersão. Incluem os regimes de escoamento do fluido (laminar ou turbulento) efeito geométrico como, por exemplo, canais preferenciais devido ao empacotamento do leito, instabilidades gravitacionais produzindo segregação ou mesmo digitações e principalmente heterogeneidades diversas.

Os cinéticos são aqueles que determinam as taxas de transferência de massa local em todo o sistema e são grandemente afetados pelos efeitos capacitivos ou termodinâmicos e os dinâmicos. O resultado global é evidentemente um alargamento da zona de transferência de massa (*kinect laws*).

Nos estudos relativos ao método da coluna recheada os resultados globais da transferência de massa são analisados através das curvas de ruptura, que tem a concentração do soluto como função do tempo ou do volume do efluente posto que ambos são proporcionais. O tratamento dos dados está baseado na conservação de certas propriedades globais.

No caso balanços materiais globais podem ser expressos de forma simples apenas examinando as áreas debaixo das curvas. Na figura 2.II.13 as curvas de ruptura são apresentadas em termos de concentração de soluto na fase fluida em (mol por unidade de volume) em função do volume de maneira que a área tenha a dimensão de número de mol.

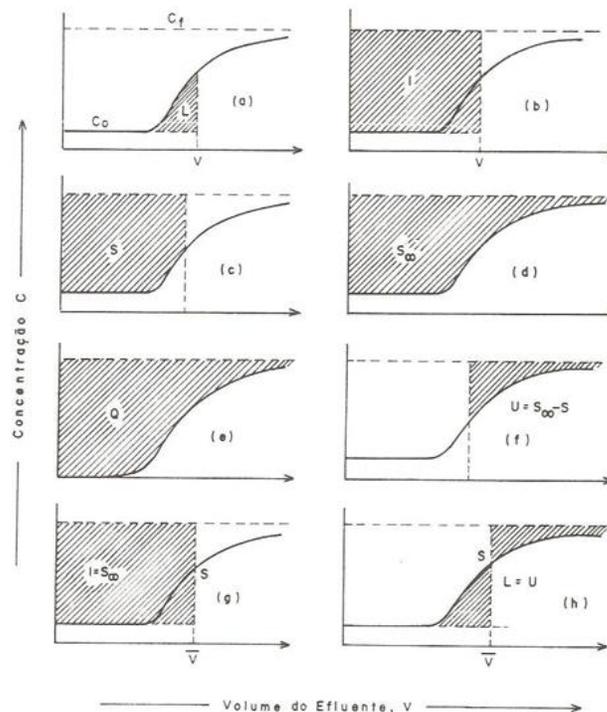


Figura 2.II.12 - balanços mássicos globais relativos à curva de ruptura.

Um balanço material em termos globais do tipo *quantidade que entra menos quantidade que sai igual a quantidade acumulada*, temos com base na figura 2.II.12 onde C_0 é a concentração do soluto no leito no instante inicial e C_f a concentração do soluto na alimentação que percola a coluna a vazão constante a partir do início da contagem de tempo fornece:

sai (*leakage*), L

A figura 2.II.13a ilustra a quantidade que sai que é a quantidade de soluto que entra e que não foi retida pelo leito, quando um volume V de fluido percola o leito.

$$L = \int_0^V (C - C_0) dV$$

entra (*input*), I

A figura 2.II.13b ilustra a quantidade que entra que é a quantidade de soluto que entra, efetivamente, quando um volume V do fluido percola o leite.

$$I = \int_0^V (C_f - C_0) dV = (C_f - C_0)V$$

Consequentemente a quantidade acumulada no leite será figura 2.II.13c.

acumulada (*storage*), S

$$S = I - L = \int_0^V (C_f - C_0) dV$$

Nas figuras 2.II.13d. e 2.II.13e. estão ilustrados valores máximos acumulados e são obtidos para valores grandes do volume do efluente ($V \rightarrow \infty$) assim,

máxima acumulação (*maximum storage*), S_∞

$$S_\infty = \int_0^\infty (C_f - C) dV = \int_{C_0}^{C_f} V dC$$

cujos caso particular, figura 2.II.13e., relativo ao leite isento de soluto inicialmente ($C_0 = 0$) fornece a capacidade total de sorção, Q para uma dada concentração de alimentação, C_f ,

$$Q = S_\infty (C_0 = 0) = \int_0^{C_f} V dC$$

na figura 2.II.13f. está mostrando a capacidade não utilizada efetivamente e que representa a diferença entre a capacidade máxima e a capacidade num dado instante. assim,

Capacidade não usada (*unused capacity*), U

$$U = S_\infty - S = \int_0^Q (C_f - C) dV$$

Nas figuras 2.II.13g. e 2.II.13h. temos a definição do volume médio de ruptura, também denominado de volume estequiométrico. Assim,

volume médio de ruptura (*mean breackthrough volume*), \bar{V}

$$\bar{V} = \frac{1}{(C_f - C_0)} \int_{C_0}^{C_f} V dC = \frac{S_\infty}{(C_f - C_0)}$$

que implica em

$$S_\infty = \bar{V}(C_f - C_0)$$

Todos estes parâmetros são diretamente utilizados na avaliação do sistema e do processo de adsorção. Em nossos estudos cinéticos pelo método da coluna recheada aparelhamos o laboratório com dispositivos de bancada figura 2.II.14 e piloto 2.II.15.

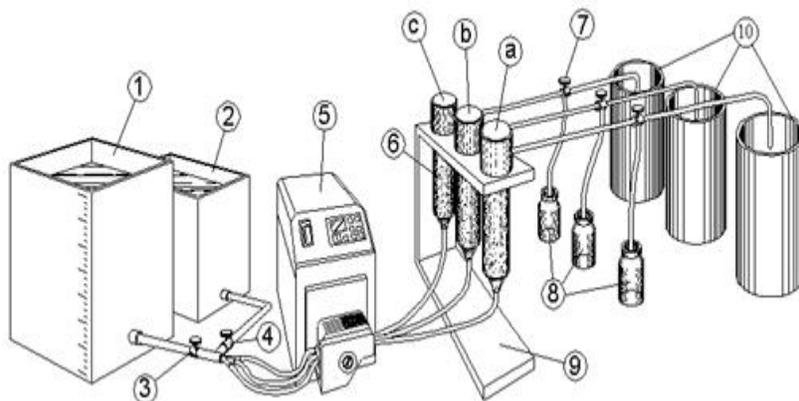


Figura 2.II.14 - unidade de bancada de adsorção em leito fixo

1. Reservatório de solução;
2. Reservatório para solução eluente;
3. Válvula de passagem;
4. Válvula de passagem;
5. Bomba Peristáltica (MCP – ISMATEC);
6. Coluna de adsorção (a), (b) e (c);
7. Válvulas de amostragem;
8. Frascos amostradores;
9. Base suporte das colunas adsorventes em acrílico;
10. Reservatório para coleta, tratamento e descarte das soluções.

Em escala piloto projetamos e uma empresa interessada instalou a planta mostrada esquematicamente na figura 2.II.15.

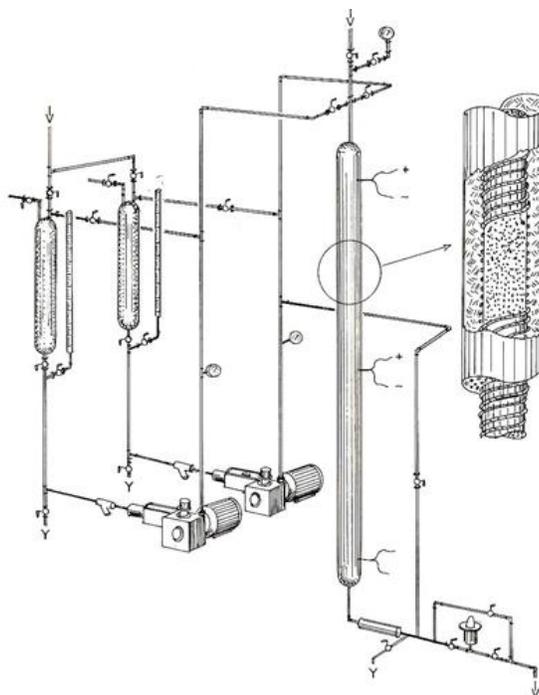


Figura 2.II.15 -planta para estudos dos fenômenos de adsorção mostrando ampliado um detalhe da coluna recheada.

Consta, basicamente, de uma coluna de adsorção em leito fixo, duas bombas de deslocamento positivo, tipo pistão, dois reservatórios de aço inox, dois conjuntos de válvulas solenoides para o direcionamento das correntes e um trocador de calor tipo duplo tubo na saída da coluna, para resfriamento do líquido, e uma válvula pneumática para controle da pressão no interior do sistema. A coluna de adsorção, cujo detalhe de construção está ampliado na figura 2.II.13 é constituída por um tubo de aço inox cujo aquecimento e controle térmico é realizado por resistência elétrica e sensores especiais. A instalação é totalmente controlada e permite operação tanto com perturbação na forma de degrau como em forma de pulso (pico).

Alguns dos resultados típicos que obtivemos estão apontados em termos de fração mássica em função de tempo em testes de curva de ruptura na figura 2.II.16. e 2.II.17.

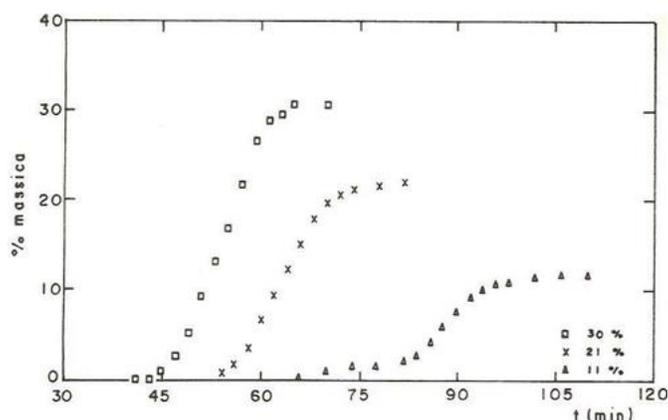


Figura 2.II.16 -curvas de ruptura tendo a concentração de entrada como parâmetro.

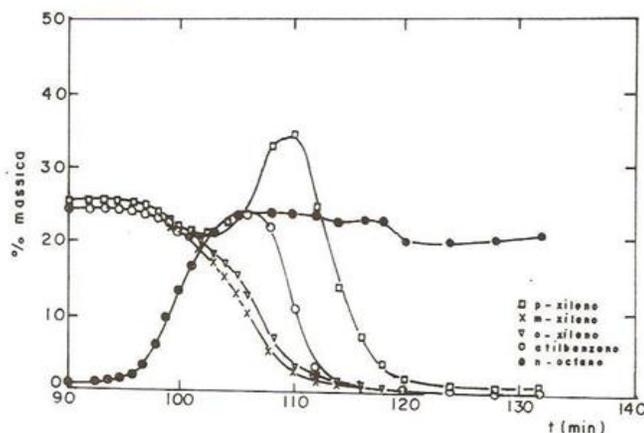


Figura 2.II.17 - curvas de ruptura para um sistema multicomponente num processo de dessorção.

O dispositivo de bancada tem como propósito principal estudos cinéticos visando a viabilidade de processos adsorptivos a operações de separação e purificação. A vantagem é ser adequado a estudo exploratório; as quantidades de material são pequenas e as manipulações aceitáveis em termos de concentração inicial, tempo de operação, efeito da temperatura e seu controle durante o processo adsorptivo, entre outros, isto exige muitos ensaios e repetições, tornando -se custoso em escala piloto. O propósito da escala piloto é o de responder á seguinte demanda: A empresa tem uma planta industrial, um custo elevado de reposição de adsorvente e alguns fabricantes oferecendo a um melhor custo um material supostamente equivalente. Para atender ao solicitado será necessário operar com o material comercial sem fragmentação (cominuição) como é possível e aceitável em escala de bancada.

Para finalizar esta seção apresentaremos metodologia para obtenção dos parâmetros dos balanços mássicos globais relativos à curva de ruptura.

O procedimento se inicia com a própria obtenção experimental da curva de ruptura, seguida de seleção de uma função arbitraria para ajuste de dados. Existem funções que aparecem, naturalmente, na adoção de modelos para predição de curvas de ruptura, como será visto no capítulo 3. Lamentavelmente, aqueles que melhor representam o fenômeno apresentam custo numérico acentuado. Algumas funções por se originarem de soluções de modelos propostos para descrição de curvas de ruptura são de desejado interesse como, por exemplo, aquele obtido por Bohart e Adams (1920)¹¹ que adotaram no modelo *macro* a equação da taxa de adsorção dada pela cinética quase química da Eq.2.II.35e.; cujo resultado mais conhecido é:

¹¹ Bohart, G.S., Adams, E.Q. Journal of the American Chemical Society, 42, 523-544 (1920).

$$\frac{C}{C_o} = \frac{1}{1 + e^{(kq_o \frac{L}{u} - kC_o \theta)}}$$

com

$$q_o = q_{k,p}^s (1 - \varepsilon_L) ; \quad u = \varepsilon_L V_z$$

$$\theta = \frac{t}{t_s}$$

(2.II.61)

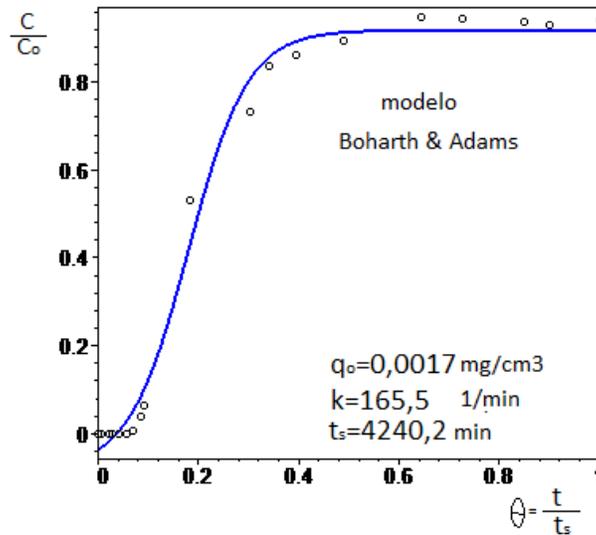


Figura 2.II.18 - curva de ruptura com ajuste de parâmetros cinéticos

É necessário ressaltar que há três parâmetros temporais de interesse com particular importância na generalização dos resultados que são: o tempo de ruptura, t_b , quando os primeiros traços do componente, k são detectados na saída do leito, o tempo de esgotamento do adsorvente, t_s quando a concentração do componente, k é aquela de entrada na coluna e o tempo médio de ruptura, \bar{t}_b .

A relação entre o tempo decorrido, t e o volume injetado, V é, evidentemente, a vazão volumétrica de operação, Q_V , dada por:

$$t = \frac{V}{Q_V}$$

cuja substituição na equação de ajuste transforma os resultados naturais $C_{bt,k} = f(t)$ em $C_{bt,k} = f(V)$ que é a forma usual de se tratar o balanço global como discutido a partir da figura 2.II.12. Face ao caráter amistoso da correlação $C_{bt,k} = f(V)$, a obtenção de L , I , S , S_∞ , Q , U e \bar{V} pode ser empreendida por integração direta de fácil execução. Esta é a análise completa da curva de ruptura.

Como será visto no capítulo 3, a curva de ruptura será praticamente a única forma de se obter dados do interior da coluna a partir apenas de medidas no meio exterior.

Embora seja no capítulo 3 o lugar apropriado para construção e análise de sistemas adsorptivos parece-nos do ponto de vista didático que o tratamento da coluna de leito fixo deva ser apresentado aqui.

Considere-se, portanto, com base na figura 2.II.9. um leito fixo de diâmetro, D e comprimento, L , preenchido uniformemente com partículas adsorventes de raio, R_p , caracterizado por uma porosidade uniforme, ε_L e não sujeito a reações químicas. Para tal sistema como já visto o balanço de massa é:

$$\frac{\partial}{\partial t} [\varepsilon_L C_{k,f} + (1 - \varepsilon_L) C_{k,s}] + \text{div} [\varepsilon_L \vec{\varphi}_{k,f} + (1 - \varepsilon_L) \vec{\varphi}_{k,s}] = 0$$

$$\frac{\partial}{\partial t} [\varepsilon_L C_{k,f} + (1 - \varepsilon_L) \rho_p q_{k,p}] + \text{div} [\varepsilon_L \vec{\varphi}_{k,f} + (1 - \varepsilon_L) \vec{\varphi}_{k,s}] = 0$$

suponha-se que o transporte nas partículas sejam apenas intraparticular e que no fluido externo sejam apenas dispersivos e convectivos tais que:

$$\vec{\varphi}_{k,s} = 0$$

$$\vec{\varphi}_{k,f} = -D_{d,f} \text{grad} C_{k,f} + C_{k,f} \vec{V}_f$$

onde, $D_{d,f}$ e \vec{V}_f são, respectivamente, o coeficiente de dispersão da fase fluida e a velocidade intersticial local do fluido.

$$\frac{\partial}{\partial t} [\varepsilon_L C_{k,f} + (1 - \varepsilon_L) \rho_p q_{k,p}] + \text{div} [\varepsilon_L (-D_{d,f} \text{grad} C_{k,f} + C_{k,f} \vec{V}_f)] = 0 \quad (2.II.62)$$

A coluna sugere evidentemente um sistema cilíndrico de referências, mas para um primeiro tratamento da Eq.2.II.62. despreza-se movimentos radiais e angulares restando apenas variações axiais na direção, z como mostrado na figura 2.II.9. supondo ainda que se possa considerar o coeficiente de dispersão da fase fluida constante, resulta:

$$\frac{\partial}{\partial t} [\varepsilon_L C_{k,f} + (1 - \varepsilon_L) \rho_p q_{k,p}] + [\varepsilon_L (-D_{az,f} \text{div}(\text{grad} C_{k,f}) + \text{div}(C_{k,f} \vec{V}_f))] = 0$$

$$\frac{\partial C_{k,f}}{\partial t} + \frac{(1 - \varepsilon_L)}{\varepsilon_L} \rho_p \frac{\partial q_{k,p}}{\partial t} - D_{az,f} \frac{\partial^2 C_{k,f}}{\partial z^2} + C_{k,f} \frac{\partial V_z}{\partial z} + V_z \frac{\partial C_{k,f}}{\partial z} = 0 \quad (2.II.63)$$

Suponha-se que a coluna seja alimentada por uma vazão volumétrica, Q_v , então a velocidade superficial, u , é, por definição:

$$u \equiv \frac{Q_v}{A}$$

e a velocidade intersticial:

$$V_z = \frac{u}{\varepsilon_L}$$

Para uma vazão volumétrica constante, $u = u_o$ e resulta:

$$V_z = \frac{u_o}{\varepsilon_L}$$

e sai,

$$\frac{\partial C_{k,f}}{\partial t} + \frac{(1-\varepsilon_L)}{\varepsilon_L} \rho_p \frac{\partial q_{k,p}}{\partial t} - D_{ax} \frac{\partial^2 C_{k,f}}{\partial z^2} + \frac{u_o}{\varepsilon_L} \frac{\partial C_{k,f}}{\partial z} = 0 \quad (2.II.64)$$

para o tratamento deste modelo *macro* deve-se complementar com um modelo *micro* genericamente representado por:

$$\frac{\partial q_{k,p}}{\partial t} = \text{"lei cinética"} \quad (2.II.65)$$

e leis de equilíbrio na interface, usualmente, a isoterma.

A seleção da "lei cinética" poderá ser uma das apresentadas nas equações 2.II.44 a 2.II.48 ou proposta com base em mecanismos específicos adotando até pseudo-reações de adsorção. Completa o modelo as condições iniciais e de contorno:

$$\text{em } t=0 \quad C_{k,f} = C_{k,f}(z) \quad \text{e} \quad q_{k,p} = q_{k,p}(z)$$

$$\text{em } z=0 \quad \bar{\varphi}_{k,f}|_{z=0^-} = \bar{\varphi}_{k,f}|_{z=0^+} \quad \text{continuidade do fluxo na entrada}$$

$$z=L \quad C_{k,f}|_{z=L^-} = C_{k,f}|_{z=L^+} \quad \text{continuidade da concentração}$$

(2.II.66)

ou, numa outra forma,

$$u_o C_{k,f}^0 = u C_{kf} - D_{d,f} \frac{\partial^2 C_{k,f}}{\partial z^2} ;$$

simplesmente,

$$u_o (C_{k,f}^0 - C_{kf}) = -D_{d,f} \frac{\partial^2 C_{k,f}}{\partial z^2}$$

$$\text{e} \quad \frac{\partial C_{k,f}}{\partial z} = 0$$

No capítulo 3 trataremos mais detalhadamente do modelo representado por estas equações. A solução do modelo passa, obrigatoriamente, por técnicas numéricas, face ao forte caráter não linear que apresenta. Algumas simplificações que embora retirem do modelo informações relevantes como, por exemplo, a dispersão axial, podem dependendo de o modelo cinético resultar em resultados plausíveis para obtenção da curva de ruptura.

Na figura 2.II.19 mostra-se o que se espera dos resultados matemáticos do modelo apresentado, (fixed bed). Nesta figura mostra-se o deslocamento espacial da zona de transferência de massa no tempo de ruptura e no tempo de saturação, observe-se como a curva de ruptura já está se desenhado na cota $z=L$ da figura b). Na figura 2.II.20 está mostrada a evolução temporal das concentrações na fase líquida e na fase sólida.

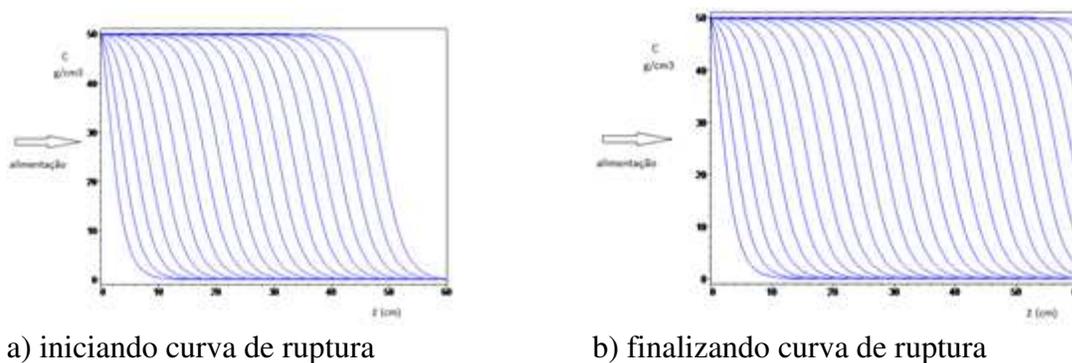


Figura 2.II.19 - perfil de concentração do fluido, $C_{k,f}(z,t)$, no interior da coluna de comprimento, L

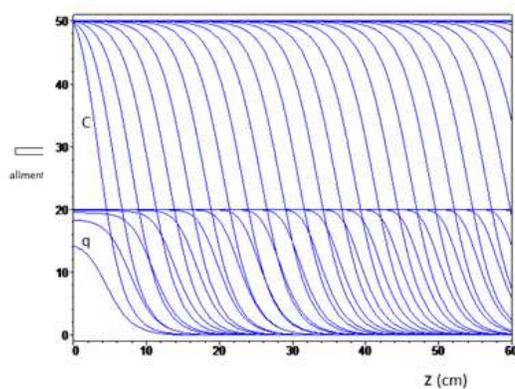


Figura 2.II.20 - perfis de concentrações do fluido, $C_{k,f}(z,t)$, e do adsorvente, $q_{k,p}(z,t)$ no interior da coluna de comprimento, L

CAPÍTULO
3**FENÔMENOS DE TRANSPORTE**

Neste Capítulo nos propomos a apresentar o assunto relativo aos fenômenos de transporte. Assim como nos capítulos 1e 2, o assunto será tratado em duas partes, como casos específicos da formulação:

- Parte I- Sistemas eletrolíticos (eletrodos tridimensionais, ELT);
- Parte II- Sistemas adsortivos;

3.1. Introdução

Considere-se, para efeito de observação dos fenômenos envolvidos, o movimento de um sistema material contendo múltiplas fases, descritas genericamente pelo símbolo α , e que em cada uma destas fases existam múltiplas espécies químicas, descritas genericamente pelo símbolo k . Suponha-se que, em cada uma destas fases, possa-se definir propriedades macroscópicas, resultantes de um processo estatístico de médias, em um elemento infinitesimal de volume, e que, com relação a eixos estacionários, quaisquer destas propriedades possam ser consideradas como funções contínuas do tempo e das coordenadas espaciais adotadas, para a descrição delas. Suponha-se que, todas as fases, encontram-se “uniformemente” distribuídas em um elemento de volume representativo do sistema de coordenadas espaciais de forma que, todas as fases, e todas as espécies químicas materiais, estejam presentes em qualquer ponto do espaço de forma que se possa fazer as seguintes definições:

dV = elemento infinitesimal de volume;
 dA = elemento infinitesimal de superfície;
 dV_α = volume ocupado pela fase α no interior de dV ;
 $dm_{k,\alpha}$ = massa da espécie química k no interior de dV_α .

$$dV = \sum_{\alpha} dV_{\alpha} \quad (3.1)$$

$$v_{\alpha} = \frac{dV_{\alpha}}{dV} \quad ; \quad \sum_{\alpha} v_{\alpha} = 1 \quad (3.2)$$

$$C_{k,\alpha} = \frac{dm_{k,\alpha}}{dV_{\alpha}} \quad ; \quad \rho_{\alpha} = \frac{\sum_k dm_{k,\alpha}}{dV_{\alpha}} \quad (3.3)$$

Nestas equações, v_α , é a fração volumétrica local da fase α , $C_{k,\alpha}$ a concentração local da espécie química k no interior da fase α e ρ_α a densidade local da fase α .

Se, no seio da fase α , uma dada espécie química k é um íon, com um número de carga Z_k , e uma massa molecular, M_k , então, a carga elétrica desta espécie química, por unidade de volume da fase α , será:

$$Q_{k,\alpha} = F \frac{Z_k}{M_k} C_{k,\alpha} \quad (3.4)$$

Nesta equação $Q_{k,\alpha}$, é a densidade local de cargas elétricas da espécie química k no interior da fase α ;

3.2. As equações de transporte

A formulação do problema de transporte, como será apresentado a seguir, estará diretamente associado ao conceito termodinâmico de fases. Assim, com relação a eixos fixos e volume de controle não dependente do tempo, os balanços serão postulados nas seguintes formas:

Balanço de massa do componente k na fase α -

$$\frac{\partial}{\partial t} [v_\alpha C_{k,\alpha}] + \text{div} [v_\alpha C_{k,\alpha} \vec{v}_{k,\alpha}] = v_\alpha R_{k,\alpha} \quad (3.5)$$

Nesta equação $\vec{v}_{k,\alpha}$ e $R_{k,\alpha}$ são, respectivamente, o vetor velocidade local da espécie química k no interior da fase α e a taxa local de produção de massa da espécie química k , por unidade de volume da fase α .

Balanço de massa do componente k na mistura -

$$\frac{\partial}{\partial t} [\bar{\rho}_k] + \text{div} [\bar{\rho}_k \vec{v}_k] = R_k \quad \text{onde:} \quad (3.6)$$

$$\bar{\rho}_k = \sum_{\alpha} v_\alpha C_{k,\alpha} \quad \vec{v}_k = \frac{\sum_{\alpha} v_\alpha C_{k,\alpha} \vec{v}_{k,\alpha}}{\sum_{\alpha} v_\alpha C_{k,\alpha}} \quad R_k = \sum_{\alpha} v_\alpha R_{k,\alpha} \quad (3.7)$$

Nestas equações, $\bar{\rho}_k$, é a densidade parcial local do componente k ; \vec{v}_k é o vetor velocidade local da espécie química k no interior da mistura e R_k a taxa local de produção mássica da espécie química k , por elemento de volume da mistura.

Balanço global de massa da mistura -

$$\frac{\partial}{\partial t}[\rho] + \text{div}[\rho \vec{v}] = 0 \quad \text{onde:} \quad (3.8)$$

$$\rho = \sum_k \bar{\rho}_k \quad \vec{v} = \frac{\sum_k \bar{\rho}_k \vec{v}_k}{\sum_k \bar{\rho}_k} \quad \sum_k R_k = 0 \quad (3.9)$$

Nestas equações, ρ , é a densidade local da mistura e \vec{v} é o vetor velocidade local da mistura movendo-se como um corpo único. A Eq. 3.9c atende ao princípio de conservação da massa.

Balanço de carga do componente k na fase α -

$$\frac{\partial}{\partial t}[Q_{k,\alpha}] + \text{div}[v_\alpha \vec{i}_{k,\alpha}] = v_\alpha F \frac{Z_k}{M_k} R_{k,\alpha} \quad (3.10)$$

onde:

$\vec{i}_{k,\alpha} = F \frac{Z_k}{M_k} C_{k,\alpha} \vec{v}_{k,\alpha}$ é o vetor densidade de corrente local da espécie química k no seio da fase α ;

Balanço de carga do componente k na mistura -

$$\frac{\partial}{\partial t}[\bar{Q}_k] + \text{div}[\vec{i}_k] = F \frac{Z_k}{M_k} R_k \quad \text{onde:} \quad (3.11)$$

$$\bar{Q}_k = F \frac{Z_k}{M_k} \bar{\rho}_k \quad \text{e} \quad \vec{i}_k = F \frac{Z_k}{M_k} \bar{\rho}_k \vec{v}_k$$

Nestas equações, \bar{Q}_k , é a densidade parcial local de cargas do componente k e \vec{i}_k é o vetor densidade de corrente local da espécie química k no interior da mistura.

Balanço global de carga da mistura -

$$\frac{\partial}{\partial t}[Q] + \text{div}[\vec{i}] = 0 \quad \text{onde:} \quad (3.12)$$

$$Q = \sum_{\alpha} \sum_k v_{\alpha} F \frac{Z_k}{M_k} C_{k,\alpha}; \quad \vec{i} = \sum_{\alpha} \sum_k v_{\alpha} \vec{i}_{k,\alpha}; \quad \sum_{\alpha} \sum_k v_{\alpha} F \frac{Z_k}{M_k} R_{k,\alpha} = 0 \quad (3.13)$$

Nestas equações Q é a densidade de cargas local da mistura e \vec{i} é o vetor densidade de corrente local da mistura movendo-se como um corpo único. A Eq. 3.13c atende ao princípio de conservação da carga elétrica.

Uma descrição completa das fases, seus movimentos e interações em termos de trocas de massa, energia e quantidades de movimento é necessária para a completa compreensão dos fenômenos envolvidos. Segue-se, portanto, os balanços referentes às fases:

Balanço de massa global da fase α -

Somando-se ambos os membros da Eq. 3.5, para todo k , resulta:

$$\frac{\partial}{\partial t} [\bar{\rho}_{\alpha}] + \text{div}[\bar{\rho}_{\alpha} \vec{v}_{\alpha}] = R_{\alpha} \quad \text{onde:} \quad (3.14)$$

$$\bar{\rho}_{\alpha} = \sum_k v_{\alpha} C_{k,\alpha} \quad \vec{v}_{\alpha} = \frac{\sum_k v_{\alpha} C_{k,\alpha} \vec{v}_{k,\alpha}}{\sum_k v_{\alpha} C_{k,\alpha}} \quad R_{\alpha} = \sum_k v_{\alpha} R_{k,\alpha} \quad (3.15)$$

Nestas equações, $\bar{\rho}_{\alpha}$, é a densidade parcial local da fase α ; \vec{v}_{α} é o vetor velocidade local da fase α e R_{α} a taxa local de produção global de massa, na fase α , pela unidade de volume da fase α . É fácil verificar que $\bar{\rho}_{\alpha} = v_{\alpha} \rho_{\alpha}$.

Balanço de carga global da fase α -

Somando-se ambos os membros da Eq. 3.10, para todo k , resulta:

$$\frac{\partial}{\partial t} [\bar{Q}_{\alpha}] + \text{div}[v_{\alpha} \vec{i}_{\alpha}] = \sum_k v_{\alpha} F \frac{Z_k}{M_k} R_{k,\alpha} \quad \text{onde:} \quad (3.16)$$

$$\bar{Q}_{\alpha} = \sum_k v_{\alpha} F \frac{Z_k}{M_k} C_{k,\alpha} \quad \vec{i}_{\alpha} = \sum_k F \frac{Z_k}{M_k} C_{k,\alpha} \vec{v}_{k,\alpha} \quad (3.17)$$

Nestas equações \bar{Q}_{α} é a densidade parcial local de cargas da fase α e \vec{i}_{α} é o vetor densidade de corrente local da fase α . A quantidade $v_{\alpha} \vec{i}_{\alpha}$ é a densidade de corrente

calculada sobre a unidade de área como um todo (área projetada) e não sobre a unidade de área individual da fase.

Postulando que cada fase, individualmente, é eletricamente neutra, então:

$$\sum_k \frac{Z_k}{M_k} C_{k,\alpha} = 0 \quad (3.18)$$

e resulta para a Eq. 3.16:

$$\text{div}[v_\alpha \vec{i}_\alpha] = v_\alpha F \sum_k \frac{Z_k}{M_k} R_{k,\alpha} \quad (3.19)$$

e somando para todo α , resulta:

$$\sum_\alpha \text{div}[v_\alpha \vec{i}_\alpha] = \text{div} \left[\sum_\alpha v_\alpha \vec{i}_\alpha \right] = \text{div}[i] = \sum_\alpha \sum_k v_\alpha F \frac{Z_k}{M_k} R_{k,\alpha} \quad (3.20)$$

e como o último termo é nulo pela Eq. 3.13c resulta:

$$\sum_\alpha \text{div}[v_\alpha \vec{i}_\alpha] = 0 \quad (3.21)$$

Balço de quantidade de movimento linear da fase α -

$$\bar{\rho}_\alpha \left[\frac{\partial \vec{v}_\alpha}{\partial t} + (\text{grad } \vec{v}_\alpha) \bullet \vec{v}_\alpha \right] = \text{div } T_\alpha + \bar{\rho}_\alpha \vec{\ell}_\alpha + \bar{\rho}_\alpha \vec{b}_\alpha + R_\alpha \vec{v}_\alpha \quad (3.22)$$

onde:
$$\sum_\alpha \bar{\rho}_\alpha \vec{\ell}_\alpha = 0 \quad (3.23)$$

Nestas equações T_α é o tensor tensão parcial local; $\vec{\ell}_\alpha$ é o suprimento de quantidade de movimento linear, por unidade de massa da fase α e \vec{b}_α a força de campo externo por unidade de massa da fase α .

A Eq.3.23 atende ao princípio de conservação da quantidade de movimento linear.

Balço de quantidade de movimento angular da fase α -

$$T_\alpha^t - T_\alpha = L_\alpha \quad \text{onde:} \quad (3.24)$$

$$\sum_\alpha L_\alpha = 0 \quad (3.25)$$

Nestas equações T_α^t é o transposto de T_α e L_α é o suprimento interno de quantidade de movimento angular por unidade de volume da fase α . A Eq. 3.25 atende ao princípio de conservação da quantidade de movimento angular.

Balço de energia da fase α -

$$\begin{aligned} \bar{\rho}_\alpha \left[\frac{\partial e_\alpha}{\partial t} + (\text{grad } e_\alpha) \bullet \bar{v}_\alpha \right] = & - \text{div } \bar{q}_\alpha + \bar{\rho}_\alpha r_\alpha + \bar{\rho}_\alpha \bar{\ell}_\alpha \bullet \bar{v}_\alpha + \bar{\rho}_\alpha \bar{b}_\alpha \bullet \bar{v}_\alpha + \\ & + T_\alpha \bullet \text{grad } \bar{v}_\alpha + R_\alpha u_\alpha + e'_\alpha \end{aligned} \quad (3.26)$$

onde: $e_\alpha = u_\alpha + \frac{1}{2} \bar{v}_\alpha \bar{v}_\alpha$ e (3.27a)

$$\sum_\alpha e'_\alpha = 0 \quad (3.27b)$$

Nestas equações u_α é a energia interna por unidade de massa da fase α ; \bar{q}_α é o vetor densidade de fluxo de calor; r_α é o suprimento externo de calor por unidade de massa da fase α e e'_α o suprimento interno de energia por unidade de volume da fase α . A Eq. 3.27b atende ao princípio de conservação da energia.

Desigualdade entrópica da fase α -

$$\bar{\rho}_\alpha \left[\frac{\partial s_\alpha}{\partial t} + (\text{grad } s_\alpha) \bullet \bar{v}_\alpha \right] + \text{div } \frac{\bar{q}_\alpha}{T_\alpha} - \frac{\bar{\rho}_\alpha r_\alpha}{\theta_\alpha} + R_\alpha s_\alpha + s'_\alpha \geq 0 \quad (3.28)$$

onde $\sum_\alpha s'_\alpha = 0$ (3.29)

Nestas Equações s_α é a entropia por unidade de massa da fase α ; T_α a temperatura absoluta da fase α e s'_α o suprimento de entropia por unidade de volume da fase α . A Eq. 3.29 é aceita por postulado.

Para uso das Eqs.3.5 a 3.29 existe a necessidade de equações de estado e constitutivas, que completam a formulação.

3.2.1 As equações de estado

As equações de estado são aquelas apresentadas pelas Eqs. I.4. do capítulo 1 parte I. No entanto quando se reformula a equação fundamental da termodinâmica e se trabalha em termos de energia livre de Gibbs o estado fica caracterizado pela temperatura, pressão e frações molares. Assim um conjunto de equações equivalentes ao dado pelas Eqs. I.4 é:

$$c_{P,\alpha} = c_{P,\alpha}(T_\alpha, P_\alpha, x_{1,\alpha}, \dots, x_{m,\alpha}) \quad (3.30)$$

$$\rho_\alpha = \rho_\alpha(T_\alpha, P_\alpha, x_{1,\alpha}, \dots, x_{m,\alpha}) \quad (3.31)$$

Nestas equações $c_{P,\alpha}$ e ρ_α são, respectivamente, o calor molar a pressão constante da fase α e a densidade da fase α

3.2.2. As relações constitutivas

Os termos fenomenológicos, que aparecem naturalmente nas equações de balanço, são geralmente constituídos de uma parte arbitrária e de uma parte puramente dependente do material, ou seja, constitutiva. Muito pouco se progrediu em termos do estabelecimento desta relação, sendo muitas vezes necessário recorrer-se aos conceitos aplicáveis às misturas homogêneas e, também, a muita simplificação. Serão apresentadas aqui somente as equações relativas à quantidade de movimento linear, ao transporte de massa e de cargas elétricas e à cinética das reações.

Força resistiva

Considerando-se sistemas isotérmicos, em que as taxas de reação não desempenham papel importante na equação de movimento linear das fases, e que o tensor tensão parcial só tenha a parte arbitrária, contendo uma grandeza arbitrária P , interpretada como uma pressão local (Silva, 1990)¹², e que o único campo externo importante seja o da gravidade \mathbf{g} , ainda, que se possa desprezar a aceleração local da fase. Resulta, então, para a Eq. 3.22.:

$$\vec{0} = -\nu_\alpha \text{grad } P + \bar{\rho}_\alpha \vec{\ell}_\alpha + \bar{\rho}_\alpha \vec{g}; \quad \text{onde } \bar{\rho}_\alpha = \nu_\alpha \rho_\alpha$$

ou

$$(\text{grad } P - \rho_\alpha \vec{g}) = \frac{1}{\nu_\alpha} \bar{\rho}_\alpha \vec{\ell}_\alpha \quad (3.32)$$

¹² Silva, A.S. (1990) Meio poroso com restrição de incompressibilidade e sua aplicação em sedimentação. Cap.1, p. 1 - 59. In: Tópicos especiais em sistemas particulados. Gráfica da UFSCar, 382p., Freire, J.T. e Gubulin, J.C. (Editores).

sendo necessária uma relação constitutiva para $\vec{\ell}_\alpha = \vec{\ell}_\alpha(\nu_\alpha, \vec{V}_1, \vec{V}_2, \dots)$.

Para sistemas bifásicos fluido (1) sólido (2) é muito comum o uso de uma relação do tipo Ergun dada por:

$$\frac{1}{\nu_1} \bar{\rho}_1 \vec{\ell}_1 = \left[\frac{\mu_1}{K_2} + C_2 \rho_1 \|\vec{V}_r\| \right] \vec{V}_r \quad (3.33)$$

onde: $-\bar{\rho}_1 \vec{\ell}_1 = \bar{\rho}_2 \vec{\ell}_2$ e $\vec{V}_r = (\nu_1 \vec{V}_1 - \nu_2 \vec{V}_2)$

Nesta equação K_1 , C_1 e μ_2 são, respectivamente, a permeabilidade intrínseca da matriz porosa, um fator relativo à matriz porosa, e a viscosidade do fluido.

Para um sólido estacionado e um fluido percolando unidirecionalmente a uma baixa vazão (regime darcyano) temos:

$$grad \wp = -\frac{\mu_f}{K} \nu_f V_z \quad (3.33b)$$

na qual

$$\wp = P + \rho_\alpha gh$$

é a *pressão piezométrica* do fluido e h uma distancia de direção contrária a g no ponto em questão, medida a partir de um plano horizontal de referencia no solo.

para um sistema bifásico sólido-fluido $\nu_f = \varepsilon_L$, e $\varepsilon_L V_z = u$ onde u é a velocidade superficial. e a Eq. 3.33b fica na sua forma clássica.

$$grad \wp = -\frac{\mu_f}{K} u \quad ; \text{ equação de Darcy} \quad (3.33c)$$

Densidades de fluxos mássicos (calculado por unidade de área da fase)

Quando a fase α permite o fluxo de uma espécie química k em seu interior esta movimentação pode ser atribuída a inúmeros mecanismos. De um modo geral supõe-se aplicável os seguintes mecanismos: Difusão, Dispersão, Convecção e Migração.

Assim se terá:

$$C_{k,\alpha} \vec{v}_{k,\alpha} = \vec{J}_{k,\alpha} + \vec{\delta}_{k,\alpha} + \vec{\zeta}_{k,\alpha} + \vec{\eta}_{k,\alpha} \quad (3.34)$$

Onde:

$$\begin{aligned}
\vec{J}_{k,\alpha} &= -D_{k,\alpha} \text{grad } C_{k,\alpha} && \text{(difusão)} \\
\vec{\delta}_{k,\alpha} &= -D_{d,\alpha} \text{grad } C_{k,\alpha} && \text{(dispersão)} \\
\vec{\zeta}_{k,\alpha} &= C_{k,\alpha} \vec{V}_\alpha && \text{(convecção)} \\
\vec{\eta}_{k,\alpha} &= -F Z_k C_{k,\alpha} \mu_{k,\alpha} \text{grad } \Phi_\alpha && \text{(migração iônica)}
\end{aligned}$$

Nestas Equações $D_{d,\alpha}$ e $D_{k,\alpha}$ são, respectivamente, o coeficiente de dispersão da fase α e o coeficiente de difusão da espécie química k no interior da fase α ; F a constante de Faraday; Z_k o número de cargas da espécie (íon) química k ; $\mu_{k,\alpha}$ a mobilidade iônica do íon k no interior da fase α e Φ_α o potencial elétrico na fase α . Assim resulta para a Eq. 3.34:

$$C_{k,\alpha} \vec{V}_{k,\alpha} = -D_{k,\alpha}^{\text{ef}} \text{grad } C_{k,\alpha} + C_{k,\alpha} \vec{V}_\alpha - F Z_k C_{k,\alpha} \mu_{k,\alpha} \text{grad } \Phi_\alpha \quad (3.35)$$

$$\text{onde } D_{k,\alpha}^{\text{ef}} = (D_{k,\alpha} + D_{d,\alpha}) \quad (3.36)$$

é um coeficiente efetivo de difusão.

Densidades de fluxos de corrente iônicas (calculadas por unidade de área da fase) -

Se uma dada espécie química k é um íon, com um número de carga, Z_k , e uma massa molecular, M_k , então, em função do movimento desta espécie química, nascerá, como já foi discutido, uma corrente iônica no seio da fase α . Assim se terá de acordo com as Eqs 10, 17, 35 e 36:

$$\vec{i}_\alpha = -\sum_k F \frac{Z_k}{M_k} D_{k,\alpha}^{\text{ef}} \text{grad } C_{k,\alpha} - \sum_k F^2 \frac{Z_k^2}{M_k} C_{k,\alpha} \mu_{k,\alpha} \text{grad } \Phi_\alpha \quad (3.37)$$

$$\text{onde, pela condição da Eq. 3.18: } F \vec{V}_\alpha \sum_k \frac{Z_k}{M_k} C_{k,\alpha} = 0$$

A Eq. 3.37 pode ser reescrita na forma:

$$\vec{i}_\alpha = -\sum_k F \frac{Z_k}{M_k} D_{k,\alpha}^{\text{ef}} \text{grad } C_{k,\alpha} - \kappa_\alpha \text{grad } \Phi_\alpha \quad (3.38)$$

$$\text{onde, } \kappa_{k,\alpha} = F^2 \frac{Z_k^2}{M_k} C_{k,\alpha} \mu_{k,\alpha} \quad \text{e} \quad \kappa_\alpha = \sum_k \kappa_{k,\alpha} \quad (3.39)$$

Nestas equações $\kappa_{k,\alpha}$ e κ_α são, respectivamente, a condutividade iônica da espécie k no interior da fase α (fluida) e a condutividade iônica da fase α como um todo.

Quando a difusão e a dispersão forem desprezíveis frente à convecção então:

$$\vec{i}_\alpha = -\kappa_\alpha \text{grad } \Phi_\alpha \quad (3.40)$$

Admitindo-se que, havendo fases sólidas, a corrente é eletrônica e que segue a lei de Ohm, então:

$$\vec{i}_\alpha = -\sigma_\alpha \text{grad } \Phi_\alpha \quad (3.41)$$

onde σ_α é a condutividade eletrônica da fase α (sólida).

Cinética no eletrodo -

As equações, tal como se apresentam, podem descrever sistemas com reações químicas no interior das fases e com reações específicas na interface de separação das fases. Em se tratando de sistemas eletroquímicos, na maioria dos casos, apenas as reações de transferência de cargas entre fases são de interesse e são do tipo:

$$R_{k,\alpha} = R_{k,\alpha}(C_{k,\alpha}, C_{k,\alpha}^*, \Phi_{\alpha,\dots})$$

Nesta equação $C_{k,\alpha}$ e $C_{k,\alpha}^*$ são, respectivamente, as concentrações da espécie química k no seio da fase α e na “superfície” do eletrodo do lado da fase α . Assim se, a_α , é a área específica da fase α e, λ_α , é a fração da área a_α utilizada, efetivamente, para a reação, então com base na Eq. 2.I.24 se terá:

$$R_{k,\alpha} = r_{k,\alpha} \lambda_\alpha a_\alpha$$

Em termos de fluxos mássicos ou de corrente se terá:

$$R_{k,\alpha} = -\frac{\vec{i}_{k,\alpha} \cdot \vec{e}_n}{F \frac{z_k}{M_k}} \lambda_\alpha a_\alpha = -C_{k,\alpha} \vec{v}_{k,\alpha} \cdot \vec{e}_n \lambda_\alpha a_\alpha \quad (3.42)$$

onde \vec{e}_n é um vetor unitário local normal à superfície da fase α e apontando para fora dela. Em termos da cinética intrínseca no eletrodo se terá:

$$R_{k,\alpha} = i_{k,\alpha}^* \frac{M_k}{z_k F} \lambda_\alpha a_\alpha \quad (3.43)$$

sendo necessária uma relação constitutiva para $i_{k,\alpha}^* = i_{k,\alpha}^*(C_{k,\alpha}^*, \Phi_\alpha, \dots)$, como por exemplo a equação de Butler-Volmer.

Admitindo-se que em um filme de espessura δ (camada limite) jacente na interface do eletrodo o fluxo mássico deve-se apenas à difusão na camada limite de espessura δ então:

$$R_{k,\alpha} = -C_{k,\alpha} \bar{v}_{k,\alpha} \cdot \bar{e}_n \lambda_\alpha a_\alpha = -\lambda_\alpha a_\alpha \frac{D_{k,\alpha}}{\delta} (C_{k,\alpha} - C_{k,\alpha}^*) \quad (3.44)$$

Admitindo-se que na superfície do eletrodo a reação deve-se apenas à cinética intrínseca então:

$$R_{k,\alpha} = \lambda_\alpha a_\alpha \frac{M_k}{z_k F} i_{k,\alpha}^n (C_{k,\alpha}^*, \Phi_\alpha^*, \dots) \quad (3.45)$$

Quando $C_{k,\alpha}^* \rightarrow 0$ a reação é controlada por transporte de massa.

Quando $C_{k,\alpha}^* \rightarrow C_{k,\alpha}$ a reação é controlada pela cinética intrínseca.

Em qualquer outro caso o controle será misto. As Eqs. 3.44 e 3.45 estarão ligadas entre si por meio da concentração na interface, $C_{k,\alpha}^*$, como visto anteriormente para caso particular.

CAPÍTULO

3.

Parte I. sistemas eletrolíticos

3.I.1. Considerações iniciais eletrodos tridimensionais

Nos eletrodos porosos tridimensionais, ELT, a porosidade do sistema é determinante. O volume não ocupado pelo sólido torna-se um reservatório de espécies químicas solúveis disponíveis para consumo e, também, o espaço necessário para a estocagem dos produtos procedentes do material sólido. Além disto, inúmeras propriedades macroscópicas dos sistemas, são dependentes do valor da porosidade. São, também, de fundamental importância os coeficientes fenomenológicos tais como os coeficientes efetivos de difusão, a condutividade elétrica da matriz porosa e a condutividade iônica da

solução eletrolítica. É muito importante que estes parâmetros sejam determinados experimentalmente ou preditos por equações apropriadas.

A formulação, aqui apresentada, fornece as bases para um exame detalhado do comportamento específico de sistemas eletroquímicos, tais como as baterias primárias e secundárias, bem como os reatores eletroquímicos operando com eletrodos porosos tridimensionais, percolados por uma solução eletrolítica.

Quando o reator é um leito fixo e a fase sólida está ganhando massa a porosidade estará diminuindo e, conseqüentemente, aumentando a queda de pressão no sistema. Quando o leito é móvel e a fase sólida está ganhando massa a porosidade poderá permanecer constante e, conseqüentemente, haverá um aumento de volume do leito e um pequeno aumento de queda de pressão.

No caso dos reatores eletroquímicos de eletrodos porosos, percolados por soluções eletrolíticas, trabalhos têm mostrado, embora em condições muito restritivas, uma excelente adequação entre a teoria e a experimentação, Olive e Lacoste (1980)¹³.

No que concerne às taxas de reação (equações de polarização), aplicáveis a um dado processo, verifica-se que estão sujeitas a um conjunto complexo de fenômenos relativos à morfologia do eletrodo, formação da dupla camada e a processos intrínsecos de transferência de cargas.

São ainda, objeto de interesse, a análise completa da cela eletroquímica porosa, a predição da curva de polarização de uma dada bateria, o comportamento dinâmico do escoamento de fluídos em sistemas multifásicos e a completa otimização de um dado processo eletroquímico em sistemas particulados. Muitos são, portanto, os problemas a que deve fazer face a comunidade científica que atua neste setor. Dentre suas principais características atrativas, destacam-se: a *recuperação do metal em sua forma pura*; a *seletividade*, aplicando-se diferenças de potencial adequadas; a *versatilidade*, podendo-se processar pequenos e grandes volumes; a *eficiência energética*; a facilidade para *aquisição de dados, automação e controle*; a *compatibilidade ambiental*, utilizando-se apenas *energia elétrica*; e o baixo custo de construção e operação (Ibanez, Rajeshwar e Swain, 1994)¹⁴.

Embora a aplicação tecnológica mais interessante seja a recuperação de metais preciosos de águas produzidas, nosso interesse sempre foi mais ecológico do que econômico, pois efluentes industriais contendo metais pesados, mesmo que em baixas concentrações, são altamente tóxicos. Técnicas eletroquímicas, em especial as de eletrodo tridimensional, apresentam-se promissoras no tratamento destes efluentes.

Processos eletroquímicos de limpeza e recuperação de metais pesados utilizam-se de reatores especiais conhecidos por reatores eletroquímicos. Estes reatores, atravessados por solução eletrolítica, podem ser bidimensionais, quando são constituídos por placas planas paralelas; ou tridimensionais, ao serem preenchidos com partículas eletronicamente condutoras.

Com respeito à configuração, reatores eletroquímicos podem ser classificados como paralelos, quando os fluxos de corrente e solução eletrolítica encontram-se seguindo a

¹³ Olive, H. e Lacoste, G. (1980) Application of volumetric electrodes to the recuperation of metals in industrial effluents - II. Design of an axial field flow through porous electrodes". *Electrochimica Acta*, v. 25, p. 1303-1308.

¹⁴ Ibanez, J. G., Rajeshwar, K. and SWAIN, G. M. (1994). "Electrochemistry and the Environment". *Journal of Applied Electrochemistry*. Vol. 24, p. 1077-1091.

mesma direção; ou perpendiculares, quando os fluxos se cruzam ortogonalmente.

Reatores eletroquímicos tridimensionais são frequentemente preferidos ao se trabalhar com soluções de concentrações baixas, menores que 2000 ppm. Este tipo de reator, devido a sua grande área superficial específica, pode oferecer altas taxas de transferência de calor e massa ao longo do leito, e uma boa distribuição do potencial na fase líquida (Goodridge, Holden e Plimley, 1971)¹⁵.

3.I.2. eletrodos porosos ou tridimensionais

Eletrodos tridimensionais consistem, basicamente, de uma matriz sólida porosa e de uma solução eletrolítica que o percola, propiciando uma grande variedade de reações químicas e eletroquímicas.

Atribuindo-se os índices $\alpha = 1$ para o sólido e $\alpha = 2$ para a solução eletrolítica e ressaltando-se que, neste caso, $v_2 = \varepsilon$, onde ε é a porosidade da matriz, então a equação (5) resulta para o sólido e para o fluido:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}[(1-\varepsilon)C_{k,1}] + \text{div}[(1-\varepsilon)C_{k,1}\bar{v}_{k,1}] &= (1-\varepsilon)R_{k,1} \\ \text{ou } \rho_m \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} &= -(1-\varepsilon)R_{m,\alpha} \quad (\text{sólido como metal puro}) \\ \frac{\partial}{\partial t}[\varepsilon C_{k,2}] + \text{div}[\varepsilon C_{k,2}\bar{v}_{k,2}] &= \varepsilon R_{k,2} \\ R_{k,\alpha} &= \frac{\lambda_\alpha a_\alpha}{F \frac{z_k}{M_k}} i_{k,\alpha}^n(C_{k,\alpha}, \phi_{\alpha,\dots}) \end{aligned} \tag{3.I.1}$$

e das equações (3.34) a (3.41) resultam:

¹⁵ Goodridge, F., Holden, D. I. and Plimley, R. F. (1971). "Fluidized Bed Electrodes. Part I: A Mathematical Model of the Fluidized Bed Electrode". Trans. Instn. Chem. Engrs. Vol. 49, p. 128-136.

$$\begin{aligned}\vec{j}_1 &= v_1 \vec{i}_1 = -\sigma_1 \text{grad } \phi_1 \\ \vec{j}_2 &= v_2 \vec{i}_2 = -\kappa_2 \text{grad } \phi_2 \quad \text{onde:} \quad \kappa_2 = \varepsilon F^2 \sum_k \frac{z_k^2}{M_k} C_{k,2} \mu_{k,2} \\ \text{e} \\ \text{div } j_1 + \text{div } j_2 &= 0 \quad \text{onde:} \\ \text{div } j_1 &= F \sum_k \frac{z_k}{M_k} v_1 R_{k,1} \\ \text{div } j_2 &= F \sum_k \frac{z_k}{M_k} v_2 R_{k,2}\end{aligned} \tag{3.I.2}$$

Das equações (7c) e (9e) resulta:

$$v_1 R_{k,1} = -v_2 R_{k,2} \tag{3.I.3}$$

Admitindo-se que a reação é controlada apenas pela difusão na camada limite de espessura δ então:

$$v_\alpha R_{k,\alpha} = v_\alpha \frac{i_{k,\alpha}^n}{F \frac{z_k}{M_k}} \lambda_\alpha a_\alpha = v_\alpha \lambda_\alpha a_\alpha \frac{D_{k,\alpha}}{\delta} (C_{k,\alpha} - C_{k,\alpha}^*) \tag{3.I.4}$$

supondo operação em condições de corrente limite, onde $C_{k,\alpha}^* = 0$, resulta:

$$v_\alpha R_{k,\alpha} = \lambda_\alpha a_\alpha K_{k,\alpha} (v_\alpha C_{k,\alpha}) \tag{3.I.5}$$

onde $K_{k,\alpha}$ é o coeficiente de transferência de massa da espécie química k no interior da fase α .

Das equações (3.I.2c), (3.I.2d), (3.I.2e) e (3.I.5) resulta:

$$\text{div } \vec{j}_1 = -\text{div } \vec{j}_2 = F \sum_k \frac{z_k}{M_k} \lambda_2 a_2 K_{k,2} (\varepsilon C_{k,2}) \tag{3.I.6}$$

supondo, como simplificação final, que σ_1 e κ_2 são constantes, e que se está considerando a difusão e a dispersão desprezíveis frente à convecção, o que implica que $\vec{v}_{k,2} = \vec{v}_2$, resulta então:

$$\rho_m \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = \lambda_2 a_2 K_{k,2} (\varepsilon C_{k,2}) \quad (\text{sólido como metal puro})$$

$$\frac{\partial}{\partial t} [\varepsilon C_{k,2}] + \text{div} [\varepsilon C_{k,2} \vec{v}_2] = -\lambda_2 a_2 K_{k,2} (\varepsilon C_{k,2})$$

$$\text{Lap } \phi_1 = + \frac{1}{\sigma_1} F \sum_k \frac{z_k}{M_k} \lambda_2 a_2 K_{k,2} (\varepsilon C_{k,2}) \quad (3.I.7)$$

$$\text{Lap } \phi_2 = - \frac{1}{\kappa_2} F \sum_k \frac{z_k}{M_k} \lambda_2 a_2 K_{k,2} (\varepsilon C_{k,2})$$

$$\vec{j}_1 = \nu_1 \vec{i}_1 = -\sigma_1 \text{grad } \phi_1$$

$$\vec{j}_2 = \nu_2 \vec{i}_2 = -\kappa_2 \text{grad } \phi_2$$

Quando é conhecida a velocidade local do eletrólito e uma equação para o coeficiente de transferência de massa, este conjunto de equações permitem a determinação do perfil de porosidade e de composição das espécies químicas no reator (equações (3.I.7a) e (3.I.7b)), e com estes resultados, os perfis de potenciais (equações (3.I.7c) e (3.I.7d)), e com estes resultados os perfis de correntes (equações (3.I.7e) e (3.I.7f)).

Quando a velocidade do fluido e do sólido não são conhecidas será necessário resolver, também, simultaneamente, as equações (3.22) e (3.23).

3.I.2.1. comportamento de eletrodos tridimensionais.

3.I.2.1.1. predição da eficiência de corrente na eletroseparação de metais tóxicos.

Para a ilustração de aplicação será considerado um reator de *leito fluidizado* como mostrado na figura 3.I.1. visando aplicação na Extração de Cobre de Águas Produzidas (residuais).

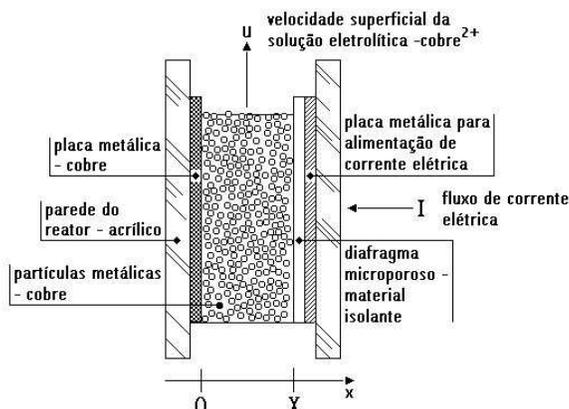


Figura 3.I.1.: Representação esquemática de um reator eletroquímico de leito fluidizado

O modelo matemático utilizado baseia-se nas equações de transporte de massa e de cargas elétricas propostas aqui, considerando-se simplificações pertinentes, sendo a principal delas a hipótese de concentrações praticamente uniformes no seio do reator, para que se possa desconsiderar o transporte de massa e se trabalhar apenas com o transporte de cargas, obtêm-se para as fases sólida (m) e fluida (s):

$$\operatorname{div}\left[(1-\varepsilon)\vec{i}_m\right]=-\varepsilon F\sum_k\frac{Z_k}{M_k}R_{k,s} \quad (3.I.8.1)$$

$$\operatorname{div}\left[\varepsilon\vec{i}_s\right]=\varepsilon F\sum_k\frac{Z_k}{M_k}R_{k,s} \quad (3.I.8.2)$$

$$\vec{i}_m=-\sigma_m\operatorname{grad}\phi_m \quad (3.I.8.3)$$

$$\vec{i}_s=-\sigma_s\operatorname{grad}\phi_s \quad (3.I.8.4)$$

O índice k nestas equações refere-se às espécies químicas reagentes presentes na solução eletrolítica, que é indicada pelo índice s .

A taxa de reação da espécie química k , no seio da fase s , pode ser representada simbolicamente pela equação:

$$R_{k,s}=a_m\frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon}\frac{i_{k,s}^*}{F\frac{Z_k}{M_k}}; \quad (3.I.8.5)$$

$$i_{k,s}^*=i_{k,s}^*(\phi_s,\phi_m,C_{1,s},C_{2,s},\dots)$$

Nesta equação, $i_{k,s}^*$ é a taxa de reação da espécie química, k , em termos de carga por unidade de área da fase líquida, s (solução eletrolítica).

Cinética

Para as reações eletroquímicas (cobre e hidrogênio) adotou-se o modelo clássico de Butler-Volmer:

$$i_{k,s}^*=i_{k,s}^o\{\exp[\alpha Y\eta]-\exp[(\alpha-1)Y\eta]\} \quad (3.I.8.6)$$

onde:

$$\eta=\phi_m-\phi_s-\left[E_0+\frac{1}{Y}\ln(C_{k,s}^*)\right] \quad (3.I.8.7)$$

e

$$Y \equiv \frac{n_k F}{RT}$$

A Equação (3.I.8.7) define o sobrepotencial η do sistema metal/solução.

Este modelo é particularmente interessante quando se trabalha com soluções concentradas, já que se pressupõe que o transporte iônico do seio da solução até a partícula é muito mais rápido do que a transferência de elétrons na interface sólido/fluido.

Distribuição de potenciais no reator

Aplicando as Equações (3.I.8.1) a (3.I.8.4) a um reator eletroquímico de leito fluidizado de base retangular e configuração perpendicular e supondo-se que: O potencial e a densidade de corrente dependam somente da variável x ; A velocidade superficial da solução eletrolítica seja suficientemente alta para assegurar que a mudança da concentração ao longo da altura do leito seja insignificante; A operação seja isotérmica; obtém-se o potencial nas fases metálica e líquida, respectivamente:

$$\frac{d^2 \phi_m}{dx^2} = \frac{1}{\sigma_m} \frac{\varepsilon}{(1-\varepsilon)} F \sum_k \frac{z_k}{M_k} R_{k,s} \quad (3.I.8.8)$$

$$\frac{d^2 \phi_s}{dx^2} = -\frac{1}{\sigma_s} F \sum_k \frac{z_k}{M_k} R_{k,s} \quad (3.I.8.9)$$

Condições de Contorno

Na placa alimentadora ($x=X$), praticamente toda a corrente é carregada pela fase líquida. Na placa receptora ($x=0$) ocorre o inverso. Assim:

$$x = 0, \quad \frac{d\phi_s}{dx} = 0 \quad (3.I.8.10)$$

$$x = X, \quad \frac{d\phi_m}{dx} = 0 \quad (3.I.8.11)$$

Se o sistema opera sob condição de potencial constante, então:

$$x = 0, \quad \phi_m = \phi_{mo} \quad (3.I.8.12)$$

$$x = X, \quad \phi_s = \phi_{so} \quad (3.I.8.13)$$

Se o sistema opera sob condição de corrente constante, então:

$$x = 0, \quad \frac{d\phi_m}{dx} = -\frac{i_m}{\sigma_m} = -\frac{I}{(1-\varepsilon)\sigma_m A} \quad (3.I.8.14)$$

$$x = X, \quad \frac{d\phi_s}{dx} = -\frac{i_s}{\sigma_s} = -\frac{I}{\varepsilon\sigma_s A} \quad (3.1.8.15)$$

A seguir são apresentadas as Equações (3.1.8.8) e (3.1.8.9) tal como foram resolvidas, pelo método da colocação ortogonal, considerando-se a reação paralela de redução do hidrogênio. O índice $k=1$ refere-se ao cobre e o índice $k=2$ ao hidrogênio.

Nestas equações, N é o número de pontos internos de colocação. Para as condições de contorno escolheu-se o caso mais complexo que é aquele relativo ao reator operando sob condição de corrente constante:

Equações:

$$\sum_{i=1}^{N+2} B_{ji} \phi_{mi} = \frac{1}{\sigma_m} \frac{\varepsilon}{(1-\varepsilon)} \Omega; \quad (3.1.8.16)$$

$$\sum_{i=1}^{N+2} B_{ji} \phi_{si} = -\frac{1}{\sigma_s} \Omega; \quad (3.1.8.17)$$

onde:

$$\Omega = F \left(\frac{z_1}{M_1} R_{1,sj} + \frac{z_2}{M_2} R_{2,sj} \right) \quad (3.1.8.18)$$

$j = 2, \dots, N+1$

Condições de contorno:

$$x = 0, \quad \sum_{i=1}^{N+2} A_{li} \phi_{mi} = -\frac{I}{A\sigma_m(1-\varepsilon)} \quad (3.1.8.19)$$

$$x = X, \quad \sum_{i=1}^{N+2} A_{N+2i} \phi_{mi} = 0 \quad (3.1.8.20)$$

$$x = 0, \quad \sum_{i=1}^{N+2} A_{li} \phi_{si} = 0 \quad (3.1.8.21)$$

$$x = X, \quad \sum_{i=1}^{N+2} A_{N+2i} \phi_{si} = -\frac{I}{A\sigma_s \varepsilon} \quad (3.1.8.22)$$

A partir de $N=4$ já se obtém bons resultados. Trabalhou-se, no entanto, com $N=6$.

Deve ser ressaltado que nas simulações em que somente a redução do cobre foi considerada, aplicava-se a condição:

$$R_{2,s,j} = 0 \quad (3.I.8.23)$$

Para as simulações, considerou-se recuperação de cobre à temperatura ambiente.

Os valores utilizados para os parâmetros do sistema são apresentados no quadro 3.I.1 e tiveram como base estudos laboratoriais.

Quadro 3.I.1: Parâmetros do sistema.

Parâmetro	Valor adotado
a_m	6000 m^{-1}
A	$0,008 \text{ m}^2$
$C_{k,s}^*$	1 molL^{-1}
$i_{\text{Cu},s}^o$	$4,5 \text{ Am}^{-2}$
α	0,83
σ_m	$250 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$
σ_s	$50 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$

Caso1. Simulações desconsiderando reações paralelas.

Neste caso a condição expressa pela Equação (3.I.8.23) foi utilizada na análise. Cabe ressaltar que sob esta condição o reator opera, necessariamente, com eficiência de 100%.

Os parâmetros operacionais adotados foram: porosidade (36; 43 e 50%); espessura do leito (0,019; 0,024 e 0,029 m), e corrente aplicada (3,5; 6,25 e 9,0 A). Para melhor visualização dos resultados, os gráficos apresentados estão normalizados com relação ao comprimento do reator.

Nas Figuras 3.I.2a, 3.I.2b e 3.I.2c são apresentados gráficos de perfis nas fases sendo, respectivamente, potencial; corrente e sobrepotencial.

Na Figura 3.I.2c, junto com dados de simulação, são mostrados os resultados experimentais do perfil de sobrepotencial, obtido por Germain e Goodridge (1975)¹⁶. É importante salientar que alguns parâmetros operacionais fundamentais não foram mencionados pelos autores, inviabilizando uma comparação quantitativa. Não houve, portanto, ajuste de parâmetros nesta comparação, mas sim uma sobreposição de resultados experimentais e simulados, tendo-se como base a manutenção da mesma faixa de sobrepotenciais. Nota-se a excelente compatibilidade qualitativa entre os dados experimentais e os resultados da simulação. Na Figura 2a, observa-se que o potencial na fase sólida permanece mais uniforme, em todo o comprimento do leito, quando comparado ao potencial da fase fluida. Isso pode ser justificado pelas condutividades das fases. A do metal é significativamente maior do que a da solução. Além disso, o potencial na solução apresentou-se sempre maior do que o do metal.

¹⁶ Germain, S. and Goodridge, F. (1975). "Cooper Deposition in a Fluidized Bed Cell". *Electrochimica Acta*. 1976. Vol. 21. p. 545-550.

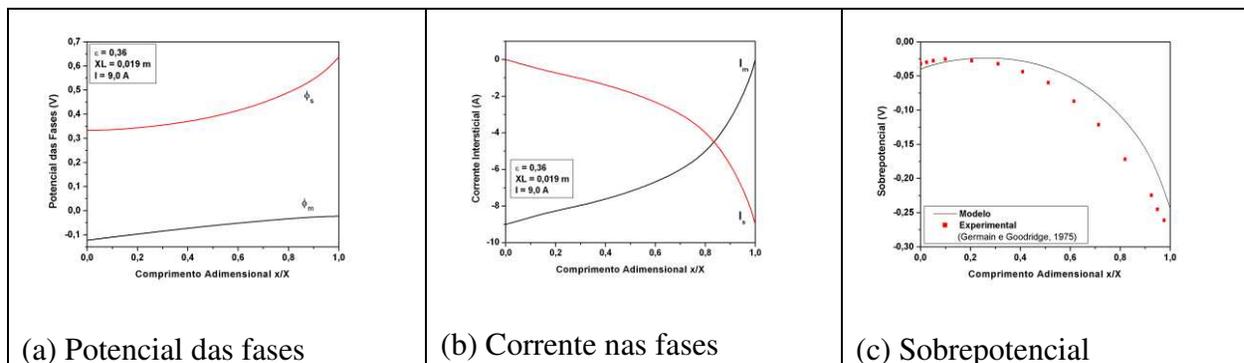


Figura 3.1.2: Perfis típicos no interior do reator eletroquímico.

Os valores obtidos para o sobrepotencial (Figura 3.1.2c) foram sempre negativos, o que mostra que não há regiões de dissolução do metal no interior do leito (regiões de comportamento anódico).

Nas Figuras 3.1.3a, 3.1.3b e 3.1.3c são apresentados os gráficos dos perfis de taxas de reação mostrando as influências da corrente aplicada, espessura e porosidade do leito.

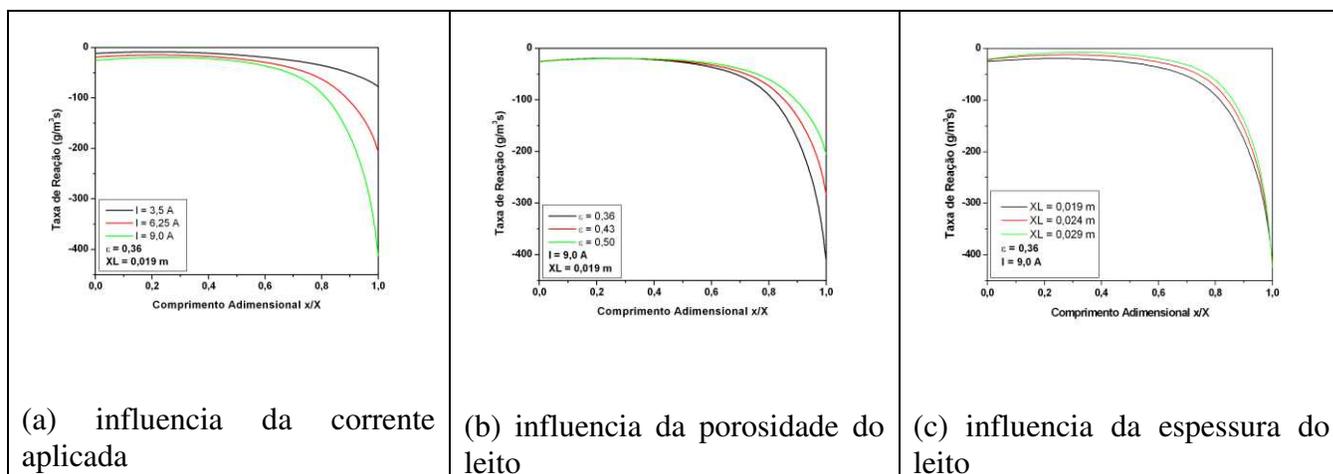


Figura 3.1.3: Perfis típicos das taxas de reação no interior do reator eletroquímico.

Constatou-se, em todos os casos, a ocorrência das maiores taxas de reação nos, aproximadamente, 30% de leito próximo ao contra eletrodo. Observou-se que, quanto maior a corrente aplicada, maiores são essas taxas. Por outro lado, para correntes pequenas a taxa é praticamente constante em todo comprimento do leito, havendo, portanto, uma deposição mais uniforme.

A porosidade influi significativamente nas distribuições dos sobrepotenciais e das taxas de reação. Os maiores valores absolutos para estes sobrepotenciais são obtidos a porosidades maiores, enquanto que, para as taxas de reação o inverso acontece.

A espessura do leito influi muito pouco na distribuição da taxa de reação. Cabe ressaltar, no entanto, que na medida em que se aumenta tal espessura, a hipótese da concentração uniforme de eletrólito torna-se cada vez menos realista, uma vez que as

maiores taxas de reação nas proximidades do alimentador de corrente, tendem a abaixar drasticamente os valores de concentração nessa parte do leito.

Simulações desconsiderando reações paralelas

Caso2 .Simulações considerando reações paralelas (redução do hidrogênio).

Considerando-se a reação paralela de redução do hidrogênio, as densidades de corrente de troca para o cobre e hidrogênio foram ajustadas ($i_{0,1}$ e $i_{0,2}$) utilizando-se os dados experimentais de eficiência de corrente em função da espessura do leito, obtidos por Ponte e Gubulin (1998). Os parâmetros operacionais utilizados nos ajustes foram os mesmos descritos por estes autores em seu trabalho.

Os ajustes realizados são apresentados nas Figuras 3.I.4a, 3.I.4b e 3.I.4c, respectivamente para as espessuras de 0,019, 0,024 e 0,029 m.

Quando se considera concentração de eletrólito uniforme no leito, como é o caso suposto aqui, a espessura do leito e a densidade de corrente de troca não exercem influência sobre eficiência de corrente. Ela é um parâmetro cinético que depende da espécie reagente e de sua concentração. Entretanto, os ajustes realizados foram bastante significativos, apresentando concordância muito satisfatória entre os valores preditos e observados. Acredita-se que os ajustes serão ainda mais significativos quando se considerarem perfis de concentração no interior do leito e o controle cinético misto envolvendo o coeficiente de transferência de massa (Gubulin, 1998).

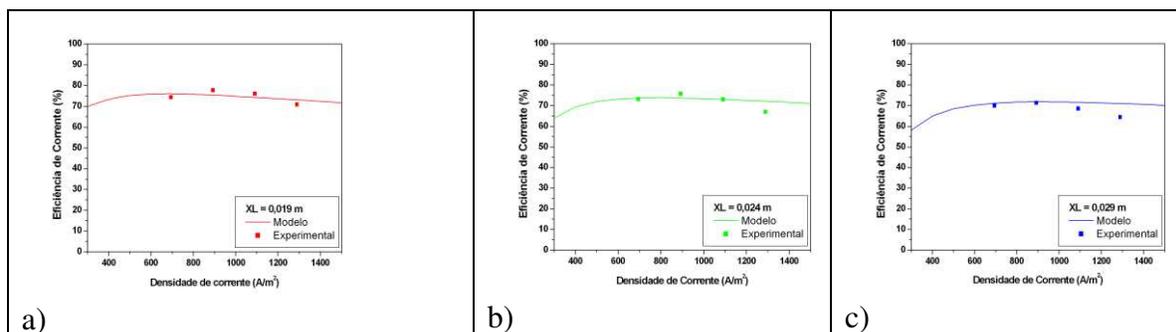


Figura 3.I.4: Eficiência de corrente em função da densidade de corrente para as diferentes espessuras.

As informações fornecidas pelas simulações podem ser assim resumidas:

- O modelo utilizado mostrou-se capaz de descrever qualitativa e quantitativamente o comportamento de reatores eletroquímicos tridimensionais de leito fluidizado.

- a corrente aplicada é o parâmetro que mais influencia os resultados. Considerando apenas a redução do cobre, quanto maior for a corrente aplicada maior será sua taxa de deposição. Ao se introduzir a redução do hidrogênio, verifica-se uma corrente ótima na qual a razão entre as taxas de redução do cobre e hidrogênio é máxima;

- A porosidade do leito é um parâmetro que também interfere significativamente nos resultados. Entretanto, sua influência pode ser maior do que a verificada nas simulações. A condutividade elétrica da fase sólida é fortemente dependente da porosidade, o que não foi considerado neste trabalho;

- Desconsiderando-se reações paralelas, a espessura do leito exerce pouca influência

sobre os resultados. Com a introdução da redução do hidrogênio, este parâmetro passa interferir significativamente na eficiência de corrente. Considerando-se, ainda, regiões de diferentes concentrações no interior do leito, acredita-se que essa espessura teria fundamental importância na viabilidade de reatores eletroquímicos de leito fluidizado.

- Os ajustes realizados para a eficiência de corrente foram muito interessantes e motivadores, apresentando muito boa concordância entre os valores experimentais e teóricos.

Como relatado do item 3.I.1. quando o reator é um leito fixo e a fase sólida esta ganhando massa a porosidade estará diminuindo e, conseqüentemente, aumentando a queda de pressão no sistema. Quando o leito é móvel e a fase sólida está ganhando massa a porosidade poderá permanecer constante e, conseqüentemente, haverá um aumento de volume do leito e um pequeno aumento de queda de pressão. Nesse sentido para completar a secção abordaremos estes dois casos^{17,18}, No capítulo 4 estes trabalhos são mostrados na integra. Apresentamos aqui apenas os resultados e discussão.

3.I.2.1.2. estudo do campo de porosidades

Os resultados de interesse são:

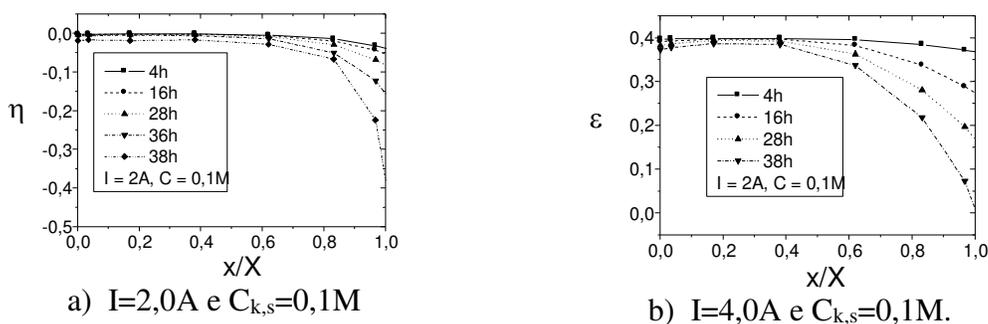


Figura 3.I.5: Distribuições dos sobrepotenciais, η , das porosidades, ϵ , em função de x/X tendo o tempo como parâmetro.

¹⁷ Ehirim, E.O. e Gubulin, J.C. (1997). “comportamento de um eletrodo de leito fixo: modelo matemático para o estudo do campo de porosidades”, XXV ENEMP.

¹⁸ Ehirim, E.O. e Gubulin, J.C. (1998). “comportamento de um eletrodo de leito fluidizado: modelo matemático para um leito em expansão”, XXVI ENEMP.

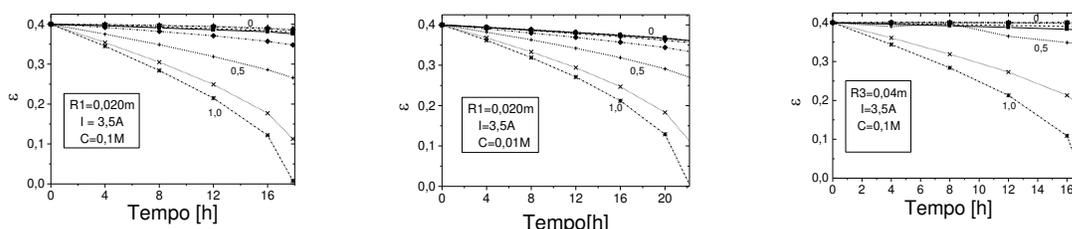


Figura 3.I.6: Evolução da porosidade do leito em função do tempo, para varias espessuras X dos reatores, R1, R2 e R3, tendo outras variáveis como parâmetros.

Constata-se que as maiores alterações, tanto do sobrepotencial como da porosidade, ocorrem nas proximidades do contra-eletrodo, ou seja, nas vizinhanças do diafragma microporoso.

Observa-se que, embora, a taxa média de reação dentro do leito seja constante, uma vez que a corrente aplicada ao reator permanece constante durante todo o tempo de operação, tanto o sobrepotencial quanto a porosidade da matriz mudam, expressivamente, no espaço à medida que o tempo de operação progride.

Verifica-se, em qualquer tempo, que o valor do sobrepotencial sendo mais expressivo na região mais próxima ao diafragma, indica ser esta a região mais ativa, eletroquimicamente, e, portanto, mais favorável às reações de eletrodeposição do cobre.

Verifica-se, na Figura 3.I.6, ao longo do tempo, que a porosidade, face ao que foi observado acima em relação ao sobrepotencial, tende a diminuir, consideravelmente, na região mais próxima ao diafragma, confirmando ser esta a região mais ativa, eletroquimicamente. Esta diminuição local de porosidade, tão mais rápida quanto maior a corrente de operação aplicada, leva o reator a uma vida útil pequena uma vez que, em poucas horas de operação, o leito atinge porosidade nula (fechamento completo dos poros) nas vizinhanças do diafragma. A partir de então apenas o plano $x/X=1$ é ativo e o leito perde suas características tridimensionais.

O aumento catódico dos sobrepotenciais, na região próxima ao diafragma (membrana que impede o curto circuito entre as partículas e a placa metálica), pode ser devido, provavelmente, à barreira física que a membrana impõe aos elétrons e à descarga na placa metálica, ocasionando uma concentração maior de cargas negativas nas partículas junto ao diafragma, favorecendo assim as reações eletroquímicas neste local.

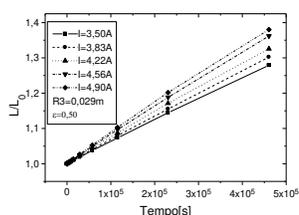
O aumento local acentuado do sobrepotencial, no sentido catódico, para aumentos no tempo, deve-se ao estreitamento dos poros à medida que a transferência de massa se processa, pois com este estreitamento há uma diminuição da área local e consequente aumento local da densidade de corrente, 3.I.

Outros dados importantes obtidos mostram a influência da concentração de cobre, para um dado reator que opera nas mesmas condições de corrente aplicada. Verifica-se a influência da espessura do reator, nas mesmas condições de corrente aplicada e de concentração de cobre. É importante notar que, para uma dada corrente de operação, o reator com solução menos concentrada leva mais tempo para fechar os poros, ou seja, demora mais para ficar inoperante. Esse comportamento deve-se ao fato de que, a taxa de deposição é uma função da concentração de cobre, ou seja, baixar a concentração da solução significa diminuir o número de íons cobre presentes na mesma, disponíveis para

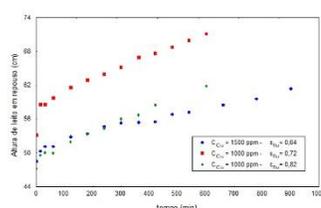
reagir com os elétrons e, conseqüentemente, provocar uma diminuição na cinética de deposição.

3.I.2.1.3. estudo da expansão do leito

Os resultados de interesse são:



a) simulação



b) experimentação

Figura 3.I.7: a) posição relativa da superfície do leito com tempo, b) aumento na altura do leito com o tempo

O modelo proposto figura 3.I.7.(a) é capaz de descrever, satisfatoriamente, o comportamento de um eletrodo de leito fluidizado em expansão, tal como são observados em laboratório figura 3.I.7.(b), além disso nos assegura uma aplicação direta a sistemas mais complexos, tais como os operando com sistema reacional misto (controle por transferência de massa e reação intrínseca).

Visando qualificar e quantificar melhores sistemas de ELTs, estudou-se Reatores tridimensionais de diversas concepções: leito fixo, leito de jorro, leito vortex e leito fluidizado (convencional e pulsante)

A comprovação experimental desta formulação nos obrigou a desenvolver inúmeras técnicas para determinação experimental dos *sobrepotenciais* no interior do reator, no capítulo 4 apresenta-se uma técnica aplicada ao leito vortex¹⁹.

CAPÍTULO

3.

Parte II. sistemas adsortivos

3.II.1. Considerações iniciais

¹⁹ C.A. Rodrigues, M.J.J.S. Ponte e J.C. Gubulin (1990), “obtenção de um sistema para a realização de medidas de potenciais em eletrodos tridimensionais”, XXVI ENEMP.

Pela simplicidade de seus equipamentos, facilidade de construção operação e controle, os processos adsorptivos tem sido atraentes para aplicações em três grandes grupos de processos de separação:

- 1- Purificação;
- 2- Recuperação de solutos;
- 3- Separação de misturas.

Neste sentido trataremos de alguns destes processos admitindo que estudos cinéticos já anteciparam quais adsorventes são recomendados e informações quantitativas estão disponibilizadas nas formas de isotermas de adsorção e parâmetros cinéticos de transporte no interior do adsorvente.

3.II.2. processos adsorptivos

3.II.2.1. adsorção em coluna recheada

Iniciaremos retomando estudo, propositalmente, não concluído no capítulo 2., para que aqui fosse tratado. Refere-se ao sistema denominado de coluna de adsorção em leito fixo cujo modelo está representado pelas equações 2.II.64 e 2.II.65. do capítulo 2. sendo, respectivamente:

$$\frac{\partial C_{k,f}}{\partial t} + \frac{(1-\varepsilon_L)}{\varepsilon_L} \rho_p \frac{\partial q_{k,p}}{\partial t} - D_{az} \frac{\partial^2 C_{k,f}}{\partial z^2} + \frac{u_o}{\varepsilon_L} \frac{\partial C_{k,f}}{\partial z} = 0 \quad (3.II.1)$$

$$\frac{\partial q_{k,p}}{\partial t} = \text{"lei cinética"} \quad (3.II.2)$$

Antes de um tratamento mais rigoroso é interessante questionar. Qual seria o modelo mais simples?

Evidentemente é aquele que mais facilita a solução, e pode ser configurado por:

1- *operação isotérmica e isobárica* (a temperatura é constante e o fluido se desloca com queda de pressão desprezível);

2- *equilíbrio local instantâneo em cada ponto do leito tal que, $q_{k,p} = q_k^*$* (nenhuma resistência ao transporte é oferecida pela partícula);

3- *escoamento pistonado do fluido "plug flow"* (não há qualquer tipo de dispersão no fronte do escoamento nem variação de sua velocidade); nestas condições a Eq. 3.II.1. torna-se,

$$\frac{\partial C_{k,f}}{\partial t} + \frac{(1-\varepsilon_L)}{\varepsilon_L} \rho_p \frac{\partial q_k^*}{\partial t} + \frac{u_o}{\varepsilon_L} \frac{\partial C_{k,f}}{\partial z} = 0 \quad (3.II.3)$$

e ainda,

$$q_k^* = f(C_{k,f}) \quad \text{isoterma}$$

de onde:

$$\frac{\partial q_k^*}{\partial t} = \frac{df}{dC_{k,f}} \frac{\partial C_{k,f}}{\partial t} = f'(C_{k,f}) \frac{\partial C_{k,f}}{\partial t} \quad \text{e então,}$$

$$\frac{\partial C_{k,f}}{\partial t} + \frac{(1-\varepsilon_L)}{\varepsilon_L} \rho_p f'(C_{k,f}) \frac{\partial C_{k,f}}{\partial t} + \frac{u_o}{\varepsilon_L} \frac{\partial C_{k,f}}{\partial z} = 0 \quad \text{de onde,}$$

$$\left\{ \frac{\varepsilon_L}{u_o} \left(1 + \frac{(1-\varepsilon_L)}{\varepsilon_L} \rho_p f'(C_{k,f}) \right) \right\} \frac{\partial C_{k,f}}{\partial t} + \frac{\partial C_{k,f}}{\partial z} = 0$$

$$\lambda(C_{k,f}) \frac{\partial C_{k,f}}{\partial t} + \frac{\partial C_{k,f}}{\partial z} = 0 \tag{3.II.4}$$

com,

$$\lambda(C_{k,f}) = \left\{ \frac{u_o}{\varepsilon_L} \left(1 + \frac{(1-\varepsilon_L)}{\varepsilon_L} \rho_p f'(C_{k,f}) \right) \right\} \tag{3.II.5}$$

definindo,

$$\beta \equiv \left[1 + \rho_p \frac{(1-\varepsilon_L)}{\varepsilon_L} f'(C_{k,f}) \right]$$

resulta:

$$\frac{u_o}{\varepsilon_L} = V_z = \frac{\lambda(C_{k,f})}{\beta} \tag{3.II.6}$$

impondo uma última simplificação que é adotar uma isoterma linear, então,

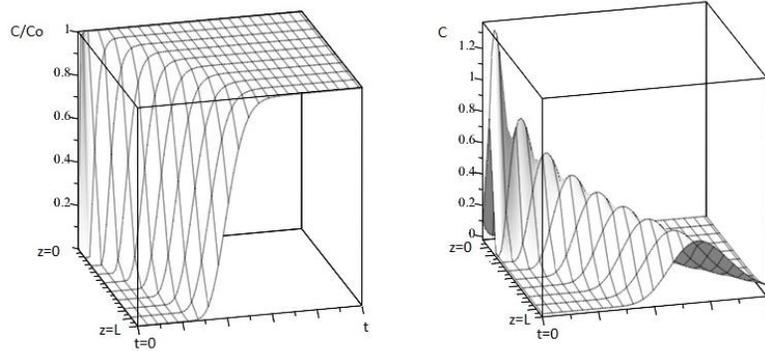
$q_k^* = m.C_{k,f}$ e $\lambda(C_{k,f}) = cte = \lambda_f$ e a equação 3.II.4. se reduz a uma equação em derivadas parciais de primeira ordem e encontra a sua solução geral, dada por:

$$C_{k,f}(z,t) = g(z + \lambda_f t) \quad \text{onde } g \text{ é uma função arbitrária diferenciável.}$$

e,

$$\left. \frac{dz}{dt} \right|_{C_{k,f}} = \lambda_f \quad \text{a equação característica.}$$

introduzindo valores típicos na Eq. 3.II. 5 para obtenção de λ_f , o modelo pode ser resolvido. A figura 3.II.1 apresenta a solução



a) perturbação em degrau

b) perturbação em pulso

Figura 3.II.1 - resultado gráfico da distribuição de concentrações do fluido no interior da coluna de adsorção

Quando resolvido analítica ou, numericamente, o modelo permite a obtenção da curva de ruptura.

Embora tenha probabilidade reduzida de se prestar a uso técnico face ao severo recurso de simplificação, proporciona notável recurso didático.

- 1- Mostra que a adsorção em coluna recheada é um *fenômeno ondulatório* com uma onda que viaja a uma velocidade, $\lambda(C_{k,f})$, ao longo do leito;
- 2- Cada concentração, $C_{k,f}$, viaja ao longo da coluna com sua velocidade própria;
- 3- A velocidade de propagação de uma dada concentração, λ_{C_k} é inversamente proporcional à inclinação da isoterma, $f'(C_{k,f})$, Eq.3.II.6.

4- Permite avaliar a influencia de vários parâmetros operacionais como a forma e concentração do fluido na entrada da coluna, vazão e, principalmente, o tipo da isoterma incluindo análises de *frontes dispersivos*.

Trataremos agora de análise mais complexa. Para tanto para a Eq. 3.II.1. aplicada a uma coluna de comprimento L, definiremos variáveis adimensionais dadas por:

$$\widehat{C}_k \equiv \frac{C_{k,f}}{C_{k,f}^0} \quad \text{e} \quad \widehat{q}_k \equiv \frac{q_{k,p}}{q_{k,p}^0} \quad \text{para as concentrações}$$

$$\xi \equiv \frac{z}{L} \quad \tau \equiv \frac{tu_0}{\varepsilon_L L} \quad \text{para as coordenadas}$$

$$q_{k,p}^0 = f(C_{k,f}^0) \quad \text{para lei de equilíbrio (isoterma)}$$

resultando,

$$\frac{\partial \widehat{C}_k}{\partial \tau} + \rho_p \left(\frac{1 - \varepsilon_L}{\varepsilon_L} \frac{q_{k,p}^0}{C_{k,f}^0} \right) \frac{\partial q_{k,p}}{\partial t} - \left(\frac{\varepsilon_L D_{az}}{u_0 L} \right) \frac{\partial^2 \widehat{C}_k}{\partial \xi^2} + \frac{\partial \widehat{C}_k}{\partial \xi} = 0 \quad (3.II.7)$$

e ainda, numa forma mais compacta,

$$\frac{\partial \widehat{C}_k}{\partial \tau} + \zeta_L \frac{\partial q_{k,p}}{\partial t} - \frac{1}{P_{eL}} \frac{\partial^2 \widehat{C}_k}{\partial \xi^2} + \frac{\partial \widehat{C}_k}{\partial \xi} = 0 \quad (3.II.8)$$

com,

$$\zeta_L = \left(\frac{1 - \varepsilon_L}{\varepsilon_L} \frac{\rho_p q_{k,p}^0}{C_{k,f}^0} \right) \text{ fator de capacidade } \frac{\text{massa adsorvida}}{\text{massa no fluido}}$$

$$P_{eL} = \frac{u_0 L}{\varepsilon_L D_{az}} \quad \text{número de Peclet}$$

Esta simples ação permite uma enorme generalização reduzindo o problema a estudos de praticamente dois parâmetros operacionais: o fator de capacidade, ζ_L e o número de Peclet, P_{eL} , impondo de imediato os seguintes limites:

$$P_{eL} \rightarrow \infty \rightarrow \text{escoamento do fluido sem dispersão "plug flow"}$$

$$\zeta_L \rightarrow 0 \rightarrow \text{processo não adsorativo (partículas inertes)}$$

O modelo descrito pela Eq. 3.II.8 é o que temos denominado de modelo *macro*, assim o processo em coluna só se completará pela seleção do modelo *micro* de escolha arbitrária dentre os disponíveis na literatura e os novos eventualmente propostos: segue-se, portanto, um conjunto muito grande de possibilidades de descrição e previsão da adsorção em leito fixo ou em coluna. Para uma visão geral recomendamos a leitura do material (review) desenvolvido por Xu²⁰ e colaboradores.

Para a obtenção da curva de ruptura (breakthrough curve) será necessário resolver a Eq. 3.II.7, com uma equação cinética para a taxa de adsorção consistente com o equilíbrio (isoterma de adsorção) e respectivas condições iniciais e de contorno.

Visando descrever apropriadamente o processo com redução significativa de esforço

²⁰ Xu et al. / J Zhejiang Univ-Sci A (Appl Phys & Eng) 2013 14(3):155-176

computacional, Biscaia jr. e Andrade jr.²¹ desenvolveram uma resolução numérica da separação multicomponente em coluna de leito fixo através de um microcomputador. As figuras 3.II.2a e 3.II.2b são representativas dos resultados por eles obtidos, que permitem uma análise da eficiência de separação bem como da capacidade dinâmica do adsorvente.

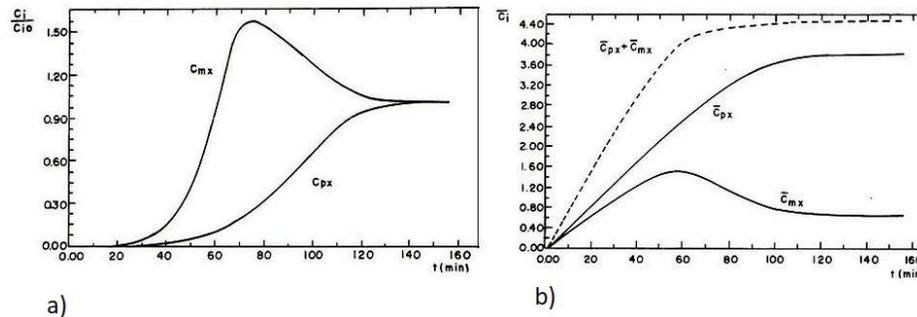


Figura 3.II.2 - a) Perfis transientes de concentrações de metaxileno e paraxileno na saída da coluna, b) Perfis transientes de concentrações média de metaxileno, paraxileno e média total.

Segundo os autores a técnica foi providencialmente arquitetada com o objetivo de evidenciar de forma consistente uma explicação para ocorrência do pico de concentração do metaxileno na saída da coluna, em um determinado instante, durante a simulação dinâmica do transiente do processo como demonstra a figura 3.II.2a. Para tal foram computados os transientes das concentrações médias, dos dois componentes, em toda a coluna, na fase adsorvida, figura 3.II.2b. Os autores concluem com esta análise que no início do processo enquanto paraxileno vai se acumulando na região inicial o metaxileno que aí não foi captado vai ser adsorvido na região terminal da coluna até que finalmente seja expulso pela onda móvel (zona de transferência de massa) de adsorção que percorre o leito.

Este é um dos poucos trabalhos tratando de modelagem em sistemas multicomponentes.

Para que a formulação se complete é necessário considerar o movimento do fluido no interior da coluna de comprimento, L .

considerando fluido incompressível em escoamento unidirecional a baixa vazão na coluna é possível usar a Eq. 3.33c. que integrada resulta:

$$\Delta \phi = \left(\frac{\mu_f}{K} u \right) L \quad (3.II.9)$$

e a perda de carga, exclusivamente na coluna, dada por:

²¹ E.C. Biscaia jr. e J. S. Andrade jr. (1986), "Modelagem matemática de colunas de adsorção em leito fixo", Anais do XIV ENEMP,99-113.

$$H_{col} = \frac{\Delta \varphi}{\rho_f g} = \left(\frac{\mu_f}{K} u \right) \left(\frac{L}{\rho_f g} \right) \quad (3.II.10)$$

onde, φ , é a pressão piezométrica.

As colunas recheadas por sua simplicidade de construção operação e controle, além do baixo custo são as de escolha mais abundante. No entanto em casos específicos outros sistemas adsorptivos podem ser mais atraentes. Neste sentido trataremos deles na sequencia.

3.II.2.2. adsorção em lote (batch adsorption)

Trata-se basicamente de um vaso agitado contendo um volume, V_f^0 , de fluido a uma concentração $C_{k,f}^0$, em agitação no qual coloca-se, subitamente, uma massa, M_p , de adsorvente ativado, $q_{k,p}^0 = 0$, mantendo perfeitamente agitado o sistema. Duas questões de interesse se colocam.

- 1- Dado a massa do adsorvente qual a concentração final do fluido;
- 2- Para uma desejada concentração final do fluido (grau de purificação) qual a massa do adsorvente.

as duas respostas são possíveis sendo a segunda questão a de maior interesse.

Em um certo sentido este sistema já foi tratado no capítulo 2. cujo modelo está representado pela equação 2.II.28. sendo:

$$q_{k,p} = \frac{V_f^0}{M_p} [C_{k,f}^0 - C_{k,f}] \quad (3.II.11)$$

também denominada de linha de operação (operating line)

Na saturação do adsorvente (equilíbrio)

$$q_{k,p}^* = \frac{V_f^0}{M_p} [C_{k,f}^0 - C_{k,f}^*] \quad (3.II.12)$$

equação que deve ser satisfeita pela isoterma do sistema solido fluido,

$$q_{k,p}^* = f(C_{k,f}^*) \quad (3.II.13)$$

A resposta das questões acima pontuadas, resulta da resolução simultânea das equações 3.II.12 e 3.II.13, que representam funções traçáveis no plano qC e a intersecção

delas é a solução gráfica do processo.

Pictoricamente o processo pode ser visto na figura 3.II.3. sistema: resina-água-cobre já referenciado no capítulo 2.

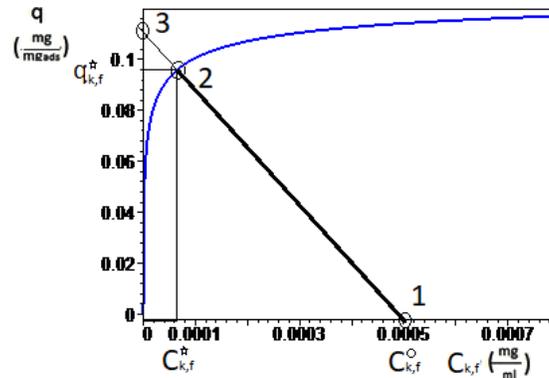


Figura 3.II.3 - diagrama qC para análise do comportamento da adsorção em lote.

Na figura 3.II.3 os pontos 1,2 e 3 estão todos sobre a reta estabelecida pelo balanço de massa dado pela Eq. 3.II.11. O ponto 1 é fixo e representa o estado inicial do fluido, $C_{k,f}^0$ os pontos 1 e 2 são móveis pois dependem da relação inicial entre o volume da solução, V_f^0 e a massa de adsorvente, M_p .

O ponto 3 é dado por:

$$q_{k,p} = \frac{V_f^0 C_{k,f}^0}{M_p} \text{ em } C_{k,f} = 0$$

a inclinação (coeficiente angular) da reta de operação é, obviamente,

$$b = -\frac{V_f^0}{M_p}$$

assim na medida em que o ponto 3 move-se na ordenada o ponto 2 move-se sobre a isoterma. o ponto 2 em qualquer situação é o final de processo ou seja o estado de equilíbrio, com coordenadas, $C_{k,f}^*$ e $q_{k,p}^*$ que representam as condições finais do sistema. Para o caso do sistema mostrado na figura a resolução numérica resulta em $C_{k,f}^* = 0,00007 \text{ mg/ml}$, desejando-se a purificação do fluido ou seja $C_{k,f}^* \rightarrow 0$ será necessário, se plausível, aumentar a massa de adsorvente. O limitante no processo é a relação volume do fluido volume de adsorvente, ou seja, a *porosidade* que deverá ser maior ou igual a de mínima fluidização para que o sistema seja perfeitamente agitado, isto nos leva quase que automaticamente ao novo tema que é a *adsorção em leito fluidizado*. Antes porem é interessante colocar a questão: quanto tempo é despendido para que a operação se complete?

Esta resposta exige conhecimento do comportamento cinético do sistema adsorvivo que neste caso é conhecido pois já tratamos do assunto no capítulo 2. Para tanto vamos buscar os resultados do modelo da difusão no poro figura 2.II.5 do capítulo 2, cujo resultado foi:

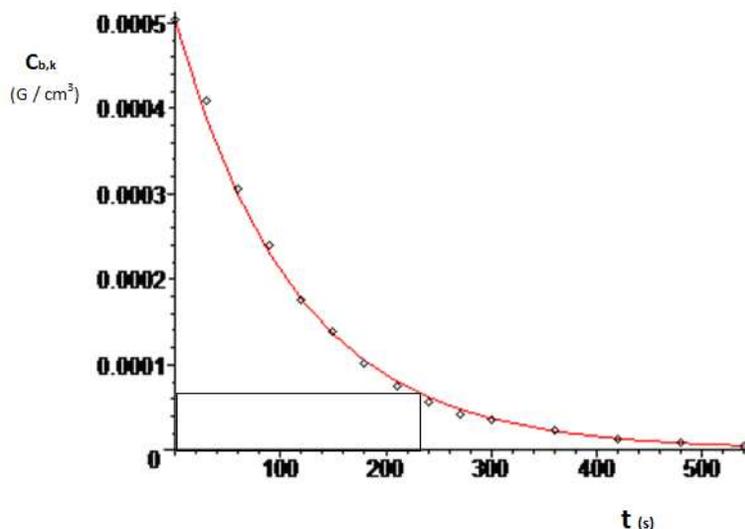


Figura 2.II.5 - concentração no banho em função do tempo. Dados experimentais e modelo da difusão no poro ajustado.

Para a obtenção do resultado integra-se a equação até o tempo em que a concentração alcance o valor de equilíbrio, no caso $C_{k,f}^* = 0,00007$ sendo tempo de exatos 230 s, ou obtido diretamente do gráfico. É interessante uma observação termodinâmica com relação ao tema; No diagrama qc mostrado na figura 3.II.3 os pontos no seguimento de reta entre os pontos 1 e 2 são os estados assumidos pelo sistema no processo que conduz a concentração inicial ao seu valor final, na temperatura de operação.

Quando se trabalha com concentrações moderadas ou altas é quase sempre necessário o uso de vários estágios de separação como ilustra a figura 3.II.4. na qual para se obter uma concentração final, $C_{k,f}^f$ a partir de uma solução inicial, $C_{k,f}^0$ um número n de estágios de separação serão estabelecidos como mostra a figura. Como se trata de separação por lote apenas dois equipamentos semelhantes operando de forma cíclica são suficientes embora múltiplas operações em um único equipamento seja igualmente plausível.

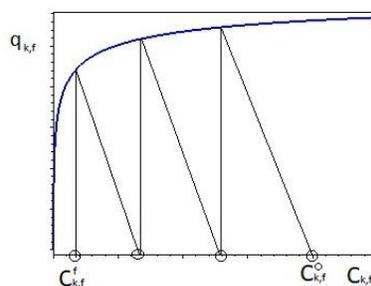


Figura 3.II.4 - diagrama qC para análise da separação por estágios na adsorção em lote

3.II.2.3. adsorção em leito fluidizado (fluidized bed adsorption)

A fluidização é um sistema, usualmente bifásico, sólido fluido com características próprias denominadas de *fluidização homogênea* no caso de sistema sólido-líquido e *fluidização particulada* no caso sólido-gasoso. sistemas trifásicos sólido-líquido-gasoso são menos abundantes. Quanto ao tipo de operação poderão ser abertos ou recirculantes.

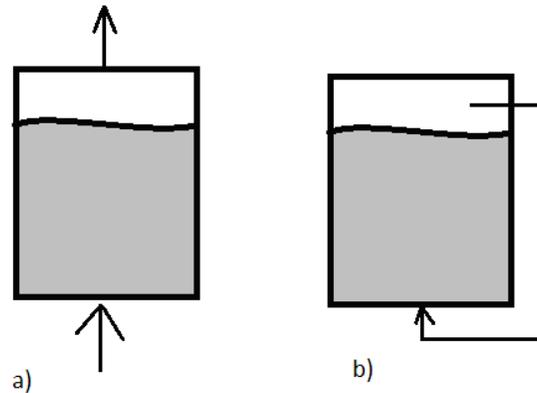


Figura 3.II.5 - sistemas em leito fluidizado a) abertos b) recirculantes

Praticamente, os únicos parâmetros de operação que apresentam algum efeito no comportamento de um sistema de leito fluidizado, são a altura do leito, o tamanho da partícula, a velocidade do fluido e a temperatura de operação.

A altura do leito é determinante para seleção de modelos operacionais simplificados. Para leitos cilíndricos nos quais a altura é menor do que o diâmetro é razoável admitir um comportamento perfeitamente agitado do tipo (CSTR) e para leitos longos nos quais a altura é maior que 10 vezes o diâmetro é razoável admitir um comportamento pistonado do tipo (PFR).

A massa total do componente, k no interior do leito é:

$$m_{k,L} = V_f C_{k,f} + V_s C_{k,s}$$

Para o sistema aberto:

$$\text{fluxo mássico na entrada: } C_{k,f}^e V_f^e A^e = Q C_{k,f}^e$$

$$\text{fluxo mássico na saída: } C_{k,f}^s V_f^s A^s = Q C_{k,f}^s$$

3.II.2.3.1. adsorção em leito fluidizado tipo CSTR

Considerando sistema do tipo CSTR sem reação vazão constante e igualdade de áreas na entrada e saída do leito temos para balanço de massa:

$$QC_{k,f}^e = QC_{k,f} + V_f \frac{\partial C_{k,f}}{\partial t} + V_s \frac{\partial C_{k,s}}{\partial t} \quad (3.II.14)$$

e por unidade de volume do leito:

$$\frac{Q}{V}(C_{k,f}^e - C_{k,f}) = \varepsilon_L \frac{\partial C_{k,f}}{\partial t} + (1 - \varepsilon_L) \frac{\partial C_{k,s}}{\partial t} \quad (3.II.15)$$

e na notação usual;

$$(C_{k,f}^e - C_{k,f}) = \tau(\varepsilon_L \frac{\partial C_{k,f}}{\partial t} + (1 - \varepsilon_L) \rho_p \frac{\partial q_{k,p}}{\partial t}) \quad (3.II.16)$$

com

$$\tau = \frac{V}{Q}$$

completando com uma "lei cinética", relações de equilíbrio e condições iniciais é possível a determinação da evolução temporal do sistema.

3.II.2.3.2. adsorção em leito fluidizado tipo PFR

O balanço de massa do componente, k, no leito fluidizado, LF é:

$$\frac{\partial}{\partial t} [\varepsilon_L C_{k,1} + (1 - \varepsilon_L) C_{k,2}] + \text{div} [\varepsilon_L C_{k,1} \vec{v}_{k,1} + (1 - \varepsilon_L) C_{k,2} \vec{v}_{k,2}] = \varepsilon_L R_{k,1} + (1 - \varepsilon_L) R_{k,2}$$

supondo não existência de reações químicas resulta:

$$\frac{\partial}{\partial t} [\varepsilon_L C_{k,1} + (1 - \varepsilon_L) C_{k,2}] + \text{div} [\varepsilon_L C_{k,1} \vec{V}_{k,1} + (1 - \varepsilon_L) C_{k,2} \vec{V}_{k,2}] = 0 \quad (3.II.17)$$

Uma das características da fluidização é o movimento aleatório das partículas podendo sempre ser considerado que as propriedades da partícula não dependem de sua posição no leito e que sua distribuição é uniforme assim,

$$\frac{\partial}{\partial t} [\varepsilon_L C_{k,1} + (1 - \varepsilon_L) C_{k,2}] + \text{div} [\varepsilon_L C_{k,1} \vec{V}_{k,1}] = 0 \quad (3.II.17b)$$

para o fluido é suposto um movimento pistonado com velocidade superficial, constante e igual a $u_0 \equiv \frac{Q}{A} = \varepsilon_L \vec{V}_{k,1}$ onde Q é a vazão volumétrica do fluido e A a área da secção reta do leito e assim,

$$\frac{\partial}{\partial t} [\varepsilon_L C_{k,1} + (1 - \varepsilon_L) C_{k,2}] + u_0 \frac{\partial C_{k,1}}{\partial z} = 0 \quad (3.II.17c)$$

da uniformidade da porosidade resulta para o leito fluidizado:

$$\frac{\partial C_{k,1}}{\partial t} + \frac{(1 - \varepsilon_L)}{\varepsilon_L} \rho_p \frac{\partial q_{k,p}}{\partial t} + \frac{u_0}{\varepsilon_L} \frac{\partial C_{k,1}}{\partial z} = 0 \quad (3.II.17d)$$

ou

$$\frac{\partial C_{k,1}}{\partial t} + \frac{u_0}{\varepsilon_L} \frac{\partial C_{k,1}}{\partial z} = - \frac{(1 - \varepsilon_L)}{\varepsilon_L} \rho_p \frac{\partial q_{k,p}}{\partial t} \quad (3.II.17e)$$

Para o leito fluidizado, LF, temos a Eq. 3.II.17e que complementada com uma "lei cinética", relações de equilíbrio, condições iniciais e de contorno permite a determinação da evolução tempo espacial do sistema e a curva de ruptura. Sendo, como já mostrado, que a curva de ruptura é o resultado mais significativo para tratamento dos dados experimentais e entendimento do processo adsorptivo. Na figura 3.II.6 mostra-se parte dos resultados obtidos por Homem²² relativos a estudos em leito fluidizado aberto. Na adimensionalização do tempo foi utilizado o tempo de saturação t_s .

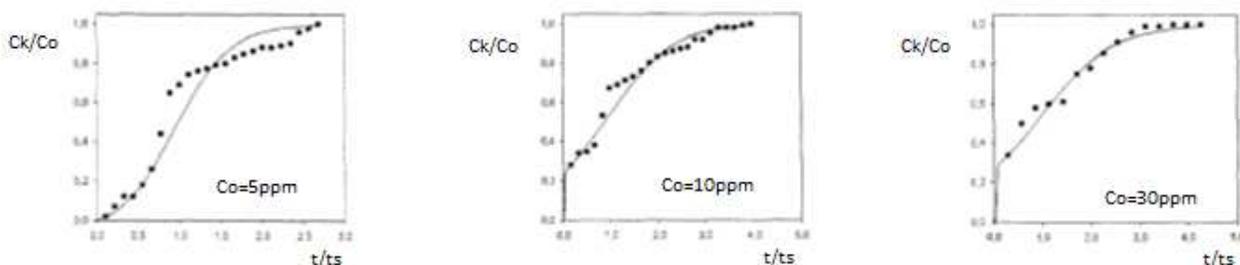


Figura 3.II.6 - Comparação de valores experimentais com o modelo de Renken et al (1998), para adsorção de chumbo em zeólita Baylith 986 (Bayer).

Sistemas abertos em adsorção em leito fluidizado são pouco encontrados na literatura. Mostram-se particularmente interessante em *fluidização particulada* pela rapidez cinética encontrando interesse na ativação ou regeneração do adsorvente por meio de corrente gasosa em temperatura elevada. Operação desaconselhada a céu aberto se a substancia adsorvida for nociva ao meio ambiente.

3.II.2.3.3. adsorção em leito móvel associado a um tanque agitado.

²² E. M. Homem (2001) "Remoção de Chumbo, Níquel e Zinco em Zeólita utilizando um Sistema de Leito Fluidizado", (Dissertação) UNICAMP, 112.

Leito móvel é uma denominação usual para diferenciação do leito fixo, trata-se, portanto de sistemas particulados nos quais a partícula tem ampla mobilidade. A associação *leito móvel tanque agitado*, (LMTA), figura 3.II.7, é um sistema simples, de baixo custo, fácil operação e manutenção e muito eficiente no tratamento de águas residuais por adsorção.

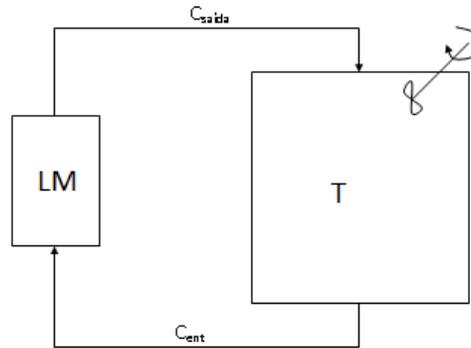


Figura 3.II.7 - sistema combinando leito móvel, LM e tanque agitado (reservatório), T

A modelagem é muito facilitada considerando-se um sistema composto fechado. Sendo um dos sistemas individuais a fase sólida e o outro a fase fluida, tal que o sistema composto seja equivalente ao sistema em lote descrito na seção 3.II.2.2. e cuja equação representativa é dada por:

$$\frac{d}{dt}(m_{k,p}) = -V_f \left(\frac{d}{dt}(C_{k,f}) \right) \quad (3.II.18)$$

ou ainda,

$$M_p \frac{d}{dt}(q_{k,p}) = -V_f \left(\frac{d}{dt}(C_{k,f}) \right) \quad (3.II.19)$$

onde, V_f , é o volume do fluido no tanque agitado e, M_p , a massa do sólido particulado.

Este arranjo, LMTA, foi muito utilizado em nosso laboratório para explorar escalas maiores do que as de bancada, tanto para leito fluidizado, figura 3.II.8a, como leito vórtex figura 3.II.8b.

uma das características mecânicas destes aparatos era a basculação para retirada das partículas.

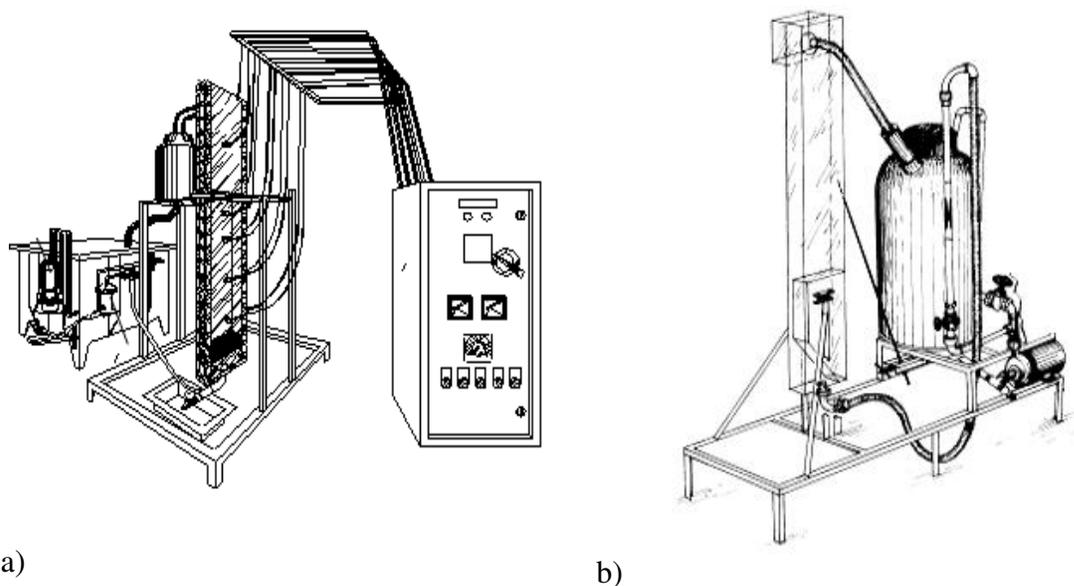


Figura 3.II.8 - Associação leito móvel tanque agitado para estudos a) eletroquímicos, b) fluidodinâmicos.

3.3. Considerações finais

Para conclusão deste capítulo pretendemos acoplar as partes visando aplicação relevante.

Para introdução ao assunto e motivação ao estudo consideraremos um problema ambiental relativo a Indústrias Galvânicas.

As Indústrias Galvânicas são as principais geradoras de metais tóxicos (heavy metal) Cobre, Níquel e Cromo entre outros. O processo de tratamento de efluente utilizado na grande maioria destas indústrias é através do processo físico-químico, que consiste na redução e precipitação química do metal seguida de filtragem em filtro-prensa, o que não é eficiente para remover concentrações residuais de metais. Um problema importante desse processo, que deve ser levado em consideração, é a produção de quantidades relativamente grandes de lodos contaminados com metais que, posteriormente, necessitam ser encaminhados para aterros industriais para disposição final. Neste contexto, a proposta aqui é apresentar a tecnologia eletroquímica e ou de troca iônica como forma alternativa ao tratamento físico-químico convencional. O problema se contextualiza da seguinte forma:

O banho de Cobre

Esse banho é uma das mais antigas aplicações da história da galvanoplastia. Quando preparado à base de sulfato, ele é usado para fins decorativos e técnicos. Esse banho é, em grande escala, aplicado como camada anterior à niquelação. Pelo seu grande poder de nivelamento, permite um polimento de ferro menos exigente e, em muitos casos, a

niquelação direta sobre a camada de cobre brilhante, sem a lustração intermediária dessa camada, resultando em uma grande economia de mão-de-obra.

Nos processos galvânicos, além dos banhos propriamente ditos, destacam-se as “cascatas” por onde recircula água de lavagem ou enxague. O esquema de uma lavagem é simples e constituído de grandes tanques que são alimentados com água de boa qualidade, e onde existe uma substituição constante dessa água. Normalmente, as águas de lavagem são alimentadas de forma contínua e com vazão regulada em relação ao número de substratos que estão sendo lavados, impedindo-se, assim, que a concentração de um dado metal na água de lavagem seja elevada. Por exemplo, quando um substrato passa pelo banho de cobre, deve passar pela água de lavagem de cobre antes de ir para o banho de níquel, que deverá passar pela água de lavagem do níquel para, finalmente, ir para o banho de cromo se este for o objetivo final do tratamento à peça em questão.

A função dessas águas de lavagem é retirar o excesso de metais constituintes de um banho que ficam na superfície do substrato na forma líquida. Caso esses excessos não sejam retirados, haverá uma contaminação dos banhos posteriores por arraste dos metais, afetando-se seriamente a qualidade do processo. A água destinada para a lavagem dos substratos é continuamente substituída por água de boa qualidade (padrão de abastecimento público), sendo a alimentação feita no 1º estágio e o descarte no último estágio. A água de lavagem funciona por diferença de cotas, sendo o 1º estágio o mais alto; a água transborda para o 2º estágio e assim por diante, impedindo que haja mistura das águas contidas nos diferentes estágios. Conforme citado, a água de lavagem contida no último estágio possui uma quantidade apreciável de metal e não pode ser descartada diretamente. Essa água é normalmente direcionada para um tanque de armazenamento para posterior tratamento químico. Se somados, esses grandes volumes de água constituem em mais da metade de todo efluente a ser tratado para descarte.

Como problema a ser estudado será considerado o caso de uma galvânica em São Paulo, onde a água de lavagem, direcionada para o tanque de armazenamento e tratamento, está a um teor médio de 300 mg/L de cobre a uma vazão média contínua de 100 l/h. Cujos tratamento requererá que a mesma não tenha mais do que 2 ppm no reuso e descarte.

Consideraremos que uma infraestrutura mínima já exista e que será aproveitada, no caso, o tanque de tratamento químico com capacidade mínima de 20 m³, onde o efluente chega por gravidade e aguarda procedimento técnico para tratamento.



Figura 1 - reservatório para recepção e tratamento químico do efluente

Pretendemos para efeito de estudo de demonstração de viabilidade técnica de tratamento desta corrente poluente, por tecnologias alternativas, os seguintes procedimentos:

- 1- Técnica puramente eletroquímica;
- 2- Técnica puramente adsortiva;
- 3- Técnica eletroquímica associada à técnica adsortiva.

3.3.1. Técnica eletroquímica

No sentido de aproveitar, praticamente, todos os resultados dos estudos de bancada, adotaremos como equipamento o leito fluidizado no arranjo LMTA (Leito móvel associado a um tanque agitado) ou seja, apenas alongando o aparato da figura 2.I.8. da parte I do capítulo 2. Neste sistema, para concentrações menores do que 500 mg/L, como foi observado, a cinética é controlada por transferência de massa, e assim o projeto estará baseado na equação 2.I.50. da parte I do capítulo 2 dada por:

$$C = C_0 \exp\left\{-\frac{1}{\tau} \left[1 - \exp\left(-\frac{\varepsilon a_p k_L}{V_z} L\right) \right] t\right\} \quad (3.46)$$

$$\tau = \frac{V}{Q}$$

O parâmetro a ser determinado é a altura do Leito, L requerida para abaixar a concentração a 2 mg/L em 3 h de operação, admitindo-se conhecidos todos os demais parâmetros que passamos a discriminar:

recheio:

As partículas constituintes do leito fluidizado são cilindros equiláteros de cobre com:

$$d_p = 0,1 \text{ cm (diâmetro de partícula)}$$

$$\phi = 0,874 \text{ (esfericidade)}$$

$$\rho_p = 8,96 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \text{ (densidade)}$$

$$a_p = \frac{6}{d_p} = \frac{60}{\text{cm}} \text{ (área específica)}$$

fluido:

O fluido é o efluente industrial considerado uma solução eletrolítica de cobre

$$C_0 = 300 \frac{mg}{L} \text{ (concentração)}$$

$$\rho_f = 1 \frac{g}{cm^3} \text{ (densidade)}$$

$$Q = 100 \frac{L}{h} \text{ (Vazão volumétrica)}$$

Leito:

O leito é uma coluna de base retangular, formada por paredes planas alojando placas metálicas alimentadoras e receptoras de corrente separadas por uma distância de 2 cm e com largura 10 cm e altura de 200 cm, como mostrado na figura 2. Cabe aqui, portanto, determinar a altura mínima L , do recheio, ou seja, a massa de partículas, que atenderá ao critério de concentração máxima de descarte permitida pela legislação, $C_{cu,final} = 2 ppm$ no caso do cobre.

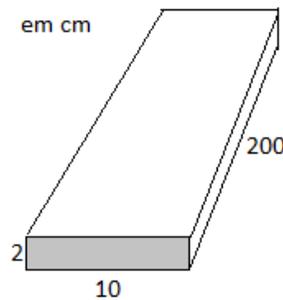


Figura 2 - geometria e tamanho propostos para a escala piloto

Para uso da Eq.3.46 é necessário ainda os dados de τ , k_L e V_z .

Os estudos em bancada para uma fluidização de boa qualidade mostraram que se deve operar com uma expansão de 35% do leito fixo ou seja uma porosidade acima daquela de mínima fluidização, sendo este regime dado por:

$$u_z = 11,335 \frac{cm}{s} \text{ (velocidade superficial)}$$

$$\varepsilon_L = 0,585 \text{ (porosidade do leito)}$$

$$V_z = \frac{u_z}{\varepsilon_L} = 19,39 \frac{cm}{s} \text{ (velocidade intersticial)}$$

O coeficiente de transferência de massa, além das condições fluidodinâmicas, depende também da intensidade de corrente aplicada. Em bancada trabalhou-se com correntes de até 10 Amperes e neste protótipo será possível utilizar até 1000 Amperes. Neste sentido o coeficiente de transferência de massa está ainda indeterminado. Pretende-se utilizar 400 Amperes. Como as condições fluidodinâmicas são as mesmas é são elas as mais relevantes suporemos utilizável o coeficiente obtido com 8 Amperes. dado por:

$$k_L = 0,007692 \frac{cm}{s}$$

$$Q = Au_z = 226.7 \frac{cm^3}{s}$$

A produção de efluente é de 100 litros por hora gerando em 3 horas um volume de 300 litros, assim tomando $V=300000cm^3$ obtém-se o último parâmetro necessário.

$$\tau = \frac{V}{Q} = 1323,33s$$

A concentração inicial do tanque é $C_0=300mg/litro$. todos estes dados na EQ.3.46 resulta para um tempo de operação de 3 horas:

$$C_{cu} = C_{cu}(L) \quad (3.47)$$

cujo gráfico está mostrado na figura 3.

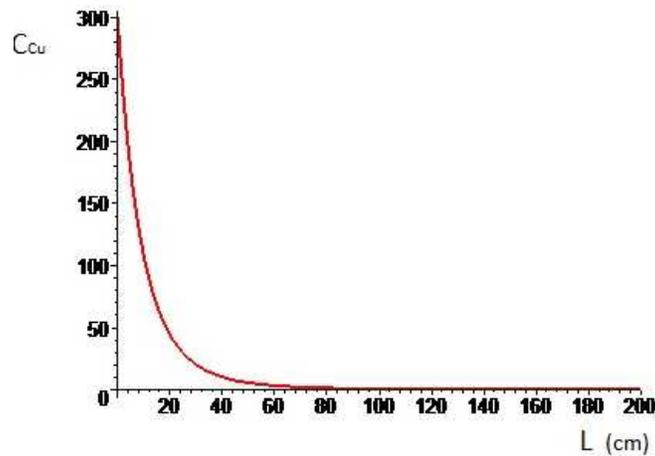


Figura 3 - concentração de cobre no tanque ao final de 3 horas de operação, para uma dada altura de partículas no interior do aparato

Verifica-se que alturas maiores do que 60 cm praticamente exaurem o cobre do tanque.

Para a solução matemática do problema é só usar o valor final de 2 ppm na Eq.3.47 e resolver para L, obtendo-se:

$$L = 70\text{cm}$$

$$V_L = AL = 20.70 = 1400\text{ cm}^3 \quad (\text{Volume do leito})$$

$$V_s = (1 - \varepsilon_L)V_L = 581\text{ cm}^3 \quad (\text{volume de sólidos})$$

$$m_s = \rho_p V_s = 10035.2\text{ g} \quad (\text{massa das partículas})$$

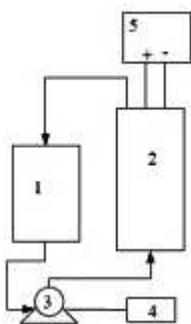
$$A_s = a_p V_s = 34860\text{ cm}^2 \quad (\text{área total da superfície do sólido})$$

Em termos práticos o resultado buscado é a *massa requerida de sólidos*, m_s , para obtenção do resultado desejado. É interessante notar que o aparato proposto tem 200cm de altura e serão utilizados apenas 70cm, restando ainda volume útil para ajustes operacionais.

Antes de apresentarmos a estratégia para atuação na solução do problema inseriremos informação relevante: Silva (1996,2000) após trabalho substancial na escala de laboratório²³ empreendeu o estudo em escala piloto²⁴. Com significativo apoio financeiro da FAPESP²⁵, pudemos juntos, desenvolver a ampliação de escala na *modalidade piloto*.

Planta piloto

A unidade experimental proposta, construída e testada para a aplicação desta técnica está esquematizada na Figura 4.



1 – reservatório de eletrólito;

2 – reator;

3 – bomba;

4 – inversor de frequência ligado a controlador lógico programável

5 – retificador de corrente elétrica.

Figura 4 – Esquema da unidade experimental piloto

O reator utilizado nos testes é construído em material acrílico e suas dimensões totais são de 2,00 m de altura, 0,16m de largura e 0,05 m de profundidade. O alimentador

²³ SILVA, A.P. (1996). Eletrodeposição de cobre em leito fluidizado. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 114 p.

²⁴ SILVA, A. P. (2000), Eletroseparação de íons cobre, em eletrodo de leito fluidizado, em escala piloto. Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos - SP, 153p.

²⁵ Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo

de corrente e o contra eletrodo constituem-se por placas de cobre e chumbo, respectivamente. O diafragma que reveste o contra eletrodo para impedir curtos-circuitos é formado de tela plástica seguida por tecido de poliamida.

O leito constitui-se de partículas de cobre na forma de cilindros com diâmetro e comprimento de 1 mm. O eletrólito foi composto pela mistura de água destilada, sulfato de cobre penta-hidratado e ácido sulfúrico. As concentrações de ácido sulfúrico utilizadas foram de 0,55 M e de 0,80 M.

O eletrólito era armazenado em um reservatório de polipropileno com capacidade para até 600 l, sendo que o volume utilizado nos testes foi de 300 l. A solução eletrolítica era recirculada entre o reator e o reservatório através de uma bomba centrífuga de 3,0 c.v. de potência, cujas partes em contato com o fluido eram em material plástico. A corrente elétrica alimentada ao sistema provinha de um retificador de corrente contínua com capacidade de até 1000 A, sendo que a aferição da corrente aplicada ao reator e a queda de voltagem apresentada pelo mesmo eram obtidas com o uso de um alicate amperímetro e de um multímetro digital, respectivamente.

Para controlar a temperatura do eletrólito utilizou-se um trocador de calor em material plástico ligado a uma torre de resfriamento, tendo como fluido de resfriamento a água. Todos os sistemas descritos anteriormente são de utilização comum no eletrodo *fluidizado* e *pulsante*, sendo que para este último foram acrescentados, à unidade experimental, um inversor de frequência e um controlador lógico programável, de modo a conseguir a variação de vazão de eletrólito que caracteriza o eletrodo como *pulsante*. Na figura 5 é mostrada, novamente, a forma final da planta piloto que foi testada como *leito fluidizado* e *leito pulsante* com proposta inovadora para funcionalidade deste último.

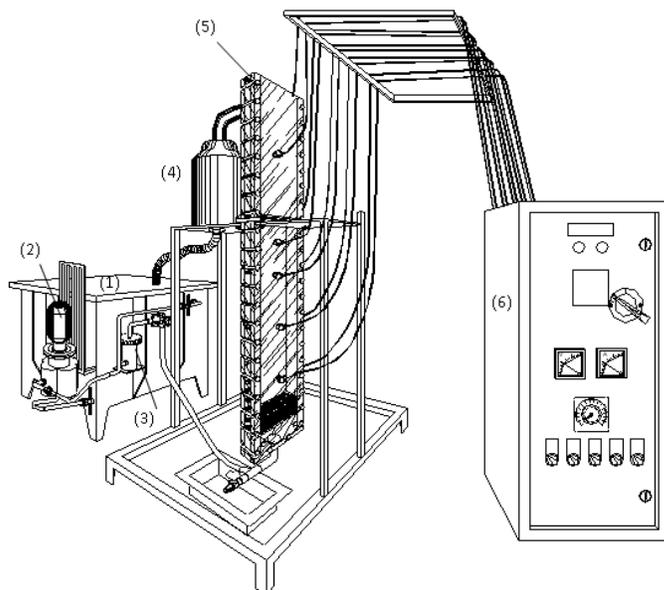


Figura 5 – Unidade experimental utilizada, com os seguintes itens: (1) reservatório principal de eletrólito; (2) bomba para circulação do eletrólito; (3) filtro; (4) reservatório intermediário de eletrólito; (5) eletrodo de leito fluidizado em escala piloto e (6) retificador de corrente elétrica.

Neste equipamento podem ser levantadas curva de $C(t)$ vs t do decaimento da concentração do poluente em função do tempo de operação. Curva esta da qual todos os outros parâmetros se originam.

Na figura 6 um resultado típico está mostrado. Fica claramente evidenciado que é possível levar de 2000 ppm a, praticamente, 1ppm a concentração do efluente em cerca de 300 minutos.

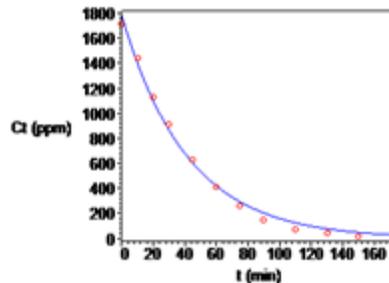


Figura - 6 Concentração de cobre no eletrólito em função do tempo tendo como parâmetros a corrente aplicada $I=400$ A, altura inicial de partículas $L_0=100$ cm se leito fixo e expansão do leito em 1,35 cm se leito fluidizado.

Os pontos são dados obtidos nos testes e a curva é um ajuste destes pontos e está bem representada pela equação:

$$C_{cu}(t) = 1780 e^{(-0,024t)} \quad (3.48)$$

A resolução da Eq.3.48 para uma concentração final de 2 ppm é $t=282.97$ min. Note-se que a concentração inicial do banho é 2000 ppm e chegamos a operar com até 3000 ppm ressaltando que este estudo é necessário pois a concentração no reservatório industrial (piscinão) pode atingir estes valores quando os *banhos exaustos* são acrescidos. Ressalta-se que se a concentração inicial é de 300 ppm então, 210 minutos serão necessários para reduzir a 2 ppm a concentração. Isto posto segue análise do problema inicial com a proposição das estratégias de aplicação no ambiente industrial.

3.3.1.1. Arranjos operacionais no ambiente industrial

a) -Tratamento contínuo

A estratégia de operação visando um tratamento contínuo esta mostrada na figura 7. e opera segundo o protocolo:

O efluente chega por gravidade ao reservatório, para acumulo, como se fosse fazer o tratamento químico usual. O processo se inicia com um *comando* acionando a bomba, B1, por um tempo ajustado, para que sejam transferidos do reservatório principal para o tanque, T, exatos 300 litros e, na sequência, desliga a bomba B1 e aciona a bomba Bs, para fluidização do leito e a fonte de corrente, ambas com ajustes da vazão e de corrente pré fixadas. Ao fim de 3 horas de operação o tratamento de um lote está terminado. O comando

desliga a bomba Bs, e a fonte de corrente e abre a válvula, Vd, para descarga, praticamente instantânea, do tanque T, para o reservatório auxiliar e, na sequência, fecha a válvula, Vd, aciona a bomba B1 e o ciclo se repete até momento em que o aumento de volume das partículas, devido á remoção do cobre, exige sua retirada e substituição. A cada ciclo a bomba B2 retira do reservatório auxiliar a água tratada e encaminha para um reservatório elevado onde poderá ser diretamente reutilizada. (instalações sanitárias ou limpeza de piso, etc...)

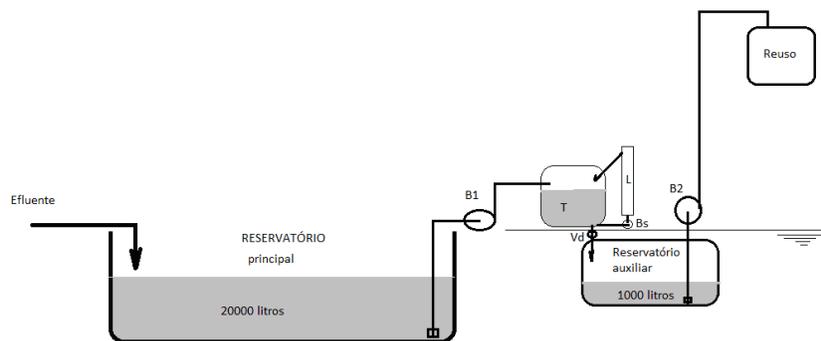


Figura 7. - arranjo com um reator eletroquímico em leito fluidizado, LF, e reservatórios adequadamente posicionados.

Nos estudos cinéticos foi verificado que em concentrações abaixo de 500 ppm a eficiência de corrente cai muito e conseqüentemente o consumo energético aumenta. No caso deste ensaio a eficiência de corrente média foi de 37,52% e o consumo energético médio de 186,78 kwh/kg.

O tratamento químico para instalações como as apresentadas são semanais. Para considerações econômicas tomaremos este tempo como base. considerando 24 horas de trabalho contínuo por dia, resultando em 168 horas de operação e 16800 litros de água de lavagem e 5,04 kg de cobre (II) a ser retirado.

Custos operacionais com a unidade piloto

Tratamento de 16800 litros de água residuária contendo cobre (II) em 168 h.

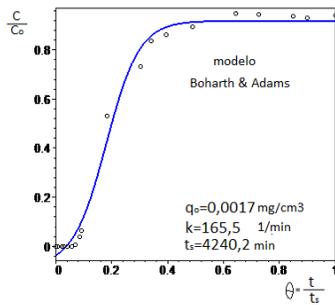
A potência da bomba de recirculação do fluido é de 3,0 CV, ou seja, 3. (735,5W) =2206,5W=2,2kW consumindo na operação uma quantidade de energia dada por 2,2 kW.(168h) =369,6 kWh.

O consumo nominal da fonte de corrente é de 6 kW e cederá ao processo 6kW. (168h) =1008kWh.

O consumo total de energia elétrica é então, 369,6+1008=1377,6kWh. Considerando que o preço da energia elétrica industrial em SP é de 0,8 R\$/kWh, o custo na operação seria de R\$ 1102,08. Por outro lado, o preço de metal eletrolítico é de 32,00 R\$/kg cobre, por exemplo, e teríamos vendendo o metal recuperado R\$ (5,04) (32,00) =171,8. O custo real da operação seria assim de R\$ 929,28.

3.3.2. Técnica adsortiva

Como anteriormente operaremos no sentido de aproveitar, praticamente, todos os resultados de estudos preliminares; sendo no caso o trabalho de Catunda Pinto²⁶. Adotaremos como equipamento o leito fixo determinando as dimensões da coluna de adsorção compatível com a necessidade industrial em questão. As principais informações experimentais necessárias são as curvas de ruptura (breakthrough curves) de uma coluna de teste, em escala laboratorial. Dentre as técnicas conhecidas nossa preferida é a abordagem cinética (kinect approach). Estas informações já foram exploradas na parte II do capítulo 2. item 3.II.4. que aqui repetimos para facilitar o leitor:



a)

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + e^{(kq_s \frac{L}{u} - kC_0 \theta)}}$$

com

$$q_s = q_{k,p}^s (1 - \varepsilon_L) \quad ; \quad u = \varepsilon_L V_z$$

$$\theta = \frac{t}{t_s}$$

b)

Figura 6. - Estudos de curvas de ruptura em escala laboratorial; a) dados experimentais de Catunda Pinto (2001) e modelo para ajuste cinético b) modelo de Boharth e Adams (1920).

Está bem estabelecido que os parâmetros cinéticos permanecem inalterados se as mesmas condições da escala laboratorial forem mantidas na escala ampliada. Dentre as muitas condições estudadas por Catunda Pinto, os dados mostrados na figura 6 foram conduzidos nas condições do ambiente industrial ora em pauta. Para esta condição selecionou-se os dados:

L=8cm; comprimento da coluna;
 u=0,7325 cm/min; velocidade superficial;
 D=1,5 cm; diâmetro da coluna;
 C₀=0,10267 mg/cm³;
 q₀=0,0017 mg/cm³;
 k=165,5 min⁻¹;
 t_s=4240,2 min.

resultando para qualquer L e C₀

$$C_b = \frac{C_0}{1 + e^{(0,3833L - 0,039C_0 t)}} \quad (3.49)$$

²⁶ CATUNDA PINTO, C. H. (2001), Remoção de metais pesados de soluções aquosas diluídas via processo adsortivo por troca iônica utilizando vermiculita, Tese de Doutorado Universidade Federal de São Carlos, São Carlos - SP,151p.

Por motivo que ficará mais tarde esclarecido adotaremos um comprimento de 100 cm para o aumento de escala. A vazão será aquela da produção de água de lavagem, 100 l/h, ou seja, $Q=1666,7 \text{ cm}^3/\text{min}$ a uma concentração de $0,3 \text{ mg}/\text{cm}^3$. Mantendo, do ensaio laboratorial, a velocidade de filtração, $u=0,7325 \text{ cm}/\text{min}$, a densidade de empacotamento do adsorvente, $\rho_s=1,17 \text{ g}/\text{cm}^3$ teremos para a área da coluna; $A=2275,3 \text{ cm}^2$, o volume $V=227531,3 \text{ cm}^3$ e a massa de adsorvente, $M_{ads}=266211,6 \text{ g}$; ficando portanto determinado completamente, o dimensionamento do sistema de adsorção. Resta, portanto, determinar o tempo de ruptura e o tempo de saturação desta coluna, recorrendo á Eq.3.49. substituindo nesta os valores da escala ampliada, $L=100 \text{ cm}$ e $C_0=0,3 \text{ mg}/\text{cm}^3$, resultando:

$$C_b = \frac{0,3}{1 + e^{(38,33 - 0,117t)}} \quad (3.50)$$

considerando um critério amplamente utilizado de que no tempo de ruptura, $C_b = 0,1C_0$, e no tempo de saturação $C_b = 0,99C_0$ resulta substituindo estes valores na Eq.3.50,

$$t_r = 3085,9 \text{ min}$$

$$t_s = 3666,0 \text{ min}$$

Na figura 7 mostra-se o comportamento cinético dinâmico da nova coluna. com destaque aos tempos de ruptura e de saturação com base no critério adotado.

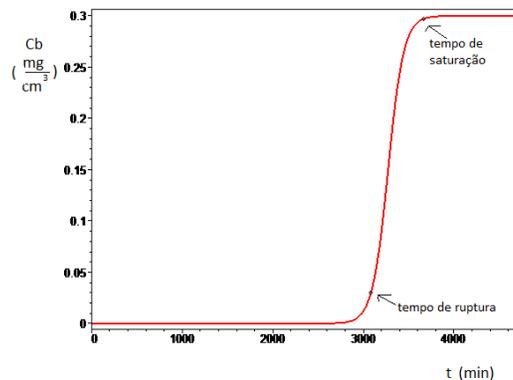


Figura 7. - Comportamento da curva de ruptura para escala ampliada

fica fácil observar pela figura 7 que a coluna fornece água, praticamente isenta de cobre por um período de 3000 minutos, que consideraremos como tempo operacional, $t_{op}=50$ horas a partir do qual a coluna deva ser descarregada, segundo o protocolo de operação a ser descrito adiante. Substituindo $t=t_{op}$ na Eq.3.49 resulta para a concentração de saída, $C_s=0,011 \text{ mg}/\text{cm}^3$, ou seja, a água começa a ficar contaminada. Só desejamos água de boa qualidade, para retorno ao processo que é grande consumidor de água.

Uma análise gráfica da figura 7 segundo a técnica concernente aos balanços mássicos globais relativos à curva de ruptura mostrados na figura II.12. do capítulo 2 parte II, apresenta os seguintes parâmetros de interesse:

$Imp=1,388\text{kg}$ (entra, input);
 $L=0,00013\text{kg}$ (sai, leakage);
 $S=1,388\text{kg}$ (acumulada, storage);
 $U=0,248\text{kg}$ (não usada, unused)

O volume tratado em 48 h é de 4800 litros a uma concentração de 300mg/l e, portanto, com 1,44 kg de cobre. Este dado comparado com o resultado previsto de acumulação de 1,388kg está muito satisfatório validando o projeto.

O equipamento que estamos sugerindo está mostrado na figura 8 e estará em dois estados a) no período de adsorção e b) no instante de retirada do adsorvente saturado; podendo ser construído com um corpo cilíndrico ou paralelepípedo como detalharemos no Capítulo 4. Trata-se de uma coluna basculante para retirada rápida e completa do adsorvente exausto. A coluna de adsorção de 1 m de altura está contida dentro de uma coluna complementar e, solidaria a esta, constituindo uma só peça, cuja função é a descarga por gravidade do permeado isento de cobre que, através da jaqueta do leito, se dirige para o reservatório auxiliar, durante cerca de dois dias, até tempo de ruptura quando então a alimentação comuta com o um segundo leito e o primeiro leito bascula como mostra a figura 8.

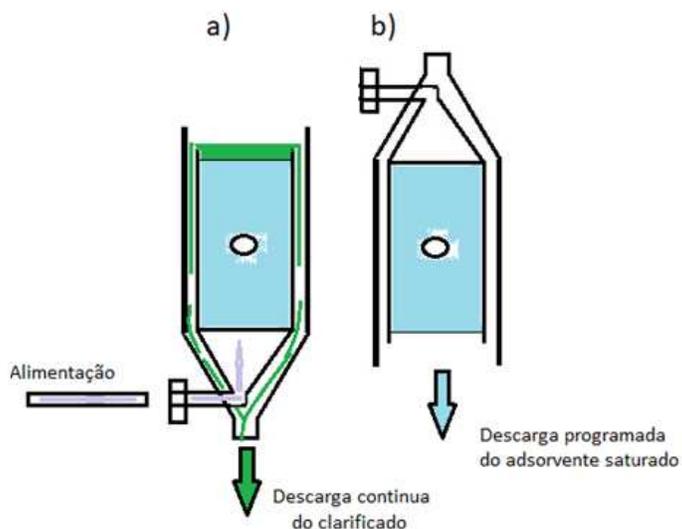


Figura 8 – sugestão de unidade de adsorção a) leito em adsorção b) leito basculado após saturação.

O sistema operará com dois leitos idênticos 1 e 2 como mostrados na figura 9 trabalhando alternadamente como mostrado na figura 10.

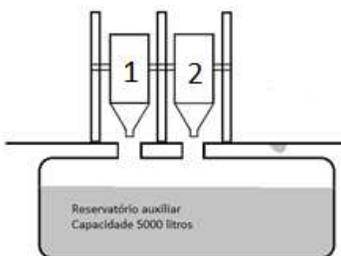


Figura 9 – sugestão de sistema de adsorção

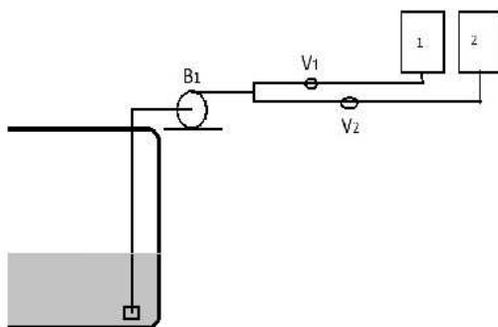


Figura 10 – arranjo do sistema de adsorção

No início do processo as duas colunas estão recheadas com vermiculita crua e o sistema de controle assume sua função; fecha as válvulas V1 e V2 e, na sequência, abre a válvula V1 e aciona a bomba B1 para alimentação da coluna 1 pelo tempo operacional, $t_{op}=48$ horas, (2 dias exatos) em que o tempo de ruptura da coluna 1 está prestes a ser atingido; fecha a válvula V1 e abre V2 para alimentação da coluna 2 por um tempo, t_{op} . De imediato um trabalhador da empresa desacopla a coluna 1 da linha de alimentação e a bascula para retirada do adsorvente que, por gravidade, cai sobre o carrinho receptor da pasta, como visto na figura 11, e o encaminha para secagem em ambiente natural, arranjada em camada fina, aguardando procedimento apropriado. Na sequência repõe adsorvente fresco na coluna 1 para utilização sequencial. Este protocolo se repete, alternada e indefinidamente. Nesta modalidade não se pretende reutilizar o adsorvente, pois se trata de um material de baixo custo e abundante. É resíduo sólido produzido em menor quantidade do que o lodo químico e mais facilmente reposicionado na natureza. Ao final de um mês de operação 72 m^3 de água (padrão uso industrial) foram recuperados retornando ao processo gerados $3993,1 \text{ kg}$ de rejeito sólido equivalentes a $3,413 \text{ m}^3$ com classificação de risco muito atenuada.

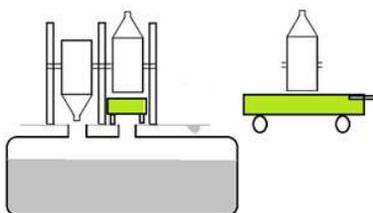


Figura 11 – retirada do adsorvente exausto

3.3.2.1. recuperação do adsorvente (regeneração)

Para se fazer um processo de adsorção mais econômico, é necessário que o adsorvente seja regenerado, ou seja, reciclado. Por meio de dados experimentais da adsorção, dessorção e recuperação do íon cobre (II), Catunda Pinto (2001), verificamos que somente 24,93% é recuperado quando se usa uma solução eluente de NaCl (0,5 eq/L). Entretanto, esse valor aumenta para 97,17%, quando se utiliza uma solução de HCl (0,5 eq/L). Isto é uma indicação que a natureza de troca iônica é bastante influenciada, quando da presença de solução ácida, nos processos de sorção, isto também indica que a o íon cobre (II) foi adsorvido por interações mais fortes com o adsorvente vermiculita. Assim sendo, a vermiculita pode ser regenerada (reciclada) para uma nova utilização por *tratamento ácido*. Caso não se deseje fazer a dessorção, este material vermiculita mais o íon adsorvido (Cu^{2+}), pode servir de substrato para as plantas que necessitam do íon cobre (II) presente no substrato para o seu desenvolvimento, como também pode ser incorporado como aglomerante na indústria civil, e também podemos sugerir que este material seja incorporado, ou enviado a um aterro sanitário de classe pertinente. Necessitando, portanto, de um estudo econômico para o destino final do adsorvente com o íon incorporado. Catunda pinto (2001) mostrou que o adsorvente pode ser regenerado na própria coluna de adsorção ou fora dela em um sistema perfeitamente agitado. Antes de apresentar nossa proposta para recuperação na própria coluna é natural dar continuidade ao processo anterior onde o adsorvente é preferencialmente descartado para simplificação operacional. Se a empresa tem interesse em optar por uma operação adicional propomos a seguinte formulação: Recuperação do adsorvente em um sistema em lote cujo equipamento é, praticamente o mesmo mostrado na figura 8 ligeiramente modificado pela introdução de um elemento de agitação como se vê na figura 12. No caso da proposta o agitador está solidário a um guincho podendo subir e descer através de um motor síncrono para posicionar-se no tanque: abaixado promoverá a agitação; erguido permitirá o basculamento do tanque para descarga do adsorvente regenerado. No fundo do tanque um segmento de tubulação aparelhado, na sua porção anterior à válvula, com elemento filtrante de permeabilidade aceitável, para que o escoamento gravitacional da solução seja realizado pela abertura da válvula de descarga, **Vd**.

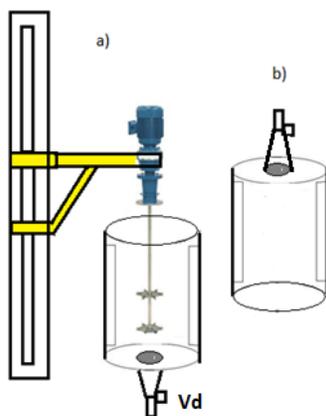


Figura 12 – sugestão de unidade de dessorção a) leito em dessorção b) leito basculado após ativação do adsorvente.

Estando fechada a válvula, **Vd**, a operação se inicia pela introdução de uma massa, m_{ads} , de adsorvente e um volume, V_{sol} , de solução dessorvente, respectivamente. O sistema de controle (**SC**) aciona o motor da agitação e inicia a contagem do tempo. Ao final do tempo de dessorção o comando desliga a agitação abre a válvula, **Vd**, e a solução extratora é descarregada para um *reservatório auxiliar* à semelhança daquele mostrado nas figuras 9 e 11. Ao final do tempo de escoamento da solução extratora o **SC** comanda o fechamento da válvula, **Vd**, ergue o sistema de agitação e entrega o comando ao operador que bascula o tanque, para que o adsorvente ativado seja descarregado sobre o carrinho receptor e levado ao setor de secagem. Na sequência o operador alimenta novamente o tanque com m_{ads} e V_{sol} e entrega o sistema ao **SC**, para início de nova batelada e assim até recuperação de todo adsorvente.

Numa versão um pouco mais elaborada do projeto desenvolvido, o recipiente de dessorção da figura 12 é um leito fluidizado, para secagem rápida, se desejado. Nesta versão o dessorvente é retirado por evacuação utilizando-se a sucção do mesmo compressor radial, **CR** que é usado para alimentação do ar quente, para tanto na sucção e na descarga temos válvulas de duas vias para que sucção e descarga operem na mesma linha com um único **CR**, cuja operação de retirada do fluido se dá inicialmente como um *filtro gravitacional* seguido por uma *filtração a vácuo* para que reste apenas uma saturação residual no adsorvente seguida de entrada de ar quente para *secagem*, uma *tripla função*. Através de um inversor de frequência a velocidade de rotação do agitador é ajustada. Fluidização e Agitação combinadas favorecem a cinética de secagem.

Para a operação do sistema serão considerados, para uma batelada, os seguintes dados:

V_{sol} = 238 litros de água a uma concentração em HCl (0,5 eq/L);

m_{ads} = 88 kg massa seca.

Segundo Catunda Pinto (2001) em 90 minutos, 97,17% (476336.8mg) do cobre adsorvido estará na solução resultando numa solução de concentração de 2001 mg/litro, cujo destino será o *reservatório auxiliar*, por pequeno período e, na sequência, um *reservatório de acumulação*. Cabe observar que a recuperação do adsorvente tem um custo operacional que é o acúmulo de um efluente com 2001 ppm que deverá ser devidamente tratado seja pelo processo convencional ou técnica alternativa como a eletroquímica, por exemplo.

A massa de adsorvente no leito proposto para adsorção é de 266211,6g e como 88000g é a massa tratada em uma batelada, 3 bateladas serão suficientes para recuperação de todo o leito. Sendo gasto exatas 4,5 horas de tempo de dessorção. Considerando a pausa para o operador alimentar e descarregar o leito 5 horas poderá ser considerado o tempo total da regeneração do leito. Fica evidente que se a decisão por uma secagem integrada for tomada o tempo de secagem deve ser adicionado.

Após esta proposta de recuperação do adsorvente o item seguinte torna-se quase obrigatório.

3.3.3. Técnica eletroquímica associada à técnica adsortiva

Na proposta acima a *técnica eletroquímica* é sugerida como tratamento complementar aguardando que seja atingido o limite volumétrico do *reservatório de acumulação* para se iniciar. Na proposta a seguir a técnica será incorporada ao processo.

A ideia aqui é utilizar a técnica eletroquímica para trazer concentrações de 2001 ppm para concentrações de 300 ppm pois nesta faixa de concentrações a eficiência de corrente é superior a 90%; na sequência entrar com processo adsortivo. Neste caso não descartaremos a vermiculita; a mesma será ativada por tratamento ácido em dessorção em tanque agitado e secada em ambiente natural, produzindo adsorvente fresco e uma solução acida de cobre com concentração adequada (2001ppm) para recuperação por técnica eletroquímica. A integração das técnicas adsortivas e eletroquímicas promovem a recuperação da água, do adsorvente e do metal. Nenhum resíduo será gerado.

Na figura 13 estamos sugerindo um *diagrama filiar* da unidade de tratamento.

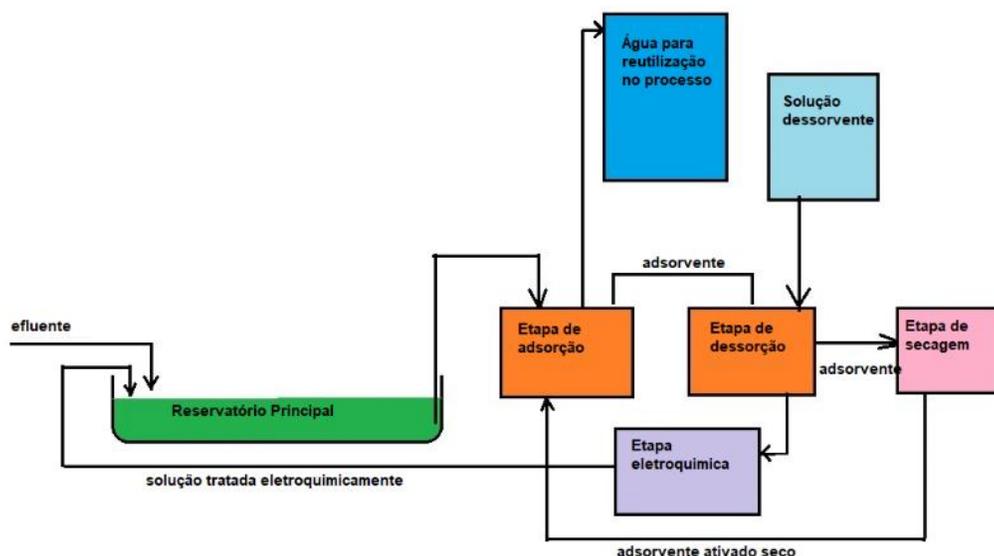


Figura 13 – sugestão de planta de tratamento combinando técnicas adsortiva e eletroquímica

Com o material já apresentado até aqui e aquele que está disponibilizado no Capítulo 4 o projeto desta estratégia poderá ser empreendido. O dimensionamento completo e específico incluindo periféricos como bombas e reservatórios bem como sugestão de controle automático será deixado com o leitor para que exercite sua vocação de engenheiro e projetista. A minimização da área física, terreno disponível na propriedade para edificação da planta, deverá receber especial atenção.

CAPÍTULO

4

SUPLEMENTOS

Neste Capítulo nos propomos a ilustrar a formulação com material suplementar cujo propósito principal é apoiar e fundamentar a formulação mostrada nos capítulos anteriores e disponibilizar técnicas e dados experimentais que possam motivar ampliação e continuidade de pesquisas nesta fascinante área de atuação.

Estes suplementos são trabalhos de pesquisa mostrados em sua forma original e distribuídos na seguinte forma:

Suplemento 01: ESTUDO CINÉTICO E TERMODINAMICO EM ADSORÇÃO.

Suplemento 02: ELETRODEPOSIÇÃO DE ÍONS COBRE EM ELETRODOS TRIDIMENSIONAIS DE LEITO FIXO.

Suplemento 03: ELETRODEPOSIÇÃO DE ÍONS COBRE EM ELETRODOS TRIDIMENSIONAIS DE LEITO VÓRTICE E PULSANTE.

Suplemento 04: ELETRODEPOSIÇÃO DE ÍONS COBRE EM ELETRODOS TRIDIMENSIONAIS DE LEITO FLUIDIZADO E PULSANTE.

Suplemento 01

ESTUDO CINÉTICO E TERMODINÂMICO EM ADSORÇÃO.

1- SELETIVIDADE DA CLINOPTILOLITA NATURAL POR METAIS TÓXICOS EM PROCESSOS ADSORTIVOS DE TROCA IÔNICA.

2- ADSORÇÃO ETANOL-ÁGUA SOBRE ZEÓLITAS 3A COMERCIAIS: DADOS CINÉTICOS E TERMODINÂMICOS.

3- ESTUDO CINÉTICO DA ADSORÇÃO PARA O SISTEMA ETANOL-ÁGUA SOBRE MATÉRIA PRIMA AMILÁCEA.

4- ADSORÇÃO ETANOL-ÁGUA SOBRE MATÉRIA PRIMA AMILÁCEA: MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PROCESSO.

5- ESTUDO CINÉTICO E TERMODINÂMICO DA SORÇÃO DE ÍONS COBRE SOBRE RESINA DE TROCA IÔNICA COMERCIAL.

6- SORÇÃO DE ÍONS COBRE (II), CHUMBO (II) E ZINCO (II) EM VERMICULITA.

SELETIVIDADE DA CLINOPTILOLITA NATURAL POR METAIS TÓXICOS EM PROCESSOS ADSORTIVOS DE TROCA IÔNICA

J. C. Torres e J. C. Gubulin

Universidade Federal de São Carlos - UFSCar
Rodovia Washington Luis, km 235
13.565-905 – São Carlos (SP)

RESUMO - As zeólitas naturais mostram alta capacidade de troca iônica, seletividade e compatibilidade com o ambiente natural. Os metais pesados são conhecidos pela sua toxicidade e, seus depósitos, um grande problema ambiental. A avaliação da seletividade da clinoptilolita por Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} e Na^+ aquosos a $0,005 \text{ eq l}^{-1}$ e 303 K , foram os objetivos deste trabalho. As etapas do estudo foram: (1) adsorvente: preparação e caracterização; (2) soluções: nitratos de sódio, chumbo, zinco e cobre; (3) equilíbrio da *Na-clinoptilolita* com soluções binárias dos cátions; (4) análise das soluções mediante EAA; (5) isotermas; (6) modelo de interação iônica para a solução e modelos para a fase zeólita (pseudo-solução); (7) constante de equilíbrio, K , e energia livre de Gibbs padrão, ΔG^0 ; (8) parâmetros binários para os íons na zeólita. Os modelos para a zeólita, acoplados ao modelo para a solução descreveram adequadamente o equilíbrio de troca binária. Os valores de K e ΔG^0 forneceram a seqüência de seletividade: $Pb^{2+} > Na^+ \square Cu^{2+} > Zn^{2+}$. Os parâmetros obtidos para os íons na zeólita mostraram-se úteis para a quantificação das interações cátion-estrutura. A avaliação destes parâmetros mostrou numa via para a interpretação da seletividade do adsorvente pelos cátions, tendo em conta o raio e a carga das espécies iônicas.

INTRODUÇÃO

O aspecto peculiar das zeólitas como trocadores catiônicos convertem estes minerais em sistemas muito interessantes do ponto de vista tecnológico, especialmente na proteção ambiental. Dois fatos atraíram a atenção da comunidade científica pelas zeólitas naturais como materiais usados com propósitos ambientais: (1) A existência de uma seqüência de seletividade catiônica, muito útil na remoção seletiva de poluentes em fase aquosa (Colella, 1996); (2) Disponibilidade como grandes depósitos em todo o mundo e baixo custo (Barrer e Sammon, 1995).

Barrer e Klinowski (1974) estudaram os princípios básicos da predição do equilíbrio de troca iônica a temperatura constante num intervalo de composições e concentrações da solução aquosa. Fletcher e Townsend (1981) sustentam que as variações da seletividade da

zeólita por cátions em solução não dependem somente do comportamento não ideal da solução. Aplicações e conceitos básicos da termodinâmica ao equilíbrio de troca iônica aparecem reportados em várias obras (Townsend, Fletcher e Loizidou, 1984; Soldatov, 1995).

A não idealidade da solução, expressa através dos coeficientes de atividade dos íons nesta fase pode ser estimada através do uso de modelos apropriados. Smith e Woodburn (1978) usaram a equação de Debye-Huckel estendida e Shallcross, Herrmann e McCoy (1988) usaram a equação de Pitzer (Pitzer, 1973).

Os coeficientes de atividade na zeólita podem ser obtidos por diferentes métodos ou modelos. Fletcher e Townsend (1985) obtiveram estas quantidades mediante o método de Gaines e Thomas. Barri e Rees (1980) e Fletcher, Franklin e Townsend (1984) usaram equações polinomiais para

representar a não idealidade dos íons no trocador sólido. Pabalan (1994) usou o modelo da solução sólida de Margules para estes fins.

A seletividade de uma zeólita pelos cátions em solução é função tanto da energia de interação do íon na rede aniônica do sólido como da energia de hidratação das espécies iônicas (interação íon solução). Isto resulta do fato de que as estruturas das zeólitas estão formadas por vários tipos de grupos de sítios, os quais diferem uns dos outros na posição na rede e, conseqüentemente, na energia de ligação com os cátions de troca. Neste trabalho foram quantificadas estas energias (através dos valores dos parâmetros dos modelos aplicados para os íons na fase sólida) e avaliadas as seletividades relativas da clinoptilolita por cátions de transição e o sódio em solução aquosa.

PARTE EXPERIMENTAL

A Na-clinoptilolita

O mineral de tamanho entre 125-75 μm foi tratado com solução tampão 1N de acetato de sódio (pH igual a 5) para dissolver os carbonatos. Outras impurezas foram separadas da clinoptilolita mediante separação por densidade usando misturas de tetrabromoetano e N,N-dimetilformamida. A parte sólida foi lavada três vezes com acetona e porções de água deionizada cinco vezes. O sólido foi misturado com solução de ditionato-citrato-bicarbonato de sódio para dissolver os óxidos de ferro.

A clinoptilolita homo-iônica foi preparada mediante o tratamento de bateladas de 40g do mineral com 400mL de solução de NaCl 3M em balão de 2 L, refluxo à temperatura de ebulição da solução e agitação autógena durante duas semanas. As soluções de NaCl foram repostas após dois dias de contato. As amostras de clinoptilolita assim tratadas foram lavadas várias vezes com água deionizada a 90 °C, secas em estufa a 65 °C e equilibradas com vapores de solução saturada de NaCl em dessecador por 10 dias.

Caracterização

Difração de raios X: Os padrões de difração de raios X das amostras preparadas a

partir do mineral de clinoptilolita foram obtidos mediante um difractor Siemens modelo D-5005, usando radiação $\text{CuK}\alpha_1$, $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$, filtro de Ni, 40 kV e 40 mA. No difratograma da clinoptilolita não aparecem fases secundárias formadas durante o tratamento das amostras, como mostra a Figura 1.

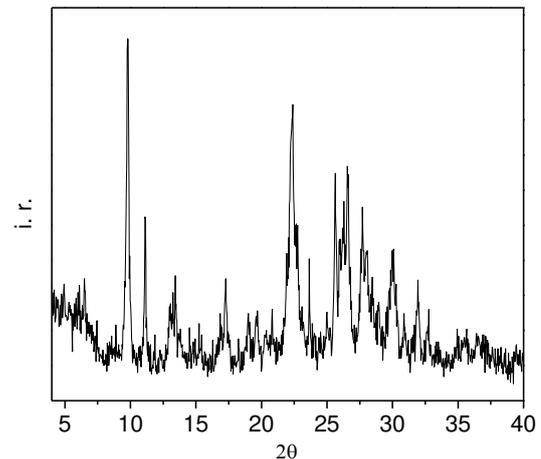


Figura 1. Padrão de difração de raios X da Na-clinoptilolita, comparado com o padrão (PDF 39-1383) em “International Center for Diffraction Data” (1993).

Análise química: Três réplicas de $0,5 \pm 0,0002 \text{ g}$ das amostras foram transferidas a copos de teflon e umedecidas com água deionizada. Sobre as amostras foram colocados 5mL de HClO_4 concentrado, 15mL de HF e levadas a fumos densos mediante aquecimento até 80°C sobre placa aquecedora. Esfriadas e colocados 7mL de HF e levadas fumos densos, duas vezes. Esfriamento e lavagem com água deionizada. Secagem por aquecimento e colocados 5mL de HClO_4 e aquecimento por 5 minutos. Esfriamento. Em cada copo: 25mL de solução aquosa de HCl 1:3. Aquecimento até dissolução dos sólidos. Os sólidos levados a volumes de 100mL com água deionizada e dispostos para dosagem por sódio (Na), potássio (K), magnésio (Mg), cálcio (Ca), ferro (Fe), alumínio (Al) e titânio (Ti) mediante EAA em espectrofotômetro de absorção atômica Varian, modelo SpectrAA-200.

Tabela 1. Análise química das amostras.

Componente	% Peso	
	NC	NaC
Na ₂ O	1,36±0,03	5,75±0,07
K ₂ O	1,32±0,02	0,75±0,02
MgO	0,51±0,03	0,17±0,02
CaO	3,94±0,17	0,84±0,02
TiO ₂	0,27±0,02	0,29±0,01
Fe ₂ O ₃	1,38±0,03	1,35±0,03
Al ₂ O ₃	11,27±0,09	11,23±0,17
SiO ₂	67,96±0,30	67,25±0,12
H ₂ O	12,00	12,38
Total*	88,00	87,62

*Total sobre a base do material seco.

A fórmula química da Na-clinoptilolita (NaC) calculada a partir dos dados analíticos (apresentados na Tabela 1) correspondeu a: $(Na_{4,911}K_{0,421})(Ca_{0,395}Mg_{0,113})(Al_{5,829}Fe_{0,446})(Si_{29,613}Ti_{0,096})O_{72} \cdot 18,2H_2O$. A capacidade de troca iônica (CEC) da clinoptilolita foi igual aos moles de $(Al^{3+} + Fe^{3+})$ por grama de zeólita menos os equivalentes de $(K^+ + Ca^{2+} + Mg^{2+})$ por grama de adsorvente. Alternativamente, a CEC foi igualada aos equivalentes de Na⁺ por grama de adsorvente. Estes valores foram iguais a $1,86 \cdot 10^{-3}$ e $1,83 \cdot 10^{-3}$ eq g⁻¹, respectivamente.

Experimentos de troca iônica

Os experimentos foram conduzidos a 30°C para os sistemas binários $Na^+ - Cu^{2+}$, $Na^+ - Zn^{2+}$ e $Na^+ - Pb^{2+}$ mediante o equilíbrio de quantidades conhecidas de Na-clinoptilolita com soluções contendo os dois cátions competitivos em diferentes relações equivalentes, mas a normalidade constante ($0,005$ eq l⁻¹). As soluções aquosas dos cátions foram preparadas a partir dos nitratos (grau reagente) dos correspondentes cátions. As normalidades de soluções 0,5 N dos cátions foram checadas mediante EAA. As massas de clinoptilolita usadas para os experimentos estiveram no intervalo entre 0,02-2,0 g, misturadas com volumes de solução de 50 ml. A clinoptilolita e as soluções foram misturadas em frascos de polietileno de 50 ml e dispostas em agitador termostatizado Tecnal modelo TE-420, durante uma semana. Estudos cinéticos indicaram que o equilíbrio é atingido em três

dias. Uma vez atingido o equilíbrio, alíquotas das soluções equilibradas e iniciais foram tomadas e analisadas pelos cátions mediante EAA.

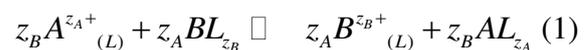
MODELOS TERMODINÂMICOS

Modelo para os íons na fase aquosa

Os coeficientes de atividade $\gamma_i^{(L)}$, os quais representam o comportamento não ideal da solução, podem ser calculados a partir de teorias da solução eletrolítica bem estabelecidas (Brønsted, 1922; Guggenheim, 1935). Devido a sua utilidade para sistemas multicomponentes sobre um intervalo amplo de concentrações e temperaturas, o modelo de interação iônica desenvolvido por Pitzer (1991), foi usado neste estudo para calcular os coeficientes de atividade das espécies na solução eletrolítica.

Modelos para os íons na fase zeólita

O tratamento termodinâmico do equilíbrio de troca iônica tem sido discutido num número expressivo de publicações (Barrer e Klinowski, 1972; Fletcher, Franklin e Townsend, 1984). Para a troca binária que envolve os cátions A^{z_A+} e B^{z_B+} , a reação, no equilíbrio, pode ser escrita como:



na qual $z_A +$ e $z_B +$ são as valências dos respectivos cátions e L é definida como uma porção da rede da zeólita que suporta uma carga negativa unitária.

Gubulin (2002), através de considerações termodinâmicas do equilíbrio de fases nos processos de troca iônica mostrou que para qualquer cátion ou ânion, a equação abaixo deve ser satisfeita, no equilíbrio:

$$\frac{1}{z_i} \ln\left(\frac{K_i^0 a_i^{(S)}}{a_i^{(L)}}\right) = \frac{1}{z_j} \ln\left(\frac{K_j^0 a_j^{(S)}}{a_j^{(L)}}\right); \quad (2)$$

$\forall i, j$ no equilíbrio

Nesta equação, i e j são cátions ou ânions e, ainda:

$$a_i^{(L)} = \gamma_i^{(L)} m_i; \text{ tal que:} \quad (3)$$

$$\gamma_i^{(L)} \rightarrow 1 \text{ quando } m_i \rightarrow 0;$$

$$a_i^{(S)} = \gamma_i^{(S)} x_i^{(S)}; \text{ tal que:} \quad (4)$$

$$\gamma_i^{(S)} \rightarrow 1 \text{ quando } x_i^{(S)} \rightarrow 1;$$

$$K_k^0 = \exp\left(\frac{\mu_k^{0(L)}}{RT} - \frac{\mu_k^{0(S)}}{RT}\right); \quad (5)$$

sendo $\mu_k^{0(\alpha)}$, o potencial químico do íon k na fase α , no estado padrão. Segundo a Eqn. 4, a idealidade dos íons na fase sólida ($\gamma_i^{(S)} \rightarrow 1$) é referida à zeólita homoiônica ($x_i^{(S)} \rightarrow 1$) em equilíbrio com uma solução infinitamente diluída do mesmo íon (Lei de Raoult). Substituindo as equações 3 e 4 na Equação 2 e arranjando-a convenientemente obtém-se:

$$\frac{\left[\frac{\gamma_i^{(L)} m_i}{\gamma_i^{(S)} x_i^{(S)}}\right]^{\frac{1}{z_i}}}{\left[\frac{\gamma_j^{(L)} m_j}{\gamma_j^{(S)} x_j^{(S)}}\right]^{\frac{1}{z_j}}} = \frac{(K_i^0)^{z_i}}{(K_j^0)^{z_j}} \equiv K_j^i; \quad (6)$$

$\forall i, j$ no equilíbrio

ou

$$K_j^i = \left(\frac{\gamma_i^{(L)} m_i}{\gamma_i^{(S)} x_i^{(S)}}\right)^{\frac{1}{z_i}} \left(\frac{\gamma_j^{(S)} x_j^{(S)}}{\gamma_j^{(L)} m_j}\right)^{\frac{1}{z_j}}; \quad (7)$$

$\forall i, j$ no equilíbrio

Definindo-se um coeficiente de seletividade corrigido para a fase solução como:

$$\tilde{K}_j^i = \left(\frac{\gamma_i^{(L)} m_i}{x_i^{(S)}}\right)^{\frac{1}{z_i}} \left(\frac{x_j^{(S)}}{\gamma_j^{(L)} m_j}\right)^{\frac{1}{z_j}}; \quad (8)$$

$\forall i, j$ no equilíbrio

Conseqüentemente, para n íons trocáveis escreve-se:

$$\ln \tilde{K} = \ln K + \frac{n}{z_1} \ln \gamma_1^{(S)} - \sum_{k=1}^n \frac{1}{z_k} \ln \gamma_k^{(S)} \quad (9)$$

sendo

$$\tilde{K} = \prod_{k=1}^n \tilde{K}_k^1 \text{ e } K = \prod_{k=1}^n K_k^1 \quad (10)$$

Cabe ressaltar que apenas $n-1$ equações na forma da Equação 8 são independentes em um sistema contendo n íons trocáveis.

Na Equação 9 \tilde{K} é o coeficiente de seletividade corrigido de Vanselow (1932). Neste tratamento, os coeficientes de atividade dos íons na solução $\gamma_i^{(L)}$ e na fase sólida $\gamma_i^{(S)}$ são representados na convenção *molal* e fração *molar*, respectivamente.

A não idealidade da fase sólida é refletida nos coeficientes de atividade $\gamma_A^{(S)}$ e $\gamma_B^{(S)}$. Comumente, os modelos usados para esta representação são baseados em equações gerais para a energia livre de Gibbs excesso por mol de mistura, g^E .

Uma formulação termodinâmica útil, tanto para soluções líquidas como sólidas, é a de Margules. Para um sistema binário, as expressões correspondentes para os coeficientes de atividade na mistura sólida são:

$$\ln \gamma_A^{(S)} = (x_B^{(S)})^2 [A_{AB} + 2x_A^{(S)} (A_{AB} - A_{BA})] \quad (11)$$

$$\ln \gamma_B^{(S)} = (x_A^{(S)})^2 [A_{BA} + 2x_B^{(S)} (A_{BA} - A_{AB})] \quad (12)$$

nas quais os parâmetros A_{BA} e A_{AB} sugerem não só as magnitudes dos coeficientes de atividade, mas também a assimetria de $g^E(T, x)$. Uma formulação alternativa é a de Van Laar, na qual os coeficientes de atividade dos íons na solução sólida vêm dados por:

$$\ln \gamma_A^{(S)} = \frac{A'_{AB} (A'_{BA})^2 (x_B^{(S)})^2}{(A'_{AB} x_A^{(S)} + A'_{BA} x_B^{(S)})^2} \quad (13)$$

$$\ln \gamma_B^{(S)} = \frac{A'_{BA} (A'_{AB})^2 (x_A^{(S)})^2}{(A'_{BA} x_B^{(S)} + A'_{AB} x_A^{(S)})^2} \quad (14)$$

onde os parâmetros A'_{BA} e A'_{AB} são interpretados de forma similar a A_{BA} e A_{AB} no modelo de Margules.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As isotermas são usualmente mostradas graficamente como frações catiônicas equivalentes do íon na solução contra estas grandezas no sólido (Dyer, Enamy e Townsend, 1981). Os valores de $E_i^{(S)}$ e $E_i^{(L)}$ foram calculados a partir da massa de zeólita (m_z em gramas), o volume de solução (V , litro), e as concentrações molares iniciais (i) e finais (f) (M , mol/L de solução) dos cátions (i), mediante o uso das equações:

$$E_A^{(S)} = z_A \frac{(M_{A,i} - M_{A,f})V}{m_z CEC}; \quad (15)$$

$$E_A^{(L)} = z_A M_{A,f} / TN, \quad (16)$$

onde TN é a normalidade total da fase aquosa.

A energia livre padrão da reação de troca representada pela Equação 1 vem dada por:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K, \quad (17)$$

onde R é a constante dos gases e T a temperatura (K).

As isotermas de troca dos sistemas $Na^+ - Cu^{2+}$, $Na^+ - Zn^{2+}$ e $Na^+ - Pb^{2+}$ aparecem representadas, segundo o modelo de Margules, nas Figuras 2, 4 e 6 e pelo modelo de Van Laar, nas Figuras 3, 5 e 7. Nestes gráficos, os círculos representam as composições do contra-íon ou íon entrante e as cruzes as frações equivalentes do íon hóspede (Na^+). As isotermas das Figuras 2 e 3 mostraram um comportamento sigmóide, o qual evidencia uma reversibilidade da seletividade da zeólita como função das quantidades do íon Cu^{2+} na solução ($E_{Cu}^{(L)}$). As isotermas de troca do sistema $Zn^{2+} - Na^+$ (Figuras 4 e 5) são similares às observadas para o sistema $Cu^{2+} - Na^+$. As inflexões mostradas pelas isotermas destes dois

sistemas podem ser devidas à existência de mais de dois tipos de sítios catiônicos energeticamente diferentes, na estrutura da clinoptilolita (Yang e Armbruster, 1996), para os cátions divalentes e para o sódio. A forma côncava da isoterma do Zn^{2+} no sistema $Zn^{2+} - Na^+$, no intervalo de composição $0,49 < E_{Zn}^{(L)} < 0,96$, indica a preferência da clinoptilolita pelos íons Na^+ com o aumento da concentração do metal divalente na solução aquosa. Este resultado pode ser devido a que, neste intervalo de composições, o cátion Na^+ ocupar sítios de troca de menor estabilidade para o Zn^{2+} ou sítios de menor energia de interação com o cátion divalente.

A forma de hipérbole retangular da isoterma do Pb^{2+} confirma uma fenomenologia típica dos casos onde uma das fases mostra uma forte preferência por um cátion com relação ao outro, como mostram as Figuras 6 e 7. Este tipo de perfil indica que as interações entre o metal de transição e a maioria dos sítios da rede cristalina da zeólita possuem energias de estabilização baixas e muito próximas. Os pontos experimentais da isoterma do Pb^{2+} acima da diagonal para $0 < E_{Pb}^{(L)} < 1$ indicam a preferência da clinoptilolita pelo cátion Pb^{2+} , com relação ao Na^+ , na normalidade total e temperatura do estudo. A maior preferência da clinoptilolita pelos cátions Pb^{2+} pode ser interpretada a partir da baixa energia de hidratação deste cátion (associada ao grande raio cristalográfico), em relação com o resto dos metais de transição divalentes estudados. Assim, apesar da sua maior carga, este cátion ocupa todos os tipos de sítios na estrutura *HEU* (Gunter *et al.*, 1994).

Os traços das isotermas para os diferentes sistemas de troca, obtidos através do uso dos modelos de Margules (MM) e de Van Laar (MVL) aparecem representados mediante curvas contínuas nos gráficos das isotermas, como mostram as Figuras 2-7. De forma geral, os dados obtidos para os três sistemas conseguem se ajustar adequadamente aos modelos. Contudo, quando a clinoptilolita mostra grande preferência por um dos cátions, num intervalo de composições, e esta preferência é invertida

num outro intervalo, o modelo se afasta dos pontos experimentais nas partes desta com forte mudança de inclinação. A partir dos gráficos (Figuras 2 – 7) observou-se que o modelo de Van Laar ajustou-se mais adequadamente aos dados das isotermas do sistema $\text{Cu}^{2+} - \text{Na}^+$ enquanto o modelo de Margules adequou-se melhor aos dados dos sistemas $\text{Zn}^{2+} - \text{Na}^+$ e $\text{Pb}^{2+} - \text{Na}^+$.

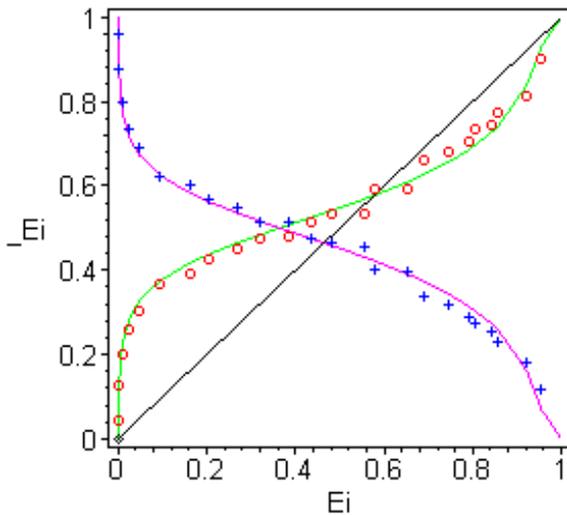


Figura 2. Isotermas para o sistema de troca iônica $\text{Na}^+ - \text{Cu}^{2+}$: modelo de Margules.

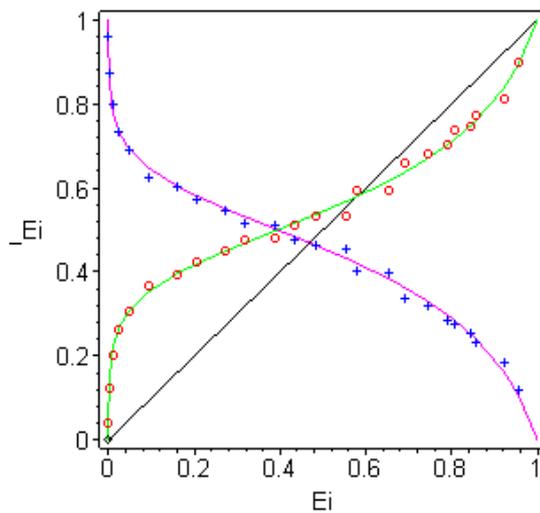


Figura 3. Isotermas para o sistema de troca iônica $\text{Na}^+ - \text{Cu}^{2+}$: modelo de Van Laar.

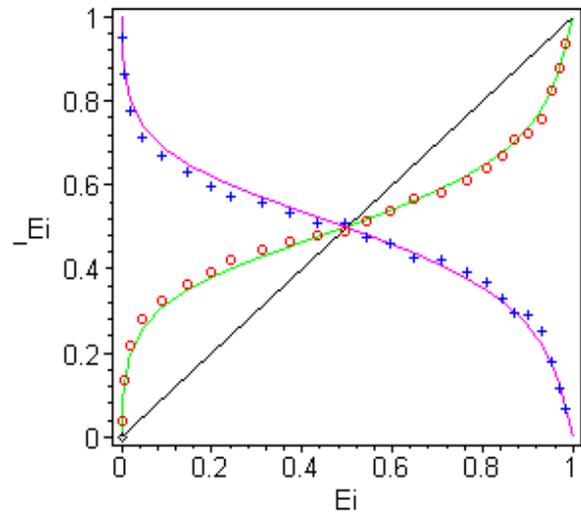


Figura 4. Isotermas para o sistema de troca iônica $\text{Na}^+ - \text{Zn}^{2+}$: modelo de Margules.

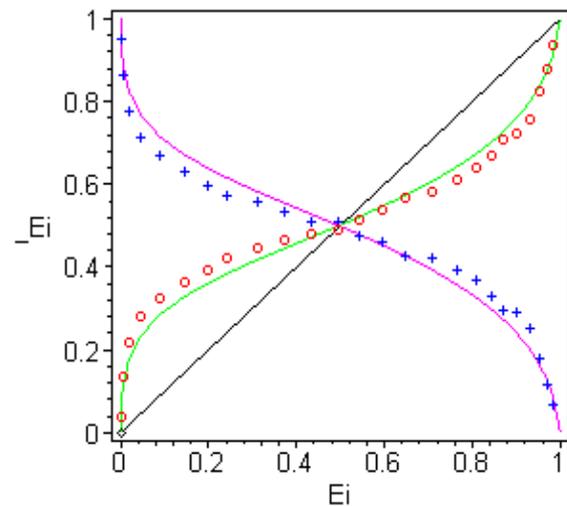


Figura 5. Isotermas para o sistema de troca iônica $\text{Na}^+ - \text{Zn}^{2+}$: modelo de Van Laar.

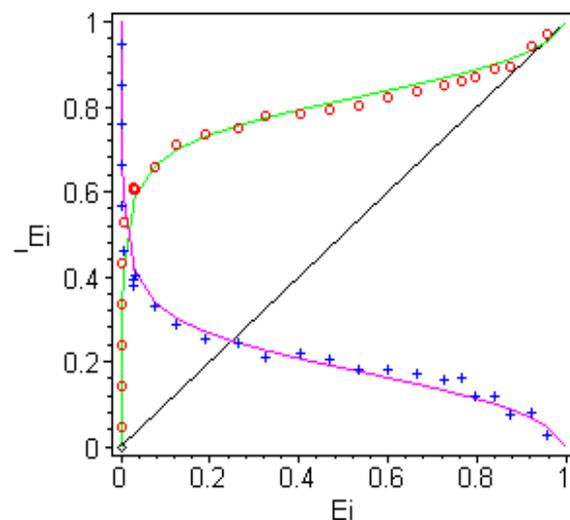


Figura 6. Isotermas para o sistema de troca iônica $\text{Na}^+ - \text{Pb}^{2+}$: modelo de Margules.

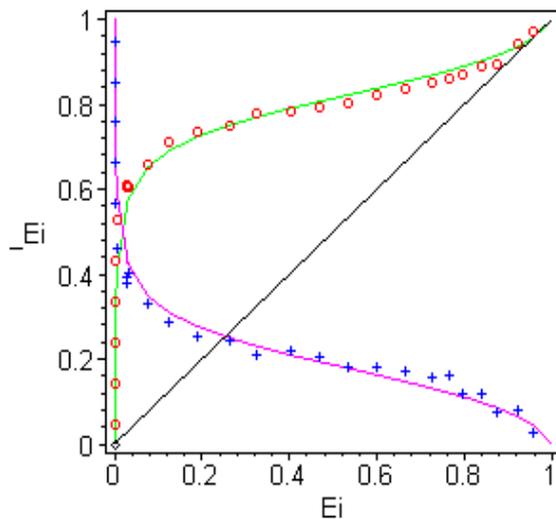


Figura 7. Isotermas para o sistema de troca iônica $Na^+ - Pb^{2+}$: modelo de Van Laar.

A seletividade da zeólita pelos cátions foi calculada através dos valores dos parâmetros de ajuste ($\ln K$; A_{BA} ou A'_{BA} ; A_{AB} ou A'_{AB}), e da energia livre de Gibbs padrão de reação (ΔG^0), como mostra a Tabela 2.

Tabela 2. Resultados dos modelos.

Sistema (B^{z_B+} □ A^{z_A+})	Modelo	K	ΔG^0 ($J mol^{-1}$)
$2Na^+ \square Cu^{2+}$	MM	0,124	5170
	MVL	0,117	5301
$2Na^+ \square Zn^{2+}$	MM	0,070	6595
	MVL	0,067	6717
$2Na^+ \square Pb^{2+}$	MM	0,543	1512
	MVL	0,558	1447

Dos valores de ΔG^0 e K tabelados, observou-se a serie de seletividade: $Na^+ > Pb^{2+} \gg Cu^{2+} > Zn^{2+}$.

Os valores dos parâmetros calculados mediante estes modelos, como função da relação entre as energias de hidratação dos cátions da troca ($\Delta G_{h,M_1}^0 / \Delta G_{h,M_2}^0$), revelaram os seguintes resultados: (1) o parâmetro A_{BA} (ou A'_{BA}) mostrou-se mais negativo na medida em que aumenta a relação entre as energias de hidratação (para valores da relação < 1) ou com o aumento do tamanho do contra-íon; (2) o parâmetro A_{AB} (ou A'_{AB}) torna-se menos negativo no sentido do aumento da relação entre estas energias. Interpretando os valores

dos parâmetros como medidas das energias de estabilização da rede da zeólita quando é substituído um tipo de cátion por outro, observa-se que a maior estabilização da rede ocorre no processo de substituição do íon Cu^{2+} pelo íon Na^+ e, a maior desestabilização, o processo contrário. Esta interpretação pode ser feita tomando como base os valores de ΔG^0 para cada reação de troca, listados na Tabela 2.

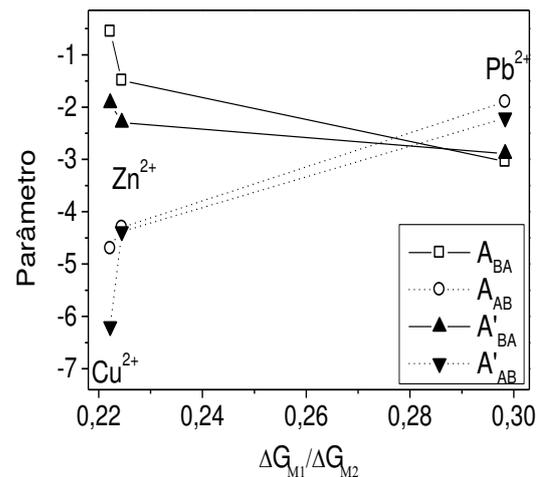


Figura 8. Parâmetros e energias.

As variações das funções $\gamma_i^{(S)}$ e g^E / RT com $x_i^{(S)}$ (com i contra-íon), obtidas mediante o modelo de Van Laar, aparecem representadas nas Figuras 9-11. Um aspecto observado no comportamento dos gráficos $\gamma_i^{(S)}$ foi a simetria (ou assimetria) mostrada por esta função, para cada sistema. No caso da troca $Na^+ - Cu^{2+}$, esta função mostrou assimetria com respeito ao centro de composições na zeólita (Figura 9).

A assimetria desta função é uma consequência direta da diferença entre os valores dos parâmetros de interação calculados a partir dos modelos. O afastamento do intercepto entre a função $\gamma_i^{(S)}$, para ambos os cátions, com relação ao centro de composições decresce no sentido: $Na^+ - Cu^{2+} > Na^+ - Zn^{2+} > Na^+ - Pb^{2+}$. Esta série pode ser confirmada a partir da diferença entre os valores dos parâmetros calculados mediante cada modelo, como mostra a Figura 8. Por outro lado, o afastamento da interseção

entre as funções $\gamma_i^{(S)}$ para ambos os cátions, decresce seguindo a série: $Na^+ - Cu^{2+} > Na^+ - Zn^{2+} > Na^+ - Pb^{2+}$ (Figuras. 9-11).

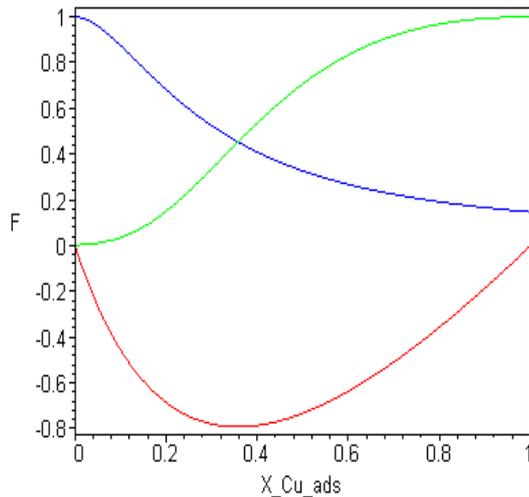


Figura 9. Sistema $Na^+ - Cu^{2+}$: (g^E / RT , vermelho; $\gamma_{Cu}^{(S)}$, verde, $\gamma_{Na}^{(S)}$, azul).

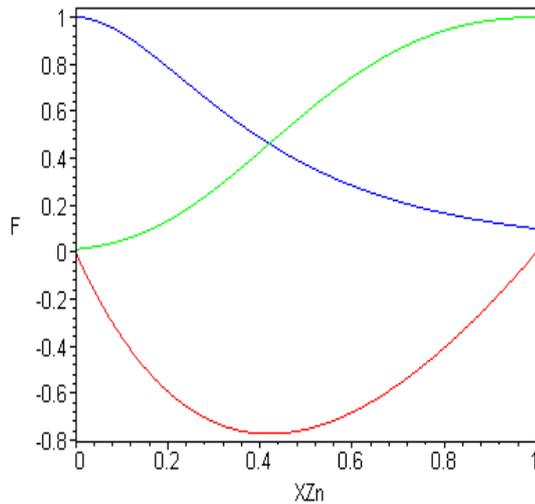


Figura 10. Sistema $Na^+ - Zn^{2+}$: (g^E / RT , vermelho; $\gamma_{Cu}^{(S)}$, verde, $\gamma_{Na}^{(S)}$, azul).

As diferenças entre os parâmetros mostraram que a assimetria da função $\gamma_i^{(S)}$ pode ser positiva ou negativa, em dependência do sinal desta diferença. Assim, $\gamma_i^{(S)}$ desloca-se à esquerda ou à direita com respeito ao centro de composições. O sistema que mostrou maior assimetria foi o $Na^+ - Cu^{2+}$ (+), adotando uma convenção arbitrária. O sinal que representa o sentido da assimetria dependerá de qual a forma homoiônica da zeólita (ou qual o contra-íon) e da seletividade

relativa desta pelos cátions. Quando o sinal da diferença $A_{BA} - A_{AB}$ é negativo (deslocamento à direita do centro de composições), significa que a zeólita “prefere” o contra-íon e vice-versa.

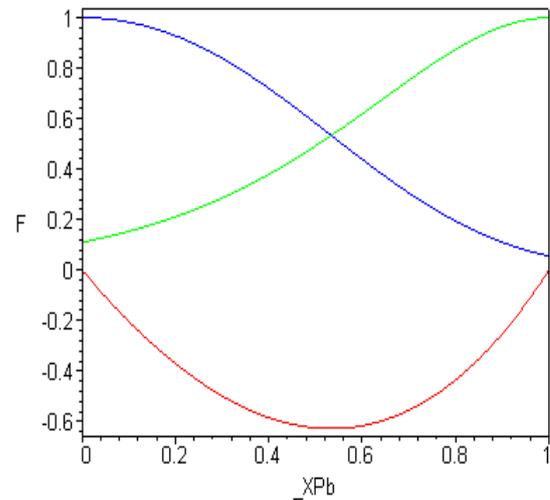


Figura 11. Sistema $Na^+ - Pb^{2+}$: (g^E / RT , vermelho; $\gamma_{Cu}^{(S)}$, verde, $\gamma_{Na}^{(S)}$, azul).

Os gráficos da variação da energia livre de excesso de mistura, g^E / RT , com a composição do contra-íon na fase zeólita, para cada sistema, calculadas a partir dos modelos, refletem a assimetria observada para as funções $\gamma_i^{(S)}$. Assim, observou-se uma coincidência entre o mínimo da função g^E / RT e a interseção das funções $\gamma^{(S)}$ para ambos os cátions. O valor da composição na fase sólida ($x_A^{(S)}$, $x_B^{(S)}$) que minimiza a função g^E / RT , corresponde ao valor de composição mais estável para a mistura sólida em questão. Por outro lado, onde esta função mostrou maior assimetria, o valor do seu mínimo foi também mais negativo. Este resultado é uma consequência direta da diferença entre as seletividades da zeólita pelos cátions aquosos, sendo isto refletido numa deformação da função g^E / RT , devida à estabilização da mistura sólida, para valores de composição extremos. Levando em conta a convenção adotada acima, a análise da função g^E / RT pode ser feita da forma seguinte: o adsorvente mostra maior seletividade pelo contra-íon quando a assimetria da curva g^E / RT é negativa, ou curva deslocada à direita do centro de composições.

CONCLUSÕES

- Os arranjos elétricos mais estáveis que resultarem da interação dos cátions com a rede da zeólita nos sítios de troca, numa composição dada da solução, são os causadores das distribuições relativas dos cátions entre as duas fases; estes são, os pontos das isotermas.

- Sistema $Cu^{2+} - Na^+ - clinoptilolita$ mostra isoterma do tipo sigmóide, indicando seletividade reversível da zeólita. Significa: (a) existência de dois ou mais tipos de sítios catiônicos, energeticamente diferentes, ocupados pelo Cu^{2+} na estrutura da clinoptilolita; (b) o Na^+ pode ocupar outros tipos de sítios da clinoptilolita não ocupados pelos íons Cu^{2+} . Seletividade: $Na^+ > Cu^{2+}$.

- Sistema $Zn^{2+} - Na^+ - clinoptilolita$ mostra isoterma do tipo sigmóide, indicando presença de mais de dois grupos de sítios energeticamente diferenciados, ocupados pelos cátions Zn^{2+} na rede da clinoptilolita. Seletividade: $Na^+ > Zn^{2+}$.

- Sistema $Pb^{2+} - Na^+ - clinoptilolita$ mostra isoterma do tipo hipérbole retangular, indicando fenomenologia de maior preferência do trocador por um dos íons em quase todo o intervalo de composições da solução. Seletividade (à TN e T do estudo): $Pb^{2+} > Na^+$.

- Quando $x_A^{(S)} \rightarrow 1$: (1) o Cu^{2+} substitui mais facilmente o Na^+ , do que o Zn^{2+} ao Na^+ ; (2) o Pb^{2+} substitui mais facilmente ao Na^+ , do que ao Cu^{2+} ; (3) o Pb^{2+} substitui mais facilmente ao Zn^{2+} , do que ao Cu^{2+} . Indica que: (1) o íon Cu^{2+} pode oferecer maior estabilização à rede da zeólita do que o resto dos cátions em sítios de alta energia de interação, embora a ocorrência de uma baixa a população deste cátion no resto das posições de troca da rede da zeólita; (2) os cátions Pb^{2+} e Na^+ , de baixa interação com a rede, são mais prováveis ocupando todos os tipos de sítios da rede da clinoptilolita (HEU).

- O modelo de Van Laar ajusta mais adequadamente os dados do sistema $Cu^{2+} - Na^+$, sendo o modelo de Margules

mais adequado no caso do sistema $Zn^{2+} - Na^+$.

- Dos valores de K e de ΔG^0 obtidos: seletividade: $Na^+ > Pb^{2+} \square Cu^{2+} > Zn^{2+}$.

- O parâmetro A_{BA} (e A'_{BA}) é mais negativo na medida em que aumenta a relação entre as energias de hidratação dos cátions (relação menor que um); (2) o parâmetro A_{AB} (e A'_{AB}) tornou-se menos negativo no sentido do aumento da relação entre estas energias.

- Função g^E / RT : o adsorvente mostra maior seletividade pelo contra-íon quando a assimetria (no caso) desta função é negativa, ou curva deslocada à direita do centro de composições na zeólita.

NOMENCLATURA

A_{ij} : parâmetro de interação entre os componentes i e j numa mistura binária.

a_i : atividade da espécie i na solução; \bar{a}_i , atividade de i na zeólita.

E_i : fração equivalente do íon i na solução; \bar{E}_i , para i na zeólita.

g^E : Energia livre de Gibbs excesso molar de mistura.

K : constante termodinâmica de equilíbrio para a reação de troca, em termos das atividades.

\tilde{K} : coeficiente de seletividade corrigido para a não idealidade da solução; K_V .

\tilde{K}_j^i : coeficiente de seletividade corrigido para a reação de troca binária ij .

$m_i^{(L)}$: concentração molal da espécie i na solução eletrolítica; $m_i^{(S)}$, para i na zeólita.

$x_i^{(L)}$: fração molar do componente i na mistura líquida; $x_i^{(S)}$ para i na zeólita.

$\gamma_i^{(L)}$: coeficiente de atividade da espécie i na fase líquida (convenção fração molar); $\gamma_i^{(S)}$, na zeólita.

REFERÊNCIAS

- BARRER, R. M.; KLINOWSKI, J. (1974). *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, v. 1, n. 70, p. 2080-2091.
- BARRER, R. M.; KLINOWSKI, J. (1972) *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, v. I, n. 68, p. 1953-1963.
- BARRER, R. M.; SAMMON, D. C. (1995) "Exchange equilibria in crystals of chabazite", *J. Chem. Soc.*, p. 2838-2849.
- BARRI, S. A. I.; REES, L. V. C. (1980) *J. Chromatogr.* v. 201, p. 21-34.
- BRØNSTED, J. (1922) *J. Am. Chem. Soc.* v. 44, p. 893.
- COLELLA, C. (1996) "Ion exchange equilibria in zeolite minerals". *Ibid.*, v. 31, p. 554-562.
- DYER, A.; ENAMY, H.; TOWNSEND, R. P. (1981) "The plotting and interpretation of ion-exchange isotherms in zeolite systems". *Separation Sci. Tech.* V. 16, p. 173-183.
- FLETCHER, P.; TOWNSEND, R. P. (1981) *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, v. II, n. 77, p. 965-980.
- FLETCHER, P.; TOWNSEND, R. P. (1985) *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, v. 81, p. 1731-1744.
- FLETCHER, P.; FRANKLIN, K.; TOWNSEND, R. (1984) "Thermodynamics of binary and ternary ion exchange in zeolites: the exchange of sodium, ammonium and potassium ions in mordenite", *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, v. A312, p. 141-178.
- GUBULIN, J. C. (2002) "Alguns aspectos da adsorção multicomponente", *Palestra apresentada no IV Encontro Brasileiro de Adsorção* - Rio de Janeiro, RJ.
- GUGGENHEIM, E. A. (1935) "The specific thermodynamic properties of aqueous solutions of strong electrolytes", *Phylos. Mag.*, v. 19, p. 588.
- GUNTER, M. E.; ARMBRUSTER, T.; KHOLER, T.; KNOWLES, C. (1994) "Crystal structure and optical properties of Na- and Pb-exchanged heulandite-group zeolites", *Am. Min.*, v. 79, p. 675-682.
- PABALAN, R. T. (1994) "Thermodynamics of ion exchange between clinoptilolite and solutions of Na^+/K^+ and $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ ", *Geochim. et Cosmochim. Acta*, Elsevier Sc. Ltd., v. 58, n. 21, p. 4573-4590.
- PITZER, K. S. (1973) "Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations", *J. Phys. Chem.* v. 77, p. 268.
- PITZER, K. S. (1991) *Activity Coefficients In Electrolyte Solutions*. 2nd Edition, Chapter 3.
- SHALLCROSS, D. C.; HERRMANN, C. C.; MCCOY, B. J. (1988) "An improved model for the prediction of multicomponent ion exchange equilibria", *Chem. Eng. Sci.*, v. 43, p. 279-288.
- SMITH, P. R.; WOODBURN, T. E. (1978) "Prediction of multicomponent ion exchange equilibria for the ternary system SO_4^{2-} - NO_3^- - Cl^- from data of binary systems", *A.I.Ch.E. Jour.*, v. 24, p. 577-587.
- SOLDATOV, V. S. (1995) "Applications of basic concepts of chemical thermodynamics to ion exchange equilibria", *Reactive and Functional Polymers*, Elsevier Sci. Ltd., v. 27, p. 95-106.
- TOWNSEND, R. P.; FLETCHER, P.; LOIZIDOU, M. (1984) *Int. Zeolite Conf.*, 6th, 1984, Butterworths, UK, p. 110-121.
- VANSELOW, A. P. (1932) *Soil Sci.* v. 33, 95-113.
- YANG, P.; ARMBRUSTER, T. (1996) "Na, K, Rb and Cs exchange in heulandite single crystals: X-ray structure refinements at 100 K", *J. Solid State Chem.*, v. 123, p. 140-149.

ADSORÇÃO ETANOL-ÁGUA SOBRE ZEÓLITAS 3A COMERCIAIS: DADOS CINÉTICOS E TERMODINÂMICOS

por

M. J. Carmo; J. C. Gubulin

Universidade Federal de São Carlos
Departamento de Engenharia Química
13565-905 - São Carlos (SP) - Brasil
Fone: (016) 274-8264; Fax: (016) 274-8266

RESUMO - - A desidratação do etanol via adsorção utilizando-se peneiras moleculares tem sido sugerida recentemente como uma alternativa promissora aos métodos convencionais de separação etanol-água. As zeólitas do tipo 3A possuem microporos seletivos, onde devido às pequenas dimensões dos poros as moléculas de água são adsorvidas, enquanto excluem as moléculas de etanol. Este trabalho, portanto, teve como objetivo o estudo termodinâmico e cinético de adsorção etanol-água sobre materiais zeolíticos comerciais, de diversas procedências, visando sua seleção. Para o estudo termodinâmico utilizou-se um banho termostatizado a quatro diferentes temperaturas, onde os dados obtidos pelo método estático puderam ser correlacionados através de uma isoterma não linear. Os dados cinéticos, por sua vez, foram obtidos em uma célula de circulação de banho finito de líquido, onde analisou-se o efeito da temperatura e do diâmetro médio das partículas adsorventes sobre as taxas de adsorção. Os resultados assim obtidos, expressos através de curvas de “uptake rate”, mostraram ser as taxas de adsorção fortemente dependentes dos parâmetros estudados. Comparando-se as taxas de adsorção entre os adsorventes (zeólitas 3A comerciais), pôde-se concluir que existe uma acentuada diferença entre eles, sob as mesmas condições de operação.

INTRODUÇÃO

Peneiras moleculares zeolíticas são adsorventes apropriados para a remoção de pequenas quantidades de água de solventes orgânicos. As moléculas de água, devido aos seus pequenos diâmetros (0,28nm), podem facilmente penetrar nos canais estruturais das zeólitas, enquanto que muitas moléculas orgânicas, tais como o etanol (0,44nm), são simultaneamente excluídas.

A obtenção do etanol anidro em larga escala a partir da composição azeotrópica é feita normalmente através de processos de destilação extrativa. Uma vez que este procedimento é muito oneroso, alternativas tais como extração líquido-líquido, adsorção e separação por membranas estão sendo desenvolvidas.

Trabalhos como o de Carton et al. (1987) e Sowerby e Crittenden (1988) mostraram que o etanol anidro, (>99.95% em peso de etanol), pode ser obtido utilizando-se a adsorção sobre materiais zeolíticos, em fase vapor.

Estudos anteriores a estes, em fase líquida, provam a grande capacidade e seletividade que as zeólitas do tipo “A” possuem na separação de água de uma mistura etanol-água, principalmente a partir dos trabalhos de Ruthven (1984).

Neste trabalho específico, na separação etanol-água, estudou-se zeólitas fornecidas por diferentes fabricantes com praticamente a mesma composição química, procurando-se obter

dados termodinâmicos e cinéticos, em fase líquida, no intuito de selecionar a que oferece melhores resultados.

MATERIAIS E MÉTODOS

Utilizou-se materiais zeolíticos peletizados em duas formas geométricas diferentes: esféricas (fornecidas pelo fabricante 1) e cilíndricas (fornecidas pelo fabricante 2). Para as partículas esféricas, os diâmetros médios, obtidos pelo método do peneiramento através do sistema Tyler/Mesh, situaram-se na faixa de 2.38 - 4.76mm. As partículas cilíndricas eram bastante uniformes com diâmetro médio situado na faixa de 1.65mm e comprimento médio de 4.00mm. Fêz-se uma caracterização física destes materiais, obtida pelo método da picnometria com água, que incluiu: densidade real, densidade aparente e porosidade. Fêz-se uma análise química qualitativa e quantitativa das zeólitas, onde o método utilizado foi a fusão alcalina para a determinação gravimétrica de SiO₂ e solubilização ácida para a determinação dos demais elementos, fazendo-se uso de um espectrômetro de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente-AtomScan 25-Thermo Jarrel Ash. Na tabela 1 estão reunidos esses resultados globais.

Tabela 1 - Análise física e química das zeólitas 3A comerciais

Parâmetros	Zeólitas Esféricas	Zeólitas Cilíndricas
Densidade Real(g/ml)	2.765	2.802
Densidade Aparente(g/ml)	1.210	0.819
Porosidade	0.560	0.708
Composição Química(%)	Al ₂ O ₃ (30.7); SiO ₂ (32.4); K ₂ O (8.90); Na ₂ O (5.60); MgO (2.30); CaO (0.71)	Al ₂ O ₃ (29.8); SiO ₂ (33.0); K ₂ O (8.60); Na ₂ O (8.70); MgO (2.30); CaO (0.98)

As soluções líquidas etanol-água foram preparadas nas concentrações mássicas requeridas (faixa de concentração de 0-100% em peso de etanol para os ensaios termodinâmicos e em torno de 90% em peso de etanol para os ensaios cinéticos) a partir do etanol absoluto marca Nuclear e água destilada, fazendo-se uso de uma balança com precisão de 0.0001g. O etanol comercial foi tratado com zeólita 3A, previamente ativada (300°C por 24hs), para se retirar alguma água remanescente. Para a dosagem da fase fluida (concentrações abaixo de 90% em peso de etanol), utilizou-se um refratômetro Auto Abbé da Reichert-Jung de calibração automática, sendo a reprodutibilidade dos dados da ordem de 0.5% nesta faixa de concentração. Para concentrações acima de 90% em peso de etanol utilizou-se um titulador automático Aquatest da Photovolt, baseado no método Karl Fischer, onde a reprodutibilidade dos dados foi da ordem de 0.05%, para esta faixa de concentração. Antes de qualquer ensaio experimental, as zeólitas foram ativadas, colocando-as em uma mufla Edgcon 5P com temperatura programável (300°C por 24hs) e guardadas em dessecador a vácuo até a sua imediata utilização.

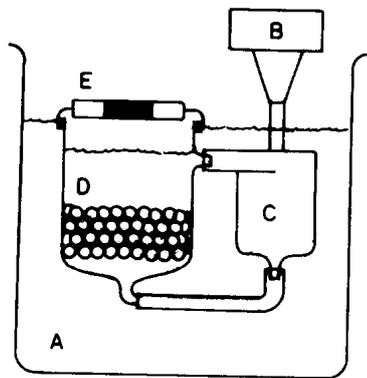
PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os dados de equilíbrio foram obtidos através do método estático, que consiste na colocação no interior de frascos herméticos de 125ml de capacidade total de uma certa quantidade M_s de adsorvente (≅ 10g) tratado termicamente (300°C por 24hs) em contato com

uma certa massa M_f de solução aquosa de etanol ($\cong 30\text{g}$) de concentração inicial W_b^o preparada e bem definida. Partiu-se de diversas concentrações iniciais nos frascos para se obter um amplo campo de ação das isothermas a quatro diferentes temperaturas (25, 40, 50 e 60°C). Os frascos eram mantidos em banho termostatizado, com precisão de $\pm 0.1^\circ\text{C}$, e agitados moderadamente durante cerca de 7 dias, quando então era feita a dosagem da fase fluida, determinando-se a concentração final de líquido W_b^e . Para se obter a quantidade de água adsorvida na fase sólida utilizou-se um balanço de massa entre as fases, onde se considerou o etanol como o componente não adsorvível. O balanço de massa é descrito através da equação 1, onde no equilíbrio quando $t \rightarrow \infty$, $W_b \rightarrow W_b^e$.

$$q_s = \frac{M_f}{M_s} \left[\frac{W_b - W_b^o}{W_b} \right] \quad (1)$$

Para a obtenção dos dados cinéticos utilizou-se um dispositivo experimental de circulação (fig. 1), desenvolvido por Azevedo (1992), no qual um volume finito de líquido ($\cong 250\text{ml}$) circula continuamente em circuito fechado através de um leito fixo de partículas adsorventes ($\cong 50\text{g}$).



A - Banho termostatizado

B - Motor de rotação variável

C - Bomba centrífuga

D - Célula (partículas e fluido)

E - Tampa (com septo em silicone)

Figura 1. Dispositivo experimental de circulação para ensaios cinéticos de imersão em volume finito de líquido

Este dispositivo permite condições de fluxo que tornam desprezíveis as resistências externas à transferência de massa. O equipamento possui uma bomba centrífuga que retira continuamente o líquido no fundo da célula e o recoloca na mesma em circuito fechado, pelo topo. Para uma corrida cinética típica de transferência de massa, preparou-se soluções etanol-água com massa M_f ($\cong 200\text{g}$) e concentração inicial W_b^o ($\cong 10\%$ em peso de água), às quais foram introduzidas em uma célula hermética e termostatizada. Através de uma manipulação manual certificou-se que o líquido preencheu totalmente a bomba, não permitindo a formação de bolhas no seu interior. Utilizou-se um suporte de acrílico para acomodar o conjunto célula-bomba no interior do banho termostatizado, conectando-se o eixo da bomba ao motor de rotação variável, acionando-se a circulação de líquido. Após o sistema ter entrado em equilíbrio térmico, retirou-se um dispositivo da tampa da célula e no instante $t=0$ introduziu-se, no seu interior tão rápido quanto possível, uma massa de adsorvente M_s , tratado termicamente. Fechou-se hermeticamente o sistema e a intervalos regulares de tempo coletou-se amostras de líquido, puncionando-se um septo de borracha com uma seringa hipodérmica de agulha longa, às quais foram dosadas por Karl Fischer, com uma reprodutibilidade de 0.05% na faixa de concentração do experimento, onde a concentração da fase adsorvida é

obtida por um balanço simples de massa, considerando o etanol como o componente não adsorvível, segundo a equação 1.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Dados de Equilíbrio:

As isotermas obtidas relacionando as concentrações entre as fases líquida e sólida nas temperaturas de 25, 40, 50 e 60°C para as zeólitas esféricas e cilíndricas podem ser visualizadas nas figuras 2 e 3, respectivamente.

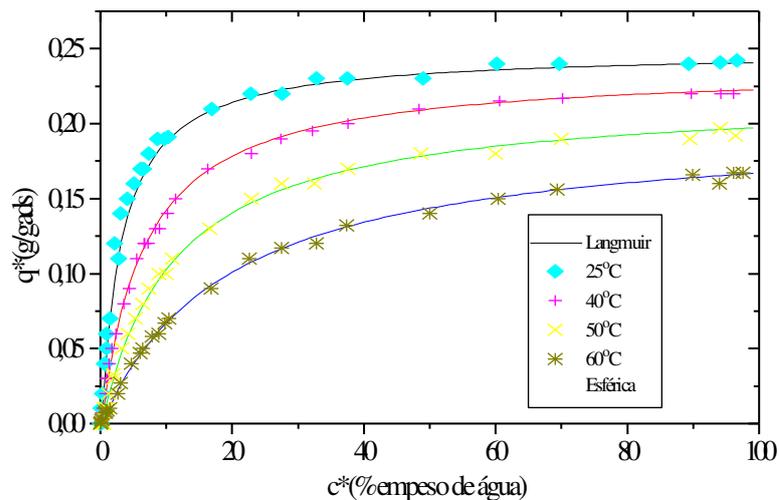


Figura 2. Isotermas de adsorção para o sistema etanol-água/zeólita 3A (Fabricante 1)

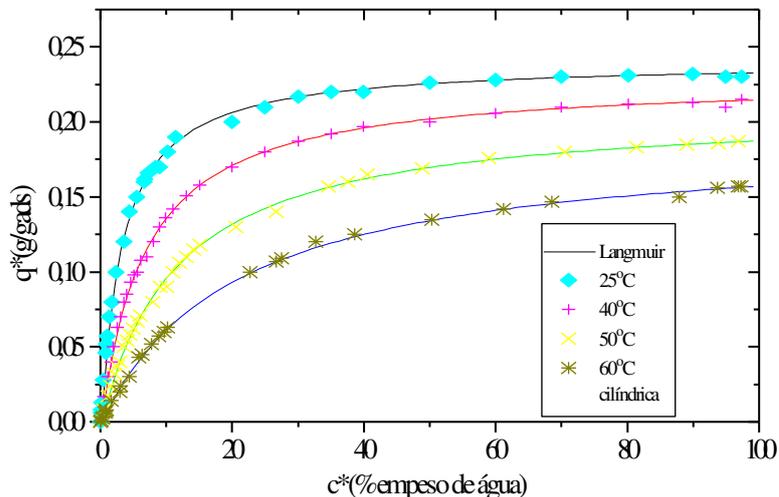


Figura 3. Isotermas de adsorção para o sistema etanol-água/zeólita 3A (Fabricante 2)

Pode-se observar pelas isotermas que houve um decréscimo na capacidade de adsorção (representada pelo patamar horizontal) à medida em que se aumentou a temperatura, para ambas as zeólitas. Isto é explicado devido a um aumento da energia vibracional das moléculas, permitindo que numa temperatura mais elevada o número líquido de moléculas adsorvidas em equilíbrio seja menor, pois devido ao caráter exotérmico da adsorção um aumento de temperatura desloca o equilíbrio para a região desfavorável à adsorção. Utilizou-

se um modelo não linear, representado pela isoterma de Langmuir, definida pela equação 2, que correlacionou de forma satisfatória os dados experimentais.

$$q^* = \frac{Q \cdot K \cdot c^*}{(1 + K \cdot c^*)} \quad (2)$$

As constantes obtidas por esta equação, nas temperaturas do experimento, e para os dois tipos de zeólitas estão reunidas na tabela 2.

Tabela 2 - Valores das constantes termodinâmicas em função da temperatura

Temperatura (°C)	$Q_{\text{esf}} ; Q_{\text{cil}}$ (g _{água} /g _{ads})	$K_{\text{esf}} , K_{\text{cil}}$ (g _{soln} /g _{água})
25	0.249 ; 0.241	0.317 ; 0.307
40	0.238 ; 0.230	0.153 ; 0.148
50	0.220 ; 0.210	0.090 ; 0.086
60	0.200 ; 0.190	0.052 ; 0.049

Pelos resultados obtidos nota-se que as capacidades de adsorção para ambas as zeólitas possuem valores bem próximos, da mesma ordem do erro experimental. Isto é explicado devido a semelhança na composição química entre os dois tipos de zeólita. Como seria de se esperar, a constante de Langmuir diminui com o aumento de temperatura, sendo possível estimar-se o calor de adsorção (ΔH) através da equação de van't Hoff:

$$K = K_L \exp\left(\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad (3)$$

A figura 4 mostra o ajuste obtido entre a constante de equilíbrio e a temperatura, sendo o calor de adsorção médio, obtido nas condições de equilíbrio, da ordem de 42.58 kJ/mol e 43.23 kJ/mol, para as zeólitas esféricas e cilíndricas, respectivamente.

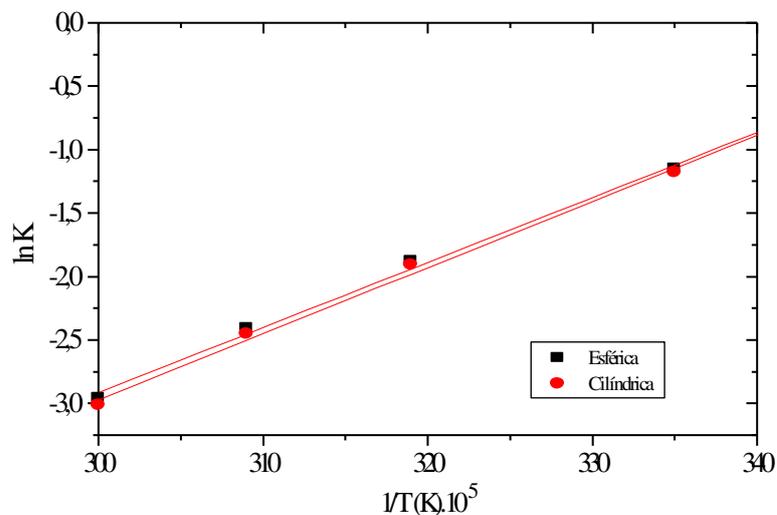


Figura 4. Efeito da temperatura na constante de Langmuir

Dados Cinéticos

Os resultados cinéticos são apresentados na forma de curvas de “uptake rate” relacionando-se o grau de cobertura (ψ) com o tempo de adsorção, para as zeólitas em estudo. Os parâmetros tais como diâmetro médio das partículas e temperatura foram relacionados com as taxas de adsorção. Utilizou-se uma velocidade intersticial que eliminou a resistência externa à transferência de massa. Aplicou-se o modelo da difusão no poro, com resistência difusional concentrada nos macroporos, que representou de forma satisfatória os dados experimentais, sendo possível estimar-se as difusividades para as várias temperaturas e diâmetros de partículas.

A temperatura é um fator de grande interesse nos processos cinéticos de adsorção, visto que a sua influência sobre os processos difusivos é muito marcante. Pode-se notar através das figuras 5 e 6 que o aumento de temperatura favorece o processo cinético aumentando as taxas de adsorção. Este fato é geralmente devido a um aumento no grau de agitação molecular.

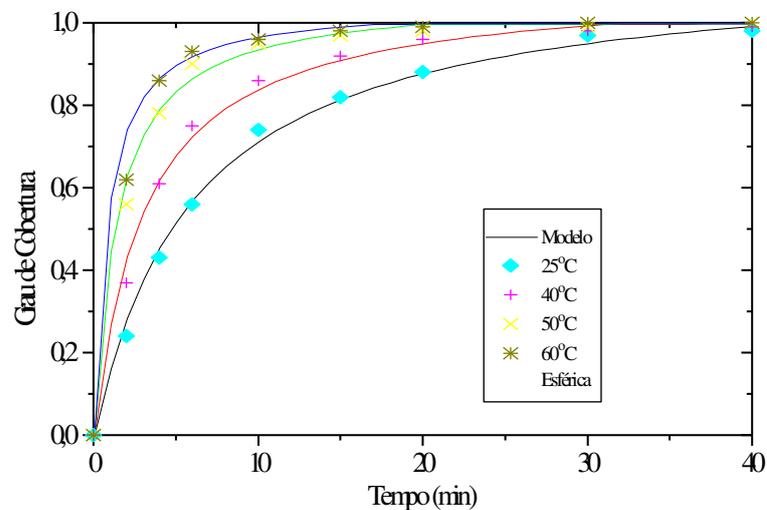


Figura 5. Curvas de taxa de captura para diversas temperaturas - $D_p=2.60\text{mm}$ e $V_I>4\text{cm/s}$

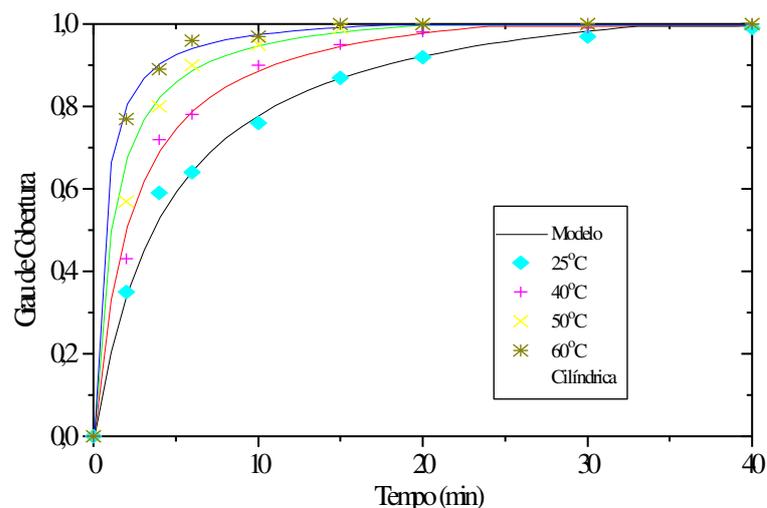


Figura 6. Curvas de taxa de captura para diversas temperaturas- $D_p=1.65\text{mm}$, $L=4\text{mm}$

Para o caso específico das zeólitas esféricas, fez-se um estudo da influência do diâmetro médio das partículas sobre as taxas de captura do adsorbato. Pelos resultados obtidos e plotados na figura 7, pode-se notar que ocorre um aumento nas taxas de adsorção à

medida que o tamanho médio das partículas adsorventes diminui. Isto é explicado pela existência de uma maior área total no conjunto de partículas menores em relação às partículas maiores de mesma massa, diminuindo o tempo que as moléculas gastam para percorrer a intrincada rede de meso e macroporos rumo às cavidades intracristalinas, indicando que a resistência à difusão no interior da partícula está localizada predominantemente a nível dos macroporos, não descartando a hipótese de haver um efeito combinado entre a resistência dos micro e macroporos.

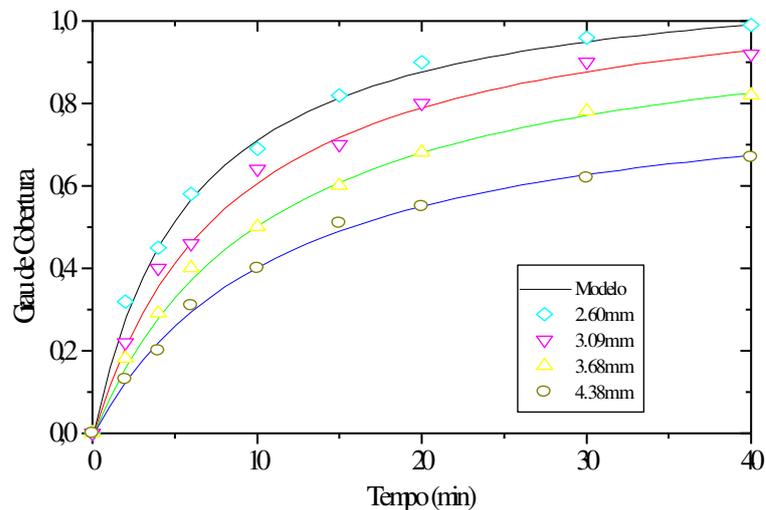


Figura 7. Curvas de taxa de captação para diversos tamanhos de partículas

Calculou-se as difusividades efetivas para as zeólitas esféricas e cilíndricas através do modelo da difusão no poro, considerando-se as zeólitas cilíndricas como sendo: esferas equivalentes de mesma área*, esferas equivalentes de mesmo volume** e cilindro infinito***. Os valores assim obtidos encontram-se na tabela 3, para as várias temperaturas.

Tabela 3 - Valores das difusividades para as corridas cinéticas experimentais

Temperatura (°C)	Esféricas (cm ² /s).10 ⁵	Cilíndricas* (cm ² /s).10 ⁵	Cilíndricas** (cm ² /s).10 ⁵	Cilíndricas*** (cm ² /s).10 ⁵
25	1.67	1.84	1.71	1.77
40	2.50	2.76	2.57	2.66
50	3.88	4.27	3.99	4.13
60	5.70	6.28	5.86	6.07

Fez-se uma simulação, utilizando-se o modelo da difusão no poro, com o intuito de se comparar as taxas de adsorção entre as zeólitas do fabricante 1, do fabricante 2 e do fabricante 3 (estudada por Azevedo, (1992)), todas sob as mesmas condições operacionais, ou seja, na temperatura de 25°C e para um diâmetro de 1.65mm. O resultado da simulação, mostrada na

figura 8, indica que a zeólita fornecida pelo fabricante 1 possui as melhores taxas de adsorção, quando utilizada com um diâmetro equivalente ao diâmetro da zeólita do fabricante 2. A zeólita fornecida pelo fabricante 3 possui as piores taxas de adsorção. Em contrapartida, tal como são comercializadas - as zeólitas do fabricante 2 com diâmetro de 1.65mm e as zeólitas do fabricante 1 com diâmetro de 2.60mm - verifica-se uma predominância do material fornecido pelo fabricante 2, em todas as temperaturas estudadas, como pode ser observado nas figuras 5 e 6.

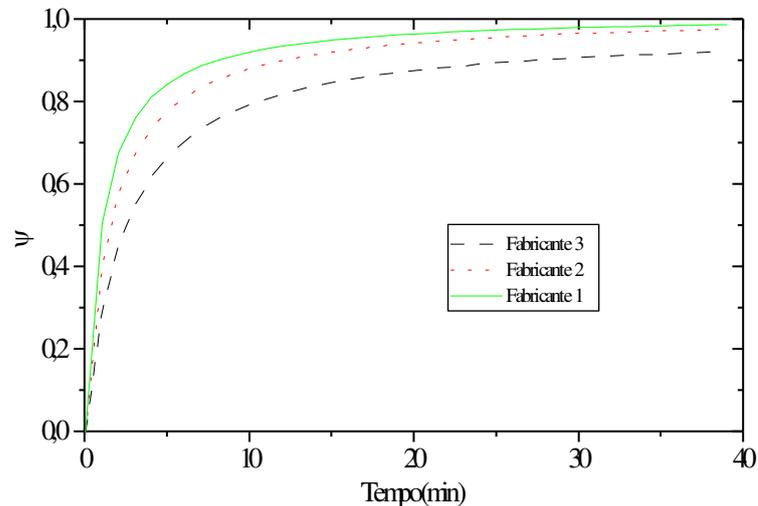


Figura 8. Resultado da simulação obtida para as zeólitas 1, 2 e 3

CONCLUSÕES

Os resultados termodinâmicos mostraram que as zeólitas esféricas (produzidas pelo fabricante 1) e cilíndricas (produzidas pelo fabricante 2) possuem a mesma capacidade em todas as temperaturas estudadas, sendo esta capacidade decrescente com o aumento de temperatura. A isoterma de Langmuir correlacionou de forma satisfatória os dados experimentais para as temperaturas e concentrações do experimento. As corridas cinéticas mostraram ser dependentes dos parâmetros estudados, onde um aumento de temperatura provocou um aumento nos valores das difusividades, para ambas as zeólitas. O aumento do diâmetro das partículas esféricas provocou uma decréscimo nas taxas de adsorção, mas a difusividade manteve-se constante com valor médio de $1.67 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$. Comparativamente, as zeólitas fornecidas pelo fabricante 3 possuem taxas de adsorção inferiores e as do fabricante 1 apresentam os melhores resultados.

NOMENCLATURA

q_s = concentração da fase adsorvida, no tempo ($\text{g}/\text{g}_{\text{ads}}$)

M_f = massa de líquido (g)

M_s = massa de adsorvente (g)

W_b^o = fração mássica inicial de etanol na solução (% em peso de etanol)

W_b = fração mássica de etanol na solução, no tempo (% em peso de etanol)

W_b^e = fração mássica de etanol, no equilíbrio, na solução (% em peso de etanol)

q^* = concentração da fase adsorvida, no equilíbrio ($\text{g}/\text{g}_{\text{ads}}$)

Q = capacidade da monocamada ($\text{g}/\text{g}_{\text{ads}}$)

c^* = concentração da fase líquida, no equilíbrio (% em peso de água)

K = constante de Langmuir ($\text{g}_{\text{sol}}/\text{g}_{\text{água}}$)

ΔH = calor de adsorção (kJ/mol)

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Carton et al. (1987) "Separation of Ethanol-Water Mixtures Using 3A Molecular Sieve", J. Chem. Tech. Biotechnol, 39, 125-132.
- Sowerby, B;Crittenden, B.D. (1988) "Scale-up of Vapor Phase Adsorption Columns for Breaking the Ethanol-Water Azeotrope", I. Chem.E. Symposium Series, 118.
- Ruthven, D.M. (1984) "Principles of Adsorption and Adsorption Processes, New York.
- Azevedo, D.C.S. (1992) "Estudo Cinético e Termodinâmico da Adsorção para o Sistema Etanol-Água sobre Zeólita 3A", (Dissertação) UFSCar, 195.

ESTUDO CINÉTICO DA ADSORÇÃO PARA O SISTEMA ETANOL-ÁGUA SOBRE MATÉRIA PRIMA AMILÁCEA

por

J. C. GUBULIN¹, M. J. CARMO²

RESUMO-- Neste trabalho apresenta-se dados cinéticos experimentais de adsorção etanol-água sobre matéria prima amilácea. Para tal estudo foi utilizada uma célula de circulação em banho finito de líquido, onde foi possível se obter as curvas de "uptake rate" para este adsorvente não convencional, analisando-se a influência da velocidade intersticial, da temperatura e do tamanho da partícula. Por fim fêz-se uma comparação com a zeólita 3A comercial.

INTRODUÇÃO

Na fermentação usual para a obtenção do etanol, a biomassa tem por função unicamente servir de reserva de nutrientes para que os microrganismos façam a conversão bioquímica. Contudo, esta biomassa possui uma propriedade particularmente interessante que é a sua seletividade pela água em uma mistura etanol-água, sendo tecnologicamente possível a sua utilização na desidratação de álcoois, de acordo com Hong(1982).

Ladisch(1970) mostrou que os produtos amiláceos e outros polissacarídeos podem ser usados como adsorventes para enriquecimento do etanol, tornando-o absoluto a partir de uma mistura de 90% em peso do álcool.

Partindo-se deste princípio, este trabalho se fundamentou na obtenção de dados experimentais cinéticos de adsorção etanol-água, utilizando-se amido como adsorvente. Este estudo foi feito através da circulação em banho finito de líquido, onde a concentração era monitorada no tempo tendo como parâmetros a temperatura, a velocidade intersticial e o diâmetro das partículas, cujo objetivo final foi a obtenção das taxas de adsorção.

MATERIAIS E MÉTODOS

Utilizou-se como adsorvente o amido de mandioca (tapioca) peletizado em forma de esferas, com diâmetro médio compreendido entre 2.00-4.00 mm. A caracterização física e química deste material foi realizada por CARMO (1995), onde os resultados encontram-se na tabela 1.

1-professor DEQ/UFSCar,Rod.Washington Luiz,Km235,CEP:13565-905 São Carlos-SP.

2-aluno de doutorado DEQ/UFSCar, Rod.Washington Luiz, Km235, CEP:13565-905 São Carlos-SP.

Tabela 1 - Parâmetros físicos do amido de mandioca(Carmo,1995).

FAIXA GRANULOMÉTRICA (mm)	DIÂMETRO	MASSA MÉDIA (g)
	MÉDIO (mm)	
2.00-2.38	2.19	0.0084
2.38-2.83	2.60	0.0134
2.83-3.36	3.09	0.0182
3.36-4.00	3.68	0.0273
DENSIDADE REAL(g/ml)		1.57
DENSIDADE APARENTE(g/ml)		1.04
POROSIDADE		0.33
DIÂMETRO MÉDIO DOS POROS(μm)		0.35

A fase líquida (soluções etanol-água) foi preparada a partir do etanol absoluto fornecido pela Synth e água destilada. As concentrações das soluções foram dosadas por refratometria com um erro experimental da ordem de 0.5%, utilizando-se um refratômetro de calibração automática da Reichert-Jung. Para cada corrida cinética ativou-se o amido utilizando estufa com temperatura programável (105°C por 16hs), para dessorver alguma umidade presente neste adsorvente.

Para a obtenção dos dados cinéticos foi utilizado um dispositivo experimental de circulação (fig.1), desenvolvido por Azevêdo(1992), que descreve-se a seguir, onde um volume finito de líquido (250ml) circula continuamente em sistema fechado e através de um leito fixo de partículas adsorventes (50g).

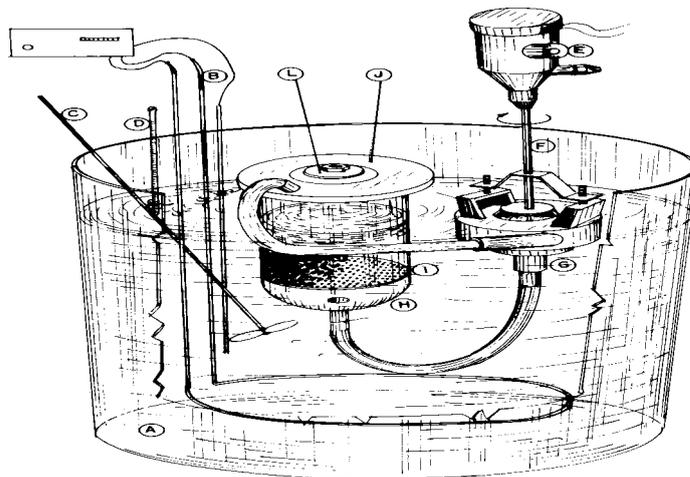


Figura 1. Dispositivo experimental de circulação para ensaios cinéticos de imersão em volume finito de líquido

- A- Banho termostatzado de forma cilíndrica em vidro pyrex com altura de 27cm e diâmetro de 28.5cm;
- B- Resistência RESILUX 750W/220V ligada a um controlador FAC-202 Precision Temperature Controller, de modo a manter constante a temperatura do banho e sensor térmico;
- C- Agitador CONTRAC modelo 1000 da FANEM(110V) para homogeneizar a temperatura do banho;
- D- Termômetro para medir a temperatura do banho;
- E- Agitador modelo 713 da FISATOM(110V) para acionar a haste F;
- F- Haste do agitador ligada às pás da bomba centrífuga;
- G- Bomba centrífuga com corpo feito em PVC;
- H- Célula construída em vidro de altura 10cm e diâmetro interno de 6.5cm. O fundo é arredondado e provido de um bico olivado para a saída de líquido a ser admitido na bomba;
- I- Placa perfurada($\varnothing=1.5\text{cm}$) em aço inox para suportar as partículas adsorventes;
- J- Tampa em alumínio constituída de dois corpos: o inferior, em forma de anel, onde se apoia a borda da célula; e o superior, provido de um bico de admissão de líquido e de uma tampa interna, a qual é rosqueada ao corpo inferior para fechar hermeticamente a célula
- L- Tampa interna, também em alumínio, presa por meio de "o-rings" e utilizada para introduzir a solução e o adsorvente na célula. Esta tampa dispõe ainda de um septo de borracha que permite a retirada de amostras por meio de uma seringa hipodérmica.

Este dispositivo permite condições de fluxo nas quais tornam-se desprezíveis as variações de volume do sistema e a resistência externa à transferência de massa.

O equipamento possui uma bomba centrífuga que retira continuamente o líquido no fundo da célula, imersa em um banho termostatzado, e o admite pelo bico de entrada localizado no corpo superior da tampa, a sete diferentes valores de rotação do eixo.

A intervalos regulares de tempo, o líquido é dosado por refratometria e a concentração da fase adsorvida é obtida por um balanço simples de massa, onde supõe que somente a água esta adsorvida, sendo M_f igual a um $M_f(t)$, segundo a equação 1.

$$q_{(t)} = \frac{M_f}{M_s} \left(\frac{W_{b(t)} - W_b^o}{W_{b(t)}} \right) \quad (1)$$

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para uma corrida cinética típica de transferência de massa, preparou-se soluções etanol-água com massa (M_f) e concentração inicial (W_b^o), em torno de 15% em peso de água, bem definidas, às quais foram introduzidas em uma célula hermética e termostatzada.

Através de uma manipulação manual certificou-se que o líquido preencheu totalmente a bomba, não permitindo a formação de bolhas no seu interior.

Utilizou-se um suporte em acrílico para acomodar o conjunto célula-bomba no interior do banho, onde conectou-se o eixo da bomba ao agitador, acionando-se a circulação de líquido no nível desejado.

Após o sistema ter entrado em equilíbrio térmico, com uma precisão de $\pm 0.1^\circ\text{C}$, retirou-se a tampa interna da célula e no instante $t=0$ introduziu-se uma massa de adsorvente (M_s), tratado termicamente, no seu interior tão rápido quanto possível.

Fechou-se hermeticamente o sistema e a intervalos regulares de tempo coletou-se alíquotas de líquido, puncionando-se um septo de borracha com uma seringa hipodérmica de agulha longa, às quais foram dosadas por refratometria, com um erro experimental médio de 0.5% em toda a faixa de concentração.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados cinéticos são apresentados na forma de curvas de "uptake rate", relacionando-se a quantidade adsorvida de água pelo sólido (q) ou padronizando-se esta grandeza através do grau de cobertura (ψ) para cada instante de tempo (t). Os parâmetros tais como velocidade intersticial, diâmetro médio das partículas e temperatura foram relacionados com as taxas de adsorção.

A tabela 2 resume os resultados obtidos, mostrando as várias medidas cinéticas experimentais relacionadas aos parâmetros de estudo.

Tabela 2. Resumo das medidas cinéticas experimentais

CORRIDA	T ($^\circ\text{C}$)	VEL.INTER. (cm/s)	R_p (mm)	q_s (g/g)	ψ^{60}
A	25	1.67	1.30	0.145	0.33
B	25	2.18	1.30	0.145	0.53
C	25	2.72	1.30	0.145	0.60
D	25	3.88	1.30	0.145	0.75
E	25	4.35	1.09	0.145	0.79
F	25	4.08	1.30	0.145	0.76
G	25	4.76	1.54	0.145	0.70
H	25	4.75	1.84	0.145	0.58
I	40	4.42	1.09	0.129	0.88
J	50	4.51	1.09	0.109	0.91
K	60	4.48	1.09	0.083	0.99

Analisando-se o efeito da velocidade intersticial sobre a taxa de transferência de massa, nota-se que ocorre um favorecimento na quantidade de água adsorvida, à medida que se aumenta

esta velocidade. Isto ocorre devido a diminuição da espessura da camada limite hidrodinâmica que circunda a partícula, onde se localiza a resistência externa à transferência de massa.

A figura 2 mostra este fato, comprovando-se que um aumento na velocidade intersticial provoca um aumento nas taxas de adsorção para um mesmo instante de tempo.

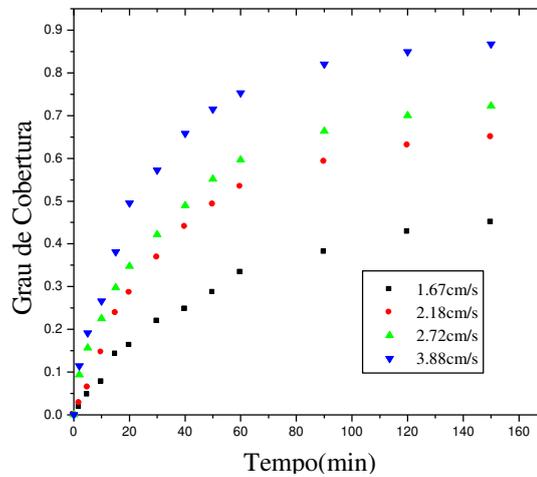


Figura 2. Curvas cinéticas para diversas velocidades intersticiais

O tamanho do "pellet" também influencia as taxas de captação do adsorbato. Pelos resultados obtidos e plotados na figura 3, pode-se notar que ocorre um aumento nessas taxas de adsorção, à medida que o tamanho médio da partícula adsorvente diminui.

Isto é explicado por uma maior área superficial existente em um conjunto de partículas menores, onde a área de contato entre elas diminui em relação à mesma massa de partículas maiores. Isto provoca um maior gasto de tempo para hidratar todos os grupos hidroxílicos do amido.

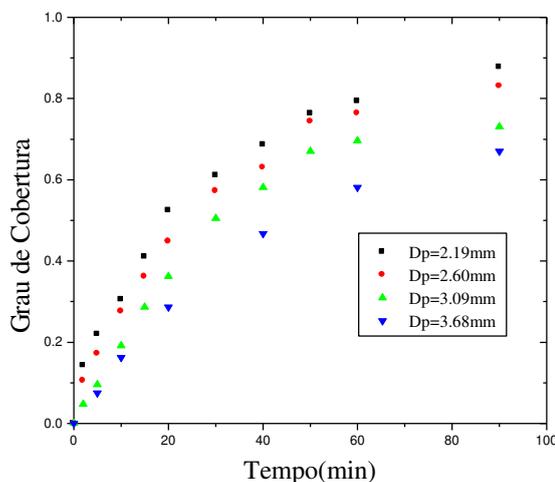


Figura 3. Curvas de taxa de captação para diversos tamanhos de partículas

A temperatura é outro fator de grande interesse nos processos cinéticos de adsorção, visto que a sua influência sobre os processos difusivos é muito marcante.

Pode-se notar através da figura 4 que, à medida em que se aumentava a temperatura, a taxa de adsorção também aumentava. Para o instante de 60min o adsorvente atingiu cerca de 90% de sua saturação na temperatura de 60°C, enquanto que no mesmo instante de tempo o adsorvente atingiu cerca de 70% na temperatura de 25°C. Isto ocorre devido a um aumento no grau de agitação das moléculas do sorbato, facilitando a cinética do processo.

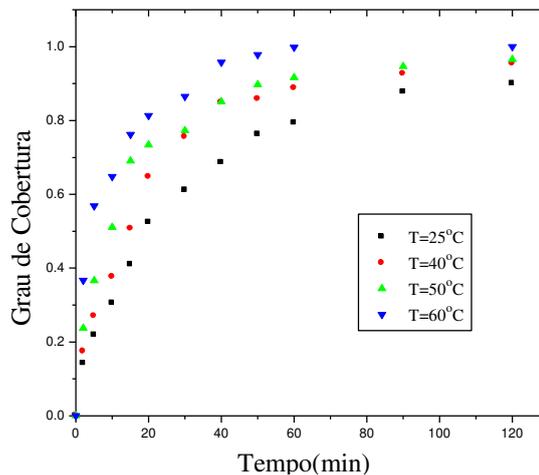


Figura 4. Curvas de taxa de captura para diversas temperaturas

Uma comparação dos dados cinéticos obtidos para o amido, se torna útil em relação a um adsorvente convencional, tal como a zeólita 3A comercial. A figura 5 traz uma corrida cinética para estes dois adsorventes sob as mesmas condições de operação, mostrando a tendência de saturação para estes dois adsorventes.

Para tempos longos, a zeólita tende a uma saturação de 30% de sua massa seca, enquanto que para o amido esta saturação tende a 15%, ambos na temperatura de 25°C.

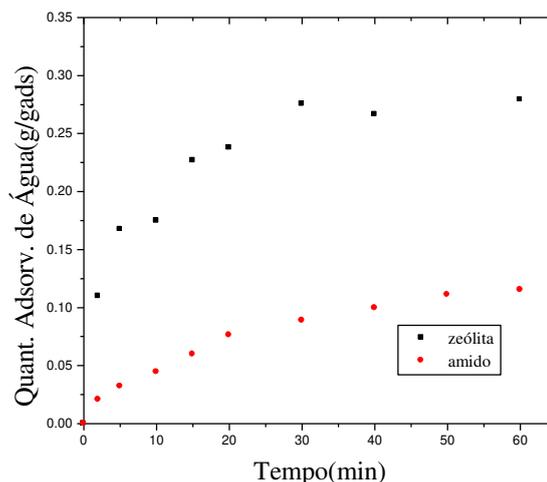


Figura 5. Gráfico de comparação nas capacidades de adsorção entre o amido e a zeólita

Comparando-se as taxas de adsorção, a figura 6 mostra que a zeólita apresenta uma maior taxa de captação em relação ao amido, pois para todos os instantes de tempo o seu grau de cobertura foi superior, nas mesmas condições de operação.

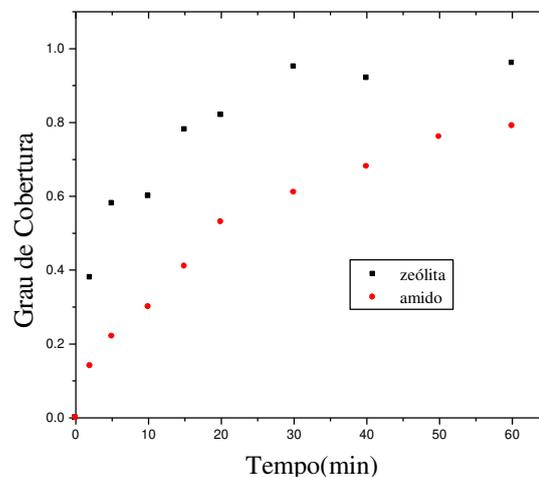


Figura 6. Comparação no grau de cobertura para os adsorventes amiláceos e zeolíticos

CONCLUSÕES

O equipamento utilizado e a metodologia empregadas mostraram ser satisfatórias na obtenção dos dados cinéticos experimentais de adsorção sobre este adsorvente não convencional.

A cinética do processo adsorptivo foi dependente dos parâmetros estudados: temperatura, velocidade intersticial e diâmetro das partículas. Concluiu-se que um aumento na temperatura provocou um aumento nas taxas de adsorção, porém diminuiu a capacidade de reter água num tempo longo.

O aumento da velocidade intersticial diminuiu a resistência externa à transferência de massa até um limite no qual o filme líquido que rodeia a partícula fica extremamente delgado. Por fim, um aumento no diâmetro médio das partículas causou um decréscimo nas taxas de adsorção.

Comparando-se à zeólita 3A, o amido se mostrou menos capacitivo e com menores taxas de adsorção para todas as temperaturas estudadas.

Estudos posteriores de regeneração e de seletividade devem ser feitos para se ter uma conclusão definitiva das vantagens deste novo adsorvente sobre os demais, através da análise dos custos totais envolvidos num processo global de adsorção.

NOMENCLATURA

$q(t)$ = concentração da fase adsorvida no tempo(g/g_{ads})

M_f = massa de fluido(g)

M_s = massa de sólido(g)

$W_{b(t)}$ = fração mássica de etanol na solução no tempo

W_{b^0} = fração mássica de etanol inicial na solução

T = temperatura(°C)

R_p = raio da partícula(mm)

q_s = quantidade máxima adsorvida(g/g_{ads})

ψ = grau de cobertura

ψ^{60} = grau de cobertura no instante de 60min

D_p = diâmetro médio das partículas adsorventes

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

HONG, J; VOLOCH, M.(1982) "Adsorption of Ethanol-Water Mixtures by Biomass Materials", *Biotechnology and Bioengineering*, 24, 725.

LADISCH, M.R; DYCK, K.(1979) "Dehydration of Ethanol: New Approach Gives Positive Energy Balance", *Science*, 205, 898.

CARMO, M.J.(1995) "Estudo Cinético e Termodinâmico da Adsorção para o Sistema Etanol-Água sobre Matéria Prima Amilácea, (Dissertação) UFSCar,108.

AZEVÊDO, D.C.S.(1992) "Estudo Cinético e Termodinâmico da Adsorção para o Sistema Etanol-Água sobre Zeólita 3A, (Dissertação) UFSCar, 195.

ADSORÇÃO ETANOL-ÁGUA SOBRE MATÉRIA PRIMA AMILÁCEA: MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PROCESSO

por

M.J. CARMO¹, R.C. GIORDANO², J.C. GUBULIN²

RESUMO - - O presente trabalho tem por objetivo a modelagem e a simulação de um processo cinético obtido na adsorção etanol-água sobre o amido de mandioca peletizado em esferas, com diâmetros compreendidos entre 2.00 e 4.00mm. Aplicou-se um modelo de difusão no poro, a quatro diferentes temperaturas de operação (25, 40, 50 e 60°C), onde o sistema de equações diferenciais parciais, após discretização da variável radial pelo método da colocação ortogonal, transforma-se em um sistema não linear de equações diferenciais ordinárias que é então resolvido pelo método de Runge-Kutta-Gill. As difusividades foram determinadas nas respectivas temperaturas e através de uma simulação foi possível obter-se as taxas de captação do adsorbato. Por fim comparou-se as difusividades obtidas para o amido com a zeólita 3A comercial.

INTRODUÇÃO

O etanol tem sido visto ultimamente como uma importante alternativa para a substituição da gasolina. Este fato é comprovado analisando-se as matérias primas que dão origem a esses dois combustíveis.

Enquanto que a gasolina provém de uma fonte não renovável, o etanol é produzido a partir do amido ou do açúcar, que são fontes permanentemente renováveis.

Em fermentações típicas se produz soluções em torno de 10% em peso de etanol em água, e para a sua adição na gasolina o etanol deve ser desidratado. Portanto, a otimização nos processos de separação destes dois componentes é de fundamental importância.

O problema desta separação pode ser dividida em duas regiões. De 10 a 85% em peso de etanol, o equilíbrio líquido-vapor se torna favorável, sendo utilizado a destilação como processo de separação. Acima desta concentração e principalmente na composição azeotrópica (95.6% em peso de etanol), a destilação se torna antieconômica.

A adsorção seletiva é uma alternativa promissora para esta etapa de desidratação, de acordo com Serra e Poch (1987). Zeólitas do tipo 3A e 4A tem sido utilizadas com bastante sucesso por Garg e Ausiskaitis (1983), onde as altas temperaturas para a sua total dessorção ainda são necessárias.

1-aluno de doutorado DEQ/UFSCar.

2-professor DEQ/UFSCar, Rod. Washington Luiz, Km235, CEP: 13565-905, São Carlos-SP.

Ladisch e Dick (1979) utilizaram materiais amiláceos para tal finalidade, devido ao seu baixo custo e a necessidade de temperaturas moderadas de regeneração (100-120°C). Sendo assim, o intuito deste trabalho foi fazer uma modelagem de um processo cinético experimental obtido na adsorção etanol-água sobre o amido através de banho finito (Carmo,1995).

MODELO MATEMÁTICO

O modelo matemático do processo é estruturado dividindo-se em duas equações de balanço: balanço no poro e balanço no banho. Para o desenvolvimento deste modelo, as equações foram escritas com base nas seguintes considerações:

- Partícula adsorvente esférica;
- Ausência de resistência externa ao transporte de massa (resistência da película é desprezível);
- Fluidos incompressíveis;
- Processo isotérmico;
- Fluxo difusivo apenas na direção radial;
- Banho perfeitamente agitado;
- Equilíbrio instantâneo sem taxa de reação.

As equações para o modelo da difusão no poro podem, portanto, serem escritas da seguinte forma:

Balanço no Poro:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} \left[(1 - \varepsilon_p) \frac{\partial q_i}{\partial C_i} + \varepsilon_p \right] = \varepsilon_p \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) \quad (1)$$

Balanço no Banho:

$$\frac{\partial C_{b,i}(t)}{\partial t} = \left[- \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \frac{3}{R_p} \varepsilon_p D \frac{\partial C_i}{\partial r} \right]_{r=R_p} \quad (2)$$

Sujeitas às seguintes condições de contorno:

$$\text{Em } t = 0 \quad C_i = C_{i0} \quad \text{e} \quad C_{b,i} = C_{b,i0} \quad (3)$$

$$\text{Em } r = 0 \quad \frac{\partial C_i}{\partial r} = 0 \quad (4)$$

$$\text{Em } r = R_p \quad C_i = C_{b,i}(t) \quad (5)$$

Da hipótese de equilíbrio instantâneo no poro, existe a necessidade de uma equação complementar do tipo $q_i = f(C_i, T, P)$. Utilizou-se a equação de Chakravarti-Dahr(1907), que

ajustou de forma satisfatória os dados termodinâmicos experimentais de adsorção obtidos por Carmo(1995), onde apresenta-se a seguir:

$$\frac{q_i}{q_{\text{imá x}}} = \frac{(bC_i)^c}{1+(bC_i)^c} \quad (6)$$

RESOLUÇÃO DO MODELO

Na resolução destas equações foi adotado o método de colocação ortogonal, Villadsen e Michelsen (1978), para discretizá-las no espaço. Utiliza-se de aproximação polinomial, com polinômios de Jacobi $P^{(0,1/2)}$, e a transformação de variáveis $u = (r/R_p)^2$. Com isto, recai-se em sistema de equações diferenciais ordinárias de primeira ordem, resolvido pelo método de Runge-Kutta-Gill de quarta ordem com passo variável. Testes realizados para definir número adequado de pontos de colocação indicam que cinco pontos internos são suficientes para representar as concentrações “bulk” com precisão. Este sistema de equações fornece para cada instante de tempo um perfil de concentração no "pellet" e o valor de concentração na superfície do sólido, em função da qual é feito o ajuste aos dados cinéticos.

Difusividades efetivas são ajustadas, preliminarmente, através de algoritmo de busca direta, que tem como função-objetivo a soma dos quadrados dos resíduos entre as concentrações experimentais e as previstas pelo modelo. O parâmetro obtido por esse procedimento serve, então, como inicialização do algoritmo de Marquardt (1968), que faz a estimativa final. A função-objetivo é, neste caso, unidimensional, visto que os ensaios são isotérmicos, e os resultados da busca direta mostraram-na unimodal.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O trabalho contemplou o estudo do efeito do tamanho das partículas e da temperatura sobre a taxa de captação de adsorbato.

No primeiro estudo fêz-se corridas cinéticas experimentais com velocidades do fluido acima de 4.0cm/s, mantendo-se a temperatura constante(25°C) e variando-se o diâmetro das partículas adsorventes. Observa-se que nesta faixa de velocidades, a resistência externa ao transporte de massa é desprezível, Carmo (1995).

Os valores das condições operacionais e dos parâmetros encontrados pela simulação encontram-se na tabela 1.

Tabela 1- Dados experimentais e de aplicação do modelo de difusão no poro para as corridas E a H

CORRIDA	V_I (cm/s)	D_p (mm)	D (cm^2/s) 10^6
E	4.35	2.19	1.20
F	4.08	2.60	1.14
G	4.76	3.09	1.09
H	4.75	3.68	1.03

O gráfico que mostra o ajuste obtido pelo modelo aos dados experimentais encontra-se na figura 1.

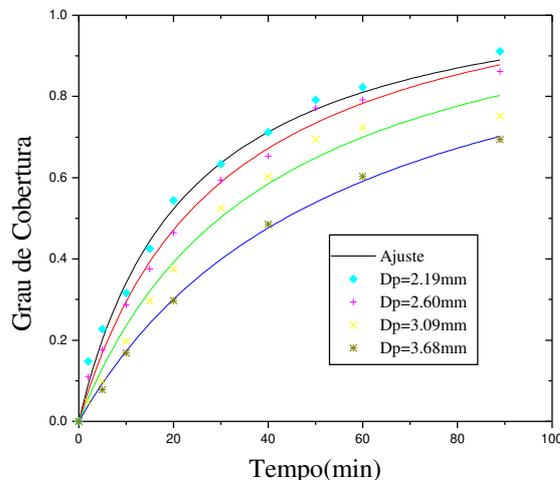


Figura 1- Ajuste do modelo aos dados experimentais para as corridas E a H

Neste gráfico, o grau de cobertura corresponde à fração adsorvida num instante t sobre a quantidade adsorvida no tempo infinito. Nota-se que partículas menores possuem taxas de adsorção maiores, devido a existência de uma maior área superficial disponível para a adsorção.

No segundo estudo aplicou-se o modelo para várias corridas cinéticas de efeito de temperatura, onde as condições operacionais e os valores dos parâmetros obtidos encontram-se na tabela 2.

Tabela 2- Dados experimentais e de aplicação do modelo de difusão no poro para as corridas E, J, K e L

CORRIDA	V_I (cm/s)	T ($^{\circ}\text{C}$)	D (cm^2/s) 10^6
E	4.35	25	1.20
J	4.42	40	1.80
K	4.51	50	2.74
L	4.48	60	4.10

Na figura 2 encontra-se o modelo aplicado para estas corridas cinéticas.

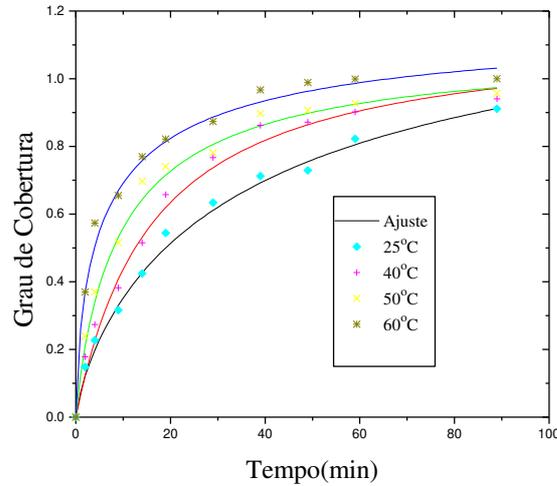


Figura 2- Ajuste do modelo aos dados experimentais para as corridas E, I, J e K

Pode-se concluir que ocorre um aumento significativo nas difusividades à medida que aumentava-se a temperatura, uma vez que o grau de agitação das moléculas é favorecido, facilitando a cinética do processo.

Uma comparação se torna útil a respeito das difusividades encontradas para o amido em relação a um adsorvente convencional. O mesmo modelo de difusão no poro foi aplicado aos dados cinéticos experimentais obtidos por Azevêdo(1993) para a zeólita 3A comercial, na temperatura de 25°C.

A figura 3 mostra os resultados obtidos, onde foi encontrada uma difusividade da ordem de $4.42 \cdot 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$ para o adsorvente zeolítico, indicando que a taxa de adsorção para este adsorvente é superior em relação ao amido, sob as mesmas condições de operação. Para a zeólita, utiliza-se isoterma de adsorção de tipo retangular, Carmo (1995).

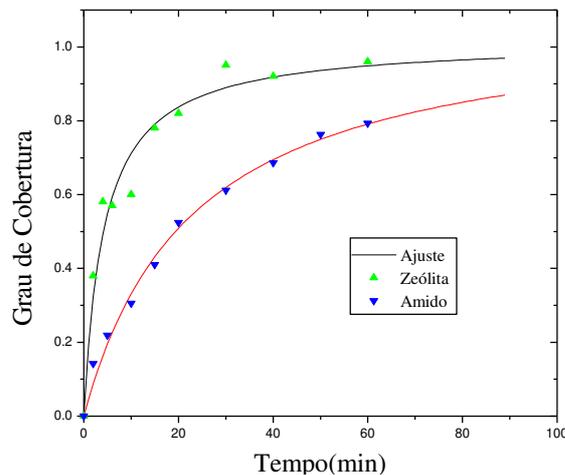


Figura 3- Comparação no grau de cobertura para os adsorventes amiláceos e zeolíticos

CONCLUSÕES

O modelo de difusão no poro, proposto neste trabalho para representar os dados cinéticos experimentais obtidos na adsorção etanol-água sobre matéria prima amilácea se mostrou satisfatório, ajustando-se de forma adequada aos dados experimentais.

Os valores das difusividades assim determinados mostraram que o amido possui taxas de adsorção menores do que os adsorventes zeolíticos.

As variáveis estudadas tais como temperatura e diâmetro das partículas tiveram influência nas taxas de adsorção, onde o aumento de temperatura favoreceu a adsorção de água e um aumento no diâmetro provocou uma queda nessas taxas.

Para se tentar melhorar a cinética do processo adsorptivo sobre o amido, estudos devem ser feitos na direção de se trabalhar em fase vapor com o amido na sua forma expandida.

NOMENCLATURA

C_i = concentração de adsorbato no poro(gmol/ml)
 C_{i0} = concentração inicial de adsorbato no poro(gmol/ml)
 ϵ_p = porosidade da partícula
 q_i = quantidade da espécie i adsorvida no equilíbrio(g/g)
 ϵ = porosidade do banho
 $C_{b,i}$ = concentração de adsorbato no reservatório(gmol/ml)
 $C_{b,i0}$ = concentração inicial de adsorbato no reservatório(gmol/ml)
 R_p = raio da partícula(cm)
 D = coeficiente efetivo de difusão no poro(cm²/s)
 t = tempo(s)
 V_I = velocidade intersticial(cm/s)
 D_p = diâmetro da partícula(cm)
 T = temperatura(K)

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- SERRA, A; POCH, M (1987)"A Survey of Separation Systems for Fermentation Ethanol Recovery", Process Biochemical, 154-158.
- GARG, D.R; AUSISKAITIS, J.P (1983)"Molecular Sieve Dehydration Cycle for High Water Content Streams", Chemical Engineering Progress, 79(4) 60-65.
- LADISCH, M.R; DYCK, K (1979)"Dehydration of Ethanol: New approach Gives Positive Energy Balance", Science, 205, 898-900.
- VILLADSEN, J.; MICHELSEN, M.L. (1978) "Solution of Differential Equation Models by Polynomial Approximation", Prentice-Hall.
- MARQUARDT, D.M. (1968) "An Algorithm for Least-Squares Estimation of Non-Linear Parameters", J. Soc. Ind. Appl. Math., 11(2), 431-41.

- CARMO, M.J (1995)" Estudo Cinético e Termodinâmico de Adsorção para o Sistema Etanol-Água sobre Matéria Prima Amilácea" (Dissertação), UFSCar.
- AZEVÊDO, D.C.S (1993)" Estudo Cinético e Termodinâmico de Adsorção para o Sistema Etanol-Água sobre Zeólita 3A Comercial" (Dissertação), UFSCar
- CHAKRAVARTI, D.N. ; DAHR, N.R. (1907). Kolloid Z. 43, 377.

ESTUDO CINÉTICO E TERMODINÂMICO DA SORÇÃO DE ÍONS COBRE SOBRE RESINA DE TROCA IÔNICA COMERCIAL

P. C. N. Hirano¹, J. C. Gubulin²

¹ Aluno do curso de mestrado em Engenharia Química da UFSCar

² Professor do Departamento de Engenharia Química da UFSCar

Rod. Washington Luiz, km 235 - Cx. Postal 676 - 13565-905 - São Carlos (SP) - Brasil
gubulin@power.ufscar.br

RESUMO

Efluentes contendo metais pesados têm sido um dos grandes problemas da indústria de galvanoplastia. Seus resíduos são altamente tóxicos mesmo a baixas concentrações, sendo necessário o seu tratamento. O tratamento químico, largamente utilizado, vem apresentando problemas nos dias atuais devido ao rigor das legislações ambientais. Pesquisadores têm estudado técnicas alternativas, dentre as quais destaca-se o processo de troca iônica. O presente trabalho teve como objetivo o estudo termodinâmico e cinético da captação de íons cobre sobre resina comercial do tipo catiônica. Foram obtidas isotermas de equilíbrio e curvas de “uptake rate” utilizando-se o método de Imersão em Volume Finito de Líquido, na tentativa de elucidar alguns aspectos a nível fundamental do fenômeno de troca iônica. Foram realizados ensaios nas temperaturas de 30°C, 40°C, 50°C e 60°C. Dados de equilíbrio foram correlacionados pela equação de Chakravarti-Dhar.

Palavras-chave: resina de troca iônica, cobre, equilíbrio, cinética

INTRODUÇÃO

Indústrias que utilizam processos de galvanoplastia geram efluentes contendo metais pesados constituindo um grave problema tanto ecológico quanto econômico. Soluções contendo íons de metais pesados, mesmo a baixas concentrações, são altamente tóxicas ao meio ambiente.

O tratamento químico usualmente empregado em tais efluentes gera uma “lama” de óxidos que não pode ser descartada, acarretando custos de armazenamento e manutenção. Técnicas eletroquímicas e de troca iônica têm sido utilizadas para minimizar tais problemas. Embora os métodos eletroquímicos sejam muito eficientes e não gerem subprodutos (tecnologia limpa), abaixo de 100 ppm sua eficiência começa a cair. O método de troca iônica vem ao encontro deste problema para solucioná-lo pois é um método muito eficiente nesta faixa de concentração.

A troca iônica é um processo de troca de íons presentes num líquido com aqueles presentes num sólido insolúvel com a qual está em contato.

Uma grande variedade de substâncias orgânicas e inorgânicas têm sido utilizadas como trocadores de íons, tais como produtos naturais (celulose, proteínas e carvão) e vários minerais contendo íons móveis. Entretanto, estas substâncias naturais possuem baixa capacidade de troca e outras propriedades químicas e físicas desfavoráveis que limitam sua utilização prática como substâncias trocadoras de íons. Antes de 1935, a técnica de troca iônica não era amplamente utilizada como uma unidade de processo tanto no laboratório quanto em es-

cala industrial. A tecnologia moderna de trocadores de íons começou em 1935 com as investigações feitas por Adams e Holmes que descobriram que polímeros sintéticos, mais comumente conhecidas como resinas, são capazes de trocar íons. Estas resinas sintéticas podem ser divididas estruturalmente em duas partes: uma matriz de estrutura hidrocarbônica tridimensional elástica e uma parte hidrofílica que consiste de grupos ionizáveis quimicamente ligadas à matriz. A matriz orgânica é fixa, insolúvel na maioria de solventes utilizados em laboratório e, na prática, quimicamente inerte. Entretanto, os grupos ionizáveis ou funcionais ligados à matriz possuem íons ativos que podem reagir ou serem trocados por outros íons. O comportamento químico de uma resina trocadora de íons é determinada pela natureza do grupo funcional que estão ligados à matriz hidrocarbônica. Existem dois tipos de trocadores de íons: *trocadores catiônicos*, cujos grupos funcionais reagem com cátions presentes na solução circundante e *trocadores aniônicos*, cujos mesmos reagem com ânions (Khym, 1974).

MATERIAIS E MÉTODOS

Resina de Troca Iônica

Foi utilizada uma resina de troca iônica comercial cujas características estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Caracterização da Resina

tipo	catiônica / ácido forte
matriz	divinilbenzeno estireno

grupo funcional	SO ₃ ⁻
forma iônica	sódica
forma física	esférica
diâmetro médio (mm)	0,715
densidade (g/cm ³)	1,5022

Tratamento Térmico: Antes de qualquer ensaio experimental, a resina sofreu um processo de desidratação a 80°C por um período de 24 horas e acondicionada num dessecador.

Produtos Químicos

Foram preparadas soluções de sulfato de cobre a diferentes concentrações a partir de uma solução mãe de concentração de aproximadamente 75.000 mg/L. Esta solução foi feita a partir de sulfato de cobre pentahidratado e água deionizada.

Método de Dosagem das Soluções de Cu⁺⁺: As dosagens das soluções foram determinadas através de espectrofotômetro de absorção atômica, após as diluições das mesmas para efetuar a leitura. A diluição era realizada de forma que a concentração estivesse na faixa entre 0 e 10 mg/L.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Equilíbrio Termodinâmico

Este ensaio foi conduzido em frascos herméticos, agitados e termostatizados, utilizando-se o método de imersão em volume finito de líquido. Em Erlenmeyers de 125 ml eram adicionados 100 mL de solução de sulfato de cobre de diferentes concentrações iniciais e aproximadamente 1 g de resina. Estes frascos eram acondicionadas num banho cuja temperatura foi previamente ajustada. Os ensaios de equilíbrio foram efetuados a 4 temperaturas: 30°C, 40°C, 52°C e 60°C.

O tempo de duração deste ensaio foi de 24 horas para cada temperatura estudada. Após este intervalo de tempo, as soluções eram armazenadas em frascos herméticos para análise posterior, segundo o método descrito no item anterior.

Obtida a concentração na fase fluida, efetuava-se o cálculo da concentração na fase sólida através da equação:

$$\Gamma = \left(\frac{V}{m_s} \right) \cdot (C_0 - C) \quad (1)$$

onde Γ é a concentração na fase sólida (g/g), V é o volume da fase fluida (L), m_s é a massa de resina seca (g), C_0 é a concentração inicial da fase líquida (g/L) e C é a concentração da fase fluida no equilíbrio (g/L).

Os valores de concentração da fase fluida em equilíbrio com a da fase sólida foram colocados em gráficos para a construção das isotermas de equilíbrio.

Estudo Cinético

Os dados cinéticos de sorção de íons cobre sobre resina de troca iônica comercial foram obtidos através de um dispositivo experimental com controle térmico utilizando-se também o método de imersão em volume finito de líquido. A célula era termostatizada por meio de uma camisa pela qual água era bombeada por uma bomba centrífuga. O controle da temperatura era efetuado por um controlador *FAC 203 Precision Temperature Controller*.

A agitação empregada ao sistema era através de um agitador magnético e a rotação utilizada foi de 575 rpm, rotação esta, capaz de eliminar a camada limite formada na partícula, testada anteriormente.

Cada experimento foi conduzido adicionando-se 100 mL de solução de sulfato de cobre, cuja concentração inicial era de aproximadamente 500 mg/L. Esperava-se que a temperatura da solução alcançasse o valor desejado e adicionava-se 1 g de resina previamente pesada. Neste momento, acionava-se o cronômetro. De tempos em tempos eram coletadas amostras para análise de concentração, inicialmente, em intervalos de 0,5 minutos, de 5 a 10 minutos, em intervalos de 1 minuto e após, em intervalos de 5 minutos.

O cálculo da concentração da fase sólida foi feito utilizando-se a equação 1, onde C (g/L) é interpretado como concentração da fase fluida no instante de tempo t (minutos).

As corridas experimentais foram realizadas a 4 temperaturas: 30°C, 40°C, 50°C e 60°C, sendo possível construir-se curvas de “uptake rate”.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Termodinâmica

Os resultados obtidos nos ensaios termodinâmicos estão apresentados nas Figuras 1 e 2, onde a segunda ilustra a faixa de interesse para a utilização do método de troca iônica após o uso do processo eletroquímico, ou seja, menor que 100 ppm.

Através das Figuras 1 e 2 verifica-se que, embora a temperatura afete pouco a capacidade de sorção, a capacidade aumenta com o aumento da temperatura.

O ajuste dos dados experimentais, inicialmente, foi realizado utilizando-se a isoterma do tipo Langmuir (equação 2):

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{k \cdot C}{1 + k \cdot C} \quad (2)$$

onde Γ é a concentração nas partículas (g/g) em equilíbrio com a concentração na fase fluida, C (g/L), Γ_{∞} , a capacidade máxima de sorção (g/g) e, k (L/g), parâmetro da equação.

Entretanto, esta não adequou-se convenientemente.

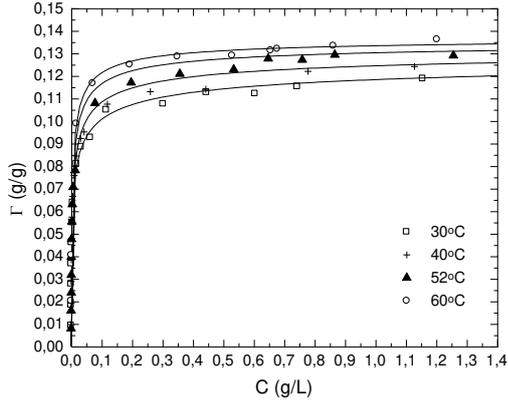


Figura 1: Concentração de cobre na resina em função da concentração na fase fluida no equilíbrio.

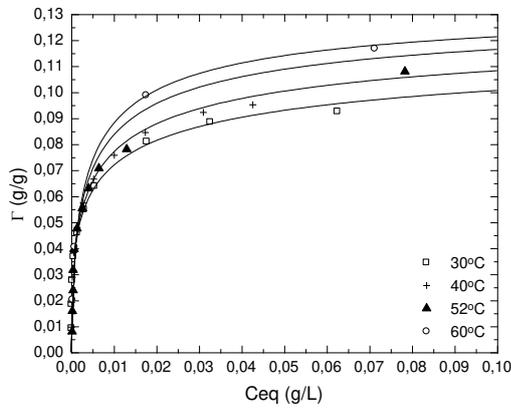


Figura 2: Concentração de cobre na resina em função da concentração na fase fluida no equilíbrio.

Foi necessário, portanto, utilizar-se de isotermas mais complexas, como do tipo Chakravarti-Dhar (equação 3), ilustradas nas Figuras 1 e 2. Este tipo de isoterma ajustou-se convenientemente.

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{(k' \cdot C)^n}{1 + (k' \cdot C)^n} \quad (3)$$

onde Γ é a concentração nas partículas (g/g) em equilíbrio com a concentração na fase fluida, C (g/L), Γ_{∞} , a capacidade máxima de sorção (g/g) e, k' (L/g) e n , parâmetros da equação.

Os parâmetros Γ_{∞} , k' e n foram correlacionados por equações lineares, apresentados abaixo.

$$\Gamma_{\infty} = 0,076328 + 1,84 \times 10^{-4} \cdot T \quad (4)$$

$$k' = -863,55117 + 3,3461657 \cdot T \quad (5)$$

$$n = -1,52797 + 6,4577 \times 10^{-3} \cdot T \quad (6)$$

onde $303 \text{ K} < T < 333 \text{ K}$.

Os dados termodinâmicos são de suma importância para o cálculo da difusividade intraparticular pois representam a interface entre a fase sólida e a fase líquida, utilizado em modelo de difusão.

Cinética

Os dados cinéticos estão ilustrados na Figura 3.

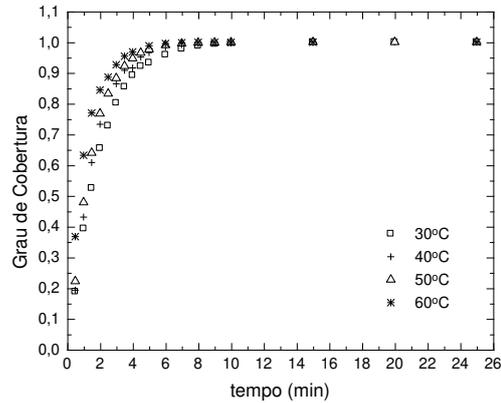


Figura 3: Grau de Cobertura (Γ / Γ_{∞}) em função do tempo.

Pela Figura 3 verifica-se que a taxa de sorção aumenta com o aumento da temperatura. Ela apresenta um índice elevado sendo que, em aproximadamente 10 minutos, a capacidade máxima é atingida.

CONCLUSÕES

Pode-se concluir que isotermas simples, do tipo Langmuir, não ajusta convenientemente aos resultados de equilíbrio, necessitando isoterma mais complexa como do tipo Chakravarti-Dhar. Embora sua influência não seja pouco significativa, o aumento da temperatura provoca um aumento na capacidade de sorção. O estudo de equilíbrio mostra uma captação muito favorável para o íon estudado.

O estudo cinético mostrou que a resina utilizada possui uma taxa de sorção elevada para o íon cobre sofrendo influência significativa da temperatura.

NOMENCLATURA

- C concentração da fase fluida (g/L)
- C_0 concentração inicial da fase fluida (g/L)
- k' parâmetro da equação 2 (L/g)
- k parâmetro da equação 3 (L/g)
- m_s massa de resina (g)
- n parâmetro da equação 3
- T temperatura (K)
- V volume da solução (L)
- Γ concentração na partícula (g/g)
- Γ_{∞} capacidade máxima da resina (g/g)

REFERÊNCIAS

Azevedo, D. C. S. 1993. Estudo cinético e termodinâmico de adsorção para o sistema etanol-água sobre zeólita 3 A, *Dissertação de Mestrado*, UFSCar/PPG-EQ, São Carlos, 195p.

Carmo, J. M. 1995. Estudo cinético e termodinâmico da adsorção para o sistema etanol-água sobre matéria-prima amilácea, *Dissertação de Mestrado*, UFSCar/PPG-EQ, São Carlos, 108p.

Khym, J. X., 1974 *Analytical Ion-Exchange Procedures in Chemistry and Biology - Theory, Equipment, Techniques*, New Jersey, Prentice Hall, 257p.

Lucas, A., Cañizares, P., Rodríguez, J. F., Garcia, I., 1997, Potassium removal from water-methanol-polyol mixtures by ion exchange on Amberlite 252. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 66, p.137-147.

ABSTRACT

Effluents containing heavy metals have been one of the problems of a galvanoplastic industry. Its residues are highly toxic even at very low concentrations. It is therefore very imperative that they be subjected to chemical treatments for cleaning purposes. In recent years, these chemical treatments have been criticized due to the strong environmental laws and regulations. Some chemical researchers have studied alternative techniques, and one of these is the ion exchange process. The main aim of this present research work is to study the thermodynamic and kinetic of the uptake of copper ions on commercial cationic type resin. Equilibrium isotherms and uptake curves were obtained by the method of immersion in a liquid of finite volume. These curves are important to elucidate some aspects, to a fundamental level, the phenomenon of ion exchange. Some tests were carried out at the temperatures of 30°C, 40°C, 50°C, and 60°C. Equilibrium data were correlated using Chakravarti-Dhar equation.

Keywords: ion exchange resin, copper, equilibrium, kinetic.

SORÇÃO DE ÍONS COBRE (II), CHUMBO (II) E ZINCO (II) EM VERMICULITA

CATUNDA PINTO, C. H.¹ e GUBULIN, J. C.²

¹Professor do DQ/FANAT/UERN

Departamento de Química, Universidade do estado do Rio Grande do Norte
Campus Universitário Central Costa e Silva, CEP: 59633-110, Mossoró (RN), Brasil
chcp1@zipmail.com.br

²Professor do PPG-EQ/UFSCar

Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos
Rodovia Washington Luiz, km 235 – Caixa Postal 676, CEP: 13565-905, São Carlos (SP), Brasil
gubulin@power.ufscar.br

RESUMO - O presente trabalho teve como objetivo o estudo termodinâmico, cinético e dinâmico da captação de íons cobre (II), chumbo (II) e zinco (II), sobre vermiculita, através do processo de adsorção por troca iônica. Este estudo foi conduzido, utilizando-se do método de imersão em volume finito de líquido nas temperaturas: 30, 40 e 60 °C, afim de se obter experimentalmente as isotermas de equilíbrio e as curvas cinéticas de captação “uptake-rate”. O estudo dinâmico utilizou o método da curva de “breakthrough”, para obtenção da capacidade dinâmica a temperatura de 25 °C. Os resultados termodinâmicos encontrados confirmam a afinidade que a vermiculita possui por estes metais pesados, que apresentou a seguinte seqüência de afinidade: $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+}$. Os resultados cinéticos, analisados em termos de curvas de “uptake-rate”, mostraram que o aumento da temperatura acarretou um acréscimo na velocidade de adsorção para todos os íons metálicos estudados. A vermiculita mostrou-se eficaz na remoção desses metais, apresentando-se como uma alternativa de baixo custo e bastante promissora para o tratamento de efluentes contaminados por estes metais pesados.

INTRODUÇÃO

A poluição, causada principalmente pelos efluentes contendo metais pesados que são lançados no meio ambiente, vem provocando grandes desastres ecológicos, afetando o desenvolvimento da vida aquática e o ecossistema. Seus resíduos são altamente tóxicos mesmo a baixas concentrações, sendo necessário o seu tratamento (Brile e Cavalcanti, 1979).

Atualmente os tratamentos convencionais desses efluentes são pôr precipitação química, onde é gerado um volume de “lama” muito grande de óxidos e hidróxidos, aumentando assim o custo de processo e de manutenção. O método eletroquímico, em leitos móveis ou fixo, se mostra muito eficiente na remoção de íons metálicos presentes em efluentes. Sua principal vantagem consiste no fato de

que este possibilita a recuperação do íon na sua forma metálica, não gerando, portanto, resíduos permanentes, o que o caracteriza como uma tecnologia limpa. Entretanto, este método apresenta o inconveniente de que a baixas concentrações, sua eficiência de corrente diminui, pronunciadamente, para concentrações abaixo de 3,0 meq/L (Gubulin, 1990; Ruotolo, 1998).

O método de troca iônica vem, portanto, ao encontro deste problema, pois é muito eficiente na faixa de baixas concentrações. Trabalhos encontrados na literatura confirmam a afinidade da vermiculita natural por metais pesados, o que nos motivou a realizarmos a sua ativação, com o objetivo de aumentarmos sua capacidade cinética de adsorção. O presente trabalho teve pôr objetivo a avaliação da influência da fonte de sódio na ativação da ver-

miculita, através de estudos termodinâmicos, cinéticos e dinâmicos.

MATERIAS E MÉTODOS

Vermiculita

A vermiculita foi doada pela empresa Eucatex Mineral Ltda., localizada na cidade de Paulínia-SP, nas seguintes granulometrias: micro (0,5 mm), super fina (1,0 mm), fina (2,0 mm), média (4,0 mm) e grande (8,0 mm). A mesma foi lavada com água deionizada para remover alguns materiais estranhos aderidos na sua superfície e seca a temperatura de 110 °C por 24 horas em estufa.

Produtos Químicos

Para os ensaios termodinâmicos, cinéticos e dinâmicos, foram preparadas as soluções dos íons metálicos Cu^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} , de NaCl, NaOH e HCl.

Concentrações nas Soluções

As concentrações das soluções foram determinadas através de espectrofotômetro de absorção atômica da marca Varian, modelo Spectr AA-200.

Concentrações no Adsorvente

As concentrações no adsorvente foram obtidas via balanço de massa no sistema fechado adsorvente/solução, através do conhecimento da concentração da solução. Este balanço é mostrado na Equação 1, que representa em qualquer instante t a cinética do processo.

$$\Gamma_i(t) = \left(\frac{V}{m_s} \right) (C_{i0} - C_i(t)) \quad (1)$$

Para o estudo termodinâmico de equilíbrio, aplica-se na Equação 1 o limite $t \rightarrow \infty$, obtendo-se a Equação 2.

$$\Gamma_{i\infty} = \left(\frac{V}{m_s} \right) (C_{i0} - C_{i\infty}) \quad (2)$$

Equilíbrio Termodinâmico

Neste trabalho foi adotado o método da imersão em volume finito de líquido. O proce-

dimento consistiu em se colocar no interior de um frasco de 125 mL, uma quantidade ($\approx 1,0\text{g}$) de adsorvente tratado termicamente a 110°C por 24 h, em contato com 100 mL de solução de um íon metálico (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+}), numa faixa de concentrações de 0,00 a 35,00 meq/L para o cobre (II) e zinco (II) e 0,00 a 28,00 meq/L para o chumbo (II). Estes ensaios foram realizados nas temperaturas de 30, 40, 50 e 60°C. Em cada experimento, partiu-se de diversas concentrações iniciais no frasco afim de se obter vários pontos da isoterma. Os frascos foram hermeticamente fechados e colocados num agitador termostatizado, na temperatura desejada. Os frascos foram agitados a uma frequência de 250 rpm durante 07 dias (168 horas). Após o equilíbrio, obtida a concentração na fase fluida, determina-se a concentração no adsorvente através da Equação 2.

Estudo Cinético

Os dados cinéticos de troca iônica sobre vermiculita foram obtidos através de um dispositivo experimental com controle térmico e agitação magnética, utilizando-se o método da imersão em volume finito de líquido. O dispositivo experimental está ilustrado na Figura 1. A rotação empregada foi de 495 rpm, rotação esta, estudada previamente, capaz de diminuir a camada limite formada na partícula.

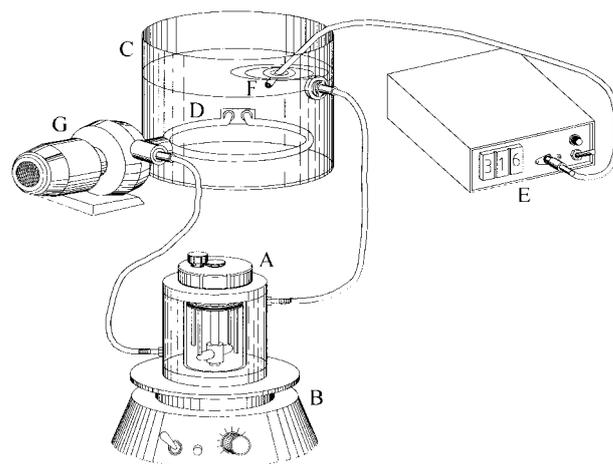


Figura 1: Dispositivo para os testes experimentais cinéticos A - Reator ; B - Agitador Magnético; C – Banho Termostático; D - Resistência; E - Controlador Térmico; F - Sensor Térmico; G - Bomba Centrífuga.

Ativação do adsorvente: A ativação da vermiculita natural ou crua foi realizada em uma célula agitada a temperatura de 30°C, utilizando-se da fonte de sódio (NaCl) ou (NaOH). Foram estudados os efeitos do tempo de ativação e da concentração da fonte de sódio. A razão adsorvente/adsorbato utilizada na ativação foi de 30 g de vermiculita natural para 2.000 mL de solução de NaCl ou NaOH.

Cinética: Cada experimento foi conduzido adicionando-se ao reator 100 mL de uma solução de íon metálico com concentração inicial de aproximadamente 3,8 meq/L. Esperava-se que a solução alcançasse o valor desejado da temperatura e adicionava-se 1,0 g de vermiculita (VC ou VA). Neste momento, acionava-se o cronômetro e em intervalos regulares de tempo, coletava-se amostras do líquido, através de uma pipeta automática. Com os dados foi possível a construção das curvas de “uptake rate” ou curvas de captação em função do tempo. As corridas experimentais foram realizadas nas temperaturas de 30, 40, 50, 60 °C,.

Estudo de adsorção por troca iônica em leito fixo: Foram realizados a uma temperatura de operação de 30 °C, testes “breakthrough” ou de curvas de ruptura de adsorção monocomponente, para avaliação da capacidade de adsorção do leito. A vazão esteve na faixa de 70 – 300 cm³/h, onde a concentração de alimentação do íon metálico (Cu²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺) foi de aproximadamente 3,8 meq/L. O diâmetro médio de partícula foi de 0,5 mm (VA). Foram também realizados testes de dessorção monocomponente, que foram utilizados para avaliação da afinidade do adsorvente e do agente dessorvente (eluyente), ao íon metálico cobre (II). A solução eluyente utilizada foi uma solução de NaCl ou HCl com concentração de 0,5 eq/L a 30 °C, com vazão de 15,00 cm³/h. O aparato experimental está apresentado na Figura 2 onde:

1-Reservatório de solução (íon metálico); 2-Reservatório para solução eluyente (NaCl ou HCl)/água deionizada; 3-Válvula de passagem; 4-Válvula de passagem; 5-Bomba Peristáltica (MCP – ISMATEC); 6-Coluna de adsorção (a), (b) e (c); 7-Válvulas de amostragem; 8-Frascos amostradores; 9-Base suporte das co-

lunas adsorventes; 10-Reservatório para coleta e descarte das soluções.

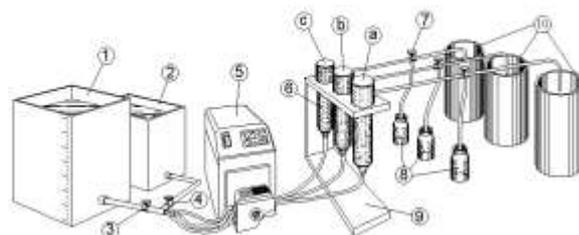


Figura 2: Esquema da unidade de bancada de adsorção por troca iônica em leito fixo

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ativação do Adsorvente

A Figura 3 representa o efeito do tempo da ativação na remoção do cobre (II) pela vermiculita. Podemos observar que um tempo de ativação de 1,0 h é suficiente, como também que tanto a fonte NaCl como NaOH podem ser usadas para ativação. Optamos então pela fonte de sódio NaCl, por ser menos nociva à saúde, de baixo custo, de fácil manuseio e também por apresentar um acréscimo na sua capacidade de adsorção, embora não significativa. Utilizamos a concentração de 1,0 eq/L de NaCl por ser o melhor resultado durante a experimentação.

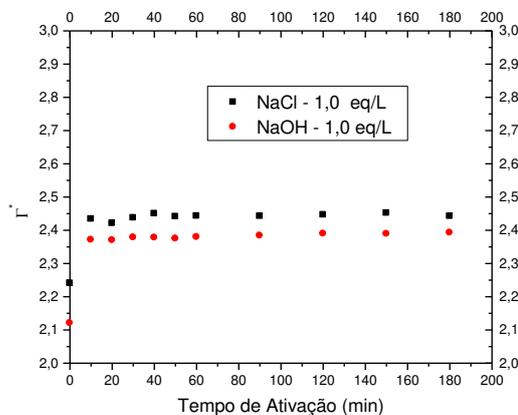


Figura 3 : Efeito do tempo de ativação e da fonte de sódio na capacidade de adsorção da vermiculita ativada a 30 °C

Termodinâmica de Troca Iônica

Os experimentos de equilíbrio foram realizados em temperaturas distintas, sendo que para a vermiculita crua (30 e 60 °C) e para vermiculita ativada (40 e 60 °C). Os resultados de equilíbrio estão apresentados nas Figuras 4 e 5. Verifica-se que as vermiculitas apresentam comportamento distintos em relação a temperatura, porém, a capacidade máxima de adsorção não é aumentada pela temperatura, pois é uma propriedade natural do mineral. Verifica-se, através da Figura 5, que a vermiculita ativada tem comportamento distinto em relação ao íon adsorvido, mas na parte retangular da isoterma converge para sua capacidade máxima de adsorção.

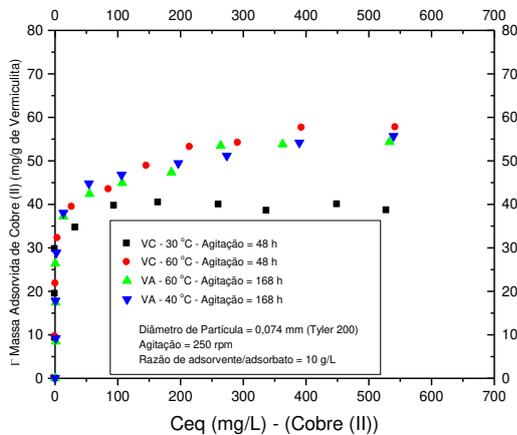


Figura 4 : Isotermas de adsorção de íons cobre(II) sobre vermiculita crua e ativada

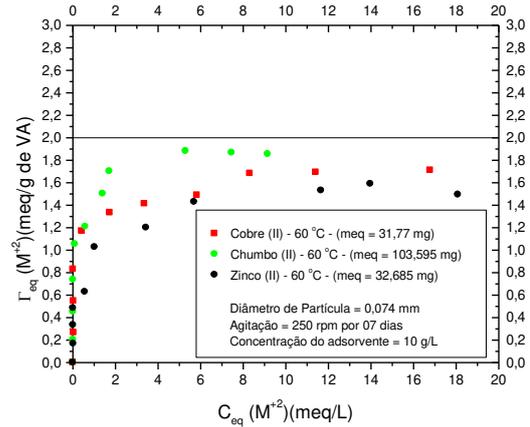


Figura 5 : Isotermas de adsorção de íons cobre (II), chumbo (II) e zinco (II) sobre vermiculita ativada a 60 °C – Monocomponente.

Cinética de Troca Iônica

Efeito da temperatura: A variável temperatura do sistema exerce um papel importante na cinética de transferência de massa. Através das Figuras 6 e 7, referentes às cinéticas do cobre (II) com as vermiculitas crua e ativada, verifica-se que ocorre um favorecimento da cinética com o aumento da temperatura e que o tempo cinético de adsorção a 30 °C para as (VC e VA), é 60 e 50 minutos respectivamente, para o equilíbrio ser alcançado. Já a 60 °C este tempo decresce para 50 e 10 minutos, respectivamente, representando uma redução no tempo cinético de 16,67% para a (VC) e de 80% para a (VA).

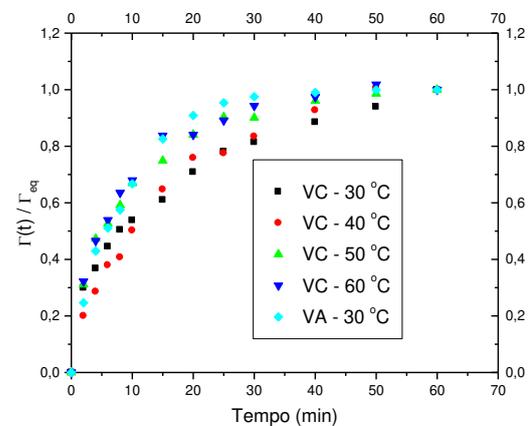


Figura 6: Curvas cinéticas de captação de cobre(II) para (VC) e (VA) em diversas temperaturas: $dp = 0,5$ mm, rotação = 495 rpm.

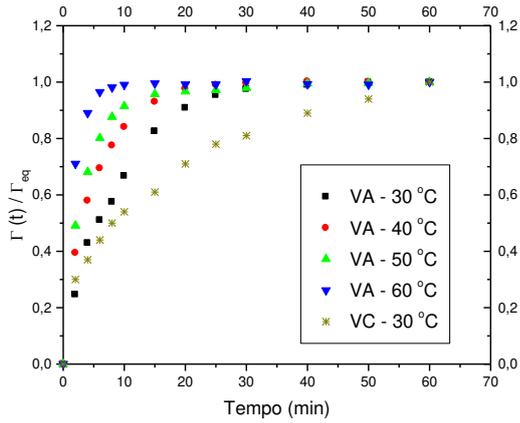


Figura 7: Curvas cinéticas de captação de cobre(II) para (VC) e (VA) em diversas temperaturas: $dp= 0,5$ mm, rotação = 495 rpm.

Para o chumbo (II) ocorre uma redução no tempo cinético de 60%, para a VA. Já no caso do zinco (II) ocorre uma redução no tempo cinético de 58,83% para a VA, como apresentado nas Figuras 8 e 9.

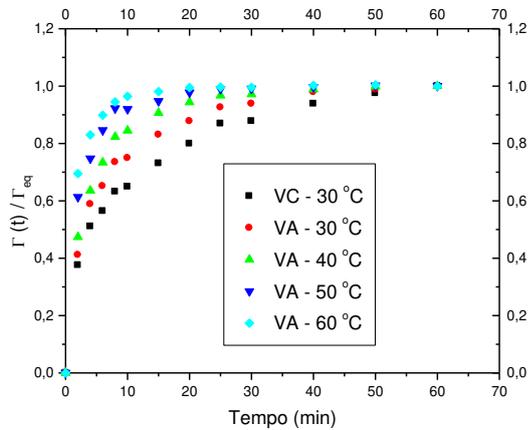


Figura 8: Curvas cinéticas de captação de chumbo(II) para (VC) e (VA) em diversas temperaturas: $dp= 0,5$ mm, rotação = 495 rpm.

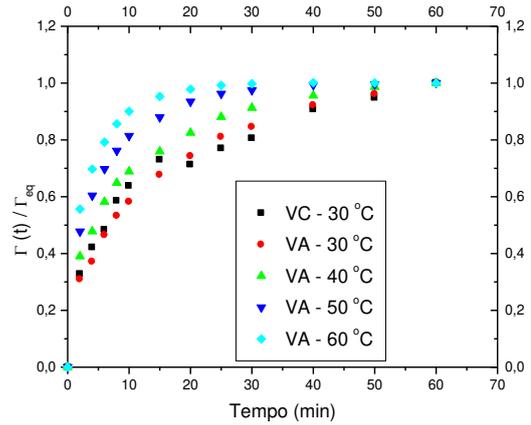


Figura 9: Curvas cinéticas de captação de chumbo(II) para (VC) e (VA) em diversas temperaturas: $dp= 0,5$ mm, rotação = 495 rpm.

Estudo comparativo entre adsorventes: É interessante fazer-se uma comparação entre os resultados obtidos com a vermiculita ativada e um material sintético, como é o caso da resina (R1), material trocador de íons estudado por Hirano e Gubulin (1998), em condições semelhantes ao realizado neste trabalho. Na Figura 10 verifica-se que a cinética da resina R1 é muito superior à apresentada pela VA a 30 °C, enquanto que a 60 °C, a cinética não é tão superior. Enquanto, que a resina atinge o equilíbrio em 10 minutos (30 °C), o mesmo ocorre para a VA (30 °C) num tempo de aproximadamente 40 minutos. Já a 60 °C a resina atinge o equilíbrio em 5 minutos, o mesmo ocorre com a VA num tempo de 10 minutos. Em 10 minutos a 60 °C, a resina alcançou 100,00% de sua capacidade máxima, enquanto que a VA 99,00%.

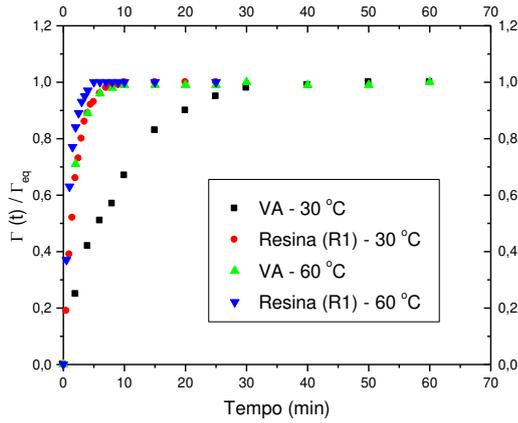


Figura 10 Curvas de captura da resina R1 ($dp= 0,715 \text{ mm}$) e da vermiculita ativada e não expandida ($dp= 0,5 \text{ mm}$), rotação = 575 rpm, cobre (II)

Na Figura 11 estão ilustradas as isotermas da resina R1 e da VA para efeito de comparação.

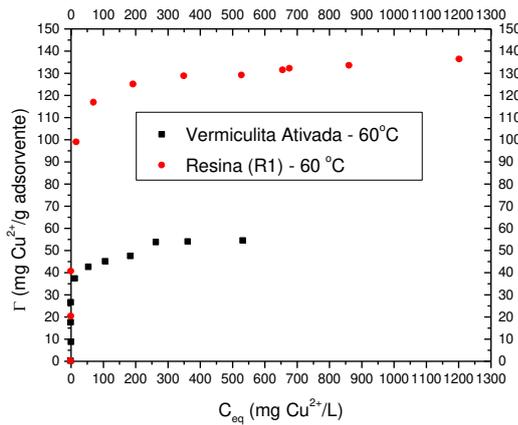


Figura 11: Isotermas experimentais da resina R1 e da vermiculita ativada não expandida

Verifica-se que a capacidade máxima de troca da resina é aproximadamente 2,5 vezes maior que a apresentada pela VA. O preço de mercado da resina é 500 – 4.000 vezes superior ao preço da vermiculita. No entanto, em termos técnicos, a resina sintética apresentou resultados superiores aos da VA.

Adsorção em Leito Fixo

Observando-se as Figuras 12, 13 e 14, podemos verificar a influência da velocidade superficial (v_s) nas curvas de ruptura ou de “breakthrough” para os três íons estudados.

Quando do aumento da vazão de alimentação, esta causa necessariamente uma diminuição nos tempos de “breakthrough” (t_b).

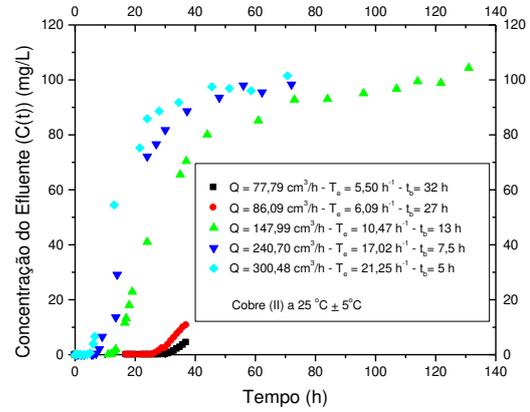


Figura 12: Curva de “breakthrough” para o cobre (II) a $25 \text{ °C} \pm 5 \text{ °C}$ a diversos tempos espaciais

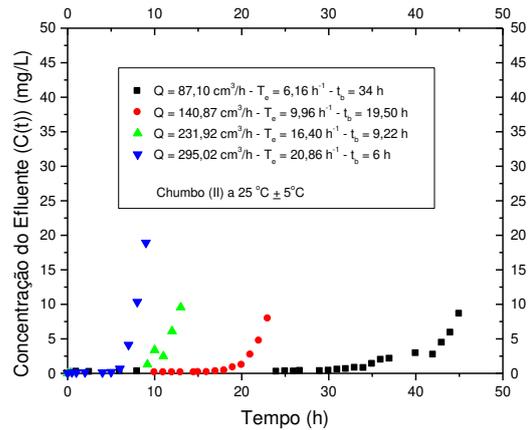


Figura 13: Curvas de “breakthrough” para o chumbo (II) a $25 \text{ °C} \pm 5 \text{ °C}$ a diversos tempos espaciais

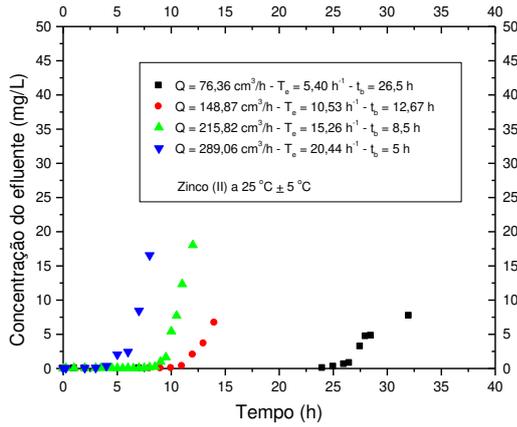


Figura 14: Curvas de “breakthrough” para o zinco (II) a 25 °C ± 5°C a diversos tempos espaciais

Verifica-se na Figura 15 que a cinética a este tempo espacial (T_e)(h^{-1}) é bastante similar para os íons metálicos estudados, e que existe uma afinidade entre os íons metálicos e o adsorvente, na seguinte ordem: $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+}$.

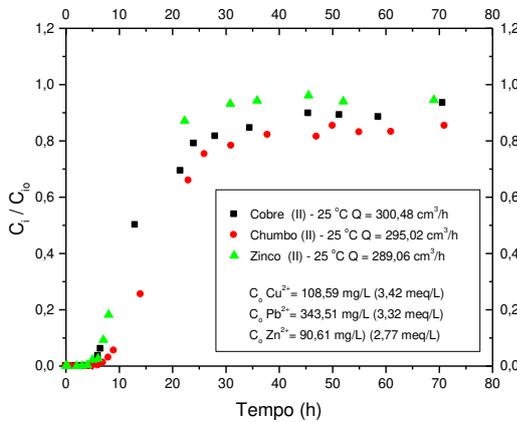


Figura 15: Curvas de “breakthrough” para os íons metálicos a 25 °C ± 5°C. $(C_i(t)/C_{i0})$, $T_e = \pm 20 h^{-1}$

Podemos verificar nas Figuras 16 e 17 uma afinidade entre os íons estudados, mostrando assim, que estes dados são de fundamental importância, na tomada de decisões, quando se está trabalhando em projetos de colunas de adsorção para unidades industriais.

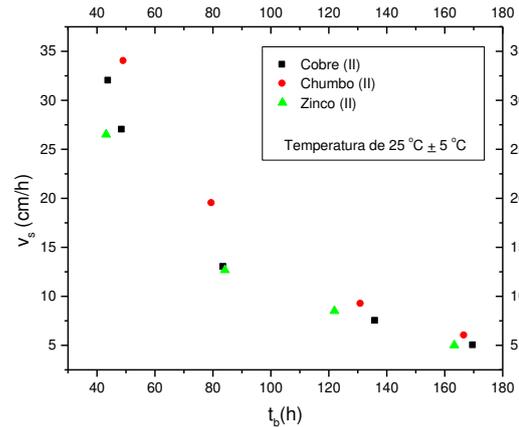


Figura 16: Curva $v_s \times t_b$ para os íons metálicos

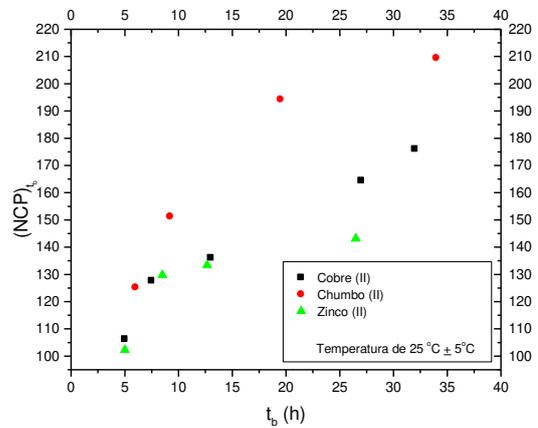


Figura 17: Curvas $(NCP)_{t_b} \times t_b$ para os íons metálicos

Dessorção monocomponente para o cobre (II): Este estudo teve por finalidade à avaliação de um agente dessorvente (eluente) (NaCl ou HCl ; $Q = 15,00 \text{ cm}^3/h$), que melhor desempenhasse seu papel, na remoção do íon cobre (II) do adsorvente (VA) na coluna de adsorção. A Tabela 1 e a Figura 18 resume os dados experimentais da adsorção, dessorção e recuperação do íon cobre (II) a 30 °C. Onde verificamos que somente 24,93% é recuperado quando se usa uma solução de NaCl (0,5 eq/L). Entretanto, esse valor aumenta para 97,17%, quando se utiliza uma solução de HCl (0,5 eq/L). Isto é uma indicação que a natureza de troca iônica é bastante influenciada, quando da presença de solução ácida. Assim sendo, a vermiculita pode ser regenerada (reciclada) para uma nova utilização pelo tratamento ácido.

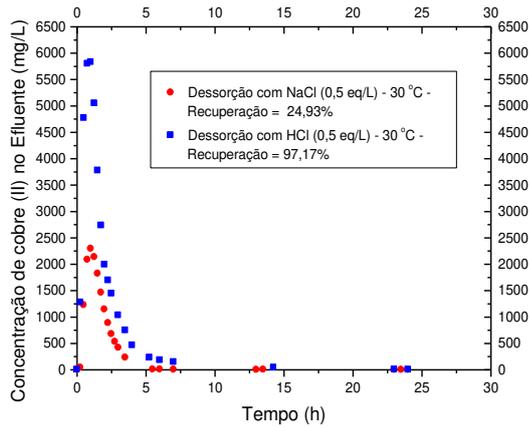


Figura 18 Curva de dessorção do íon cobre (II) com diferentes agentes dessorventes

Tabela 1: Dados experimentais de adsorção, dessorção e recuperação do cobre (II) em (VA)

Coluna	Adsorção (mg/g)	Dessorção (mg/g)	Recuperação (%)
(A) NaCl	11,11	2,77	24,93
(B) HCl	10,95	10,64	97,17

CONCLUSÕES

Baseado no presente trabalho pode-se concluir que:

- um tempo de 1,0 hora é suficiente para se processar a ativação da vermiculita crua ou natural, quando se deseja trabalhar com concentrações de cobre (II) e outros íon metálicos em soluções aquosas da ordem de 120 ppm (mg/L) (3,78 meq/L);

- tanto o NaCl como o NaOH podem ser usados no processo de ativação da vermiculita, pois aumentam a cinética de adsorção da vermiculita crua;

- concentração da ordem de 1,0 eq/L de NaCl é suficientemente ótima para se processar a ativação da vermiculita natural, quando se deseja trabalhar com baixas concentrações de cobre (II) e outros íons metálicos;

- a capacidade termodinâmica de adsorção não é aumentada com o aumento da temperatura. O que ocorre é na verdade um aumento da cinética de adsorção, o que favore-

ce a ocupação dos sítios ativos do adsorvente pelos íons que serão adsorvidos;

- a capacidade de adsorção máxima para os íons metálicos estudados, converge para um único ponto, o qual seria a sua capacidade máxima de adsorção. Entretanto, chegaram a este ponto com cinéticas distintas (Pb^{2+} (1,88 meq/g) > Cu^{2+} (1,71 meq/g) > Zn^{2+} (1,59 meq/g));

- comparativamente, a 60 °C, a vermiculita ativada apresentou resultados de capacidade termodinâmica de troca iônica inferior a 2,5 vezes a capacidade da resina (R1), mas a 60 °C as mesmas apresentaram cinéticas praticamente iguais. Porém, a vermiculita é um mineral abundante, de baixo custo sendo de 550 a 4.000 vezes mais barato do que as resinas sintéticas importadas;

- a vermiculita estudada apresentou bom desempenho em relação aos íons estudados (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+}), e pode ser utilizada nos projetos de colunas adsorventes para estes íons;

- em colunas, um aumento na velocidade superficial causou uma diminuição na capacidade dinâmica, como também no tempo de “breakthrough”. Com relação aos íons metálicos envolvidos, para um teste a uma mesma velocidade superficial e a temperatura constante, podemos observar que existe uma afinidade entre os íons metálicos, na seguinte ordem: Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} ;

- com relação ao número de colunas processadas, NCP, podemos informar que a um tempo espacial de aproximadamente 5,70 h⁻¹, os íons metálicos apresentaram os seguintes números para os íons: Cu^{2+} (176,05), Pb^{2+} (209,43) e Zn^{2+} (143,11). Parece serem números atrativos para futuras aplicações industriais;

- os resultados dos testes de dessorção monocomponente realizados com o íon cobre(II), revelaram a seletividade ao dessorvente (HCl), que foi superior ao dessorvente (NaCl). Pois os dessorventes apresentaram uma diferença considerável em seus desempenhos (HCl – 97,17% e NaCl – 24,93%), e isso representa uma informação valiosa para o projeto de novas unidades industriais;

NOMENCLATURA

$C_i(t), C_{i0}, C_{i\infty}$	- Concentrações da espécie i, na fase líquida (mg/L)
dp	- Diâmetro da partícula adsorvente (mm)
m_s	- Massa de vermiculita (g)
NCP	- Numero de Colunas Processadas
Q	- Vazão volumétrica (cm ³ /h)
t	- Tempo
t_b	- Tempo de “breakthrough”
T_e	- Tempo espacial (h ⁻¹)
T	- Temperatura (K ou °C)
V	- Volume do fluido (L)
VA	- Vermiculita Ativada
VC	- Vermiculita Crua ou Natural
v_s	- Velocidade superficial (cm/h)
$\Gamma(t), \Gamma_{i\infty}$	- Quantidades adsorvidas da espécie química i no sólido (mg/g)
eq	- Equivalente de uma espécie i
meq	- Miliequivalente
ppm	- Partes por milhão
rpm	- Rotação por minuto

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Eucatex Mineral Ltda (doação da vermiculita) e ao CNPq (financiamento da pesquisa).

REFERÊNCIAS

- GUBULIN, J. C. 1990, Transferência de massa em sistemas particulados: Aspectos gerais do fenômeno de adsorção. In: FREIRE, J. T.; GUBULIN, J.C. Tópicos especiais em sistemas particulados, São Carlos-SP, Gráfica da UFSCar, volume 3, p. 203 - 291.
- HIRANO, P. C. N.(1999), Sorção de íons cobre em resinas comerciais de troca iônica: Estudos cinéticos e termodinâmicos, Dissertação de Mestrado, UFSCar, São Carlos-SP, 111p.
- RUOTOLO, L. A. M. (1998), Eletrodeposição de cobre em eletrodos tridimensionais: Soluções diluídas em leito fixo. Dissertação de Mestrado, UFSCar, São Carlos-SP, 128p.

Suplemento 02

ELETRODEPOSIÇÃO DE ÍONS COBRE EM ELETRODOS TRIDIMENSIONAIS DE LEITO FIXO.

**1-ESTUDO CINÉTICO E HIDRODINÂMICO DA ELETRODEPOSIÇÃO DE
ÍONS COBRE EM ELETRODOS TRIDIMENSIONAIS DE LEITO FIXO**

**2-REDUÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE UTILIZANDO-SE FILMES DE
POLIANILINA. EFEITO DA ESPESSURA DE FILME E VELOCIDADE DE
ESCOAMENTO**

**3-ESTUDO COMPARATIVO DA CINÉTICA DE REDUÇÃO DE Cr(VI)
UTILIZANDO-SE DIFERENTES POLÍMEROS CONDUTORES**

**4-REDUÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE UTILIZANDO-SE FILMES DE
POLIANILINA. ESTUDO DA DISTRIBUIÇÃO DE POTENCIAL ELÉTRICO
NO INTERIOR DO ELETRODO POROSO**

ESTUDO CINÉTICO E HIDRODINÂMICO DA ELETRODEPOSIÇÃO DE ÍONS COBRE EM ELETRODOS TRIDIMENSIONAIS DE LEITO FIXO

L. A. M. Ruotolo¹ e J. C. Gubulin²

¹ Aluno do PPG-EQ / UFSCar, plus@iris.ufscar.br

² Professor do Departamento de Engenharia Química da UFSCar, gubulin@power.ufscar.br
Rod. Washington Luiz, Km 235 - Cx. Postal 676 - 13565-905 São Carlos - SP

RESUMO - Este trabalho teve por objetivo o estudo do comportamento cinético de um reator de leito fixo quanto à eficiência de corrente (EC) e eficiência energética (EE), tendo como parâmetros operacionais a espessura do leito (L) e a densidade de corrente elétrica aplicada (i). Constatou-se que o leito fixo, para determinadas espessuras e densidades de corrente aplicadas apresenta altas eficiências de corrente (próximas a 100%) na remoção de íons cobre. Observou-se também que o aumento da densidade de corrente faz com que surja um depósito pulverulento que vai se tornando cada vez mais intenso. Uma vez conhecidas as características cinéticas do reator foram estabelecidas então as condições experimentais que seriam utilizadas no estudo hidrodinâmico. Constatou-se que os dados de queda de pressão em função da velocidade de escoamento se adequam à equação quadrática de Forchheimer. O eletrodo foi caracterizado por sua permeabilidade e fator c em função da porosidade do mesmo. No decorrer do processo ocorria a diminuição da vazão e da porosidade, entretanto, estes não tiveram influência sobre a EC, que se manteve praticamente constante, o mesmo não ocorrendo com a EE. Através dos resultados cinéticos e hidrodinâmicos obtidos foi possível então estabelecer-se uma expressão para o tempo ótimo de operação do reator em função da densidade de corrente aplicada.

INTRODUÇÃO

Como mencionado em Ruotolo e Gubulin (1997), o tratamento de resíduos industriais contendo íons metálicos se faz necessário devido tanto a fatores ecológicos quanto econômicos.

Métodos tradicionais de tratamento de águas residuárias contendo metais pesados consistem basicamente de técnicas de precipitação e troca iônica.

Na década de 60 surgiu o método eletroquímico, que ao contrário dos convencionais não produz resíduos permanentes, sendo portanto uma tecnologia totalmente limpa. Do ponto de vista econômico este método também se mostra promissor pois possui vantagens tais como: redução da mão de obra, eliminação parcial ou

total de áreas de estocagem, redução do custo final do produto, reaproveitamento quase que total dos subprodutos e reintegração dos metais ao processo principal devido ao seu alto grau de pureza (Rajeshwar e Ibañez, 1997).

A baixa eficiência de corrente e alto consumo energético decorrente do uso do eletrodo convencional plano levou à criação de uma nova geração de reatores eletroquímicos utilizando eletrodos de grande área superficial, chamados de eletrodos tridimensionais, como por exemplo os eletrodos de leitos particulados, dentre os quais se destaca o reator de leito fixo, o qual se caracteriza como sendo o mais eficiente na eletrodeposição de metais. No entanto, o reator de leito fixo apresenta o inconveniente do fechamento da matriz porosa devido ao depósito metálico. Contudo, em função de que para soluções

iônicas diluídas o tempo de operação se torna muito grande tal fato justificaria o seu uso na forma de refis. Diante disto este trabalho aborda o comportamento do reator eletroquímico sob dois aspectos: 1) cinético: visa o estudo da influência dos parâmetros densidade de corrente e espessura do leito sobre a eficiência de corrente e a eficiência energética do processo; 2) hidrodinâmico: visa relacionar as propriedades hidrodinâmicas do leito e do sistema de maneira a obter-se uma relação que estabeleça um tempo ótimo de operação em função da densidade de corrente que lhe é imposta.

ASPECTOS GERAIS

A *eficiência de corrente*, Equação 1, compreende a razão entre a massa do metal efetivamente depositada num certo intervalo de tempo e a massa do metal que seria eletrodepositada neste mesmo tempo se toda a corrente elétrica aplicada fosse utilizada para este propósito, enquanto que o *eficiência energética*, Equação 2, é dada pela razão entre a massa de cobre efetivamente eletroprocessada em determinado intervalo de tempo e a energia elétrica cedida ao sistema neste mesmo intervalo de tempo.

$$EC = \frac{z_i F \Delta m}{M_i I \Delta t} \quad (1)$$

$$EE = \frac{1}{I \cdot V} \frac{\Delta m}{\Delta t} \quad (2)$$

Com os resultados do estudo cinético foi possível então estabelecer-se as melhores condições em que se obtinham as maiores eficiências de corrente e energética numa espessura de leito fixo em que o eletrodo apresente a menor espessura possível de regiões inativas quanto à eletrodeposição.

Quanto à hidrodinâmica do reator, o efeito do fechamento dos poros sobre a hidrodinâmica do sistema pode ser avaliado através dos parâmetros permeabilidade (k) e fator c , utilizando-se para tanto uma equação quadrática do tipo Forchheimer, Equação 3, que se aplica para o escoamento de fluidos em

meios porosos (Scheidegger, 1974; Massarani, 1997).

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{\mu}{k(\varepsilon)} \cdot q + \frac{c(\varepsilon) \cdot \rho}{\sqrt{k(\varepsilon)}} \cdot q^2 \quad (3)$$

Com relação à porosidade do leito fixo não se conseguiu um método eficiente para sua medida experimental ao longo da espessura do leito (a taxa de fechamento dos poros não é uniforme ao longo da espessura). Diante disto, optou-se por utilizar uma porosidade média que foi calculada a partir de um balanço de massa no sistema.

Como o sistema operava em circuito fechado com quantidades finitas de solução e partículas de cobre, obteve-se então a seguinte relação entre ε e C_{Cu} , tal como mostrado na Equação 4.

$$\varepsilon = \varepsilon_o - \frac{m_{io}^s}{\rho_m \cdot V_L} \left[1 - \frac{C_i}{C_{io}} \right], \quad i = Cu^{2+} \quad (4)$$

Através da medida experimental da curva de queda de pressão no leito em função da velocidade de escoamento foi possível então ajustar-se uma curva através da qual foram obtidos os parâmetros hidrodinâmicos, através da Equação 3, em função da porosidade que o leito apresentava em determinado instante, calculada pela Equação 4.

MATERIAIS E MÉTODOS

Uma visão geral do equipamento utilizado tanto nos estudos cinéticos quanto hidrodinâmicos, assim como a figura esquemática do reator utilizado nos estudos cinéticos podem ser encontradas, respectivamente, nas Figuras 1 e 2 de Ruotolo e Gubulin (1997).

O eletrólito utilizado era preparado utilizando-se sulfato de cobre na concentração desejada e ácido sulfúrico suficiente para obter-se uma concentração de 0,5 M. O fluxo do eletrólito era descendente e a configuração do reator era paralela quanto às direções de fluxo de corrente e eletrólito. Utilizou-se um cátodo poroso cujas partículas se constituíam de cilindros equiláteros de cobre, de 1 milímetro.

O reator eletroquímico utilizado nos experimentos cinéticos possuía uma área de seção transversal de $12,6 \text{ cm}^2$ (diâmetro de 4,0 cm) e suas peças são todas construídas em acrílico.

O procedimento experimental utilizado consistia na seguinte seqüência de etapas: preparação do eletrólito; preenchimento do leito com as partículas até uma altura de leito pré-determinada; ajuste da fonte de corrente elétrica de modo que uma densidade de corrente fixa seja fornecida; acoplamento dos contatos elétricos; admissão de eletrólito na célula com uma vazão pré-estabelecida; fornecimento de corrente elétrica ao sistema e início da cronometragem. Em intervalos de tempos periódicos media-se a queda de voltagem no leito e retiravam-se amostras para posterior análise de concentração de cobre no eletrólito, utilizando-se para tanto um espectrofotômetro de absorção atômica Varian, modelo SpectrAA100. Seguia-se o encerramento da passagem de corrente elétrica, a remontagem do reator, o ajuste de uma nova corrente e o reinício da cronometragem, da medida de queda de voltagem e da coleta de amostras. Em todos os experimentos, a vazão foi mantida constante e a temperatura mantida dentro de uma faixa controlada ($25-27^\circ\text{C}$). Esse procedimento foi repetido para as quatro alturas de leito e para as quatro concentrações iniciais estudadas.

A Figura 1 mostra uma ilustração na qual está representado o reator utilizado no estudo hidrodinâmico.

Da mesma forma que o anterior, este reator possuía um corpo cilíndrico em acrílico composto de partes móveis que eram unidas por meio de tirantes. Este reator possui uma área de seção transversal de passagem do fluido três vezes maior que a do anterior. Na região de entrada do eletrólito estava inserido o distribuidor de líquido e logo em seguida encontrava-se uma placa de chumbo perfurada que constituía o contra-eletrodo.

O principal diferencial deste reator com relação ao descrito anteriormente se encontra no fato de este possuir dois orifícios de 1,0 mm através do qual foi possível realizar a medida de queda de pressão no leito.

O procedimento experimental adotado consiste em uma vez acionada a bomba e admitido o eletrólito ao reator faz-se então uma medida da queda de pressão no leito e a medida da vazão inicial com a válvula da linha principal totalmente aberta. A válvula do "bypass" é mantida fechada durante todo o experimento. Em seguida fechava-se a válvula colocando-a em 3 ou 4 posições entre aberto e fechado. Em cada uma destas posições da válvula era medida a vazão correspondente e também a queda de pressão no leito. De posse destes valores é possível o cálculo da permeabilidade do sistema e do fator c de Forchheimer para determinada porosidade do leito.

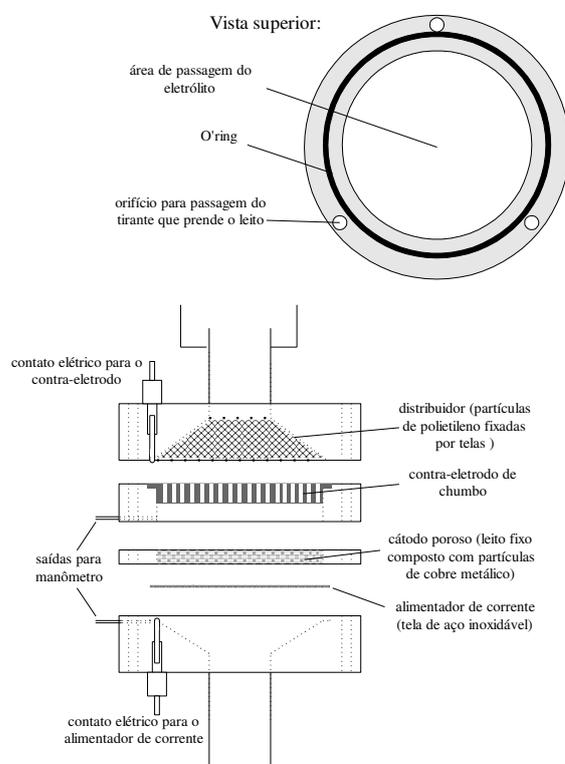


Figura 1. Reator utilizado nos estudos hidrodinâmicos.

Realizada a etapa anterior, abre-se totalmente a válvula da linha principal e começa-se então o fornecimento de energia elétrica ao sistema e início da cronometragem. Foi medida também a queda de voltagem no reator e foram retiradas amostras para análise da concentração inicial.

Após um intervalo de tempo que possibilitasse uma variação apreciável da diferença de altura no manômetro que mede a vazão, realizava-se então nova medida da

queda de voltagem no reator, da vazão, da queda de pressão no leito e retiram-se amostras de eletrólito para posterior análise de concentração. Mais uma vez o procedimento de fechar a válvula da linha principal, medir a vazão e a queda de pressão é repetido. Depois, novamente a válvula da linha principal é reaberta totalmente para que o experimento prossiga.

O experimento é conduzido até que a vazão de eletrólito seja praticamente nula. Ao final do experimento o reator foi desmontado, as partículas retiradas e substituídas por novas.

Utilizando-se como base os experimentos cinéticos anteriores, este tipo de experimento hidrodinâmico foi realizado somente para uma espessura de leito de 0,5 cm (pois foi a região em que se verificou que realmente ocorria reação de deposição) e para duas densidades de corrente: 318 e 477 A/m², que correspondem àquelas em que se obtiveram as melhores eficiências de corrente sem a formação de depósito pulverulento.

As partículas utilizadas foram as mesmas do estudo cinético, o que proporciona uma porosidade inicial de 33% e a composição do eletrólito era de 0,5 M de ácido sulfúrico e de aproximadamente 5000 ppm de íons cobre, que era a quantidade suficiente para que se garantisse que ao final do experimento o eletrodo fosse bloqueado completamente e a concentração não fosse inferior a 100 ppm (Ruotolo e Gubulin, 1997).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Estudo Cinético

O estudo cinético constante neste trabalho busca o conhecimento dos fenômenos que ocorrem quando são aplicadas densidades de corrente elevadas, complementando portanto o trabalho realizado anteriormente por Ruotolo e Gubulin (1997), em que estes verificaram que até a corrente estudada de 1600 A/m², para leitos de espessuras maiores que 2,0 cm, a EC e EE aumentavam, o que motivou averiguar o que ocorreria quando aumentava-se a densidade de corrente pois poderia haver uma condição altamente desejável em que o reator pudesse operar com valores altos de EC e EE e com uma taxa de

deposição também alta. Entretanto, não é o que ocorre, como ficará claro mais adiante.

Conforme pode ser observado nos gráficos das Figuras 2 e 3, verificou-se novamente a existência de valores de EC e EE negativos, o que significa que a concentração de cobre no eletrólito esta aumentando devido à dissolução da matriz porosa. Quando aplicadas baixas densidades de corrente e aumentando-se a espessura do leito o efeito da dissolução torna-se cada vez mais acentuado.

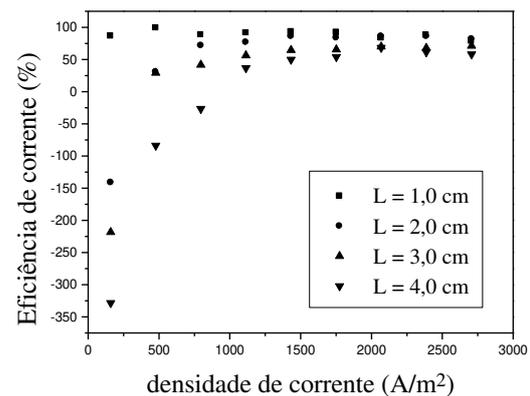


Figura 2 - EC em função da densidade de corrente tendo como parâmetro a espessura do leito. $q = 0,115$ m/s.

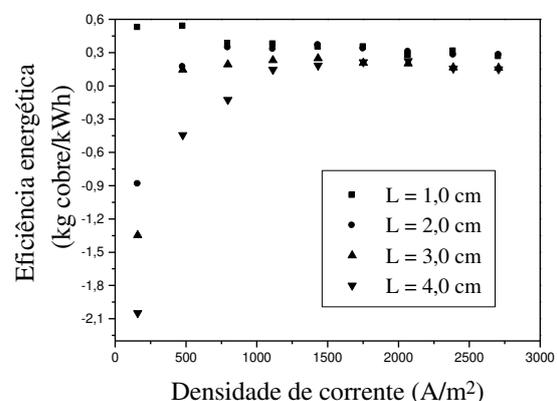


Figura 3 - EE em função da densidade de corrente tendo como parâmetro a espessura do leito. $q = 0,115$ m/s.

Um aumento da área superficial específica através do aumento da espessura do leito fixo poderia contribuir no sentido de que se pudesse operar o sistema com altos valores de corrente e obtendo-se alta eficiência de corrente e com um tempo de processamento menor, supondo a princípio que as cargas elétricas iriam se distribuir de maneira uniforme em todo o eletrodo, proporcionando

também o aumento da vida útil do eletrodo antes que este se feche por completo. Entretanto, conforme podemos verificar através da análise do gráfico da Figura 2, um aumento da espessura do leito faz com que este torne-se cada vez menos eficiente, sendo portanto cada vez mais necessário o aumento da densidade de corrente aplicada para que o leito opere em eficiências de corrente e energética positivas.

A princípio, o aumento da densidade de corrente para leitos de espessuras de 2,0; 3,0 e 4,0 cm possibilitaria, além do aumento da EC e EE, também o aumento da taxa de reação, o que poderia causar uma situação altamente desejável de alta EC e EE combinada com uma alta taxa de eletrodeposição. Entretanto, para estas espessuras de leito a EC atinge um valor máximo que mesmo assim é inferior ao valor encontrado para a espessura de leito de 1,0 cm.

Observou-se novamente que a maior parte da reação ocorreu sobre a superfície superior das partículas próximas ao contra eletrodo, o que permite inferir que este comportava-se praticamente como um eletrodo plano a menos das saliências e rugosidade ocasionadas pelas partículas.

Diante disto, o aumento da espessura do leito visando prolongar o tempo de operação do eletrodo antes que ele se feche, não é possível, pois independente da espessura do eletrodo, a matriz porosa será bloqueada na região próxima ao contra-eletrodo enquanto o restante do leito terá sua porosidade praticamente inalterada. Portanto, diante destes resultados, a maneira mais imediata de se aumentar a taxa de reação mantendo-se uma densidade de corrente adequada é através do aumento do diâmetro do eletrodo.

Quando se trabalhou com densidades de corrente superiores a 796 A/m^2 aparecia um depósito pulverulento que ia tornando-se cada vez mais intenso à medida que se aumentava a densidade de corrente aplicada. Este depósito acarreta conseqüências ruins sobre a hidrodinâmica do sistema, fazendo com que o pó se acumule nos poros e aumente a resistência ao escoamento, sendo que após certo tempo de operação o eletrólito não mais escoava pelo leito.

Estudo Hidrodinâmico

As Figuras 4 e 5 mostram os resultados experimentais obtidos quanto à queda de pressão no leito em função da velocidade de escoamento para as duas densidades de corrente estudadas.

Verifica-se na Figura 4 que a queda de pressão em função da velocidade de escoamento é praticamente a mesma quando comparamos as duas densidades de corrente aplicadas, o que significa que uma vez depositada certa massa de metal isto criará uma determinada resistência ao escoamento que determinará uma queda de pressão que dependerá da permeabilidade do meio.

Nos gráficos da Figura 5 observa-se a adequabilidade da equação quadrática de Forchheimer ao sistema, até mesmo quando a vazão era demasiadamente pequena.

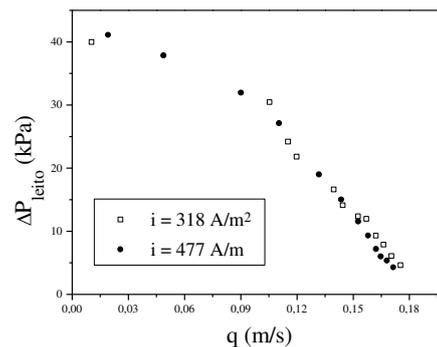
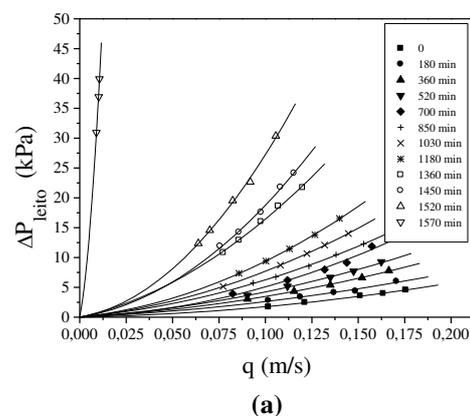


Figura 4. Queda de pressão em função da velocidade de escoamento.



(a)

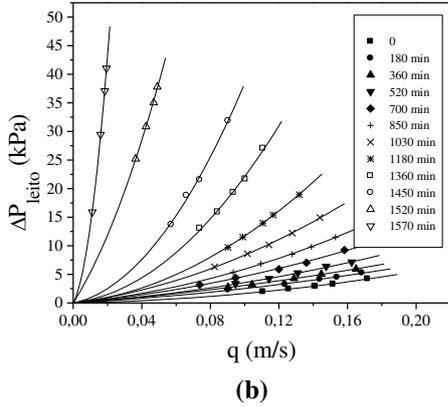


Figura 5. Queda de pressão no leito em função da velocidade de escoamento para determinado tempo do processo. a) 318 A/m²; b) 477 A/m².

Quanto à cinética de eletrodeposição esta pode ser observada no gráfico da Figura 6. Um fato interessante que chama a atenção é que a taxa de deposição foi praticamente constante, não sendo, portanto, influenciada pela diminuição da vazão ao longo do tempo. Desta forma as eficiências de corrente para as densidades de corrente de 318 e 477 A/m² foram constantes e seus valores foram de 94,2 e 98,2%, respectivamente.

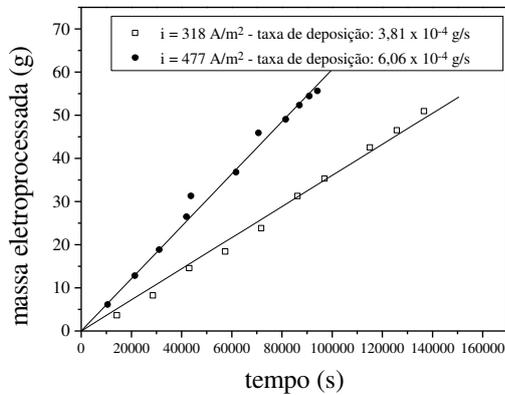


Figura 6. Massa de cobre eletroprocessada em função do tempo de operação.

Quanto à eficiência energética pode-se observar no gráfico da Figura 7 que esta diminui lentamente ao longo do processo até determinado ponto em que se observa uma queda brusca que ocorre, em ambos os casos, depois que aproximadamente 75% do tempo total do processo já se passou. O tempo total do processo é definido como o tempo decorrido até que todo o eletrodo esteja bloqueado e não mais haja escoamento.

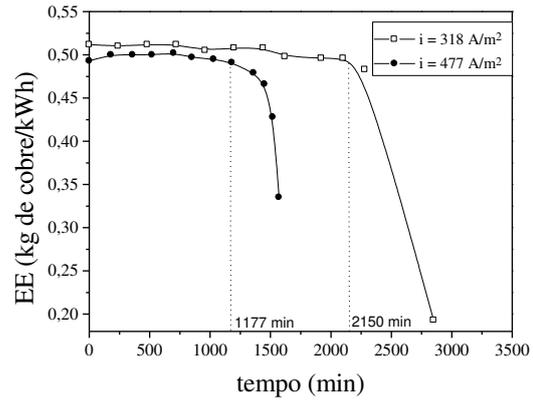


Figura 7. Eficiência energética em função do tempo de operação.

Uma vez conhecidos os valores de queda de pressão em função da vazão e da concentração ao longo do tempo, foi possível, utilizando-se as Equações 3 e 4, obter-se os gráficos das Figuras 8 e 9, que correspondem à permeabilidade e fator c em função da porosidade do eletrodo.

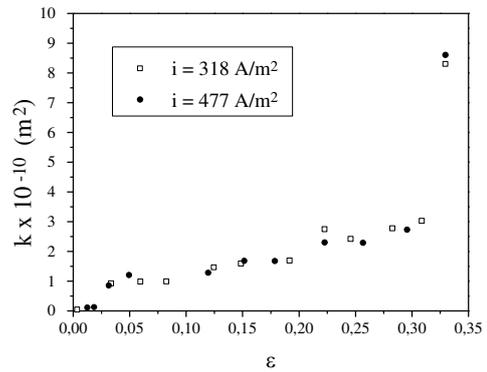


Figura 8 Permeabilidade do eletrodo em função da porosidade.

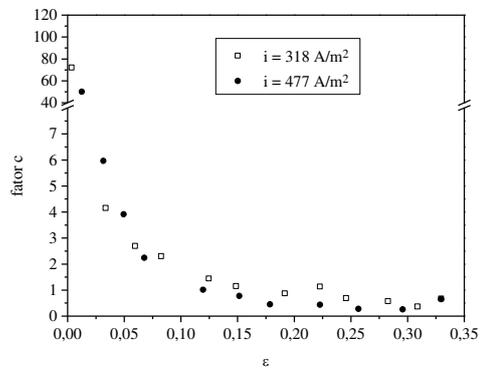


Figura 9. Fator c de Forchheimer em função da porosidade.

Verifica-se que k e c praticamente não sofreram influência da densidade de corrente aplicada.

Observou-se mais uma vez que também para o eletrodo de 0,5cm o fechamento que comprometeu seu funcionamento ocorreu somente na superfície superior próxima ao contra-eletrodo, o que explicaria o rápido decréscimo da permeabilidade do leito no momento inicial do processo. No decorrer do processo há um grande crescimento do depósito na direção vertical, portanto o fechamento dos poros não é tão intenso e a diminuição da permeabilidade se dá mais lentamente.

Quanto ao rápido aumento do fator c no final do processo isto se deve ao aumento das forças inerciais ocasionado pela diminuição da área de passagem do fluido pelo eletrodo.

Uma vez conhecido o comportamento cinético e hidrodinâmico do leito procurou-se então relações funcionais que pudessem ser aplicadas ao projeto de reatores eletroquímicos que operem dentro dos valores de densidades de corrente estudados.

A Figura 10 mostra a diminuição da porosidade em função do tempo de processamento.

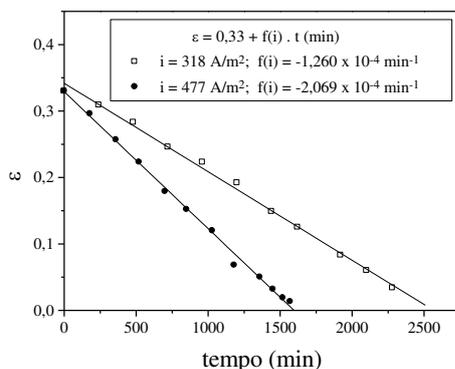


Figura 10. Porosidade em função do tempo.

Pela Figura 10 pode-se observar que está decresce linearmente, ou seja,

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 + f(i).t \quad (5)$$

onde $f(i)$ é o coeficiente angular da reta formada, o qual depende da densidade de corrente aplicada, que no caso das duas aqui estudadas pode ser correlacionado por uma reta, resultando:

$$f(i) = 3,58 \times 10^{-5} - 5,088 \times 10^{-7} \cdot i \quad (6)$$

Substituindo a Equação 6 na Equação 5 obtém-se:

$$\varepsilon = 0,33 + [3,58 \times 10^{-5} - 5,088 \times 10^{-7} \cdot i] \cdot t \quad (7)$$

Para se estabelecer o tempo que o sistema deverá funcionar sem grandes perdas de eficiência deve-se estabelecer um critério que seja bastante significativo.

Uma vez que o sistema opera a eficiência de corrente praticamente constante (considerando-se concentrações superiores a 100 ppm) e independentemente da vazão então este parâmetro não poderá ser utilizado. Entretanto, quando analisamos a eficiência energética constata-se que existe um ponto a determinada vazão em que a eficiência energética sofre uma queda brusca fazendo com que o consumo energético aumente demasiadamente, implicando na inviabilidade econômica de se trabalhar a EE menores (vide Figura 7). Diante disto o critério para se estabelecer o tempo de operação do eletrodo foi de 75% do tempo total necessário para o fechamento do mesmo, ou seja,

$$t_{op} = 0,75 \cdot t \quad (8)$$

Substituindo-se a Equação 8 na Equação 7 e igualando-se a porosidade final a zero (o eletrodo está totalmente bloqueado), é possível então obter-se a equação (9) e também a construção do gráfico da Figura 11 que expressam o tempo no qual deverá ser operado o reator em função da densidade de corrente aplicada ao mesmo, segundo o critério preestabelecido.

$$t_{op} = \frac{-0,2475}{3,58 \times 10^{-5} - 5,088 \times 10^{-7} \cdot i} \quad (9)$$

onde o tempo está em minutos e a densidade de corrente em A/m^2 .

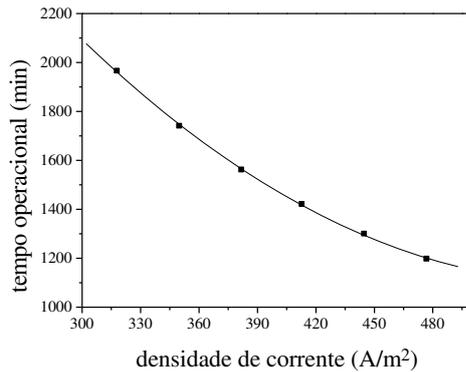


Figura 11. Tempo operacional em função da densidade de corrente.

Os desvio máximo da Equação 8 com relação ao tempo operacional determinado experimentalmente foi de 8,7% para $i = 318 \text{ A/m}^2$ e o desvio mínimo foi de 1,9% para $i = 477 \text{ A/m}^2$.

CONCLUSÕES

Como conclusões deste trabalho pode-se destacar:

- Constatou-se que realmente o leito fixo é um reator que pode apresentar alta EC e EE quando operado em algumas condições particulares: pequenas espessura (menores que 1,0 cm) e baixas densidades de corrente (iguais ou inferiores a 477 A/m^2);

- A diminuição da vazão do eletrólito em função da diminuição da porosidade do eletrodo não causou uma diminuição de EC ao longo do tempo de operação. A EE permanece num patamar praticamente constante até determinado tempo em que começa a decair rapidamente devido ao aumento da queda de potencial no leito;

- A rápida diminuição da permeabilidade no início do processo se deve principalmente ao efeito da rápida deposição de metal nos momentos iniciais sobre a superfície do eletrodo próxima ao contra-eletrodo. No decorrer do processo verifica-se que o depósito cresce preferencialmente na direção vertical (no sentido do contra-eletrodo) fazendo então com que a permeabilidade decaia mais lentamente. Quanto ao aumento do fator c no final do processo isto se deve ao aumento das forças inerciais ocasionado pela diminuição da área de passagem do fluido;

- Verificou-se que é interessante operar o sistema até tempos de processamento correspondentes a 75% do tempo total do processo pois a partir daí a eficiência energética vai se tornando rapidamente menor.

NOMENCLATURA

c = fator c de Forchheimer (adimensional).

C_i = concentração do componente i (ppm);

C_o = concentração inicial (ppm);

EE = eficiência energética (kg cobre/kWh);

EC = eficiência de corrente (%);

F = constante de Faraday (96487 Coulomb/mol);

i = densidade de corrente (A/m^2);

k = permeabilidade do leito (m^2);

L = espessura do leito fixo (cm);

M_i = massa iônica ($63,54 \text{ g.mol}^{-1}$ para o cobre);

m_{i0}^s = massa inicial de íons cobre na solução eletrolítica (kg);

Δm = massa eletroprocessada em Δt (g);

ΔP = queda de pressão no leito ($\text{Pa} \cdot \text{kg.m}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$);

q = velocidade superficial do fluido (m/s);

T = temperatura ($^{\circ}\text{C}$);

Δt = intervalo de tempo (s);

V = queda de potencial no leito (volts);

V_L = volume total do leito fixo (m^3);

z_i = número de elétrons envolvidos na reação eletroquímica (no caso do cobre, $z = 2$).

μ = viscosidade do fluido ($\text{kg.m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$);

ρ = densidade do fluido (kg/m^3);

ε = porosidade do leito fixo (adimensional)

ε_0 = porosidade inicial do leito (adimensional);

ρ_m = densidade do metal (kg/m^3);

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BENNION, D. N.; NEWMAN, J. (1972). "Electrochemical Removal of Copper Ions from Very Dilute Solutions"; Journal of Applied Electrochemistry, Vol. 2, p. 113-122.
- DOHERTY, T.; SUNDERLAND, J. G.; ROBERTS, E. P. L.; PICKETT, D. J. (1996). "An Improved Model of Potential and Current Distribution within a Flow-

- Through Porous Electrode”; *Electrochimica Acta*, Vol. 41, Nº. 4, p. 519-526.
- MASSARANI, G. (1997), *Fluidodinâmica em Sistemas Particulados*, Editora UFRJ, Rio de Janeiro.
- PLETCHER, D, e WALSH, F. (1990), *Industrial Electrochemistry*, Chapman and Hall, London.
- RAJESHWAR, K. e IBAÑEZ, J. G. (1997), *Environmental Electrochemistry*, Academic Press, London.
- RUOTOLO, L. A. M. e GUBULIN, J. C. (1997), “Estudo cinético de um reator de leito fixo na eletrodeposição de íons cobre em soluções diluídas”, *Anais do XXV Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados*, Vol. 2, p. 339-346, São Carlos- SP.
- SCHEIDEGGER, A. E. (1974), *The physics of flow through porous medium*, University of Toronto Press, Canada.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao apoio financeiro da FAPESP - processo nº96/6699-9.

REDUÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE UTILIZANDO-SE FILMES DE POLIANILINA. EFEITO DA ESPESSURA DE FILME E VELOCIDADE DE ESCOAMENTO

L. A. M. Ruotolo¹, J. C. Gubulin²

1-Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal de São Carlos, Caixa Postal 676, São Carlos – SP – Brasil. Telefone: (16)260-8264 – Fax: (16)260-8266 – Email: plus@iris.ufscar.br

2- idem ao 1. Email: gubulin@power.ufscar.br

RESUMO – O grau de degradação do filme de polianilina e a taxa de redução de cromo hexavalente foram estudados em função das variáveis velocidade de escoamento e espessura do filme, sendo esta última controlada indiretamente através da altura do primeiro pico anódico presente no voltamograma de síntese. Verificou-se que a taxa de redução é significativamente afetada pela velocidade de escoamento, não tendo a espessura do filme nenhum efeito sobre esta variável resposta. Entretanto, a estabilidade do filme é afetada pela sua espessura. Filmes espessos e muito finos sofrem uma maior degradação enquanto filmes de espessuras intermediárias aparentemente são mais adequados. Quanto à eficiência de corrente em todos os casos seu valor foi de praticamente 100%.

PALAVRAS-CHAVE: polianilina, cromo hexavalente, espessura de filme.

ABSTRACT – The degradation degree of the polyaniline film and the rate of hexavalent chromium reduction were studied as a function of the flow rate and film thickness. The film thickness was indirectly controlled through the height of the anodic peak that is present in the voltammogram of polyaniline synthesis. The reduction rate is significantly affected by the flow rate while the film thickness has no effect on it. Therefore, the stability of the film is affected by its thickness. While thick and very thin films have more degradation, films of intermediate thicknesses appear to be more adequate. The current efficiency was 100% for all experiments.

1. INTRODUÇÃO

Efluentes contendo cromo hexavalente são gerados por uma grande variedade de indústrias, das quais podemos citar a galvanoplastia, tintas, eletrônica, metalúrgica entre outras. Contudo, devidos a seus efeitos tóxicos, como mutagenicidade, genotoxicidade e carcinogenicidade as concentrações de descarte dos resíduos contendo Cr(VI) são rigorosamente controlados (Kimbrough et al., 1999).

Os dois estados de oxidação do cromo mais comumente encontrados na natureza são o III e o VI. Contudo, enquanto o Cr(VI) é extremamente móvel na natureza, o Cr(III) é facilmente precipitado ou adsorvido sobre uma

grande variedade de substratos orgânicos e inorgânicos em pH's próximos ao neutro. Portanto, a redução do cromo do seu estado trivalente para o hexavalente serve para imobilizá-lo, para facilitar o tratamento do efluente e também para reduzir sua toxidez, uma vez que compostos de Cr(III) tem sido relatados como sendo de 10 a 100 vezes menos tóxico do que os compostos de Cr(VI) (Wei et al., 1993).

O processo empregado atualmente para a redução de Cr(VI) utiliza produtos químicos tais como o dióxido de enxofre ou o bissulfito de sódio. Estes produtos químicos são consumidos numa reação química e não são

recuperados para uma posterior reutilização. Após a redução a Cr(III) este é então precipitado na forma de hidróxidos e a lama gerada é seca e armazenada.

Diante dos fatores apresentados, o desenvolvimento de novas tecnologias que venham melhorar ou substituir o processo existente é de extremo interesse tanto econômico quanto ambiental. Várias alternativas vêm sendo estudadas, tais como processos adsortivos, fotoquímicos e eletroquímicos. Dentre os processos eletroquímicos, a primeira tentativa foi a eletroredução direta do Cr(VI), entretanto, devido às baixas eficiências de corrente encontradas o processo tornou-se economicamente desinteressante. De maneira a sanar este problema, um novo esquema foi proposto, através da redução indireta empregando um par redox mediador, como o $\text{Fe}^{2+/3+}$. Este processo mostrou-se bastante eficiente e com os avanços na tecnologia de membranas este processo tem grandes possibilidades técnicas de vir a ser implementado (Senthurchelvan et al., 1996).

Processos usando filmes de polímeros condutores depositados sobre a superfície de substratos com grande área superficial eliminam a necessidade de uma etapa adicional de separação, como no caso do processo usando $\text{Fe}^{2+/3+}$. Dentre as várias aplicações dos polímeros condutores, seu uso em um processo para a redução de cromo hexavalente surgiu recentemente com alguns trabalhos empregando polipirrol (Wei et al., 1993). Este processo é baseado na transferência espontânea de elétrons do polímero para o Cr(VI) presente em soluções diluídas.

O processo empregando polímeros condutores começa com a sua deposição sobre um eletrodo-substrato e sua posterior imersão na solução contendo cromo hexavalente. O polímero se oxida e o Cr(VI) se reduz a Cr(III). O polímero pode então ser reduzido novamente aplicando-se um potencial catódico e estará apto para ser utilizado em um novo ciclo. Contudo, o uso de polímeros condutores sob condições de potencial aberto provoca a

superoxidação do polímero e sua conseqüente degradação, inviabilizando sua aplicação. Estudo espectrofotométrico realizado por Malinauskas e Holze (1998) utilizando polianilina para a redução do Cr(VI) mostrou que o contato do filme polimérico com esta solução tem o mesmo efeito de mantê-lo sob potenciais muito anódicos em que a reação de hidrólise da polianilina ocorre e cujo principal produto de degradação é a p-benzoquinona (Cui et al., 1993). Face ao problema da degradação foi então testada a aplicação contínua de um potencial catódico ao filme com o intuito de eliminar este problema. Os resultados foram bastante favoráveis uma vez que a degradação foi eliminada e o filme passa a atuar como um eletrocatalisador na redução de cromo hexavalente (Wang e Rajeshwar, 1997).

Visando tornar o processo descrito no parágrafo anterior viável a uma aplicação industrial efetiva, este trabalho dedicou-se ao estudo das variáveis espessura de filme e velocidade de escoamento prevendo já, para estudos posteriores, a utilização de filmes depositados sobre eletrodos porosos a serem utilizados em reatores em fluxo, em que o efeito destas duas variáveis podem ser determinantes. O efeito destas duas variáveis foi estudado sobre a taxa de reação. A integridade do polímero também foi avaliada quanto à sua degradação.

O polímero polianilina foi escolhido por ser estável e facilmente sintetizado em solução aquosa e também por ser seu monômero de baixo custo.

2. EXPERIMENTAL

A célula eletroquímica utilizada em todos os experimentos é mostrada esquematicamente na Figura 1.

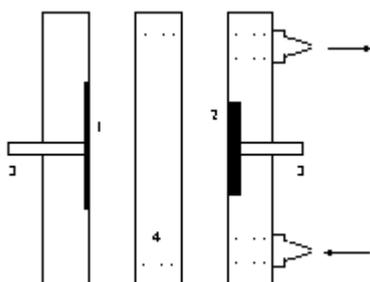


Figura 1. Representação esquemática da célula eletroquímica utilizada. 1. ânodo (DSA[®] Ti-RuO₂); 2. cátodo (carbono vítreo); 3. contatos elétricos e 4. placa para passagem do eletrólito.

A área ativa do cátodo era de 2,5 cm² e a área de seção transversal pela qual escoava o eletrólito era de 0,5 cm².

O cátodo foi recoberto com um filme de polianilina preparado utilizando-se a técnica de voltametria cíclica. A faixa de potencial aplicado foi de -0,1 a +0,8 V vs. Ag/AgCl e a velocidade de varredura foi de 50 mV/s. O número de ciclos era variável e dependia da espessura de filme desejada. O eletrólito era composto por H₂SO₄ 1,0 M e o monômero anilina na concentração de 0,1 M. O monômero foi previamente destilado sob vácuo utilizando-se também pó de zinco com a finalidade de purificá-lo.

Para o fornecimento de corrente e estabelecimento dos potenciais com os quais se trabalhou utilizou-se um potenciostato Autolab PGSTAT30 da Eco Chemie.

Logo após a eletrossíntese, o filme de polianilina era abundantemente lavado com solução de H₂SO₄ 1,0 M a fim de eliminar resíduos do monômero e oligômeros. Uma vez lavado o filme obtinha-se então a resposta eletroquímica do mesmo empregando-se também solução de H₂SO₄ 1,0 M.

Uma vez sintetizado o filme de polianilina foram realizados então os experimentos de redução do Cr(VI) utilizando-se o esquema experimental mostrado na Figura 2. A célula eletroquímica é a mesma mostrada na Figura 1. A concentração de Cr(VI) é continuamente

medida utilizando-se um espectrofotômetro UV-Vis da Amersham Pharmacia no comprimento de onda de 350 nm.

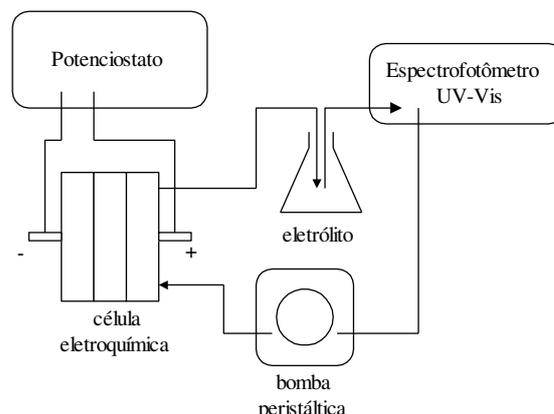


Figura 2. Esquema experimental do sistema utilizado nos experimentos de redução do cromo hexavalente.

Nos experimentos de redução do Cr(VI) foi utilizado um volume de 30 mL de solução de H₂SO₄ 0,5 M contendo 50 mg/L de Cr(VI) na forma de dicromato (Cr₂O₇²⁻) proveniente de dicromato de potássio.

Antes de colocar o filme de polianilina em contato com a solução de dicromato ajustava-se um potencial fixo, no caso -0,1 V vs. Ag/AgCl e ligava-se então o contato com a célula eletroquímica. A vazão com a qual se ia trabalhar era previamente ajustada de maneira que quando a bomba peristáltica fosse acionada e a solução de Cr(VI) entrasse em contato com o filme de polianilina este sempre estava protegido catodicamente e os dados de corrente e concentração passavam imediatamente a serem medidos através, respectivamente, do potenciostato e do espectrofotômetro UV-Vis.

Ao final do experimento o eletrólito era eliminado da célula eletroquímica e então obtinha-se novamente a resposta eletroquímica do filme de polianilina em meio de H₂SO₄ 1,0 M, nas mesmas condições pós-síntese, com o objetivo de comparar os voltamogramas antes e após a reação com Cr(VI) com a finalidade de verificar se houve ou não degradação do polímero.

Ao final de todos os passos que envolviam um experimento o polímero era então removido do eletrodo, o qual era lixado (lixas #400 e #600) e polido com alumina 0,1 μm , estando novamente pronto para um novo experimento.

Foram realizados 9 experimentos segundo um planejamento fatorial de três níveis e dois fatores (3^2). Os três níveis de velocidade foram pré-estabelecidos selecionando-se simplesmente a velocidade de rotação da bomba. Entretanto, os três níveis de espessura de filme escolhidos foram estabelecidos indiretamente tendo como base o trabalho de Stilwell e Park (1988), no qual os autores verificaram ser a espessura do filme diretamente proporcional à altura do primeiro pico anódico, i_p . Desta forma, quando o primeiro pico anódico do voltamograma de síntese da polianilina atingia o valor estipulado o processo de síntese era então interrompido.

Os reagentes empregados em todos os experimentos eram de grau analítico e a água utilizada no preparo das soluções era deionizada.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 3 mostra um voltamograma típico das sínteses realizadas.

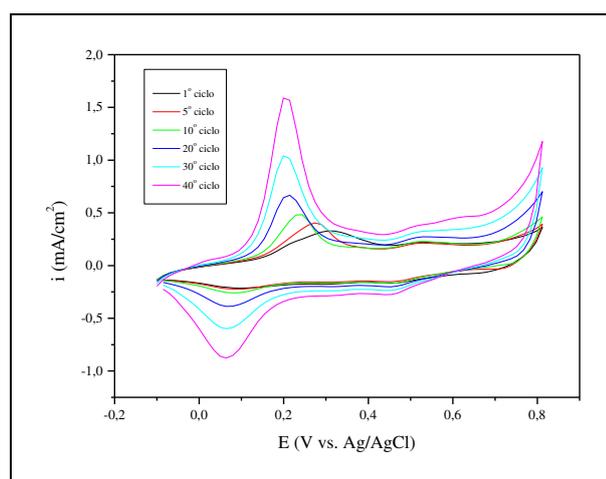


Figura 3. Voltamograma típico da síntese de polianilina. $\bar{v} = 0,80 \text{ cm/s}$, $\bar{i}_p = 1,53 \text{ mA/cm}^2$.

Os valores das variáveis utilizadas assim como sua devida codificação segundo

um planejamento fatorial 3^2 estão mostrados na tabela 1.

Tabela 1. Valores assumidos e codificados das variáveis estudadas.

código	velocidade, \bar{v} (cm/s)	\bar{i}_p (mA/cm ²)
-1	0,14	1,53
0	0,80	1,05
+1	1,46	0,57

Nos experimentos foram obtidas as respostas eletroquímicas antes e após a reação com cromo hexavalente. A relação entre a altura dos picos anódicos depois e antes da reação com cromo hexavalente (i_{pd}/i_{pa}) foi utilizada para avaliar-se a estabilidade do filme, ou seja, para verificar o grau de degradação do mesmo. A figura 4 mostra um par de voltamogramas típicos obtidos nestes experimentos.

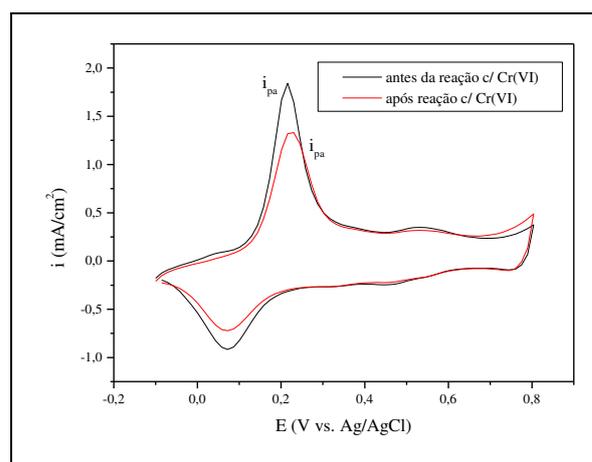


Figura 4. Respostas eletroquímicas típicas do filme de polianilina antes e após a reação com Cr(VI). $\bar{v} = 0,80 \text{ cm/s}$, $\bar{i}_p = 1,53 \text{ mA/cm}^2$.

Cinéticas típicas encontradas nos nove experimentos estão representadas na Figura 5. No início há um transiente e logo após a taxa de reação é constante, ou seja, a queda de concentração é linear ao longo do tempo.

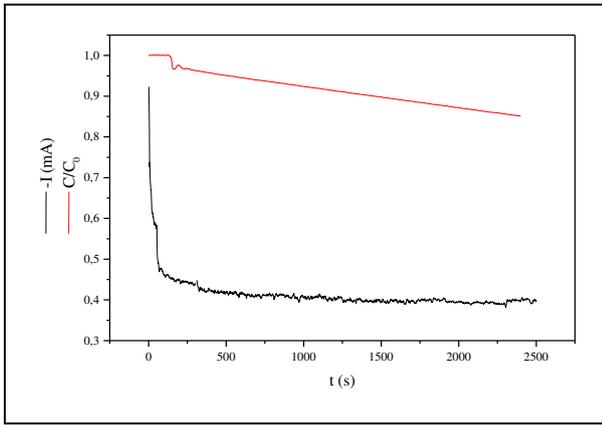


Figura 5. Corrente e queda de concentração em função do tempo $\bar{v} = 0,80 \text{ cm/s}$, $\bar{i}_p = 1,53 \text{ mA/cm}^2$.

Do gráfico de queda de concentração em função do tempo foi possível calcular-se o valor da taxa de reação R. Através da integração do gráfico de corrente em função do tempo foi possível calcular-se a carga aplicada e através da relação entre carga aplicada e carga utilizada na reação foi possível então se calcular a eficiência de corrente.

Os valores de i_{pd}/i_{pa} e R calculados para os nove experimentos realizados estão mostrados na tabela 2.

Tabela 2. Taxas de reação e grau de degradação obtidos para cada condição experimental.

v	i_p	R /mg Cr(VI).m ⁻² .s ⁻¹	i_{pd}/i_{pa}
-1	-1	0,73	0,82
-1	0	0,82	0,95
-1	+1	0,80	0,78
0	-1	1,50	0,85
0	0	1,60	0,95
0	+1	1,59	0,73
+1	-1	2,31	0,77
+1	0	2,20	0,93
+1	+1	2,04	0,93

As superfícies de resposta da taxa de reação e grau de degradação em função de v e i_p estão mostradas, respectivamente, nas Figuras 6 e 7.

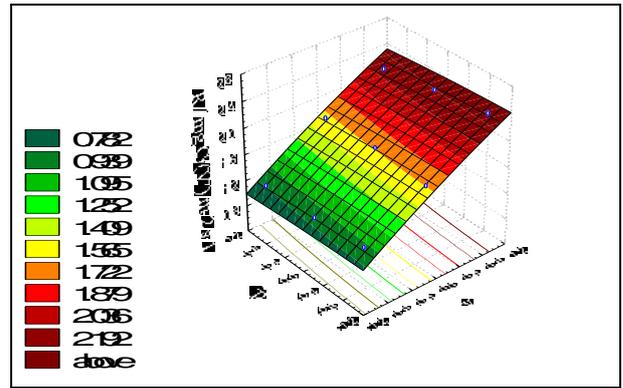


Figura 6. Taxa de reação em função de v e i_p .

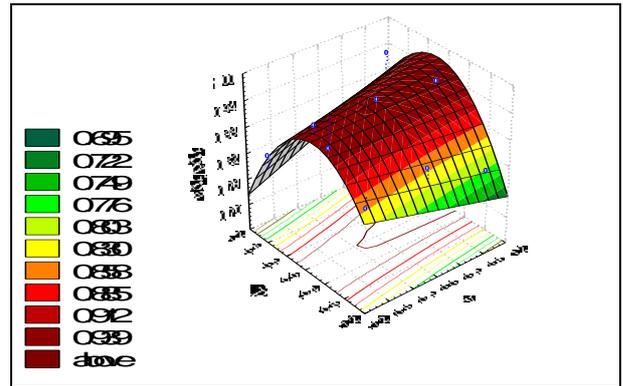


Figura 7. Grau de degradação, i_{pd}/i_{pa} , em função de v e i_p .

As equações correspondentes às superfícies de resposta mostradas nas Figuras 6 e 7, considerando somente os efeitos significativos, são respectivamente:

$$R = 1,5322 + 1,333.v \tag{01}$$

$$\frac{i_{pd}}{i_{pa}} = 0,8567 + 0,0267.v + 0,130.i_p^2 + 0,100.v.i_p \tag{02}$$

onde v e i_p são os valores das variáveis codificadas. O grau de significância adotado foi de 95% e os coeficientes de correlação das superfícies mostradas nas Figuras 6 e 7 são respectivamente 0,9790 e 0,76045. Em ambos os casos a distribuição dos resíduos era aleatória, não havendo necessidade de nenhuma transformação devido a possíveis tendências.

Como fica patente na Figura 6, a velocidade de escoamento exerce grande

influência na taxa de reação por proporcionar um aumento no transporte de massa, fazendo com que mais corrente passe a circular pelo sistema. No entanto, nenhum efeito significativo da espessura do filme foi verificado sobre a taxa de reação, sendo seu efeito mais pronunciado no grau de degradação do polímero. Pode-se notar pelo gráfico da Figura 7 que filmes de pequena e grande espessura proporcionam uma redução maior no pico anódico do voltamograma mostrado na Figura 4 após a reação com Cr(VI). Filmes espessos geram camadas externas de polímero muito porosas que podem ficar catodicamente desprotegidas, o que fará com que o polímero degrade sob potenciais que favorecem esta reação. A degradação em filmes muito finos provavelmente sofre o efeito da velocidade de escoamento, pois como pode ser observado na Equação 2 tanto o efeito da velocidade quanto da interação desta com a espessura do filme são significativos na resposta i_{pd}/i_{pa} . Portanto o ideal é trabalhar-se com filmes de espessura média, com alturas de pico anódico, i_p , da ordem de 1 mA/cm^2 .

Apesar de que em todos os experimentos realizados foi constatada uma pequena degradação do polímero, a proteção catódica do filme, ou seja, a aplicação de um potencial catódico durante a reação com Cr(VI) é de extrema importância para viabilizar o processo. Apenas para ilustrar o que foi dito, na Figura 8 é mostrado um processo em que a reação com a polianilina foi realizada sob condições de circuito aberto. Pode-se observar que após 10 minutos de reação praticamente não mais havia polímero sobre a superfície do carbono vítreo, como também pode ser observado visualmente. Quanto à taxa de reação há uma pequena queda da concentração de Cr(VI) correspondente à oxidação da polianilina, mas muito aquém das taxas observadas nos demais experimentos (ver enxerto na Figura 8).

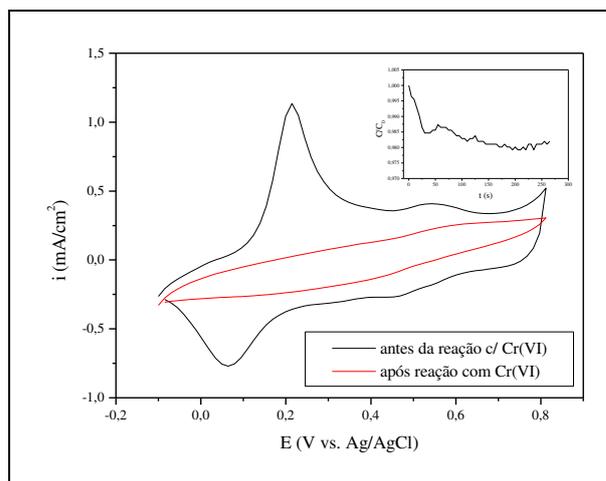


Figura 8. Voltamogramas do filme de polianilina antes e após a reação com Cr(VI) sob condições de circuito aberto. Enxerto: queda de concentração em função do tempo.

$$\bar{v} = 0,80 \text{ cm/s}, \bar{i}_p = 1,05 \text{ mA/cm}^2.$$

Outro ponto a ser estudado futuramente é a verificação da evolução da degradação do polímero ao longo do tempo, pois esta pequena queda do primeiro pico anódico observada neste trabalho pode dever-se apenas aos momentos iniciais do processo.

Finalmente, quanto à eficiência de corrente, foram observados valores de praticamente 100% em todos os experimentos, ou seja, toda a carga fornecida foi utilizada exclusivamente para a reação de redução do Cr(VI) a Cr(III).

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro da FAPESP, processo No. 99/10822-9.

BIBLIOGRAFIA

CUI, C.Q.; SU, X.H.; LEE, J.Y.. Measurement and evaluation of polyaniline degradation. *Polymer Degradation and Stability*, 41, p. 69-76, 1993.

KIMBROUGH, D.E.; COHEN, Y.; WINER, A.M.; CREELMAN, L.; MABUNI, C.. A critical assessment of chromium in the environment. *Critical Rev. in Environ. Sci. and Tech.*, 29(1), p. 1-46, 1999.

MALINAUSKAS, A.; HOLZE, R.. An UV-Vis spectroelectrochemical investigation of the dichromate reduction at a polyaniline-modified electrode. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 102, No. 7, p. 982-984, 1998.

SENTHURCHELVAN, R.; WANG, Y.; BASAK, S.; RAJESHWAR, K.. Reduction of hexavalent chromium in aqueous solutions by polypyrrole. II. Thermodynamic, kinetic and mechanistic aspects. *J. of Electrochem. Soc.*, Vol. 143, No. 1, p. 44-51, 1996

STILWELL, D. E.; PARK, S.M.. Electrochemistry of conducting polymers. III. Some physical and electrochemical properties observed from electrochemically grown polyaniline. *J. of Electrochem. Soc.*, p. 2491-2496, 1988.

WANG, Y.; RAJESHWAR, K.. Electrocatalytic reduction of Cr(VI) by polypyrrole-modified glassy carbon electrodes. *J. of Electroanal. Chem.*, 425, p. 183-189, 1997.

WEI, C.; GERMAN, S.; BASAK, S.; RAJESHWAR, K.. Reduction of hexavalent chromium in aqueous solutions by polypyrrole. *J. of Electrochem. Soc.*, Vol. 140, No. 4, p. L60-L62, 1993.

ESTUDO COMPARATIVO DA CINÉTICA DE REDUÇÃO DE Cr(VI) UTILIZANDO-SE DIFERENTES POLÍMEROS CONDUTORES

A. A. LIAO¹, L. A. M. RUOTOLO² e J. C. GUBULIN³

¹Estagiária DEQ/UFSCar, ²Doutor DEQ/UFSCar, ³Docente DEQ/UFSCar
Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia Química
Caixa Postal 676, 13565-905, São Carlos – S.P.

e-mails: aaliao@uol.com.br, pluiss@iris.ufscar.br, gubulin@power.ufscar.br

RESUMO - O descarte de resíduos industriais contendo cromo hexavalente geram efluentes altamente tóxicos e o tratamento dos mesmos se faz necessário devido a problemas ambientais e também para o cumprimento de leis ambientais vigentes. Este estudo foi desenvolvido com o intuito de tratar estes efluentes contaminados por Cr(VI) através de um processo eletroquímico utilizando dois tipos de polímeros condutores, a polianilina (PANI) e o polipirrol (PPY). Estes polímeros foram depositados na forma de filmes finos sobre substrato de carbono vítreo reticulado (CVR), o qual proporciona uma elevada área superficial específica. Foi comparado o desempenho destes polímeros na redução de cromo hexavalente sob condições de circuito aberto e circuito fechado. O desempenho foi avaliado em termos da cinética de redução e da estabilidade do filme em função do potencial elétrico aplicado (no caso de condição de circuito fechado). Observou-se que a polianilina é viável somente sob condições de circuito fechado, enquanto o polipirrol não tem uma boa performance tanto sob condições de circuito aberto e fechado. O poder eletrocatalítico da polianilina para a redução de Cr(VI) foi demonstrado quando foram comparadas as taxas de reação entre o CVR e CVR/PANI.

INTRODUÇÃO

O cromo está presente na natureza comumente em dois estados de oxidação, Cr(III) e Cr(VI). O Cr(VI) é notoriamente móvel na natureza enquanto que o Cr(III) é prontamente precipitado ou adsorvido por uma variedade de superfícies orgânicas e inorgânicas próximas ao pH neutro. Portanto, a redução do cromo para o estado trivalente serve para imobilizá-lo (Wei et al., 1993).

Os compostos de cromo hexavalente aparecem como sendo de 10 a 100 vezes mais tóxicos que o Cr(III) quando estes são administrados por via oral. Da discussão precedente se torna claro que a redução química do Cr(VI) para Cr(III) seguida do ajuste de pH se faz necessária para facilitar o tratamento de resíduos contendo íons cromo (Senthurchelvan et al., 1996).

Existem várias fontes geradoras de efluentes contendo cromo hexavalente, tais como as indústrias de cromeação, eletrônica,

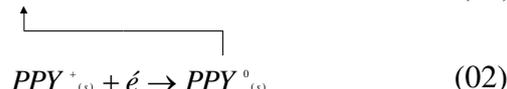
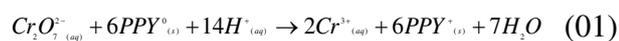
metalúrgica, madeira e couro, para citar algumas. Diante do que foi colocado, fica claro que o tratamento de efluentes contendo Cr(VI) se faz necessário devido a problemas ambientais e também para o cumprimento da legislação ambiental vigente, que estabelece limites máximos de emissão, que no caso de Cr(VI) é de 0,1 mg/l para mananciais aquíferos e de 1,5 mg/l para emissão em rede de esgoto (CETESB, 1997).

Produtos químicos, como por exemplo SO₂, FeSO₄ ou metabissulfito de ferro são usualmente utilizados para a redução do Cr(VI). Contudo, estes produtos químicos são consumidos no processo no qual também são geradas lamas residuais e conseqüentemente problemas com a manipulação de resíduos sólidos.

Recentemente novas técnicas de tratamento de efluentes contendo Cr(VI) têm sido desenvolvidas, como por exemplo o uso de eletrodos de difusão de gás (Njau e Janssen, 1999), a adsorção (Han et al., 2000). Dentre

essas técnicas destaca-se o processo que emprega filmes finos de polímeros condutores (Wei et al., 1993; Rajeshwar et al 1994).

Polímeros condutores têm a capacidade de transferir elétrons espontaneamente para o Cr(VI) a partir de sua forma reduzida e na condição de filmes finos. Para o caso específico do polipirrol a reação eletroquímica é a seguinte:



Nas reações 1 e 2, PPY^0 e PPY^+ denotam, respectivamente, os estados reduzido e oxidado do polipirrol (PPY). O PPY é reciclado (reduzido) através da aplicação de uma corrente elétrica e então regenerado para o uso em um novo ciclo

Um critério importante na seleção de polímeros potencialmente condutores é a facilidade com que o sistema pode ser oxidado ou reduzido. Este princípio básico tem sido aplicado com sucesso para um número crescente de polímeros condutores, tais como polipirróis (Bose et al., 1992) e polianilinas (MacDiarmid, 1993).

O polipirrol foi o primeiro polímero aplicado para redução de Cr(VI), porém, quando em condições de circuito aberto, tem sido relatado perda de sua atividade eletroquímica que podem estar relacionadas com eventuais reações de degradação (Alatorre et al., 1998).

A PANI e o PPY foram escolhidos por serem facilmente sintetizados em meio aquoso e também pelo baixo custo dos monômeros.

Neste trabalho, habilidade do CVR com PPY e do CVR com PANI para a redução de Cr(VI) a Cr(III) foi estudada e comparada. Dois diferentes modos de operação foram estudados: circuito aberto e circuito fechado. As taxas de reação e a estabilidade dos polímeros condutores foram avaliadas.

MATERIAIS E MÉTODOS

A Figura 1 mostra uma representação esquemática do sistema experimental e uma vista mais detalhada do reator.

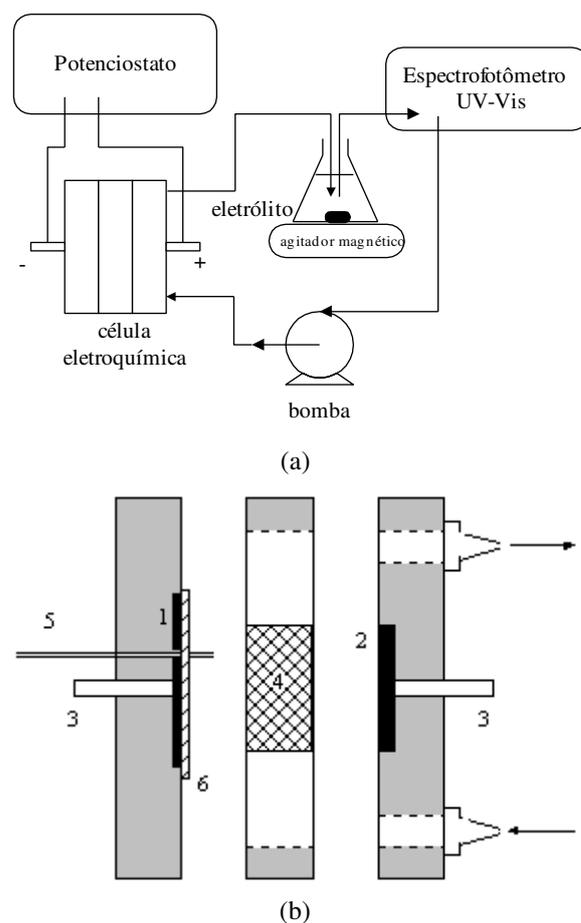


Figura 1: (a) esquema experimental do sistema; (b) representação esquemática da célula eletroquímica. 1. ânodo (DSA[®] Ti-RuO₂); 2. cátodo (placa de carbono vítreo); 3. contatos elétricos; 4. carbono vítreo reticulado (CVR); 5. capilar de Luggin para medida do potencial elétrico; 6. separador (telas de poliamida).

O reator foi construído em acrílico e consiste de uma seção transversal de 0,6 cm² por onde escoo o eletrólito. A área do eletrodo plano de carbono vítreo que serviu como alimentador de corrente foi de 2,5 cm² (10 x 25 mm) enquanto o eletrodo de carbono vítreo reticulado, CVR, tinha dimensões de 30 x 10 x 7 mm e porosidade de 60 ppi. O eletrodo de referência utilizado foi o Ag/AgCl com eletrólito KCl 3 M em agar agar, o qual forneceu um potencial de 207,0 mV vs. EPH (eletrodo padrão de hidrogênio).

O primeiro passo do processo consistiu na deposição dos filmes de polímeros sobre o substrato de CVR, os quais foram eletrossintetizados através da técnica de voltametria cíclica. O polipirrol foi depositado

a partir de uma solução de PPY 0,1 M e K_2SO_4 0,1 M, numa faixa de potencial de $-0,2$ a $0,8$ V com uma velocidade de varredura de 100 $mV s^{-1}$ (Bose et al., 1992). A polianilina foi depositada a partir de uma solução 0,1 M de anilina e H_2SO_4 1,0 M, numa faixa de potencial de $-0,1$ a $0,8$ V com uma velocidade de varredura de 50 $mV s^{-1}$ (Huang et al., 1986). O filme de PANI foi sintetizado até uma altura de pico de corrente anódico igual a $0,04$ A. Já o filme de PPY foi sintetizado até um número de ciclos igual a 40.

Após a síntese do filme obteve-se então sua resposta eletroquímica (voltametria cíclica com velocidade de varredura de 50 $mV s^{-1}$) no mesmo meio de síntese, porém na ausência do monômero. Ao final do experimento de redução de Cr(VI) obteve-se novamente a resposta eletroquímica do filme com a finalidade de comparação dos voltamogramas antes e após a reação com cromo (VI) de maneira então a verificar-se a estabilidade do filme de polímero condutor durante o processo.

Uma vez sintetizado o filme do polímero condutor sobre a superfície do CVR partiu-se então para os experimentos de redução do Cr(VI).

No processo de redução de Cr(VI) realizado sob condições de circuito aberto, o procedimento experimental consistiu simplesmente no acionamento da bomba peristáltica, fazendo a solução circular pelo eletrodo e medindo-se sua absorbância em função do tempo. Nos experimentos conduzidos sob condição de circuito fechado, o potencial foi aplicado antes do acionamento da bomba peristáltica (com a velocidade de escoamento previamente ajustada), de maneira que se evitasse o contato do polímero condutor com a solução de Cr(VI) sob condições de circuito aberto.

O potenciostato utilizado nos experimentos descritos foi um PGSTAT 30 da Ecochemie. A concentração de Cr(VI) foi monitorada “on line” através de um espectrofotômetro UV-Vis da Amersham Pharmacia, modelo 2001pro. O comprimento de onda utilizado foi de 350 λm .

A velocidade de escoamento foi mantida fixa em todos os experimentos ($0,013$ $m s^{-1}$).

O procedimento descrito acima foi utilizado para os dois polímeros condutores estudados sob as diferentes condições de potencial elétrico aplicado.

A solução de Cr(VI) utilizada era composta por $0,5$ M de H_2SO_4 e 40 ppm de Cr(VI) proveniente de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$ - Merck). O volume de solução utilizado em cada experimento foi de 50 mL. Os monômeros utilizados foram a anilina (Mallinckrodt) e o pirrol (J. T. Baker), previamente preparados através de destilação sob vácuo. Todas as soluções foram preparadas utilizando-se água deionizada.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 2 mostra a queda de concentração normalizada em função do tempo para a condição de circuito aberto. Através desta observa-se que a taxa de reação para o PPY é bastante superior em relação à da PANI. Quando se observa a estabilidade do filme de polímero condutor (Figura 3), verifica-se que o PPY é mais estável, porém observa-se uma pequena queda de atividade eletroquímica que pode comprometer sua utilização em diversos ciclos consecutivos. Para a PANI, a perda de atividade eletroquímica foi bem mais acentuada (Figura 4), o que pode explicar o seu baixo desempenho na redução do Cr(VI). De fato, soluções de cromo hexavalente são bastante oxidantes e promovem a degradação da polianilina (Cui et al., 1993).

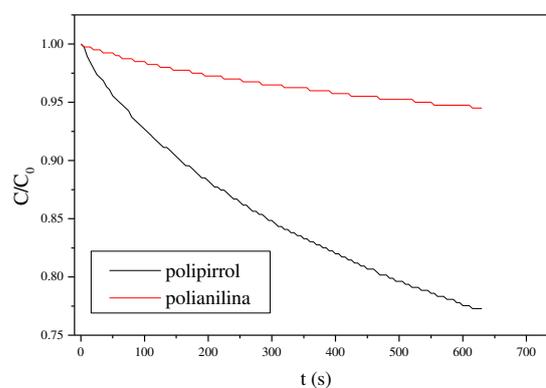


Figura 2: Queda de concentração normalizada em função do tempo para condições de circuito aberto. $C_0 = 40$ $mg dm^{-3}$.

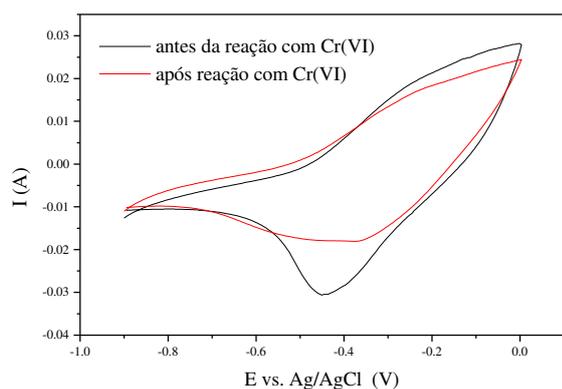


Figura 3: Resposta eletroquímica do filme de polipirrol antes e após a reação com Cr(VI). 0,1 M K_2SO_4 , 50 mV s^{-1} .

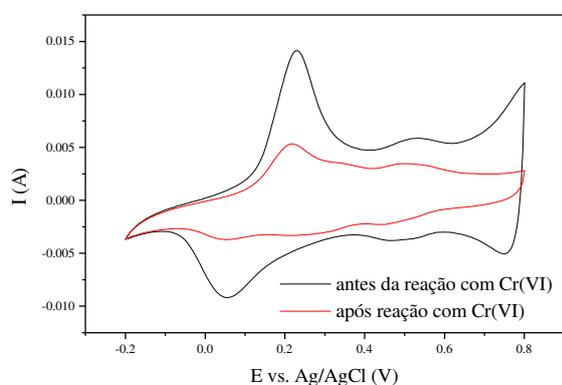


Figura 4: Resposta eletroquímica do filme de polianilina antes e após a reação com Cr(VI). 0,1 M H_2SO_4 , 50 mV s^{-1} .

A Figura 5 mostra a queda de concentração normalizada em função do tempo tendo como parâmetro diferentes potenciais aplicados. Observa-se que, para ambos os polímeros, a condição de circuito fechado apresenta uma taxa de reação bastante superior à observada em condições de circuito aberto. Porém verifica-se que a taxa de reação para a PANI é maior que a do PPY e praticamente independente do potencial aplicado, na concentração empregada.

Quanto à estabilidade dos polímeros em condições de circuito fechado, observa-se que para o PPY (Figura 6) a perda da atividade eletroquímica do filme foi maior que a observada em condições de circuito aberto. Observou-se também que há um escurecimento da solução de Cr(VI) utilizada nestes experimentos. Analisando-se agora a

Figura 7, a estabilidade do filme de PANI manteve-se praticamente constante.

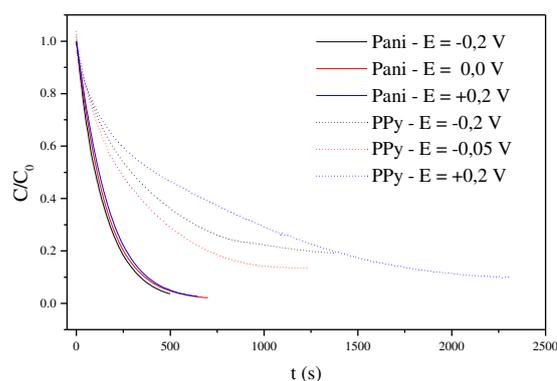


Figura 5: Queda de concentração normalizada em função do tempo, tendo como parâmetro o potencial aplicado. Condições de circuito fechado $C_0 = 40 \text{ mg dm}^{-3}$.

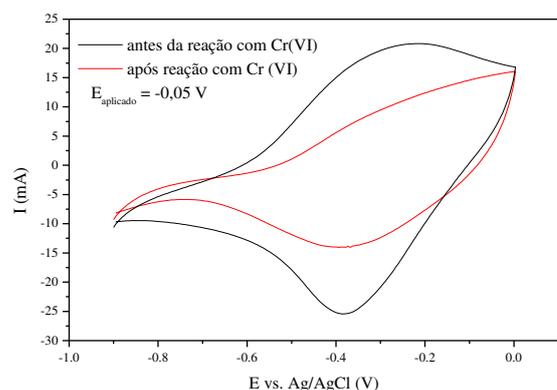


Figura 6: Resposta eletroquímica do filme de polipirrol antes e após a reação com Cr(VI). 0,1 M K_2SO_4 , 50 mV s^{-1} .

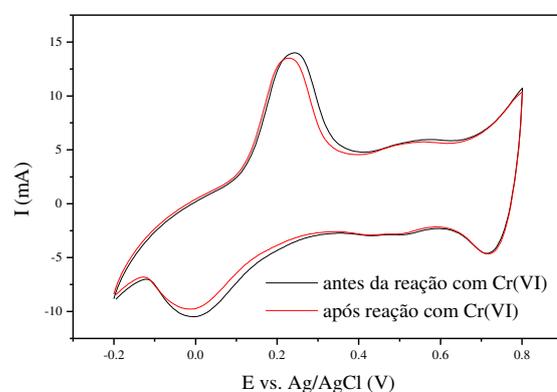


Figura 7: Resposta eletroquímica do filme de polianilina antes e após a reação com Cr(VI). 0,1 M H_2SO_4 , 50 mV s^{-1} .

Comparando-se cinética de redução do Cr(VI) para as condições em que os polímeros são mais estáveis, isto é, o PPY sob condição de circuito aberto e a PANI sob condição de circuito fechado (Figura 8), conclui-se então que a taxa de reação da polianilina é bastante superior que a do polipirrol. A Figura 8 mostra que mesmo que o problema da perda de atividade do PPY sob condição de circuito aberto venha a ser resolvida, ainda assim o uso da PANI sob condição de circuito fechado é bastante vantajoso devido à sua rápida cinética e também à sua estabilidade.

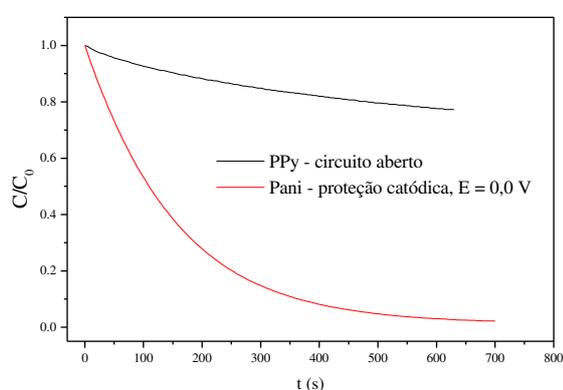


Figura 8: Queda de concentração normalizada em função do tempo. $C_0 = 40 \text{ mg dm}^{-3}$.

A Figura 9 mostra a dependência da queda de concentração normalizada em função do tempo para diferentes potenciais aplicados. Como esperado, à medida que o potencial torna-se mais negativo (catódico) observa-se um grande aumento da taxa de reação. Em potenciais extremamente catódicos (-0,8 V) observou-se a presença da reação paralela de desprendimento de hidrogênio. Porém, quanto à estabilidade do filme, a comparação dos voltamogramas antes e após a reação com Cr(VI) não revelou nenhuma perda de atividade eletroquímica que pudesse ser atribuída à degradação ou à lixiviação do filme polimérico.

Em potenciais muito positivos (anódicos), a reação torna-se mais lenta sendo que para 0,8 V praticamente não ocorre.

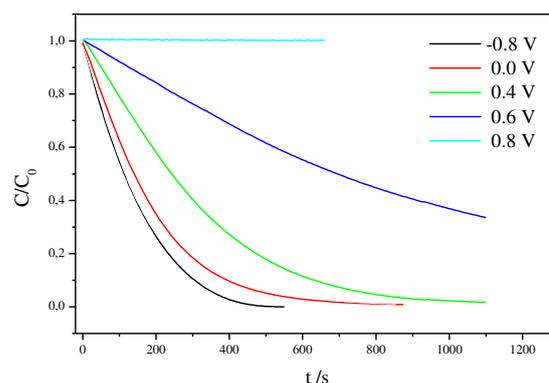


Figura 9: Queda de concentração normalizada em função do tempo, tendo como parâmetro o potencial aplicado ao eletrodo CVR/PANI. $C_0 = 100 \text{ mg dm}^{-3}$

Observou-se através dos voltamogramas de resposta eletroquímica que a partir de 0,6 V começa a haver uma perda expressiva da atividade eletroquímica devido à degradação do polímero (Cui et al., 1993), a qual pode explicar a baixa eficiência do processo nestes potenciais. De fato, quando se aplicou o potencial de 0,8 V a resposta eletroquímica obtida após a reação do Cr(VI) corresponde exatamente à do CVR (Figura 10). Portanto, neste potencial todo o filme de PANI foi consumido numa reação química cujo principal produto foi a benzoquinona.

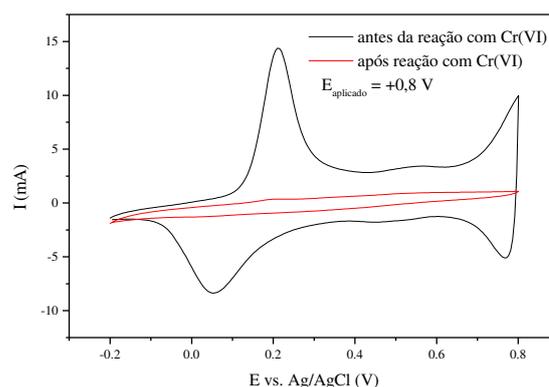


Figura 10: Resposta eletroquímica do filme de polianilina 0,5 M H_2SO_4 , 50 mV s^{-1} .

Para finalizar, a Figura 11 mostra a queda de concentração normalizada em função do tempo para os eletrodos de CVR e CVR/PANI. Como pode ser observado, a taxa de reação na presença do filme de polianilina é bastante superior à do CVR, atestando assim o

forte efeito eletrocatalisador da PANI na reação de redução de Cr(VI).

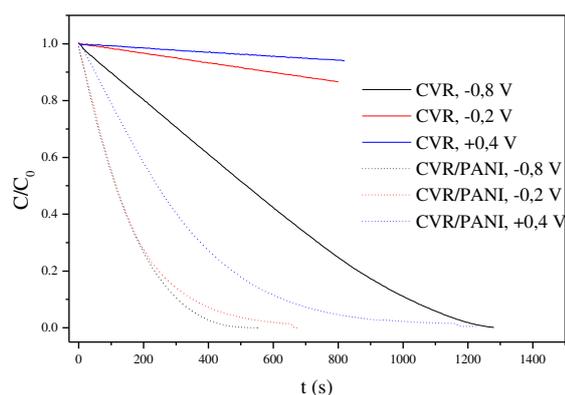


Figura 11: Queda de concentração normalizada em função do tempo para os eletrodos de CVR e CVR/PANI.

$$C_0 = 100 \text{ mg dm}^{-3}$$

CONCLUSÕES

O polímero condutor que se apresentou mais adequado para a reação de redução de cromo hexavalente foi a polianilina por apresentar taxas de reação mais elevadas e também por manter-se mais estável em condições de circuito fechado. Sob condições de circuito aberto ambos os polímeros não se mostraram adequados por não se manterem estáveis.

O processo utilizando a polianilina é limitado por potenciais anódicos superiores a 0,6 V devido à degradação. Quanto ao potencial catódico, o processo é limitado pela perda de eficiência de corrente que advém da reação paralela de desprendimento de hidrogênio.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP pelo auxílio financeiro concedido (processo número 01/02563-5).

REFERÊNCIAS

- ALATORRE, M. A.; GUTIÉRREZ, S.; PÁRAMO, U. (1998), Reduction of hexavalent chromium by polypyrrole deposited on different carbon substrates. *J. of Applied Electrochemistry*, Vol. 28, p. 551-557.
- BOSE, C. S. C.; BASAK, S.; RAJESHWAR, K. (1992), Preparation, voltammetric characterization, and use of a composite containing chemically synthesized polypyrrole and a carrier polymer. *J. Electrochemical Society*, Vol. 139, No. 9, p. L75-L76.
- Brasil, leis, decretos, etc (1997). Meio ambiente: alteração do decreto 8468 de 08/09/1976. São Paulo, CETESB, p. 109.
- CUI, C. Q.; SU, X. H.; LEE, J. Y. (1993), Measurement and evaluation of polyaniline degradation. *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 41, p. 69-76.
- HAN, I.; SCHLAUTMAN, M. A.; BATCHELOR, B. (2000), Removal of hexavalent chromium from groundwater by granular activated carbon. *Water and Environment Research*, Vol. 72, No. 1, p. 29-39.
- MACDIARMID, A. G. (1993), "Conducting polymers: science and technology", *Anais do II Congresso Brasileiro de Polímeros*, p. 544-553, São Paulo – S.P.
- NJAU, K. N.; JANSSEN, L. J. J. (1999), Electrochemical reduction of chromate ions from dilute artificial solution in a GBC reactor. *J. of Applied Electrochemistry*, Vol. 29, p. 411-419.
- RAJESHWAR, K.; WEI, C.; BASAK, S. (1994), Redox polymer films for metal recovery applications. US patent 5,368,632.
- SENTHURCHELVAN, R.; WANG, Y.; BASAK, S.; RAJESHWAR, K. (1996), Reduction of hexavalent chromium in aqueous solutions by polypyrrole. II Thermodynamic, kinetic and mechanistic aspects. *J. of Electrochemical Society*, Vol. 143, No. 1, p. 44-51.
- WEI, C.; GERMAN, S.; BASAK, S.; RAJESHWAR, K. (1993), Reduction of hexavalent chromium in aqueous solutions by polypyrrole. *J. of Electrochemical Society*, Vol. 140, No. 4, p. L60-L62.

REDUÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE UTILIZANDO-SE FILMES DE POLIANILINA. ESTUDO DA DISTRIBUIÇÃO DE POTENCIAL ELÉTRICO NO INTERIOR DO ELETRODO POROSO

L.A.M. Ruotolo¹ e J. C. Gubulin²

Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos
Caixa Postal 676, 13565-905 São Carlos –SP

RESUMO - Devido à toxicidade do cromo hexavalente a sua redução ao estado trivalente se faz necessária a fim de facilitar o tratamento definitivo do cromo, o qual pode ser feito por precipitação na forma de hidróxidos ou adsorção. Uma vez que a concentração de Cr(VI) muitas vezes está presente em concentrações muito baixas o uso de eletrodos porosos, como o carbono vítreo reticulado (CVR) é bastante recomendável a fim de se proporcionar um grande aumento da taxa de transferência de massa. Porém, eletrodos porosos apresentam distribuição de potencial elétrico e, conseqüentemente, distribuição da taxa de reação ao longo da direção do campo elétrico. Este trabalho se propôs ao mapeamento de potenciais elétricos com a finalidade de se obter um perfil do mesmo no interior do eletrodo poroso de CVR recoberto com o polímero condutor polianilina (Pani). Foram determinados os coeficientes de transferência de massa em função da velocidade de escoamento. Utilizando-se um modelo matemático fez-se um ajuste dos pontos experimentais de perfil de potencial elétrico. Obtidos os perfis dos potenciais elétricos foi possível se determinar a condutividade efetiva da solução e a tortuosidade do meio poroso.

Palavras chaves: polianilina, cromo hexavalente, tratamento de efluentes.

INTRODUÇÃO

Efluentes contendo cromo hexavalente são gerados por uma grande variedade de indústrias, das quais pode-se citar a galvanoplastia, tintas, eletrônica, metalúrgica, entre outras. Devido a seus efeitos tóxicos, como mutagenicidade, genotoxicidade e carcinogenicidade as concentrações de descarte dos resíduos contendo Cr(VI) são rigorosamente controlados (Kimbrough et al., 1999).

Os estados de oxidação do cromo comumente encontrados são o III e o VI. Contudo, enquanto o Cr(VI) é extremamente móvel na natureza, o Cr(III) é facilmente precipitado ou adsorvido sobre uma grande variedade de substratos orgânicos e inorgânicos em pH's próximos ao neutro. Portanto, a redução do cromo do seu estado

hexavalente para o trivalente serve para imobilizá-lo, facilitando assim o tratamento do efluente e também para reduzir sua toxidez, uma vez que compostos de Cr(III) tem sido relatados como sendo de 10 a 100 vezes menos tóxicos do que os compostos de Cr(VI) (Wei et al., 1993).

O processo empregado atualmente para a redução de Cr(VI) utiliza produtos químicos tais como o cloreto de ferro (II) ou o bissulfito de sódio. Estes produtos químicos são consumidos numa reação química e não são recuperados para uma posterior reutilização, além de aumentar o volume de lama gerada no processo de precipitação.

Diante dos fatores apresentados é de extremo interesse, tanto econômico quanto ambiental, o desenvolvimento de novas tecnologias que venham melhorar ou substituir o processo existente. Várias alternativas vêm

¹ e-mail: luis_ruotolo@hotmail.com

² e-mail: gubulin@power.ufscar.br

sendo estudadas, tais como processos adsorptivos, fotoquímicos e eletroquímicos.

Dentre os processos eletroquímicos, a primeira tentativa foi a eletrorredução direta do Cr(VI), entretanto, devido às baixas eficiências de corrente encontradas o processo tornou-se economicamente desinteressante. Visando sanar este problema, um novo esquema foi proposto, através da redução indireta empregando um par redox mediador, como o $\text{Fe}^{2+/3+}$. Este processo mostrou-se bastante eficiente e com os avanços na tecnologia de membranas existe uma grande possibilidade técnica de vir a ser implementado (Senthurchelvan et al., 1996).

Processos usando filmes de polímeros condutores depositados sobre a superfície de substratos com grande área superficial eliminam a necessidade de uma etapa adicional de separação, como no caso do processo usando $\text{Fe}^{2+/3+}$. Dentre as várias aplicações dos polímeros condutores, seu uso em um processo para a redução de cromo hexavalente é relativamente recente, com alguns trabalhos empregando polipirrol (Wei et al., 1993). Este processo é baseado na transferência espontânea de elétrons do polímero para o Cr(VI) presente em soluções diluídas.

O processo empregando polímeros condutores começa com a deposição sobre um eletrodo-substrato e sua posterior imersão na solução contendo cromo hexavalente. O polímero se oxida e o Cr(VI) se reduz a Cr(III). O polímero pode então ser reduzido novamente aplicando-se um potencial catódico e estará apto para ser utilizado em um novo ciclo. Contudo, o uso de polímeros condutores sob condições de potencial aberto provoca a superoxidação do polímero e sua conseqüente degradação, inviabilizando sua aplicação. Estudo espectrofotométrico realizado por Malinauskas e Holze (1998) utilizando polianilina para a redução do Cr(VI) mostrou que o contato do filme polimérico com esta solução tem o mesmo efeito de mantê-lo sob potenciais muito anódicos em que a reação de hidrólise da polianilina ocorre e cujo principal produto de degradação é a p-benzoquinona (Cui et al., 1993). Face ao problema da degradação foi então testada a aplicação contínua de um potencial catódico ao filme

com o intuito de eliminar este problema. Os resultados foram bastante promissores uma vez que a degradação foi eliminada e o filme passa a atuar como um eletrocatalisador na redução de cromo hexavalente (Ruotolo e Gubulin, 2001; Wang e Rajeshwar, 1997).

Visando obter-se variáveis de projeto do reator de maneira a tornar o processo descrito no parágrafo anterior viável a uma aplicação industrial efetiva, este trabalho dedicou-se ao estudo do eletrodo poroso através da obtenção do perfil de potencial no interior deste e também à determinação dos coeficientes de transporte de massa (k_m) em função da velocidade de escoamento.

O polímero polianilina foi escolhido por ser estável e facilmente sintetizado em solução aquosa e também por ser seu monômero de baixíssimo custo.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais e equipamentos

Para a realização dos experimentos de redução de Cr(VI) foi utilizado o sistema mostrado na Figura 1. A Figura 2 mostra uma vista mais detalhada do reator eletroquímico.

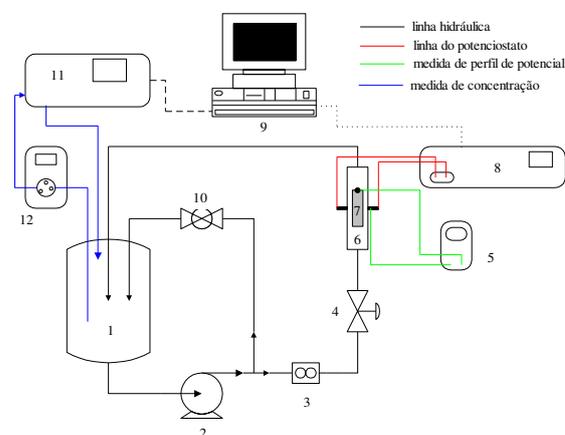


Figura 1. Representação esquemática do sistema experimental. **1.** tanque de eletrólito; **2.** bomba centrífuga; **3.** medidor de vazão; **4.** válvula diafragma; **5.** multímetros; **6.** reator; **7.** medidor de potencial; **8.** potenciostato; **9.** computador para gerenciamento dos equipamentos; **10.** válvula esfera (*by-pass*); **11.** espectrofotômetro UV-Vis; **12.** bomba peristáltica.

O potenciostato usado foi da Eco Chemie, modelo PGSTAT30, e o

espectrofotômetro da Amersham Pharmacia, modelo ULTROSPEC 2100pro.

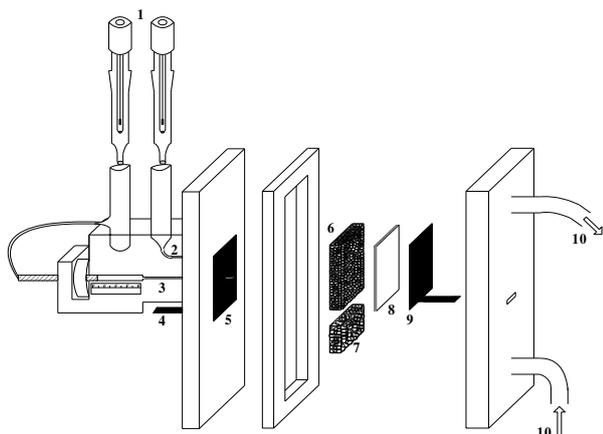


Figura 2. Reator eletroquímico. 1. eletrodos de referência (Ag/AgCl); 2. capilar de Luggin para imposição de um potencial; 3. capilar de Luggin móvel para obtenção do perfil de potencial; 4. contato elétrico; 5. alimentador de corrente (Ti/RuO₂); 6. cátodo poroso: carbono vítreo reticulado; 7. distribuidor de fluxo; 8. separador (tela de polietileno e tecido de poliamida); 9. contra-eletródo (DSA[®] - Ti/RuO₂); 10. entrada e saída do eletrólito.

O eletrodo utilizado foi de carbono vítreo reticulado (CVR) de 20 ppi (Electrosynthesis Company Inc.) com 98% de porosidade e cuja área superficial específica, fornecida pelo fabricante, é de 1.120 m².m⁻³.

A solução de Cr(VI) foi preparada a partir de dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇). Ácido sulfúrico 0,1 mol.L⁻¹ foi o eletrólito suporte usado em todos os experimentos.

Todos as soluções foram preparadas utilizando-se água deionizada. Os reagentes usados eram todos de grau analítico - Merck e Mallinckrodt.

A condutividade real da solução foi medida utilizando-se um condutivímetro DM31 da Digimed.

Procedimento experimental

A polianilina foi eletroquimicamente sintetizada a partir do monômero anilina em solução ácida (1,0 mol.L⁻¹ de H₂SO₄) utilizando-se a técnica de voltametria cíclica (50 mV.s⁻¹) cujos extremos de potenciais foram de -0,2 a +0,8V vs. Ag/AgCl. A síntese se processou até que se atingisse uma corrente

de primeiro pico anódico de aproximadamente 200 mV vs. Ag/AgCl.

Para a determinação de k_m e do perfil de potencial o procedimento experimental consistiu basicamente nas etapas descritas a seguir:

1. o reator era adequadamente montado utilizando-se o CVR nas dimensões adequadas para cada experimento e então acoplado ao sistema experimental;

2. a bomba peristáltica era acionada para que a solução contendo Cr(VI) passasse a circular pelo espectrofotômetro UV-Vis;

3. eram feitos os contatos elétricos, tanto do potenciostato quanto do multímetro, com o reator;

4. foram selecionadas as condições operacionais no potenciostato;

5. com a válvula diafragma totalmente fechada e a válvula do *by-pass* parcialmente aberta era então acionada a bomba centrífuga;

6. acionava-se o espectrofotômetro e imediatamente em seguida o potenciostato;

7. a válvula diafragma era aberta para que a reação começasse e a vazão era ajustada num valor preestabelecido.

O cuidado em se acionar o potenciostato antes de circular o eletrólito pelo reator era essencial para manter a estabilidade do filme polimérico, pois o contato deste com a solução de Cr(VI) sem estar protegido catodicamente levaria à ocorrência da degradação da polianilina, inviabilizando desta forma o processo.

A concentração e a corrente elétrica eram monitoradas *on line*. No experimento em que se mediu o perfil de potencial utilizou-se o sistema mostrado na Figura 2 em que o eletrodo conectado a um capilar móvel era ligado a um multímetro para a medida do potencial da solução. Para a medida do potencial da fase sólida o outro ramo do multímetro era ligado ao alimentador de corrente. Quando se atingia determinada concentração fazia-se então a medida de potencial simplesmente deslocando o capilar no interior do meio poroso, utilizando o sistema de rosca mostrado na Figura 2.

Determinação de k_m

Os valores de k_m em função da velocidade de escoamento foram determinados

por balanço de massa no sistema tanque/reator. Admitindo-se um sistema fechado e perfeitamente agitado, ou seja, a massa do componente k que desaparece no volume V_s da solução é aquela que chega por transporte de massa e reage na superfície de área A_r da matriz porosa. Assim:

Balanço de massa para o reator:

$$V_s \cdot \frac{dC(t)}{dt} = A_r \cdot k_m \cdot (C^*(t) - C(t)) \quad (1)$$

Condição de contorno:

$$C(0) = C_0 \quad (2)$$

Supondo-se que a cinética seja regida por corrente limite, então:

$$C^*(t) \approx 0 \quad (3)$$

A área de reação pode ser expressa da seguinte forma:

$$A_r = a_e \cdot (1 - \varepsilon) \cdot V_r \quad (4)$$

Admitindo-se como constantes ε , V_r , V_s , a_e e k_m , a integração da Equação 1 resulta em:

$$C = C_0 \cdot \exp(-\beta t) \quad (5)$$

onde

$$\beta \equiv a_e \cdot (1 - \varepsilon) \cdot k_m \cdot \frac{V_r}{V_s} \quad (6)$$

Assim, com os dados experimentais de $C(t)$, determina-se o valor do parâmetro β da Equação 5. Com o valor de β chega-se ao valor de k_m pela Equação 6.

O eletrodo utilizado nos experimentos para determinação de k_m tinha as seguintes dimensões: 1,27 cm de espessura (x), 1,5 cm de comprimento (z) e 4,0 cm de largura (y).

Foi usado um volume V_s de eletrólito de 2,0 litros a uma concentração inicial (C_0) de 100 mgL⁻¹.

O potencial aplicado foi de -0,1 V vs. Ag/AgCl.

Determinação da condutividade efetiva e da tortuosidade

Para a obtenção de uma expressão para o perfil de potencial foi realizado um balanço de cargas (Gubulin, 1998).

Balanço de cargas:

$$\text{fase sólida: } \text{div}[(1 - \varepsilon) \cdot \vec{i}_m] = -\varepsilon \cdot \frac{z_k F}{M_k} \cdot R_k \quad (7)$$

$$\text{fase líquida: } \text{div}[\varepsilon \cdot \vec{i}_s] = -\varepsilon \cdot \frac{z_k F}{M_k} \cdot R_k \quad (8)$$

$$\vec{i}_s = -\sum_k F \cdot \frac{z_k}{M_k} \cdot D_k \cdot \nabla C_k - \sigma_s \cdot \nabla \phi_s \quad (9)$$

$$\vec{i}_m = -\sigma_m \cdot \nabla \phi_m \quad (10)$$

Considerando-se σ_s constante, $\sigma_m \gg \sigma_s$, cinética de corrente limite e variação de potencial apenas na direção x , obtém-se a Equação 11 a partir das Equações 7, 8, 9 e 10,

$$\frac{\partial^2 \phi_s}{\partial x^2} = \frac{1}{\sigma_{s,ef.}} \cdot \frac{zF}{M} \cdot a_e \cdot \left(\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \right) \cdot k_m \cdot C \quad (11)$$

onde

$$\sigma_{s,ef.} = \frac{\sigma_s}{\tau} \quad (12)$$

σ_s é a condutividade real da solução e $\sigma_{s,ef.}$ é a condutividade efetiva, que consiste basicamente da condutividade real corrigida pela tortuosidade do meio, τ . A tortuosidade é definida como a razão entre a menor trajetória entre dois pontos (que o íon poderia percorrer por ação do campo) e o comprimento real da trajetória do íon entre estes mesmos dois pontos.

Integrando-se a Equação 11 obtém-se então,

$$E = E_0 - \frac{1}{2} \cdot \xi \cdot x^2 \quad (13)$$

onde

$$\xi = \frac{1}{\sigma_{s,ef}} \cdot \frac{zF}{M} \cdot a_e \cdot \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \cdot k_m \cdot C \quad (14)$$

Assim, com os dados experimentais de $E(x)$, obtém-se o valor de ξ pela Equação 13. Com valor de ξ conhecido calcula-se o valor de $\sigma_{s,ef}$ pela Equação 14.

Cabe salientar aqui que a posição $x = 0$ mm do capilar corresponde ao alimentador de corrente enquanto que a posição $x = 12$ mm corresponde ao ponto mais próximo ao contra-eletrodo ($x=12,7$ mm) que se conseguia alcançar com precisão utilizando o capilar de Luggin.

Para a determinação do perfil de potencial a concentração inicial de Cr(VI) foi de 40 mg.L^{-1} e o volume de eletrólito usado era de 5 L de maneira que uma variação apreciável de concentração em função da reação não ocorresse no tempo em que o perfil de potencial estivesse sendo medido. O potencial aplicado foi mais uma vez igual a $-0,1 \text{ V vs. Ag/AgCl}$.

A condutividade real da solução foi determinada experimentalmente. A tortuosidade do meio poroso (CVR de 20 ppi) foi calculada através da Equação 12.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Determinação de k_m

As Figuras 3 e 4 mostram, respectivamente, os valores de concentração normalizada em função do tempo e a corrente elétrica em função da concentração de Cr(VI).

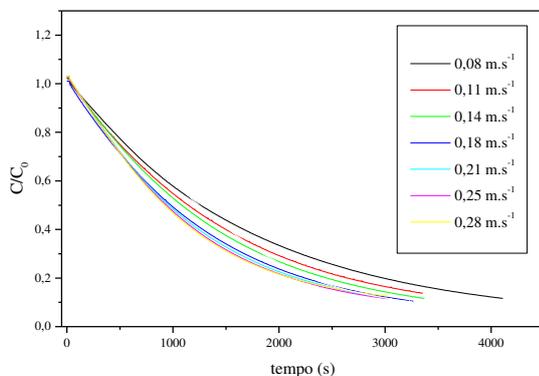


Figura 3. Concentração de Cr(VI) em função do tempo para diversas velocidades de escoamento empregadas.

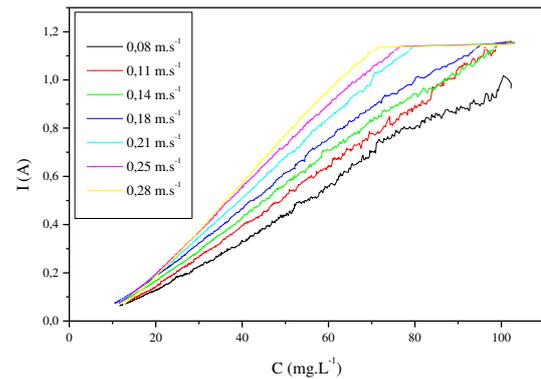


Figura 4. Corrente elétrica em função da concentração de Cr(VI) para diversas velocidades de escoamento empregadas.

Nos experimentos realizados para velocidades de escoamento de $0,25$ e $0,28 \text{ m.s}^{-1}$ o processo funcionou inicialmente em processo galvanostático porque o limite de corrente do potenciostato é de $1,15 \text{ A}$; porém, quando o eletrólito atingiu determinada concentração o processo passou automaticamente a trabalhar sob condição de potencial constante, sendo somente este trecho utilizado para o ajuste das curvas de concentração em função do tempo.

Como pode ser observado na Figura 4, a corrente elétrica é linearmente proporcional à concentração, o que sugere que o processo está limitado pela transferência de massa, sendo portanto perfeitamente aceitável que o sistema seja regido realmente por uma cinética de corrente limite. De fato, isto ocorre pois as curvas de concentração em função do tempo mostradas na Figura 3 foram perfeitamente ajustadas pela Equação 5, através da qual foram obtidos os valores de β e então calculados, usando a Equação 6, os valores de k_m . Estes resultados estão mostrados na Tabela 1 e na Figura 5.

Tabela 1. Valores de k_m em função da velocidade de escoamento.

$q \text{ (m.s}^{-1}\text{)}$	$\beta \text{ (s}^{-1}\text{)}$	R^2	$k_m \times 10^3 \text{ (m.s}^{-1}\text{)}$
0,08	0,000541	0,99908	6,30
0,11	0,000605	0,99882	7,02
0,14	0,000644	0,99772	7,46
0,18	0,000708	0,99912	8,19
0,21	0,000729	0,99750	8,43
0,25	0,000747	0,99680	8,63
0,28	0,000753	0,99504	8,69

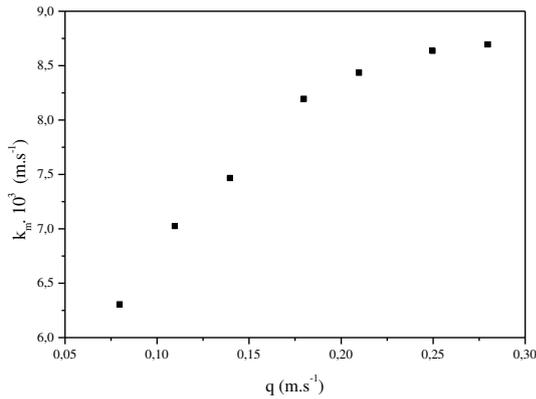


Figura 5. k_m em função da velocidade de escoamento.

Determinação da condutividade efetiva e da tortuosidade do eletrodo

Os perfis de potencial medidos estão representados na Figura 6 por pontos, enquanto que as curvas mostradas são os ajustes realizados segundo a Equação 13. A concentração máxima de Cr(VI) com a qual se pode trabalhar sob condição de potencial aplicado constante foi de 40 mg.L⁻¹.

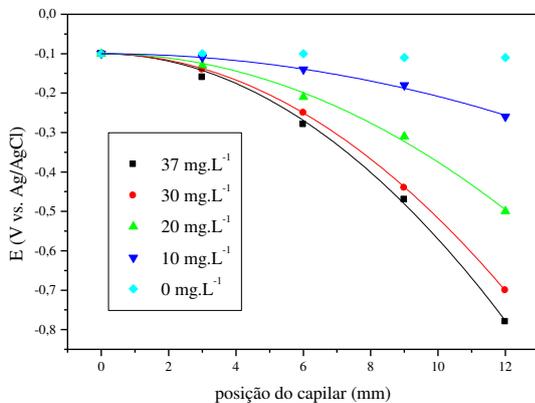


Figura 6. Perfis de potencial no interior do eletrodo para diversas concentrações de Cr(VI).

Pode-se verificar nitidamente na Figura 6 que o modelo utilizando cinética de corrente limite descreve perfeitamente o processo quando o potencial aplicado é de $-0,1$ V. Os valores de condutividade efetiva determinados usando a Equação 14 estão mostrados na Tabela 2, assim como os valores de condutividade real e tortuosidade (calculados

pela Equação 12). O valor de k_m utilizado na Equação 11 para o cálculo da condutividade efetiva foi o obtido experimentalmente e mostrado na Tabela 1 ($q = 0,11$ m.s⁻¹).

Tabela 2. Valores de condutividades efetiva e real da solução e tortuosidade do eletrodo.

C (mg.L ⁻¹)	$\sigma_{s,ef.}$ ($\Omega^{-1}.m^{-1}$)	σ_s ($\Omega^{-1}.m^{-1}$)	τ
37	3,5	5,5	1,6
30	3,2	5,4	1,7
20	3,3	5,4	1,6
10	4,1	5,4	1,4
			$\bar{\tau} = 1,6$

O valor de tortuosidade de 1,6 para o eletrodo de CVR de 20 ppi é bastante coerente com valores encontrados na literatura para meios porosos (Satterfield e Cadle, 1968; Scheidegger, 1974), considerando-se a elevada porosidade do eletrodo utilizado (0,98).

Observando-se a Figura 6 pode-se verificar que quando a concentração é demasiadamente baixa os valores de potencial na região próxima ao contra-eletrodo ($x = 12$ mm) são bastante catódicos e inferiores ao potencial da reação de formação de hidrogênio ($-0,207$ V vs. Ag/AgCl), o que indica que esta reação paralela provavelmente está presente. Porém, apesar da formação de hidrogênio não houve alteração significativa na atividade eletroquímica do filme de polianilina após a reação com o Cr(VI), como pode ser constatado através da Figura 7. A estabilidade do filme polimérico foi preservada em despeito dos potenciais catódicos observados serem extremamente negativos.

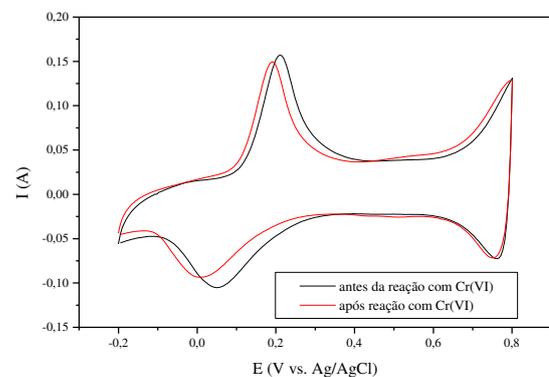


Figura 7. Respostas eletroquímicas antes e após a reação com Cr(VI).

CONCLUSÕES

O estudo apresentado permite-nos concluir que o modelo matemático proposto para descrever o processo de redução de Cr(VI) utilizando cinética de corrente limite (controle por transferência de massa) é perfeitamente adequado quando o potencial aplicado é de $-0,1$ V. Através de equações simples foi possível determinar-se k_m em função da velocidade de escoamento e também a tortuosidade do eletrodo.

O mapeamento dos potenciais no interior do eletrodo poroso revelou a presença de perfis bastante acentuados e fortemente dependentes da concentração, indicando, portanto, que existem zonas de diferentes atividades eletroquímicas. Este resultado é particularmente importante quando no dimensionamento de eletrodos porosos, pois o aumento indiscriminado da espessura do eletrodo pode proporcionar regiões de nenhuma ou baixas taxas de redução, ou então regiões em que a eficiência de corrente é bastante baixa devido à presença de reações paralelas.

Finalmente, é importante salientar que a estabilidade do filme, apesar de sujeito a potenciais extremamente catódicos em determinadas condições, foi praticamente mantida, passando a ser o limitante do projeto deste tipo de eletrodo somente a eficiência de corrente, uma vez que reações paralelas irão surgir quando o potencial tornar-se demasiadamente catódico.

NOMENCLATURA

a_e – área superficial específica (m^{-1});
 A_r – área superficial do eletrodo (m^{-1});
 C – concentração (*bulk*) de Cr(VI) ($mg.L^{-1}$);
 C^* – concentração de Cr(VI) na superfície do eletrodo ($mg.L^{-1}$);
 C_0 – concentração inicial de Cr(VI) ($mg.L^{-1}$);
 D – coeficiente de difusão ($m^2.s^{-1}$);
 E – potencial de eletrodo (V);
 E_0 – potencial de eletrodo aplicado (V);
 F – constante de Faraday ($96500 C.mol^{-1}$);
 i – densidade de corrente ($A.m^{-2}$);
 i_m – densidade de corrente na fase sólida ($A.m^{-2}$);
 i_s – densidade de corrente na fase líquida ($A.m^{-2}$);

I – corrente elétrica (A);
 k (subscrito) – espécie química;
 k_m – coeficiente de transferência de massa ($m.s^{-1}$);
 L – espessura do leito (m);
 M – massa molar (p/ o Cr: $52 g.mol^{-1}$);
 ppi – poros por polegada (*pores per inch*);
 q – velocidade superficial de escoamento ($m.s^{-1}$);
 Q – vazão de eletrólito ($m^3.s^{-1}$);
 R^2 – coeficiente de ajuste;
 t – tempo (s);
 V_s – volume de eletrólito (m^3);
 V_r – volume do reator (cátodo) (m^3);
 x – coordenada na direção da espessura do leito (m);
 y – largura do leito (m);
 z – altura do leito (m);
 z – número de elétrons envolvidos na reação eletroquímica. (no caso, 3 elétrons);

Símbolos gregos:

β – parâmetro de ajuste dos pontos experimentais pela Equação 5 (s^{-1});
 ε – porosidade (adimensional);
 ϕ_m – potencial da fase sólida (V);
 ϕ_s – potencial da fase líquida (V);
 σ_m – condutividade da fase sólida ($\Omega^{-1}.m^{-1}$);
 σ_s – condutividade da solução ($\Omega^{-1}.m^{-1}$);
 $\sigma_{s,ef.}$ – condutividade efetiva da solução ($\Omega^{-1}.m^{-1}$);
 τ – tortuosidade (adimensional);
 ξ – constante dada pela Equação 14 ($V.m^{-1}$).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CUI, C.Q.; SU, X.H.; LEE, J.Y. (1993), "Measurement and evaluation of polyaniline degradation". *Polymer Degradation and Stability*, 41, p. 69-76.
- GUBULIN, J.C (1998), Tópicos Especiais em Sistemas Particulados, ed. J.T. Freire e A. M. Silveira, UFSCar/São Carlos.
- KIMBROUGH, D.E.; COHEN, Y.; WINER, A.M.; CREELMAN, L.; MABUNI, C. (1999), "A critical assessment of chromium in the environment". *Critical Rev. in Environ. Sci. and Tech.*, 29(1), p. 1-46.

MALINAUSKAS, A.; HOLZE, R. (1998),
“An UV-Vis spectroelectrochemical
investigation of the dichromate
reduction at a polyaniline-modified
electrode”. Ber. Bunsenges. Phys.
Chem., 102, No. 7, p. 982-984.

RUOTOLO, L.A.M; GUBULIN, J.C. (2001),
“Reduction of hexavalent chromium
using polyaniline film”. Proceeding of
2001 Joint Meeting of ECS and ISE –
San Francisco, USA, p. 481-486.

SCHEIDEGGER, A.E. (1974), The Physics of
Flow Through Porous Media, 3^a ed.,
University of Toronto Press, Canada.

SATTERFIELD, C.N.; CADLE, P.J. (1968),
Industrial and Engineering Chemical
Process and Design Development, 7,
256.

SENTHURCHELVAN, R.; WANG, Y.;
BASAK, S.; RAJESHWAR, K. (1996),
“Reduction of hexavalent chromium in
aqueous solutions by polypyrrole. II.
Thermodynamic, kinetic and
mechanistic aspects”. J. of
Electrochem. Soc., Vol. 143, No. 1, p.
44-51.

WANG, Y.; RAJESHWAR, K.(1997),
“Electrocatalytic reduction of Cr(VI)
by polypyrrole-modified glassy carbon
electrodes”. J. of Electroanal. Chem.,
425, p. 183-189.

WEI, C.; GERMAN, S.; BASAK, S.;
RAJESHWAR, K. (1993), “Reduction
of hexavalent chromium in aqueous
solutions by polypyrrole”. J. of
Electrochem. Soc., Vol. 140, No. 4, p.
L60-L62.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de
Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo
(FAPESP) o auxílio financeiro a este projeto
através da bolsa de doutorado processo No.
10/822-9.

Suplemento 03

ELETRODEPOSIÇÃO DE ÍONS COBRE EM ELETRODOS TRIDIMENSIONAIS DE LEITO VÓRTICE E PULSANTE.

- 1- CARACTERIZAÇÃO HIDRODINÂMICA DO LEITO VÓRTICE.**

- 2- OBTENÇÃO DE UM SISTEMA PARA A REALIZAÇÃO DE MEDIDAS DE POTENCIAIS EM ELETRODOS TRIDIMENSIONAIS.**

- 3- ELETRODEPOSIÇÃO DE COBRE EM ELETRODO DE LEITO VÓRTICE.**

- 4- REMOÇÃO DE ÍONS COBRE DE SOLUÇÕES DILUÍDAS EM ELETRODO PULSANTE.**

- 5- ELETROSSEPARAÇÃO DE ÍONS COBRE, EM ELETRODO PULSANTE, EM ESCALA PILOTO.**

- 6- OBTENÇÃO DA CONDIÇÃO OPERACIONAL ÓTIMA PARA A ELETRODEPOSIÇÃO DE COBRE EM LEITO FLUIDIZADO UTILIZANDO-SE A TÉCNICA DA ANÁLISE DE CRISTAS.**

CARACTERIZAÇÃO HIDRODINÂMICA DO LEITO VÓRTICE

por

A.ARGONDIZO¹, A.P.SILVA¹, J.C.GUBULIN²

RESUMO -- Esse trabalho teve por objetivo o estudo de algumas características hidrodinâmicas do leito vórtice tendo em vista a pouca disponibilidade de bibliografia a respeito. Foram construídas curvas de queda de pressão no leito para vazões crescentes e decrescentes. O leito constituiu-se de partículas de areia, de cobre e de vidro e o fluido empregado foi água a temperatura ambiente. Foram empregadas cinco alturas de leito para cada um dos tipos de partículas. Efetuou-se uma descrição qualitativa do comportamento desse leito. A partir das curvas obtidas foi possível o ajuste de equações empíricas para a previsão de queda de pressão máxima no leito, queda de pressão na vazão de formação de vórtice e velocidade mínima de formação de vórtice.

INTRODUÇÃO

O objetivo deste estudo do leito vórtice é sua utilização no tratamento de soluções diluídas contendo metais pesados através de técnicas eletroquímicas. O tratamento convencional de íons metálicos em soluções diluídas geralmente requer uma seqüência de etapas que causam a perda de centenas de toneladas de metais por ano e também graves problemas ambientais. Portanto, ao estudar-se a eletrodeposição de metais pesados, visa-se a solução de um problema ao mesmo tempo econômico e ecológico. O processo eletroquímico consistindo de apenas uma etapa, na qual ocorre o recobrimento do metal, propicia grandes benefícios, podendo conjugar redução de custos de implantação com maior eficiência.

Estudos anteriores indicam os eletrodos particulados como altamente adequados para essa utilização. Inicialmente, os estudos limitaram-se aos leitos fixo e fluidizado, porém, devido a deficiências apresentadas por estes, foram desenvolvidos os eletrodos de leito móvel, dentre eles, o eletrodo de leito vórtice. A opção por este leito advém de estudos realizados por Stankovic e Wragg (1984), Stankovic e Stankovic (1991) e Scott (1981,1988) que apontam este equipamento, juntamente com o leito de jorro, como promissores na recuperação de metais pesados. Recentemente, Mello (1994) relatou deficiências apresentadas pelo leito de jorro que desestimulariam a utilização deste leito em aplicações eletroquímicas indicando como melhor opção o leito de vórtice. Quando da utilização desse último no estudo da recuperação de metais pesados, a ausência de referências a respeito de seu comportamento fluidodinâmico levou-nos a efetuar um estudo preliminar com esse objetivo.

PARTE EXPERIMENTAL

¹ aluno de mestrado PPG-EQ/UFSCar

² professor DEQ/UFSCar, Caixa Postal 676, CEP 13565-905, São Carlos (SP)

Materiais e métodos-

As partículas utilizadas para o preenchimento do leito foram de areia, de cobre e de vidro, cujas propriedades físicas estão resumidas na tabela 1. Os diâmetros médios de areia e vidro foram obtidos em sistema Tyler/Mesh de peneiras. Para a obtenção do diâmetro médio das partículas (cilíndricas) de cobre mediu-se, com um paquímetro, o diâmetro e a altura de uma amostra de partículas obtendo-se a média para ambas e, com esses dados, calculou-se o diâmetro da esfera de volume equivalente (d_p). A massa específica das partículas foi obtida por picnometria com água. O fluido empregado na movimentação das partículas foi água a temperatura ambiente.

Tabela 01 - Propriedades físicas das partículas

partícula	diâmetro (10^3 m)	esfericidade	massa específica (10^{-3} kg/m ³)
areia	1,83	0,80	2,602
cobre	2,76	0,87	8,804
vidro	0,84	1,00	2,502

Para a realização desse estudo foi construído um leito vórtice em acrílico (figura 1), de 35,0 x 15,0 x 3,5 cm com ângulo interno de 60° e largura da seção de entrada de 0,5 cm. O fluido é introduzido pela parte inferior do leito, passando por uma região livre que visa homogeneizar seu movimento seguida por uma tela em aço inoxidável que visa evitar o escoamento das partículas. A circulação do fluido foi obtida através de bomba centrífuga e sua vazão controlada por válvula gaveta. Como medidor de vazão utilizou-se um medidor do tipo Venturi devidamente calibrado e a queda de pressão no leito foi obtida com manômetro em U. O leito era inicialmente preenchido com um dos tipos de partícula até uma das alturas pré-determinadas (medidas a partir do ponto imaginário de intersecção entre as paredes esquerda e direita na base do leito).

Partindo-se da vazão nula, foram fixados valores crescentes (conhecidos) de vazão de fluido e, a cada aumento, obteve-se o valor da queda de pressão no leito e efetuou-se a descrição qualitativa do comportamento das partículas no leito. Especial atenção foi dedicada aos pontos de formação de vórtice e de queda de pressão máxima. Após estabilização no valor da queda de pressão, a partir do ponto de vórtice, a vazão era lentamente diminuída e o mesmo procedimento utilizado quando das vazões ascendentes era empregado. Esta metodologia foi empregada para 5 diferentes alturas de leito para cada um dos três tipos de partícula.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Descrição qualitativa do comportamento das partículas no leito

Partículas de areia e vidro -- Quando da menor altura de leito; partículas de areia e de vidro apresentaram o pior comportamento na formação do vórtice, em especial na região

superior do leito, onde se observou uma grande diferença de altura entre as regiões ascendente e descendente do leito para a areia e tendo o vidro comportamento similar ao jorro. Em todos os ensaios observou-se uma velocidade muito maior na região ascendente em relação à descendente, provavelmente devida à pequena diferença entre as massas específicas de areia e vidro em relação à da água.

Seqüência típica das etapas de formação do vórtice:

Inicialmente o leito se mantém fixo; e observa-se então um aumento gradual da queda de pressão no leito.

Segue-se o aparecimento de movimentação de partículas na base do leito, quando a queda de pressão no leito começa a diminuir.

Forma-se, então, canal preferencial com movimentação ascendente, central para a areia e à esquerda no caso do vidro, observando-se então que a partir deste ponto a queda de pressão no leito se mantém aproximadamente constante. Quando da utilização do vidro, o canal preferencial formado deslocou-se para o centro e, posteriormente, para a direita.

Inicia-se, a seguir, um movimento incipiente de vórtice na região à direita no leito, mantendo-se as demais regiões estagnadas.

Este movimento vai, gradativamente, ampliando a sua extensão até que se atinja um movimento bem estabelecido de vórtice em todo o volume do leito.

Após o vórtice totalmente caracterizado, o aumento da vazão vem só a acentuar a diferença de altura existente entre regiões ascendente e descendente. No caso do vidro, o aumento de vazão foi limitado pela tendência ao arraste de partículas.

Com a diminuição gradual da vazão, o vórtice volta a se estabelecer somente na região à direita no leito, permanecendo as outras regiões estagnadas.

Em seqüência, a região estagnada aumenta em extensão, e conseqüentemente, o movimento de vórtice tende a ter sua área de atuação restrita a uma região cada vez menor até resultar na completa descaracterização do movimento.

Resta, então, apenas um canal preferencial ascendente; no centro para a areia e à direita quando utilizado vidro, que se move em seguida para o centro.

Diminuições posteriores na vazão de fluido levam a uma menor movimentação de partículas, onde também se inicia a diminuição da queda de pressão no leito.

Esta diminuição no movimento das partículas progride até a completa estagnação do leito.

Partículas de cobre -- Da mesma forma que o observado para partículas de areia e de vidro, também no caso de partículas de cobre o pior comportamento se deu quando se utilizou a menor altura de partículas com o leito em repouso. Comparativamente aos casos anteriores, seu desempenho mostrou-se consideravelmente melhor.

De uma maneira geral, todos os experimentos realizados com partículas de cobre apresentaram melhor comportamento, com formação de vórtice uniforme em todo o leito, sem descaracterizar-se em qualquer de suas regiões.

O movimento de vórtice não apresentou uma grande diferença de velocidade entre as regiões ascendente e descendente e, aparentemente, essas regiões continham volumes semelhantes de partículas.

A observação visual dos experimentos mostrou que, para as diversas alturas de leito empregadas, o movimento das partículas no interior do leito se deu de maneira bastante semelhante.

Em função do melhor desempenho apresentado com a utilização de partículas de cobre, decidiu-se por uma descrição mais detalhada do seu comportamento. Para uma corrida experimental típica será apresentada sua curva característica (figura 2) paralelamente à descrição qualitativa dos pontos considerados pertinentes à compreensão do movimento de vórtice.

O experimento a ser descrito empregou altura de leito - para as partículas em repouso - de $9,91 \cdot 10^{-2}$ m, a qual corresponde à quarta altura (em ordem crescente) entre as cinco utilizadas.

Na figura 3 são apresentados desenhos que visam ilustrar as várias etapas descritas da movimentação de partículas no interior de um leito vórtice, os quais foram obtidos a partir de observação visual.

Descrição qualitativa:

Vazões crescentes:

- Pontos 1 \Rightarrow 2: o leito se mantém fixo.
- Ponto 3: inicia-se movimentação de partículas na base do leito.
- Ponto 4: amplia-se o movimento iniciado no ponto 3.
- Ponto 5: surge movimento de vórtice incipiente na região à esquerda no leito.
- Ponto 6: forma-se vórtice interno na região à esquerda (ou seja, que não atinge a parte superior do leito ou a extremidade oposta à qual ele se encontra) em aproximadamente 20% do volume do leito (figura 3(a)).
- Ponto 7: o movimento de vórtice se amplia, atingindo cerca de 50% do leito mas mantém-se interno (figura 3(b)).
- Ponto 8: o movimento de vórtice se amplia atingindo quase a totalidade do leito (figura 3(c)).
- Ponto 9: o vórtice se estabelece em todo o volume do leito (figura 3(d)).
- Ponto 10 \Rightarrow 11: movimento de vórtice continua estabelecido em todo o leito observando-se apenas um acréscimo na velocidade das partículas e conseqüente aumento da queda de pressão (figura 3(e)).

Vazões decrescentes:

•Ponto 11 \Rightarrow 12: o vórtice continua estabelecido mas apresenta uma gradual diminuição em sua velocidade.

•Ponto 13: inicia-se acúmulo de partículas no leito, caracterizando o fim do vórtice estabelecido (figura 3(f)).

•Ponto 14: o movimento de vórtice passa a ser apenas interno, limitando-se à região à esquerda no leito (figura 3(g)).

•Ponto 15: o movimento de vórtice perde intensidade (figura 3(h)).

•Ponto 16: resta apenas um movimento de vórtice incipiente (figura 3(i)).

•Ponto 17 \Rightarrow 18: a movimentação das partículas limita-se à base do leito sem qualquer característica de vórtice.

•Ponto 19: o único movimento observado passa a ser no canal de entrada do leito.

•Ponto 20 \Rightarrow 1: o leito mostra-se completamente fixo.

Ajuste de equações empíricas para o leito vórtice -

As curvas características obtidas para areia, cobre e vidro são apresentadas nas figuras 4, 5 e 6, respectivamente.

A partir dessas curvas (em conjunto com a observação do leito) foram obtidos os valores de vazão e queda de pressão no leito quando na queda de pressão máxima e formação de vórtice.

Em função dos três tipos de partículas e das cinco alturas de leito utilizadas, obteve-se valores para 15 pontos de queda de pressão máxima e 15 pontos de formação de vórtice.

Para correlações empíricas que permitissem a previsão de queda de pressão máxima do leito e queda de pressão e velocidade quando na formação de vórtice, foram utilizados os seguintes números adimensionais:

$$N_h = \frac{h}{h_0}$$

$$N_\rho = \frac{\rho_s - \rho_f}{\rho_f}$$

$$N_{Ga} = \frac{(\phi \cdot d_p)^3 \cdot (\rho_f)^2 \cdot g}{(\mu_f)^2}$$

$$N_{Re} = \frac{(\phi \cdot d_p) \cdot \rho_f \cdot v}{\mu_f}$$

$$N_{\Delta P_{m\acute{a}x}} = \frac{\Delta P_{m\acute{a}x}}{\rho_f \cdot g \cdot h_0}$$

$$N_{\Delta P_v} = \frac{\Delta P_v}{\rho_f \cdot g \cdot h_0}$$

Através de método numérico obteve-se, então, as seguintes correlações:

$$N_{\Delta P_{\text{máx}}} = 0,363 N_{\text{Ga}}^{0,17} N_{\text{p}}^{1,14} N_{\text{h}}^{1,40} N_{\text{Re}}^{-0,29} \quad (1)$$

$$N_{\Delta P_{\text{v}}} = 1,296 N_{\text{Ga}}^{-0,15} N_{\text{p}}^{1,30} N_{\text{h}}^{1,21} \quad (2)$$

$$N_{\text{Rev}} = 1,818 N_{\text{Ga}}^{0,57} N_{\text{p}}^{0,33} N_{\text{h}}^{0,02} \quad (3)$$

As equações empíricas ajustadas mostraram boa concordância entre valores preditos e observados como pode ser visto na figura 7. O erro relativo médio apresentado foi de 5,14%, 3,87% e 7,10%, respectivamente.

A equação (3) confirma o fato observado durante os experimentos que a dependência entre a altura de leito empregada e a velocidade mínima de vórtice é pequena.

De maneira geral, o movimento de vórtice mostrou-se mais adequado quando a diferença de densidade sólido-fluido foi mais significativa e as partículas de maior dimensão (partículas de cobre).

Para alturas de leito igual ou inferiores à h_0 , o comportamento das partículas apresentou-se descaracterizado (similar ao de leito de jorro) em função de, para essas alturas, assimetria característica do leito de vórtice não exercer influência sobre as partículas.

Para as partículas de cobre (cilíndricas e de maior dimensão), após a formação do movimento de vórtice observou-se aumento na queda de pressão à medida que a vazão era aumentada. Esse fato se deve, provavelmente, ao atrito entre as partículas e entre estas e as paredes do leito.

CONCLUSÕES

De maneira geral, o movimento de vórtice mostrou-se mais adequado quando utilizou-se partículas de cobre.

Para alturas de leito igual ou inferiores à h_0 , o comportamento das partículas apresentou-se descaracterizado.

Como pode-se observar pela equação (1), o valor para a queda de pressão máxima no leito ($\Delta P_{\text{máx}}$) aumenta com o aumento de d_p , ρ_s e h e decresce com o aumento de v .

Pela equação (2), observa-se que a queda de pressão quando da formação do movimento de vórtice (ΔP_{v}) aumenta com o aumento de ρ_s e h e diminui com o aumento de d_p .

Da equação (3), conclui-se que a velocidade mínima de formação de vórtice (N_{Rev}) aumenta com o aumento de d_p , ρ_s e h .

NOMENCLATURA

d_p	= diâmetro da partícula [L]
g	= aceleração da gravidade [LT^{-2}]
h	= altura das partículas em repouso [L]
h_0	= altura de referência (fig. 1(b)) [L]
N_{Ga}	= número de Galileu
N_h	= altura adimensional
$N_{\Delta P_{m\acute{a}x}}$	= queda de pressão máxima adimensional
N_{Re}	= número de Reynolds
$N_{\Delta P_v}$	= queda de pressão no ponto de vórtice adimensional
N_ρ	= massa específica adimensional
$\Delta P_{m\acute{a}x}$	= queda de pressão máxima no leito [$ML^{-1}T^{-2}$]
ΔP_v	= queda de pressão no ponto de vórtice [$ML^{-1}T^{-2}$]
v	= velocidade do fluido na seção de entrada [LT^{-1}]
Letras gregas	
ϕ	= esfericidade das partículas
ρ_f	= massa específica do fluido [ML^{-3}]
ρ_s	= massa específica das partículas [ML^{-3}]
μ_f	= viscosidade do fluido [$ML^{-1}T^{-1}$]

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- MELLO, M.V.D. (1994) Estudo de um meio-leito de jorro de geometria retangular operando com água utilizando-se a técnica do planejamento fatorial, Dissertação de mestrado, Departamento de Engenharia Química, UFSCar.
- SCOTT, K. (1981) "Metal recovery using a moving-bed electrode", J. Applied of Electrochemistry, volume 11, pg 339-346.
- SCOTT, K. (1988) "A consideration of circulating bed electrodes for the recovery of metal from dilute solutions", J. Applied of Electrochemistry, volume 18, pg 504-510.

STANKOVIC, V.D.; WRAGG, A.A. (1984) "A particulate vortex bed cell for electrowinning: operational modes and current efficiency", J. Applied of Electrochemistry, volume 14, pg 615-621.

STANKOVIC, V.D.; STANKOVIC, S. (1991) "An investigation of the spouted bed electrode cell for the electrowinning of metal from dilute solutions", J. Applied of Electrochemistry, volume 21, pg 124-129.

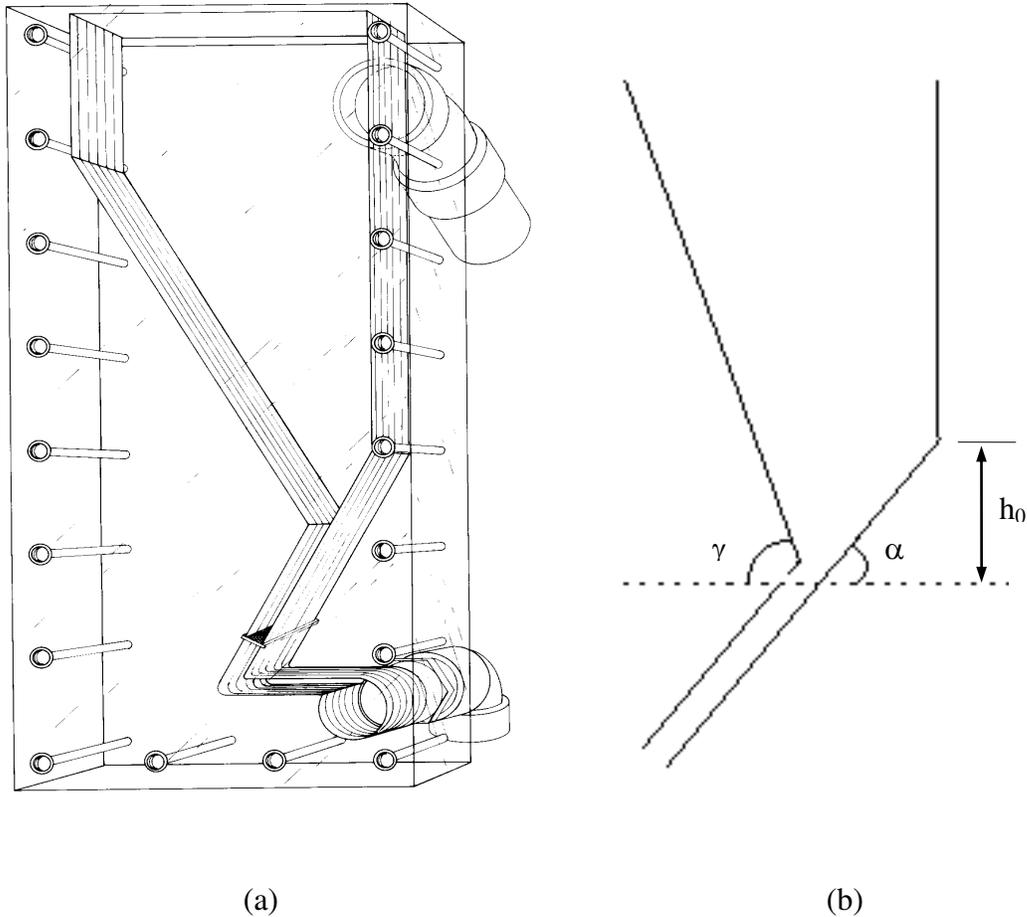


Figura 01. Leito vórtice utilizado nos experimentos. (a) Visão em perspectiva. (b) Representação esquemática; onde $\alpha = 50^\circ$, $\gamma = 70^\circ$ e $h_0 = 2,71$ cm.

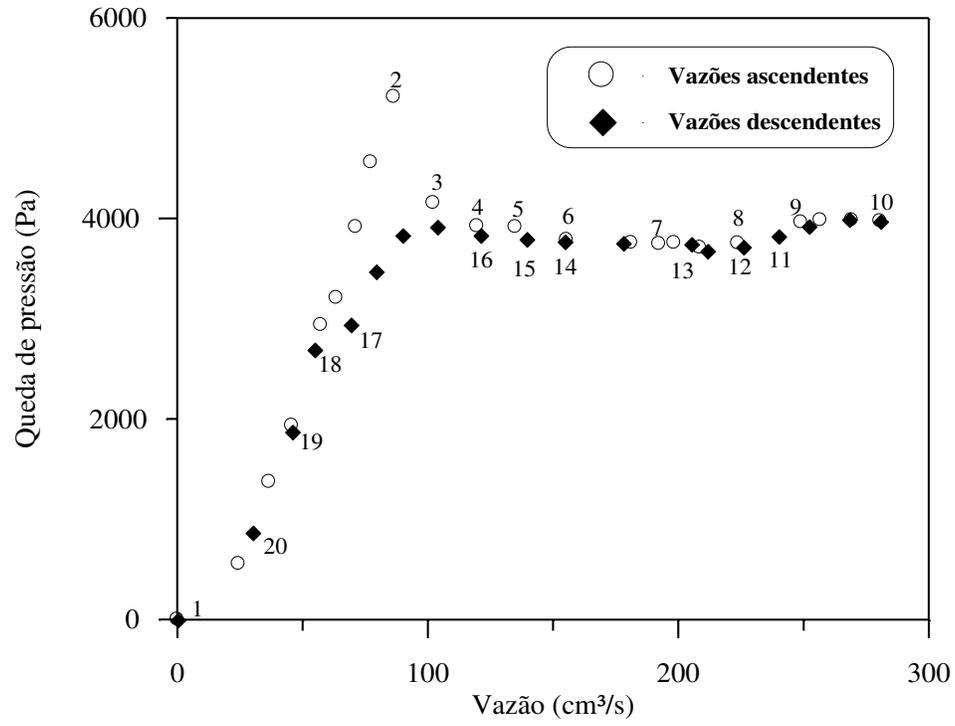


Figura 2. Curva característica para leito de vórtice

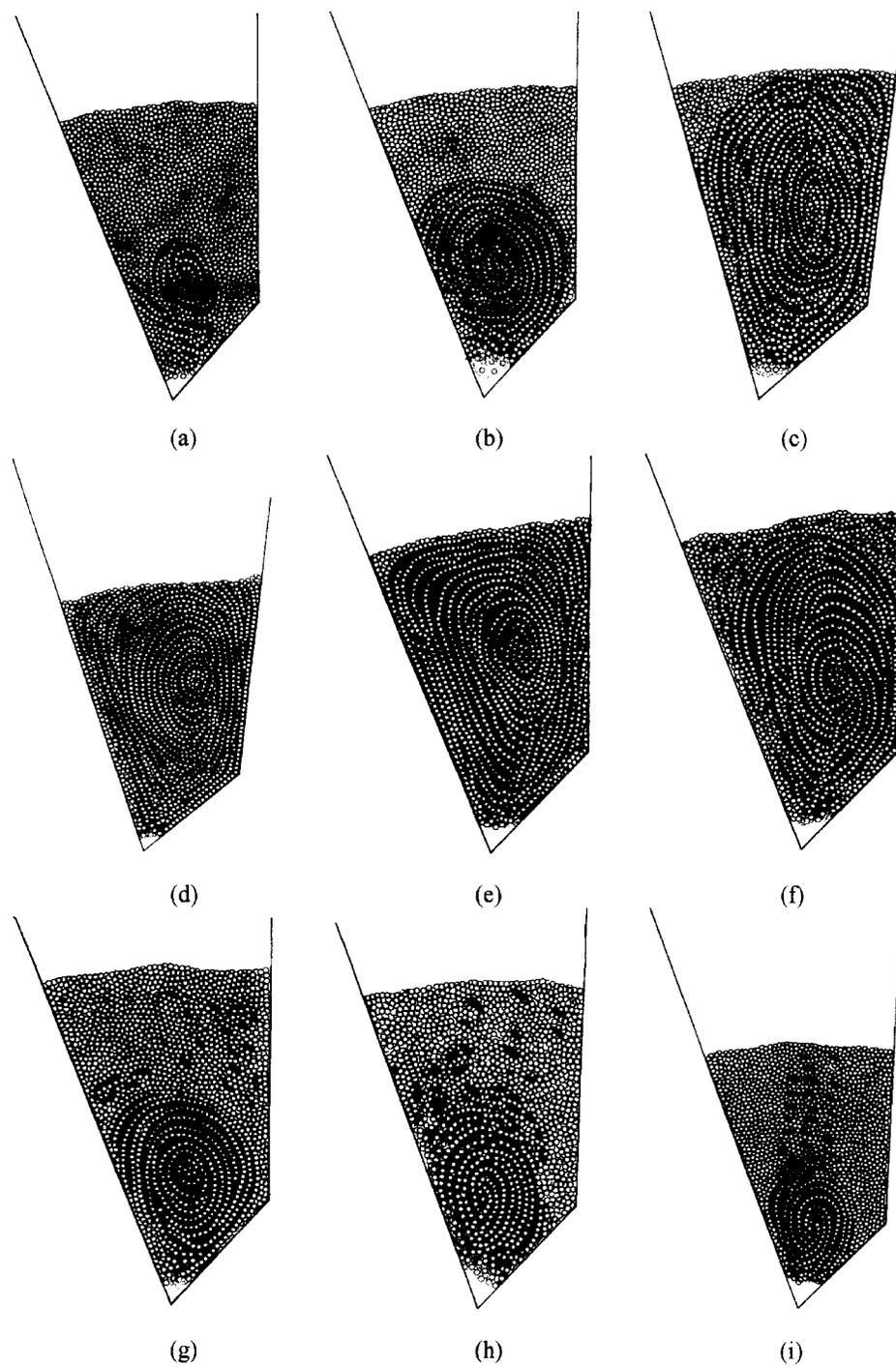


Figura 3. Etapas do comportamento de um leito vórtice para vazões crescentes - 3(a) até 3(d) - e decrescentes - 3(e) até 3(i).

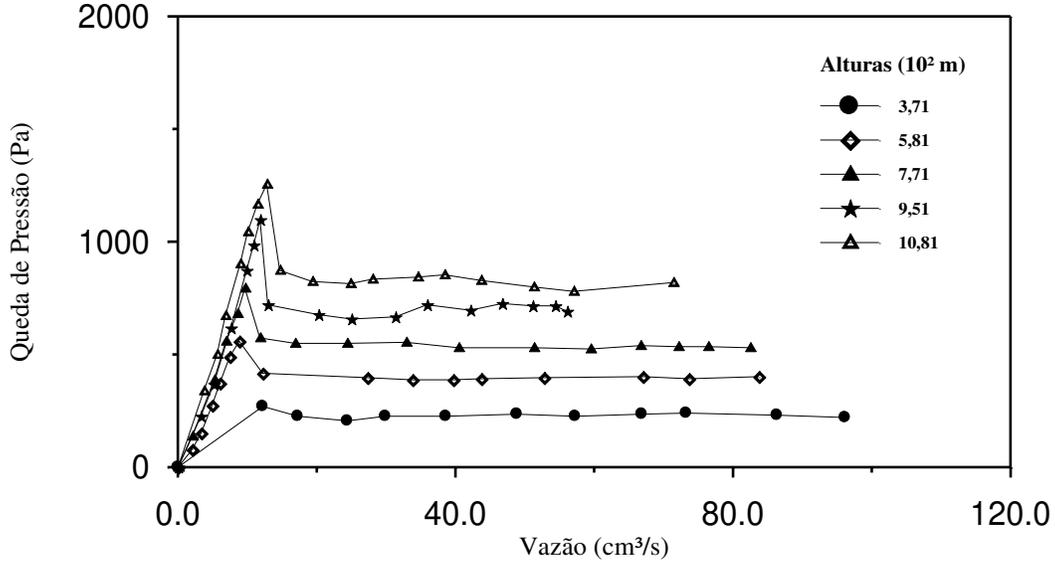


Figura 4. Curva característica para partículas de areia

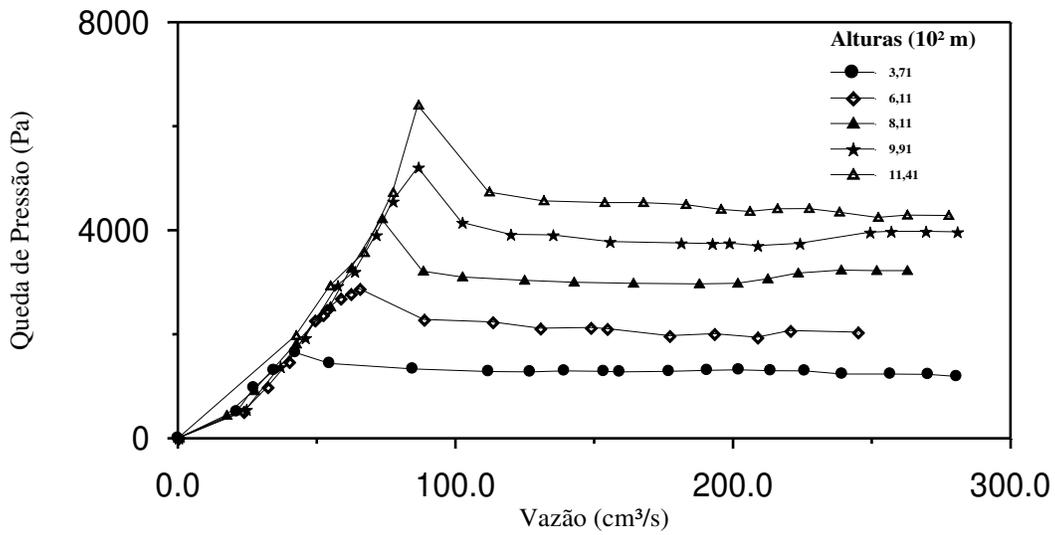


Figura 5. Curva característica para partículas de cobre

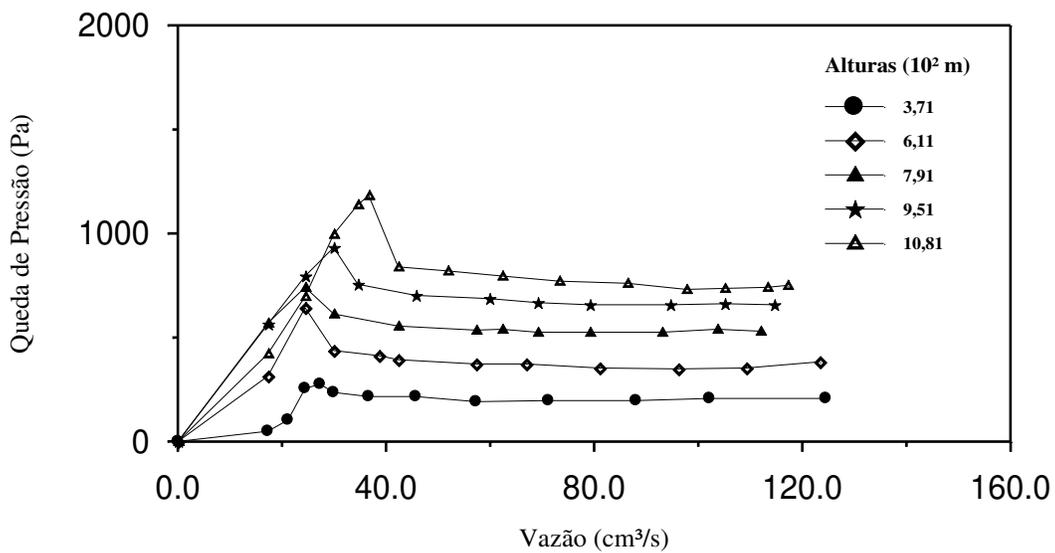


Figura 6. Curva característica para partículas de vidro

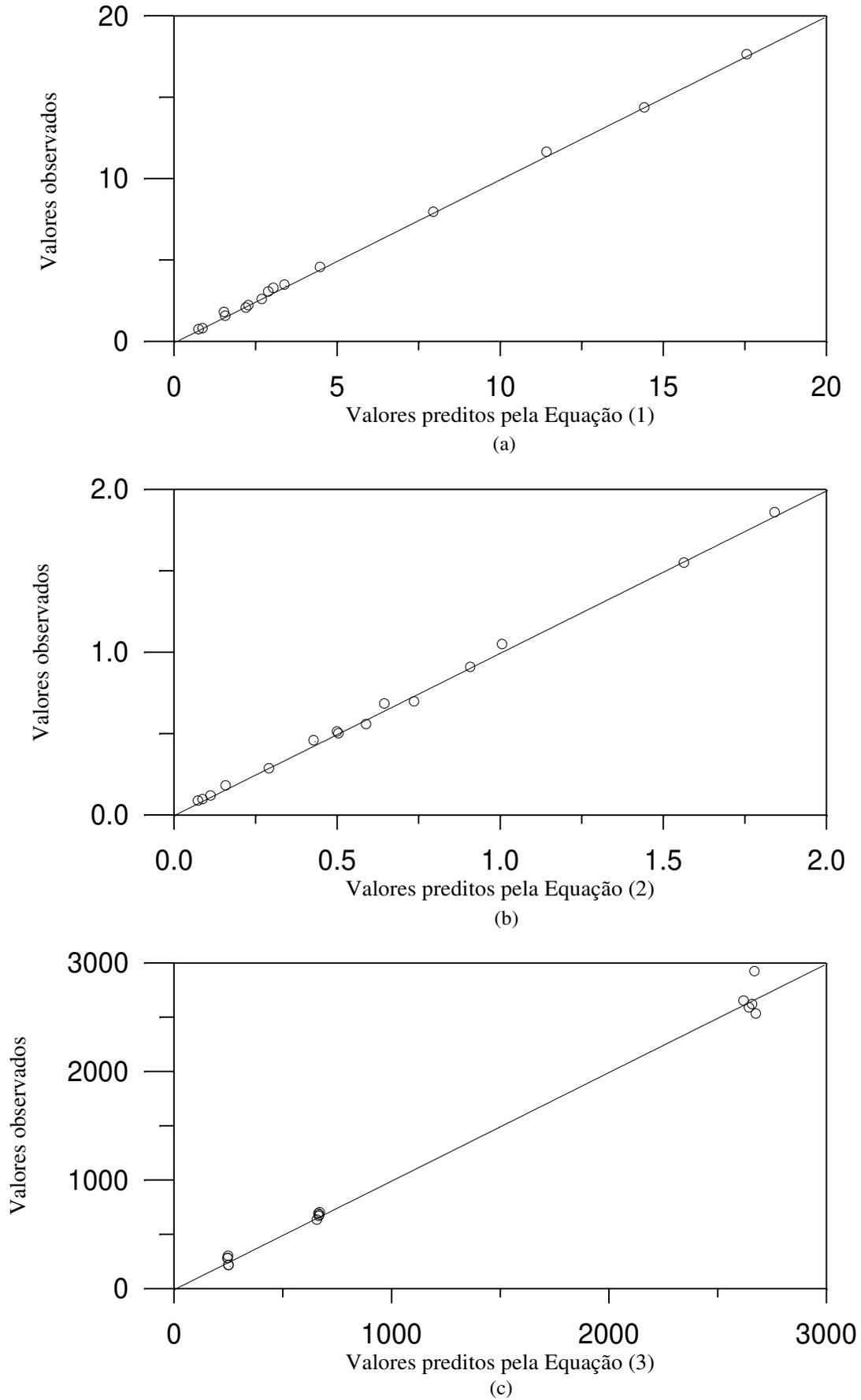


Figura 7. Verificação do ajuste de: (a) Equação (1); (b) Equação (2) e (c) Equação (3)

OBTENÇÃO DE UM SISTEMA PARA A REALIZAÇÃO DE MEDIDAS DE POTENCIAIS EM ELETRODOS TRIDIMENSIONAIS

C.A. Rodrigues¹, M.J.J.S. Ponte¹ e J.C. Gubulin²

1- Aluna do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFSCar.

2- Professor do Departamento de Engenharia Química da UFSCar
Rod. Washington Luiz, Km 235 - Cx. Postal 676 - 13565-950 - São Carlos-SP

RESUMO -- Na década de 70 foram desenvolvidos vários tipos de sondas, através das quais eram obtidos os potenciais metal-solução no interior de eletrodos porosos. Visando superar os problemas até então apresentados por estas sondas já existentes, este trabalho procurou desenvolver uma técnica mais ágil e eficaz de construção deste tipo de sonda, assim como a obtenção de uma sonda cujas medidas por ela obtidas fossem precisas, confiáveis e reproduzíveis. Testes experimentais foram realizados e a sua acuidade garantida. Após algumas adaptações feitas na sonda e a construção de um suporte para sua movimentação e sustentação, seu uso foi estendido para o eletrodo de leito vórtice, onde apresentou um bom desempenho. Dados preliminares foram obtidos para este eletrodo e mostrados através de superfícies tridimensionais na forma de sobrepotenciais.

INTRODUÇÃO

Vários sistemas de eletrodos tridimensionais, empregados na eletrodeposição de metais pesados provenientes de soluções diluídas, têm sido estudados experimentalmente e teoricamente nas últimas décadas.

Devido à grande necessidade de se entender o comportamento interno destes sistemas, grande parte desses estudos experimentais têm investigado a distribuição do potencial metal-solução no interior dos reatores eletroquímicos. Isto porque a reação eletroquímica local depende da distribuição do potencial local. É do sucesso desta reação que dependerá a eficiência do processo (Ponte e Gubulin, 1992).

As medidas dos potenciais metal-solução são obtidas através de uma sonda introduzida, pelo topo, no interior do leito a ser investigado.

Vários tipos de sonda já foram construídas e utilizadas em ensaios laboratoriais, dentre elas temos a sonda

desenvolvida por Coeuret e colaboradores (1976), a utilizada por Huh e Evan (1987) e a de Lee e colaboradores (1995), sendo estas duas últimas similares à sonda elaborada por Plimley e Wright (1984).

Visando superar os problemas até então apresentados na elaboração e utilização das sondas já existentes, como: entupimento do orifício interno da parte inferior da sonda durante as medidas experimentais, dificuldades no isolamento interno da haste metálica, fixação e isolamento do suporte do eletrodo de referência na extremidade superior da haste da sonda, entre outros, este trabalho procurou desenvolver uma técnica mais ágil e eficaz de confecção deste tipo de sonda, assim como a obtenção de uma sonda cuja acuidade fosse garantida.

Esta sonda, recentemente desenvolvida, é semelhante àquela previamente descrita por Coeuret e colaboradores (1976). Seu uso, além dos leitos fixos e fluidizados, foi estendido para o leito vórtice, com algumas adaptações feitas na sonda e a elaboração de um suporte para sua movimentação e sustentação, os quais

juntos possibilitaram a obtenção de alguns dados preliminares sobre a distribuição de potenciais no reator eletroquímico de leito vórtice, mostrados através de gráficos tridimensionais na forma de sobrepotenciais.

MATERIAIS E MÉTODOS

A sonda utilizada neste trabalho é composta por duas partes: uma parte inferior, que é introduzida no leito, e uma parte superior, onde encontra-se um suporte de vidro ao qual o eletrodo de referência é acoplado, conforme mostra a Figura 1. Uma das razões por também ser denominada como sonda composta.

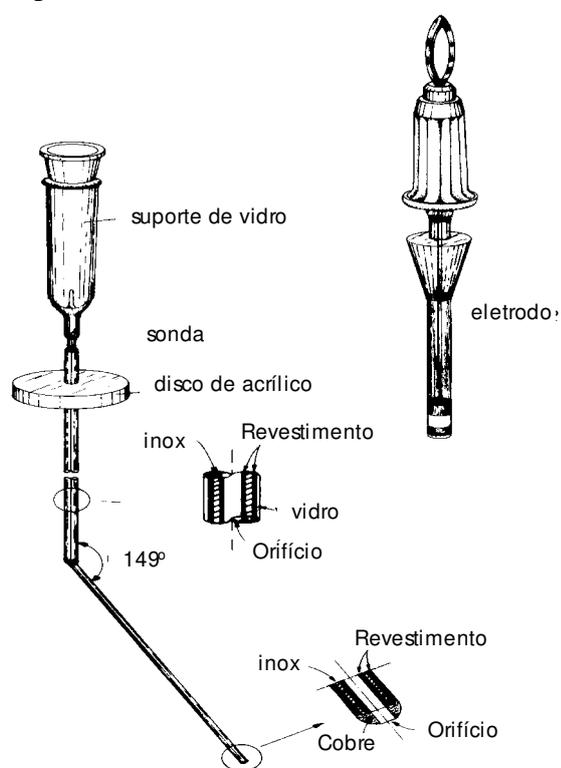


Figura 1 - Ilustração da sonda e do eletrodo de referência.

A parte inferior é constituída por uma haste de aço inoxidável revestida interna e externamente com um material termorretrático, resistente ao ataque do ácido. Nas sua extremidade encontra-se o elemento sensível da sonda que é uma ponteira de cobre de formato ogival, com dimensões próximas a de uma partícula do leito, contendo um pequeno orifício central para permitir o contato iônico entre a solução eletrolítica e a solução salina

do eletrodo de referência. Esta ponteira, quando introduzida no leito, comporta-se como uma de suas partículas, apresentando flutuações de potencial similares às mesmas.

A haste da sonda funciona como um capilar de Luggin, contendo no seu interior a solução salina do eletrodo de referência. Em virtude de sua extensão sua região superior é revestida por um tubo de vidro de 3,3 mm de espessura, a fim de lhe oferecer uma maior firmeza e precisão na localização dos pontos no interior do leito.

A leitura e apresentação dos valores dos potenciais metal-solução são feitos através de um multímetro digital conectado ao eletrodo de referência e a uma pequena superfície exposta da haste metálica, localizada entre o suporte e tubo de vidro.

Ao estender o uso desta sonda para o reator eletroquímico de leito vórtice, foi necessário alterar o seu formato retilíneo, introduzindo um ângulo de 149° entre o tubo de vidro e o restante inferior da haste (ver Figura 1). Dessa forma perturbações na hidrodinâmica do leito foram evitadas quando na penetração desta no interior do mesmo, tornando assim possível a realização das medidas dos potenciais sem alterar o movimento vórtice característico das partículas deste leito.

Outra adaptação pertinente a sua utilização no reator eletroquímico de leito vórtice, e que aparece ilustrada na Figura 1, é a presença de um disco em acrílico que envolve a extremidade superior do tubo de vidro. Este faz parte do suporte mecânico confeccionado para movimentação e sustentação da sonda. Quando nele incorporado possibilita o deslocamento da sonda no sentido do fluxo de corrente através do seu movimento de rotação.

Este suporte mecânico, ilustrado na Figura 2, é confeccionado em acrílico e constituído por três partes: uma base retangular apoiada sobre o topo do leito, responsável pelo movimento da sonda ao longo da largura do leito; uma segunda peça responsável pelo movimento ao longo da altura do leito, cujo formato e comprimento é igual ao da haste da sonda e por último, o disco fixo na haste da sonda, já mencionado, cuja imobilização é feita por uma peça em forma de U contendo

um parafuso de rosca que quando devidamente encaixado e rosqueado (ver Figura 2) impede qualquer movimento rotacional por parte da sonda.

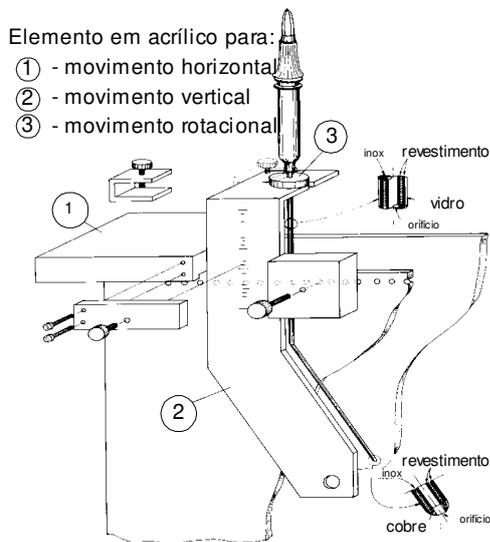


Figura 2 - Visão da sonda encaixada em seu suporte mecânico.

Na Figura 3 temos uma visão geral do reator eletroquímico de leito vórtice com o suporte mecânico da sonda no topo, e a sonda nele encaixada junto com o eletrodo de referência.

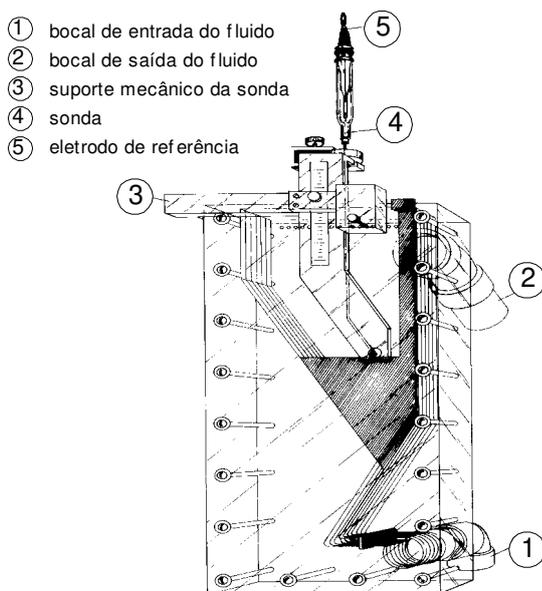


Figura 3 - Reator eletroquímico de leito vórtice, juntamente com a sonda e seu suporte mecânico.

O leito vórtice e a unidade experimental utilizadas para a obtenção de medidas preliminares do potencial metal-solução, neste tipo de reator, foram os mesmos daqueles apresentados em um trabalho anterior[6], onde verificou-se o comportamento cinético deste leito na eletrodeposição de íons cobre em soluções diluídas. O eletrodo de referência utilizado em todos os ensaios foi o eletrodo de sulfato mercurioso saturado.

Metodologia desenvolvida para confecção da sonda

A técnica desenvolvida e testada para a confecção da sonda é composta por uma série de etapas descritas abaixo.

1ª Etapa: *Revestimento interno e externo da haste metálica*

Partindo-se de uma haste metálica de aço inoxidável, faz-se primeiramente o revestimento interno. Este é feito com um material termorretrático de diâmetro externo ($\phi_{ext}=1,46$ mm) próximo ao diâmetro interno ($\phi_{int}=1,2$ mm) da haste metálica. Inicialmente corta-se este material no mesmo comprimento da haste da sonda e deixa-se na estufa a 100°C durante quatro minutos, onde adquire uma certa flacidez. Em seguida estica-se até atingir um diâmetro menor, o suficiente para penetrar no tubo de aço inoxidável, passa-se uma cola a base de epoxi e polimercaptana em toda a sua superfície externa e insere-se no tubo rapidamente. Feito isto, submete-se o conjunto, tubo de aço inoxidável e revestimento interno, a aquecimento em estufa durante alguns minutos, para que o revestimento se descontraia, garantindo assim uma boa aderência às paredes internas. Deve-se tomar cuidado para que o material termorretrático exceda a haste metálica cerca de 0,5 mm em uma das extremidades e 1 cm na outra (ver Figura 4a), para evitar o entupimento da sonda durante os ensaios e facilitar a fixação do suporte do eletrodo de referência na sua haste, respectivamente.

Concluído o isolamento interno, inicia-se o revestimento externo com o mesmo

material utilizado anteriormente, com um diâmetro maior ($\phi_{ext}=3,00\text{mm}$; $\phi_{int}=2,33\text{mm}$). Passa-se a mesma cola utilizada anteriormente por toda parte externa do tubo de aço inoxidável e insere-se logo em seguida no interior do material termorretrático. Prosseguindo, submete-se todo o conjunto a aquecimento em estufa à 100°C durante três minutos, para que o revestimento se contraia e fique aderido ao aço inoxidável. Esse revestimento externo não é feito em toda a superfície da haste metálica. A 3,5 cm de distância da extremidade cuja quantidade de revestimento interno excedente é maior, deixa-se cerca de 2 cm de aço inoxidável exposto para permitir o contato elétrico, conforme ilustrado na Figura 4b.

Feito isto, reveste-se a haste da sonda com o tubo de vidro a partir da área metálica exposta até a parte inferior da sonda que não entrará em contato com as partículas do leito (ver Figura 4c).

2ª Etapa: *Fixação do suporte do eletrodo de referência*

Após um intervalo de dez horas inicia-se a fixação do suporte de vidro do eletrodo de referência. Na extremidade próxima à região de contato elétrico, passa-se o mesmo tipo de cola já mencionado e insere-se o suporte de vidro. Deixa-se secar até a sua perfeita fixação e em seguida, com a ajuda de uma seringa, injeta-se esta cola no seu interior até cobrir 0,5 cm, aproximadamente, do seu revestimento interno sobressalente, tomando o cuidado para não entupi-lo (ver Figura 1). Feito isto, imobiliza-se a sonda na posição vertical até a sua secagem e vedação.

3ª Etapa: *Encaixe da ponteira de cobre*

Primeiramente corta-se cerca de 2 mm do revestimento externo da extremidade inferior da sonda e lixa-se bem o aço inoxidável exposto, a fim de retirar o excesso de cola e permitir um contato elétrico perfeito entre a haste metálica e a ponteira de cobre. Em seguida encaixa-se a ponteira na sonda sob pressão, conforme mostra a Fig.4d, e passa-se uma resina à base de epoxi ao redor desta de

modo a isolar possíveis áreas expostas da haste metálica quando da sua fixação. Finalmente lixa-se a ponteira de cobre.

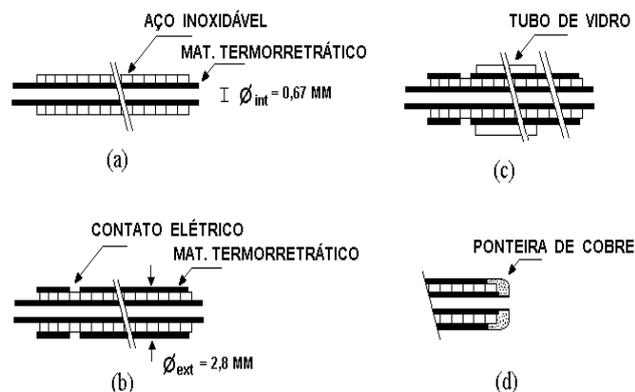


Figura 4 - Desenhos ilustrativos das etapas de confecção da sonda.

Testes experimentais realizados na sonda

Testes de fundo qualitativos foram feitos a fim de se comprovar o isolamento da sonda e verificar se havia alterações nos valores dos potenciais locais medidos antes e após a presença da sonda em áreas não protegidas catodicamente. Isto porque segundo Germain e Goodridge (1976), as partículas de cobre, quando na presença de zonas não protegidas catodicamente, se dissolvem, assim como o cobre sobre elas depositado, formando uma camada de óxido sobre a sua superfície decorrente da reação de cobre dissolvido com o oxigênio presente na solução. O elemento sensível da sonda, comportando-se como uma das partículas, também criaria, provavelmente, esta camada de óxido sobre sua superfície na presença de tais zonas, o que viria alterar suas características iniciais e conseqüentemente os valores dos potenciais por ela medidos posteriormente nas zonas catódicas.

No primeiro teste imergiu-se uma placa de cobre em uma solução eletrolítica contendo 0,08M de sulfato de cobre e 0,1M de H_2SO_4 e mediu-se o seu potencial de equilíbrio com a ajuda de um capilar de Luggin acoplado a um eletrodo de sulfato mercuroso saturado. A seguir imergiu-se a sonda nesta mesma solução e obteve-se o potencial de equilíbrio da ponteira de cobre.

Para o segundo teste, vários ensaios foram realizados em uma cubeta de acrílico, contendo duas placas de cobre, uma funcionando como cátodo e outra como ânodo, ambas conectadas a uma fonte estabilizada, e uma solução eletrolítica com 1M de $CuSO_4$ e 0,1M de H_2SO_4 . A corrente fornecida ao sistema foi constante e os valores mantidos entre 0,04 e 0,12A.

Para cada valor de corrente analisada utilizou-se o seguinte procedimento: inicialmente imergiu-se a ponteira no seio da solução e mediu-se o potencial de equilíbrio. Em seguida lixou-se a ponteira da sonda e ligou-se a fonte. Após o sistema atingir o equilíbrio, mediu-se o potencial metal-solução, primeiramente no cátodo através da aproximação e sucessivos toques desta no alimentador de corrente, e logo em seguida no ânodo, também medido pela aproximação e toques no contra-eletródo. Os valores dos potenciais eram anotados e as leituras repetidas, tomando sempre o cuidado de se lixar a ponteira antes de se iniciar a medida no cátodo. A seguir realizou-se o mesmo procedimento, só que primeiro no ânodo e depois no cátodo. Feito isto, outras medidas com as mesmas condições experimentais foram realizadas no cátodo e em seguida no ânodo, e vice-versa, sem lixar a ponteira da sonda.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

No teste realizado para verificar o perfeito isolamento da sonda os valores dos potenciais de equilíbrio obtidos, tanto pela placa de cobre como pela ponteira de cobre da sonda, foram iguais a -370 mV (± 2 mV), semelhança esta, através da qual a confiabilidade dos valores obtidos pela sonda foram assegurados.

Quanto à reprodutibilidade das medidas obtidas pela sonda nas zonas catódicas antes e após a sua presença em regiões de dissolução, temos na tabela 1 os valores dos potenciais metal-solução obtidos para uma das correntes analisadas, $I=0,04A$, para as três diferentes condições de medida: primeiramente no cátodo e em seguida no ânodo, lixando-se a ponteira da sonda antes de se iniciar a medida no

cátodo; depois iniciando-se pelo ânodo e em seguida no cátodo, também lixando-se a ponteira antes de se medir no ânodo novamente, e por último no cátodo e ânodo, alternadamente, sem lixar a ponteira das sonda.

Tabela 1 - Valores dos potenciais metal-solução para $I = 0,04A$.

1ª Condição $E_{eq}=-345mV$	1º	$E_{AC}(mV)$	-367	-370	-372
	2º	$E_{CE}(mV)$	-306	-308	-309
2ª Condição $E_{eq}=-350mV$	1º	$E_{CE}(mV)$	-309	-312	-306
	2º	$E_{AC}(mV)$	-397	-410	-405
3ª Condição $E_{eq}=-355mV$	1º	$E_{AC}(mV)$	-395	-390	-406
	2º	$E_{CE}(mV)$	-309	-313	-306

Pode-se observar que os valores próximos ao cátodo e ânodo mantiveram-se praticamente os mesmos em cada um dos experimentos, independente de se ter lixado ou não a ponteira de cobre, ou de se ter entrado em contato primeiro com o ânodo e depois com o cátodo. Para as demais correntes analisadas este comportamento também manteve-se, ou seja, nenhuma alteração foi percebida entre os valores dos potenciais obtidos próximo ao cátodo antes e depois do contato da sonda com o ânodo.

Embora nada tenha influenciado tais medidas, ao final do experimento, observou-se que o alimentador de corrente apresentava uma fina camada de depósito rosado, enquanto que no contra-eletródo havia um filme de coloração marrom-avermelhado. Com estes resultados e observações, concluiu-se então, que pode haver a formação de óxido de cobre nas áreas de dissolução, quando presentes, mas este, por ser, possivelmente, um filme de óxido poroso, apresenta uma interferência inexpressiva sobre os valores dos potenciais metal-solução fornecidos pela sonda. Isto porque as reações entre cobre e cobre são mais favoráveis em relação às reações de óxido de cobre e cobre.

Experimentos preliminares realizados em um eletródo de leito vórtice de 3,5 cm de espessura para uma solução eletrolítica contendo 0,5 mol/l de H_2SO_4 e 2 g/l de $CuSO_4$, e $i = 991,41 A/m^2$, demonstraram que

os valores dos sobrepotenciais obtidos a partir da diferença entre o potencial local metal-solução e potencial de equilíbrio medidos com a sonda, estão de acordo com o previsto pela literatura, conforme demonstra a Figura 5.

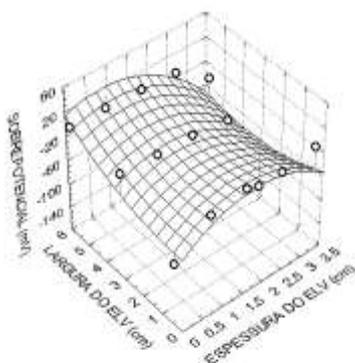


Figura 5 - Distribuição dos sobrepotenciais no ELV, num plano intermediário e paralelo ao fluxo de corrente.

Sobrepotenciais mais negativos são encontrados próximo ao contra-eletródo na região do leito onde as partículas têm um movimento descendente e sua porosidade é baixíssima. Isto é explicado pela baixa resistividade da fase dispersa neste região, que faz com que “o caminho de menor resistência” do cátodo para o ânodo seja através das partículas, resultando assim num aumento da probabilidade destas reações ocorrerem na região do leito próxima ao ânodo.

CONCLUSÕES

A sonda desenvolvida mostrou-se confiável e suas medidas reproduzíveis, assegurando assim, o seu perfeito uso na realização de medidas de potenciais em eletrodos de leitos porosos.

Medidas preliminares, realizadas no eletrodo de leito vórtice, demonstraram estar de acordo com os resultados previstos pela literatura.

NOMENCLATURA

ELV = eletrodo de leito vórtice

E_{AC} = potencial medido no alimentador de corrente

E_{CE} = potencial medido no contra-eletródo

I = corrente elétrica aplicada ao sistema

i = densidade de corrente aplicada

ϕ_{ext} = diâmetro externo

ϕ_{int} = diâmetro interno

AGRADECIMENTOS

A FAPESP (processo 92/2056-5) pelo apoio ao projeto do qual este trabalho faz parte.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- COEURET, F.; GAUNAND, A. & HUTIN, D. (1976). “Study of the effectiveness of fixed flow-through electrodes”. *J. of Applied Electrochemistry*, Vol.6, p.417-423.
- GERMAIN, S. & GOODRIDGE, F. (1976). “Copper deposition in a fluidised bed cell”. *Electrochemical Acta*, Vol.21, p. 545-550.
- HUH, T. & EVANS, J.W. (1987). “Electrical and electrochemical behavior of fluidized bed electrodes. I. Potential transients and time-averaged values”. *J. Electroch. Soc.*, Vol.134, n.2, p. 308-317.
- LEE, J.K.; SCHEMILT, L.W. & CHUN, H. S. (1995). “Overpotential distribution for nominally monopolar fluidized bed electrodes”. *J. of Chemical Engineering of Japan*, Vol.28, p.25-30.
- PLIMLEY, R.E. & WRIGHT, A.R. (1984). “A bipolar mechanism for charge transfer in a fluidised bed electrode”. *Chemical Eng. Sci.*, Vol.39, n.3, p.395-405.
- PONTE, M.J.J.S. & GUBULIN, J.C. (1992). “Eletródeposição de metais pesados em sistemas particulados: uma revisão bibliográfica”. *Anais do XX Encontro Sobre Meios Porosos*, São Carlos-SP, V.2, p.669-673.

RODRIGUES, C.A.; ARGONDIZO, A. & GUBULIN, J.C.(1997). “Estudo do comportamento cinético do leito vórtice na eletrodeposição de íons cobre em soluções diluídas”. In: XXIV Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados (XXIV ENEMP). Uberlândia-MG. Anais, Vol.II, p.411-416.

ELETRODEPOSIÇÃO DE COBRE EM ELETRODO DE LEITO VÓRTICE*

Argondizo, A.¹ e Gubulin, J. C.²

ABSTRACT

The behaviour of a vortex bed cell in electrowinning of copper ions from dilute solutions has been studied. A central composite design has been used to investigate the effects of, acid sulfuric concentration, current density, distance from current feeder until anode and copper concentration on the current efficiencies and energy consumptions. It is shown that the acid concentration is the most important parameter in the energy consumption and significant interactions exist between current density, acid sulfuric and ions copper concentration levels on the current efficiencies.

1. Introdução

Grandes quantidades de metais pesados são lançados, como efluentes industriais, diretamente no meio ambiente, e outra parcela é armazenada em recipientes plásticos na forma de lamas altamente concentradas. O processo eletroquímico consistindo de apenas uma etapa, na qual ocorre o recobrimento do metal, propicia grandes benefícios conjugando redução de custos com maior eficiência de processo.

Os eletrodos particulados consistem, em geral, em um leito de partículas eletronicamente condutoras, suportado contra a gravidade por um fluxo de eletrólito, o qual adentra no reator por uma região que visa diminuir turbulências advindas da tubulação e recircula continuamente através de um reservatório, uma bomba centrífuga e um medidor de vazão. A corrente elétrica é introduzida no reator através de uma placa alimentadora de corrente (catodo), uma segunda placa constituída de material inerte (anodo) com mesma forma e dimensões cumpre o papel de contra-eletrodo.

O emprego destes eletrodos na recuperação de metais resulta da adaptação de equipamentos bem estabelecidos em engenharia química para a transferência de massa. As primeiras pesquisas em eletrodos tridimensionais foram focadas nos leitos fixo e, em especial, no fluidizado (1), mas limitações inerentes a estes tipos de leitos motivaram pesquisadores a desenvolver uma nova geração de células: jorro, móvel, vórtice (1-2). Parte dos trabalhos encontrados na literatura tratam da determinação experimental da distribuição do potencial metal-solução no interior do leito (3). Podem também ser encontrados em leito fluidizado estudos macroscópicos; onde são estudados, por exemplo, a densidade de corrente no reator em relação a parâmetros como diâmetro de partícula, espessura do leito em repouso, concentração iônica (4); ou avaliações de interações presentes entre variáveis como concentração de ácido no eletrólito e

* Trabalho realizado com o auxílio da FAPESP (Processo 92/2056-5)

¹ Aluno de mestrado do PPG-EQ/UFSCar

temperatura em um experimento fatorial a dois níveis (5). A análise da literatura sugere vários parâmetros que podem influenciar o comportamento global de um sistema eletroquímico, mas não apresenta um estudo, no qual, alguns desses parâmetros tenham seus efeitos avaliados conjuntamente no desempenho de um reator eletroquímico e, nem quais interações poderiam existir entre estes parâmetros escolhidos que atuariam na resposta de interesse.

Propõe-se neste trabalho a avaliação de um eletrodo do tipo vórtice na recuperação de íons cobre em soluções diluídas, sendo escolhidos os parâmetros: *concentração de ácido sulfúrico no eletrólito* ($C_{\text{ác}}$), *distância entre as placas alimentadora e receptora de corrente* (D), *densidade de corrente aplicada à célula* (i) e *concentração de íons cobre no eletrólito* (C_{cu}). As respostas do sistema foram a eficiência de corrente (EC) e o consumo energético (CE). A fim de relacionar estas variáveis quanto ao seu grau de importância e interdependência a técnica do planejamento composto central (6) foi utilizada para o ajuste de equações de segunda ordem.

2. Materiais e Métodos

2.1. Unidade experimental

Visando alcançar os objetivos acima definidos, uma pequena planta foi devidamente montada. Uma descrição detalhada de materiais e métodos utilizados pode ser encontrada na referência (8), sendo aqui fornecida apenas uma idéia geral. Na Figura 1(a) encontra-se uma representação esquemática das partes componentes da unidade experimental utilizada.

O leito constituiu-se de partículas cilíndricas de cobre (1,0 mm de diâmetro e 1,0 mm de comprimento). O fluido (eletrólito) empregado foi uma mistura de água destilada, sulfato de cobre pentahidratado e ácido sulfúrico concentrado. As quantidades utilizadas foram sempre calculadas de forma que as concentrações de íons cobre e ácido sulfúrico fossem as previamente planejadas. As concentrações de íons cobre utilizadas foram: 0,20; 0,65; 1,10; 1,55 e 2,00 g / l e as de ácido sulfúrico: 0,10; 0,30; 0,50; 0,70 e 0,90 M.

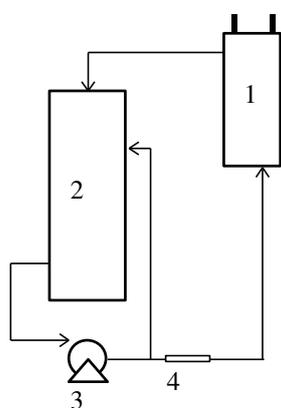
A circulação do eletrólito era obtida através de uma bomba centrífuga de aço inoxidável. Válvulas, tubos e conexões eram em PVC. Para medida da vazão do eletrólito foi utilizado um medidor do tipo Venturi devidamente calibrado. Um circuito de “by-pass” foi necessário para a homogeneização do eletrólito e melhor controle da vazão. Para fornecer corrente elétrica ao sistema utilizou-se uma fonte estabilizada operando no modo galvanostático, à qual foi conectado, em série, um multímetro digital para leitura da corrente aplicada à célula. Os terminais da fonte eram ligados às placas de chumbo e cobre,

² Professor DEQ/UFSCar, Caixa Postal 676, CEP 13565-905, São Carlos-SP

onde também, em paralelo, foi conectado um segundo multímetro para medida da diferença de potencial na célula.

2.2 Célula eletroquímica

O reator vórtice foi confeccionado em acrílico e suas dimensões externas eram de 38 cm de altura e 17,5 cm de largura, a região triangular, que constitui a base do leito apresentava como dimensões 4,1 cm de altura e ângulos em relação à horizontal iguais a 60°. Estando o catodo e o anodo fixos nas paredes que formam as regiões anterior e posterior do reator e, sendo a distância entre estas placas uma das variáveis em estudo, optou-se por construir a célula a partir de placas acrílicas isoladas, cuja gradual justaposição fornecia a variação na espessura do leito necessárias à realização do experimento. A placa alimentadora de corrente era de cobre e Cu^{2+} -eletrodo de chumbo, sendo a última recoberta por uma tela de poliamida que cumpriu o papel de diafragma, impedindo o curto-circuito na célula. Uma segunda tela em aço-inoxidável foi posicionada no canal de admissão de fluido no reator e impedia o escoamento de partículas para a bomba centrífuga, Figura 1(b).



(a)

(b)

Figura 1 - (a) Visão esquemática da unidade experimental, onde: 1- reator vórtice; 2- reservatório do eletrólito; 3- bomba centrífuga; 4- medidor de vazão. (b) célula eletroquímica com a placa alimentadora de corrente mostrada em destaque.

2.3. Metodologia empregada

A fim de que modelos de segunda ordem pudessem ser ajustados, a técnica do planejamento composto central exigiu que cada uma das quatro variáveis assumisse cinco diferentes níveis (valores), os

quais são codificados, em obediência à técnica, recebendo os valores de: -2,-1,0,1,2. num total de 36 experimentos. Testes estatísticos do tipo F e t de Student e gráficos de distribuição de resíduos foram utilizados para a verificação da adequabilidade do modelo e dos parâmetros ajustados. A Tabela 1 mostra todos os valores assumidos pelas variáveis nos experimentos realizados, relacionando-os aos valores codificados. A equação para a codificação das variáveis foi da forma:

$$x_i = (\xi_i - \xi(0)) / (\xi(1) - \xi(0))$$

onde $\xi(i)$ representa o valor original assumido pela variável, $\xi(0)$ e $\xi(1)$ representam a variável original nos níveis zero e um respectivamente.

Tabela 1 - Valores assumidos pelas variáveis nos experimentos

Variáveis (ξ_i)	Codificação (x_i)				
	-2	-1	0	1	2
D (cm)	1,50	2,00	2,50	3,00	3,50
i (A/m ²)	660,94	826,17	991,41	1156,64	1321,88
C_{cu} (g/l)	0,20	0,65	1,10	1,55	2,00
C_{ác} (mol/l)	0,10	0,30	0,50	0,70	0,90

Para um procedimento experimental típico escolhia-se um dos 36 pontos experimentais a ser realizado, o que fixava valores para as quatro variáveis de entrada. Uma quantidade de partículas de cobre era cuidadosamente pesada e adicionada ao reator, o eletrólito era então posto a circular até que o leito apresentasse o movimento de vórtice; o fornecimento de eletricidade era iniciado, o qual durava 30 minutos em todos os experimentos, ao longo dos quais valores de diferença de potencial na célula eram anotados a, aproximadamente, cada três minutos; findo o tempo delimitado o fornecimento de eletricidade era suspenso, a bomba centrífuga desligada e o reator esvaziado, as partículas eram rigorosamente secas e novamente pesadas. Deste procedimento resultavam valores para: *massa eletrodepositada sobre as partículas e voltagem média na célula nos trinta minutos*, a partir dos quais eram então calculados a eficiência de corrente e o consumo energético para o leito vórtice.

A eficiência de corrente para cada corrida experimental foi calculada pela razão entre massa de cobre realmente depositada e massa que seria depositada se toda a corrente aplicada ao sistema fosse utilizada para a redução de íons cobre (dada pela lei de Faraday). O consumo energético (quantidade de energia gasta para depositar uma unidade de massa de cobre) foi calculado com utilização da média (ponderada pelo tempo) entre as leituras realizadas para diferença de potencial na célula e da eficiência de corrente calculada anteriormente.

3. Análise de resultados

A análise da influência das variáveis sobre a eficiência de corrente e o consumo energético foi realizada com o auxílio de superfícies de resposta tridimensionais plotadas a partir das equações ajustadas, onde as variáveis de entrada eram relacionadas com as duas respostas de interesse, de modo a fornecer um conjunto de gráficos cuja análise combinada fornecesse várias informações a respeito do sistema eletroquímico.

3.1. Efeito das variáveis sobre a eficiência de corrente

$$EC = 63,874 - 4,115.D + 2,619.i - 1,413.C_{cu} + 6,367.C_{ác} - 1,133.D^2 - 1,148.i^2 + 1,011.C_{cu}^2 - 4,135.C_{ác}^2 + 1,433.i.C_{ác} + 2,262.C_{cu}.C_{ác} \quad (1)$$

A equação apresentada acima encontra-se na forma codificada e pode-se observar que todas as variáveis mostraram-se significativas, seja na forma linear ou na quadrática, havendo também a presença de interações. Pelo teste estatístico F o ajuste se mostrou significativo a um nível de 99,9% e o coeficiente de correlação ao quadrado foi igual a 0,9169 sendo os resíduos distribuídos aleatoriamente em torno de zero.

Observou-se que um aumento na distância entre as placas sempre provoca uma diminuição na eficiência de corrente. Um aumento na densidade de corrente pode provocar dois comportamentos distintos: se o nível de ácido presente no eletrólito for alto a eficiência de corrente aumenta com o aumento da densidade de corrente, mas se o nível de ácido for baixo a eficiência de corrente passa por um ponto de máximo. Um aumento na concentração de cobre, se a concentração de ácido presente estiver constante em um nível alto, provoca um aumento na eficiência de corrente, mas se o nível de ácido estiver baixo a eficiência de corrente diminui com o aumento na concentração de cobre. Aumento na concentração de ácido presente no eletrólito provoca: um aumento na eficiência de corrente quando o nível de cobre presente for alto, para baixos níveis de cobre no eletrólito a eficiência de corrente apresenta um valor máximo na faixa de domínio estudada.

A partir da Equação (1) derivando-a em relação à densidade de corrente, mantendo-se as demais variáveis constantes, podemos obter uma expressão que relaciona valores de densidade de corrente com concentração de ácido para a obtenção da máxima eficiência de corrente.

$$i = \frac{2,619 + 1,433 \cdot C_{ác}}{2,296}$$

3.2. Efeito das variáveis sobre o consumo energético

$$CE = 3,168 + 0,245.D - 0,662.C_{\text{ác}} + 0,498.C_{\text{ác}}^2 \quad (2)$$

Observou-se pela equação ajustada para o consumo energético, apresentada na forma codificada, que apenas a distância entre as placas e a concentração de ácido mostraram-se influentes. Pelo teste F o ajuste se mostrou significativo a um nível de 99,9% e o coeficiente de correlação ao quadrado foi igual a 0,8176 sendo os resíduos distribuídos aleatoriamente em torno de zero.

Tem-se o seguinte comportamento sobre a resposta de interesse: um aumento na distância entre as placas leva sempre a um aumento no consumo energético; um aumento na concentração de ácido presente faz o consumo energético passar por um ponto de mínimo, o qual pode ser calculado a partir da derivada da Equação (2) em relação a variável concentração de ácido. O que resulta num valor de concentração de ácido igual a 0,633 molar (não codificado).

4. Conclusões

O leito vórtice mostrou-se apto à recuperação de íons cobre em soluções diluídas; no que se refere ao consumo energético, atributo principal de um sistema eletroquímico, a concentração de ácido é fator dominante, chegando até a obscurecer o efeito das outras variáveis que, nos níveis usuais de significância não foram considerados na equação ajustada. Conclui-se também que o valor da densidade de corrente que fornece a máxima eficiência depende apenas do valor de concentração de ácido, quaisquer que sejam os valores fixados para a concentração de cobre e distância.

Na faixa de domínio do experimento é sempre melhor trabalhar com a menor distância possível entre as placas, a fim de se obter melhores eficiência de corrente e consumo energético. O efeito de variação na densidade de corrente sobre a eficiência de corrente depende do nível em que se encontra a concentração de ácido no eletrólito, e vice-versa, assim como o efeito da mudança na concentração de íons cobre sobre a eficiência de corrente depende do nível em que se encontra a concentração de ácido presente na composição do eletrólito.

5. Referências Bibliográficas

- (1) SCOTT, K. A consideration of circulating bed electrodes for the recovery of metal from dilute solutions. *J. of Applied Electrochemistry*, 18, p. 504-510, 1988.
- (2) STANKOVIC, V.D. & WRAGG, A.A. A particulate vortex bed cell for electrowinning: operational modes and current efficiency. *J. of Applied Electrochemistry*, 14, p. 615-621, 1984.
- (3) HUTIN, D. & COEURET, F. Experimental study of copper deposition in a fluidised bed electrode. *J. of Applied Electrochemistry*, 7, p. 463-471, 1977.
- (4) FLEISCHMANN, M. & KELSALL, G. H. A parametric study of copper deposition in a fluidised bed electrode. *J. of Applied Electrochemistry*, 14, p. 269-275, 1984.

- (5) MONHEMIUS, A.J. & COSTA, P.L.N. Interactions of variables in the fluidised-bed electrowinning of copper, *Hydrometallurgy*, 1,183, 1975.
- (6) KHURI, A.I. & CORNELL, J.A. *Responses Surfaces: Designs and Analyses*, 10. ed, Nova York, Marcel Dekker, 1987, 405 p.
- (7) ARGONDIZO, A. Eletrodeposição de cobre em eletrodo de leito vórtice. São Carlos, UFSCar, 1996. 104 p. (Dissertação).

REMOÇÃO DE ÍONS COBRE DE SOLUÇÕES DILUÍDAS EM ELETRODO PULSANTE

Alessandra P. Silva¹, Alexandre Argondizo¹, José C. Gubulin^{1*}

¹Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, CP 676
13565-905, São Carlos (SP), Brasil

Resumo. *Este trabalho apresenta uma nova concepção de eletrodo particulado, o eletrodo pulsante, o qual foi utilizado na remoção de íons cobre. Este reator opera em um regime de vazão de fluido (eletrolito) que varia de modo a caracterizar o eletrodo ora como leito fixo, ora como fluidizado, unindo, assim, as principais vantagens de ambos.*

O reator teve seu desempenho avaliado com a utilização do planejamento composto central, a partir do qual obtiveram-se modelos empíricos para duas variáveis resposta importantes na operação desta classe de reatores, o consumo energético e a eficiência de corrente, como função de quatro variáveis independentes consideradas pertinentes ao estudo: corrente elétrica aplicada ao reator, frequência dos pulsos de vazão, concentração de ácido sulfúrico e concentração de íons cobre presentes na composição do eletrolito.

Resultados mostram que o eletrodo pulsante comparado a um eletrodo fluidizado, em condições experimentais semelhantes, apresenta um aumento significativo na eficiência de corrente, sem produzir a aglomeração do meio poroso característica do eletrodo fixo.

Palavras-chave: *Eletrodo particulado, Eletrodo pulsante, Planejamento fatorial*

1. INTRODUÇÃO

O manejo seguro de resíduos industriais contaminantes é um dos maiores desafios a que faz face a sociedade moderna. Poluição através de metais pesados como, cobre, chumbo, mercúrio, níquel e zinco advém de uma grande variedade de indústrias e grande parte destas indústrias, quando usam algum tipo de tratamento, empregam o tratamento químico (precipitação), com grande geração de lodo altamente concentrado em metal.

A moderna legislação ambiental tende a priorizar processos que envolvam redução e minimização de resíduos bem como a reciclagem dos mesmos. Neste painel, tecnologias eletroquímicas terão, cada vez mais, um importante papel em prover à sociedade meios eficientes para a proteção do meio ambiente.

Dentre as tecnologias eletroquímicas existentes, destacamos o uso de reatores eletroquímicos com eletrodos particulados [Silva e Gubulin, 1996] os quais, devido à sua grande área superficial específica e às altas taxas de transferência de massa obtidas, tornam-se ideais para a recuperação de metais em soluções diluídas, as quais são controladas pelo processo de difusão do íon metálico [Rajeshwar e Ibanez, 1997].

No desenvolvimento dos eletrodos particulados destacam-se três configurações: o eletrodo de leito fixo, o eletrodo de leito fluidizado e o eletrodo de leito circulante. Os estudos destes reatores apontaram a presença de algumas limitações quando na sua utilização no processo de recuperação de metais pesados presentes em efluentes líquidos. Estas limitações que ora se apresentam em uma configuração de reator, ora em outra são principalmente: existência de uma distribuição interna de sobrepotenciais, pobre condutividade da fase

* A quem toda a correspondência deve ser submetida

dispersa, sinterização do meio poroso, inexistência de modelos matemáticos adequados, dificuldades quando no aumento de escala [Coeuret, 1992]. A relação entre estas deficiências e o tipo de eletrodo a ser utilizado pode ser visualizada na Tabela 1.

Tabela 1. Limitações presentes em Eletrodos Particulados

	Eletrodo fixo	Eletrodo fluidizado	Eletrodo circulante
Distribuição de sobrepotenciais	X	X	X
Pobre condutividade		X	
Sinterização	X		
Ausência de modelos			X
Difícil aumento de escala			X

Estas dificuldades levaram Coeuret e Paulin (1988) a desenvolverem um eletrodo particulado alternativo, denominado eletrodo pulsante. O que chama a atenção neste estudo não é a apresentação de uma nova configuração de reator, mas sim a utilização de um modo de operação inovador em um equipamento já conhecido, o qual consistia de um leito fixo de geometria cilíndrica com fluxos de corrente e eletrólito paralelos. O fluxo de eletrólito era admitido no reator através de duas válvulas, sendo uma de comando elétrico, a qual era ajustada pelo operador para que, a intervalos regulares, permitisse um acréscimo de vazão no sistema colocando, desta forma, o leito em estado de fluidização. O reator assumia um caráter híbrido, ora agindo como leito fixo, ora agindo como leito fluidizado. Este reator era uma tentativa de se sobrepujar (através da fluidização) uma grande limitação do eletrodo de leito empacotado: a sinterização das partículas.

O presente trabalho estende a concepção original de Coeuret e Paulin (1988) agora utilizando-se um eletrodo de geometria retangular com fluxos de corrente elétrica e de eletrólito perpendiculares e, com o auxílio de dispositivos auxiliares, como inversores de frequência e controladores lógicos programáveis, propõe um reator, também inovador e extremamente versátil, apto a um imediato aumento de escala.

Na avaliação deste reator, empregou-se o planejamento fatorial de experimentos, especificamente o planejamento composto central, o qual, a partir de relativamente poucos pontos experimentais, permite o ajuste de modelos empíricos de segunda ordem [Myers e Montgomery, 1995].

Para o estudo em questão, as variáveis resposta escolhidas foram a eficiência de corrente (EC) e o consumo energético (CE) e as variáveis independentes, em número de quatro, foram a corrente aplicada à célula eletroquímica (I), a frequência dos pulsos de vazão admitidos ao reator (P) e a concentração de ácido sulfúrico (C_{ac}) e de sulfato de cobre (C_{cu}) na composição do eletrólito.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Reator e sistemas fornecedores de eletricidade e de pulsos de vazão

O reator foi totalmente confeccionado em acrílico e suas dimensões são 38,0 x 10,0 x 5,0 cm. O alimentador de corrente e o contra-eletrodo são constituídos, respectivamente, por uma placa de cobre e uma de chumbo

Como eletrodo particulado foram utilizadas partículas de cobre na forma de cilindros de diâmetro e comprimento igual a 1,0 mm. Para evitar o contato direto das partículas carregadas com o contra-eletrodo, o mesmo foi revestido com uma tela de poliamida, que cumpriu o papel de diafragma.

O eletrólito totalizou um volume de 40 dm³ e era constituído pela mistura de água deionizada, sulfato de cobre e ácido sulfúrico, em quantidades tais que fornecessem as concentrações de ácido sulfúrico e íons cobre requeridas pelo planeamento fatorial. Ele era bombeado do reservatório até o fundo do reator e retornava do topo do mesmo por gravidade.

O fornecimento de energia elétrica se deu através de uma fonte de corrente operando galvanostaticamente.

O sistema que possibilitou o regime de vazão variável, que caracteriza o leito pulsante, é composto de um inversor de frequência e de um controlador lógico programável acoplados à bomba centrífuga.

2.2 Planeamento experimental

De acordo com o procedimento habitual na utilização de planeamento fatoriais, as variáveis independentes foram codificadas, a partir de uma relação do tipo:

$$x_i = \frac{x_i^* - x_i^*(0)}{x_i^*(1) - x_i^*(0)} \quad (1)$$

onde:

x_i = valor real da variável codificada;

x_i^* = valor real da variável na forma não-codificada;

$x_i^*(0)$ = valor intermediário da variável na forma não-codificada;

$x_i^*(1)$ = valor da variável na forma não-codificada correspondente ao valor codificado em 1.

A Tabela 2 traz a correspondência entre valores codificados e não-codificados bem como os limites experimentais utilizados na obtenção dos modelos, em cuja faixa de variação os mesmos são válidos.

Tabela 2. Valores assumidos pelas variáveis durante os experimentos

		Codificação				
		-2	-1	0	1	2
Variáveis	$C_{\text{ác}}$ (M)	0,10	0,30	0,50	0,70	0,90
	C_{cu} (g/l)	0,20	0,65	1,10	1,55	2,00
	I (A)	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0
	P (nº de pulsos/30 min)	17	100	183	266	349

O planeamento fatorial escolhido foi o planeamento composto central, o qual permite, a partir de relativamente poucos pontos experimentais, o ajuste de um modelo empírico de segunda ordem da seguinte forma:

$$y_i = b_o + \sum_i b_i .x_i + \sum_i \sum_j b_{ij} .x_i .x_j + \sum_i b_{ii} .x_i^2 \quad (2)$$

Os experimentos foram realizados de acordo com a matriz planeamento apresentada na Tabela 3, onde cada linha representa as condições em que cada um dos experimentos foi realizado, num total de trinta e seis.

Tabela 3. Matriz Planejamento

Ponto Exp.	Các	Ccu	I	P
01	-1	-1	-1	-1
02	1	-1	-1	-1
03	-1	1	-1	-1
04	1	1	-1	-1
05	-1	-1	1	-1
06	1	-1	1	-1
07	-1	1	1	-1
08	1	1	1	-1
09	-1	-1	-1	1
10	1	-1	-1	1
11	-1	1	-1	1
12	1	1	-1	1
13	-1	-1	1	1
14	1	-1	1	1
15	-1	1	1	1
16	1	1	1	1
17	-2	0	0	0
18	2	0	0	0
19	0	-2	0	0
20	0	2	0	0
21	0	0	-2	0
22	0	0	2	0
23	0	0	0	-2
24	0	0	0	2
25	0	0	0	0
26	0	0	0	0
...
36	0	0	0	0

2.3 Procedimento experimental

- As seguintes etapas foram, então, executadas para cada um dos 36 pontos experimentais:
- Preparo da solução eletrolítica a partir de quantidades calculadas de ácido sulfúrico, sulfato de cobre e água deionizada.
 - Montagem do reator eletroquímico com a adição de uma quantidade conhecida de partículas de cobre.
 - Preparo do sistema fornecedor de eletricidade, fixando-se um valor de corrente elétrica a ser aplicado ao reator.
 - Ajuste do sistema fornecedor dos pulsos de vazão em uma determinada frequência de pulsos.
 - Corrida experimental propriamente dita, com o monitoramento da queda de voltagem apresentada pelo reator através de um multímetro digital.

Findo este procedimento, o reator era esvaziado e as partículas pesadas, resultando em valores obtidos experimentalmente para a massa eletrodepositada sobre as partículas que constituíam o leito particulado e para a diferença de voltagem média na célula durante a corrida experimental.

Quanto à variável frequência dos pulsos de vazão, cumpre ressaltar o seguinte: durante a corrida experimental (30 minutos), o período em que o eletrodo permanecia no estado de fluidização foi fixado em 3 segundos para todos os experimentos e o período em estado de leito fixo assumiu os seguintes valores: 2,15 s; 3,75 s; 6,85 s; 15,00 s; 102,90 s, resultando na frequência de pulsos mostrada na Tabela 2.

3. ANÁLISE DOS RESULTADOS

Com os valores de massa eletrodepositada e da voltagem média no reator foram calculados, com o uso da Eq. (3) e da Eq. (4), respectivamente, os valores de eficiência de corrente (EC), e do consumo energético (CE).

$$EC = \frac{100 \cdot z_i \cdot \mathfrak{F} \cdot dm}{M_i \cdot I \cdot dt} \quad (3)$$

$$CE = \frac{2,78 \cdot 10^{-4} \cdot V \cdot I \cdot dt}{dm} \quad (4)$$

Onde:

dm - massa eletrodepositada [g]

dt - tempo durante o qual a corrente é aplicada ao sistema [s]

\mathfrak{F} - constante de Faraday [94487 A.s/mol]

I - corrente elétrica aplicada ao sistema [A]

M_i - massa iônica da espécie envolvida [63.55 g/mol]

z_i - número de elétrons envolvidos na reação eletroquímica

V - queda de potencial no reator [V]

Os modelos foram ajustados através do Método dos Mínimos Quadrados e os coeficientes de regressão podem ser encontrados na Tabela 4, onde os termos considerados não significativos já foram excluídos do modelo (com um nível de significância de 93%).

Tabela 4. Análise de Regressão

<i>Termo do modelo</i>	<i>Coefficientes de regressão</i>	
	EC	CE
Constante	78,68	3,41
$C_{ác}$	3,90	-0,70
C_{cu}	-	-
I	2,29	0,10
P	-1,63	0,24
$C_{ác}^2$	-0,81	0,30
C_{cu}^2	-0,99	-
I^2	-	-
P^2	-0,82	-
$C_{ác} \cdot C_{cu}$	-	-
$C_{ác} \cdot I$	1,07	-
$C_{ác} \cdot P$	-	-
$C_{cu} \cdot I$	-	-
$C_{cu} \cdot P$	1,38	-
I.P	1,45	-

A análise de variância para as respostas sob estudo pode ser vista na Tabela 5.

Tabela 5. Análise de Variância

Variável resposta	Coefficiente R^2	Quadrado médio da regressão	Quadrado médio do erro	F_c	F_t (99,9%)
EC	0,82	78,96	6,11	12,92	4,64
CE	0,89	4,06	0,063	64,44	6,07

O ajuste dos modelos empíricos mostraram que, para a eficiência de corrente, as variáveis independentes afetam de maneira complexa esta resposta, inclusive com a presença de termos de interação. Quanto ao consumo energético, o mesmo mostrou comportamento mais simples, sem a presença de interações e sendo grandemente influenciado pela variável concentração de ácido.

Os coeficientes de correlação múltipla ao quadrado (R^2) de 0,82 e 0,89 obtidos para os modelos de eficiência de corrente e consumo energético, respectivamente, podem ser considerados aceitáveis frente à ampla faixa de variação das variáveis utilizada na obtenção dos modelos.

3.1 Comparação com o eletrodo de leito fluidizado

O equipamento utilizado no estudo em questão foi propositadamente construído em dimensões semelhantes às aquelas encontradas em Silva e Gubulin (1996), que utilizaram um eletrodo de leito fluidizado, e submetido a condições experimentais o mais próximas possível às utilizadas pelos autores de modo a possibilitar a comparação dos resultados.

No trabalho de Silva e Gubulin (1996), a espessura do leito era uma variável sob estudo e, portanto, o modelo obtido era função desta variável. Para efetuar a comparação com o eletrodo pulsante foi utilizado o valor 1 codificado (correspondente a 3,0 cm) no modelo obtido para o eletrodo fluidizado, de modo que a espessura dos dois reatores fosse a mesma.

Para este valor de espessura, as maiores eficiências de corrente para o eletrodo de leito fluidizado são obtidas para os maiores valores de concentração de ácido e corrente (+2 codificado). Os maiores valores para a eficiência de corrente à medida que a concentração de íons cobre diminui assumindo os valores codificados de 2, 0, -2 são, então, respectivamente 82,69%, 75,27% e 78,17%.

Para o eletrodo pulsante, nas mesmas condições de concentração de ácido e corrente elétrica (+2 codificado), o modelo para eficiência de corrente se torna função apenas do número de pulsos e da concentração de cobre. A concentração de cobre assumindo os mesmos valores codificados de 2, 0, -2 resulta em três modelos para a eficiência de corrente que são funções apenas do número de pulsos (P). Derivando-se estas funções de modo a se obter os valores de P que fornecessem o máximo valor para a eficiência de corrente, foram obtidos os valores de P: 2; 0,77 e -0,91 que resultaram, respectivamente, nos valores de 92,92%, 92,59% e 88,82% para a eficiência de corrente. Pode-se observar, então, que são notadamente superiores aos obtidos quando o reator opera apenas em regime de fluidização.

4. CONCLUSÕES

A utilização conjunta de um inversor de frequência e de um controlador lógico programável se mostrou adequada na operação do eletrodo pulsante, consistindo em um arranjo versátil e apto a um eventual aumento de escala do reator, onde o sistema fornecedor de pulsos de vazão não necessitaria ser trocado.

O eletrodo pulsante operando em condições experimentais próximas às de um eletrodo fluidizado proporcionou uma melhora significativa nos valores obtidos para a eficiência de

corrente, sem apresentar em nenhum momento a aglomeração do meio poroso, típica do eletrodo de leito fixo.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio recebido da FAPESP (Processos n^{os} 96/4155-1, 96/4156-8 e 97/4576-0).

REFERÊNCIAS

- Coeuret, F. (1992), “*Introducción a la Ingeniería Electroquímica*”, 1^o ed., Editorial Reverté, Barcelona.
- Coeuret, F. e Paulin, M. (1988), “Experiments on Copper Recovery in a Pulsed Granular Fixed Bed Electrode”, *Journal of Applied Electrochemistry*, 18, 162-165.
- Myers, R.H. e Montgomery, D.C. (1995), “*Response Surface Methodology*”, 1^o ed., John Wiley & Sons, New York.
- Rajeshwar, K. e Ibanez, J. (1997), “*Environmental Electrochemistry. Fundamentals and Applications in Pollution Abatement*”, 1^o ed., Academic Press, San Diego.
- Silva, A.P. e Gubulin, J.C. (1996), “Eletrodeposição de cobre em eletrodo de leito fluidizado”. *XI Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, Rio de Janeiro, vol. II, 968-973.

REMOVAL OF COPPER IONS FROM DILUTE SOLUTIONS IN A PULSED BED ELECTRODE

Alessandra P. Silva¹, Alexandre Argondizo¹, José C. Gubulin^{1*}

¹Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, C.P. 676
13565-905, São Carlos (SP), Brazil

Abstract. *This work presents a new conception of particulate electrode, named pulsed bed electrode, which was used in the removal of copper ions from dilute solutions. The reactor was operated with a variable fluid (electrolyte) flow rate, characterizing the electrode either as a fixed bed or as a fluidized bed and therefore combining the advantages of both systems. The reactor had its performance evaluated through the use of the central composite design, from which empirical models for two important dependent variables for this class of reactors were obtained, the power consumption and the current efficiency, as function of four independent variables: the electric current applied to the reactor, the pulse frequency in the electrolyte flow, sulfuric acid and copper ions concentrations in the electrolyte composition. Results show that when the pulsed bed electrode is compared to the fluidized bed electrode under similar experimental conditions, the former presents a significant increase in the current efficiency without producing the characteristic agglomeration of the fixed bed electrode.*

Keywords: *Particulate electrode, Pulsed bed electrode, Design of experiments.*

* To whom all correspondence should be addressed

ELETROSSEPARAÇÃO DE ÍONS COBRE, EM ELETRODO PULSANTE, EM ESCALA PILOTO

A. Argondizo¹, A.P. Silva¹ e J.C. Gubulin¹

¹Universidade Federal de São Carlos / Departamento de Engenharia Química
Rod. Washington Luiz, km 235, C.P. 676 – 13565-905 – São Carlos (SP)

RESUMO – Este trabalho teve por objetivo a avaliação do eletrodo pulsante, em escala piloto, na eletrosseparação de íons cobre. Este reator funciona em um regime de vazão de eletrólito variável, oscilando entre os estados de leito fixo e fluidizado. A solução eletrolítica era composta por água destilada, sulfato de cobre e ácido sulfúrico, perfazendo um volume total de 300 l, a corrente elétrica aplicada ao reator assumiu os valores de 300 A e 500 A, a metodologia de estudo empregada foi a da planificação fatorial de experimentos. Os resultados de eficiência de corrente e de consumo energético obtidos qualificam o eletrodo pulsante como promissor no trato de efluentes contendo metais pesados.

INTRODUÇÃO

As técnicas existentes mais comumente utilizadas na remoção de íons metálicos presentes em efluentes líquidos são: precipitação química, troca iônica, evaporação, extração por solvente e uma variedade de processos baseados em separação por membranas (ultrafiltração, osmose reversa, eletrodialise).

Todas estas técnicas têm suas vantagens mas, em relação ao tratamento eletroquímico, nenhuma delas possui a capacidade de não só tratar a solução mas também de, simultaneamente, recuperar o metal na sua forma elementar e inerte e, em geral, mais valiosa (Walsh e Reade, 1994).

A utilização de processos eletroquímicos no tratamento de rejeitos industriais possui, por sua vez, inúmeras vantagens, como:

- compatibilidade ambiental – ao utilizar o elétron, um “reagente” limpo e que dispensa a adição de outros reagentes.
- versatilidade – um mesmo reator pode ser utilizado na remoção de diferentes metais, ou um determinado metal pode ser extraído de uma mistura dos mesmos.
- facilidade para automação – as variáveis envolvidas (corrente elétrica e potencial elétrico) são especialmente adequadas à

aquisição de dados e controle (Rajeshwar e Ibañez, 1997).

Na recuperação de metais presentes em baixas concentrações é indicada a utilização de reatores eletroquímicos com elevada área superficial específica disponível para a reação eletrodica, neste painel os reatores com eletrodos particulados têm papel de destaque.

Os eletrodos de leito fluidizado e de leito fixo são as configurações mais encontradas na literatura (Coeuret, 1980), mas apresentam problemas como má condutividade elétrica da fase dispersa, no caso do primeiro, e sinterização do meio poroso, em decorrência da reação de deposição, no segundo (Gubulin e Ponte, 1992; Stankovic *et al.*, 1995).

Este trabalho apresenta o eletrodo de leito pulsante em escala piloto. Este reator funciona em um regime de vazão variável, que alterna o leito de partículas entre os estados fixo e fluidizado, buscando assim um comprometimento entre as altas taxas de transferência de massa do leito fluidizado e alta condutividade elétrica do leito fixo, e ao mesmo tempo, eliminando as suas desvantagens.

MATERIAIS

A unidade experimental utilizada, mostrada na Figura 1, foi construída com a preocupação de que materiais metálicos não estivessem em contato com a solução eletrolítica, de modo que nenhum metal, que não o cobre, participasse do processo de

eletrodeposição; para tanto utilizou-se de materiais e de equipamentos de uso corrente em galvanoplastia. O aparato experimental pode, para melhor entendimento, ser dividido em subsistemas, os quais são descritos a seguir.

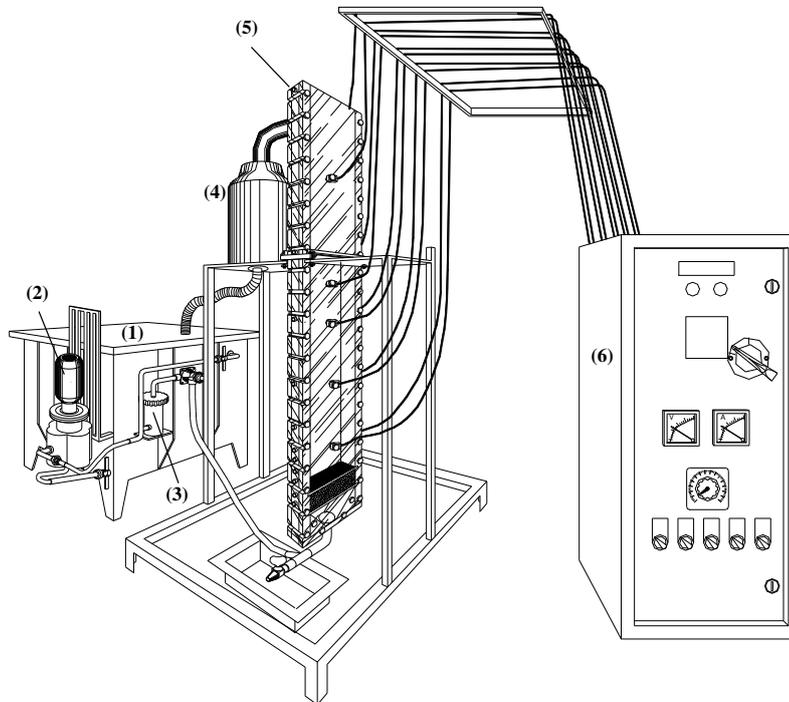


Figura 1: Unidade experimental utilizada, com os seguintes itens: (1) reservatório principal de eletrólito; (2) bomba para circulação do eletrólito; (3) filtro; (4) reservatório intermediário de eletrólito; (5) eletrodo pulsante em escala piloto e (6) retificador de corrente elétrica.

Sistema de Armazenamento e de Resfriamento do Eletrólito

Composto por um tanque em polipropileno com capacidade para até 600 l de solução, no interior do mesmo havia um trocador de calor, também em plástico, ligado a uma torre de resfriamento. A circulação de eletrólito era conseguida através de uma bomba centrífuga de 3,0 c.v. de potência cujas partes em contato com o fluido eram em material plástico.

Sistema de Fornecimento de Energia Elétrica

Utilizou-se um retificador de corrente contínua com capacidade de fornecimento de até 1000 A, o qual era conectado ao reator por um total de dez cabos com 95 mm² de seção transversal.

Sistema Fornecedor dos Pulsos de Vazão

A variação cíclica de vazão de eletrólito que caracterizou o eletrodo como pulsante foi conseguida com a utilização conjunta de dois equipamentos que atuaram diretamente sobre o motor da bomba centrífuga: um inversor de frequência, que delimitava quais eram as duas vazões de trabalho, e um controlador lógico programável, que a determinados intervalos de tempo, fazia a alteração do valor de frequência do inversor que por sua vez alterava o valor de vazão de fluido.

Reator Eletroquímico de Leito Pulsante

Totalmente construído em acrílico tinha como dimensões globais: 2,00 m de altura, 0,16 m de largura e 0,05 m de profundidade. O

alimentador de corrente e o contra-eletródo eram respectivamente placas de cobre e de chumbo e o distribuidor de fluido era composto por partículas de polietileno.

MÉTODOS

Devido ao caráter exploratório deste estudo, que visa caracterizar o desempenho de um novo equipamento, optou-se pela utilização do planejamento fatorial de experimentos, técnica esta que permite, a partir de poucos pontos experimentais, a obtenção de um grande número de informações. O planejamento utilizado foi a dois níveis (2^k) sendo as variáveis independentes sob estudo em número de quatro ($k=4$), a saber: frequência dos pulsos de vazão (P), corrente elétrica aplicada ao reator (I), concentração de ácido e de cobre presentes na composição do eletrólito ($C_{ác}$ e C_{Cu}).

As variáveis foram, segundo a técnica empregada, codificadas (Myers, 1995) e a relação entre as variáveis originais e as codificadas assim como a faixa de domínio do experimento podem ser vistas na Tabela 1.

Tabela 1: Valores assumidos pelas variáveis

Variável	Valor codificado	
	-1	+1
$C_{ác}$ (mol/l)	0,55	0,80
C_{Cu} (mol/l)	500	1500
I (A)	300	500
P (h^{-1})	33	171

Cumprе ressaltar, quanto à variável frequência de pulsos que o seu valor representa o número de vezes que o leito entra em estado de fluidização em um tempo de 60 minutos.

As variáveis resposta sob estudo são as clássicas na análise de reatores eletroquímicos, a eficiência de corrente (EC) que mede a relação entre a massa efetivamente eletrodepositada e aquela que o seria se toda a corrente elétrica fosse utilizada para este fim (valor este dado pela lei de Faraday), e o consumo energético (CE), que mede o gasto energético para se depositar uma unidade de massa do metal (Kreysa, 1985) conforme pode ser verificado nas Equações 1 e (2):

$$EC = \frac{100 \cdot z_i \cdot F}{M_i \cdot I} \left(-V_s \cdot \left(\frac{dC_{Cu}}{dt} \right) \right) \quad (1)$$

$$CE = -\frac{V \cdot I}{V_s \cdot M_i} \cdot \frac{1}{dC_{Cu}/dt} \quad (2)$$

Procedimento Experimental

O procedimento experimental para a obtenção da variação da concentração de íons cobre com o tempo na solução eletrolítica, pode ser resumido nas seguintes etapas:

- preparo de um total de 300 l de eletrólito com concentrações de íons cobre e ácido sulfúrico em uma das concentrações fixadas pelo planejamento;
- ajuste do retificador de corrente para o fornecimento de um dos dois valores de corrente elétrica;
- delimitação do valor da frequência de pulsos com o ajuste do sistema composto por inversor e controlador programável;
- corrida experimental propriamente dita, em que eram retiradas, em intervalos determinados de tempo, amostras do eletrólito para posterior análise de concentração (via espectrofotometria de absorção atômica), sendo também monitorada a queda de voltagem apresentada pela reator.

Destes resultados de concentração de íons cobre presentes na solução eletrolítica com o tempo eram traçados gráficos com a seguinte forma:

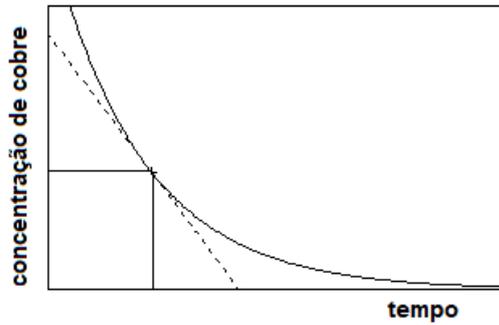


Figura 2: Representação da variação da concentração de cobre na solução eletrolítica

O valor da derivada (dC_{Cu}/dt) em um dado tempo permitia o cálculo dos valores de eficiência de corrente e de consumo energético.

RESULTADOS

Os resultados experimentais podem ser vistos na Tabela 2.

A partir dos resultados foram ajustados, através do método dos mínimos quadrados, modelos empíricos das respostas de interesse (Equações 3 e 4).

Tabela 2: Resultados experimentais para EC e CE.

Ponto Exp.	EC (%)	CE(kw.h/kg)
1	60,91	4,29
2	60,91	4,60
3	61,95	5,30
4	27,63	11,64
5	77,43	3,60
6	59,47	4,67
7	58,97	5,29
8	33,86	9,09
9	63,68	4,61
10	28,39	10,33
11	81,26	2,93
12	49,35	5,14
13	70,49	4,26
14	37,05	7,95
15	86,26	2,84
16	60,99	4,22

$$EC = 57,41 - 9,66.I + 3,15.P + 2,27.C_{ác} + 12,71.C_{Cu} + 3,31.I.C_{Cu} + 3,03.C_{ac}.C_{Cu} \quad (3)$$

$$CE = 5,67 + 1,64.I - 0,43.P - 0,39.C_{ác} - 1,53.C_{Cu} - 0,91I.C_{Cu} \quad (4)$$

O coeficiente de correlação múltipla ao quadrado (R^2) foi de, respectivamente, 0,959 e 0,954.

A influência das variáveis independentes sobre a variação da concentração de cobre com o tempo no seio da solução eletrolítica pode ser visualizada na Figura 3, onde a concentração de ácido assumiu um valor constante de 0,80 mol/l.

Pode-se observar, a partir destes resultados, que o reator de leito pulsante, mesmo em escala piloto foi capaz de, em tempos relativamente curtos, tratar um volume de 300 l de solução, diminuindo a concentração de íons cobre de cerca de 2000 mg/l para cerca de 10 mg/l, o que torna esta unidade, ainda neste estágio de desenvolvimento, apta a tratar efluentes oriundos de pequenas empresas. Ressalta-se que todas as corridas experimentais se deram sem interrupções, comprovando que o eletrodo pulsante eliminou o problema de aglomeração de partículas, característico do leito fixo.

Em relação às variáveis resposta eficiência de corrente e consumo energético, nota-se uma maior influência da intensidade da corrente elétrica e da concentração de íons cobre presente na solução, além da presença de um termo que mostra haver uma interação entre estas variáveis. No que diz respeito à frequência de pulsos, variável que caracteriza o eletrodo, tem-se que um aumento na quantidade de pulsos de vazão provoca um aumento na eficiência de corrente e um decréscimo no consumo energético.

CONCLUSÕES

O conjunto inversor de frequência e controlador lógico programável constituiu opção versátil e adequada na operação de um eletrodo pulsante em escala piloto.

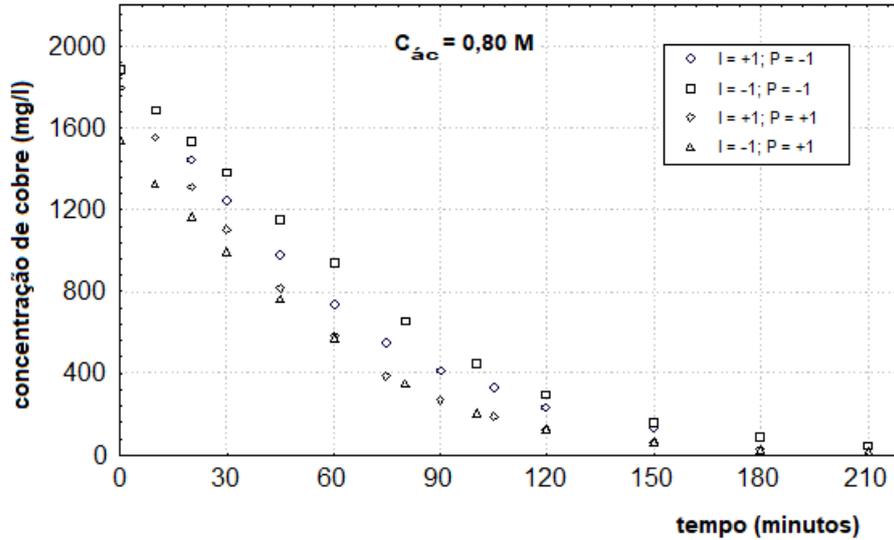


Figura 3: Variação da concentração de cobre na solução eletrolítica

O eletrodo pulsante apresentou bons valores de eficiência de corrente e consumo energético, tornando-se apto para o processo de recuperação de metais.

As condições de operação mais vantajosas para o eletrodo pulsante são encontradas quando utiliza-se menores valores de corrente elétrica e maiores frequência de pulso e concentração de ácido no eletrólito.

NOMENCLATURA

$C_{\text{ác}}$ - concentração de ácido sulfúrico na solução eletrolítica

C_{cu} - concentração de íons cobre na solução eletrolítica

CE - consumo energético no instante t (kW.h.kg^{-1})

dC/dt - variação da concentração em um intervalo de tempo no instante t ($\text{g.l}^{-1}.\text{min}^{-1}$)

EC - eficiência de corrente (%)

F - constante de Faraday ($96487 \text{ A.s.mol}^{-1}$)

I - corrente aplicada ao sistema (A)

k - número de fatores (variáveis) utilizados no planejamento fatorial

M_i - massa iônica da espécie i (g.gmol^{-1})

z_i - número de elétrons na reação do eletrodo

P - número de pulsos de vazão em 60 minutos (h^{-1})

V_s - volume de eletrólito (l)

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP pelo apoio na realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- COEURET, F. (1980), "The Fluidized Bed Electrode for the Continuous Recovery of Metals", *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 10, p. 687-696.
- KREYSA, G. (1985), "Performance Criteria and Nomenclature in Electrochemical Engineering", *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 15, p. 175-179.
- MYERS, R.H. & MONTGOMERY, D.C. (1995), *Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments*, John Wiley and Sons, Inc., New York.
- PONTE, M.J.J.S. & GUBULIN, J.C. (1992), "Eletródeseção de Metais Pesados em Sistemas Particulados: uma Revisão Bibliográfica". *Anais do XX Encontro sobre meios porosos*, v.2, p. 669-673, Gráfica da UFSCar, São Carlos - SP.
- RAJESHWAR, K.; IBANEZ, J.G. (1997), *Environmental Electrochemistry:*

Fundamentals and Applications in Pollution Abatement, Academic Press, New York.

STANKOVIC, V.D.; LAZAREVIC, G. & WRAGG, A.A. (1995), "Pressure Drop in a Three-Dimensional Packed Bed During Copper Deposition and Hydrogen Evolution", Journal of Applied Electrochemistry, v. 25, p. 864-868.

WALSH, F.C. & READE, G.W. (1994), "Electrochemical Techniques for the Treatment of Dilute Metal-Ion Solutions", in: Environmental Oriented Electrochemistry, Editado por C.A.C. Sequeira, Elsevier, Amsterdam.

OBTENÇÃO DA CONDIÇÃO OPERACIONAL ÓTIMA PARA A ELETRODEPOSIÇÃO DE COBRE EM LEITO FLUIDIZADO UTILIZANDO-SE A TÉCNICA DA ANÁLISE DE CRISTAS *

A.P. Silva¹, A. Argondizo¹ e J.C. Gubulin²

¹ Aluno do curso de doutorado em Engenharia Química da UFSCar

² Professor do Departamento de Engenharia Química da UFSCar

Rod. Washington Luiz, km 235 - Cx. Postal 676 - 13565-905 - São Carlos (SP)

RESUMO -- O objetivo deste trabalho foi a obtenção da condição operacional com relação as variáveis distância entre a placa alimentadora de corrente e o contra-eletródo, densidade de corrente, concentração de ácido e concentração de cobre presentes no eletrólito, em um eletródo de leito fluidizado de modo a fornecer o menor consumo energético no interior da região experimental; para este fim, utilizou-se a técnica da análise de cristas. Essa condição ótima foi obtida tanto para a menor quanto para a maior concentração de cobre utilizadas; então, simulou-se para cada uma das configurações obtidas qual o comportamento da resposta consumo energético à medida que a concentração de cobre decrescia. Verificou-se, então, que a condição ótima obtida para a menor concentração de cobre fornece menores valores de consumo energético para concentrações de cobre inferiores a 1,41 g/l; acima deste valor, a condição obtida para a maior concentração de cobre fornece menores valores de consumo energético.

INTRODUÇÃO

Ao analisar-se um modelo empírico de segunda ordem, no qual a influência das variáveis está presente na forma linear, quadrática e de interações, é de grande utilidade construir-se superfícies de resposta tridimensionais de modo a melhor se visualizar o efeito dessas variáveis sobre a(s) resposta(s) desejada(s) (Hill e Hunter, 1966).

Quando da realização desta análise, pode-se desejar encontrar o valor de resposta ótimo (máximo ou mínimo) no interior da região experimental, bem como a combinação de valores (níveis) das variáveis que forneçam este valor ótimo.

A pesquisa deste valor ótimo é possível através do método da análise de cristas ("Ridge Analysis"), o qual foi desenvolvido para este fim e é de execução bastante simples.

Em trabalho anterior (Silva e Gubulin, 1996), foi realizado estudo da eletrodeposição de cobre em leito fluidizado através do

emprego da técnica estatística do Planejamento Composto Central, quando foi então apresentado um modelo empírico de segunda ordem para a resposta desejada (consumo energético) como função das seguintes variáveis: *distância entre alimentador de corrente e contra-eletródo* (D), *densidade de corrente* (i), *concentração de ácido sulfúrico* ($C_{ác}$) e *concentração de íons cobre* (C_{Cu}) presentes no eletrólito.

Outros exemplos de aplicação do leito fluidizado em eletrodeposição podem ser encontrados em Coeuret (1980) e Germain e Goodridge (1976).

Sendo de elevada importância o conhecimento das condições de operação que minimizem o valor do consumo energético para a deposição de cobre no equipamento utilizado, procurou-se técnicas que possibilitassem sua obtenção.

Inicialmente, desejou-se um ponto que resultasse em um mínimo absoluto para a expressão do consumo energético e concluiu-

* Trabalho realizado com o auxílio da FAPESP - Processo 92/2056-5

² A quem a correspondência deverá ser enviada

se que esse ponto não existia para tal expressão. O objetivo passou a ser, então, o de obter as condições operacionais que fornecessem o menor valor para o consumo energético no interior da região experimental; tal objetivo foi alcançado pelo método da análise de cristas.

MÉTODO

Conforme citado anteriormente, a obtenção da condição operacional ótima desejada se deu através do método de análise de cristas, descrito a seguir.

Análise de cristas

Uma descrição detalhada dessa técnica pode ser obtida em Myers (1976) ou em Khuri e Cornell (1987), sendo fornecida aqui apenas uma descrição geral.

Este método é usado para encontrar o *mínimo* (ou máximo) absoluto do valor da resposta ajustada (Y_{pred}) em esferas de raio variável R_1 ($1 = 1, 2, \dots$) centralizadas no ponto $(X_1, X_2, \dots, X_k) = (0, 0, \dots, 0)$ e contidas *no interior da região experimental*.

O objetivo é encontrar o valor de resposta mínimo (ou máximo) tanto quanto os valores de X_1, X_2, \dots, X_k que o fornecem.

Assumindo-se que o modelo ajustado é de segunda ordem e expresso da forma:

$$Y_{pred} = b_0 + X'b + X'BX \quad (1)$$

e que se restrinja a busca do ponto ótimo aos pontos situados no contorno da esfera de raio R , ou seja, restringimos nossa busca para encontrar as variáveis que otimizem Y_{pred} sujeitas à condição:

$$\sum_{i=1}^k X_i^2 = R^2 \quad (2)$$

Uma vez encontradas estas coordenadas para um dado R , varia-se o valor de R e repete-se o procedimento.

Repetindo-se o procedimento pela escolha de diferentes valores de R e plotando os valores de R contra as coordenadas X_1, X_2, \dots, X_k e contra Y_{pred} , obtém-se gráficos dos

valores de mínimo (máximo) Y_{pred} para várias distâncias do ponto central.

A fim de se minimizar a expressão para Y_{pred} dada pela Equação 1 sujeita à restrição dada na Equação 2, utilizando-se de multiplicador de Lagrange, obtém-se:

$$(B - \mu.I).X = -b/2 \quad (3)$$

onde μ é um multiplicador de Lagrange.

Com a Equação 3 obtém-se os valores de X_1, X_2, \dots, X_k substituindo-se um valor arbitrado para μ ; depois, os valores de Y_{pred} e R são calculados com as Equações 1 e 2, respectivamente.

A fim de que se assegure a obtenção de mínimos locais, arbitra-se valores para μ menores que a menor raiz característica de B , dadas pelas raízes da seguinte equação determinancial:

$$|B - \lambda.I| = 0 \quad (4)$$

Obs.: caso se deseje a máxima resposta, os valores arbitrados de μ devem ser maiores que a maior raiz característica de B .

Neste trabalho, o objetivo foi a minimização do valor de consumo energético (CE) em eletrodo de leito fluidizado, dado pelo seguinte modelo empírico (em função das variáveis codificadas) obtido por Silva e Gubulin (1996):

$$CE = 3,09 + 0,37.D - 0,15.i + 0,14.C_{cu} - 0,23.C_{ác} + 0,09.C_{ác}^2 - 0,10.D.i - 0,13.D.C_{ác} - 0,15.i.C_{cu} \quad (5)$$

A Tabela 1 traz a correspondência entre os valores codificados e originais das variáveis estudadas, a qual advém de uma relação da forma:

$$X_i = (X_i^* - X_i^*(0)) / (X_i^*(1) - X_i^*(0)) \quad (6)$$

Tabela 1 - Codificação das variáveis

Variável	Níveis assumidos				
	-2	-1	0	1	2
D^* (cm)	1,50	2,00	2,50	3,00	3,50
i^* (A/m ²)	758	947	1136	1326	1515
C_{cu}^* (g/l)	0,20	0,65	1,10	1,55	2,00

$C_{\text{ác}}^*$ (mol/l)	0,10	0,30	0,50	0,70	0,90
------------------------------	------	------	------	------	------

Lembrando-se que em uma situação real no decorrer do processo de eletrodeposição a concentração do íon metálico não permanece constante no eletrólito, mas decresce com o tempo, optou-se pela utilização de duas condições extremas ($C_{\text{cu}} = -2$ e $C_{\text{cu}} = 2$) a fim de se obter os valores de distância (D), densidade de corrente (i) e concentração de ácido sulfúrico ($C_{\text{ác}}$) que fornecessem o mínimo consumo energético para cada um dos dois níveis de concentração de íons cobre presentes.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise de cristas para $C_{\text{cu}} = -2$

Da Equação 5, temos para $C_{\text{cu}} = -2$:

$$CE = 2,82 + 0,37.D + 0,15.i - 0,23.C_{\text{ác}} + 0,09.C_{\text{ác}}^2 - 0,10.D.i - 0,13.D.C_{\text{ác}} \quad (7)$$

Temos então que:

$$B = \begin{vmatrix} 0 & -0,05 & -0,065 \\ -0,05 & 0 & 0 \\ -0,065 & 0 & 0,09 \end{vmatrix}$$

e

$$b = \begin{vmatrix} 0,37 \\ 0,15 \\ -0,23 \end{vmatrix}$$

Com a utilização da Equação 4, as seguintes raízes características da matriz B são obtidas: $\lambda_1 = 0,1263$; $\lambda_2 = 0,0281$ e $\lambda_3 = -0,0670$.

Pela Equação 3:

$$\begin{vmatrix} -\mu & -0,05 & -0,065 \\ -0,05 & -\mu & 0 \\ -0,065 & 0 & 0,09-\mu \end{vmatrix} \begin{vmatrix} D \\ i \\ C_{\text{ác}} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} -0,185 \\ -0,075 \\ 0,115 \end{vmatrix}$$

Resolvendo:

$$D = (0,184.\mu^5 - 0,029.\mu^4 + 0,00020.\mu^3 + 9,83.10^{-5}.\mu^2 - 0,537.10^{-5}.\mu + 0,835.10^{-7}) / (\mu^3 - 0,0875.\mu^2 - 0,00679.\mu + 0,000238)^2 \quad (8)$$

$$i = (0,077.\mu^5 - 0,023.\mu^4 + 0,00104.\mu^3 + 1,175.10^{-4}.\mu^2 - 0,478.10^{-5}.\mu + 0,315.10^{-7}) / (\mu^3 - 0,0875.\mu^2 - 0,00679.\mu + 0,000238)^2 \quad (9)$$

$$C_{\text{ác}} = (-0,118.\mu^5 - 0,00141.\mu^4 + 0,0024.\mu^3 + 0,1108.10^{-5}.\mu^2 - 0,6705.10^{-5}.\mu + 0,137.10^{-6}) / (\mu^3 - 0,0875.\mu^2 - 0,00679.\mu + 0,000238)^2 \quad (10)$$

A Tabela 2 mostra as várias respostas obtidas para diferentes valores de μ menores que -0,0670 (valor da menor raiz característica da matriz B). Como já citado, este limite deve ser utilizado quando se deseja garantir que as respostas obtidas sejam de fato as respostas mínimas para cada valor de R (distância do centro) utilizado.

Nesta tabela, os valores de D, i e $C_{\text{ác}}$ foram calculados, respectivamente, pelas Equações 8, 9 e 10; o valor de consumo energético (CE) foi calculado pela Equação 7, sendo $R = (D^2 + i^2 + C_{\text{ác}}^2)^{0,5}$.

Tabela 2. Análise de cristas para $C_{\text{cu}} = -2$

μ	D	i	$C_{\text{ác}}$	R	CE (kW.h/kg)
-0,12	-2,328	-1,653	-0,147	2,859	1,300
-0,125	-2,146	-1,511	-0,089	2,626	1,456
-0,129	-2,021	-1,413	-0,051	2,467	1,559
-0,1295	-2,006	-1,402	-0,046	2,448	1,571
-0,1297	-2,000	-1,397	-0,044	2,440	1,576
-0,1298	-1,999	-1,397	-0,044	2,439	1,577
-0,1347	-1,867	-1,293	-0,005	2,271	1,681
-0,1547	-1,484	-0,997	0,096	1,790	1,961
-0,1747	-1,239	-0,810	0,148	1,488	2,124
-0,1947	-1,068	-0,681	0,176	1,279	2,230
-0,2147	-0,941	-0,587	0,191	1,126	2,305
-0,2347	-0,843	-0,515	0,199	1,008	2,362
-0,2547	-0,765	-0,459	0,202	0,914	2,406
-0,2747	-0,700	-0,413	0,202	0,838	2,441
-0,2947	-0,646	-0,375	0,201	0,774	2,470

-0,3147	-0,601	-0,344	0,198	0,720	2,495
-0,3347	-0,561	-0,317	0,195	0,673	2,516

Na Figura 1 encontram-se os gráficos de R em relação a: D, i e C_{ác} e R como função do CE.

Pode-se observar que o aumento de R leva sempre à diminuição do consumo energético sendo vantajoso, então, utilizar-se o maior R possível.

A fim de que os valores relativos ao R utilizado não corresponda a valores de D, i e C_{ác} estranhos à região experimental, o máximo R permitido é 2,44, correspondendo a valores de D = -2 (ou D* = 1,5 cm), i = -1,40 (ou i* = 871,21 A/m²) e C_{ác} = -0,04 (ou C_{ác}* = 0,49 mol/l) resultando em CE = 1,58 kW.h.kg⁻¹.

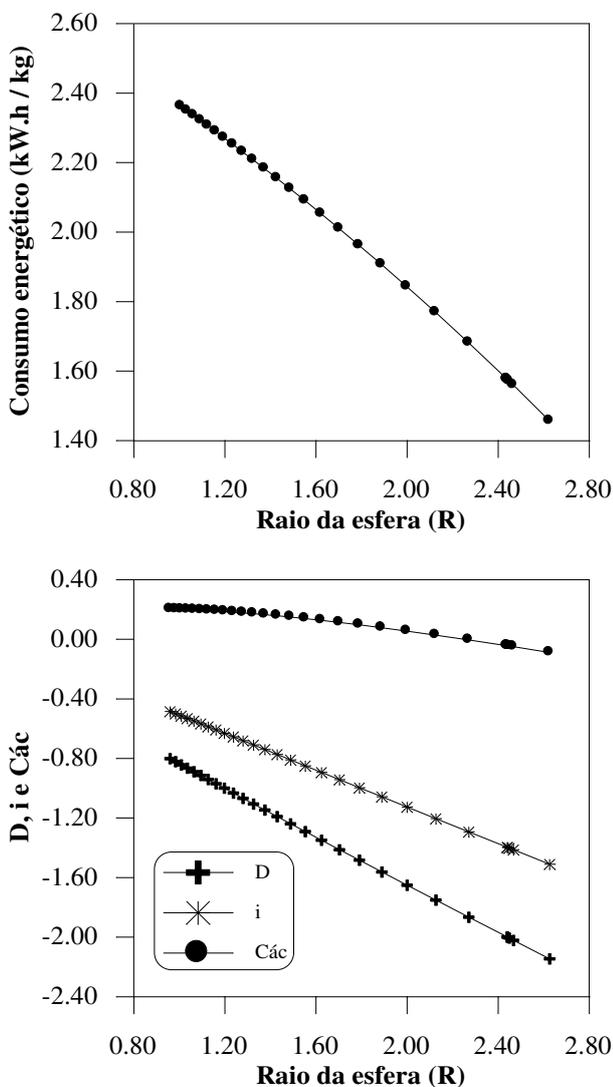


Figura 1 - Análise de cristas para C_{cu} = -2

Análise de Cristas para C_{cu} = 2

Da Equação 5, temos para C_{cu} = 2:

$$CE = 3,37 + 0,37.D - 0,46.i - 0,23.C_{ác} + 0,09.C_{ác}^2 - 0,10.D.i - 0,13.D.C_{ác} \quad (11)$$

Portanto, temos:

$$B = \begin{vmatrix} 0 & -0,05 & -0,065 \\ -0,05 & 0 & 0 \\ -0,065 & 0 & 0,09 \end{vmatrix} \quad b = \begin{vmatrix} 0,37 \\ -0,46 \\ -0,23 \end{vmatrix}$$

Uma vez que a matriz B não teve seus elementos alterados, suas raízes características são idênticas às anteriormente obtidas. A partir disto, seguindo-se o mesmo procedimento do caso anterior (C_{cu} = -2), obtemos:

$$D = (0,184.\mu^5 - 0,0127.\mu^4 - 0,0026.\mu^3 + 1,12.10^{-4}.\mu^2 + 0,791.10^{-5}.\mu - 0,249.10^{-6}) / (\mu^3 - 0,0875.\mu^2 - 0,00679.\mu + 0,000238)^2 \quad (12)$$

$$i = (-0,229.\mu^5 + 0,0305.\mu^4 + 0,0020.\mu^3 - 2,50.10^{-4}.\mu^2 - 0,687.10^{-5}.\mu + 0,328.10^{-6}) / (\mu^3 - 0,0875.\mu^2 - 0,00679.\mu + 0,000238)^2 \quad (13)$$

$$C_{ác} = (-0,118.\mu^5 - 0,00141.\mu^4 + 0,0014.\mu^3 + 9,02.10^{-5}.\mu^2 + 0,213.10^{-6}.\mu - 0,105.10^{-6}) / (\mu^3 - 0,0875.\mu^2 - 0,00679.\mu + 0,000238)^2 \quad (14)$$

A Tabela 3 mostra as várias respostas obtidas para diferentes valores de μ menores que -0,0670, novamente, de modo a garantir a obtenção de *mínimos* locais para a função consumo energético.

O procedimento adotado para o cálculo dos valores que compõem a Tabela 3 foi o seguinte: arbitrou-se valor para μ ; calculou-se D, i e C_{ác} pelas Equações 12, 13 e 14, respectivamente; R foi obtido pela Equação 2 e o consumo energético pela Equação 11.

Na Figura 2 encontram-se os gráficos de R em relação a: D, i e C_{ác} e de R em função do CE. Nela, pode-se observar que o aumento de R leva sempre à diminuição do consumo energético sendo vantajoso, então, utilizar-se o maior R possível.

A fim de que o valor de R utilizado não corresponda a valores de D, i e C_{ác} estranhos à região experimental, o máximo R permitido é 2,11; correspondendo a D = -0,50 (ou D* =

2,25 cm), $i = 2,00$ (ou $i^* = 1515,17 \text{ A/m}^2$) e $C_{\text{ác}} = 0,46$ (ou $C_{\text{ác}}^* = 0,59 \text{ mol/l}$) resultando em $CE = 2,31 \text{ kW.h.kg}^{-1}$.

Tabela 3 - Análise de cristas para $C_{\text{cu}} = 2$

μ	D	i	$C_{\text{ác}}$	R	CE kW.h/kg
-0,100	-0,471	2,047	0,469	2,152	2,295
-0,101	-0,492	2,006	0,458	2,115	2,311
-0,102	-0,494	2,000	0,457	2,110	2,313
-0,112	-0,582	1,780	0,406	1,916	2,397
-0,162	-0,619	1,218	0,315	1,402	2,622
-0,212	-0,551	0,947	0,277	1,130	2,748
-0,262	-0,486	0,779	0,249	0,951	2,835
-0,312	-0,432	0,663	0,226	0,823	2,900
-0,362	-0,388	0,578	0,207	0,726	2,951
-0,412	-0,352	0,512	0,191	0,650	2,991
-0,462	-0,321	0,460	0,177	0,589	3,024

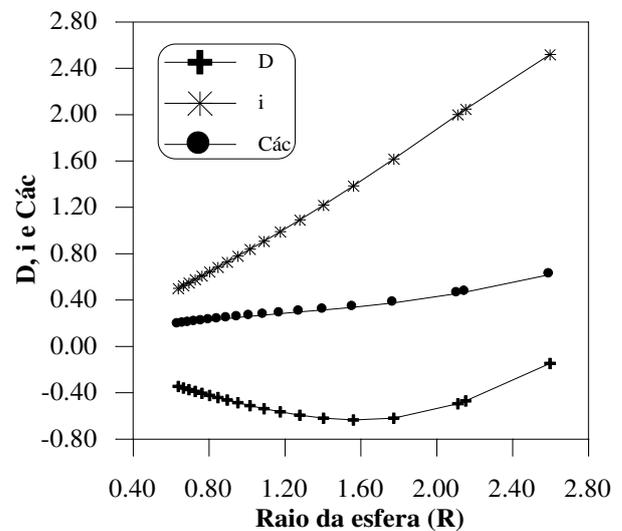
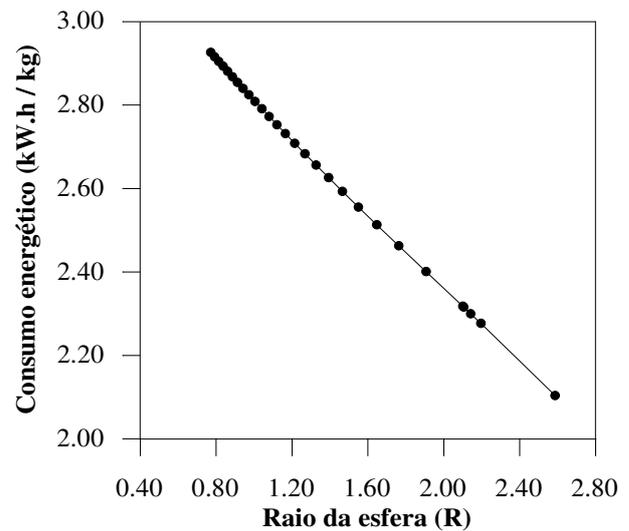


Figura 2 - Análise de cristas para $C_{\text{cu}} = 2$
Comparação entre os resultados obtidos

Utilizando-se as respectivas condições ótimas para $C_{\text{cu}} = -2$ e $C_{\text{cu}} = 2$, simulou-se (com base na Equação 5) qual seria o comportamento do consumo energético quando da diminuição da concentração de cobre em solução do valor correspondente a seu nível 2 até o valor correspondente a -2. Esse comportamento pode ser visto na Figura 3.

Fica claro que para concentrações de cobre inferiores a 0,7 (aproximadamente 1,41 g/l) obtém-se menores consumos energéticos para a configuração proveniente de $C_{\text{cu}} = -2$; acima desse valor, a configuração ótima obtida para $C_{\text{cu}} = 2$ oferece melhores resultados.

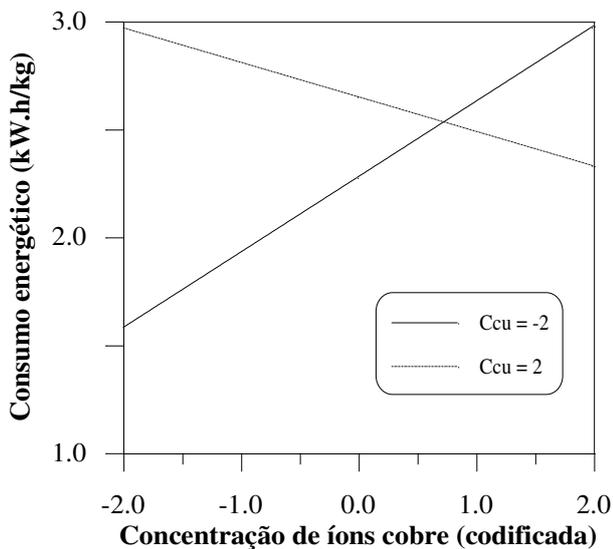


Figura 3 - Efeito sobre o consumo energético da variação da concentração de cobre em solução

CONCLUSÕES

Conclui-se que o método de análise de cristas mostrou-se efetivo na determinação de condições operacionais que vieram a minimizar o consumo energético em um eletrodo de leito fluidizado no processo de remoção de íons cobre de soluções diluídas.

Percebe-se a partir da comparação entre as configurações obtidas (para $C_{cu} = -2$ e $C_{cu} = 2$) que pode ser conveniente a utilização de dois reatores eletroquímicos em seqüência, cada um dos quais operando em determinada faixa de concentração de cobre.

Para concentrações de cobre inferiores a (aproximadamente) 1,41 g/l obtém-se menores consumos energéticos para a configuração proveniente de $C_{cu} = -2$; acima desse valor, a configuração ótima obtida para $C_{cu} = 2$ oferece melhores resultados.

NOMENCLATURA

b - matriz coluna dos coeficientes lineares

b_0 - termo constante da Equação 1

B - matriz formada pelos coeficientes quadráticos e pelos coeficientes de interação divididos por 2.

C_{ac} - concentração de ácido sulfúrico na solução eletrolítica (forma codificada)

C_{cu} - concentração de íons cobre na solução eletrolítica (forma codificada)

CE - consumo energético (kW.h.kg^{-1})

D - distância entre placa alimentadora de corrente e contra-eletrodo (forma codificada)

I - matriz identidade (Equação 3)

i - densidade de corrente (forma codificada)

R - raio da esfera na análise de cristas

X - matriz das variáveis (X_i)

X_i - valor atual da variável codificada

$X_i^*(0)$ - valor da variável não codificada correspondente ao nível codificado 0

$X_i^*(1)$ - valor da variável não codificada correspondente ao nível codificado 1

X^T - matriz transposta de X

Y_{pred} - valor da resposta ajustada

λ_i - raízes características da matriz B

* - indica que a variável está em sua forma não-codificada

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- COEURET, F. (1980). "The fluidized bed electrode for the continuous recovery of metals", *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 10, p. 687-696.
- GERMAIN, S.; GOODRIDGE, F. (1976) "Copper deposition in a fluidised bed cell". *Electrochimica Acta*, Vol. 21, p. 545-550.
- HILL, W.J.; HUNTER, W.G. (1966). "A Review of Response Surface Methodology: A Literature Survey", *Technometrics*, Vol.8 (4), p.571-590.
- KHURI, A.I.; CORNELL, J.A. (1987). *Responses Surfaces: Designs and Analyses*. 10. ed, Marcel Decker Inc., New York.
- MYERS, R.H. (1976). *Response Surface Methodology*. Ann Arbor: Edwards Brothers.
- SILVA, A.P.; GUBULIN, J.C. (1996). "Eletródeposição de cobre em eletrodo de leito fluidizado". In: XI Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Rio de Janeiro. Anais, Vol. II, p. 968-973.

Suplemento 04

ELETRODEPOSIÇÃO DE ÍONS COBRE EM ELETRODOS TRIDIMENSIONAIS DE LEITO FLUIDIZADO E PULSANTE.

1- ELETRODEPOSIÇÃO DE COBRE EM ELETRODO DE LEITO FLUIDIZADO.

2- ESTUDO DAS REGIÕES DE DISSOLUÇÃO EM ELETRODOS DE LEITO FLUIDIZADO: I- INFLUÊNCIA DA DENSIDADE DE CORRENTE

3- ANÁLISE DO DESEMPENHO DE UM ELETRODO DE LEITO FLUIDIZADO, EM ESCALA PILOTO, PARA SEPARAÇÃO DE METAIS PESADOS.

4- COMPORTAMENTO DE UM ELETRODO DE LEITO FIXO: MODELO MATEMÁTICO PARA O ESTUDO DO CAMPO DE POROSIDADES.

5- COMPORTAMENTO DE UM ELETRODO DE LEITO FLUIDIZADO: MODELO MATEMÁTICO PARA UM LEITO EM EXPANSÃO.

6- AVALIAÇÃO DE ELETRODO PARTICULADO EM DIFERENTES MODOS DE OPERAÇÃO: FLUIDIZADO E PULSANTE.

11º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA

ELETRODEPOSIÇÃO DE COBRE EM ELETRODO DE LEITO FLUIDIZADO*

Silva, A.P.¹ e Gubulin, J.C.²

ABSTRACT

The present work studied the electrodeposition of copper in a fluidized-bed electrode. The influence of following variables were investigated: bed thickness (D); current density (i); copper concentration (C_{cu}) and sulphuric acid concentration ($C_{ác}$) in electrolyte. The responses were current efficiency (EC) and power consumption (CE). The central composite design was used to the experimental design. The responses (EC and CE) were obtained like functions of parameters by least squares method. Response surfaces were plotted to get observe these responses behaviour when the parameters were changed.

1. Introdução

Efluentes contendo metais pesados, mesmo que em baixas concentrações, são altamente tóxicos. O tratamento de tais soluções por meio de técnicas eletroquímicas vem sendo estudado em virtude da possibilidade de se constituir de uma só etapa e, além disso, obter o metal em sua forma pura e inerte, passível até de reutilização.

Quando essas soluções são diluídas, a utilização de eletrodos particulados tem se mostrado promissora (1-4). O eletrodo de leito fluidizado se constitui de um leito de partículas metálicas que é fluidizado por um fluxo ascendente de eletrólito. O leito é tornado catódico por um “alimentador de corrente” inserido no leito e a célula eletroquímica é completada por um anodo inerte imerso no eletrólito. Em alguns casos é necessária a utilização de um “diafragma”, ou seja, uma barreira permeável ao eletrólito mas que impeça o contato entre as partículas carregadas e o anodo, evitando a ocorrência de curto-circuito.

Este trabalho se refere à aplicação de eletrodo de leito fluidizado para eletrodeposição de cobre a partir de soluções ácidas diluídas (eletrólito). Examinou-se a influência dos seguintes parâmetros sobre a eficiência de corrente e consumo energético do reator: distância entre alimentador de corrente e contra-eletrodo (D), densidade de corrente (i), concentração de íons cobre (C_{cu}) e concentração de ácido sulfúrico ($C_{ác}$) no eletrólito.

* Trabalho realizado com auxílio da FAPESP (Processo 92/2056-5)

¹ Aluna de mestrado do PPG-EQ/UFSCar

² Professor DEQ/UFSCar, Caixa Postal 676, CEP 13565-905, São Carlos (SP)

2. Materiais e Métodos

2.1. Unidade experimental

Visando alcançar os objetivos acima definidos, uma pequena planta foi devidamente montada. Uma descrição detalhada de materiais e métodos utilizados pode ser encontrada na referência (5), sendo aqui fornecida apenas uma idéia geral. Na figura 1(a) encontra-se uma representação esquemática das partes componentes da unidade experimental utilizada.

O leito constituiu-se de partículas cilíndricas de cobre (1,0 mm de diâmetro e 1,0 mm de comprimento). O fluido (eletrólito) empregado foi uma mistura de água destilada, sulfato de cobre pentahidratado e ácido sulfúrico concentrado. As quantidades utilizadas foram sempre calculadas de forma que as concentrações de íons cobre e ácido sulfúrico fossem as previamente planejadas. As concentrações de íons cobre utilizadas foram: 0,20; 0,65; 1,10; 1,55 e 2,00 g / l e as de ácido sulfúrico: 0,10; 0,30; 0,50; 0,70 e 0,90 M.

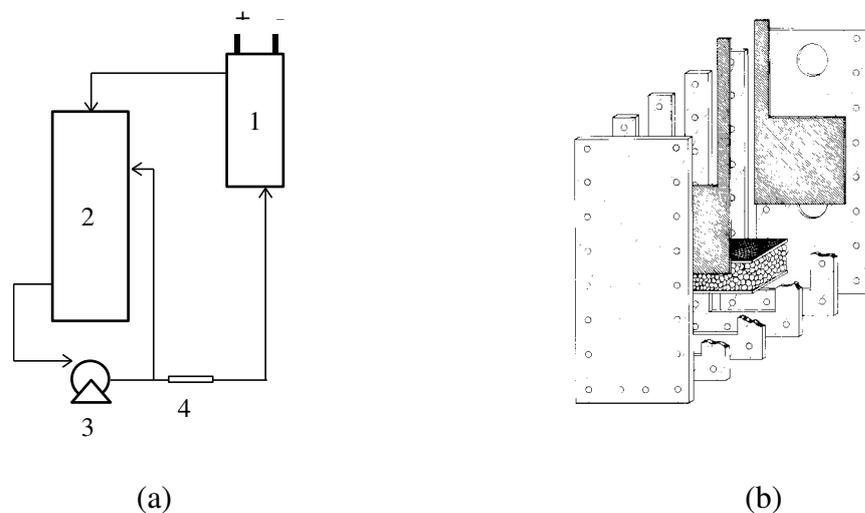


Figura 1 - (a) Visão esquemática da unidade experimental utilizada: 1-célula eletroquímica, 2-reservatório de eletrólito, 3-bomba, 4-medidor Venturi. (b) detalhe da célula eletroquímica

A circulação do eletrólito era obtida através de uma bomba centrífuga de aço inoxidável. Válvulas, tubos e conexões eram em PVC. Para medida da vazão do eletrólito foi utilizado um medidor do tipo Venturi devidamente calibrado. Um circuito de “by-pass” foi necessário para homogeneização do eletrólito e melhor controle da vazão.

Para fornecer corrente elétrica ao sistema utilizou-se uma fonte estabilizada operando no modo galvanostático, à qual foi conectado, em série, um multímetro digital para leitura da corrente aplicada à célula. Os terminais da fonte eram ligados às placas de chumbo e cobre, onde também, em paralelo, foi conectado um segundo multímetro para medida da diferença de potencial na célula.

2.2. Célula Eletroquímica

Os experimentos foram realizados utilizando-se um reator em acrílico transparente de geometria retangular com fluxo de corrente perpendicular ao fluxo de eletrólito, tendo 104 mm de largura e 268 mm de comprimento - ver figura 1(b). A espessura da célula era variável (através de inclusão ou exclusão de módulos), de modo que se pudesse avaliar a influência da distância entre alimentador de corrente e contra-eletrodo, a qual assumiu alternadamente os valores de 15, 20, 25, 30 e 35 mm.

O leito propriamente dito ocupou uma região de 44 mm e 120 mm de comprimento (espessura variável), delimitada pela área das placas de cobre (alimentador de corrente) e de chumbo (contra-eletrodo). A fim de se evitar curto-circuito, revestiu-se a placa de chumbo com tela de poliamida seguida por tela de “nylon”.

Para se garantir distribuição uniforme do fluido, imediatamente após a entrada na célula, o eletrólito passa por uma região de vazio, seguida por duas telas em aço inoxidável intermediadas por meio poroso constituído por partículas de polietileno.

2.3. Procedimento experimental

A fim de se obter as respostas desejadas cumpriu-se uma série de etapas: planejamento experimental, realização das corridas experimentais e tratamento dos dados.

Para o planejamento dos experimentos utilizou-se a técnica do planejamento composto central, a qual prevê que cada variável estudada assumirá cinco valores (codificados) durante as corridas experimentais.

A equação para a codificação das variáveis foi:

$$X = \frac{X^0 - \bar{X}}{d}$$

onde X^0 indica variável em seu valor original não-codificado, \bar{X} indica valor médio e d é a distância entre os valores originais assumidos pela variável.

A realização de uma corrida experimental típica envolveu as seguintes etapas:

- preparação do eletrólito (40 l) e montagem da célula eletroquímica de modo que D , $C_{ác}$ e C_{cu} assumissem os valores preditos pelo planejamento;
- pesagem das partículas de cobre com as quais o leito era preenchido até altura (em repouso) de 85 mm;
- ajuste da corrente elétrica a ser fornecida ao sistema de modo que a densidade de corrente (razão entre corrente aplicada e área de alimentador de corrente) se adequasse ao planejado - os valores utilizados foram: 4,0; 5,0; 6,0; 7,0 e 8,0 A. Feito o ajuste, os terminais da fonte eram conectados à placa alimentadora de corrente e ao contra-eletrólito;
- circulação do eletrólito na vazão adequada (pré-determinada) para que o leito expandido atingisse a altura de 120 mm;
- início da cronometragem no momento em que corrente é fornecida ao sistema;
- leituras periódicas da diferença de potencial na célula e, após 30 minutos, interrupção da passagem de corrente e da circulação do eletrólito, procedendo-se a desmontagem cuidadosa da célula de modo que nenhuma das partículas componentes do leito se perdesse;
- secagem e pesagem dessas partículas, obtendo-se a massa de cobre depositada pela diferença entre massas final e inicial.

A eficiência de corrente para cada corrida experimental foi calculada pela razão entre massa de cobre realmente depositada e massa que seria depositada se toda a corrente aplicada ao sistema fosse utilizada para a redução de íons cobre (dada pela lei de Faraday).

O consumo energético (quantidade de energia gasta para depositar uma unidade de massa de cobre) foi calculado com utilização da média (ponderada pelo tempo) entre as leituras realizadas para diferença de potencial na célula e da eficiência de corrente calculada anteriormente.

Com as respostas eficiência de corrente e consumo energético obtidas para cada corrida experimental utilizou-se o método dos mínimos quadrados para ajustá-las como equações empíricas de segunda ordem das variáveis utilizadas. A significância dos coeficientes estimados para essas equações foi avaliada pelo teste t de Student e a significância e validade dos ajustes pelos testes F, R^2 e aleatoriedade dos resíduos.

3. Resultados e Discussão

A tabela 1 mostra as corridas experimentais que forneceram os maiores e menores valores para eficiência de corrente e consumo energético.

Tabela 1. Valores de eficiência de corrente e consumo energético

D° (cm)	i° (A/m ²)	C _{cu} ^o (g/l)	C _{ác} ^o (M)	EC (%)	CE (kW.h/kg)
3,0	946,97	1,55	0,30	41,50 ^{**}	4,627 [*]
2,0	946,97	0,65	0,70	78,28	2,461 ^{**}
2,0	1325,77	0,65	0,70	82,18 [*]	2,489

* valor máximo ** valor mínimo

Utilizando-se os valores de eficiência de corrente e consumo energético obtidos para as 36 corridas experimentais, as seguintes equações (em função das variáveis codificadas) foram ajustadas (para $-2 < D, i, C_{ác}$ e $C_{cu} < 2$):

$$EC = 62,73 - 6,96.D + 4,33.i - 4,95.C_{cu} + 2,37.C_{ác} + 1,29.C_{cu}^2 + 1,38.D.i + 1,44.D.C_{cu} + 1,67.D.C_{ác} + 2,27.i.C_{cu} \quad (1)$$

$$CE = 3,09 + 0,37.D - 0,15.i + 0,14.C_{cu} - 0,23.C_{ác} + 0,09.C_{ác}^2 - 0,10.D.i - 0,13.D.C_{ác} - 0,15.i.C_{cu} \quad (2)$$

A Equação (1) apresentou desvio máximo entre valores observados e preditos de 8,4% e a Equação (2) de 7,0%. Os coeficientes de correlação múltipla ao quadrado (R^2) foram 0,9258 e 0,9292; respectivamente. Pelo teste F, ambos os ajustes se mostraram significativos a um nível superior a 99,9% e os resíduos apresentaram-se aleatórios e igualmente distribuídos em torno de zero.

Das Equações (1) e (2) percebe-se que todas as variáveis estudadas influenciam ambas as respostas. Pode-se observar, ainda, que todas as variáveis encontram-se presentes em termos de interação. Isto implica que a influência de uma variável sobre a resposta depende do valor assumido por outra variável. Assim, o efeito de nenhuma das variáveis pode ser avaliado diretamente. Utilizou-se, então, de superfícies de resposta adequadamente traçadas a fim de que o comportamento apresentado pela eficiência de corrente e consumo energético frente a variações de D, i, C_{cu} e C_{ác}, pudesse ser observado.

4. Conclusões

O eletrodo de leito fluidizado mostrou-se eficiente para a eletrodeposição de cobre a partir de soluções diluídas.

Os ajustes obtidos tanto para eficiência de corrente quanto para consumo energético foram altamente significativos, com concordância satisfatória entre valores preditos e observados e distribuição aleatória dos resíduos em torno de zero.

Através das Equações (1) e (2) e das superfícies de resposta plotadas, o seguinte efeito pode ser observado sobre as respostas quando os valores das variáveis são aumentados:

Um aumento no valor da distância entre alimentador de corrente e contra-eletrodo só leva a um aumento na eficiência de corrente se combinados valores elevados* de densidade de corrente, concentração de íons cobre e concentração de ácido sulfúrico. Aumentar-se a distância entre as placas (embora haja exceções), em geral leva a uma diminuição no consumo energético apenas se densidade de corrente e concentração de ácido estiverem em seus níveis mais elevados.

A elevação nos valores de densidade de corrente leva, em geral, a um aumento na eficiência de corrente e à diminuição do consumo energético, com exceção do caso em que se tem pequena distância entre as placas e pequena concentração de cobre simultaneamente à elevada concentração de ácido.

Tornar o eletrólito mais concentrado em ácido sulfúrico acarreta aumento na eficiência de corrente e diminuição no consumo energético se a distância entre as placas é grande.

Aumentar-se a concentração de cobre em solução tem como consequência um aumento na eficiência de corrente se os níveis de densidade de corrente e distância entre as placas forem altos (comportamento geral, pode haver exceções) e uma diminuição no consumo energético para altas densidades de corrente.

5. Referências Bibliográficas

- (1) COURET, F. The fluidized bed electrode for the continuous recovery of metals, *Journal of Applied Electrochemistry*, 10, 687-696, 1980
- (2) GERMAIN, S.; GOODRIDGE, F. Copper deposition in a fluidised bed cell. *Electrochimica Acta*, 21, 545-550, 1976
- (3) HEIDEN, C.V.; RAATS, C.M.S.; BOON, H.F. Fluidised bed electrolysis for removal or recovery of metals from dilute solutions. *Chemistry and Industry*, 1, 465-468, 1978

* Os termos elevado, alto, baixo, pequeno, etc. referem-se aos limites experimentais (-2 a 2).

- (4)NAHUI,F.N.B; PALOMINO,G.N. Performance characteristics and mass transfer aspects of a circulating bed electrochemical reactor. In: 8º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA. Anais..., 1988, 302-323
- (5)SILVA, A.P. Eletrodeposição de cobre em eletrodo de leito fluidizado. São Carlos, UFSCar, 1996. 112 p. (Dissertação).

11º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICAESTUDO DAS REGIÕES DE DISSOLUÇÃO EM ELETRODOS DE LEITO FLUIDIZADO: I-
INFLUÊNCIA DA DENSIDADE DE CORRENTE*Ponte, M.J.J. de S.¹, Ponte, H.A.² e Gubulin, J.C.³

ABSTRACT

The aim of this work is to achieve a better understanding of the dissolution processes observed in the Fluidized Bed Electrodes. An experimental unit composed with fluid flow, current feeder and a potential measurement systems was built. The over potential profiles have been determined for the following bed heights, considering the particles in rest (before fluidization), 7mm and 21mm and a constant current density relative to the total bed particles area in order to observe the behaviour of these parameters in relation to the dissolution and deposit zone.

1. INTRODUÇÃO

Eletrodos de leitos particulados ou tridimensionais têm sido considerados promissores, na recuperação de metais pesados de soluções aquosas diluídas, por possuírem uma grande área superficial específica e alta taxa de transferência de massa. As partículas que constituem este leito são condutoras, e é na superfície das mesmas que ocorrem as reações eletroquímicas de redução do íon metálico presente na solução, quando da aplicação de uma diferença de potencial na célula. Este processo é constituído de apenas uma etapa o que propicia grandes benefícios, podendo conjugar redução de custos de implantação e maior eficiência.

Dentre os eletrodos de leito particulados, o eletrodo de leito fluidizado-(ELF) tem sido estudado mais exaustivamente, sendo que poucos trabalhos (1-3) têm sido dedicado a estudos que tratam da distribuição do sobrepotencial no interior do mesmo. Para se entender o comportamento do sistema, o conhecimento da distribuição de sobrepotencial é fundamental, já que a reação eletroquímica local depende deste parâmetro.

No presente trabalho será realizado um levantamento da distribuição dos perfis de sobrepotenciais, em um reator de eletrodo de leito fluidizado, para distintas massas de partículas de cobre e a aplicação de

* Trabalho realizado com o auxílio da FAPESP (Processo 92/2056-5)

¹ Professora do DEMEC/UFPR e aluna do PPG-EQ/UFSCar

² Professor do DTQ/UFPR, caixa postal 19011, 81531-990 Curitiba - PR

³ Professor do DEQ/UFSCar, caixa postal 676, 13565-905 São Carlos - SP

distintas densidades de corrente afim de se observar a influência destes parâmetros nas zonas de dissolução e de deposição, presentes no interior do reator.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

A unidade experimental utilizada para a execução deste trabalho, mostrada esquematicamente na figura 1, foi idêntica à utilizada em trabalho anterior (4).

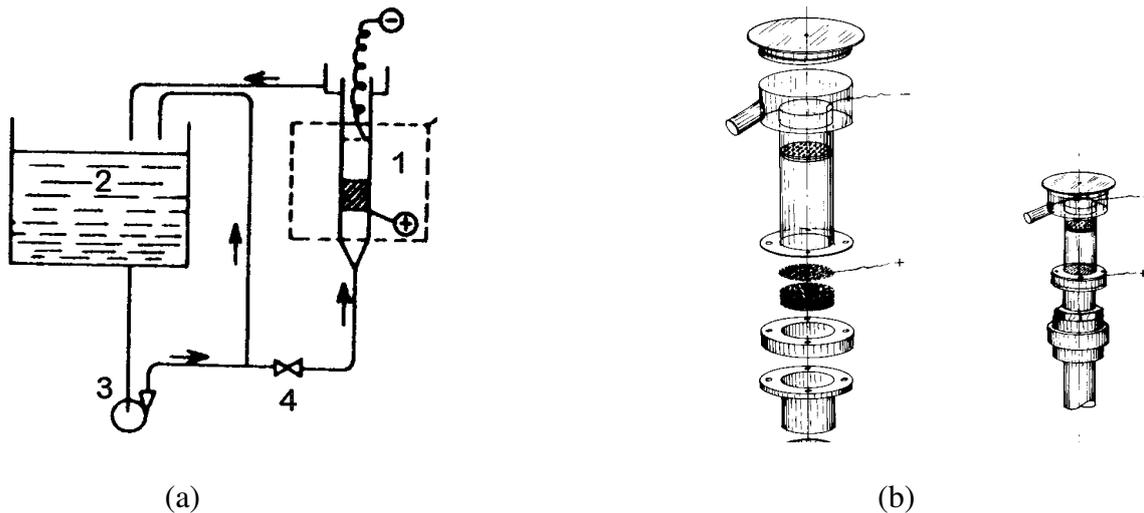


Figura 1 - (a) Visão esquemática da unidade experimental. 1-célula eletroquímica, 2-reservatório do eletrólito, 3-bomba, 4-medidor Venturi. (b) Detalhe do reator de eletrodo de leito fluidizado.

O eletrodo de leito fluidizado propriamente dito está mostrado na figura 1 (b). É uma célula com geometria cilíndrica, de acrílico, com diâmetro interno de 4,4 cm e altura de 12,5 cm. O contato elétrico é obtido por uma tela de cobre (cátodo), localizada na parte inferior do leito e logo acima do distribuidor, a passagem do eletrólito na célula é paralelo ao fluxo de corrente. As partículas que constituem este leito são de cobre, provenientes de fio com 1 mm de diâmetro, cortados com 1 mm de comprimento, de forma a se obter cilindros equiláteros. Localizado a 3 cm do topo das partículas, encontra-se o outro elemento que fecha o contato elétrico na célula, o ânodo, que é um disco de cobre perfurado. Um multímetro digital de precisão, foi ajustado para a leitura de corrente na célula. O eletrólito foi preparado com a seguinte composição: ácido sulfúrico 0,1 M; sulfato de cobre 0,08 M e água deionizada.

A distribuição do potencial superficial metal - solução, na célula, é realizada através de uma sonda que está ligada a um multímetro digital de precisão. Esta sonda foi confeccionada segundo as especificações de trabalhos publicados anteriormente (4,5). Utilizando-se esta sonda, pode-se determinar o sobrepotencial local, h , dentro da célula. O eletrodo de referência utilizado foi o sulfato mercurioso saturado SSE.

Para a condução dos experimentos foram executadas as operações seguintes: Uma quantidade de partículas cilíndricas de cobre foi introduzida no ELF. Abre-se a válvula reguladora de vazão até que a variação de velocidade no leito, nas condições de fluidização, permita uma porosidade de 0,53, esta porosidade foi mantida constante em todos os experimentos. Neste momento a sonda é introduzida no ELF e é realizada a medida do potencial de equilíbrio. Em seguida aplica-se uma dada corrente constante no ELF, previamente determinada para um valor desejado da densidade de corrente. A densidade de corrente foi definida com relação a unidade de área superficial das partículas. Esta definição conduz, portanto, a se considerar a área total das partículas no interior do leito e não a área da sua secção reta, como usualmente utilizada por outros autores. Após a aplicação da corrente no ELF, esperou-se um tempo suficiente para a obtenção de estabilidade e então iniciou-se o mapeamento dos sobrepotenciais, h , nas posições radiais e axiais, r e z .

Foram determinados os perfis de sobrepotenciais $h=h(r,z)$ para duas configurações distintas, considerando-se as partículas em repouso (antes da fluidização): altura de leito igual a 7 mm e 21 mm, respectivamente.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A figura 2 apresenta resultados típicos do sobrepotencial no ELF, em função da posição axial adimensional, tendo a variável radial como parâmetro e altura inicial de 7 mm. A densidade de corrente, aplicada foi de $31,8 \text{ A/m}^2$ correspondendo a uma corrente total de 0,8 A. Os resultados apresentados mostraram que nesta condição ocorre reação da redução do íon metálico (maior atividade no topo do leito, onde há uma maior penetração das linhas de campo), como também reação de dissolução (na maior parte do leito). Observa-se também que existe uma variação significativa do sobrepotencial para distintos raios e diferentes alturas, provavelmente, devido a não homogeneidade na distribuição da densidade de corrente. Observa-se que na região central do leito ocorre uma maior taxa da redução do íon metálico, provavelmente, também, por apresentar melhores condições de transporte de massa.

A figura 3 apresenta resultados típicos do sobrepotencial no ELF, em função da posição axial adimensional, tendo a variável radial como parâmetro e altura inicial de 21 mm. A densidade de corrente aplicada foi de $31,08 \text{ A/m}^2$, correspondendo a uma corrente total de 2,4 A. Observa-se neste caso, uma região de dissolução ocorrendo próximo ao alimentador de corrente ($z/H=0$), resultado similar aos obtidos no trabalho da referência (1). O processo de dissolução está, provavelmente, associado a regiões de baixa densidade de corrente, uma vez que a sua identificação ocorre sempre distante das proximidades do topo do leito ($z/H \cong 1$), portanto, longe da zona de maior intensidade da densidade de corrente. Observa-se também que existe variação do sobrepotencial para distintos raios. E é no topo do leito que a atividade

eletroquímica para a reação da redução do íon cobre é bem significativa, provavelmente devido a uma maior intensidade da densidade de corrente nesta região.

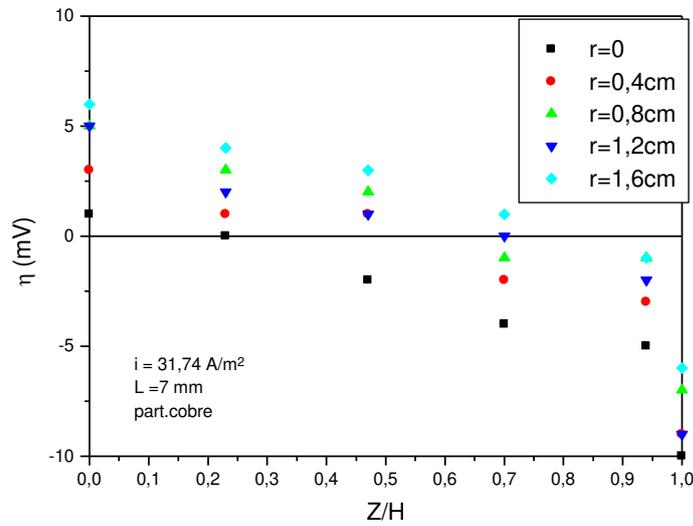


Figura 2. Curva do sobrepotencial $\eta(r,z)$ em função da altura adimensional Z/H da partícula tendo como parâmetro a variação radial.

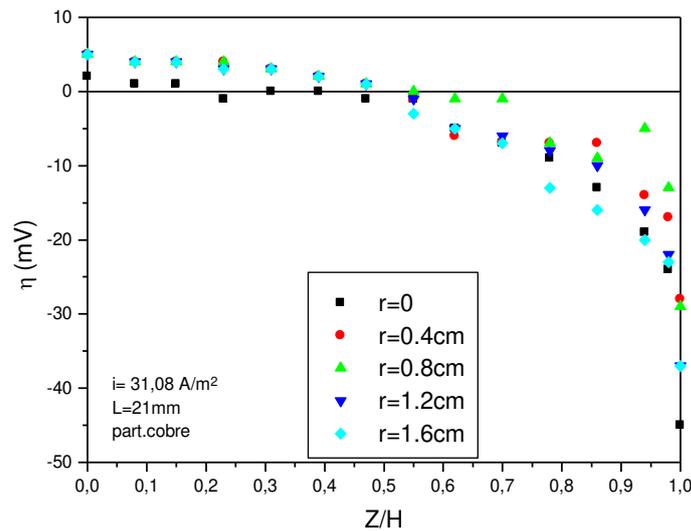


Figura 3. Curva do sobrepotencial $\eta(r,z)$ em função da altura adimensional Z/H da partícula tendo como parâmetro a variação radial.

A figura 4 apresenta resultados típicos do sobrepotencial no ELF, em função da posição axial adimensional, tendo a variável radial como parâmetro e altura inicial de 21 mm. A densidade de corrente aplicada foi de $44,04 \text{ A/m}^2$, correspondente a uma corrente total de 3,4 A. Observa-se o desaparecimento da região de dissolução, provavelmente, devido a uma melhor distribuição da densidade de corrente

aplicada ao longo do leito. A variação do sobrepotencial com a distância radial no topo do leito ($z/H=1$) já não é tão evidenciada. Estes resultados mostram a influência da distribuição da densidade de corrente no processo.

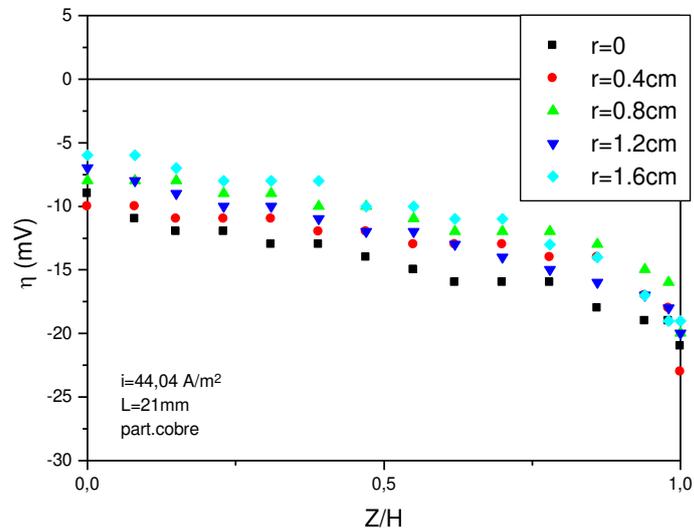


Figura 4. Curva do sobrepotencial $\eta(r,z)$ em função da altura adimensional Z/H da partícula tendo como parâmetro a variação radial.

4. CONCLUSÕES

Baseado nos resultados obtidos neste trabalho pode-se concluir que:

- Existe uma distribuição de sobrepotenciais no interior do reator eletroquímico de leito fluidizado que depende tanto da posição axial como da posição radial. Uma vez que existe uma correlação entre a densidade de corrente local e o valor local do sobrepotencial conclui-se, também, que existe uma distribuição de densidades locais de corrente no seio do reator e atinge valores máximos na região central do topo do leito;

-Haverá, no seio do reator, zonas em que se terá processo de dissolução e zonas em que se terá processo de deposição. Fica muito claro que a extensão destas regiões depende das condições operacionais do reator. É fácil constatar que, dependendo, por exemplo, do valor da corrente total aplicada, se terá reator totalmente ineficiente (apenas zona de dissolução) até reatores altamente eficientes (apenas zona de deposição).

5. REFERÊNCIAS

1. HUTIN,D. e COEURET,F. Experimental Study of Copper Deposition in a Fluidized Bed Electrode., J. of Applied Electrochem., 7, pp.463-471 (1977).

2. BAREAU, J.Y. e COEURET, F. The Anodic Dissolution of Copper in a Fluidized Bed Electrode., *J. of Applied Electrochem.*, 9, pp.737-743 (1979).
3. GERMAIN, S. e GOODRIDGE, F.. Copper Deposition in a Fluidized Bed Cell. *Electrochem., Acta*, 21, pp.545-560 (1976).
4. PONTE, M.J.J. de S; PONTE, H.A.; GUBULIN, J.C.. Distribuição de Sobrepotencial em Eletrodo de Leito Fluidizado. In: XXI ENCONTRO SOBRE ESCOAMENTO EM MEIOS POROSOS, 1. Ouro Preto, 1993. Anais. Minas Gerais UFMG, 1993. p.103-113.
5. COEURET, F; STORCK, A. e HUTIN, D..Le Concept de L'electrode Volumique Dispersée pour la Récupération Électrolytique de Cuivre. *Distribution Spatiale de L'activité Électrochimique. Entropie*, 104, pp.57-62 (1982)

ANÁLISE DO DESEMPENHO DE UM ELETRODO DE LEITO FLUIDIZADO, EM ESCALA PILOTO, PARA SEPARAÇÃO DE METAIS PESADOS

A.P. Silva¹ A. Argondizo¹ e J.C. Gubulin¹

¹Universidade Federal de São Carlos / Departamento de Engenharia Química
Rod. Washington Luiz, km 235, C.P. 676 – 13565-905 – São Carlos (SP)

RESUMO – Reatores com eletrodo de leito fluidizado têm sido utilizados nos processos de tratamento de materiais tóxicos e recuperação de metais pesados dos efluentes dos processos químicos industriais. Nestes sistemas, como consequência do processo de eletrodeposição ocorrendo no interior do reator eletroquímico, as partículas aumentam de tamanho com o tempo, ocasionando um aumento volumétrico do leito. Neste trabalho é apresentado um conjunto de equações e procedimentos para a obtenção do volume de uma batelada de eletrólito, calculado de modo a obter-se simultaneamente a concentração de cobre final desejada e a altura máxima de operação do leito fluidizado. Como exemplos, são resolvidos dois casos distintos ($I=100$ A e $I=400$ A) visando a obtenção do volume mínimo de eletrólito tratado em uma batelada, bem como do consumo energético médio relacionado a esta batelada. Os resultados foram então comparados e mostraram que, a menos que haja necessidade de rapidez, a operação a $I=100$ A é mais vantajosa.

INTRODUÇÃO

O principal estímulo para a realização deste trabalho consistiu na preocupação crescente com a preservação do meio ambiente. Neste contexto, as indústrias que geram efluentes contendo metais pesados configuram fonte constante de preocupação em função da elevada toxicidade destes metais, mesmo em níveis muito baixos. Em especial, quando a concentração do íon metálico é baixa, destacam-se como opção para o tratamento eletroquímico destes efluentes os eletrodos particulados, dada sua alta área específica e suas altas taxas de transferências de massa.

A viabilidade do uso dos eletrodos de leito fluidizado no tratamento de soluções contendo metais pesados foi comprovada em vários estudos, tanto em escala de laboratório (Coëuret,1980) como em escala piloto (Heiden, Haats e Boon, 1978).

Em um destes trabalhos, Silva (2000) realizou dois estudos distintos em eletrodo de leito fluidizado em escala piloto para a

remoção de metais pesados: o primeiro constituiu-se em estudo da cinética de deposição de cobre sobre as partículas do leito fluidizado e, no segundo, o objetivo foi o de estudar o aumento da altura do leito fluidizado como consequência do crescimento das partículas que o compõem, à medida que a deposição acontece.

O trabalho a ser apresentado vem, então, conjugar os resultados destes dois estudos de forma a permitir a previsão do volume de eletrólito a ser tratado em uma batelada de tal modo que, simultaneamente, sejam obtidas a concentração final de cobre desejada e a máxima altura de operação do reator, de modo que se torne possível uma única parada do sistema para troca simultânea das partículas e da solução eletrolítica.

Cinética de um Reator Tubular em Sistema de Recirculação Contínua

O comportamento cinético global de um reator eletroquímico pode ser ilustrado considerando-se um reator tubular em um sistema com recirculação contínua.

Pela própria definição de eficiência de corrente, temos que:

$$EC = 100 \cdot \frac{z_i \cdot F \cdot V}{I \cdot M_i} \cdot \left(- \frac{dC_{Cu}}{dt} \right) \quad (1)$$

Para o caso mais comum de operação, à corrente constante (I), temos, portanto, que a concentração do reagente varia, rearranjando-se a Equação 1, da seguinte forma:

$$C_{Cu0} - C_{Cu_t} = \frac{EC \cdot I \cdot t}{100 \cdot \left(\frac{F}{M_i} \right) \cdot z_i \cdot V} \quad (2)$$

onde EC é a eficiência de corrente global decorrido um tempo de operação t .

O comportamento do reator em uma operação à corrente constante depende do valor de I comparado ao valor da corrente limite (I_L), o qual delimita os regimes de controle da reação entre o controle por ativação e controle por transferência de massa.

(a) Controle por ativação

Neste caso, há reagente em excesso para ser usado na reação eletroquímica; isto ocorre nos estágios iniciais do processo¹, quando $t < t^*$ e $C_{Cu_t} > C_{Cu}^*$ e $I < I_L$. Sob tais condições, a taxa de decréscimo da concentração é constante e proporcional à $EC = EC_{in}$.

A Equação 2 se torna, então:

$$C_{Cu_t} = C_{Cu0} - \left(\frac{EC_{in} \cdot I}{100 \cdot z_i \cdot V \cdot \left(\frac{F}{M_i} \right)} \right) \cdot t \quad (3)$$

Uma vez que EC_{in} , I e C_{Cu0} são constantes, a concentração cai linearmente com o tempo.

(b) Controle por transferência de massa

O comportamento anteriormente descrito se mantém até o tempo de operação $t = t^*$, quando então a corrente limite I_L se iguala à

corrente I ; a partir deste ponto temos $t \geq t^*$; $C_{Cu_t} \leq C_{Cu}^*$ e $I \geq I_L$.

A eficiência de corrente a partir de então deixa de ser constante, uma vez que, à medida que a corrente limite cai, como consequência da queda da concentração de reagente, uma fração cada vez maior da corrente fornecida ao sistema é desviada para outras reações.

Como a reação passa a ser controlada por transferência de massa, o decaimento da concentração se torna exponencial e seu comportamento, considerando-se que o reator se comporta como um reator tubular ("PFR") e que o reservatório é perfeitamente agitado, é dado por:

$$C_{Cu_t} = C_{Cu}^* \cdot \exp \left\{ - \frac{Q}{V} \cdot \left[1 - \exp \left(- \frac{k_L \cdot A}{Q} \right) \right] \cdot (t - t^*) \right\} \quad (4)$$

Dessa forma, temos que, dada uma operação à corrente constante I , enquanto $I \leq I_L$ (controle por ativação), a eficiência de corrente é constante e igual à EC_{in} e a concentração do reagente decai linearmente com o tempo, conforme a Equação 3. Quando I_L se iguala à I ($t = t^*$), temos que o controle da reação passa a ser determinado pela transferência de massa e a concentração decresce exponencialmente com o tempo de acordo com a Equação 4.

Tem-se, então, que, a partir da modelagem apresentada, é possível a previsão da variação da concentração do reagente, bem como da eficiência de corrente (pela substituição da Equação 3 ou 4 na Equação 1) à medida que o processo de deposição ocorre.

Obtenção das equações de previsão para k_L , EC_{in} , C_{Cu}^* e ΔU

Com a obtenção de curvas de C_{Cu} em função do tempo sob diferentes condições experimentais, Silva (2000) ajustou a esses dados equações da forma:

$$C_{Cu} = \begin{cases} C_{Cu0} - a \cdot t; & t \leq t^* \\ C_{Cu}^* \cdot \exp[-d \cdot (t - t^*)]; & t > t^* \end{cases} \quad (5)$$

e, conseqüentemente:

¹ O símbolo $*$ denota a condição de transição entre os controles por ativação e transferência de massa.

$$EC = \begin{cases} EC_{in} & C_{Cu} \geq C_{Cu}^* \\ \frac{100 \cdot z_i \cdot F \cdot V}{M_i \cdot I} \cdot d \cdot C_{Cu} & C_{Cu} < C_{Cu}^* \end{cases} \quad (6)$$

Por similaridade entre as Equações 5 e 3 e 5 e 4, temos:

$$a = \frac{EC_{in} \cdot I \cdot M_i}{100 \cdot z_i \cdot V \cdot F} \quad (7)$$

$$d = \frac{Q}{V} \left[1 - \exp\left(-\frac{k_L \cdot A}{Q}\right) \right] \quad (8)$$

$$t^* = \frac{C_{Cu0} - C_{Cu}^*}{a} \quad (9)$$

Com as equações acima, Silva (2000) determinou k_L , EC_{in} e C_{Cu}^* para cada condição experimental utilizada e, utilizando-se de um planejamento fatorial dos experimentos, obteve equações empíricas para a previsão de

k_L , EC_{in} e C_{Cu}^* (Equações 10, 12 e 14) em função das variáveis estudadas: altura do leito de partículas em repouso (L_0), expansão do leito em fluidização (L_{exp}/L_0) e corrente aplicada ao reator (I). Para o caso particular de $L_0 = 100$ cm e $L_{exp}/L_0 = 1,50$ sugere o uso de um segundo conjunto de Equações (11, 13 e 15).

Em função das mesmas variáveis, mas com a inclusão do efeito da concentração de cobre, foi ajustada, também, equação empírica para a queda de potencial no reator (Equação 16). No Quadro 1 podem ser encontradas as equações citadas, bem como a faixa de validade das mesmas.

Equação de previsão da taxa de crescimento do leito (dL_{flu}/dt)

A equação empírica para a previsão do crescimento do leito foi obtida por Silva (2000) mediante resultados experimentais de altura de leito em repouso (L_0) em função do tempo de operação para várias condições de porosidade do leito fluidizado (ϵ_{flu}), corrente (I) e concentração de cobre no eletrólito (C_{Cu}).

Quadro 1: Equações empíricas para k_L , EC_{in} , C_{Cu}^* e ΔU .

$I > 300$ A	$I \leq 300$ A $L_0 = 100$ cm; $\frac{L_{exp}}{L_0} = 1,5$
$k_L = 1,46 \cdot 10^{-1} - 2,11 \cdot 10^{-4} \cdot L_0 - 1,86 \cdot 10^{-5} \cdot I - 2,03 \cdot 10^{-1} \cdot \frac{L_{exp}}{L_0} + 6,63 \cdot 10^{-7} \cdot L_0^2 + 2,44 \cdot 10^{-8} \cdot I^2 + 7,50 \cdot 10^{-2} \cdot \left(\frac{L_{exp}}{L_0}\right)^2 + 8,41 \cdot 10^{-5} \cdot L_0 \cdot \left(\frac{L_{exp}}{L_0}\right) \quad (10)$	$k_L = 2,57 \cdot 10^{-3} + 4,09 \cdot 10^{-6} \cdot I \quad (11)$
$EC_{in} = 1356,99 - 1,45 \cdot L_0 - 1,99 \cdot 10^{-1} \cdot I - 1854,58 \cdot \frac{L_{exp}}{L_0} + 5,24 \cdot 10^{-3} \cdot L_0^2 + 1,73 \cdot 10^{-4} \cdot I^2 + 677,00 \cdot \left(\frac{L_{exp}}{L_0}\right)^2 + 9,30 \cdot 10^{-1} \cdot L_0 \cdot \frac{L_{exp}}{L_0} \quad (12)$	$EC = 89,42 \quad (13)$
$C_{Cu}^* = -26649,99 - 12,53 \cdot L_0 + 6,75 \cdot I + 40266,41 \cdot \frac{L_{exp}}{L_0} - 6,79 \cdot 10^{-2} \cdot L_0^2 - 7,23 \cdot 10^{-3} \cdot I^2 - 15456,00 \cdot \left(\frac{L_{exp}}{L_0}\right)^2 + 14,38 \cdot L_0 \cdot \frac{L_{exp}}{L_0} \quad (14)$	$C_{Cu}^* = 34,06 + 1,93 \cdot I \quad (15)$
$\Delta U = -57,41 - 2,57 \cdot 10^{-3} \cdot L_0 + 4,99 \cdot 10^{-3} \cdot I - 7,13 \cdot 10^{-4} \cdot C_{Cu} + 89,92 \cdot \frac{L_{exp}}{L_0} - 9,77 \cdot 10^{-6} \cdot I^2 + 4,60 \cdot 10^{-7} \cdot C_{Cu}^2 - 34,00 \cdot \left(\frac{L_{exp}}{L_0}\right)^2 - 1,49 \cdot 10^{-5} \cdot L_0 \cdot I + 4,70 \cdot 10^{-3} \cdot I \cdot \frac{L_{exp}}{L_0} \quad (16)$	

Uma vez que a relação entre a altura de leito em repouso e fluidizado é dada por:

$$L_{flu} = \frac{L_{exp}}{L_0} \cdot L_0 \quad (17)$$

foi possível a obtenção de dados da variação da altura de leito fluidizado em função do tempo para as diferentes condições estudadas, possibilitando o ajuste da seguinte equação:

$$\frac{dL_{flu}}{dt} = 0,420 \cdot I^{1,176} \cdot C_{Cu}^{-1,083} \cdot \varepsilon_{flu}^{1,087} \quad (18)$$

onde: $1000 \text{ mg.l}^{-1} \leq C_{Cu} \leq 1500 \text{ mg.l}^{-1}$;
 $0,64 \leq \varepsilon_{flu} \leq 0,82$;
 $100 \text{ A} \leq I \leq 400 \text{ A}$ e
 $dL_{flu}/dt [=] \text{ cm.min}^{-1}$.

MÉTODOS

Determinação da Altura de Leito em Repouso como Função da Concentração de Cobre em Solução ($L_0 = L_0(C_{Cu})$)

Para obtenção de uma relação entre o altura de leito e a concentração de cobre em solução é necessária a combinação entre as equações empíricas obtidas para a cinética de deposição do cobre e de crescimento do leito, as quais foram apresentadas nos itens anteriores. Em função da pequena variação de concentração de cobre utilizada no estudo do crescimento do leito optou-se por não considerar o efeito da variação da concentração de cobre sobre esse crescimento. Dessa forma, a taxa de crescimento seria constante durante o processo (determinada pelo valor da concentração de cobre inicial C_{Cu0}) o que é adequado para a obtenção de um tempo mínimo (ou volume mínimo) de operação sem necessidade de se substituir as partículas do leito.

Segundo esta hipótese, temos, pela Equação 18:

$$\frac{dL_{flu}}{dt} = 0,007 \cdot I^{1,176} \cdot C_{Cu0}^{-1,083} \cdot \varepsilon_{flu}^{1,087} \quad (19)$$

para (dL_{flu}/dt) em cm.s^{-1} .

Substituindo, ainda, a Equação 17 na 19:

$$\frac{dL_0}{dt} = 0,007 \cdot \frac{1}{\left(\frac{L_{exp}}{L_0}\right)} \cdot I^{1,176} \cdot C_{Cu0}^{-1,083} \cdot \varepsilon_{flu}^{1,087} \quad (20)$$

Temos que ε_{flu} se relaciona com L_{exp}/L_0 por:

$$\varepsilon_{flu} = 1 - \frac{1 - \varepsilon_{fixo}}{\left(\frac{L_{exp}}{L_0}\right)} \quad (21)$$

Substituindo a expressão acima na Equação 20, obtém-se uma expressão em que todos os termos do lado direito são constantes. Podemos, então, escrevê-la definindo a constante Z:

$$\frac{dL_0}{dt} = 0,007 \cdot \frac{1}{\left(\frac{L_{exp}}{L_0}\right)} \cdot I^{1,176} \cdot C_{Cu0}^{-1,083} \cdot \left[1 - \frac{(1 - \varepsilon_{fixo})}{\left(\frac{L_{exp}}{L_0}\right)}\right]^{1,087} = Z \quad (22)$$

ou

$$dL_0 = Z dt \quad (23)$$

A variação de L_0 em função do tempo pode ser transformada em sua variação com a concentração de cobre utilizando-se a Equação 5. Segundo esta Equação, temos que a variação da concentração de cobre com o tempo é definida diferentemente de acordo com a predominância do controle por ativação ou por transferência de massa na reação de deposição.

a) Para $C_{Cu} \geq C_{Cu}^*$ ($t \leq t^*$):

$$C_{Cu} = C_{Cu0} - a \cdot t$$

e

$$dt = -\frac{1}{a} \cdot dC_{Cu} \quad (24)$$

Substituindo na Equação 23, obtemos:

$$dL_0 = Z \left(-\frac{1}{a} \right) \cdot dC_{Cu} \quad (25)$$

Integrando:

$$L_0 = L_{0_{in}} + Z \left(-\frac{1}{a} \right) \cdot (C_{Cu} - C_{Cu_0}) \quad (26)$$

Para obtenção de L_0^* , ou seja, da altura do leito em repouso quando a reação de deposição passa a ser controlada por transferência de massa, deve-se substituir $C_{Cu} = C_{Cu}^*$ na Equação 26:

$$L_0^* = L_{0_{in}} - \frac{Z}{a} \cdot (C_{Cu}^* - C_{Cu_0}) \quad (27)$$

b) Para $C_{Cu} < C_{Cu}^*$ ($t > t^*$):

$$C_{Cu} = C_{Cu}^* \cdot \exp[-d \cdot (t - t^*)] \quad (28)$$

e

$$dt = -\frac{1}{d} \cdot \frac{dC_{Cu}}{C_{Cu}} \quad (29)$$

Substituindo na Equação 23, obtemos:

$$dL_0 = -\frac{Z}{d} \cdot \frac{dC_{Cu}}{C_{Cu}} \quad (30)$$

Integrando para valores de concentração de cobre entre C_{Cu}^* e C_{Cu} qualquer maior que C_{Cu}^* :

$$L_0 - L_0^* = -\frac{Z}{d} \cdot \ln \left(\frac{C_{Cu}}{C_{Cu}^*} \right) \quad (31)$$

Substituindo a Equação 27 na 31:

$$L_0 = L_{0_{in}} - Z \left[\frac{1}{a} \cdot (C_{Cu}^* - C_{Cu_0}) + \frac{1}{d} \cdot \ln \left(\frac{C_{Cu}}{C_{Cu}^*} \right) \right] \quad (32)$$

O tempo mínimo de operação pode ser obtido pela integração da Equação 23:

$$t_{\min} = \frac{L_{0_{\max}} - L_{0_{in}}}{Z} \quad (33)$$

O equacionamento acima desenvolvido, em especial as Equações 26, 32 e 33, permite a obtenção do volume de eletrólito tratado em uma batelada, bem como o tempo de operação necessário.

Determinação do volume mínimo de eletrólito tratado em uma batelada

No Quadro 2 (Etapas 1 a 10) pode ser encontrado o procedimento a ser utilizado para a obtenção do volume de eletrólito tratado em uma batelada, dadas as condições operacionais.

Determinação do consumo energético médio por batelada de eletrólito tratado

Uma vez definido o volume tratado por batelada sob determinadas condições experimentais, decidiu-se pelo cálculo do consumo energético associado ao tratamento desta batelada, visando uma comparação mais determinante de qual operação é mais vantajosa, uma vez que o consumo energético é definido como a quantidade de energia gasta associada à deposição de determinada massa de metal.

O consumo energético relaciona-se à EC pela seguinte expressão:

$$CE = 84,361 \cdot \left(\frac{\Delta U}{EC} \right) \quad (34)$$

Visando a obtenção do consumo energético médio para cada batelada a seguinte expressão foi utilizada:

$$\overline{CE} = \frac{1}{(L_{0_{\max}} - L_{0_{in}})} \cdot \int_{L_{0_{in}}}^{L_{0_{\max}}} CE(L_0) \cdot dL_0 \quad (35)$$

Quadro 2: Procedimento para obtenção do volume de eletrólito tratado em uma batelada, bem como o consumo energético deste tratamento.

Etapa	Procedimento	Etapa	Procedimento
01	Definir as seguintes condições de operação: I , C_{Cu_0} , $C_{Cu_{final}}$, $L_{0_{in}}$, $L_{0_{máx}}$, L_{exp}/L_0 , A , ε_{fixo} e Q (ou $Q(L_0)$);	09	Substituir as expressões para C_{Cu}^* , a e d (etapas 02, 05 e 06) na Equação 32 e isolar C_{Cu} , obtendo assim $C_{Cu} = C_{Cu}(L_0, V)$ válida para $C_{Cu} < C_{Cu}^*$;
02	Estimar $C_{Cu}^* = C_{Cu}^*(L_0)$ pela Equação 14 se $I > 300$ A ou C_{Cu}^* pela Equação 15 se $I \leq 300$ A;	10	Utilizar $L_0 = L_{0_{máx}}$ e $C_{Cu} = C_{Cu_{final}}$ nas expressões obtidas nas etapas 08 e 09 e resolver para obtenção de V ;
03	obter $EC_{in} = EC_{in}(L_0)$ pela Equação 12 se $I > 300$ A ou pela 13 se $I \leq 300$ A;	11	uma vez obtido o volume mínimo da batelada (V), substitui-se este valor nas expressões obtidas nas etapas 08 e 09, para obtenção de $C_{Cu} = C_{Cu}(L_0)$, e na etapa 06 para obtenção de $d = d(L_0)$;
04	Obter $k_L = k_L(L_0)$ pela Equação 10 se $I > 300$ A ou k_L pela Equação 11 se $I \leq 300$ A;	12	Pela substituição das expressões resultantes das etapas 02, 03 e 11 na Equação 6, obter $EC = EC(L_0)$;
05	Substituir a expressão obtida na etapa 03 na Equação 7 para obter $a = a(L_0, V)$ - ou $a(V)$ se $I \leq 300$ A;	13	Utilizando a Equação 16, obter $\Delta U = \Delta U(L_0)$;
06	Substituir a expressão obtida na etapa 04 na Equação 8 para obter $d = d(L_0, V)$ - ou $d(V)$ se $I \leq 300$ A;	14	Na Equação 34 substituir o resultado das etapas 12 e 13 e obter a expressão para $CE = CE(L_0)$;
07	calcular a constante Z com a Equação 22;	15	Finalmente, na Equação 35, obtém-se o consumo energético médio para o tratamento de uma batelada de eletrólito (\overline{CE})
08	substituir a expressão para o parâmetro a (etapa 05) na Equação 26 e isolar C_{Cu} , obtendo assim $C_{Cu} = C_{Cu}(L_0, V)$ válida para $C_{Cu} \geq C_{Cu}^*$;		

O procedimento para obtenção de $CE(L_0)$ e, conseqüentemente do consumo energético médio por batelada envolve as Etapas 11 a 15 mostradas no Quadro 2.

RESULTADOS

Serão aqui resolvidos dois casos como exemplo de aplicação da metodologia apresentada. Serão utilizados dois valores diferentes de corrente aplicada, 100 e 400 A, e as demais condições fixadas em $L_{0_{in}} = 50$ cm; $L_{exp}/L_0 = 1,50$; $\varepsilon_{fixo} = 0,47$ e $C_{Cu_0} = 2000$ mg/l para obtenção do volume de eletrólito possível

de ter sua concentração de cobre diminuída em 95% ($C_{Cu_{final}}$ de 100 mg/l) antes que a altura de leito em repouso máxima ($L_{0_{máx}}$) de 100 cm seja alcançada.

Caso 01 – Volume mínimo de eletrólito tratado para $I = 100$ A.

Dadas as condições experimentais discriminadas anteriormente e em função do baixo valor de corrente, os valores de $k_L = 2,98 \cdot 10^{-3}$ cm/s, $C_{Cu}^* = 227,06$ mg/l e $EC_{in} = 89,42$ % foram obtidos diretamente pelas Equações 11, 13 e 15. Foi, ainda, ajustada

equação de previsão para a vazão de eletrólito como função da altura de leito para a expansão de 50% e obteve-se:

$$Q = 117,92 \cdot L_0^{0,166}$$

Com a substituição desses valores nas Equações 7 e 8, obtém-se:

$$a = \frac{29,446}{V}$$

e

$$d = 0,1179 \cdot \frac{L_0^{0,166}}{V} \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{0,764}{L_0^{0,166}}\right) \right]$$

Substituindo-se estas expressões para **a** e **d** nas Equações 26 e 32 e isolando-se a variável C_{Cu} , resulta em:

$$C_{Cu} = 169365,7 \cdot \frac{(50 - L_0)}{V} + 2000; \quad C_{Cu} \geq 227,1$$

$$C_{Cu} = 227,1 \cdot \exp\left\{ \frac{678,2 \cdot \frac{L_0^{0,166}}{V} \cdot (50 - L_0 + 0,01 \cdot V)}{\left[1 - \exp\left(-\frac{0,76}{L_0^{0,166}}\right) \right]} \right\} \quad C_{Cu} < 227,1$$

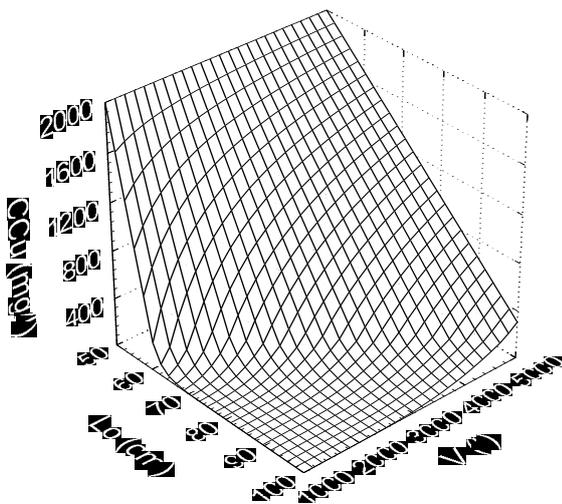


Figura 1: Concentração de cobre em solução como função da altura de leito em repouso

atingida e do volume de eletrólito utilizado, para corrente de 100 A.

A visualização da relação entre C_{Cu} , V e L_0 segundo a equação acima pode ser vista na Figura 1. Resolvendo-se esta equação para obtenção do volume de eletrólito (V) quando $L_{0\text{máx}}$ é 100 cm e a $C_{Cu\text{final}}$ é 100 mg/l, obtém-se que o volume mínimo de eletrólito tratado é de 4049 litros em um tempo estimado pela Equação 33 de 79,89 horas. Para este volume de eletrólito, o consumo energético médio obtido seguindo-se o procedimento descrito no Quadro 2 é de 1,96 kW.h/kg.

Caso 02 – Volume mínimo de eletrólito tratado para $I = 400$ A.

Foram utilizados os mesmos valores do caso anterior para $L_{0\text{in}}$; L_{exp}/L_0 ; $\varepsilon_{\text{fixo}}$ e C_{Cu_0} , bem como a mesma equação empírica de previsão de vazão; contudo, em função do valor mais elevado de corrente, as funções de k_L , EC_{in} e C_{Cu}^* em função de L_0 foram obtidas pelas Equações 10, 12 e 14, respectivamente.

Pela substituição das funções obtidas nas Equações 7 e 8 foram obtidos, então, os coeficientes **a** e **d**:

$$a = \frac{60,857 - 0,0772 \cdot L_0 + 0,0069 \cdot L_0^2}{V}$$

$$d = 0,1179 \cdot \frac{L_0^{0,166}}{V} \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{1,722}{L_0^{0,166}} + 0,0218 \cdot L_0^{0,834} - 1,70 \cdot 10^{-4} \cdot L_0^{1,834}\right) \right]$$

Estes coeficientes foram substituídos nas Equações 26 e 32 e o mesmo procedimento do caso anterior foi realizado, embora a função obtida para a concentração de cobre não seja aqui apresentada pela dificuldade inerente ao seu tamanho.

Na Figura 2 pode ser observada a relação entre a concentração de cobre, a altura de leito em repouso e o volume de eletrólito para este caso. Resolvendo para altura máxima de leito de 100 cm e concentração final de cobre de 100 mg/l, obtém-se o volume de aproximadamente 1992 litros em um tempo mínimo de 15,7 horas. Para estas condições

experimentais e esse volume de eletrólito o consumo energético médio é de 9,82 kW.h/kg.

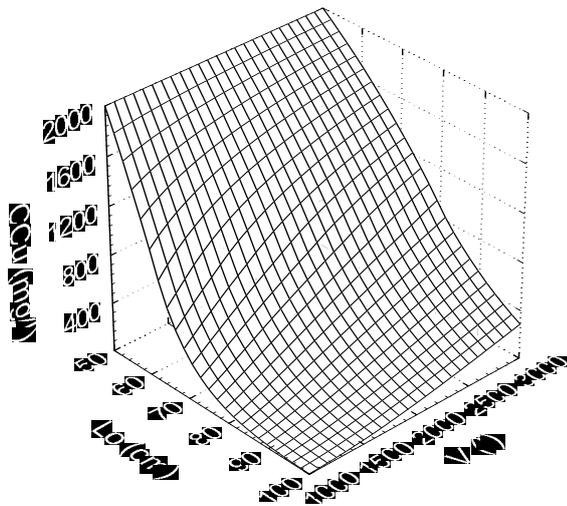


Figura 2: Concentração de cobre em solução como função da altura de leito em repouso atingida e o volume de eletrólito utilizado, para corrente de 400 A.

CONCLUSÕES

Comparando-se os resultados obtidos, nota-se maior rapidez de tratamento quando se utiliza a corrente de 400 A (consequência da maior taxa de deposição) mesmo levando-se em consideração que seriam necessárias 2,03 bateladas para tratar o mesmo volume de eletrólito que na operação a 100 A.

Contudo, com a operação efetuada à corrente de 100 A, o volume de eletrólito passível de tratamento em uma batelada é muito maior; este fato é consequência da menor taxa de crescimento do leito obtida para este valor de corrente. Além disso, quando são comparados os valores obtidos para o consumo energético médio fica evidente que a operação com o menor valor de corrente (100 A) é mais vantajosa. Portanto, o único caso em que a operação com corrente de 400 A pode ser adequada é se houver necessidade imperiosa de rapidez no processo.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP pelo apoio na realização deste trabalho.

NOMENCLATURA

- A - área total do eletrodo
- a - parâmetro na Equação 5
- C_{cu} - concentração de íons cobre na solução eletrolítica
- CE - consumo energético no instante t
- d - parâmetro na Equação 5
- EC - eficiência de corrente no instante t
- F - constante de Faraday ($96487 \text{ A.s.mol}^{-1}$)
- I - corrente aplicada ao sistema
- I_L - corrente limite
- k_L - coeficiente de transf. de massa médio
- L_0 - altura do leito de partículas em repouso
- L_{exp}/L_0 - expansão do leito de partículas quando fluidizado
- L_{flu} - altura do leito de partículas quando fluidizado
- M_i - massa iônica da espécie *i*
- Q - vazão volumétrica do eletrólito
- t - tempo
- ΔU - queda de potencial no reator no instante t
- V - volume de eletrólito
- z_i - valência do íon *i*

Símbolos Gregos

ε_{fixo} , ε_{flu} - porosidade de leito fixo e fluidizado

Subscritos e Sobrescritos

0 - indica o início do processo, ou seja, $t = 0$

t - indica um tempo qualquer no decorrer do processo

in, final - relaciona-se aos instantes iniciais e finais do processo, respectivamente

* - indica o instante em que o controle da reação passa de ativação para transf. de massa

REFERÊNCIAS

- COEURET, F. (1980), "The Fluidized Bed Electrode for the Continuous Recovery of Metals", *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 10, p. 687-696.
- HEIDEN, C.V.; RAATS, C.M.S. & BOON, H.F. (1978), "Fluidised Bed Electrolysis for Removal or Recovery of Metals from Dilute Solutions", *Chemistry and Industry*, v. 1, p. 465-468.
- SILVA, A. P. (2000), Eletroseparação de íons cobre, em eletrodo de leito fluidizado,

em escala piloto. Tese de Doutorado,
Universidade Federal de São Carlos, São
Carlos - SP, 153p.

COMPORTAMENTO DE UM ELETRODO DE LEITO FIXO: MODELO MATEMÁTICO PARA O ESTUDO DO CAMPO DE POROSIDADES

E.O. Ehirim¹ e J. C. Gubulin²

¹ Aluno do curso de doutorado em Engenharia Química da UFSCar

² Professor do Departamento de Engenharia Química da UFSCar

Rod. Washington Luiz, km 235 - Cx. Postal 676 - 13565-905 - São Carlos (SP) - Brasil
gubulin@power.ufscar.br

RESUMO – Efluentes industriais contendo metais pesados, mesmo que em baixas concentrações, são altamente tóxicos. O tratamento de tais efluentes vem sendo intensificado por problemas de ordem econômica e, principalmente, ecológica. As técnicas eletroquímicas apresentam-se promissoras em virtude da possibilidade de se constituir de uma só etapa e de ser uma “tecnologia limpa” onde o metal é recuperado em sua forma pura e inerte. Face à constatação de que, com o tempo de operação, o eletrodo de leito fixo apresenta uma variação local da porosidade em virtude da variação local do sobrepotencial e, principalmente, das condições locais de transporte de massa, é apresentado um modelo matemático para a descrição do comportamento cinético do reator e do campo de porosidade, quando o reator é utilizado para a remoção de íons cobre de efluentes industriais. O reator, de base retangular, consiste de um leito fixo de partículas eletronicamente condutoras, atravessado por um fluxo de solução eletrolítica contendo íons cobre. O fluxo de corrente no reator de leito fixo é perpendicular ao fluxo do eletrólito. Os principais resultados são a influência da espessura do leito, da densidade de corrente e da concentração de íons cobre na distribuição interna dos potenciais do metal e da solução bem como na descrição da evolução do campo de porosidades em função do tempo de operação.

INTRODUÇÃO

Recentemente, muito esforço vem sendo produzido, no sentido de oferecer mecanismos alternativos e eficientes para a prevenção e remediação de problemas de poluição ambiental, principalmente nos processos de limpeza das substâncias tóxicas e da recuperação de metais pesados, encontrados nos reservatórios ou efluentes industriais. As técnicas eletroquímicas apresentam-se promissoras em virtude da possibilidade de se constituir de uma só etapa e de ser uma “tecnologia limpa” onde o metal é recuperado em sua forma pura e inerte. Dentre as principais características atrativas destacam-se: Versatilidade, eficiência energética, facilidade de automação, compatibilidade ambiental e

Baixo custo de construção e operação (IBANEZ et ali, 1994). O processo eletroquímico de limpeza e recuperação de metais pesados de efluentes industriais utilizam-se de reatores chamados reatores eletroquímicos. Estes reatores são classificados como bidimensionais quando se constituem de duas placas planas paralelas e, tridimensionais, quando se constituem de partículas metálicas condutivas mergulhadas numa solução contendo eletrólitos. Quanto à configuração, são classificados como paralelos, quando os fluxos de corrente e da solução eletrolítica se encontram na mesma direção e, perpendiculares, quando os fluxos se cruzam ortogonalmente.

Os estudos mais comuns são os de distribuição de potencial no interior do leito

visando conhecer quais são as regiões ativas para eletrodeposição e quais sofrem dissolução. Goodridge e Vance (1977 e 1979), comparam as distribuições de potencial obtidas para leito fluidizado em escala de laboratório e em escala piloto e afirmam que esta distribuição não se altera se for mantida a distância na direção do fluxo de corrente.

Tentativas de modelar a distribuição de potencial no interior do leito fluidizado foram realizadas, mas poucos dos modelos obtidos fornecem concordância razoável com os resultados experimentais (Goodridge, Holden e Plimley, 1971).

Como consequência do processo de eletrodeposição, ocorrendo dentro do reator, a transferência de massa da solução eletrolítica para as partículas pode produzir uma série de fenômenos interessantes. Quando se trata de leitos móveis, como por exemplo o leito fluidizado, operando à porosidade praticamente constante, as partículas crescem em tamanho, após algum tempo de operação, assim ocasionando um aumento do volume efetivo do leito. Quando se trata de leitos fixos a massa acumulada na superfície das partículas, após algum tempo de operação, ocasiona uma mudança local no valor da porosidade.

Em trabalho anterior (Ehirim e Gubulin, 1999) estudou-se o comportamento dos leitos móveis. No presente trabalho, como uma complementação do trabalho anterior, estará sendo analisado o comportamento do leito fixo.

Este trabalho, portanto, tem por objetivo, apresentar um modelo matemático capaz de prever o comportamento de um reator eletroquímico, de leito fixo, no qual, a variação da porosidade local, conduz o leito, após algum tempo de operação, à sua completa inoperância como reator tridimensional.

MODELO MATEMÁTICO

Equações de transporte

O sistema modelado, esquematizado na Figura 1, é um reator eletroquímico de leito fixo com geometria retangular (espessura X , largura Y e altura Z), com configuração perpendicular. O leito é constituído de

partículas de cobre, altamente condutivas, cuja área superficial específica é a_m . O leito tem uma porosidade local ϵ . Uma vez que o sentido da corrente elétrica é aquele do movimento das cargas positivas, a alimentação da corrente I é feita na superfície $x=X$ e a recepção na superfície $x=0$.

A vazão volumétrica Q , da solução eletrolítica entrando no reator, é uniforme ao longo da área transversal $A_b=XY$. O reator é operado, portanto, sob a condição de corrente e de vazão constantes.

As condutividades elétricas das fases sólida (metálica) e líquida (solução eletrolítica) são denominadas respectivamente de σ_m e σ_s .

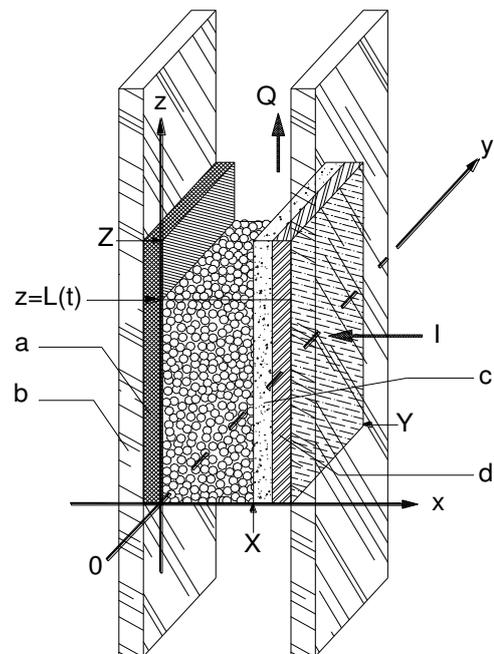


Figura 1: Representação esquemática do eletrodo para aplicação do modelo matemático.

O reator é construído em material acrílico para possibilitar a visualização do leito. Completando a descrição do sistema, mostrado na figura 1, tem-se:

a- placa metálica de cobre, b- parede do reator (em acrílico), c- diafragma microporoso (em material isolante elétrico), d- placa metálica para alimentação de corrente elétrica.

A formulação do modelo é baseada nas equações de transporte propostas por Gubulin (1995, 1997), para a descrição do comportamento de eletrodos tridimensionais.

Estas equações, após algumas considerações (Ehirim e Gubulin, 1997), dentre as quais a hipótese de que apenas o componente $k=1$ reage, podem ser aplicadas a um sistema bifásico sólido/fluido resultando:

$$\frac{\partial}{\partial t} [(1-\varepsilon)C_{k,m}] + \text{div}[(1-\varepsilon)C_{k,m}\vec{v}_m] = -\varepsilon R_{k,s} \quad (1)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} [\varepsilon C_{k,s}] + \text{div}[\varepsilon C_{k,s}\vec{v}_s] = \varepsilon R_{k,s} \quad (2)$$

$$\text{div}[\varepsilon C_{k,s}\vec{v}_s] = 0 \quad k = 2,3,\dots \quad (3)$$

$$\text{div}[(1-\varepsilon)\vec{i}_m] = -\varepsilon F \frac{z_k}{M_k} R_{k,s} \quad (4)$$

$$\text{div}[\varepsilon\vec{i}_s] = \varepsilon F \frac{z_k}{M_k} R_{k,s} \quad (5)$$

$$\vec{i}_s = -\sigma_s \text{grad}\phi_s \quad (6)$$

$$\vec{i}_m = -\sigma_m \text{grad}\phi_m \quad (7)$$

A taxa de reação da espécie química k , pode ser representada por:

$$R_{k,s} = a_m \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{i_{k,s}^*}{F \frac{z_k}{M_k}} \quad (8)$$

$$i_{k,s}^* = i_{k,s}^*(\phi_s, \phi_m, C_{1,s}, C_{1,s}^*, \dots)$$

Nas equações (1) a (8) $R_{k,s}$ e $i_{k,s}^*$ são, respectivamente, a taxa de reação da espécie química k , por unidade de volume da fase líquida e a taxa de reação da espécie química k , em termos de carga por unidade de área da fase líquida; z_k é o número de carga transferida, M_k é a massa molecular da espécie química, e F é a constante de Faraday.

Aplicando-se estas equações a um sistema de geometria retangular e configuração perpendicular (Figura 1), e supondo-se que:

1. O potencial e a densidade de corrente dependem somente da variável x ;
2. A velocidade superficial da solução eletrolítica é suficientemente alta para assegurar que a mudança da concentração ao longo da altura do leito seja insignificante;
3. A operação é isotérmica.

Com estas simplificações propostas as equações, de 4 a 7, se reduzem a:

potencial na fase sólida:

$$\frac{d^2\phi_m}{dx^2} = \frac{1}{\sigma_m} \frac{\varepsilon}{(1-\varepsilon)} F \frac{z_k}{M_k} R_{k,s} \quad (9)$$

potencial na fase líquida:

$$\frac{d^2\phi_s}{dx^2} = -\frac{1}{\sigma_s} F \frac{z_k}{M_k} R_{k,s} \quad (10)$$

Condições de Contorno

As condições de contornos no sistema eletroquímico em termos de transferência de carga são:

a) No alimentador, praticamente, toda a corrente é carregada pela fase líquida e no receptor, toda a corrente é carregada pela fase metálica, então:

$$x = 0, \quad \frac{d\phi_s}{dx} = 0 \quad (11)$$

$$x=X, \quad \frac{d\phi_m}{dx} = 0 \quad (12)$$

b) Se o sistema opera sob corrente constante, então:

$$x = 0, \quad \frac{d\phi_m}{dx} = -\frac{i_m}{\sigma_m} = -\frac{I}{(1-\varepsilon)\sigma_m A} \quad (13)$$

$$x = X, \quad \frac{d\phi_s}{dx} = -\frac{i_s}{\sigma_s} = -\frac{I}{\varepsilon\sigma_s A} \quad (14)$$

onde I é a corrente total aplicada e $A=Y.Z$ é a área lateral do leito.

Cinética

O modelo cinético adotado aqui, para a reação eletroquímica, é o de Butler-Volmer dado por:

$$i_{k,s}^* = i_o \left\{ \exp\left[\frac{\alpha nF}{RT} \eta\right] - \exp\left[-\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta\right] \right\} \quad (15)$$

Nesta equação $i_o = i_o(C_{k,s})$ é a densidade de corrente de troca, α é o coeficiente de transferência de carga e η é o sobrepotencial no sistema definido pela relação:

$$\eta = \phi_m - \phi_s - \left[E_0 + \frac{RT}{nF} \ln(C_{k,s}^*) \right] \quad (16)$$

Substituindo-se a Equação 15 na Equação 8 resulta:

$$R_{k,s} = a_m \frac{(1-\varepsilon) M_k}{\varepsilon F z_k} \cdot i_o \left\{ \exp\left[\frac{\alpha nF}{RT} \eta\right] - \exp\left[-\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta\right] \right\} \quad (17)$$

Desde que o leito está sujeito a uma mudança local de porosidade com o tempo, a área específica superficial a_m passa a depender do tempo. Assim se ε_0 e a_{m0} são, respectivamente, a porosidade inicial e a área específica superficial inicial do leito, então, no instante t se terá:

$$a_m = a_{m0} \left(\frac{1-\varepsilon_0}{1-\varepsilon} \right) \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \right)^{2/3} \quad (18)$$

Na dedução desta equação (Ehirim, 2000) supôs-se que não há mudanças importantes na geometria do poro durante a sua constrição.

Por outro lado, para partículas que são cilindros equiláteros de raio r_0 , como as utilizadas neste trabalho, resulta:

$$a_{m0} = \frac{3}{r_0} \quad (19)$$

Sobrepotencial no reator

A equação para a distribuição de sobrepotencial no sistema é obtida subtraindo-se a Equação 10 da Equação 9 e substituindo-se nesta as Equações 16 a 19 resultando, assim, a equação:

$$\frac{d^2 \eta}{dx^2} = \left[\frac{1}{\sigma_m} + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon\sigma_s} \right] \left(\frac{3}{r_0} \right) \left(\frac{1-\varepsilon_0}{1-\varepsilon} \right) \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \right)^{2/3} \cdot i_o \left\{ \exp\left[\frac{\alpha nF}{RT} \eta\right] - \exp\left[-\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta\right] \right\} \quad (20)$$

As respectivas condições de contorno são:

$$\left(\frac{d\eta}{dx} \right)_{x=0} = -\frac{I}{(1-\varepsilon)\sigma_m A} \quad (21)$$

e

$$\left(\frac{d\eta}{dx}\right)_{x=X} = \frac{I}{\varepsilon\sigma_s A} \quad (22)$$

Modelo do Estreitamento dos Poros

A relação que descreve a variação local da porosidade com o tempo é dada pela Equação 1, que com base nas considerações assumidas conduz a:

$$\rho_m \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = \varepsilon R_{k,s} \quad ; \rho_m = C_{k,m} \quad (23)$$

Substituindo-se as Equações 17, 18 e 19 na Equação 23 resulta:

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = \left(\frac{1-\varepsilon_0}{\rho_m}\right) \left(\frac{M_k}{Fz_k}\right) \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}\right)^{2/3} \cdot i_0 \left\{ \exp\left[\frac{\alpha nF}{RT} \eta\right] - \exp\left[-\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta\right] \right\} \quad (24)$$

cuja condição inicial é:

$$t=0, \quad \varepsilon=\varepsilon_0 \quad (25)$$

As Equações 20, 21, 22, 24 e 25 constituem-se no modelo do reator com porosidade variável.

Uma vez que os fenômenos eletroquímicos são muito mais rápidos do que os fenômenos dinâmicos de estreitamento dos poros do reator, é possível se considerar um processo pseudo-estacionário. Assim, no tempo t , calcula-se, $\eta(x,t)$, através da Equação 20. Com estes valores calcula-se $\varepsilon(x,t)$, para o instante $t+\Delta t$, através da Equação 24.

A Equação 20 foi resolvida, numericamente, com as condições de contorno 21 e 22, aplicando-se o método da colocação ortogonal acoplado ao método de Newton-Raphson multivariável. A Equação 24, com a condição inicial dada pela Equação 25, foi resolvida tanto numérica como analiticamente.

A solução analítica, considerando-se problema pseudo-estacionário é dada por:

$$\varepsilon(x, t + \Delta t) = \varepsilon_0 \left[\left(\frac{\varepsilon(x, t)}{\varepsilon_0} \right)^{1/3} + f(x, t) \Delta t \right]^3 \quad (26)$$

onde:

$$f(x, t) = \frac{1}{\rho_m} \frac{M_k}{Fz_k} \frac{(1-\varepsilon_0)}{\varepsilon_0} i_{k,s}^*(\eta(x, t)) \quad (27)$$

O resultado, para o valor de ε , calculado através da Equação 26, será tão mais preciso quanto menor for o valor de Δt . Neste trabalho verificou-se que, valores de $\Delta t=100s$, não apresentam, no valor de ε , desvios maiores do que 1%. Para maior rapidez na obtenção dos dados computacionais adotou-se, em todos os cálculos $\Delta t=100s$.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nestas simulações, as condutividades σ_m e σ_s são, respectivamente, $600,0\Omega^{-1}m^{-1}$ e $60,0\Omega^{-1}m^{-1}$. O valor do coeficiente de transferência de carga, α , é 0,5 e os valores da corrente de troca i_0 , para as concentrações de cobre de 0,01M; 0,05M e 0,1M são, respectivamente, $1 A/m^2$; $5 A/m^2$ e $10 A/m^2$.

As simulações tiveram como base três reatores de laboratório com espessuras respectivas de 0,02m, 0,03m e 0,04m tendo largura de 0,08m e altura de 0,1m.

Os parâmetros da simulação eram, a corrente aplicada, I , a espessura do leito, X , e a concentração de íons cobre na solução eletrolítica, $C_{k,s}$. As Figuras 2 e 3 mostram alguns resultados típicos para o reator R1. Os reatores R2 e R3 apresentam resultados semelhantes.

As Figuras 2 e 3 mostram, respectivamente, gráficos para as distribuições dos sobrepotenciais e das porosidades ao longo da espessura do leito, no tempo, tendo como parâmetro a concentração de cobre na solução, para as correntes de 2A e 4A, respectivamente.

Uma comparação destas figuras mostra que a porosidade influi, significativamente, na distribuição dos sobrepotenciais.

Constata-se tanto pela Figura 2 como pela Figura 3 que as maiores alterações, tanto do sobrepotencial como da porosidade, ocorrem nas proximidades do alimentador de corrente, ou seja, nas vizinhanças do diafragma microporoso.

Observa-se que, embora, a taxa média de reação dentro do leito seja constante, uma vez que a corrente aplicada ao reator permanece constante durante todo o tempo de operação, tanto o sobrepotencial quanto a porosidade da matriz mudam, expressivamente, no espaço à medida que o tempo de operação progride.

Verifica-se, na Figura 2, em qualquer tempo, que o valor do sobrepotencial sendo mais expressivo na região mais próxima ao diafragma, indica ser esta a região mais ativa, eletroquimicamente, e, portanto mais favorável às reações de eletrodeposição do cobre.

Verifica-se, na Figura 3, ao longo do tempo, que a porosidade, face ao que foi observado acima em relação ao sobrepotencial, tende a diminuir, consideravelmente, na região mais próxima ao diafragma, confirmando ser esta a região mais ativa, eletroquimicamente. Esta diminuição local de porosidade, tão mais rápida quanto maior a corrente de operação aplicada, leva o reator a uma vida útil pequena uma vez que, em poucas horas de operação, o leito atinge porosidade nula (fechamento completo dos poros) nas vizinhanças do diafragma. A partir de então apenas o plano $x/X=1$ é ativo e o leito perde suas características tridimensionais.

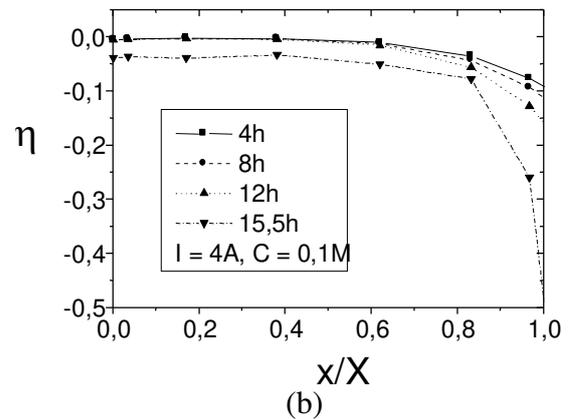
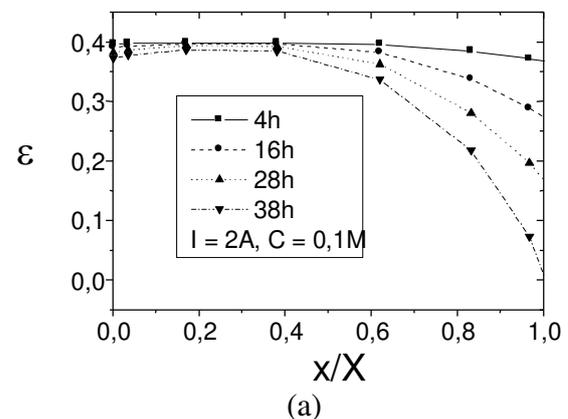
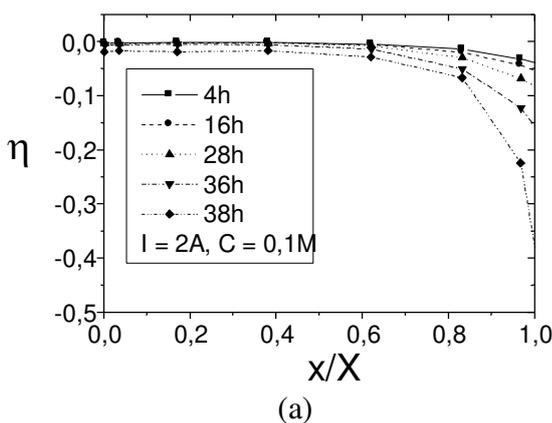


Figura 2: Distribuições dos sobrepotenciais, η , em função de x/X tendo o tempo como parâmetro. (a) $I=2,0A$ e $C_{k,s}=0,1M$, (b) $I=4,0A$ e $C_{k,s}=0,1M$.

O aumento catódico dos sobrepotenciais, na região próxima ao diafragma (membrana que impede o curto circuito entre as partículas e a placa metálica), pode ser devido, provavelmente, à barreira física que a membrana impõe aos elétrons e à descarga na placa metálica, ocasionando uma concentração maior de cargas negativas nas partículas junto ao diafragma, favorecendo assim as reações eletroquímicas neste local.

O aumento local acentuado do sobrepotencial, no sentido catódico, para aumentos no tempo, deve-se ao estreitamento dos poros à medida que a transferência de massa se processa, pois com este estreitamento há uma diminuição da área local e conseqüente aumento local da densidade de corrente, i .



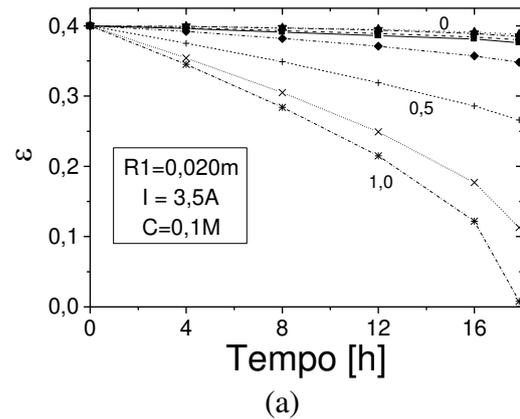
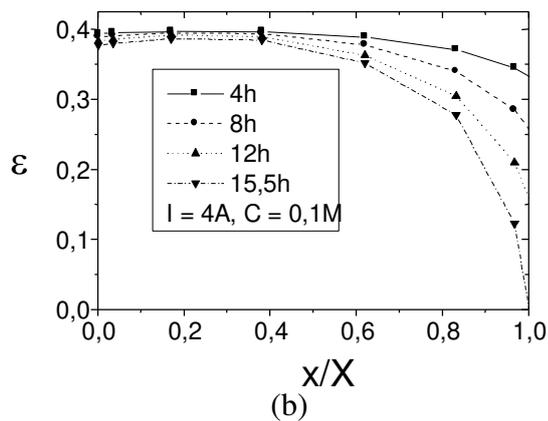


Figura 3: Distribuições das porosidades, ε , em função de x/X tendo o tempo como parâmetro. (a) $I=2,0A$ e $C_{k,s}=0,1M$, (b) $I=4,0A$ e $C_{k,s}=0,1M$.

Na Figura 4 estão mostrados outros dados importantes obtidos neste trabalho. Nos gráficos (a) e (b) pode-se ver a influência da concentração de cobre, para um dado reator que opera nas mesmas condições de corrente aplicada. Nos gráficos (a) e (c) pode-se ver a influência da espessura do reator, nas mesmas condições de corrente aplicada e de concentração de cobre. É importante notar que, para uma dada corrente de operação, o reator com solução menos concentrada leva mais tempo para fechar os poros, ou seja demora mais para ficar inoperante. Esse comportamento deve-se ao fato de que, a taxa de deposição é uma função da concentração de cobre, ou seja, baixar a concentração da solução significa diminuir o número de íons cobre presentes na mesma, disponíveis para reagir com os elétrons e, conseqüentemente, provocar uma diminuição na cinética de deposição.

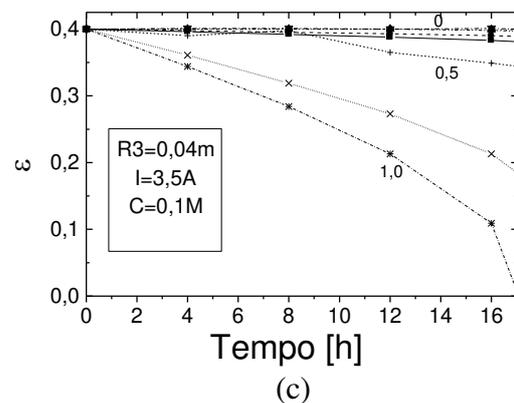
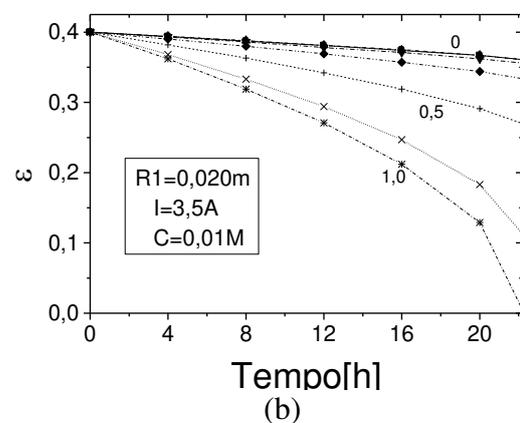


Figura 4: Evolução da porosidade do leito em função do tempo, para uma dada posição X , tendo outras variáveis como parâmetros.

Resultado muitíssimo importante diz respeito ao aumento de espessura do reator. Verifica-se que, nas mesmas condições de operação, não há uma mudança significativa no tempo de fechamento total dos poros do

plano $x/X=1$, indicando mais uma vez que a sede das reações se dá nas vizinhanças do diafragma microporoso.

CONCLUSÃO

O modelo proposto é capaz de descrever, teoricamente, o comportamento de eletrodos de leito fixo, tal como são observados em laboratório (Ruotolo e Gubulin, 1999). Além disso nos assegura uma aplicação direta a sistemas mais complexos, tais como os tridimensionais operando com sistema reacional misto (controle por transferência de massa e reação intrínseca).

O principal resultado dessa simulação é o de que em qualquer situação operacional somente cerca de 30% do leito é substancialmente ativo, ou seja, apenas as regiões próximas ao alimentador de corrente possuem valores importantes de sobrepotências. Isto significa que a reação eletroquímica (redução do cobre) ocorre com mais intensidade nas proximidades da membrana (diafragma), como pode ser efetivamente visto nas figuras apresentadas.

É interessante salientar que o reator entra em estado de inoperância, como reator tridimensional, quando os poros do plano $X=1$ estão totalmente fechados.

Esses resultados trazem informações importantes para cálculos de engenharia e projetos de sistemas de maiores escalas. Permitem, também, uma atuação assistida no sentido do aproveitamento de características desejáveis, como por exemplo a alta eficiência de corrente, e a inibição de outras não desejáveis, como por exemplo, a inoperância do reator. Neste sentido reatores chamados pulsantes passam a ser promissores e merecem uma análise criteriosa.

NOMENCLATURA

a_m	Área específica do sólido [m^{-1}]
A_b	Área da base do leito [m^2]
$C_{k,s}$	Concentração da espécie química k na fase líquida [g/m^3]

$C_{k,s}^*$	Concentração da espécie química k na fase líquida na superfície do eletrodo [g/m^3]
E_0	Potencial de equilíbrio [V]
F	Constante de Faraday [C/mol]
i	Densidade de corrente [A/m^2]
i_s	Densidade de corrente na fase líquida [A/m^2]
i_m	Densidade de corrente na fase sólida [A/m^2]
I	Corrente total aplicada ao sistema [A]
$i_{k,s}^*$	A taxa de reação da espécie química k (em termos de carga elétrica) [A/m^2]
i_0	Densidade de corrente de troca [A/m]
r_0	Raio inicial das partículas [m]
M_k	Massa molecular do cobre [g/mol]
$R_{k,s}$	Taxa de reação da espécie química k (em termos de massa) [$g/m^3/s$]
R	Constante universal dos gases [J/mol/K]
t	Tempo [s]
T	Temperatura [K]
\bar{v}_s	Velocidade intersticial do eletrólito [m/s]
x	Coordenada espacial [m]
X	Espessura do leito [m]
Z_k	Número de carga transferida [-]

Símbolos gregos

α	Constante cinética [-]
η	Sobrepotencial [V]
ϕ_m	Potencial da fase sólida (metálica) [V]
ϕ_s	Potencial da fase líquida (solução) [V]
σ_m	Condutividade da fase sólida [$\Omega^{-1}m^{-1}$]
σ_s	Condutividade da fase líquida [$\Omega^{-1}m^{-1}$]
ε	Porosidade do leito [-]
ρ_m	Densidade do cobre metálico [g/m^3].

REFERÊNCIAS

- EHIRIM, E. O E GUBULIN, J. C (1998). Modelagem e Simulação de Eletrodo Tridimensional de Leito Fluididizado para Eletroseparação de Metais Pesados. Anais do XXV ENEMP, Vol. 1, p. 235-242.
- EHIRIM, E. O E GUBULIN, J. C (1999). Comportamento de um Eletrodo de Leito

- Fluidizado: Modelo Matemático para um Leito em Expansão. Anais do XXVI ENEMP, Vol. 1, p. 261-268.
- EHIRIM, E. O E (2000). Modelagem e Simulação de Reatores Eletroquímicos para Eletroseparação de Metais em Eletrodo de Leito Particulado. Tese de Doutorado, PPG-EQ/UFSCar.
- GOODRIDGE, F; HOLDEN, D. I. E PLIMLEY, R. F. (1971). "Fluidized Bed Electrodes: Part I: A Mathematical Model of The Fluidized Bed Electrode". Trans. Instn. Chem. Engrs. Vol. 49, p. 128-136.
- GOODRIDGE, F.; VANCE, C.J. (1977). The electrowinning of zinc using a circulating bed electrode *Electrochimica Acta*, 22, 1073-1076.
- GOODRIDGE, F.; VANCE, C.J. (1979). Copper deposition in a pilot-plant-scale fluidised bed cell. *Electrochimica Acta*, 24, 1237-1242.
- GUBULIN, J. C. (1995). Eletrodeposição de metais pesados em electrodos tridimensionais: Equações de Transporte; Anais do XXII ENEMP, Vol. 2, p. 871-881.
- GUBULIN, J. C. (1997). Transferencia de Massa em Sistemas Particulados: Aplicação a Sistema Eletroquímicos. Cap. 9, p. 313-362, em: Tópicos Especiais em Sistemas Particulados. Freire, J .T. e Silveira, A .M. (Editores). 1997.
- IBANEZ, J. G; RAJESHWAR, K. e SWAIN. G. M. (1994). Electrochemistry and the Environment. *Journal of Applied Electrochemistry*. Vol. 24, p. 1077-1091
- RUOTOLO, L. A. M. e GUBULIN, J. C. (1999), "Estudo Cinético e Hidrodinâmico da Eletrodeposição de íons Cobre em Eletrodos Tridimensionais de leito fixo", Anais do XXVI ENEMP, Vol. 1, p. 347-354.

COMPORTAMENTO DE UM ELETRODO DE LEITO FLUIDIZADO: MODELO MATEMÁTICO PARA UM LEITO EM EXPANSÃO

E.O. Ehirim¹ e J. C. Gubulin²

¹ Aluno do curso de doutorado em Engenharia Química da UFSCar

² Professor do Departamento de Engenharia Química da UFSCar

Rod. Washington Luiz, km 235 - Cx. Postal 676 - 13565-905 - São Carlos (SP) - Brasil
gubulin@power.ufscar.br

RESUMO – Os eletrodos de leito fluidizado têm sido empregados nos processos de remoção de materiais tóxicos e recuperação de metais pesados dos efluentes dos processos químicos industriais. Essa técnica proporciona uma utilização direta de reatores eletroquímicos que são projetados para a realização da limpeza destes efluentes. Como consequência do processo de eletrodeposição ocorrendo dentro dum reator eletroquímico, as partículas crescem em tamanho, com o tempo, ocasionando um aumento volumétrico do leito. Neste trabalho um modelo matemático é apresentado para descrever o comportamento deste tipo de leito em expansão. O modelo é simulado, numericamente, aplicando-se o método da colocação ortogonal. É possível, assim, prever a distribuição do sobrepotencial e da taxa de reação dentro do reator e, conseqüentemente, achar o deslocamento da superfície superior do leito com o tempo. Os efeitos de corrente aplicada, porosidade, espessura do leito sobre comportamento do reator, são analisados.

INTRODUÇÃO

Os processos eletroquímicos, nos últimos anos, vêm oferecendo mecanismos alternativos e eficientes para a prevenção e remediação de problemas de poluição ambiental, principalmente nos processos de limpeza das substâncias tóxicas e recuperação de metais pesados, encontrados nos reservatórios ou efluentes industriais. Dentre as principais características atrativas destacam-se (IBANEZ et alii, 1994) : (i) *Versatilidade* -oxidação e/ou redução, separação de fases, lidando-se com muitos poluentes podendo-se tratar de microlitros a milhões de litros. (ii) *Eficiência energética* - processos eletroquímicos, geralmente operam a temperaturas baixas em comparação com processos não eletroquímicos (e.g. incineração térmica). Os potenciais podem ser controlados e os eletrodos e as células podem ser projetados para minimizar a perda da energia

devido a uma pobre distribuição de corrente, queda da voltagem e reações paralelas. (iii) *Amenizabilidade à automação* - as variáveis elétricas utilizadas nos processos eletroquímicos (I,E) são particularmente úteis para facilitar aquisição de dados, automação e controle de processos. (iv) *Compatibilidade ambiental* - os principais reagentes envolvidos, os elétrons, são "limpos" e muitas vezes não haverá a necessidade de se adicionar reagentes extras. Além disso, a alta seletividade de muitos desses processos pode ser utilizada para prevenir a produção de produtos paralelos não desejados. (v) *Baixo custo de construção e operação* – o custo de construção é geralmente baixo devido à simplicidade do equipamento requerido e da operação (Fleischmann e Oldfield 1971).

Os processos eletroquímicos utilizam-se de reatores chamados reatores eletroquímicos, para realizar o processo de limpeza e recuperação de metais pesados dos

efluentes dos processos industriais. Estes reatores são classificados como bidimensionais quando se constituem de duas placas planas paralelas e, tridimensionais, quando se constituem de partículas metálicas condutivas mergulhadas numa solução contendo eletrólitos. Quanto à configuração, são classificados como paralelos, quando os fluxos de corrente e da solução eletrólito se encontram na mesma direção e, perpendiculares, quando os fluxos se cruzam ortogonalmente.

Os estudos mais comuns são os de distribuição de potencial no interior do leito visando conhecer quais são as regiões ativas para eletrodeposição e quais sofrem dissolução.

Nos trabalhos de Goodridge e Vance (1977 e 1979), estes pesquisadores comparam as distribuições de potencial obtidas para leito fluidizado em escala de laboratório e escala piloto e afirmam que esta distribuição não se altera se for mantida a distância na direção do fluxo de corrente.

Tentativas de modelar a distribuição de potencial no interior do leito fluidizado foram realizadas mas poucos dos modelos obtidos fornecem concordância razoável com os resultados experimentais (Goodridge, Holden e Plimley, 1971).

Os eletrodos tridimensionais são freqüentemente preferidos para soluções de baixíssimas concentrações (1ppm). Além de sua característica móvel, o eletrodo pode também oferecer altas taxas de transferência de calor e massa ao longo do leito devido à sua grande área superficial específica e, uma boa distribuição de potencial na fase fluida (Goodridge, Holden e Plimley, 1971).

Como consequência do processo de eletrodeposição, ocorrendo dentro do reator, as partículas crescem em tamanho após alguns tempo de operação assim ocasionando um aumento do volume efetivo do leito.

Este trabalho, portanto tem por objetivo apresentar um modelo matemático capaz de prever o comportamento de um reator eletroquímico em expansão.

Modelo Matemático

O sistema modelado, esquematizado na Figura 1, é um reator eletroquímico de leito fluidizado com geometria retangular (espessura X , largura Y e altura máxima Z), com configuração perpendicular. O leito é constituído de partículas de cobre e altamente condutivas cuja área superficial específica é a_m . O leito tem uma espessura X e uma porosidade uniforme ε . Uma vez que o sentido da corrente elétrica é aquele do movimento das cargas positivas, a alimentação da corrente I é feita na superfície $x=X$ e a recepção na superfície $x=0$.

A vazão volumétrica Q , da solução eletrolítica entrando no reator, é uniforme ao longo da área transversal $A_b=XY$. O reator é operado, portanto, sob a condição de corrente e de vazão constantes

As condutividades elétricas das fases sólida (metálica) e líquida (solução eletrolítica) são denominadas respectivamente de σ_m e σ_s .

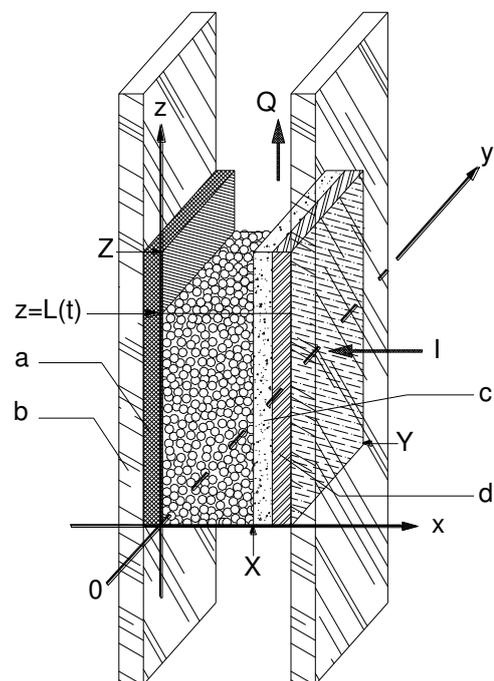


Figura 1: Representação esquemática do eletrodo para aplicação do modelo matemático.

O reator é construído em material acrílico para possibilitar a visualização de todo o fenômeno de expansão do leito.

Completando a descrição do sistema, mostrado na figura 1, tem-se:

a- placa metálica de cobre, b- parede do reator (em acrílico), c- diafragma microporoso (em material isolante elétrico), d- placa metálica para alimentação de corrente elétrica.

A formulação do modelo é baseada nas equações de transporte propostas por Gubulin (1995, 1997), para a descrição do comportamento de eletrodos tridimensionais.

Estas equações, após algumas simplificações (Ehirim e Gubulin, 1997), dentre as quais a hipótese de que apenas o componente $k=1$ reage, podem ser aplicadas a um sistema bifásico sólido/fluido resultando:

$$\frac{\partial}{\partial t} [(1-\varepsilon)C_{k,m}] + \text{div}[(1-\varepsilon)C_{k,m}\vec{v}_m] = -\varepsilon R_{k,s} \quad (1)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} [\varepsilon C_{k,s}] + \text{div}[\varepsilon C_{k,s}\vec{v}_s] = \varepsilon R_{k,s} \quad (2)$$

$$\text{div}[\varepsilon C_{k,s}\vec{v}_s] = 0 \quad k = 2,3,\dots \quad (3)$$

$$\text{div}[(1-\varepsilon)\vec{i}_m] = -\varepsilon F \frac{z_k}{M_k} R_{k,s} \quad (4)$$

$$\text{div}[\varepsilon\vec{i}_s] = \varepsilon F \frac{z_k}{M_k} R_{k,s} \quad (5)$$

$$\vec{i}_s = -\sigma_s \text{grad}\phi_s \quad (6)$$

$$\vec{i}_m = -\sigma_m \text{grad}\phi_m \quad (7)$$

A taxa de reação da espécie química k , pode ser representada, simbolicamente, por:

$$R_{k,s} = a_m \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{i_{k,s}^*}{F \frac{z_k}{M_k}}; \quad i_{k,s}^* = i_{k,s}^*(\phi_s, \phi_m, C_{1,s}, C_{1,s}^*, \dots) \quad (8)$$

Nestas equações, $R_{k,s}$ e $i_{k,s}^*$ são, respectivamente, a taxa de reação da espécie química k , por unidade de volume da fase líquida e a taxa de reação da espécie química k , em termos de carga por unidade de área da fase líquida; z_k é o número de carga transferida, M_k é a massa molecular da espécie química, e F é a constante de Faraday.

Aplicando-se estas equações a um sistema de geometria retangular e configuração perpendicular (Figura 1), e supondo-se que:

1. O potencial e a densidade de corrente dependem somente da variável x ;
2. A velocidade superficial da solução eletrolítica é suficientemente alta para assegurar que a mudança da concentração ao longo da altura do leito seja insignificante;
3. A porosidade e a área específica são mantidas uniformes ao longo do leito e a porosidade não varia com o tempo durante a operação;
4. A operação é isotérmica.

Com estas simplificações propostas as equações, de 1 a 8, se reduzem a:

potencial na fase sólida:

$$\frac{d^2\phi_m}{dx^2} = \frac{1}{\sigma_m} \frac{\varepsilon}{(1-\varepsilon)} F \frac{z_k}{M_k} R_{k,s} \quad (9)$$

potencial na fase líquida:

$$\frac{d^2\phi_s}{dx^2} = -\frac{1}{\sigma_s} F \frac{z_k}{M_k} R_{k,s} \quad (10)$$

Condições de Contorno

As condições de contornos no sistema eletroquímico em termos de transferência de carga são:

No alimentador, praticamente, toda a corrente é carregada pela fase líquida e no receptor, toda a corrente é carregada pela fase metálica, então:

$$x = 0, \quad \frac{d\phi_s}{dx} = 0 \quad (11)$$

$$x = X, \quad \frac{d\phi_m}{dx} = 0 \quad (12)$$

Se o sistema opera sob corrente constante, então:

$$x = 0, \quad \frac{d\phi_m}{dx} = -\frac{i_m}{\sigma_m} = -\frac{I}{(1-\varepsilon)\sigma_m A} \quad (13)$$

$$x = X, \quad \frac{d\phi_s}{dx} = -\frac{i_s}{\sigma_s} = -\frac{I}{\varepsilon\sigma_s A} \quad (14)$$

onde I é a corrente total aplicada e $A=A_L=Y.L(t)$ é a área lateral do leito.

Cinética

O modelo cinético adotado aqui, para a reação eletroquímica, é o de Butler-Volmer dado por:

$$i_{k,s}^* = i_o \left\{ \exp\left[\frac{\alpha nF}{RT} \eta\right] - \exp\left[-\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta\right] \right\} \quad (15)$$

Nesta equação i_o é a densidade de corrente de troca, α é o coeficiente de transferência de carga e η é o sobrepotencial no sistema definido pela relação:

$$\eta = \phi_m - \phi_s - \left[E_0 + \frac{RT}{nF} \ln(C_{k,s}^*) \right] \quad (16)$$

Substituindo-se a Equação 15 na Equação 8 resulta:

$$R_{k,s} = a_m \frac{(1-\varepsilon) M_k}{\varepsilon F z_k} \cdot i_o \left\{ \exp\left[\frac{\alpha nF}{RT} \eta\right] - \exp\left[-\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta\right] \right\} \quad (17)$$

Sobrepotencial no Reator

A equação para a distribuição de sobrepotencial no sistema é obtida subtraindo-se a Equação 10 da Equação 9 e substituindo-se nesta as Equações 16 e 17, resultando, assim, a equação:

$$\frac{d^2 \eta}{dx^2} = \left[\frac{1}{\sigma_m} + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon \sigma_s} \right] \cdot a_m \cdot i_o \left\{ \exp\left[\frac{\alpha nF}{RT} \eta\right] - \exp\left[-\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta\right] \right\} \quad (18)$$

As respectivas condições de contorno são:

$$\left(\frac{d\eta}{dx} \right)_{x=0} = -\frac{I}{(1-\varepsilon)\sigma_m A} \quad (19)$$

e

$$\left(\frac{d\eta}{dx} \right)_{x=X} = \frac{I}{\varepsilon \sigma_s A} \quad (20)$$

Modelo do Crescimento do Leito

Uma vez que os fenômenos eletroquímicos são muito mais rápidos do que os fenômenos fluidodinâmicos de crescimento

do volume do reator, é possível se considerar um processo pseudo estacionário.

A equação que descreve o deslocamento da interface, $L(t)$ é dada por:

$$\frac{dV}{dt} = A_b \frac{dL}{dt} \quad (21)$$

mas,

$$V = \frac{M}{\rho_m(1-\varepsilon)} \quad (22)$$

de onde;

$$\frac{dM}{dt} = \rho_m(1-\varepsilon)A_b \frac{dL}{dt} \quad (23)$$

Por outro lado considerando-se que a operação do reator aproxima-se do estado de operação de um reator descontínuo ideal, então:

$$\frac{dM}{dt} \approx -\varepsilon A_L \int_0^{x=X} R_{k,s}(x) dx \quad (24)$$

Com base na Figura 1, $A_L/A_b = L/X$ e a Equação 23 igualada à Equação 24, resulta:

$$\frac{dL}{dt} = -\frac{\varepsilon}{\rho_m(1-\varepsilon)} \frac{L}{X} \int_0^{x=X} R_{k,s}(x) dx \quad (25)$$

Desde que o leito está sujeito a uma expansão com o tempo, devido ao crescimento das partículas, a área específica superficial a_m bem como a área lateral do leito A_L , passam a depender do tempo. Assim se L_0 e r_0 são, respectivamente, a altura inicial do leito e o raio inicial das partículas então, no instante t se terá:

$$r = r_0 \sqrt[3]{\frac{L}{L_0}} \quad (26)$$

e, conseqüentemente, para partículas que, neste trabalho, são cilindros equiláteros, se tem:

$$a_m = \frac{A_p}{V_p} = \frac{3}{r_0 \sqrt[3]{\frac{L}{L_0}}} \quad (27)$$

Substituindo-se a Equação 17 e a Equação 27 na Equação 25 e integrando-se resulta:

$$L = L_0 \left[1 - \frac{M_k i_0 t}{r_0 F z_k \rho_m X} \int_0^{x=X} F(\eta(x)) dx \right]^3 \quad (28)$$

onde:

$$F(\eta(x)) = \left\{ \exp\left[\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right] - \exp\left[\frac{(1-\alpha) n F}{RT} \eta\right] \right\}$$

A Equação 28 juntamente com as equações 18, 19 e 20 constituem-se no modelo do reator em expansão.

A Equação 18 é resolvida numericamente com as condições de contorno 19 e 20, aplicando-se o método da colocação ortogonal acoplado ao método de Newton-Raphson multivariável.

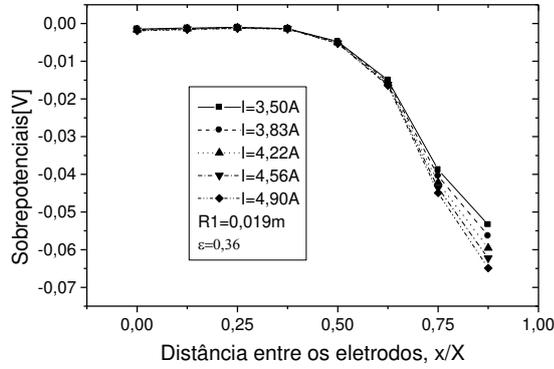
A posição de interface do leito num dado instante é calculada pela Equação 28.

Resultados e Discussão

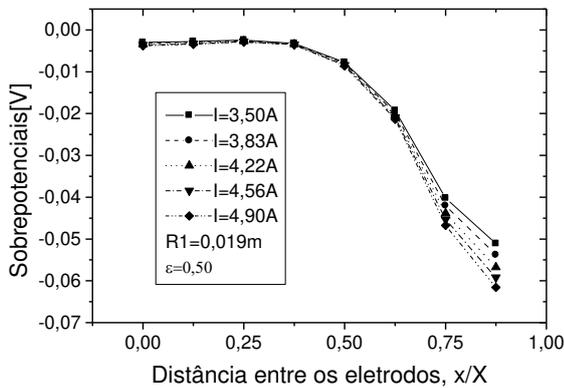
Nestas simulações, as condutividades σ_m e σ_s utilizadas são, respectivamente, $250,0 \Omega^{-1} m^{-1}$ e $50,0 \Omega^{-1} m^{-1}$. Os valores da transferência de carga α e da corrente de troca i_0 são, respectivamente, 0,17 e $4,5 A/m^2$. As simulações tiveram como base três reatores de laboratório com espessuras respectivas de 0,019m, 0,024m e 0,029m tendo altura inicial sempre de 0,0880252m. A concentração de íons cobre na solução eletrolítica era de $508,368 g/m^3$.

Os parâmetros da simulação eram, a densidade de corrente, a porosidade do leito, a espessura do leito e a posição da superfície superior do leito.

As figuras 2 a 4 mostram alguns resultados típicos para o reator R1. Os reatores R2 e R3 apresentam resultados semelhantes.



(a)



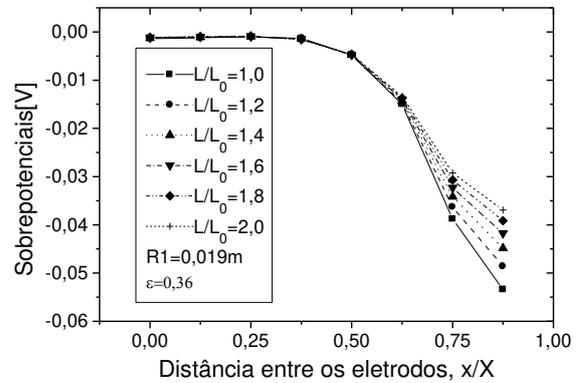
(b)

Figura 2: Distribuições dos sobrepotenciais em função de x/X tendo a corrente como parâmetro. (a) $\varepsilon = 0,36$, (b) $\varepsilon = 0,50$.

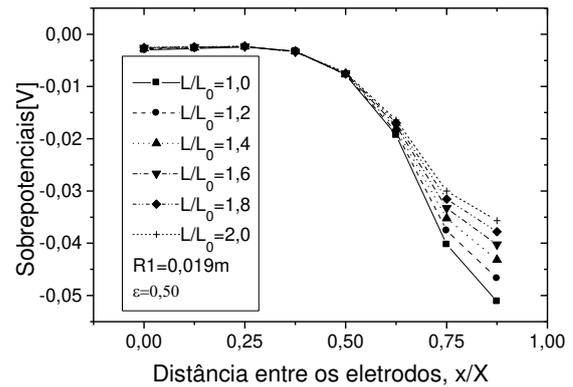
A Figura 2 mostra gráficos para as distribuições dos sobrepotenciais ao longo da espessura do leito, para uma dada posição da superfície superior do leito, no tempo, tendo como parâmetro a corrente, para as porosidades de 0,36 e 0,50, respectivamente. Verifica-se um aumento dos sobrepotenciais no sentido catódico para as correntes elevadas. Esse comportamento significa que, para uma área fixa, quanto maior a corrente aplicada maior é a taxa. Esse comportamento está em acordo com a lei de Faraday.

A figura 3 ilustra as distribuições dos sobrepotenciais em função da distância entre os eletrodos, para várias posições relativas da

superfície superior do leito, para $\varepsilon = 0,36$ e $\varepsilon = 0,50$, respectivamente. Verifica-se que, quanto mais afastado $L(t)$ está de L_0 , menos catódico o leito se torna.



(a)



(b)

Figura 3: Distribuições dos sobrepotenciais em função de x/X tendo L/L_0 como parâmetro. (a) $\varepsilon = 0,36$, (b) $\varepsilon = 0,50$.

Constata-se tanto pela figura 2 como pela figura 3 que as maiores alterações do sobrepotencial ocorrem nas proximidades do alimentador de corrente, ou seja, nas vizinhanças do diafragma microporoso.

A figura 4 mostra os perfis obtidos para o crescimento do leito com o tempo, tendo como parâmetros a corrente e a porosidade respectivamente. Essas figuras claramente ilustram que quanto maior a corrente aplicada mais aumenta, volumetricamente, o leito.

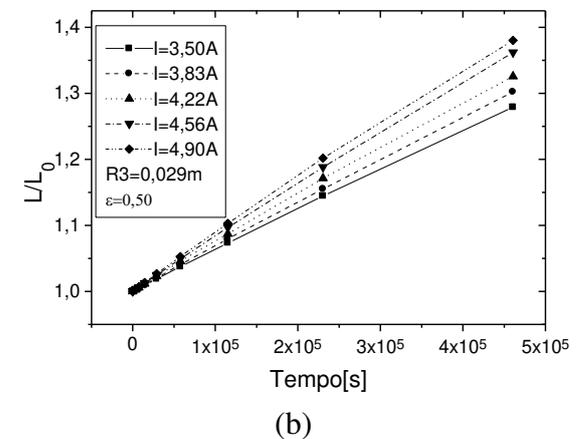
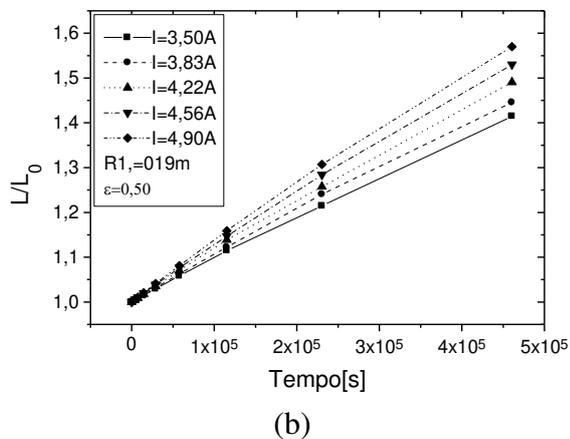
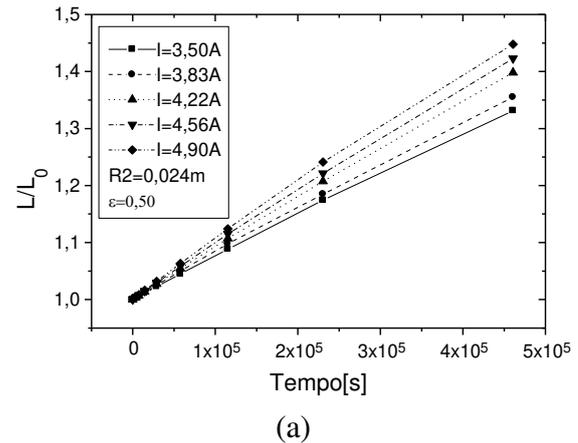
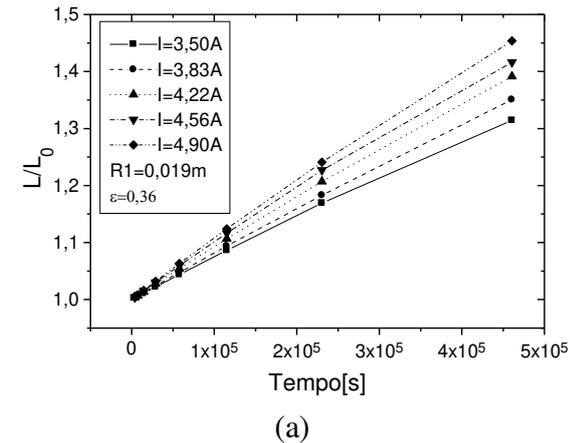


Figura 4: Posição relativa da superfície do leito com o tempo tendo a corrente como parâmetro. (a) $\varepsilon = 0,36$, (b) $\varepsilon = 0,50$.

A figura 5 mostra, para os reatores R2 e R3, na porosidade de 0,5, os perfis obtidos para o crescimento do leito com o tempo, tendo como parâmetro a corrente. É interessante notar que quanto menor a espessura do reator mais rápido é o crescimento das partículas e, conseqüentemente, o aumento volumétrico do mesmo.

Uma comparação destas figuras mostra que a porosidade influi significativamente na distribuição dos sobrepotenciais, ou seja, os leitos de menor porosidade apresentam valores mais negativos dos sobrepotenciais.

Figura 5: Posição relativa da superfície do leito com tempo, para os reatores, tendo a corrente como parâmetro, para $\varepsilon = 0,50$ (a) $R2 = 0,024m$, (b) $R3 = 0,029m$

Conclusão

O modelo proposto é capaz de descrever, satisfatoriamente, o comportamento de um eletrodo de leito fluidizado em expansão, tal como são observado em laboratório. Além disso nos assegura uma aplicação direta a sistemas mais complexos, tais como os bidimensionais operando com sistema reacional misto (controle por transferência de massa e reação intrínseca).

O principal resultado dessa simulação é o de que em qualquer situação operacional somente cerca de 30% do leito é substancialmente ativo, ou seja, apenas as regiões próximas ao alimentador de corrente possuem valores importantes de

sobrepotencias. Isto significa que a reação eletroquímica (redução do cobre) ocorre com mais intensidade nas proximidades da membrana (diafragma), como pode ser efetivamente apreciado nas figuras apresentadas.

É interessante salientar que, mesmo com 30% do leito sendo eletroquimicamente útil para a reação de eletrodeposição do cobre, o reator, de um modo geral, apresenta um crescimento significativo.

Esses resultados trazem informações importantes para cálculos de engenharia e para projetos de sistemas de maiores escalas.

NOMENCLATURA

a_m	Área superficial específica do sólido [m ⁻¹]
A_L	Área lateral do leito [m ²]
A_b	Área da base do leito [m ²]
$C_{k,s}$	Concentração da espécie química k na fase líquida [g/m ³]
$C_{k,s}^*$	Concentração da espécie química k na fase líquida na superfície do eletrodo [g/m ³]
E_0	Potencial de equilíbrio [V]
F	Constante de Faraday [C/mol]
i	Densidade de corrente [A/m ²]
i_s	Densidade de corrente na fase líquida [A/m ²]
i_m	Densidade de corrente na fase sólida [A/m ²]
I	Corrente total aplicada ao sistema [A]
$i_{k,s}^*$	A taxa de reação da espécie química k (em termos de carga elétrica) [A/m ²]
i_0	Densidade de corrente de troca [A/m]
L	Altura do leito em um instante t [m]
L_0	Altura inicial do leito [m]
M	Massa de partículas de cobre [g]
$R_{k,s}$	Taxa de reação da espécie química k (em termos de massa) [g/m ³ /s]
R	Constante universal dos gases [J/mo/K]
t	Tempo[s]
T	Temperatura [K]
\vec{v}_s	Velocidade intersticial do eletrólito [m/s]
V	Volume do leito [m ³]
x	Coordenada espacial [m]
X	Espessura do leito[m]

z_k Número de carga transferida [-]

Símbolos gregos

α	Constante cinética [-]
η	Sobrepotencial [V]
ϕ_m	Potencial da fase sólida (metálica) [V]
ϕ_s	Potencial da fase líquida (solução) [V]
σ_m	Condutividade da fase sólida [$\Omega^{-1}m^{-1}$]
σ_s	Condutividade da fase líquida [$\Omega^{-1}m^{-1}$]
ε	Porosidade do leito [-]
ρ_m	Densidade do cobre metálico [g/m ³].

REFERÊNCIAS

- EHIRIM, E. O E GUBULIN, J. C (1997). Modelagem e Simulação de Eletrodo Tridimensional de Leito Fluididizado para Eletroseparação de Metais Pesados. XXV ENEMP
- FLEISCHMANN, M. E OLDFIELD, J. W. (1971). "Fluidized Bed Electrode. Part I. Polarisation Predicted by Simple Models"; J. Electroanal. Chem., Vol. 29, p. 211-230.
- GOODRIDGE, F.; HOLDEN, D. I. E PLIMLEY, R. F. (1971). "Fluidized Bed Electrodes: Part I: A Mathematical Model of The Fluidized Bed Electrode". Trans. Instn. Chem. Engrs. Vol. 49, p. 128-136.
- GOODRIDGE, F.; VANCE, C.J. (1977). The electrowinning of zinc using a circulating bed electrode *Electrochimica Acta*, 22, 1073-1076.
- GOODRIDGE, F.; VANCE, C.J. (1979). Copper deposition in a pilot-plant-scale fluidised bed cell. *Electrochimica Acta*, 24, 1237-1242.
- GUBULIN, J. C. (1995). Eletrodeposição de metais pesados em electrodos tridimensionais: Equações de Transporte; Anais do XXII ENEMP, Vol. 2, p. 871-881.
- GUBULIN, J. C. (1997). Transferencia de Massa em Sistemas Particulados: Aplicação a Sistema Eletroquímicos. Cap. 9, p. 313-362, em: Tópicos Especiais em Sistemas Particulados.

Freire, J .T. e Silveira, A .M. (Editores).
1997.

IBANEZ, J. G; RAJESHWAR, K. e SWAIN.
G. M. (1994). Electrochemistry and the
Environmente. Journal of Applied
Electrochemistry. Vol. 24, p. 1077-1091

AVALIAÇÃO DE ELETRODO PARTICULADO EM DIFERENTES MODOS DE OPERAÇÃO: FLUIDIZADO E PULSANTE

A. ARGONDIZO¹; A.P. SILVA¹ e J.C. GUBULIN²

¹ Aluno do PPG-EQ/ UFSCar

² Professor do DEQ/ UFSCar

Caixa Postal 676 - São Carlos - SP - CEP: 13565-905

gubulin@power.ufscar.br

RESUMO – O presente estudo avaliou o desempenho de eletrodo particulado em diferentes modos de operação: fluidizado e pulsante. Isto foi realizado a partir de uma modelagem matemática que pressupôs a existência de dois controles reacionais distintos, o que resultou na obtenção de modelos preditivos para eficiência de corrente e consumo energético, que foram explicitados em uma função definida por partes. Os resultados experimentais foram aplicados à modelagem matemática, resultando em gráficos para a eficiência de corrente e para o consumo energético como função da concentração de cobre em solução. Os resultados obtidos indicaram que, a despeito da inovação presente na concepção do eletrodo pulsante, o eletrodo fluidizado operado em condições adequadas forneceu resultados mais favoráveis, ou ao menos iguais, do que os obtidos com o eletrodo pulsante.

INTRODUÇÃO

A necessidade de se proteger o meio ambiente da contaminação por metais pesados e o aumento no rigor da legislação que regulamenta os limites nos quais efluentes contendo metais pesados podem ser descartados, têm levado um grande número de indústrias químicas a adotarem algum dos diversos métodos de tratamento disponíveis.

O método eletroquímico compete com outras tecnologias, tais como: evaporação, precipitação química, troca iônica, extração por solvente; mas é importante salientar que o processo eletroquímico possui a especificidade de, ao mesmo tempo, tratar a solução e recuperar o metal na sua forma pura e inerte.

Na deposição catódica de metais uma reação do tipo: $M^{n+} + ne^- \rightarrow M^0$ é a que ocorre e desta forma soluções contendo metais como Ag, Au, Ni, Zn, Pb, Cu, Co, podem ser tratadas.

Como a concentração do íon metálico, $[M^{n+}]$, se torna menor durante o processo de tratamento e recuperação, a melhora dos mecanismos de transporte de massa se torna

cada vez mais necessária. Se $[M^{n+}]$ é relativamente alta, este efeito pode ser obtido pelo uso de células bidimensionais; contudo, se $[M^{n+}]$ é baixa, os eletrodos tridimensionais, como, por exemplo, os particulados, são mais apropriados (Coeuret, 1992).

O tratamento eletroquímico de íons metálicos poluentes tem várias vantagens (Rajeshwar e Ibañez, 1997), tais como:

- o metal é normalmente produzido em sua forma mais valiosa, que é a forma metálica, e então reutilizado ou reciclado;
- em geral, nenhum reagente extra precisa ser adicionado, conseqüentemente, a água ou solução tratada pode ser reciclada;
- a produção de lodo é minimizada;
- a deposição seletiva de um metal em misturas de íons metálicos pode ser obtida em alguns casos pelo controle cuidadoso das condições de deposição ou pelo uso de uma série de reatores eletroquímicos, cada um deles ajustado para a remoção de um íon particular;
- a correspondente reação anódica pode ser utilizada de modo vantajoso; por exemplo, agentes complexantes indesejáveis podem

ser destruídos no anodo da célula simultaneamente.

O presente trabalho compara, com base na eficiência de corrente e no consumo energético (Silva et al., 1996), dois reatores eletroquímicos providos de eletrodos particulados: o eletrodo de leito fluidizado tradicional e o eletrodo de leito pulsante. Este último opera de modo que a vazão de eletrólito admitida na célula eletroquímica varie em regime de pulsos alternando a condição do leito entre os estados de fixo e fluidizado. Cumpre ressaltar que os dois reatores operaram em uma pequena planta em escala piloto.

MATERIAIS

A unidade experimental construída para o desenvolvimento desse estudo está esquematizada na Figura 1.

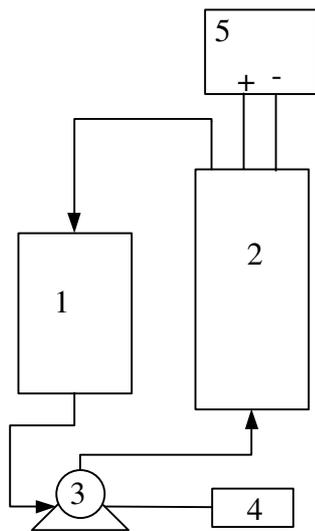


Figura 1 – Esquema da unidade experimental, onde: 1 – reservatório de eletrólito; 2 – reator; 3 – bomba; 4 – inversor de frequência ligado a controlador lógico programável e 5 – retificador de corrente elétrica.

O reator utilizado nos experimentos é construído em material acrílico e suas dimensões totais são de 2,00 m de altura, 0,16 m de largura e 0,05 m de profundidade. O alimentador de corrente e o contra-eletrodo constituem-se por placas de cobre e chumbo, respectivamente. O diafragma que reveste o contra-eletrodo para impedir curtos-circuitos é

formado de tela plástica seguida por tecido de poliamida.

O leito constituiu-se de partículas de cobre na forma de cilindros com diâmetro e comprimento de 1 mm. O eletrólito foi composto pela mistura de água destilada, sulfato de cobre penta-hidratado e ácido sulfúrico. As concentrações de ácido sulfúrico utilizadas foram de 0,55 M e de 0,80 M.

O eletrólito era armazenado em um reservatório de polipropileno com capacidade para até 600 l, sendo que o volume utilizado nos experimentos foi de 300 l. A solução eletrolítica era recirculada entre o reator e o reservatório através de uma bomba centrífuga de 3,0 c.v. de potência, cujas partes em contato como o fluido eram em material plástico.

A corrente elétrica alimentada ao sistema provinha de um retificador de corrente contínua com capacidade de até 1000 A, sendo que a aferição da corrente aplicada ao reator e a queda de voltagem apresentada pelo mesmo eram obtidas com o uso de um alicate amperímetro e de um multímetro digital, respectivamente.

Para controlar a temperatura do eletrólito utiliza-se um trocador de calor em material plástico ligado a uma torre de resfriamento, tendo como fluido de resfriamento a água.

Todos os sistemas descritos anteriormente são de utilização comum no eletrodo fluidizado e pulsante, sendo que para este último foram acrescentados, à unidade experimental, um inversor de frequência e um controlador lógico programável, de modo a conseguir a variação de vazão de eletrólito que caracteriza o eletrodo como pulsante.

MÉTODOS

A metodologia envolvida na realização de todos os experimentos foi basicamente a mesma, e consistiu no preparo da solução eletrolítica com uma composição especificada. O eletrólito era posto a recircular através do reator e, ao mesmo tempo, iniciava-se o fornecimento de eletricidade ao sistema. Durante o experimento a queda de voltagem na célula era medida a intervalos regulares de tempo, assim como eram coletadas alíquotas da solução eletrolítica, as quais foram

posteriormente analisadas em espectrofotômetro de absorção atômica.

Os resultados obtidos foram, em primeira instância, expressos na forma de gráficos de concentração de cobre em solução em relação ao tempo do experimento. Estes gráficos permitem o cálculo da taxa com a qual a concentração do íon metálico varia que, por sua vez, permite o cálculo da eficiência de corrente.

Contudo, a forma da relação entre concentração de íon metálico e tempo mostrou duas regiões distintas, inicialmente um decaimento linear, após o qual a concentração de cobre variava exponencialmente, o que denota que durante o experimento a cinética da reação foi controlada, a princípio, pela transferência de carga e, posteriormente, pela transferência de massa. Este comportamento permitiu o uso de uma modelagem matemática mais sofisticada, anteriormente utilizada por Silva (2000), que resultou ao final em modelos empíricos para a eficiência de corrente e consumo energético expressos como funções definidas por partes, as quais definem-se diferentemente para os dois modos de controle reacional.

Cinética de um Reator Eletroquímico Tubular em Sistema de Recirculação

Detalhes quanto ao comportamento cinético global de um reator eletroquímico podem ser encontrados no trabalho de Silva et al. (2000) e Silva (2000).

O comportamento do reator em uma operação à corrente (I) constante depende do valor de I comparado ao valor da corrente limite (I_L), o qual delimita os regimes de controle da reação entre o controle por ativação e o controle por transferência de massa.

No caso de controle por ativação, estágio inicial do processo, quando $t < t^*$ e $C_{Cu_t} > C_{Cu}^*$ e $I < I_L$, a taxa de decréscimo da concentração é constante e proporcional à $EC = EC_{in}$, então:

$$C_{Cu_t} = C_{Cu_0} - \left(\frac{EC_{in} \cdot I}{100 \cdot n \cdot V \cdot \left(\frac{F}{M_i} \right)} \right) t \quad (1)$$

Uma vez que EC_{in} , I e C_{Cu_0} são constantes, a concentração cai linearmente com o tempo.

O comportamento anteriormente descrito se mantém até que o tempo de operação t seja igual a t^* , quando então a corrente limite I_L se iguala à corrente I ; a partir deste ponto temos: $t \geq t^*$; $C_{Cu_t} \leq C_{Cu}^*$ e $I \geq I_L$. Nestas condições a reação passa a ser controlada por transferência de massa e o decaimento da concentração se torna exponencial. Considerando-se que o reator se comporta como um reator tubular (“PFR”) e que o reservatório é perfeitamente agitado, então:

$$C_{Cu_t} = C_{Cu}^* \cdot \exp \left\{ -\frac{Q}{V} \cdot \left[1 - \exp \left(-\frac{k_L \cdot A}{Q} \right) \right] \cdot (t - t^*) \right\} \quad (2)$$

Da definição de eficiência de corrente, tem-se:

$$EC = -\frac{100 \cdot n \cdot F \cdot V}{M_i \cdot I} \cdot \frac{dC_{Cu}}{dt} \quad (3)$$

Sendo a mudança da concentração com o tempo dada pelas Equações 1 e 2, derivando e substituindo o resultado na Equação 3 tem-se, por fim, que a eficiência de corrente pode ser expressa pela seguinte função por partes:

$$\begin{cases} EC = EC_{in}, & (C_{Cu} > C_{Cu}^*) \\ EC = \frac{-100 \cdot n \cdot F \cdot Q}{M_i \cdot I} \cdot \left[\exp \left(\frac{-k_L A}{Q} - 1 \right) \right] \cdot C_{Cu}, & (C_{Cu} \leq C_{Cu}^*) \end{cases} \quad (4)$$

com o valor de C_{Cu} dado pelas Equações 1 e 2.

Comparação dos eletrodos particulados operando como fluidizado e pulsante

A obtenção das equações de previsão para k_L , EC_{in} e C_{Cu}^* , cujos detalhes podem ser encontrados em Silva et al. (2000) e Argondizo (2001), se deu com o uso de planejamento fatorial dos experimentos (Myers e Montgomery, 1995), o qual permitiu o ajuste desses parâmetros como função de:

- L_0 , I e L_{exp}/L_0 , para o leito fluidizado e
- P , $C_{ác}$ e I , para o leito pulsante.

Com o uso destas equações para k_L , EC_{in} e C_{Cu}^* , em conjunto com a Equação 4, foi possível a obtenção do comportamento dos eletrodos pulsante e fluidizado à medida que a concentração de cobre em solução diminui e, assim, a comparação entre eles.

Com o objetivo de tornar mais completa a avaliação dos modos de operação, optou-se pela utilização de uma segunda resposta, o consumo energético, o qual se relaciona com a eficiência de corrente através da seguinte equação:

$$CE = 84,36 \frac{\Delta U}{EC} \quad (5)$$

RESULTADOS

As equações empíricas utilizadas para EC_{in} , C_{Cu}^* e k_L para o eletrodo operando como fluidizado podem ser encontradas na Tabela 1, enquanto que para o eletrodo pulsante na Tabela 2.

As condições operacionais utilizadas neste estudo podem ser encontradas na Tabela 3; tendo-se mantido a altura de partículas em repouso (L_0) em 100 cm e a expansão do leito (L_{exp}/L_0) em 1,5. No que diz respeito ao eletrodo fluidizado, a única variável tornou-se a corrente (I), pois a variável concentração de ácido, no trabalho em que se obtiveram as equações para o eletrodo fluidizado (Silva, 2000), foi constante e igual a 0,55 M.

Tabela 1 – Equações de previsão para k_L , EC_{in} e C_{Cu}^* para o eletrodo fluidizado.

$I > 300A$	$I \leq 300A$
	$L_0 = 100cm; \frac{L_{exp}}{L_0} = 1,5$
$k_L = 1,46 \cdot 10^{-1} - 2,11 \cdot 10^{-4} \cdot L_0 - 1,86 \cdot 10^{-5} \cdot I - 2,03 \cdot 10^{-1} \cdot \frac{L_{exp}}{L_0} + 6,63 \cdot 10^{-7} \cdot L_0^2 +$ $+ 2,44 \cdot 10^{-8} \cdot I^2 + 7,50 \cdot 10^{-2} \cdot \left(\frac{L_{exp}}{L_0}\right)^2 + 8,41 \cdot 10^{-5} \cdot L_0 \cdot \left(\frac{L_{exp}}{L_0}\right)$	$k_L = 2,57 \cdot 10^{-3} + 4,09 \cdot 10^{-6} \cdot I$
$EC_{in} = 1356,99 - 1,45 \cdot L_0 - 1,99 \cdot 10^{-1} \cdot I - 1854,58 \cdot \frac{L_{exp}}{L_0} + 5,24 \cdot 10^{-3} \cdot L_0^2$ $+ 1,73 \cdot 10^{-4} \cdot I^2 + 677,00 \cdot \left(\frac{L_{exp}}{L_0}\right)^2 + 9,30 \cdot 10^{-1} \cdot L_0 \cdot \frac{L_{exp}}{L_0}$	$EC = 89,42$
$C_{Cu}^* = -26649,99 - 12,53 \cdot L_0 + 6,75 \cdot I + 40266,41 \cdot \frac{L_{exp}}{L_0} - 6,79 \cdot 10^{-2} \cdot L_0^2 -$ $- 7,23 \cdot 10^{-3} \cdot I^2 - 15456,00 \cdot \left(\frac{L_{exp}}{L_0}\right)^2 + 14,38 \cdot L_0 \cdot \frac{L_{exp}}{L_0}$	$C_{Cu}^* = 34,06 + 1,93 \cdot I$

Tabela 2 – Equações de previsão para k_L , EC_{in} e C_{Cu}^* para o eletrodo pulsante.

$k_L = 2,50 \cdot 10^{-3} + 3,70 \cdot 10^{-4} \cdot P + 1,70 \cdot 10^{-4} \cdot C_{ác} - 1,05 \cdot 10^{-4} \cdot I \cdot C_{ác}$
$EC_{in} = 71,57 - 7,80 \cdot I + 1,71 \cdot P + 3,20 \cdot C_{ác} + 1,90 \cdot P \cdot C_{ác}$
$C_{Cu}^* = 910,50 + 127,40 \cdot I - 77,95 \cdot P$

Tabela 3 – Condições operacionais utilizadas

Eletrodo	Condição	I (A)	P (h ⁻¹)	C _{ác} (M)
Fluidizado	1	300	-	0,55
	2	500	-	0,55
Pulsante	3	300	33	0,55
	4	500	33	0,55
	5	300	171	0,55
	6	500	171	0,55
	7	300	33	0,80
	8	500	33	0,80
	9	300	171	0,80
	10	500	171	0,80

Para o traçado dos gráficos de eficiência de corrente em função da concentração de cobre, as condições experimentais utilizadas foram substituídas nas equações de previsão para EC_{in} , C_{Cu}^* e k_L (Tabelas 1 e 2). Estes resultados foram substituídos na Equação 4, permitindo a obtenção de dez diferentes curvas para as condições experimentais utilizadas.

Os gráficos de eficiência de corrente para as várias condições operacionais podem ser vistos nas Figuras 2 e 3, respectivamente.

Observa-se nas Figuras 2 e 3 que a condição 1 (leito fluidizado) apresentou melhor desempenho, em termos de eficiência

de corrente, do que os resultados do eletrodo pulsante. Esta diferença, em favor do leito fluidizado é mais significativa quando a concentração de ácido presente na solução eletrolítica utilizada para ambos os equipamentos é a mesma (0,55 M – Figura 2). Quando a concentração, em ácido, do eletrólito usado para o leito pulsante é superior (0,80 M – Figura 3) à utilizada para o eletrodo fluidizado, existe uma condição operacional, a de número 9, em que o desempenho entre os dois reatores é praticamente idêntico.

Portanto, o eletrodo de leito pulsante é tão indicado quanto o leito fluidizado, para quando o efluente a ser tratado apresenta-se mais acidificado.

Quando a comparação se deu tendo como parâmetro o consumo energético, a partir das Equações 4 e 5 foi obtida uma expressão para o consumo energético definida por partes, da mesma forma que para a eficiência de corrente.

A forma escolhida para apresentar estes resultados é a de um gráfico de consumo energético em relação a concentração de cobre em solução, que pode ser visto nas Figuras 4 e 5 para as dez condições experimentais.

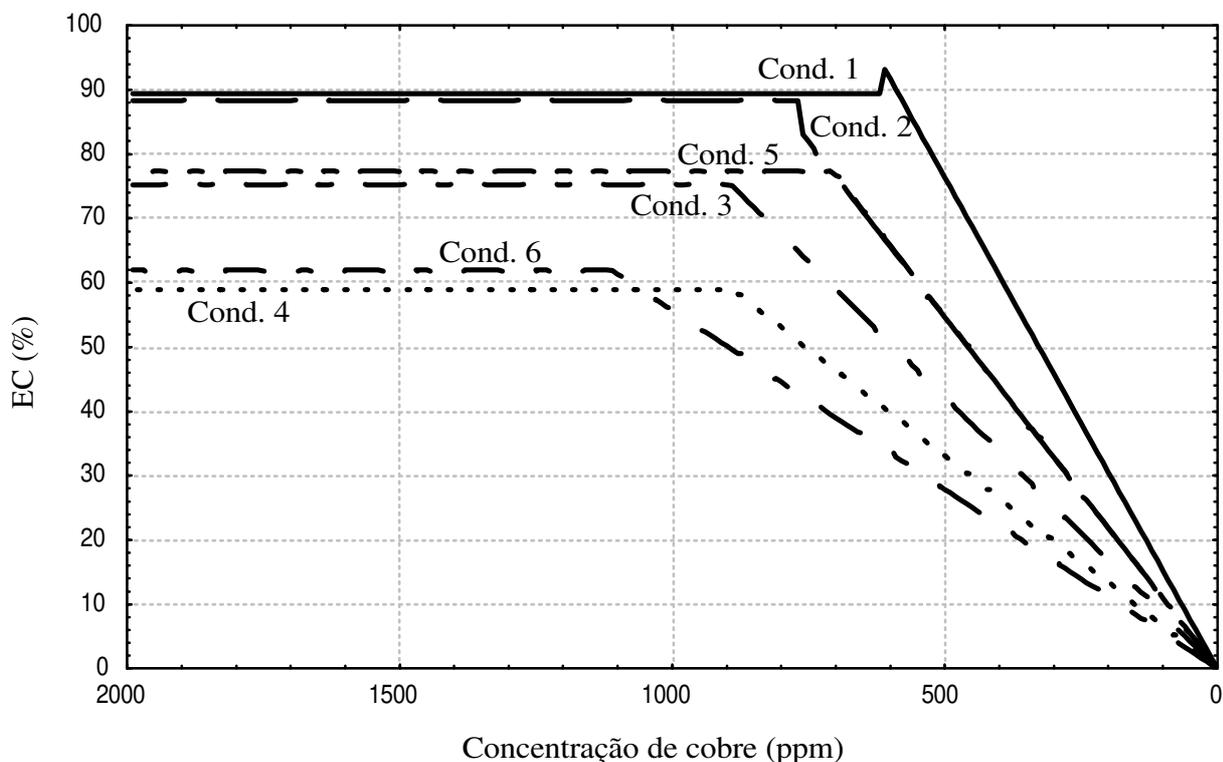


Figura 2 – Eficiência de corrente em função da concentração de cobre para o eletrodo fluidizado (condições 1 e 2) e para o eletrodo pulsante (condições 3 a 6).

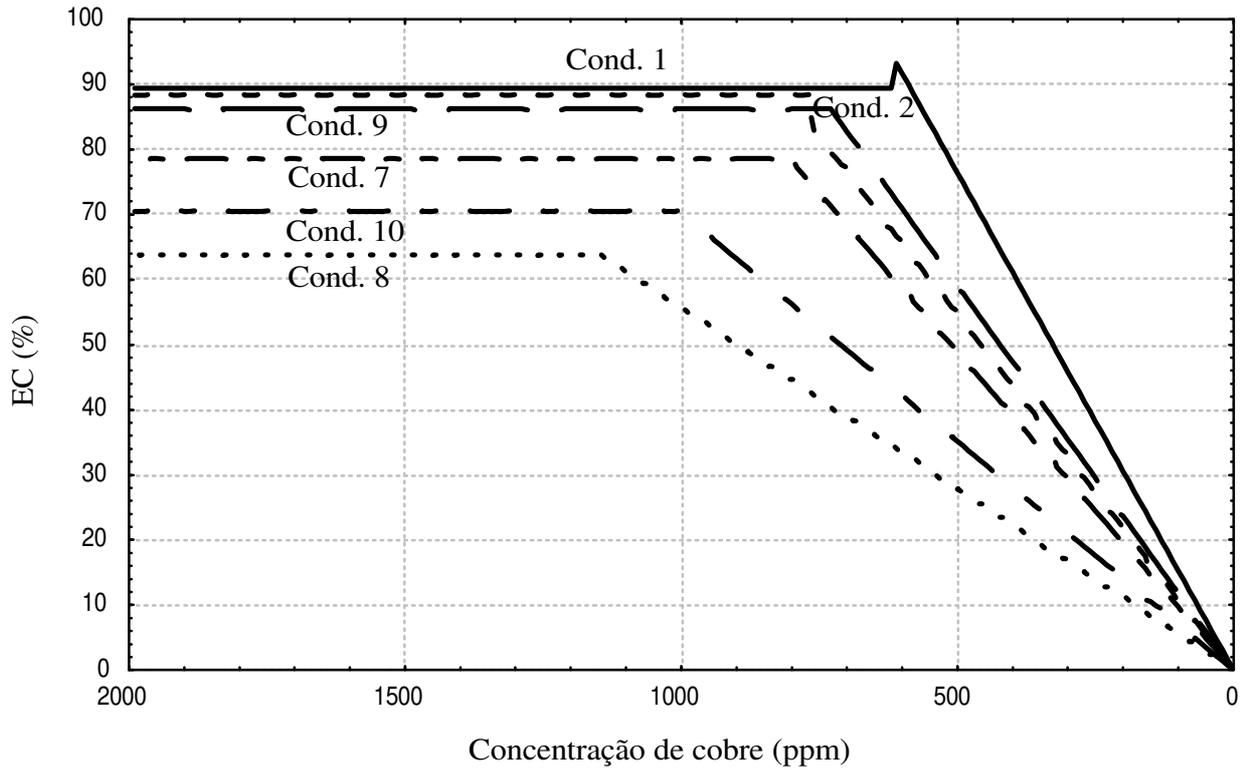


Figura 3 – Eficiência de corrente em função da concentração de cobre para o eletrodo fluidizado (condições 1 e 2) e para o eletrodo pulsante (condições 7 a 10).

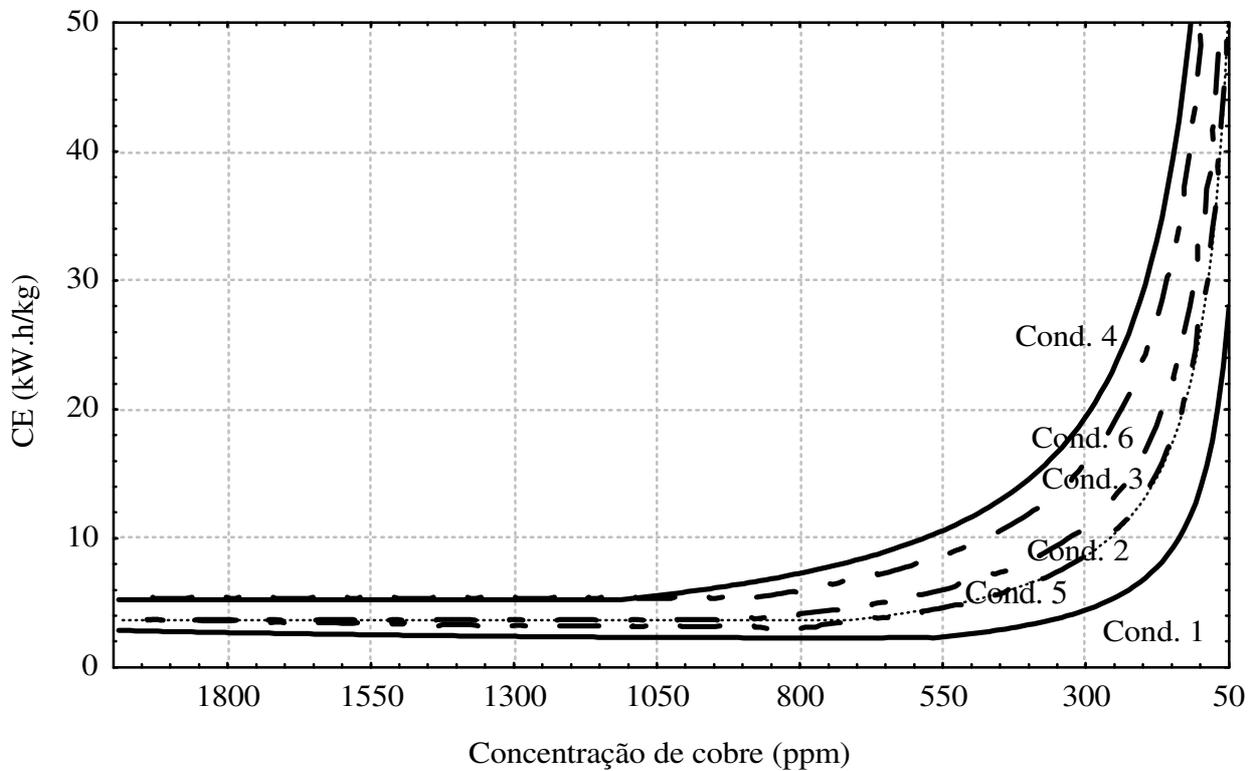


Figura 4 – Consumo energético em função da concentração de cobre para o eletrodo fluidizado (condições 1 e 2) e para o eletrodo pulsante (condições 3 a 6).

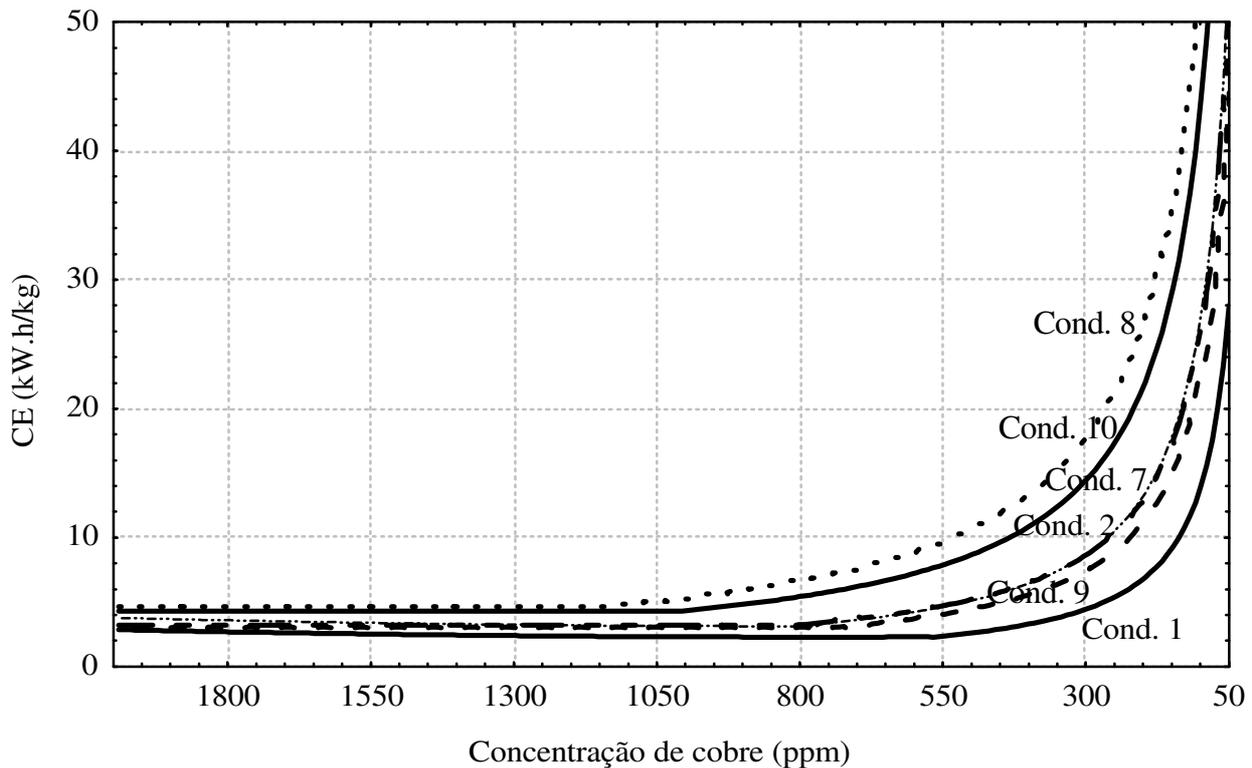


Figura 5 – Consumo energético em função da concentração de cobre para o eletrodo fluidizado (condições 1 e 2) e para o eletrodo pulsante (condições 7 a 10).

Da mesma forma que para a eficiência de corrente, observou-se nas Figuras 4 e 5, que existe uma condição (número 1) em que o leito fluidizado apresentou-se com menor consumo energético para toda a variação de concentração de íon metálico estudada. Pode-se observar também que quando o eletrólito é mais ácido (0,80 M) os resultados entre os dois equipamentos tendem a se tornarem mais próximos.

Como o leito pulsante apresenta períodos de tempo em que permanece no estado fixo, com grande contato entre as partículas, há uma diminuição na queda de voltagem no reator e por conseqüência uma diminuição no consumo de energia (Equação 5). Era esperado, então, que, no que diz respeito ao consumo energético, o desempenho do eletrodo pulsante fosse superior ao do eletrodo fluidizado. Contudo, a despeito da menor queda de voltagem apresentada pelo eletrodo pulsante, os melhores resultados de eficiência de corrente obtidos para o leito fluidizado são suficientes para compensar sua maior queda de

voltagem e proporcionar um menor consumo de energia para este equipamento.

CONCLUSÕES

Os diversos resultados advindos da realização do presente estudo permitem apresentar as seguintes conclusões:

- o eletrodo fluidizado apresenta melhor eficiência de corrente do que o pulsante, em especial quando a $C_{ác}$ presente no eletrólito é a mesma (0,55 M). Quando a $C_{ác}$ usada para o leito pulsante é superior (0,80 M) à utilizada para o eletrodo fluidizado existe uma condição operacional (Condição 9) em que o desempenho é praticamente idêntico (Figuras 2 e 3);
- existe uma condição ($I = 300$ A) em que o eletrodo fluidizado apresenta menor consumo energético para a faixa de variação de concentração de íon metálico estudada. Novamente, quando o eletrólito é mais ácido (0,80 M) os resultados

tendem a se tornarem mais próximos (Figuras 4 e 5);

- apesar da menor queda de voltagem apresentada pelo eletrodo pulsante, os melhores resultados de eficiência de corrente obtidos para o leito fluidizado são suficientes para proporcionar um menor consumo de energia para este equipamento.

NOMENCLATURA

$C_{\text{ác}}$ – concentração de ácido sulfúrico na solução eletrolítica [M.L^{-3}]

C_{Cu} – concentração de íons cobre na solução eletrolítica [ML^{-3}]

EC – eficiência de corrente [-]

EC_{in} – eficiência de corrente enquanto o controle reacional se dá por ativação [-]

F – constante de Faraday ($96487 \text{ A.s.mol}^{-1}$)

I – corrente aplicada ao reator [A]

k_L – coeficiente de transferência de massa médio [L.T^{-1}]

L_0 - altura do leito de partículas em repouso [L]

L_{exp}/L_0 - expansão do leito de partículas quando fluidizado [-]

M_i - massa iônica da espécie i [M.mol^{-1}]

n – número de elétrons envolvidos na reação eletroquímica [-]

P - frequência dos pulsos de vazão no eletrodo pulsante [T^{-1}]

Q – vazão de eletrólito [$\text{L}^3.\text{T}^{-1}$]

t – tempo [T]

ΔU – queda de voltagem no reator [V]

V – volume de eletrólito [L^3]

Índices:

0 – início de processo de deposição

* - transição do controle reacional por ativação para controle por transferência de massa

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP o auxílio recebido (Processos 96/04155-1, 96/04156-8 e 97/04576-0).

REFERÊNCIAS

ARGONDIZO, A. Remoção de íons cobre de soluções aquosas diluídas em eletrodo de leito pulsante. São Carlos, Universidade Federal de São Carlos, 2001, 132 p. (Tese), a ser impressa.

COEURET, F. Introducción a la Ingeniería Electroquímica, Editorial Reverté, Barcelona Espanha, 313 p., 1992.

MYERS, R.H. & MONTGOMERY, D.C. Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments, John Wiley & Sons, 700p., 1995.

RAJESHWAR, K. & IBANEZ, J.G. Environmental Electrochemistry, Academic Press Inc., 759p., 1997.

SILVA, A. P.; ARGONDIZO, A & GUBULIN, J.C., Comparação na performance dos leitos fluidizado e vórtice na eletrodeposição de cobre. Anais do XXIV Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados (ENEMP), Uberlândia - MG, v.2, p. 417-422, 1996.

SILVA, A. P.; ARGONDIZO, A & GUBULIN, J.C., Análise do desempenho de um eletrodo de leito fluidizado, em escala piloto, para separação de metais pesados. Anais do XXVIII Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados (ENEMP), Teresópolis - RJ, no prelo, 2000.

SILVA, A.P. Eletroseparação de íons cobre, em eletrodo de leito fluidizado, em escala piloto. São Carlos, Universidade Federal de São Carlos, 2000, 158 p. (Tese).

**Elementos de: Termodinâmica, Cinética e
Fenômenos de Transporte em meios dispersos.**

José Carlos Gubulin 1.^a edição

Esta obra reúne aspectos científicos e tecnológicos da adsorção e da eletrodeposição em meios dispersos, numa linguagem unificadora baseada na Teoria de Misturas (Mecânica Racional do Contínuo) e que muito auxiliará o acadêmico e o engenheiro na análise do desempenho e do projeto de equipamentos e instalações no domínio das Engenharias: Química e Eletroquímica visando aspectos ecológicos e econômicos no tratamento de águas residuárias.

ISBN 978-65-00-16104-5