

Elementos de:
Termodinâmica,
Cinética e
Fenômenos de Transporte
em meios dispersos.

José Carlos Gubulin

Segunda edição

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

2.^a edição

José Carlos Gubulin

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

Gubulin, José Carlos.
Elementos de Termodinâmica, Cinética e
Fenômenos de Transporte em Meios Dispersos. / José Carlos Gubulin.
-- 2. ed.-- São Carlos, SP:
Ed do autor, 2023.

ISBN 978-65-00-73981-7

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

660.2843 83-16904

CDU: 66,0

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 continuo* 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. 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 reconhece-los na leitura desta obra. Este livro foi concebido para acesso gratuito por meio eletrônico e apenas algumas cópias físicas foram impressas. *Nesta segunda edição* mantivemos a estrutura básica apenas acrescentando material concernente à adsorção por troca iônica que julgamos ter faltado na edição anterior. Ressaltando, novamente, que foi totalmente digitado e editado por mim e, neste sentido, o único responsável pela imperfeição da obra que aí está.

São Carlos, maio de 2023

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, 22
- 1.I.3 Aplicações específicas, 31
 - 1.I.3.1. Sistemas binários, 31
 - 1.I.3.1.1. Metodologia para obtenção de dados no estudo de troca iônica, 32
 - 1.I.3.2 Sistemas ternários, 42

CAPÍTULO 1 PARTE II TERMODINÂMICA DE SUPERFÍCIES

48

- 1.II.1 A Equação fundamental e os potenciais termodinâmicos, 48
 - 1.II.1.1 Integração da Relação Fundamental da Termodinâmica, 49
 - 1.II.1.2 As energias livres, 49
 - 1.II.1.3 Relações de Gibbs-Helmholtz e Gibbs-Duhem, 50
 - 1.II.1.3.1 Grandezas Parciais Molares, 50
 - 1.II.1.3.2 Isoterma de Gibbs, 52
- 1.II.2 O problema do equilíbrio termodinâmico, 54
 - 1.II.2.1 A lei de Jurin e a pressão capilar, 56
 - 1.II.2.2. A equação de Kelvin, 60
- 1.II.3 Adsorção, 65
 - 1.II.3.1 Equações complementares para as fases, 66
 - 1.II.3.2 Formas usuais, 68
 - 1.II.3.3 Aplicações específicas, 72

1.II.3.4 Teoria da Adsorção em Soluções Ideais, 75

1.II.3.5. Sistemas ternários em Soluções Ideais, 77

CAPÍTULO 2 CINÉTICA DE TRANSFERENCIA DE MASSA

83

2.1 Introdução, 83

CAPÍTULO 2 PARTE I. SISTEMAS ELETROLÍTICOS, CINÉTICA ELETROQUÍMICA

82

2.I.1 Considerações preliminares, 84

2.I.2 As leis de Faraday, 85

2.I.3 O Sobrepotencial do eletrodo, 86

2.I.4 A cinética e fatores controladores, 87

2.I.5 Obtenção de parâmetros cinéticos, 95

2.I.5.1 Aplicações do método, 99

2.I.5.1.1 Um resultado típico, 100

CAPÍTULO 2 PARTE II. SISTEMAS NÃO ELETROLÍTICOS

110

2.II.1 Considerações preliminares, 110

2.II.2 Modelo a duas fases na partícula, 111

2.II.3 Modelo a uma fase na partícula, 115

2.II.4 Resistência na camada interfacial (linear driving force model), 117

2.II.5 Obtenção de parâmetros cinéticos, 118

2.II.5.1 Método da imersão em volume finito, 119

2.II.6 Método da coluna recheada, 135

CAPÍTULO 3 FENÔMENOS DE TRANSPORTE

147

3.1 Introdução, 147

3.2 As equações de transporte, 148

3.2.1 As equações de estado, 153

3.2.2 As relações constitutivas, 153

CAPÍTULO 3 PARTE I. SISTEMAS ELETROLÍTICOS

157

3.I.1 Considerações iniciais eletrodos tridimensionais, 157

3.I.2 Eletrodos porosos ou tridimensionais, 159

3.I.2.1 Comportamento de eletrodos tridimensionais, 161

3.I.2.1.1 Predição da eficiência de corrente na eletroseparação de metais tóxicos, 161

3.I.2.1.2 Estudo do campo de porosidades, 168

3.I.2.1.3 Estudo da expansão do leito, 170

CAPÍTULO 3 PARTE II. SISTEMAS ADSORTIVOS

170

3.II.1 Considerações iniciais, 170

3.II.2 Processos adsortivos, 171

3.II.2.1 Adsorção em coluna recheada, 171

- 3.II.2.2 Adsorção em lote (batch adsorption), 176
- 3.II.2.3 Adsorção em leito fluidizado (fluidized bed adsorption), 179
 - 3.II.2.3.1 Adsorção em leito fluidizado tipo CSTR, 179
 - 3.II.2.3.2 Adsorção em leito fluidizado tipo PFR, 180
 - 3.II.2.3.3 Adsorção em leito móvel associado a um tanque agitado, 182
- 3.3 Considerações finais, 183
 - 3.3.1 Técnica eletroquímica, 185
 - 3.3.1.1 Arranjos operacionais no ambiente industrial, 190
 - 3.3.2 Técnica adsortiva, 192
 - 3.3.2.1. recuperação do adsorvente (regeneração), 196
 - 3.3.3 Técnica eletroquímica associada à técnica adsortiva, 198

APENDICES

199

- Apendice A** Kinetic and Hydrodynamic Study of Copper ion Electrodeposition in three-dimensional Fixed bed Electrodes, 199
- Apendice B** Hydrodynamic characterization of the Vortex bed, 207
- Apendice C** A system for carrying out Potential measurements in three-dimensional Electrodes, 215
- Apendice D** Removal of Copper ions from dilute solutions in a Pulsed bed Electrode, 221

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.

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

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.

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

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:

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

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 $\hat{f}_k^{(\alpha)}$, $\phi_k^{(\alpha)}$, $\gamma_k^{(\alpha)}$, $a_k^{(\alpha)}$ 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 químicos 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:

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

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial U^{(\alpha)}}{\partial V^{(\alpha)}} \right)_{S^{(\alpha)}, Q^{(\alpha)}, N_k^{(\alpha)}} &= -P^{(\alpha)} ; \text{ Potencial mecânico (pressão absoluta)} \\
\left(\frac{\partial U^{(\alpha)}}{\partial Q^{(\alpha)}} \right)_{S^{(\alpha)}, V^{(\alpha)}, N_k^{(\alpha)}} &= \Phi^{(\alpha)} ; \text{ Potencial elétrico} \\
\left(\frac{\partial U^{(\alpha)}}{\partial N_k^{(\alpha)}} \right)_{S^{(\alpha)}, V^{(\alpha)}, Q^{(\alpha)}, N_{j, j \neq k}^{(\alpha)}} &= \mu_k^{(\alpha)} ; \text{ Potencial químico}
\end{aligned} \tag{1.I.3}$$

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

$$\begin{aligned}
T^{(\alpha)} &= T^{(\alpha)}(S^{(\alpha)}, V^{(\alpha)}, Q^{(\alpha)}, \dots, N_K^{(\alpha)}, \dots) \\
P^{(\alpha)} &= P^{(\alpha)}(S^{(\alpha)}, V^{(\alpha)}, Q^{(\alpha)}, \dots, N_K^{(\alpha)}, \dots) \\
\Phi^{(\alpha)} &= \Phi^{(\alpha)}(S^{(\alpha)}, V^{(\alpha)}, Q^{(\alpha)}, \dots, N_K^{(\alpha)}, \dots) \\
\mu_k^{(\alpha)} &= \mu_k^{(\alpha)}(S^{(\alpha)}, V^{(\alpha)}, Q^{(\alpha)}, \dots, N_K^{(\alpha)}, \dots)
\end{aligned} \tag{1.I.4}$$

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

$$dU^{(\alpha)} = T^{(\alpha)}dS^{(\alpha)} - P^{(\alpha)}dV^{(\alpha)} + \Phi^{(\alpha)}dQ^{(\alpha)} + \sum_{\kappa=1}^m \mu_k^{(\alpha)}dN_k^{(\alpha)} \tag{1.I.5}$$

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.I.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:

$$Q_k^{(\alpha)} = z_\kappa F N_k^{(\alpha)} \tag{1.I.6}$$

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

$$Q^{(\alpha)} = \sum_{\kappa=1}^m Q_k^{(\alpha)} = \sum_{\kappa=1}^m z_\kappa F N_k^{(\alpha)} \tag{1.I.7}$$

cujas 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:

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

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:

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

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:

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

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

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

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:

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

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:

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

resultam, respectivamente:

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

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

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

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:

$$\eta_k^{(\alpha)} = \mu_k^{(\alpha)} + z_\kappa F \Phi^{(\alpha)} \quad \text{onde} \quad \mu_k^{(\alpha)} = \mu_k^{(\alpha)}(T^{(\alpha)}, P^{(\alpha)}, N_k^{(\alpha)})$$

da definição de fugacidade vista anteriormente:

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

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:

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

e se:

$$\hat{a}_k^{(\alpha)} = \frac{\hat{f}_k^{(\alpha)}}{\hat{f}_\kappa^{0(\alpha)}} = \gamma_k^{(\alpha)} x_k^{(\alpha)} \quad (1.I.40b)$$

então,

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

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:

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

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.

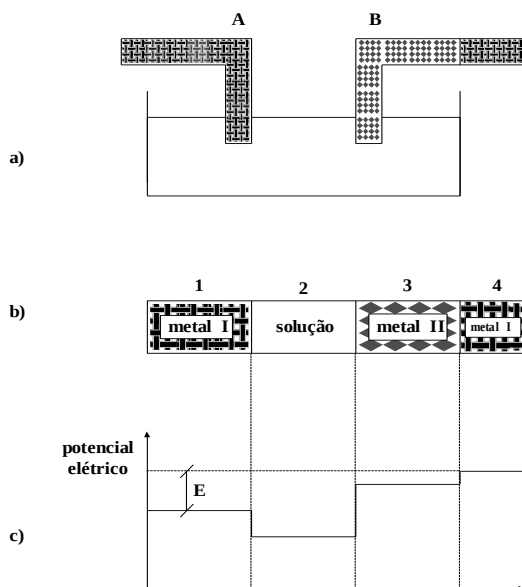


FIGURA 1 - Diagrama esquemático do potencial elétrico Φ em uma célula galvânica.

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

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.

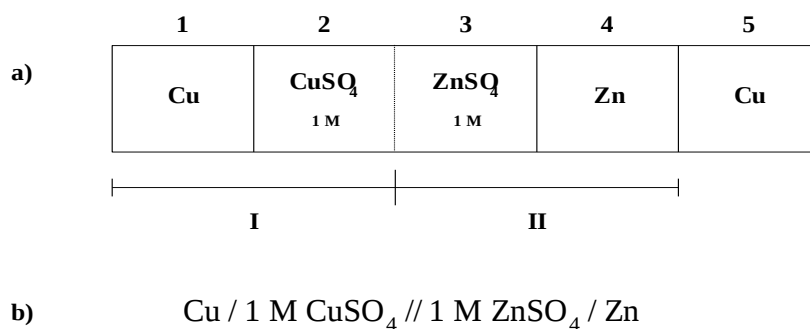
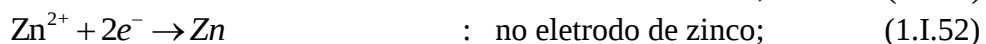
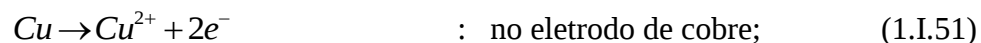
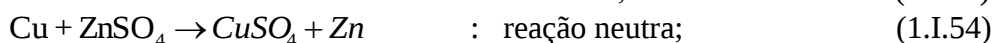
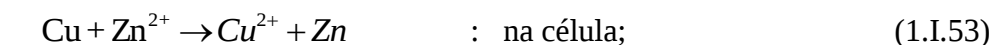


FIGURA 2 - Forma esquemática (a) e simbólica (b) de representação de uma célula galvânica.

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:

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

$$\mu_{\text{SO}_4^{2-},2} - 2F\Phi_2 = \mu_{\text{SO}_4^{2-},3} - 2F\Phi_3 \rightarrow -2F\Phi_{23} = \mu_{\text{SO}_4^{2-},3} - \mu_{\text{SO}_4^{2-},2}$$

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

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

Somando todas as quedas de potencial elétrico na célula resulta:

$$E_0 = \Phi_{15} = \frac{1}{2F} \left[-\mu_{\text{Cu}^{2+}}^{(1)} + \left(\mu_{\text{Cu}^{2+}}^{(2)} + \mu_{\text{SO}_4^{2-}}^{(2)} \right) + \left(-\mu_{\text{SO}_4^{2-}}^{(3)} - \mu_{\text{Zn}^{2+}}^{(3)} \right) + \left(\mu_{\text{Zn}^{2+}}^{(4)} + 2\mu_{e^-}^{(4)} \right) - 2\mu_{e^-}^{(5)} \right] \quad (1.I.55)$$

e desde que:

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

então

$$E_0 = (\Phi_1 - \Phi_5) = \frac{1}{2F} \left(\mu_{\text{Zn}} + \mu_{\text{CuSO}_4} - \mu_{\text{Cu}} - \mu_{\text{ZnSO}_4} \right) \quad (1.I.57)$$

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:

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

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:

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

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

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

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

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

Equações perfeitamente compatíveis com as semirreações 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:

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

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. adsorção em troca iônica.

no equilíbrio eletroquímico:

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

$$P^{(1)}; \text{ constante} \quad (1.I.73)$$

$$P^{(2)}; \text{ constante} \quad (1.I.74)$$

$$\eta_k^{(1)} = \eta_k^{(2)} \quad (1.I.75)$$

pela Eq. 1.I.41 temos:

$$\frac{\mu_k^{0(\alpha)}}{RT^{(\alpha)}} + \ln\left(\frac{\hat{f}_k^{(\alpha)}}{\hat{f}_k^{0(\alpha)}}\right) + \frac{z_k F}{RT^{(\alpha)}} \Phi^{(\alpha)} = \frac{\eta_k^{(\alpha)}}{RT^{(\alpha)}} \quad (1.I.76)$$

então das Eqs. 1.I.75 e 1.I.72 resulta:

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

Rearranjo da condição de equilíbrio Eq. 1.I.77:

$$\frac{1}{z_k} \ln\left(\frac{K_k^0 \hat{a}_k^{(2)}}{\hat{a}_k^{(1)}}\right) = \frac{F}{RT} (\Phi^{(1)} - \Phi^{(2)}); \quad \forall k \quad (1.I.78)$$

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,

$$\frac{1}{z_i} \ln\left(\frac{K_i^0 \hat{a}_i^{(2)}}{\hat{a}_i^{(1)}}\right) = \frac{1}{z_j} \ln\left(\frac{K_j^0 \hat{a}_j^{(2)}}{\hat{a}_j^{(1)}}\right); \quad \forall i, j \quad (1.I.80)$$

resultando:

$$\left[\left(\frac{K_i^0 \hat{a}_i^{(2)}}{\hat{a}_i^{(1)}}\right)\right]^{\frac{1}{z_i}} = \left[\left(\frac{K_j^0 \hat{a}_j^{(2)}}{\hat{a}_j^{(1)}}\right)\right]^{\frac{1}{z_j}}; \quad \forall i, j \quad (1.I.81)$$

ou,

$$\left[\left(\frac{K_i^0 \hat{a}_i^{(2)}}{\hat{a}_i^{(1)}} \right) \right]^{z_j} = \left[\left(\frac{K_j^0 \hat{a}_j^{(2)}}{\hat{a}_j^{(1)}} \right) \right]^{z_i}; \quad \forall i, j \quad (1.I.82)$$

com:

$$\hat{a}_i^{(1)} = \gamma_i^{(1)} m_i^{(1)} \text{ tal que : } \gamma_i^{(1)} \rightarrow 1 \text{ quando } m_i^{(1)} \rightarrow 0 \quad (1.I.83)$$

$$\hat{a}_i^{(2)} = \gamma_i^{(2)} c_i^{(2)} \text{ tal que : } \gamma_i^{(2)} \rightarrow 1 \text{ quando } c_i^{(2)} \rightarrow 0 \quad (1.I.84)$$

com $m_i^{(1)}$ em (mol/kg_{sol}) e $c_i^{(2)}$ em (mol/kg_{ads})

Neste tratamento, os coeficientes de atividade dos íons na solução, $\gamma_k^{(1)}$, e na fase sólida, $\gamma_k^{(2)}$, são representados na concentração molar (molalidade) na convenção da *lei de Henri*, e assim, a Eq. 1.I.82 pode ser convenientemente escrita na forma:

$$\frac{\left[\left(\frac{\gamma_i^{(2)} c_i^{(2)}}{\gamma_i^{(1)} m_i^{(1)}} \right) \right]^{z_j}}{\left[\left(\frac{\gamma_j^{(2)} c_j^{(2)}}{\gamma_j^{(1)} m_j^{(1)}} \right) \right]^{z_i}} = \frac{(K_j^0)^{z_i}}{(K_i^0)^{z_j}} \equiv K_{ij}; \quad \forall i, j \quad (1.I.85)$$

ou,

$$K_{ij} = \frac{(\gamma_i^{(2)} c_i^{(2)})^{z_j} (\gamma_j^{(1)} m_j^{(1)})^{z_i}}{(\gamma_j^{(2)} c_j^{(2)})^{z_i} (\gamma_i^{(1)} m_i^{(1)})^{z_j}}; \quad \forall i, j \quad (1.I.86)$$

ou alternativamente:

$$\frac{\left[\left(\frac{\gamma_i^{(1)} m_i^{(1)}}{\gamma_i^{(2)} c_i^{(2)}} \right) \right]^{\frac{1}{z_i}}}{\left[\left(\frac{\gamma_j^{(1)} m_j^{(1)}}{\gamma_j^{(2)} c_j^{(2)}} \right) \right]^{\frac{1}{z_j}}} = \frac{(K_i^0)^{z_i}}{(K_j^0)^{z_j}} \equiv K_j^i; \quad \forall i, j \quad (1.I.87)$$

$$K_j^i = \left(\frac{\gamma_i^{(1)} m_i^{(1)}}{\gamma_i^{(2)} c_i^{(2)}} \right)^{\frac{1}{z_i}} \left(\frac{\gamma_j^{(2)} c_j^{(2)}}{\gamma_j^{(1)} m_j^{(1)}} \right)^{\frac{1}{z_j}}; \quad \forall i, j \quad (1.I.88)$$

Embora as equações 1.I.85 e 1.I.88 sejam termodinamicamente equivalentes, há uma preferência na literatura pela forma 1.I.88. Assim, visando comparar os dados sem a necessidade de reajustes, adotaremos a Eq. 1.I.88.

Definindo um coeficiente de seletividade corrigido (*Vancelow*) para a solução eletrolítica, por:

$$\tilde{K}_j^i = \left(\frac{\gamma_i^{(1)} m_i^{(1)}}{c_i^{(2)}} \right)^{\frac{1}{z_i}} \left(\frac{c_j^{(2)}}{\gamma_j^{(1)} m_j^{(1)}} \right)^{\frac{1}{z_j}}; \quad \forall i, j \quad (1.I.89)$$

Eq. 1.I.89 simplifica para:

$$K_j^i = \tilde{K}_j^i \left(\frac{1}{\gamma_i^{(2)}} \right)^{\frac{1}{z_i}} \left(\frac{\gamma_j^{(2)}}{1} \right)^{\frac{1}{z_j}}; \quad \forall i, j \quad (1.I.90)$$

de onde,

$$\ln(\tilde{K}_i^j) = \ln(K_i^j) - \frac{1}{z_i} \ln \gamma_i^{(2)} - \frac{1}{z_j} \ln \gamma_j^{(2)} \quad (1.I.91)$$

e ainda para n componentes.

$$K_k^i = K_j^i K_k^j; \quad \forall i, j, k \quad (1.I.92)$$

$$K_j^i = \frac{1}{K_i^j} K_j^i \text{ se } i \neq j \text{ e } K_j^i = 1 \text{ se } i = j \quad (1.I.93)$$

com,

$$\tilde{K} = \prod_{k=1}^n \tilde{K}_k^1 \quad \text{e} \quad K = \prod_{k=1}^n K_k^1 \quad (1.I.94)$$

Consequentemente, para n íons trocáveis escrevemos:

$$\ln(\tilde{K}) = \ln(K) + \frac{n}{z_1} \ln \gamma_1^{(2)} - \sum_{k=1}^n \frac{1}{z_k} \ln \gamma_k^{(2)} \quad (1.I.95)$$

Deve-se notar que apenas (n-1) equações na forma da Eq. 1.I.88 são independentes em um sistema contendo n íons trocáveis. Por outro lado, na forma das Eqs. 1.I.85 e 1.I.86, o coeficiente de seletividade corrigido é o seguinte:

$$\tilde{K}_{ij} = \frac{(c_i^{(2)})^{z_j} (\gamma_j^{(1)} m_j^{(1)})^{z_i}}{(c_j^{(2)})^{z_i} (\gamma_i^{(1)} m_i^{(1)})^{z_j}}; \quad \forall i, j \quad (1.I.96)$$

e, assim:

$$\ln(\tilde{K}_{ij}) = \ln(K_{ij}) + z_i \ln \gamma_j^{(2)} - z_j \ln \gamma_i^{(2)} \quad (1.I.97)$$

equações complementares

Para obter equações complementares será necessário invocar a condição de *eletroneutralidade* em cada sistema individual e no sistema composto.

A quantidade de carga da espécie química k na *fase* α é dada pela Eq. 1.I.6.

$$Q_k^{(\alpha)} = z_k F N_k^{(\alpha)}$$

Para a *fase líquida* $\alpha=L$, seleciona-se, como base, 1 kg de solvente (água) resultando:

$$q_k^{(L)} = z_k F m_k^{(L)} \quad (1.I.98a)$$

e, conseqüentemente, a escolha da *molalidade* como concentração arbitrada na *solução eletrolítica*.

Para a *fase sólida* $\alpha=S$, seleciona-se, como base, 1 kg de adsorvente (ads) resultando:

$$q_k^{(S)} = z_k F c_k^{(S)} \quad (1.I.98b)$$

e, conseqüentemente, a escolha de uma *concentração molal* arbitrada na *solução sólida iônica*.

Assim, para a fase líquida atender ao critério de eletroneutralidade a soma dos cátions **nc** deve ser exatamente igual à soma dos ânions **na** e permanecer constante em qualquer processo, e então:

$$F \sum_{c=1}^{nc} z_c m_c^{(L)} = F \sum_{a=1}^{na} z_a m_a^{(L)} = ct1 \quad (1.I.99)$$

onde **ct1** é constante. Uma constante mais apropriada e característica da *solução iônica* pode ser definida por:

$$TN = \frac{ct1}{F}; \text{ normalidade total} \quad (1.I.100)$$

produzindo expressões mais facilmente utilizáveis:

$$\sum_{c=1}^{nc} z_c m_c^{(L)} = TN ; \text{ para cátions} \quad (1.I.101a)$$

$$\sum_{a=1}^{na} z_a m_a^{(L)} = TN ; \text{ para ânions} \quad (1.I.101b)$$

A matriz de troca possui um número finito de cargas que podem ser trocadas e esse limite deve ser respeitado por cátions e ânions em solução. Nesse sentido, se a matriz for uma *trocadora de cátions*, esse limite é dado pela capacidade de troca de cátions, **CEC**, (equivalente grama) e assim:

$$\sum_{c=1}^{nc} z_c F c_c^{(S)} = ct2 \quad (1.I.102)$$

onde **ct2** é constante. Uma constante mais apropriada e característica da *solução sólida iônica* (matriz de troca catiônica) pode ser definida por:

$$CEC = \frac{ct2}{F}; \text{ Capacidade de troca de cátions}$$

produzindo expressão mais facilmente utilizável

$$\sum_{c=1}^{nc} z_c c_c^{(S)} = CEC$$

onde $c_c^{(S)}$, (mol/mads) é a concentração molal de cátions na matriz de troca catiônica.

A partir dessas equações complementares, variáveis normalizadas podem ser definidas por:

$$y_c^L = \frac{z_c m_c^{(L)}}{TN}; \text{ fração equivalente na fase líquida} \quad (1.I.103a)$$

$$x_c^S = \frac{z_c c_c^{(S)}}{CEC}; \text{ fração equivalente na fase sólida} \quad (1.I.103b)$$

essas novas variáveis atendem às seguintes condições:

$$\sum_{c=1}^{nc} y_c^{(L)} = 1; \quad (1.I.104a)$$

e

$$\sum_{c=1}^{nc} x_c^{(S)} = 1 \quad (1.I.104b)$$

Por outro lado, a variável natural para fases nas equações de equilíbrio termodinâmico é a fração molar $X_k^{(\alpha)}$ e torna-se necessário a recuperação desta informação.

fração molar e fração equivalente.

Deve-se notar que a adsorção por troca iônica não é exatamente uma *troca iônica*, mas sim uma *troca de carga*. Nesse sentido, duas propriedades importantes precisam ser diferenciadas: a *fração molar* e a *fração equivalente*.

O íon, seja formado por um único elemento químico (íons simples) ou formado por dois ou mais elementos químicos (íons compostos) são os *indivíduos k* de interesse em uma *fase α*.

Sua quantificação natural é o número de indivíduos k em uma fase α, geralmente o número de moles, $N_K^{(\alpha)}$. No entanto, quando a carga é de maior interesse, a razão: número de indivíduos k em uma fase α, por carga elétrica transportada, denominado de equivalentes é mais útil e mais apropriado, no sentido da observação feita acima, e definido por:

$$N_{eq(k)}^{(\alpha)} = \frac{N_K^{(\alpha)}}{z_k}; \text{ número de equivalentes} \quad (1.I.105)$$

Variáveis normalizadas são ainda mais úteis e interessantes, como a fração molar e a fração equivalente, definidas por:

$$X_k^{(\alpha)} = \frac{N_k^{(\alpha)}}{\sum_{j=1}^{nc} N_j^{(\alpha)}}; \text{ fração molar} \quad (1.I.106a)$$

$$x_k^{(\alpha)} = \frac{N_{eq(k)}^{(\alpha)}}{\sum_{j=1}^{nc} N_{eq(j)}^{(\alpha)}}; \text{ fração equivalente} \quad (1.I.106b)$$

que são idênticas apenas quando os cátions k da fase α têm cargas unitárias ($z_k=1$)

Elegendo a massa de adsorvente como base para a equação 1.I.105 resulta:

$$c_{eq(k)}^{(s)} = \frac{c_k^{(s)}}{z_k}; \quad (1.I.107)$$

com $c_k^{(s)}$ em (mol/kg_{ads}) e $c_{eq(k)}^{(s)}$ em (eq/kg_{ads}) e assim

$$c_k^{(s)} = z_k c_{eq(k)}^{(s)}; \quad (1.I.108)$$

Da Eq. 1.I.103b resulta:

$$c_c^s = \frac{(CEC)x_c^s}{z_c}; \quad (1.I.109)$$

Deve-se notar, neste ponto da formulação, que o parâmetro que realmente interessa ao processo adsorptivo é a concentração do componente k no adsorvente, preferencialmente na forma:

$$c_k^{(2)} = f(c_k^{(1)}); \text{ com } \left(\frac{mol_k}{g_{ads}} \right) \text{ no adsorvente e } \left(\frac{mol_k}{litro} \right) \text{ na solução}$$

Na sequência, será apresentada a metodologia de obtenção de dados, no equilíbrio, por método computacional.

As condições termodinâmicas necessárias no equilíbrio são:

$$T^{(1)} = T^{(2)} = T; \text{ constantes} \quad (1.I.110)$$

$$P^{(1)} \text{ e } P^{(2)} \quad \text{constantes}$$

$$K_j^i = \left(\frac{\gamma_i^{(1)} m_i^{(1)}}{\gamma_i^{(2)} c_i^{(2)}} \right)^{\frac{1}{z_i}} \left(\frac{\gamma_j^{(2)} c_j^{(2)}}{\gamma_j^{(1)} m_j^{(1)}} \right)^{\frac{1}{z_j}}; \quad \forall i, j \quad (1.I.111)$$

$$\sum_{k=1}^m z_k m_k^{(1)} = TN \quad (1.I.112)$$

$$\sum_{k=1}^m z_k c_k^{(2)} = CEC \quad (1.I.113)$$

As condições de equilíbrio termodinâmico foram obtidas a temperatura e pressão constantes, impondo claramente uma relação entre as temperaturas nas fases, equação 1.I.110, não ocorrendo o mesmo com a pressão. Na verdade, nem sabemos se existe alguma relação entre as pressões nas fases, sendo necessário responder primeiro à pergunta: qual seria a pressão na solução iônica sólida? Nesse sentido, só é importante conduzir os experimentos a uma pressão fixa e constante por fidelidade aos fundamentos, embora sua influência não seja percebida experimentalmente, podendo ser desconsiderada na caracterização das fases.

Caracterizando a fase (1) temos as seguintes variáveis: $T^{(1)}, m_1^{(1)}, \dots, m_k^{(1)}, \dots, m_m^{(1)}$ e a fase (2) temos: $T^{(2)}, c_1^{(2)}, \dots, c_k^{(2)}, \dots, c_m^{(2)}$. Totalizando assim $2(m+1)$ propriedades intensivas especificando completamente o equilíbrio. As relações entre elas são dadas pelas condições de equilíbrio acima e assim temos (1) Eq. 1.I.110; (m-1) equações do tipo 1.I.111; (1) Eq. 1.I.112; e (1) Eq. 1.I.113, totalizando (m+2) disponíveis, o problema fica assim com $F = 2(m+1) - (m+2) = m$, *graus de liberdade*.

Na Tabela 1.I.1 propomos a rotina para obtenção dos dados referentes ao equilíbrio na adsorção por troca iônica em um sistema com **m** íons trocáveis, uma sub-rotina para a especificação completa do estado de equilíbrio, descrita em **3 blocos** operacionais:

No **bloco 1**, além dos dados dos parâmetros do sistema, as m informações necessárias para eliminar os graus de liberdade, representadas pela temperatura e pela composição da fase líquida e suficientes para lidar com o problema de equilíbrio no caso das soluções ideais. Se a idealização não ocorrer, as correlações devem ser fornecidas para o cálculo de $\gamma_k^{(1)}$ e $\gamma_k^{(2)}$.

No **Bloco 2**, um cálculo iterativo determina ($m_m^{(1)}$ e $c_1^{(2)}, \dots, c_k^{(2)}, \dots, c_m^{(2)}$):

No **Bloco 3**, são computadas outras propriedades de interesse, incluindo as efetivamente procuradas, a *isoterma* do componente, k , de interesse, e a *fração coberta*.

Tabela 1.I.1. Rotina para determinar o equilíbrio na adsorção por troca iônica.

Bloco 1: <u>Dados de entrada</u> K_j^i ; i=1, j= 2,...,m.; z_k ; k=1, 2, ..., m. TN; CEC. $m_1^{(1)}, \dots, m_{m-1}^{(1)}, T$; (m) informações necessárias relativa aos graus de liberdade Correlações dos coeficientes de atividade: $\gamma_k^{(1)} \gamma_k^{(2)}$	
Bloco 2: <u>Condições de Equilíbrio</u> cálculos de... $m_m = \frac{TN - \left(\sum_{j=1}^{m-1} z_j m_j \right)}{z_m}$ $\gamma_i^{(1)} = \gamma_i^{(1)}(T, \dots, m_i^{(1)}, \dots); i=1, 2, \dots, m.$ $\gamma_i^{(2)} = \gamma_i^{(2)}(T, \dots, c_i^{(2)}, \dots); i=1, 2, \dots, m.$ $K_j^i = \left(\frac{\gamma_i^{(1)} m_i^{(1)}}{\gamma_i^{(2)} c_i^{(2)}} \right)^{\frac{1}{z_i}} \left(\frac{\gamma_j^{(2)} c_j^{(2)}}{\gamma_j^{(1)} m_j^{(1)}} \right)^{\frac{1}{z_j}}; i=1, j=1,2,\dots,m,;$ $\sum_{k=1}^m z_k c_k^{(2)} = CEC$	Bloco 3: <u>Outros Cálculos</u> $y_c^L = \frac{z_c m_c^{(L)}}{TN}; \text{ fração equivalente}$ $x_c^S = \frac{z_c c_c^{(S)}}{CEC}; \text{ fração equivalente}$ $c_{eq(k)}^{(S)} = \frac{c_k^{(S)}}{z_k}; \text{ concentração equivalente}$ $X_k^{(L)} = \frac{m_k^{(L)}}{\sum_{j=1}^{nc} m_j^{(L)}}; \text{ fração molar}$ $X_k^{(S)} = \frac{c_k^{(S)}}{\sum_{j=1}^{nc} c_j^{(S)}}; \text{ fração molar}$ $c_k^{(2)} = f(c_k^{(1)}); \text{ isoterma do íon } k$ $\theta_c = \frac{c_c^{(S)}}{CEC}; \text{ fração coberta}$

1.I.3. aplicações específicas.

1.I.3.1. Sistemas binários

Exemplo 1.I.1 Soluções binárias de cátions

Para binários em que o índice 1 se refere ao íon que predomina no adsorvente (aquele que satura o adsorvente, às vezes chamado de *íon residente* em contraste com o íon que o substitui, chamado de *íon intercambiável*) neste exemplo experimental e numérico, consideraremos uma troca catiônica de solução aquosa para clinoptilolita homoiônica, (Na-clinoptilolita) que após o tratamento de ativação é saturada com, Na. Para este estudo de equilíbrio foi utilizada uma solução aquosa de cloretos, NaCl e KCl. A Figura 1.I.4 mostra dados experimentais em suas formas usuais. Ambos mostram a partição dos constituintes entre as fases: na forma a) o constituinte da ordenada é o mesmo que o da abscissa enquanto na forma b) a abscissa é sempre o constituinte intercambiável o uso é uma questão de preferência e a forma b) é nosso favorita.

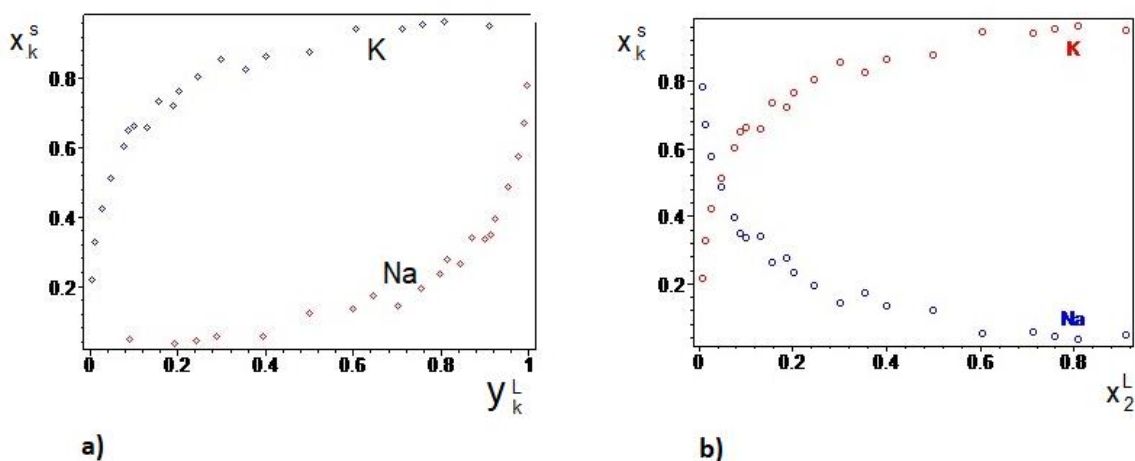


FIGURA 1.I.4- Diagrama de fases do sistema de troca iônica (Na-K)

Para o tratamento numérico do modelo proposto, será utilizada a rotina sugerida na tabela 1.I.1. A Figura 1.I.5 mostra os resultados experimentais e simulados:

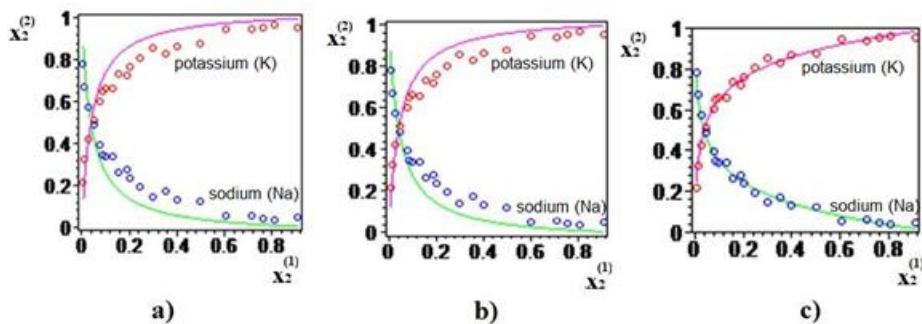


FIGURA 1.I.5- Resultados experimentais e modelo

Na Fig. 1.I.5(a) o sistema é *ideal* na fase sólida e *ideal* na fase líquida.

Na Fig. 1.I.5(b) o sistema é *ideal* na fase sólida e *não ideal* na fase líquida.

Na Fig. 1.I.5(c) o sistema é *não ideal* na fase sólida e *não ideal* na fase líquida.

A primeira observação é que um sistema totalmente ideal (a) ou parcialmente ideal (b), embora descrevam adequadamente o fenômeno, ou seja, um decaimento do cátion presente inicialmente no adsorvente, (Na), e um aumento do cátion trocado, (K), não há acuidade na representação dos dados laboratoriais. Isso corrobora observações frequentes de que os sistemas carregados eletricamente não são ideais. Para completar o exemplo, mostra-se na Fig. 1.I.6 a isoterma de interesse referente aos resultados apresentados na Fig. 1.I.5 mostrando também um ajuste de nossos dados pelas correlações de Langmuir e Sips.

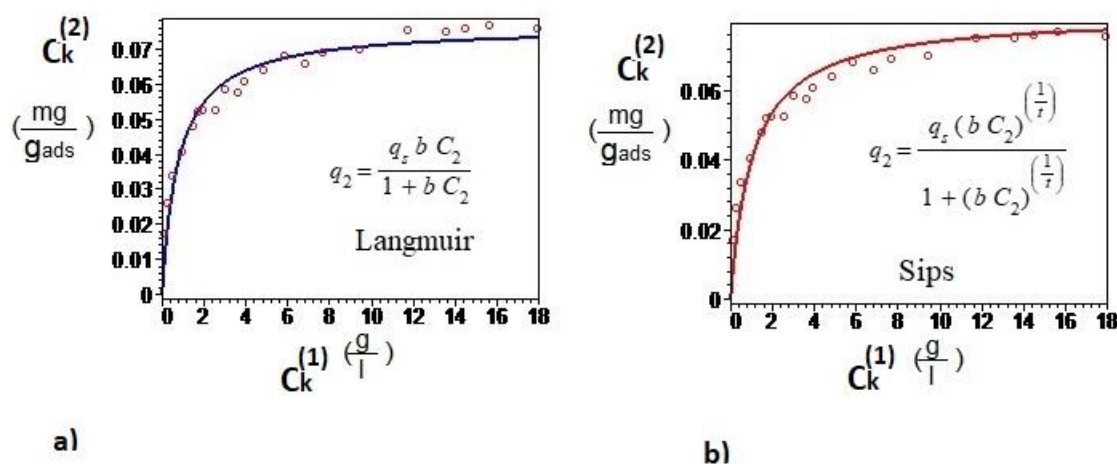


FIGURA 1.I.6.- resultados das isotermas para o cátion trocado (K) experimentais e modelados.

Parece-nos, didaticamente relevante, apresentar parte da metodologia utilizada para a obtenção desses resultados. Um conjunto de dados mais completo pode ser encontrado na obra de Torres Fernández (2004)⁵.

1.I.3.1.1. Metodologia para obtenção de dados no estudo de troca iônica.

Vale ressaltar que não é possível realizar estudos de adsorção sem um conhecimento completo do adsorvente:

Para materiais sintéticos a caracterização é, em geral, dada pelo fabricante, mas no caso de materiais naturais, esta deve ser fornecida pelo pesquisador em seu laboratório, sendo esta a tarefa mais trabalhosa e talvez a de maior custo financeiro.

⁵Torres Fernández, JC (2004), Seletividade da Clinoptilolita natural por metais tóxicos em sistemas aquosos. Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos - SP, 152p.

Adsorvente: Na-clinoptilolita

O mineral de tamanho entre 125-75 μm foi tratado com solução tampão de acetato de sódio 1 N (pH igual a 5) para dissolver os carbonatos. Outras impurezas foram separadas da clinoptilolita por separação de 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 de sódio-citrato-bicarbonato para dissolver os óxidos de ferro.

A clinoptilolita homoiônica foi preparada tratando-se lotes de 40g do mineral com 400mL de solução de NaCl 3M em frasco de 2L, refluxando à temperatura de ebulição da solução e agitação autógena por duas semanas. As soluções de NaCl foram substituídas após dois dias de contato. As amostras de clinoptilolita assim tratadas foram lavadas várias vezes com água deionizada a 90 °C, seca em estufa a 65 °C e equilibrada com vapores de solução saturada de NaCl em dessecador por 10 dias.

difração de raios X: Padrões de difração de raios-X de amostras preparadas a partir do mineral clinoptilolita foram obtidos usando um difratômetro Siemens modelo D-5005, usando $\text{CuK}\alpha_1$, $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$, filtro Ni, 40 kV e 40 mA. O difratograma de clinoptilolita não mostra fases secundárias formadas durante o tratamento das amostras.

Análises químicas: Os procedimentos padrões seguidos rigorosamente apresentaram os dados mostrados nas Tabelas 1.I.2.(a) e 1.I.2.(b)

Tabela 1.I.2.(a) Análise química de amostras.

Componente	% Peso				
	NC	Naca	NaCTT	NaCC	NaC**
Na_2O	1,36 $\pm$ 0,03	5,75 $\pm$ 0,07	2,09 $\pm$ 0,04	0,56 $\pm$ 0,02	6,36 $\pm$ 0,04
K_2O	1,32 $\pm$ 0,02	0,75 $\pm$ 0,02	0,56 $\pm$ 0,01	0,11 $\pm$ 0,02	0,66 $\pm$ 0,05
MgO	0,51 $\pm$ 0,03	0,17 $\pm$ 0,02	0,12 $\pm$ 0,01	0,08 $\pm$ 0,01	0,16 $\pm$ 0,03
CaO	3,94 $\pm$ 0,17	0,84 $\pm$ 0,02	0,37 $\pm$ 0,02	0,47 $\pm$ 0,02	0,02 $\pm$ 0,01
TiO_2	0,27 $\pm$ 0,02	0,29 $\pm$ 0,01	0,12 $\pm$ 0,01	0,16 $\pm$ 0,01	0,04 $\pm$ 0,03
Fe_2O_3	1,38 $\pm$ 0,03	1,35 $\pm$ 0,03	0,42 $\pm$ 0,01	0,30 $\pm$ 0,01	0,04 $\pm$ 0,02
Al_2O_3	11,27 $\pm$ 0,09	11,23 $\pm$ 0,17	6,93 $\pm$ 0,04	5,74 $\pm$ 0,08	11,28 $\pm$ 0,09
SiO_2	67,96 $\pm$ 0,30	67,25 $\pm$ 0,12	77,59 $\pm$ 0,04	81,79 $\pm$ 0,04	68,28 $\pm$ 0,57
H_2O	12,00	12,38	11,80	10,80	-
Total*	88,00	87,62	88,20	89,20	87,20

*Total com base na matéria seca; os desvios-padrão baseiam-se na análise de uma sequência de três amostras para cada tipo de amostra.

NC, clinoptilolita natural;

NaC, clinoptilolita sódica;

NaCTT, uma forma de sódio tratada termicamente;

NaCC, forma de sódio calcinado.

**Na-clinoptilolita (Pabalan, 1994);

Tabela 1.I.2.(b) Capacidade de troca iônica e razão molar Si/Al das amostras.

Amostra	CEC*	CEC**	Sim/Al
NC	2,08	2,08	5,12
NaC	1,86	1,83	5,08
NaCTT	0,68	1,10	9,50
NaCC	0,18	0,94	12,08
NaC*	2,05*	2,04*	5,14

*Capacidade de troca ($\times 10^{-3}$ eq/g) a partir de equivalentes totais de metais trocáveis.

**Capacidade calculada a partir do teor de metais que contribuem para os locais de troca: [mols (Al + Fe) – equivalentes (K + Mg + Ca)] ou diferença entre mols de locais totais e inacessíveis, no mineral sódio.

*Mols (Al + Fe), no material purificado;

NaC* (Pabalan, 1994).

Experimentos de troca iônica

Os experimentos foram conduzidos a 30°C para sistemas binários ($Na^+ - Cu^{2+}$), ($Na^+ - Zn^{2+}$) e ($Na^+ - Pb^{2+}$). Por equilíbrio termodinâmico: quantidades de Na_clinoptilolita com soluções contendo os dois cátions concorrentes em diferentes proporções equivalentes, mas com normalidade constante (0,005 eq L⁻¹). As soluções aquosas dos cátions foram preparadas a partir dos nitratos (grau reagente) dos cátions correspondentes. A normalidade de soluções de cátions 0,5 N foi verificada usando AAS (espectrofotômetro de absorção atômica, Varian: modelo SpectrAA-200).

As massas de clinoptilolita utilizadas para os experimentos variaram 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 colocadas em agitador de temperatura termostatizada, Tecnal: modelo TE-420 e agitação por uma semana. Estudos cinéticos indicaram que o equilíbrio é alcançado em três dias. Uma vez que o equilíbrio foi alcançado, alíquotas das soluções iniciais e em equilíbrio foram retiradas e analisadas para cátions usando AAS.

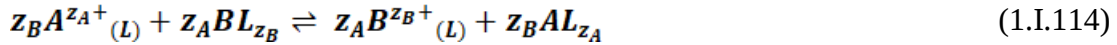
Modelos termodinâmicos.

Modelo para íons na fase aquosa

Os coeficientes de atividade $\gamma_i^{(L)}$, que representam o comportamento não ideal da solução líquida, podem ser calculados a partir de teorias de soluções eletrolíticas bem estabelecidas (Brønsted, 1922; Guggenheim, 1935). Devido à sua utilidade para sistemas multicomponentes em uma ampla gama de concentrações e temperaturas, o modelo de interação iônica desenvolvido por Pitzer (1991) foi utilizado neste estudo para calcular os coeficientes de atividade das espécies na solução eletrolítica.

Modelos para íons na fase zeólita

O tratamento termodinâmico do equilíbrio de troca iônica tem sido discutido em um número significativo de publicações (Barrer e Klinowski, 1972; Fletcher, Franklin e Townsend, 1984). Para a troca binária envolvendo os cátions A^{z_A+} e B^{z_B+} , a reação, no equilíbrio, pode ser escrita como:



onde L é definido como uma porção da rede zeólita que carrega uma unidade de carga negativa.

Pela equação 1.I.88 temos:

$$K_j^i = \left(\frac{\gamma_i^{(1)} m_i^{(1)}}{\gamma_i^{(2)} c_i^{(2)}} \right)^{\frac{1}{z_i}} \left(\frac{\gamma_j^{(2)} c_j^{(2)}}{\gamma_j^{(1)} m_j^{(1)}} \right)^{\frac{1}{z_j}}; \quad \forall i, j \quad (1.I.115)$$

Removendo, apenas por conveniência, a não idealidade da *solução sólida* da Eq. 1.I.115, é possível definir um coeficiente de seletividade corrigido como:

$$\tilde{K}_j^i = \left(\frac{\gamma_i^{(1)} m_i^{(1)}}{c_i^{(2)}} \right)^{\frac{1}{z_i}} \left(\frac{c_j^{(2)}}{\gamma_j^{(1)} m_j^{(1)}} \right)^{\frac{1}{z_j}}; \quad \forall i, j \quad (1.I.116)$$

Consequentemente, para n íons trocáveis escrevemos:

$$\ln \tilde{K} = \ln K + \frac{n}{z_1} \ln \gamma_1^{(S)} - \sum_{k=1}^n \frac{1}{z_k} \ln \gamma_k^{(S)} \quad (1.I.117)$$

sendo

$$\tilde{K} = \prod_{k=1}^n \tilde{K}_k^1 \quad \text{e} \quad K = \prod_{k=1}^n K_k^1 \quad (1.I.118)$$

Vale ressaltar que apenas $(n-1)$ equações na forma da Eq. 1.I.115. são independentes em um sistema contendo **n** íons trocáveis.

Na Eq. 1.I.116. $\tilde{K}$ 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. A não idealidade da fase sólida é refletida nos coeficientes de atividade $\gamma_A^{(S)}$ e $\gamma_B^{(S)}$. Comumente, os modelos utilizados para essa representação são baseados em equações gerais para o excesso de energia livre de Gibbs por mol de mistura, g^E .

Uma formulação termodinâmica útil, devido à relativa simplicidade e adequação, é a de Margules. Para um sistema binário, as expressões correspondentes para os coeficientes de atividade na *mistura sólida* são:

$$\ln \gamma_A^{(S)} = (x_B^{(S)})^2 [A_{AB} + 2x_A^{(S)} (A_{AB} - A_{BA})] \quad (1.I.119)$$

e

$$\ln \gamma_B^{(S)} = (x_A^{(S)})^2 [A_{BA} + 2x_B^{(S)} (A_{BA} - A_{AB})] \quad (1.I.120)$$

em que os parâmetros A_{BA} e A_{AB} sugerem não apenas as magnitudes dos coeficientes de atividade, mas também a assimetria $g^E(T, x)$. Uma formulação alternativa é a de Van Laar, na qual os coeficientes de atividade dos íons na solução sólida são dados por:

$$\ln \gamma_A^{(S)} = \frac{A'_{AB} (A'_{BA})^2 (x_B^{(S)})^2}{(A'_{AB} x_A^{(S)} + A'_{BA} x_B^{(S)})^2} \quad (1.I.121)$$

e

$$\ln \gamma_B^{(S)} = \frac{A'_{BA} (A'_{AB})^2 (x_A^{(S)})^2}{(A'_{BA} x_B^{(S)} + A'_{AB} x_A^{(S)})^2} \quad (1.I.122)$$

onde os parâmetros A'_{BA} e A'_{AB} são interpretados de forma semelhante a A_{BA} e A_{AB} no modelo de Margules.

As isotermas são geralmente mostradas graficamente como *frações catiônicas equivalentes* do íon em solução contra essas quantidades no sólido. 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 inicial (i) e final (f) (M, mol/L de solução) dos cátions (i), usando as equações:

$$E_A^{(S)} = z_A \frac{(M_{A,i} - M_{A,f})V}{m_z CEC}; \quad (1.I.123)$$

e

$$E_A^{(L)} = z_A M_{A,f} / TN \quad (1.I.124)$$

onde TN é a normalidade total da fase aquosa.

A energia livre padrão da reação de troca representada pela Eq. 1.I.98 é dada por:

$$\Delta G^o = -RT \ln K, \quad (1.I.125)$$

onde K, por definição, é a constante de equilíbrio.

As isotermas de troca dos sistemas($Na^+ - Cu^{2+}$), ($Na^+ - Zn^{2+}$) e ($Na^+ - Pb^{2+}$) estão representados nas Figuras (1.I.7 – 1.I.9), segundo o modelo de Margules, MM e o modelo de Van Laar, MVL. Nesses gráficos, os círculos representam as composições do contra-íon ou íon entrante e as cruzes representam as frações equivalentes do íon residente (Na^+). As isotermas da Figura 1.I.4 mostraram um comportamento sigmóide, o que mostra uma reversibilidade da seletividade da zeólita em função das quantidades do íon Cu^{2+} na solução

($E_{Cu}^{(L)}$). As isotermas de troca do sistema $Zn^{2+} - Na^+$ (Figura 1.I.8) são semelhantes aos observados para o sistema $Cu^{2+} - Na^+$. As inflexões apresentadas 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 cátions divalentes e para sódio. A forma côncava da isoterma do Zn^{2+} no sistema $Zn^{2+} - Na^+$, na faixa de composição indica a preferência da clinoptilolita por íons Na^+ com concentração crescente do metal bivalente na solução aquosa. Esse resultado pode ser devido ao fato de que, nessa faixa de composições, o cátion Na^+ ocupa sítios de troca menos estáveis para $0.49 < E_{Zn}^{(L)} < 0.96 Zn^{2+}$ ou sítios de menor energia de interação com o cátion bivalente. A forma retangular da hipérbole da isoterma de Pb^{2+} confirma uma fenomenologia típica de casos em que uma das fases apresenta forte preferência por um cátion sobre o outro, conforme mostra a Figura 1.I.6. 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+} , em relação a Na^+ , na normalidade total e temperatura do estudo. A maior preferência da clinoptilolita por cátions Pb^{2+} pode ser interpretado pela baixa energia de hidratação deste cátion (associada ao grande raio cristalográfico), em relação ao restante dos metais de transição divalentes estudados. Assim, apesar de sua maior carga, esse cátion ocupa todos os tipos de sítios na estrutura do HEU (Gunter et al., 1994). Os traços isotérmicos para os diferentes sistemas de troca, obtidos através da utilização dos modelos de Margules (MM) e Van Laar (MVL), são representados por curvas contínuas nos gráficos de isotermas, conforme mostrado nas Figuras (1.I.7 – 1.I.9). Em geral, os dados obtidos para os três sistemas são capazes de ajustar adequadamente os modelos. Porém, quando a clinoptilolita apresenta forte preferência por um dos cátions, em uma faixa de composições, e essa preferência se inverte em outra faixa, o modelo desvia dos pontos experimentais nas partes deste com forte mudança de inclinação. A partir dos gráficos (Figuras 1.I.7 – 1.I.9) observou-se que o modelo de Van Laar ajustou-se mais adequadamente aos dados das isotermas do sistema ($Cu^{2+} - Na^+$) enquanto o modelo de Margules se adequou melhor aos dados do ($Zn^{2+} - Na^+$) e ($Pb^{2+} - Na^+$). A seletividade da zeólita por cátions foi calculada através dos valores dos parâmetros de ajuste ($\ln K$; A_{BA} ou A'_{BA} ; A_{AB} ou A'_{AB}) e a energia livre de Gibbs padrão da reação (ΔG^0), como mostra a Tabela 1.I.3.

Tabela 1.I.3 Resultados do modelo.

Sistema	Modelo	K	ΔG^0 (J/mol)
$2Na^+ \rightleftharpoons Cu^{2+}$	MM	0,124	5170
	MVL	0,117	5301
$2Na^+ \rightleftharpoons Zn^{2+}$	MM	0,070	6595
	MVL	0,067	6717
$2Na^+ \rightleftharpoons Pb^{2+}$	MM	0,543	1512
	MVL	0,558	1447

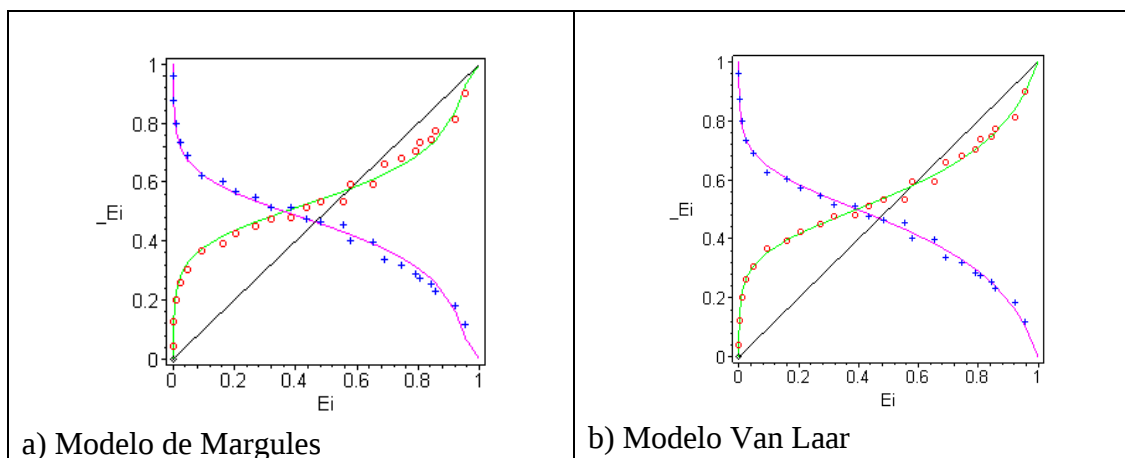


FIGURA 1.I.7. Isothermas para o sistema de troca iônica $Na^+ - Cu^{2+}$

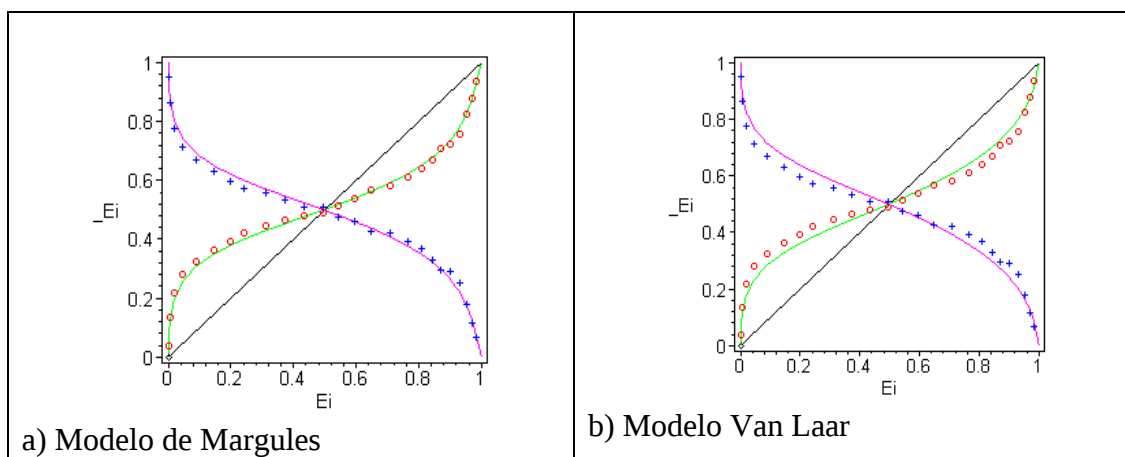


FIGURA 1.I.8. Isothermas para o sistema de troca iônica $Na^+ - Zn^{2+}$

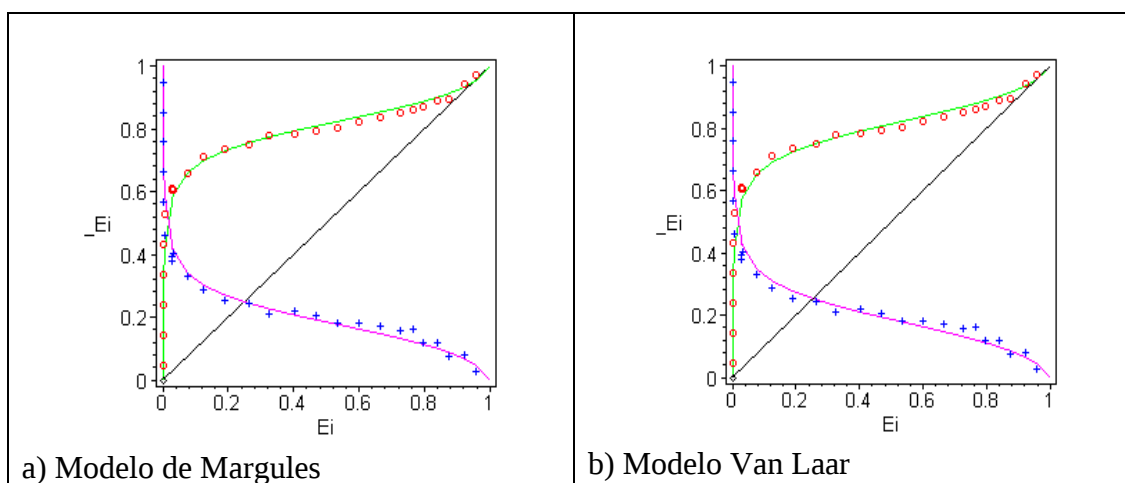


FIGURA 1.I.9. Isothermas para o sistema de troca iônica $Na^+ - Pb^{2+}$

A partir dos valores tabulados e de K, observou-se a série de seletividade: $\text{Na}^+ > \text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$.

Os valores dos parâmetros calculados usando esses modelos, em função da relação entre as energias de hidratação dos cátions de troca ($\Delta G_{h,M_1}^0 / \Delta G_{h,M_2}^0$), revelou os seguintes resultados:

- (1) O parâmetro (A_{BA} (ou A'_{BA})) foi mais negativo à medida que aumentava a relação entre as energias de hidratação (para valores de razão < 1) ou com o aumento do tamanho do contra-íon;
- (2) O parâmetro (A_{AB} (ou A'_{AB})) torna-se menos negativo no sentido de aumentar a relação entre essas energias. Interpretando os valores dos parâmetros como medidas das energias de estabilização da rede zeólita quando um tipo de cátion é substituído por outro, observa-se que a maior estabilização da rede ocorre no processo de substituição do íon pelo íon e, quanto maior a desestabilização, o processo contrário. Essa interpretação pode ser feita com base nos valores de para cada reação de troca, listados na Tabela 1.I.3.
- (3) Função g^E / RT : o adsorvente apresenta maior seletividade para o contra-íon quando a assimetria (neste caso) desta função é negativa, ou curva deslocada para a direita do centro das composições na zeólita.

As variações do $\gamma_i^{(S)}$ e g^E / RT com $x_i^{(S)}$ (com i contra-íon), obtidos pelo modelo de Van Laar, são mostrados na Figura 1.I.7. Um aspecto observado no comportamento dos gráficos foi a simetria (ou assimetria) apresentada por esta função, para cada sistema. No caso de troca, esta função apresentou assimetria em relação ao centro de composições na zeólita (Figura 1.I.7).

A assimetria dessa função é consequência direta da diferença entre os valores dos parâmetros de interação calculados a partir dos modelos. A distância do intercepto entre a função, para ambos os cátions, em relação ao centro da composição diminui na direção. Esta série pode ser confirmada a partir da diferença entre os valores dos parâmetros calculados em cada modelo. Por outro lado, a distância da intersecção entre as funções $\gamma_i^{(S)}$ para ambos os cátions diminui seguindo a série:

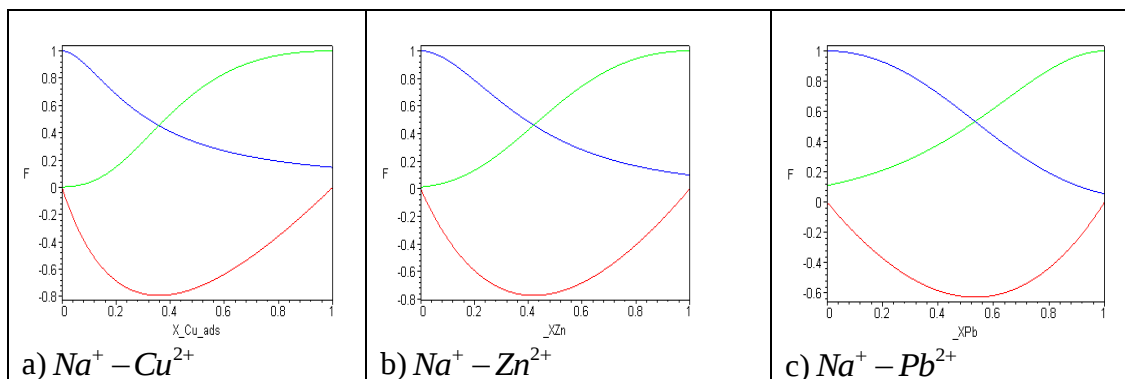
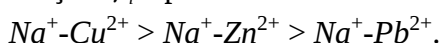


FIGURA 1.I.10. Funções, F: (g^E / RT , vermelho; $\gamma_{\text{Cu}}^{(S)}$, verde; $\gamma_{\text{Na}}^{(S)}$, azul).

As diferenças entre os parâmetros mostraram que a assimetria da função $\gamma_i^{(s)}$ pode ser positiva ou negativa, dependendo do sinal dessa diferença. Então, $\gamma_i^{(s)}$ move para a esquerda ou para a direita em relação ao centro das composições. O sistema que apresentou maior assimetria foi o $Na^+ - Cu^{2+}$ (+), adotando uma convenção arbitrária. O sinal que representa a direção da assimetria dependerá da forma homoiônica da zeólita (ou do contra-íon) e de sua relativa seletividade para os cátions. Quando o sinal de diferença $A_{BA} - A_{AB}$ é negativo (deslocamento para a direita do centro da composição), significa que a zeólita “prefere” o contra-íon e vice-versa.

Os gráficos da variação do excesso de energia livre da solução, g^E / RT , com a composição do contra-íon na fase zeólita, para cada sistema, calculado a partir dos modelos, refletem a assimetria observada para as funções $\gamma_i^{(s)}$. Assim, houve uma coincidência entre o mínimo da função g^E / RT e a intersecção de 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 apresentou maior assimetria, o valor do seu mínimo também foi mais negativo. Este resultado é consequência direta da diferença entre a seletividade da zeólita para cátions aquosos, que se reflete em uma deformação da função g^E / RT , devido à estabilização da mistura sólida, para valores extremos de composição. Tendo em conta a convenção acima adotada, a análise da função g^E / RT pode ser feita da seguinte forma: o adsorvente apresenta maior seletividade para o contra-íon quando a assimetria da curva g^E / RT é negativa, ou curva deslocada para a direita do centro das composições.

outras considerações

- Os arranjos elétricos mais estáveis que resultam da interação dos cátions com a rede zeólita nos sítios de troca, em uma dada composição de solução, são responsáveis pelas distribuições relativas de cátions entre as duas fases; estes são os pontos das isotermas.

-Sistema $Cu^{2+} - Na^+ - clinoptilolita$ mostra uma isoterma sigmóide, indicando seletividade reversível de 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 de clinoptilolita não ocupados por íons Cu^{2+} . Seletividade: $Na^+ > Cu^{2+}$

-Sistema $Zn^{2+} - Na^+ - clinoptilolita$ mostra uma isoterma sigmóide, indicando a presença de mais de dois grupos de sítios energeticamente diferenciados, ocupados pelos cátions Zn^{2+} na estrutura da clinoptilolita. Seletividade: $Na^+ > Zn^{2+}$.

-Sistema $Pb^{2+} - Na^+ - clinoptilolita$ mostra uma isoterma retangular semelhante a uma hipérbole, indicando a fenomenologia de maior preferência do trocador por um dos íons em quase toda a gama de composições da solução. Seletividade (na TN e T do estudo): $Pb^{2+} > Na^+$.

- Quando $x_A^{(S)} \rightarrow 1: 0$ Cu^{2+} substitui mais facilmente o Na^+ , que o Zn^{2+} para Na^+ ; o Pb^{2+} substitui mais facilmente o Na^+ , que o Cu^{2+} ; o Pb^{2+} substitui mais facilmente o Zn^{2+} , que o Cu^{2+} . indica que: o íon Cu^{2+} pode oferecer maior estabilização à rede da zeólita do que o restante dos cátions nos sítios de interação de alta energia, embora ocorra uma população menor deste cátion nas demais posições de troca da rede da zeólita; os cátions Pb^{2+} e Na^+ , de baixa interação de rede, são mais propensos a ocupar todos os tipos de sítios de rede de 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 ΔG^0 obtido: Seletividade: $Na^+ > Pb^{2+} \gg Cu^{2+} > Zn^{2+}$
- O parâmetro A_{BA} (e A'_{BA}) é mais negativa à medida que aumenta a razão entre as energias de hidratação dos cátions (razão menor que 1);
- O parâmetro A_{AB} (e A'_{AB}) tornou-se menos negativo no sentido de aumentar a relação entre essas energias.
- Função g^E / RT : o adsorvente apresenta maior seletividade para o contra-íon quando a assimetria (neste caso) desta função é negativa, ou curva deslocada para a direita do centro das composições na zeólita.

1.I.3.2. Sistemas ternários

Pontos experimentais: seletividade

Quando a quantidade de dados dificulta a representação gráfica, a forma quase obrigatória é a tabela de dados conforme a Tabela 1.I.4. Onde os dados de equilíbrio termodinâmico do sistema ternário (Na; Zn; Cu) são apresentados na forma das variáveis naturais do modelo a *molalidade* do cátion na solução, **mc** e as *frações equivalentes* do cátion no adsorvente, **xc**. algumas vezes denotado por **Ec**.

Tabela 1.I.4. Dados experimentais do sistema ternário (Na; Zn; Cu)

mc[Na](mol/kg)	mc[Zn](mol/kg)	mc[Cu](mol/kg)	xc[Na]	xc[Zn]	xc[Cu]
.00452	.00000413	.000167	.689	.019	.296
.00439	.0000265	.000211	.671	.0554	.272
.00421	.0000599	.000236	.660	.0918	.253
.00403	.000115	.000261	.649	.123	.233
.00401	.000138	.000272	.606	.170	.216
.00376	.000234	.000283	.602	.191	.197
.00355	.000347	.000271	.595	.209	.185
.00331	.000463	.000255	.592	.224	.173
.00300	.000606	.000236	.602	.234	.164
.00270	.000757	.000233	.612	.234	.143
.00257	.000855	.000203	.580	.268	.134
.00231	.00100	.000170	.582	.273	.125
.00193	.00118	.000155	.620	.269	.105
.00167	.00137	.000116	.623	.245	.0995
.00131	.00153	.0000879	.666	.236	.0793
.00113	.00165	.0000441	.640	.272	.0717
.000770	.00182	.0000328	.694	.268	.0301

No entanto, preferimos “ver” os resultados e não “ler”. Nesse sentido, uma representação gráfica nos dá uma ideia rápida do que queremos apreciar.

Até o momento, não foi encontrada uma forma realmente adequada de representar o equilíbrio químico isotérmico de troca iônica com três íons. A dificuldade em representar graficamente este tipo de sistemas advém do fato de cada ponto experimental representar apenas uma composição numa fase. Portanto, a tarefa nesse sentido é visualizar a conexão ou correspondência entre os pontos de equilíbrio (ou composições) nas duas fases.

No caso dos ternários, acreditamos que ainda seja possível se utilizarmos o *diagrama ternário de Gibbs*, cujo traçado usual está mostrado na figura 1.I.11. Neste sentido, serão disponibilizados os dados resultantes dos dados experimentais ou de simulação do sistema em estudo. De imediato, vale ressaltar que não são diagramas de equilíbrio no sentido usual e que, portanto, não é possível, como de costume, traçar linhas conodais (linhas de amarração) ou delimitar regiões de existência de fases. É apenas a visualização da correspondência entre os estados de equilíbrio relativos aos valores das composições em cada fase, sendo apenas um recurso para análise, merecendo uma adaptação adequada. Os dados para poderem ser usados neste diagrama deve estar, necessariamente, em frações molares ou frações equivalentes.

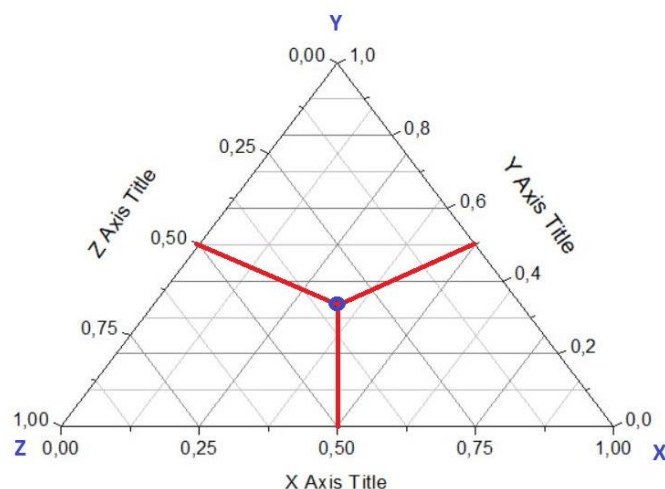


FIGURA 1.I.11. *Diagrama Triangular de Gibbs*, para representação de ternários.

Exemplificaremos com nossos dados experimentais, Torres Fernández (2004) e apresentados na Tabela 1.I.4. O equilíbrio químico isotérmico de troca iônica, correspondente a um dos sistemas ternários estudados,

Os dados experimentais nos diagramas ternários serão apresentados na figura 1.I.12 em frações equivalentes. Sem as linhas de grade para uma melhor visualização e com algumas linhas auxiliares para favorecer a discussão.

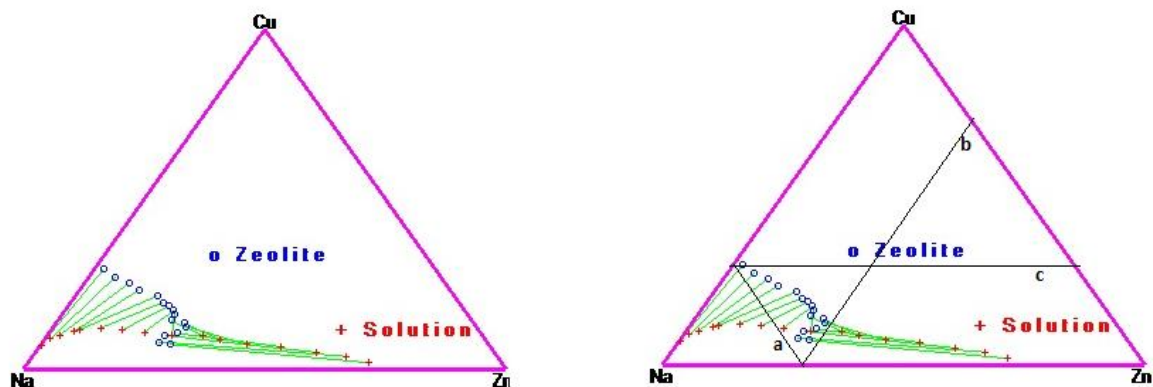


FIGURA 1.I.12. Diagramas de troca iônica ternária, $Zn^{2+} - Cu^{2+} - Na^{+}$
cruzes em pontos **vermelhos**: *solução aquosa*; círculos em pontos **azuis**: *fase zeólita*.
linhas **verdes**: *correspondência entre estados*.

O que podemos “ver” nesta representação, que estaria um pouco “escondido” na tabela 1.I.4 dos dados?

1-A descrição completa da concentração em cada fase e a correspondência entre elas;

2- Três linhas auxiliares foram inseridas na apresentação. Os pontos azuis se afastando da linha **a** indicam que a fase sólida está intercambiando Na com Zn e Cu. A figura pode ser interpretada como um processo que sai se de um binário Na-Cu e caminha para um binário Na-Zn. Embora haja disponibilidade de íons Zn e Cu na solução a CEC uma vez alcançada não permite troca e os pontos vão se acumulando em torno deste valor. Verifica-se também, neste processo, que a preferência é inicialmente do Cu e depois uma inversão de seletividade da preferência ao Zn. Observa-se ainda que nas vizinhanças da saturação a fase zeólita é mais seletiva ao Cu e que um rearranjo energético impõe uma inversão de seletividade *readsorvendo* quase todo o Na, para nos estados seguintes readsorver o Cu; fenômeno este merecedor de um particular estudo microscópico. Resultados semelhantes foram obtidos para outros ternários e até quaternários, Torres Fernández (2004);

3- Um primeiro aspecto nessa representação é que, embora a quantidade inicial do cátion cubra quase toda a faixa de composição da *solução líquida*, as frações equivalentes desse íon na zeólita estão na faixa $0,02 < E_{Zn}^{(S)} < 0,3$ correspondendo a uma quantidade máxima de 56% do cátion na fase zeólita. Quando o cátion Pb^{2+} substitui o Zn^{2+} neste sistema, a quantidade máxima adsorvida pela zeólita foi de ~98% no diagrama $Pb^{2+} - Cu^{2+} - Na^+$. Por outro lado, a entrada de íons Cu^{2+} em clinoptilolita foi consequência da diminuição do teor inicial de Zn^{2+} na solução. Comparando diagramas $Pb^{2+} - Cu^{2+} - Na^+$, também foi verificada uma maior seletividade da clinoptilolita para íons Cu^{2+} na presença de Zn^{2+} , em relação ao Pb^{2+} .

A partir dos dados experimentais da tabela 1.I.4 é possível a construção de isotermas individuais mostrando a partição dos constituintes k entre as fases, como por exemplo na figura 1.I.13 a partição do Zinco.

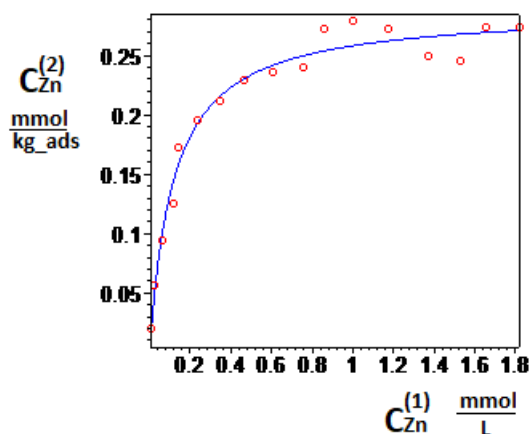


FIGURA 1.I.13. Isoterma do Zinco no sistema ternário $Zn^{2+} - Cu^{2+} - Na^+$ a curva é um ajuste da equação de Langmuir.

Quando uma simulação de ternários é implementada, algumas simplificações podem ser adotadas. Em muitos casos, devido à complexidade da descrição da não idealidade na

fase sólida, apenas a não idealidade da *solução líquida* é levada em consideração. simplificando a relação 1.I.115 para:

$$\tilde{K}_j^i = \left(\frac{\gamma_i^{(1)} m_i^{(1)}}{c_i^{(2)}} \right)^{\frac{1}{z_i}} \left(\frac{c_j^{(2)}}{\gamma_j^{(1)} m_j^{(1)}} \right)^{\frac{1}{z_j}}; \quad \forall i, j \quad (1.I.126)$$

Embora a representação indicial denote a arbitrariedade da escolha dos íons temos preferencia por denotar $i=1$ o *íon residente* e $j= 2..., m$, os *íons intercambiáveis*.

Considerando que para a solução eletrolítica uma equação mais simples possa ser usada para quantificar o coeficiente de atividade propomos o uso do modelo clássico (Debye-Hückel):

$$\ln(\gamma_k) = -\frac{1}{2} \frac{z_k}{1 + \sqrt{In}}; \text{ Equação de Debye-Hückel} \quad (1.I.127)$$

em que In é a força iônica molar, dada por:

$$In = \sum_{k=1}^m m_k z_k^2 \quad \text{portanto:} \quad (1.I.128)$$

$$\gamma_k = \mathbf{e}^{\left(-\frac{1}{2} \frac{z_k}{1 + \sqrt{\sum_{k=1}^n m_k z_k^2}} \right)}$$

Nestas condições, a tabela 1.I.1 modifica-se para:

Tabela 1.I.5. Rotina para determinar o equilíbrio na adsorção de troca iônica em sistema ternário.

Bloco 1:
dados de entrada

$$K_2^1; K_3^1;$$

$$z_k; k=1, 2, 3.$$

TN; CEC.

$m_1^{(1)}, m_2^{(1)}, T$; (m=3) informações necessárias relativas aos graus de liberdade

o modelo de *Debye-Hückel* foi selecionado para a não idealidade da *solução iônica líquida*
A não idealidade do adsorvente (fase zeólita) não foi considerada.

Bloco 2:
equações de equilíbrio

$$m_3 := \frac{TN - z_1 m_1 - z_2 m_2}{z_3};$$

$$\gamma_1 = e^{\left(-\frac{1}{2} \frac{z_1}{1 + \sqrt{m_1 z_1^2 + m_2 z_2^2 + m_3 z_3^2}} \right)};$$

$$\gamma_2 = e^{\left(-\frac{1}{2} \frac{z_2}{1 + \sqrt{m_1 z_1^2 + m_2 z_2^2 + m_3 z_3^2}} \right)};$$

$$\gamma_3 = e^{\left(-\frac{1}{2} \frac{z_3}{1 + \sqrt{m_1 z_1^2 + m_2 z_2^2 + m_3 z_3^2}} \right)};$$

$$K_{2,1} = \frac{\gamma_1 m_1 \sqrt{\frac{c_2}{\gamma_2 m_2}}}{c_1}$$

$$K_{3,1} = \frac{\gamma_1 m_1 \sqrt{\frac{c_3}{\gamma_3 m_3}}}{c_1}$$

$$z_1 c_1 + z_2 c_2 + z_3 c_3 = CEC$$

Abaixo apresentamos para o sistema ternário $Zn^{2+} - Cu^{2+} - Na^+$ os resultados da aplicação do algoritmo da Tabela 1.I.5. considerando duas situações: um sistema *não ideal* apenas na *solução líquida iônica* na figura 1.I.14 e sistema totalmente *ideal* na figura 1.I.15.

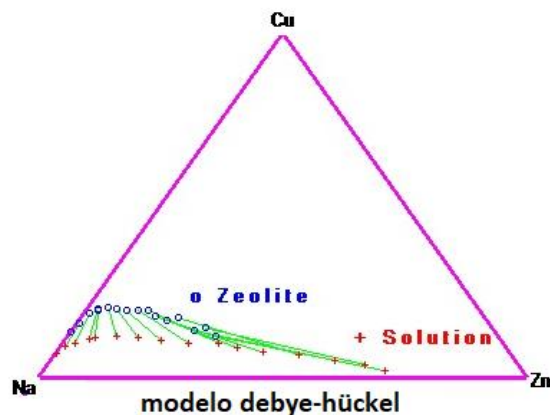


FIGURA 1.I.14 Diagramas de troca iônica ternária. $Zn^{2+} - Cu^{2+} - Na^+$
cruzes em pontos **vermelhos**: solução aquosa; círculos em pontos **azuis**: fase zeólita.
linhas **verdes** : correspondência entre estados.



FIGURA 1.I.15 Diagramas de troca iônica ternária. $Zn^{2+} - Cu^{2+} - Na^+$
cruzes em pontos **vermelhos**: solução aquosa; círculos em pontos **azuis**: fase zeólita.
linhas **verdes**: correspondência entre estados.

As figuras 1.I.14 e 1.I.15 resultantes do modelo que propomos comparadas visualmente com a figura 1.I.12 obtida por experimentação, embora mostre o provável comportamento do equilíbrio termodinâmico, não apresenta acuidade nos dados, forçando a descrição da não idealidade da *fase adsorvida* por meio de correlações apropriadas a sistemas ternários. Ressalta-se, no entanto, que os desvios relativos médios 0,288(Na); 0,677(Zn); 0,295(Cu) são pequenos mesmo para o caso ideal. Nossos estudos com o objetivo de prever dados *ternários* a partir de correlações obtidas para *não idealidade de binários* foram frustrados até aqui, embora tenhamos a convicção de que pode ser feito.

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 à 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-Duhén.

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

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

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:

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

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

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

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.

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

retomando a Eq. 1.II.18 temos:

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

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

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

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:

$$\begin{aligned} \xi_k^{(\alpha)} &\equiv \left(\frac{\partial G^{(\alpha)}}{\partial N_k^{(\alpha)}} \right)_{T^{(\alpha)}, P^{(\alpha)}, N_{j \neq k}}^{(\alpha)} \equiv \bar{g}_k^{(\alpha)} \\ e \\ d\xi_k^{(\alpha)} &= d\bar{g}_k^{(\alpha)} \end{aligned} \quad (1.II.25)$$

e a equação de Gibbs-Duren torna-se:

$$\begin{aligned} -S^{(\alpha)} dT^{(\alpha)} + V^{(\alpha)} dP^{(\alpha)} - \sum_{k=1}^m (N_k^{(\alpha)} d\xi_k^{(\alpha)}) &= 0 \\ e \\ -s^{(\alpha)} dT^{(\alpha)} + v^{(\alpha)} dP^{(\alpha)} - \sum_{k=1}^m (x_k^{(\alpha)} d\xi_k^{(\alpha)}) &= 0 \end{aligned} \quad (1.II.26)$$

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:

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

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

$$\begin{aligned} dU^{(\beta)} &= -dU^{(\alpha)} & \text{a)} \\ dV^{(\beta)} &= -dV^{(\alpha)} & \text{b)} \\ dN_k^{(\beta)} &= -dN_k^{(\alpha)} & \text{c)} \\ e \\ dS_t^S &= dS^{(\beta)} + dS^{(\alpha)} & \text{d)} \end{aligned} \quad (1.II.36)$$

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:

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

consequentemente, no equilíbrio:

$$\begin{aligned}
T^{(\alpha)} &= T^{(\beta)} \\
P^{(\alpha)} - P^{(\beta)} &= \Pi^{(\alpha)} \left(\frac{\partial A^{(\alpha)}}{\partial V^{(\alpha)}} \right) - \Pi^{(\beta)} \left(\frac{\partial A^{(\beta)}}{\partial V^{(\beta)}} \right) = \Pi^{(\alpha)} a_{(v,\alpha)} - \Pi^{(\beta)} a_{(v,\beta)} \\
\mu_k^{(\alpha)} &= \mu_k^{(\beta)}
\end{aligned} \tag{1.II.41}$$

definindo:

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

$$\begin{aligned}
T^{(\alpha)} &= T^{(\beta)} \\
P^{(\alpha)} - P^{(\beta)} &= \zeta_{(v,\alpha,\beta)} \\
\eta_k^{(\alpha)} &= \eta_k^{(\beta)}
\end{aligned} \tag{1.II.43}$$

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 contínua sempre denotada por $\alpha=1$ e a fase fragmentada por $\alpha=2$.

A consideração de um sistema individual extenso para a fase contínua(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 , são:

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

$$P^\beta = P^\alpha + \frac{2\sigma}{r} = 1,1 \cdot 10^5 + 1,37 \cdot 10^7 = 1,38 \cdot 10^7 \text{ Pa} = \mathbf{138 \text{ bar}}$$

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.

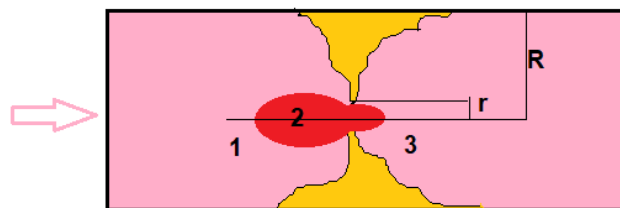


Figura il.II.1. fluxo sanguíneo bloqueado por um trombo

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:

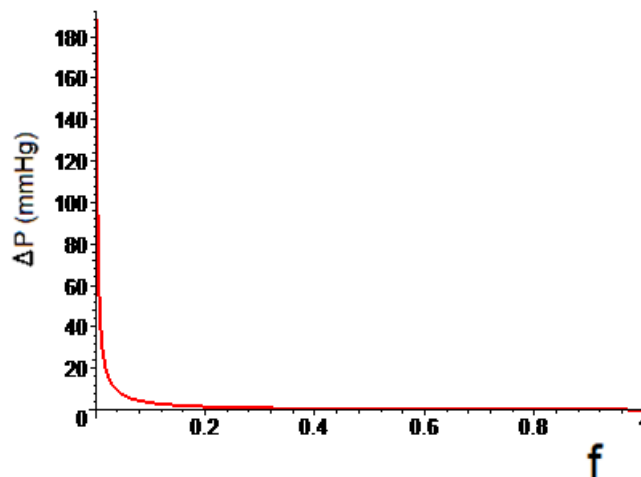


Figura il.II.2. Diferença de pressão no trombo dependendo do fator de obstrução.

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 consequentemente 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:

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

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 à 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:

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

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

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

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)		Langmuir-ideal
Bloco 1: <u>Dados de entrada</u> <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 ;	Bloco 2: <u>equações no equilíbrio</u> $y_2 = 1 - y_1$ $y_1 P = \frac{x_1 \left(e^{\left(\frac{z}{C_{s_1}} \right)} - 1 \right)}{b_1}$ $(1 - y_1) P = \frac{x_2 \left(e^{\left(\frac{z}{C_{s_2}} \right)} - 1 \right)}{b_2}$ $x_1 + x_2 = 1$ Obtenção de: y_2, z, x_1, x_2	Bloco 3: <u>cálculos complementares:</u> $fo_1 = \frac{e^{\left(\frac{z}{C_{s_1}} \right)} - 1}{b_1} ;$ $fo_2 = \frac{e^{\left(\frac{z}{C_{s_2}} \right)} - 1}{b_2} ;$ $Co_1 = \frac{C_{s_1} b_1 fo_1}{1 + b_1 fo_1} ;$ $Co_2 = \frac{C_{s_2} b_2 fo_2}{1 + b_2 fo_2} ;$ $Ct = \frac{1}{\frac{x_1}{Co_1} + \frac{x_2}{Co_2}}$

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:

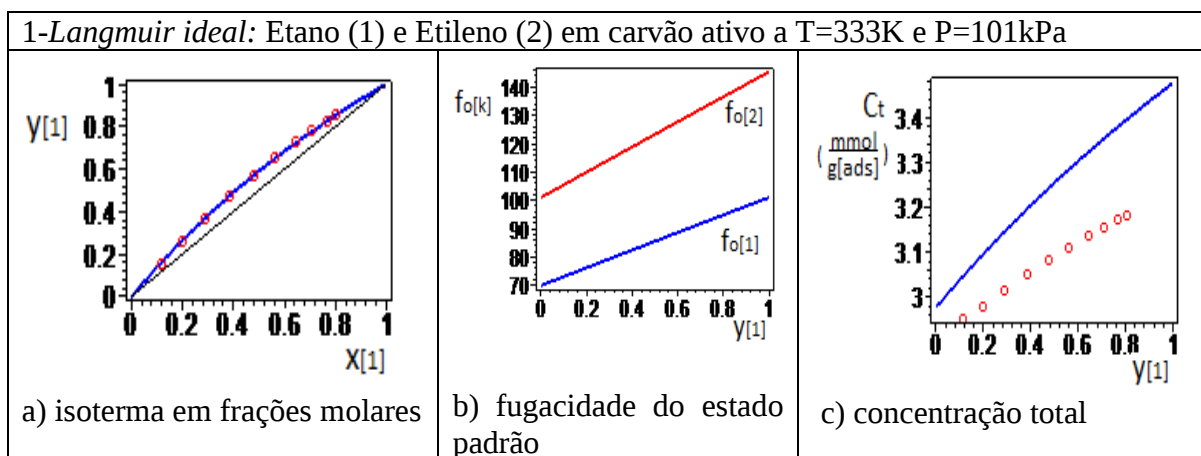


Figura e.1. Soluções ideais e formulação por Langmuir

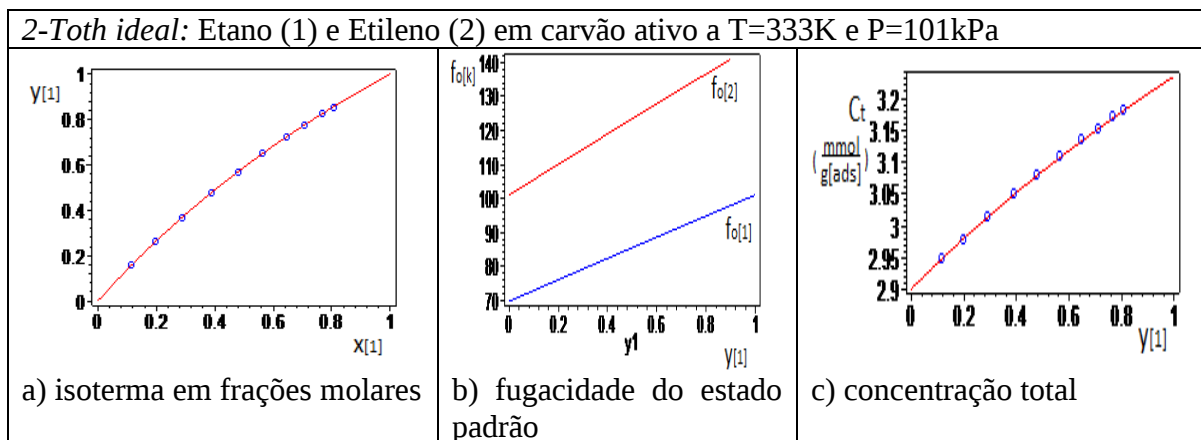


Figura e.2. Soluções ideais e formulação por Toth

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 $x_1^{(1)}$, para aliviar a notação, ficando simplesmente dado por:

Quadro e.1.II.2. rotina para binários (sólido/líquido)		Langmuir-ideal
Bloco 1: <u>Dados de entrada</u> isoterma dos puros C_{S_1}, b_1 : para componente 1 C_{S_2}, b_2 : para componente 2; y_1, T e P;	Bloco2: <u>equações no equilíbrio</u> $y_2 = 1 - y_1$ $y_1 P_{sat_1} = \frac{x_1 \left(e^{\left(\frac{z}{C_{S_1}} \right)} - 1 \right)}{b_1}$ $(1 - y_1) P_{sat_2} = \frac{x_2 \left(e^{\left(\frac{z}{C_{S_2}} \right)} - 1 \right)}{b_2}$ $x_1 + x_2 = 1$ Obtenção de: y_2, z, x_1, x_2	Bloco 3: <u>cálculos complementares:</u> $f_{o_1} = \frac{e^{\left(\frac{z}{C_{S_1}} \right)} - 1}{b_1} ;$ $f_{o_2} = \frac{e^{\left(\frac{z}{C_{S_2}} \right)} - 1}{b_2} ;$ $Co_1 = \frac{C_{S_1} b_1 f_{o_1}}{1 + b_1 f_{o_1}} ;$ $Co_2 = \frac{C_{S_2} b_2 f_{o_2}}{1 + b_2 f_{o_2}} ;$ $Ct = \frac{1}{\frac{x_1}{Co_1} + \frac{x_2}{Co_2}}$

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

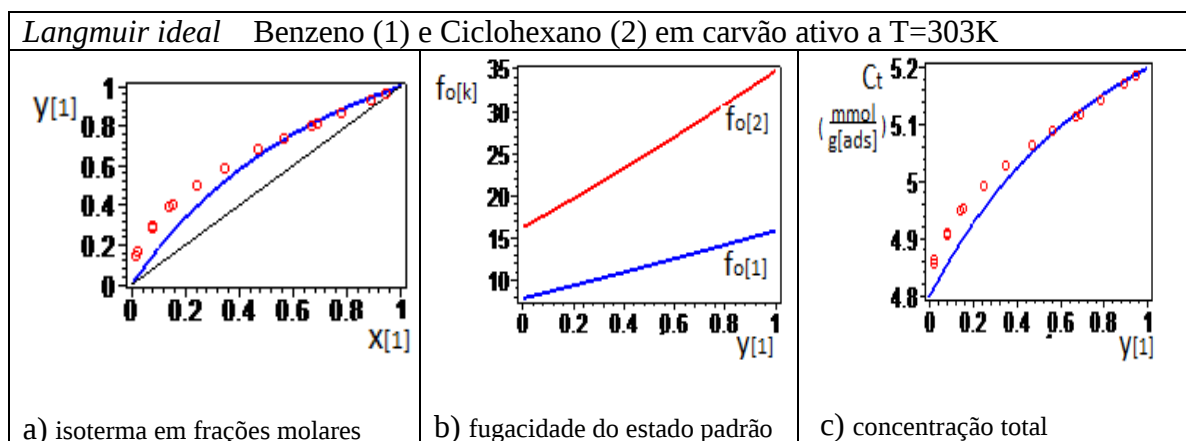


Figura e.3. Soluções ideais e formulação por Langmuir ideal

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.

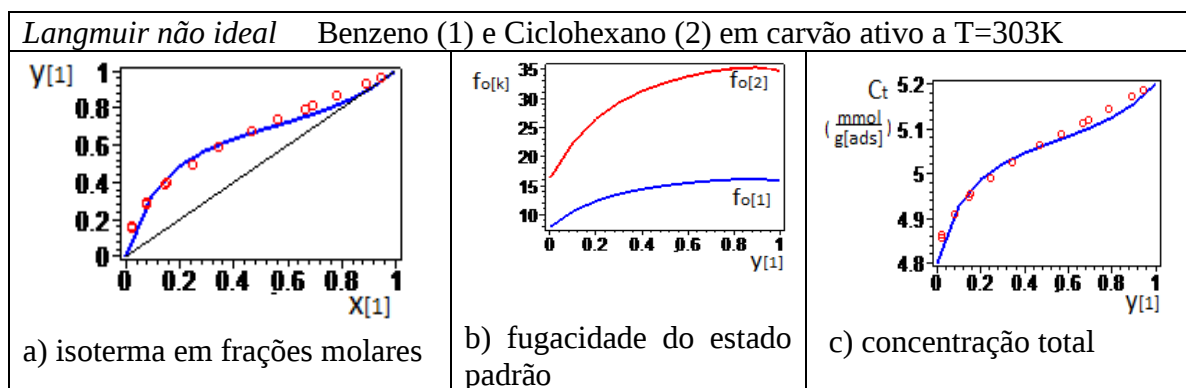


Figura e.4. Soluções não ideais e formulação por Langmuir

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 sequência passamos a apresentar casos com esta característica. Na figura e.5. (d) temos dados de literatura⁶ e nas

⁶ 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.

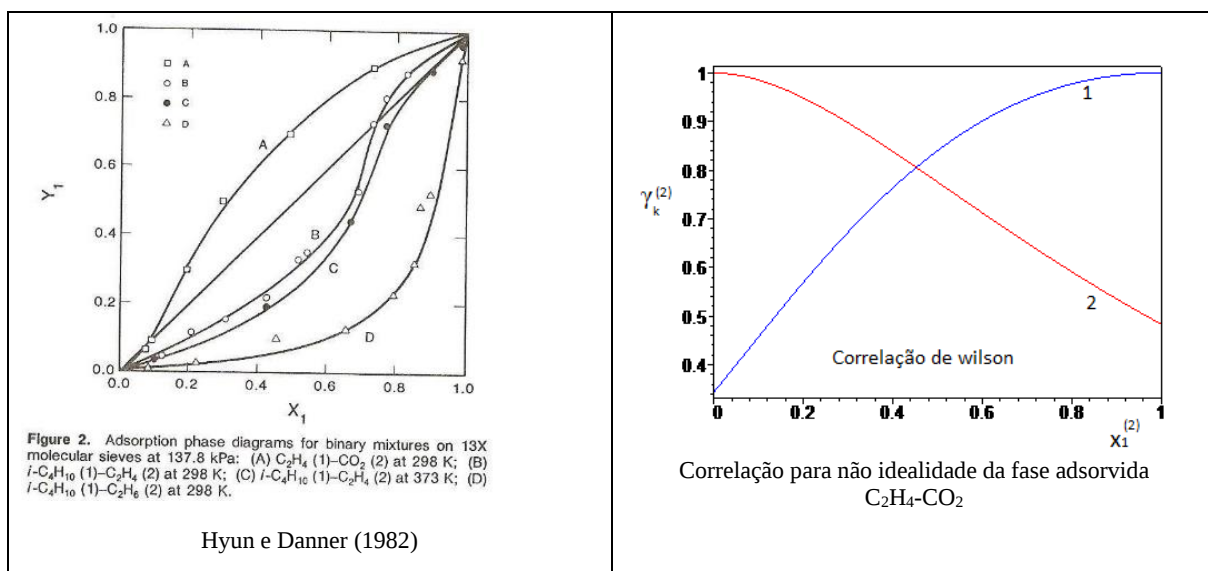
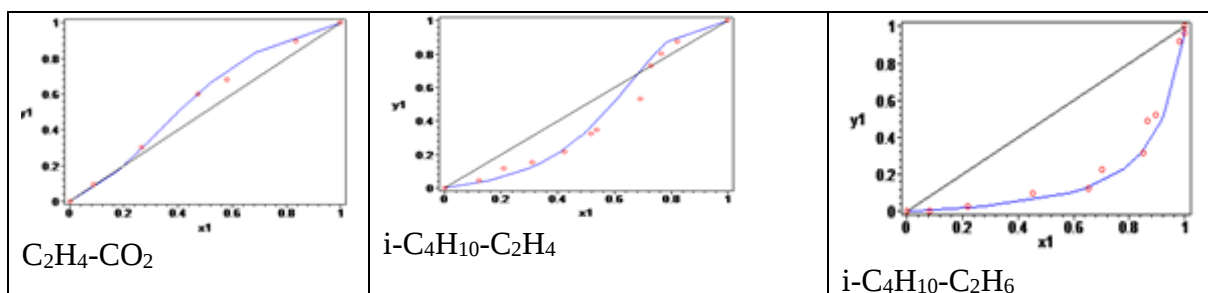


Figura e.5. Soluções não ideais

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 $\text{C}_2\text{H}_4\text{-CO}_2$. 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.

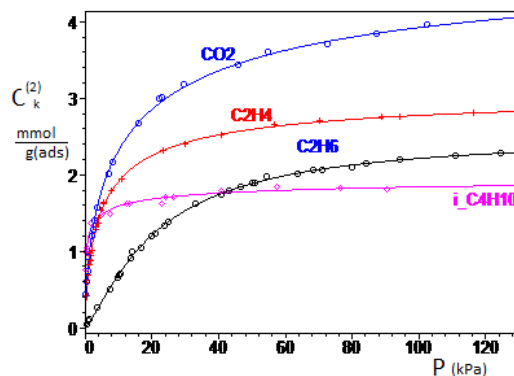
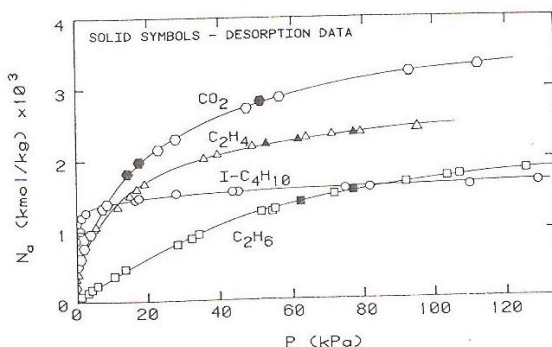


Figura A1. Isotermas de componentes puros em peneira molecular 13X a 298 K



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>
Bloco 1: <u>Dados de entrada</u> <i>isoterma dos puros</i> <i>Cs₁, b₁, t₁ : para componente 1</i> <i>Cs₂, b₂, t₂ : para componente 2</i> <i>Cs₃, b₃, t₃ : para componente 3;</i> <i>y₁, y₂, T e P.</i>	Bloco 2: <u>equações no equilíbrio</u> $y_3 = 1 - y_1 - y_2$ $y_1 P = \frac{x_1 \left(e^{\left(\frac{z}{Cs_1} \right)} - 1 \right)}{b_1};$ $(1 - y_1) P = \frac{x_2 \left(e^{\left(\frac{z}{Cs_2} \right)} - 1 \right)}{b_2};$ $(1 - y_1 - y_2) P = \frac{x_3 \left(e^{\left(\frac{z}{Cs_3} \right)} - 1 \right)}{b_3};$ $x_1 + x_2 + x_3 = 1$ Obtenção de: <i>y₃, z, x₁, x₂, x₃</i>	Bloco 3: <u>cálculos complementares:</u> $fo_1 = \frac{e^{\left(\frac{z}{Cs_1} \right)} - 1}{b_1};$ $fo_2 = \frac{e^{\left(\frac{z}{Cs_2} \right)} - 1}{b_2};$ $fo_3 = \frac{e^{\left(\frac{z}{Cs_3} \right)} - 1}{b_3};$ $Co_1 = \frac{Cs_1 b_1 fo_1}{1 + b_1 fo_1};$ $Co_2 = \frac{Cs_2 b_2 fo_2}{1 + b_2 fo_2};$ $Co_3 = \frac{Cs_3 b_3 fo_3}{1 + b_3 fo_3};$ $C_i = \frac{1}{\frac{x_1}{Co_1} + \frac{x_2}{Co_2} + \frac{x_3}{Co_3}}$

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

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:

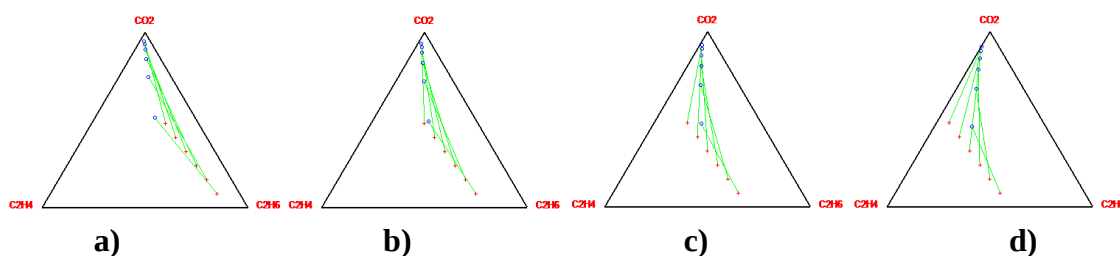


Figura A3. Representação dos estados de equilíbrio em sistemas ternários:
(+) fase gasosa; (o) fase adsorvida.

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(CO_2) 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.

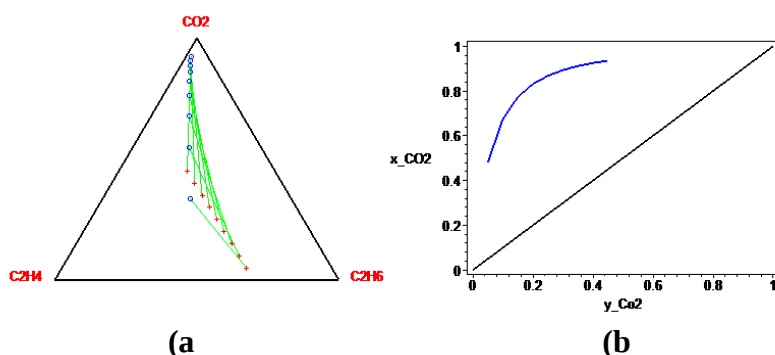


Figura A4. **(a)** Equilíbrio na adsorção ternária CO_2 C_2H_4 e C_2H_6 : **(b)** Predição da partição do CO_2 .

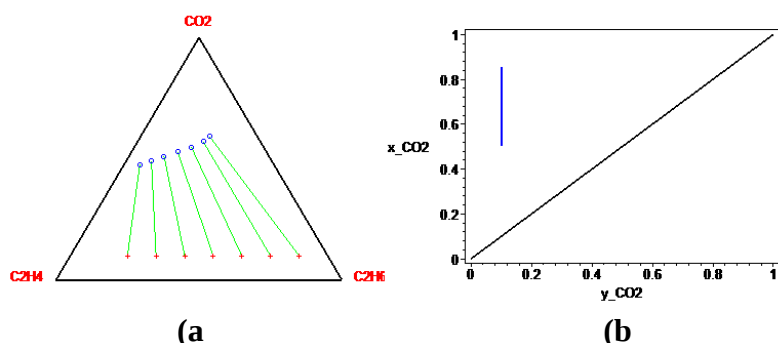


Figura A5. **(a)** Equilíbrio na adsorção ternária CO_2 C_2H_4 e C_2H_6 : **(b)** Predição da partição do CO_2 .

Escolheu-se 7 estados da fase gasosa tendo constante a concentração do CO_2 são, portanto, 7 estados diferentes para a fase adsorvida resultando para a partição do CO_2 a figura ao lado **(b)** que mesmo estando correta terá 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 CO_2 e parcialmente na retirada do C_2H_4 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.

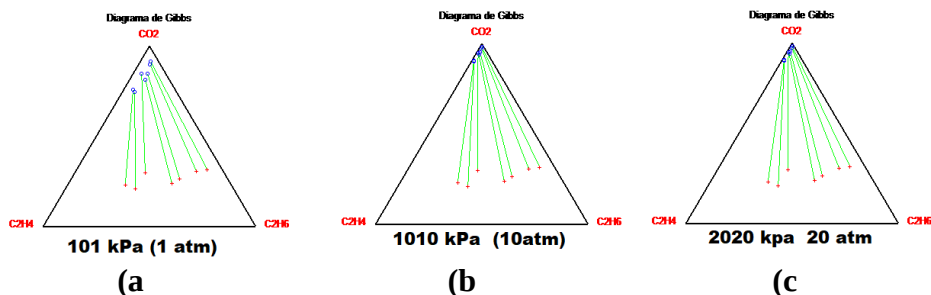


Figura A6. Equilíbrio na adsorção ternária CO_2 C_2H_4 e C_2H_6 :efeito da pressão

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 utilizamos⁷ 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.

⁷ 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 à 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:

Balanco de massa do componente k na fase α

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

com,

$$\vec{\phi}_{k,\alpha} = C_{k,\alpha} \vec{v}_{k,\alpha}$$

onde, $\vec{v}_{k,\alpha}$ e $\vec{\phi}_{k,\alpha}$ 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 influência 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 $F=96485\text{Coulombs}/(\text{g.mol})$ 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.

2.1.3.- 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:

$$\eta = E_m(I) - E_{0,m} \quad (2.1.2)$$

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 cátodo 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 .

2.1.4.-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. 2.1.1:

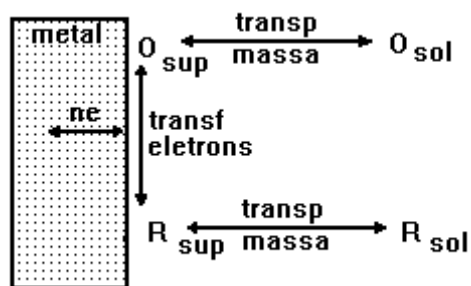


FIGURA 2.1.1 - Representação esquemática dos processos envolvidos durante a redução de uma espécie O para R.

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. 2.1.2. abaixo.

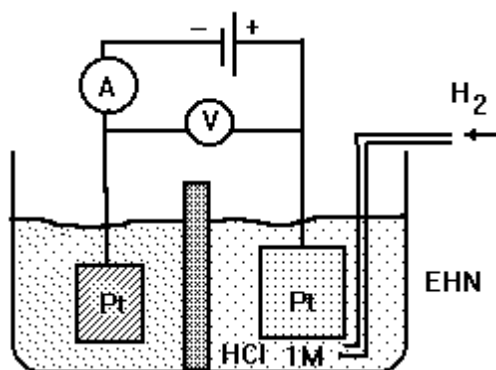


FIGURA 2.I.2. - Representação esquemática de uma célula.

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, $E_{o,m} = E_{eq}$.

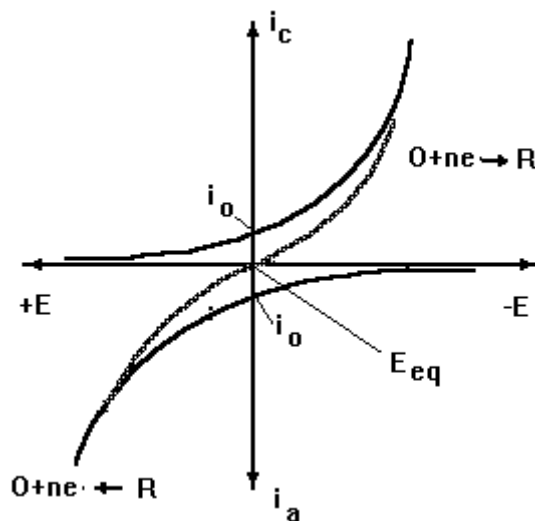


FIGURA 2.1.3. - Representação gráfica de variação da corrente com o potencial

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

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

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.

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

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.

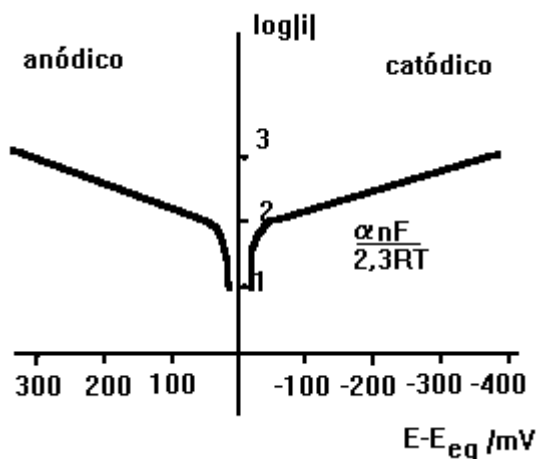


FIGURA 2.I.4. - Representação da curva de Tafel.

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 $\vec{v}_\alpha$ 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.

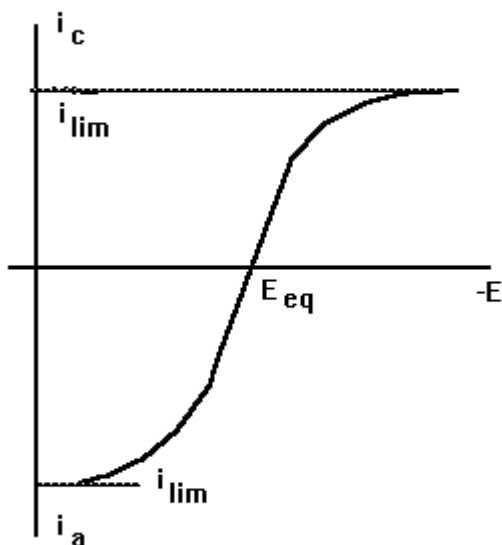


FIGURA 2.I.5. - Representação da curva I-E indicando a região em que se atinge a corrente limite.

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:

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

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

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)⁸, Vetter (1967)⁹, Bard (1980)¹⁰ e Pletcher (1982)¹¹.

⁸ Newman, J. S. (1973). Eletrochemical Systems. Prentice-Hall 432 p

⁹ Vetter, K. J. (1967). Eletrochemical Kinetics. Academic Press 789 p

¹⁰ Bard, A.J. e Faulkner, L.R. (1980) Electrochemical Methods- Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons, N.Y

¹¹ 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,

$$R_{k,\alpha} = \frac{A_\alpha}{V_\alpha} r_{k,\alpha} = a_\alpha r_{k,\alpha}$$

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

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.

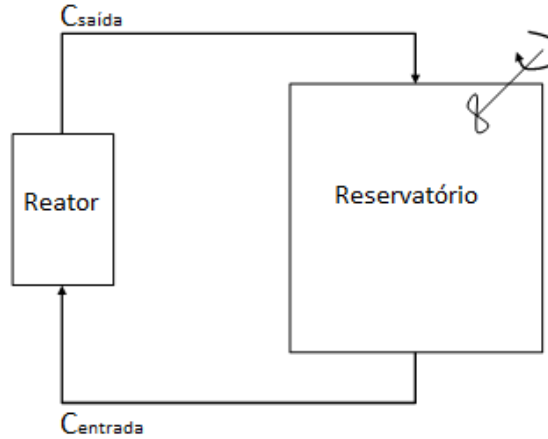


FIGURA 2.I.6. - Esquema do sistema composto com recirculação contínua.

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:

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

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.

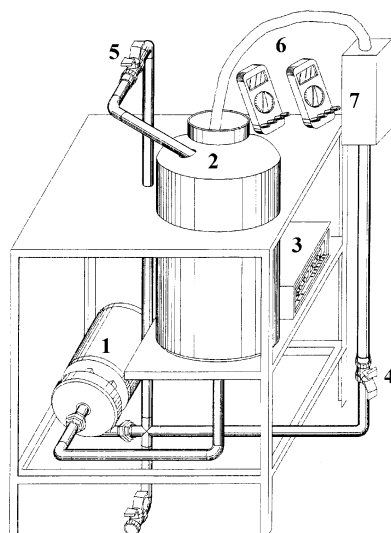


FIGURA 2.I.7. - Unidade Experimental. (1) bomba centrífuga, (2) reservatório, (3) fonte elétrica, (4) válvula globo de regulagem de vazão do eletrólito para o reator, (5) válvula do “by-pass”, (6) multímetros, (7) reator eletroquímico.

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.

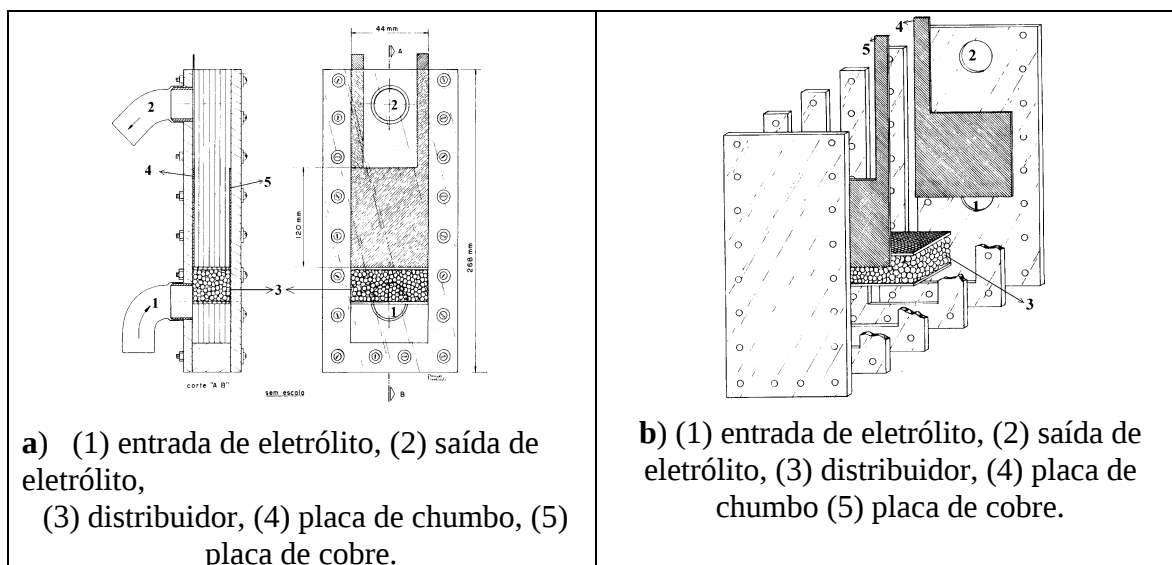


FIGURA 2.I.8. - Reator eletroquímico - a) vista global e b) vista detalhada

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 à 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 conferia 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, (g.s^{-1}).

2.I.5.1.1.- um resultado típico

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

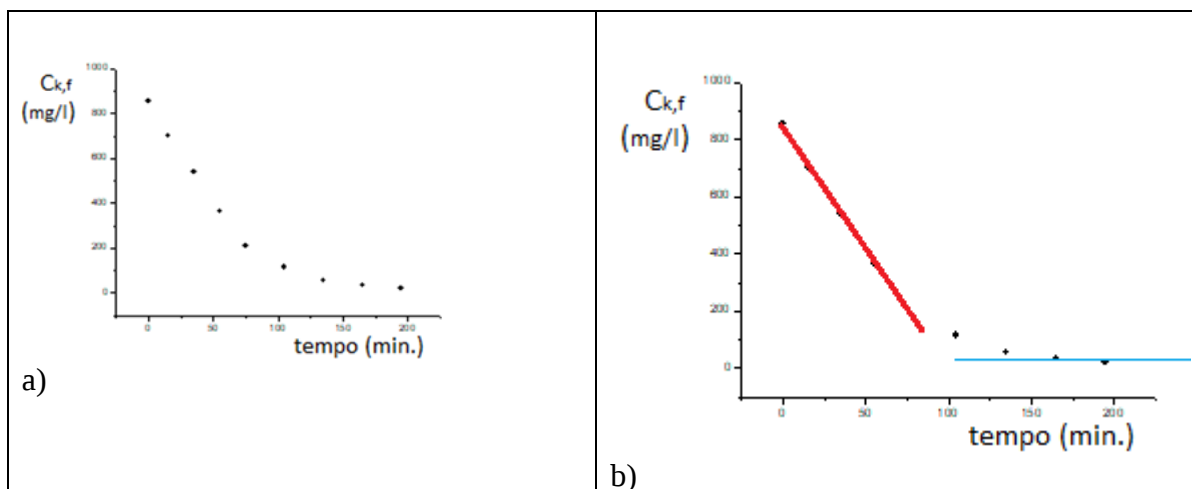


FIGURA 2.I.9. - Comportamento típico da cinética de transferência de massa em reator eletroquímico de leito fluidizado.

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_o 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.

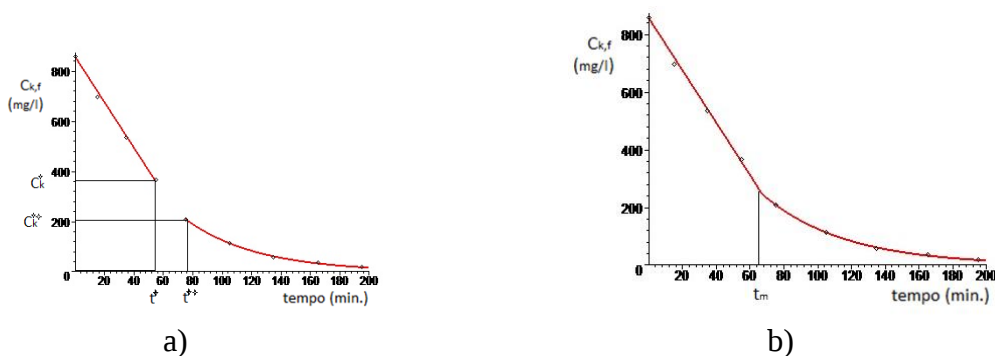


FIGURA 2.I.10. - Dados experimentais e modelos cinéticos ajustados

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=sáida; 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:

$$\begin{aligned} C_R^e &= C_{R,0} \\ C_R^s &= C_{R,0} \exp\left(-\frac{\varepsilon a_p k_L}{V_z} L\right) \end{aligned} \quad (2.I.47)$$

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.

Dcaimento 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 I11.3, 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.

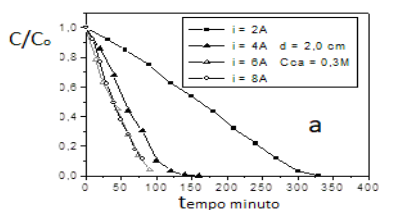


FIGURA 2.I.11.1

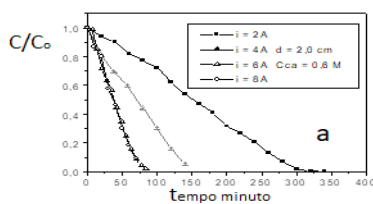


FIGURA 2.I.11.2

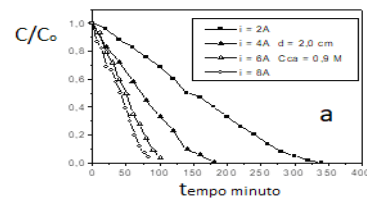


FIGURA 2.I.11.3

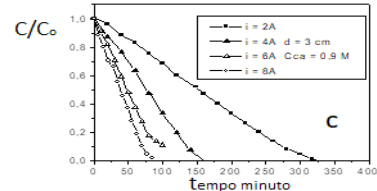
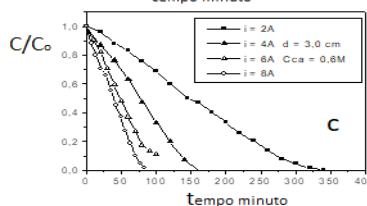
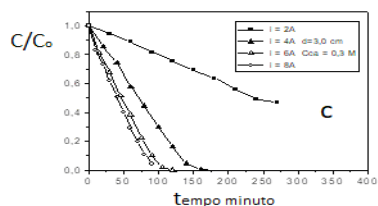
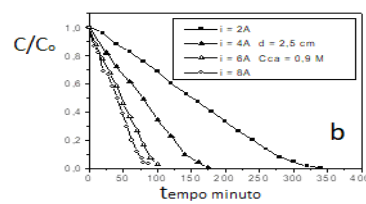
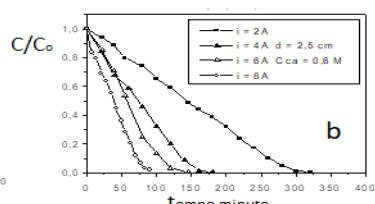
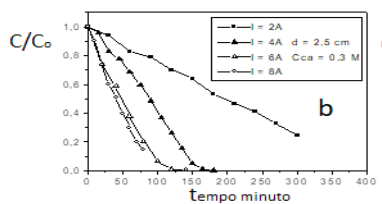


FIGURA 2.I.11- Adimensional da concentração de íons cobre no eletrólito em função do tempo tendo-se como parâmetro a corrente para concentração de ácido de 0,3 ,0,6 e 0,9 molar e espessura do leito de: (a) 2,0 cm; (b) 2,5 cm e (c) 3,0 cm.

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.

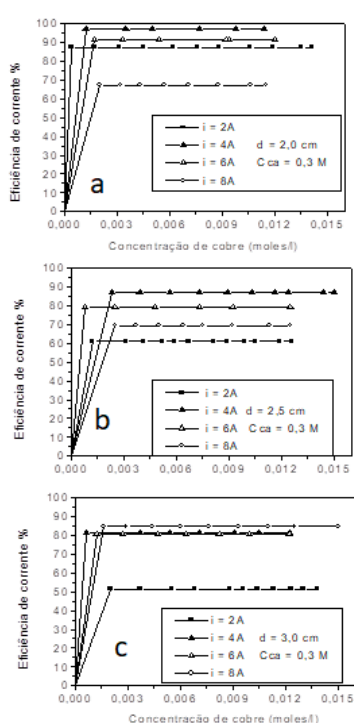


FIGURA 2.I.12.1

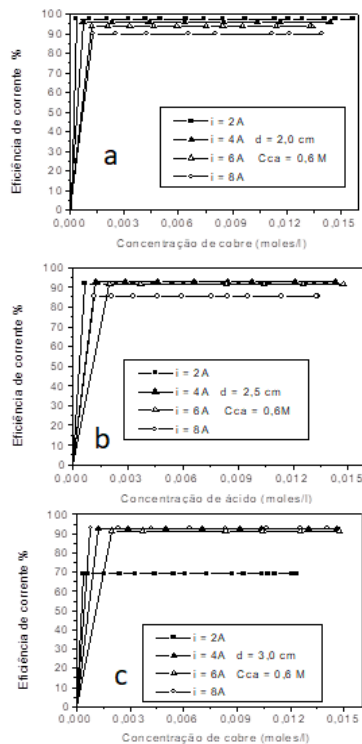


FIGURA 2.I.12.2

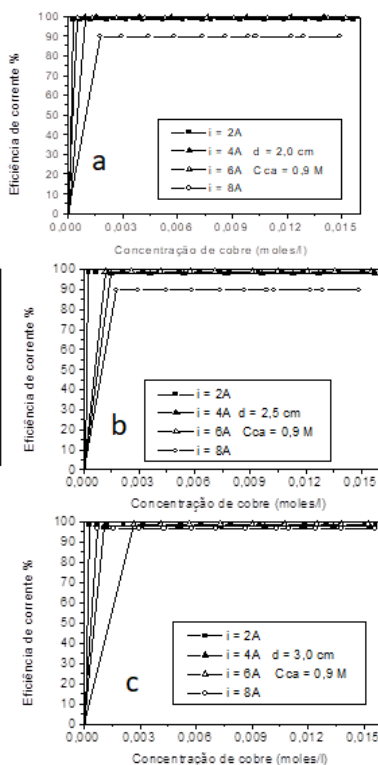


FIGURA 2.I.12.3

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.

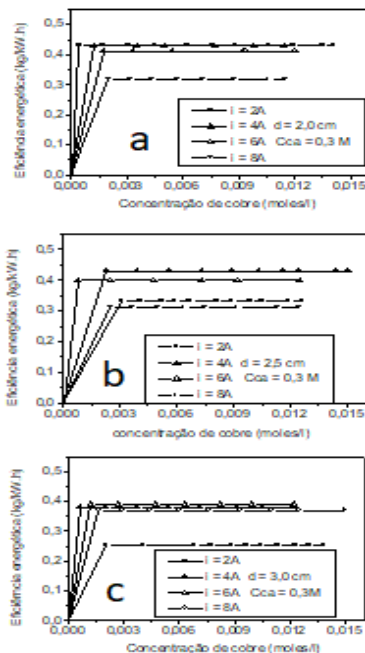


FIGURA 2.I.13.1

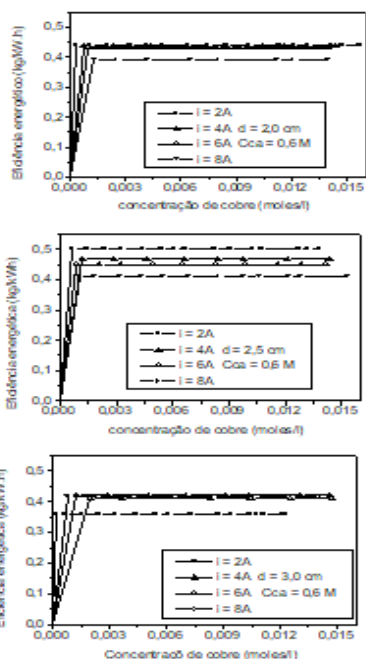


FIGURA 2.I.13.2

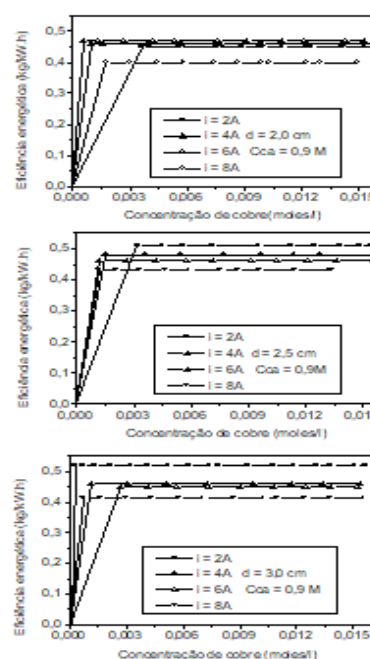


FIGURA 2.I.13.3

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.

2.II.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 , v_α , é a própria porosidade, quando $\alpha=1$. e assim, $v_1 = \varepsilon$. e, conseqüentemente, $v_2 = (1 - \varepsilon)$. A ligação entre o sistema micro e *macro* é dada por:

$$\begin{aligned}\bar{\rho}_{k,p} &= [\varepsilon_p C_{k,f} + (1 - \varepsilon_p) C_{k,s}] \\ \bar{R}_{k,p} &= [\varepsilon_p R_{k,f} + (1 - \varepsilon_p) R_{k,s}]\end{aligned}\tag{2.II.1}$$

Por outro lado, de um ponto de vista operacional não importa muito se o componente, k dentro da partícula está no solido (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,

(2.II.2)

$$\frac{\partial}{\partial t} [(1 - \varepsilon_p) C_{k,s}] + \text{div} [(1 - \varepsilon_p) \vec{\phi}_{k,s}] = (1 - \varepsilon_p) R_{k,s}; \text{ para o sólido}$$

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.

$$C_{k,p}(t) = \frac{1}{V_p} \iiint_V \bar{\rho}_{k,p}(\vec{r}, t) dV \quad (2.II.8a)$$

como o interesse é pela variação temporal de $C_{k,p}(t)$ então:

$$\frac{d}{dt} C_{k,p}(t) = \frac{1}{V_p} \iiint_V \frac{\partial}{\partial t} \bar{\rho}_{k,p}(\vec{r}, t) dV \quad (2.II.8b)$$

e pela Eq.2.II.1.

$$\frac{d}{dt} C_{k,p}(t) = \frac{1}{V_p} \iiint_V \frac{\partial}{\partial t} [\varepsilon_p C_{k,f} + (1 - \varepsilon_p) C_{k,s}] dV = \frac{1}{V_p} \iiint_V \text{div} [\varepsilon_p D_{k,f} \text{grad} C_{k,f}] =$$

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.

$$\frac{d}{dt} C_{k,p}(t) = \frac{1}{V_p} \iint_S \varepsilon_p D_{k,f} \frac{\partial C_{k,f}}{\partial r} \bigg|_{r=R_p} dS$$

cuja integração em toda a superfície da partícula resulta:

$$\frac{d}{dt} C_{k,p}(t) = \frac{1}{V_p} (\varepsilon_p D_{k,f} \frac{\partial C_{k,f}}{\partial r} \bigg|_{r=R_p}) A_p \quad (2.II.10)$$

$$\frac{d}{dt}C_{k,p}(t) = \frac{3}{R_p}(\varepsilon_p D_{k,f} \left. \frac{\partial C_{k,f}}{\partial r} \right|_{r=R_p}) \quad (2.II.11)$$

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:

$$\frac{d}{dt}(\rho_p q_{k,p}(t)) = \frac{A_p}{V_p}(\varepsilon_p \vec{\varphi}_{k,\alpha} \bullet \vec{n} \big|_{r=R_p}) \quad (2.II.14)$$

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:

$$\frac{d}{dt} (q_{k,p}(t)) = \frac{3}{R_p} (\varepsilon_p D_{k,p} \frac{\partial q_{k,p}}{\partial r} \Big|_{r=R_p}) \quad (2.II.20)$$

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:

$$\begin{aligned}\varphi_{k,f} &= \sigma_f \frac{(C_k - C_k^*)}{\delta_f} \text{ na película do lado do fluido} \\ \varphi_{k,p} &= \sigma_p \frac{(q_k^* - q_k)}{\delta_p} \text{ na película do lado da partícula}\end{aligned}\tag{2.II.21}$$

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:

$$\varphi_{k,f} = k_f (C_k - C_k^*) \quad \text{e} \quad \varphi_{k,p} = k_p (q_k^* - q_k)\tag{2.II.22}$$

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.

$$\varphi_{k,f} = \varphi_{k,p}\tag{2.II.23}$$

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:

$$q_k = f(T, C_k) \quad k = 1..m\tag{2.II.24}$$

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:

$$C_k^* = C_k \quad \text{e} \quad q_k^* = q_k \quad (2.II.25)$$

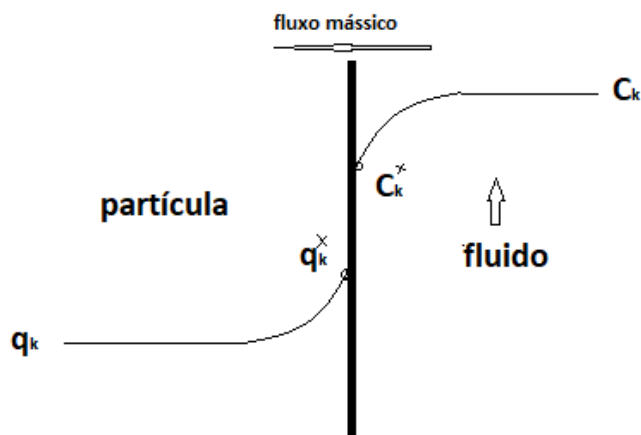


Figura 2.II.1 transporte na interface

O modelo da força motriz linear implica no seguinte modelo cinético:

$$\frac{d}{dt}(q_{k,p}(t)) = \frac{3}{r_p}(\varphi_{k,p} \mid_{r=R_p}) \quad (2.II.26)$$

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.

$$m_{k, p}^0 + m_{k, f}^0 = m_{k, p} + m_{k, f} \quad (2.II.28)$$

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^0 , completamente isenta de líquido é colocada na presença de uma massa de líquido, M_f^0 de composição, em fração mássica, $w_{1, f}^0, \dots, w_{m, f}^0$, na temperatura e pressão do sistema que a partir desse instante é fechado então, $m_{k, p}^0 = 0$ e temos pela Eq.2.II.28.

$$m_{k, p} = m_{k, f}^0 - m_{k, f} = w_{k, f}^0 M_f^0 - w_{k, f} M_f \quad (2.II.29)$$

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

$$\Delta V_f \ll V_f^o \text{ então:}$$

$$m_{k,p} = M_f^o \left[w_{k,f}^o - w_{k,f} \frac{\rho_f}{\rho_f^o} \right] \quad (2.II.34)$$

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.

$$\Gamma_{k,p} = \frac{1}{Mm_k} q_{k,p} \quad \text{concentração na partícula}$$

$$\varsigma_{k,p} = \frac{1}{Mm_k} \rho_f w_{k,f} \quad \text{concentração no fluido}$$

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.

$$\phi_{k,f} = k_f (C_k - C_k^*) \text{ com } k_{\alpha} \equiv \frac{\sigma_{\alpha}}{\delta_{\alpha}}$$

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.

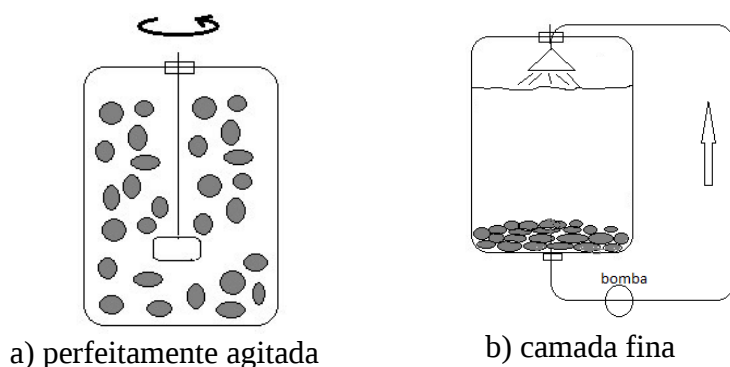


Figura 2.II.2 - Células para estudo cinético em banho finito

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 isothermicidade 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.

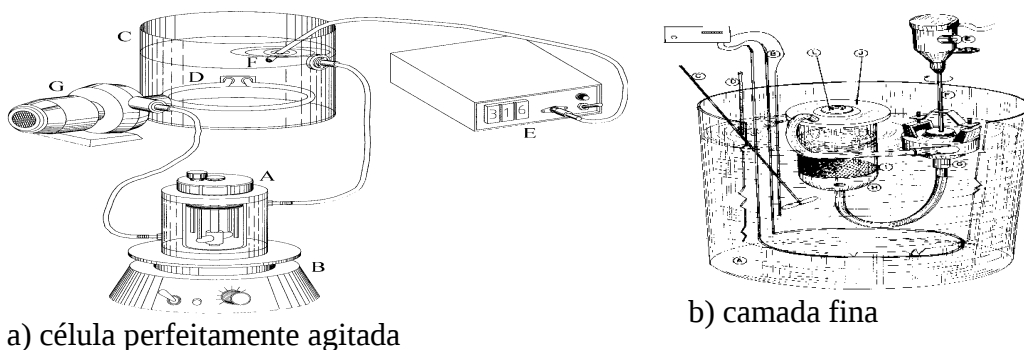


Figura 2.II.3 - Dispositivos para os testes experimentais cinéticos

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:

$$\begin{aligned} V &= V_f + V_p \\ \varepsilon_b &\equiv \frac{V_f}{V} \\ \rho_p &= \frac{M_p}{V_p} \end{aligned} \tag{2.II.40}$$

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:

$$\rho_p \frac{(1 - \varepsilon_b)}{\varepsilon_b} = \frac{M_p}{V_f} \tag{2.II.41}$$

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:

$$t = 0, \quad C_{k,f} = C_{k,f}^0; \quad r = 0, \quad \frac{\partial C_{k,f}}{\partial r} = 0; \quad r = R_p, \quad C_{k,f} = C_{b,k} \quad (2.II.52b)$$

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,

$$t = 0, \quad C_{b,k} = C_{b,k}^0 \quad (2.II.54b)$$

- *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,

$$\xi = m \frac{V_s^o}{V_f^o} \quad \text{fator de separação} \quad (2.II.60)$$

Quadro 2.II.1- síntese do modelo da difusão no poro	Quadro 2.II.2- síntese do modelo pseudo-homogeneo
$\frac{\partial C_{k,f}}{\partial t} = \frac{1}{\left[1 + \frac{(1-\varepsilon_p)}{\varepsilon_p} \frac{dC_{k,s}}{dC_{k,f}}\right]} D_{k,f} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_{k,f}}{\partial r} \right)$ $C_{k,s} = C_{k,s}(T, C_{k,f},)$ $t = 0, \quad C_{k,f} = C_{k,f}^o ;$ $r = 0, \quad \frac{\partial C_{k,f}}{\partial r} = 0 ;$ $r = R_p, \quad C_{k,f} = C_{b,k}$ $\frac{\partial C_{b,k}}{\partial t} = - \frac{(1-\varepsilon_b)}{\varepsilon_b} \frac{3}{R_p} (\varepsilon_p D_{k,f} \frac{\partial C_{k,f}}{\partial r} \Big _{r=R_p})$ $t = 0, \quad C_{b,k} = C_{b,k}^o$	$\frac{\partial q_{k,p}}{\partial t} = D_p \left[\frac{\partial^2 q_{k,p}}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q_{k,p}}{\partial r} \right]$ $q_{k,p} = C_{k,p}(T, C_{b,k},)$ $t = 0, \quad q_{k,f} = C_{k,f}^o ;$ $r = 0, \quad \frac{\partial q_{k,p}}{\partial r} = 0 ;$ $r = R_p, \quad q_{k,p} = C_{k,p}(T, C_{b,k},)$ $\frac{\partial C_{b,k}}{\partial t} = - \frac{(1-\varepsilon_b)}{\varepsilon_b} \rho_p \frac{3}{R_p} D_{k,p} \left(\frac{\partial q_{k,p}}{\partial r} \right)_{r=R_p}$ $t = 0, \quad C_{b,k} = C_{b,k}^o$

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 $\frac{\partial C_{b,k}}{\partial t} = - \frac{M_p}{V_f} \frac{3}{R_p} k_p (q_k^* - [C_{b,k}^o - C_{b,k}] \frac{V_f^o}{M_p})$ $q_k^* = q_k(C_{b,k})$ $t = 0, \quad C_{b,k} = C_{b,k}^o$

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;	$R_p = 0,03575 \text{ cm}$ raio da partícula
matriz: estireno;	$\varepsilon_p = 0,732$ porosidade da partícula
grupo funcional: $-\text{SO}_3^-$;	$\rho_{\text{ads}} = 2,578 \text{ g/cm}^3$ densidade do sólido
forma iônica: Na^+ ;	$\rho_f = 1,0 \text{ g/cm}^3$ densidade da solução
capacidade de retenção H_2O (%): (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: $q_k^s = 0.082889 \text{ g/cm}^3$; $k = 1503370 \text{ cm}^3/\text{g}$; $t = 2.33$. $T = 30^\circ\text{C}$
---	---

e cujo gráfico é mostrado abaixo.

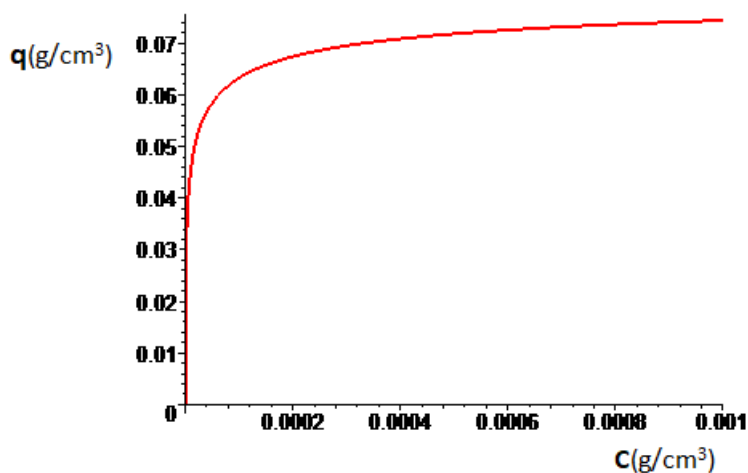


Figura 2.II.4 – isoterma: sistema resina água cobre

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:

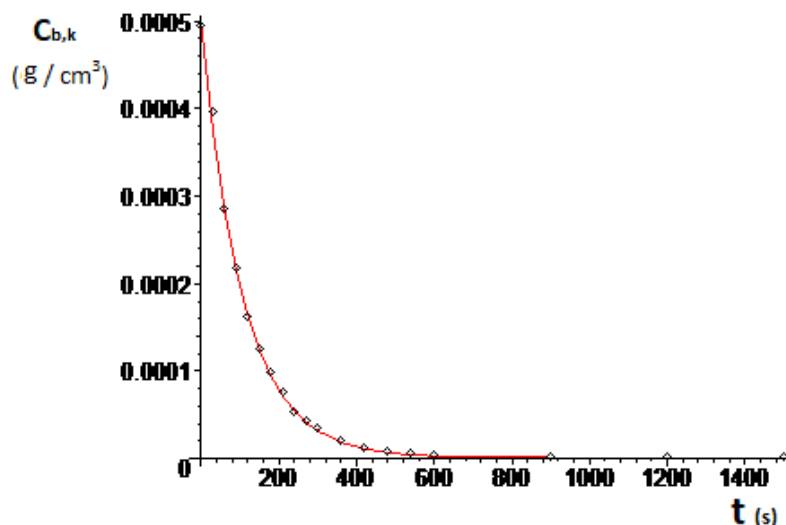


Figura 2.II.5. - Concentração no banho em função do tempo. Dados experimentais e *modelo da difusão no poro* ajustado.

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:

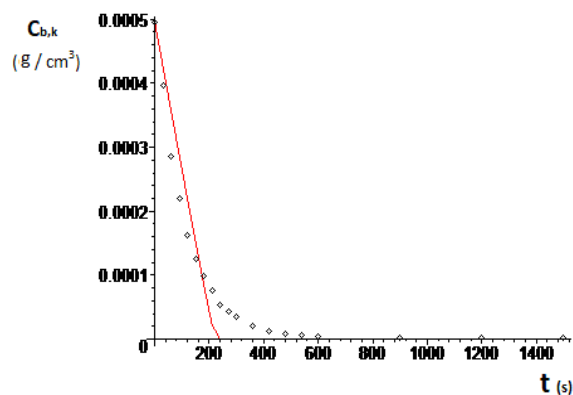


Figura 2.II.6 - concentração no banho em função do tempo. Dados experimentais e *modelo pseudo-homogeneo* ajustado.

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:

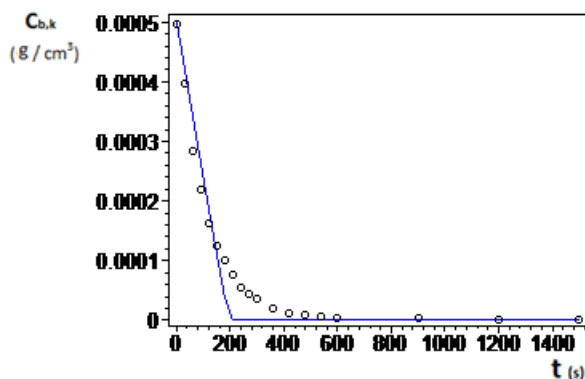


Figura 2.II.7 - concentração no banho em função do tempo. Dados experimentais e ajuste para o *modelo da força motriz linear com a isoterma completa*.

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.

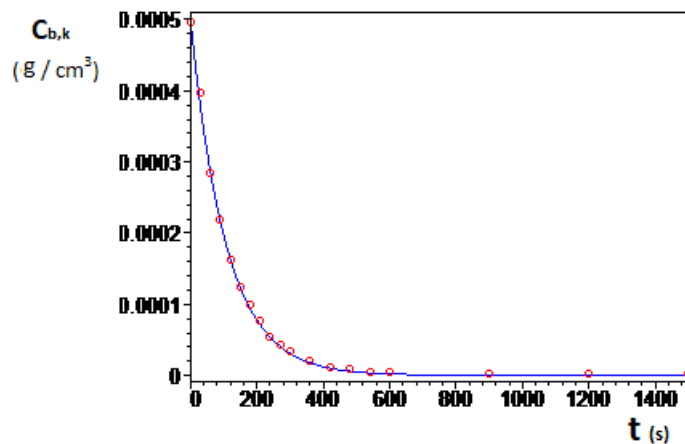


Figura 2.II.7b - concentração no banho em função do tempo. Dados experimentais e *modelo da força motriz linear com a isoterma linear*.

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 $C_{k,f}$.

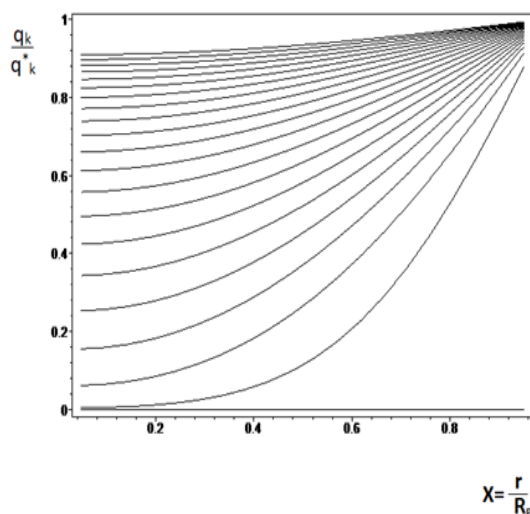


Figura 2.II.8 - perfil de concentração na partícula em *banho infinito* tendo o tempo como parâmetro.

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).

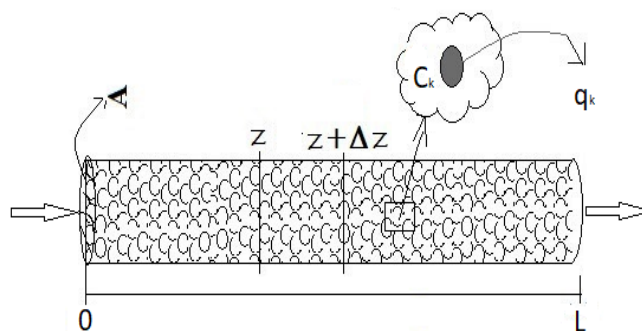


Figura 2.II.9 - Célula para estudo cinético em leito fixo

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.

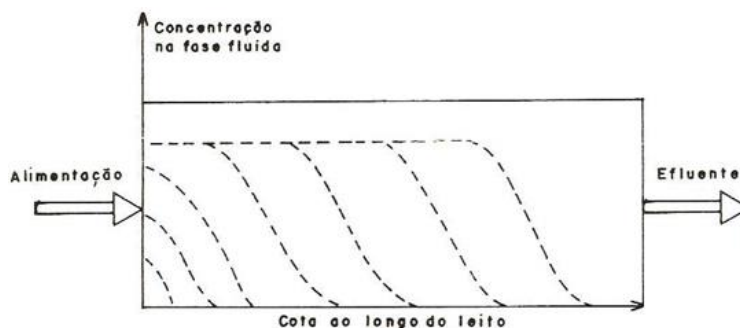


Figura 2.II.10 - perfis de concentração do fluido ao longo do leito tendo tempo como parâmetro.

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.

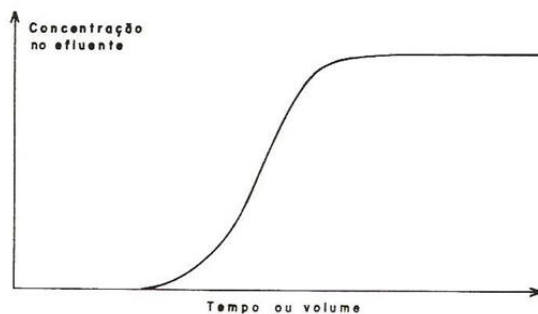


Figura 2.II.11 - história da concentração na saída da coluna- *breakthrough curve*

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.

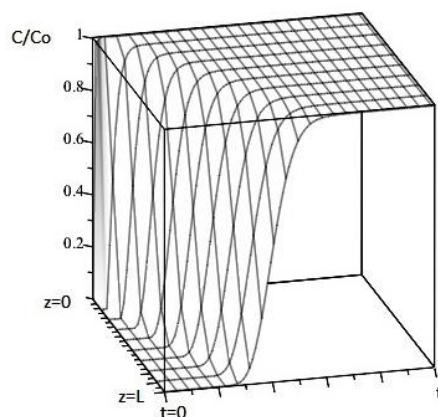


Figura 2.II.12 - representação espaço temporal da concentração na coluna

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.

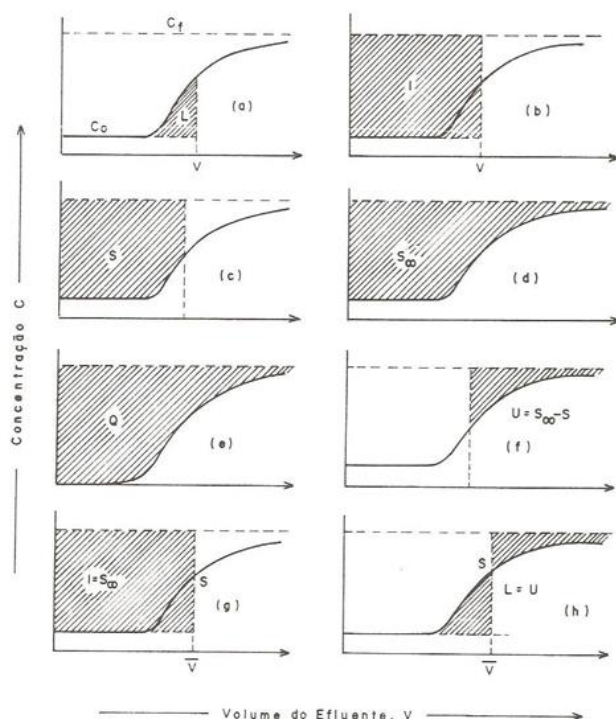


Figura 2.II.12 - balanços mássicos globais relativos à curva de ruptura.

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 leito.

$$I = \int_0^V (C_f - C_0) dV = (C_f - C_0)V$$

Consequentemente a quantidade acumulada no leite será figura 2.II.13c.

acumulada (*storage*), S

$$S = I - L = \int_0^V (C_f - C) dV$$

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_∞

$$S_\infty = \int_0^\infty (C_f - C) dV = \int_{C_0}^{C_f} V dC$$

cujo caso particular, figura 2.II.13e., relativo ao leito 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.

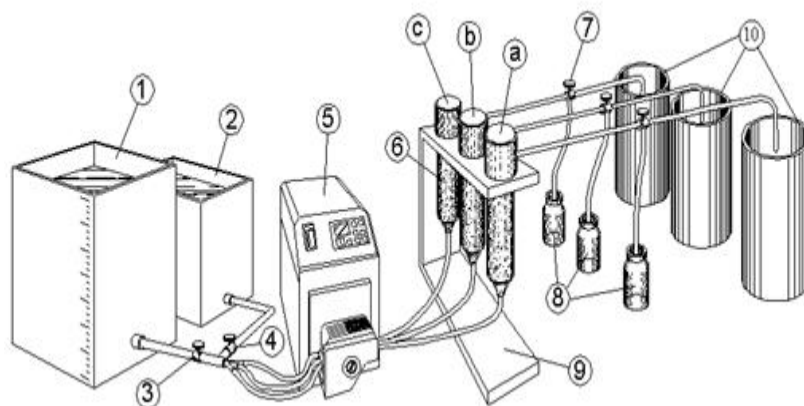


Figura 2.II.14 - unidade de bancada de adsorção em leito fixo

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.

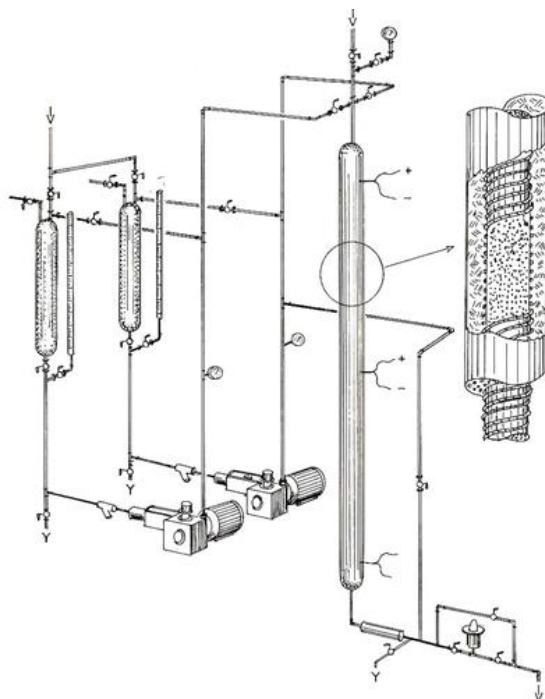


Figura 2.II.15 -planta para estudos dos fenômenos de adsorção mostrando ampliado um detalhe da coluna recheada.

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.

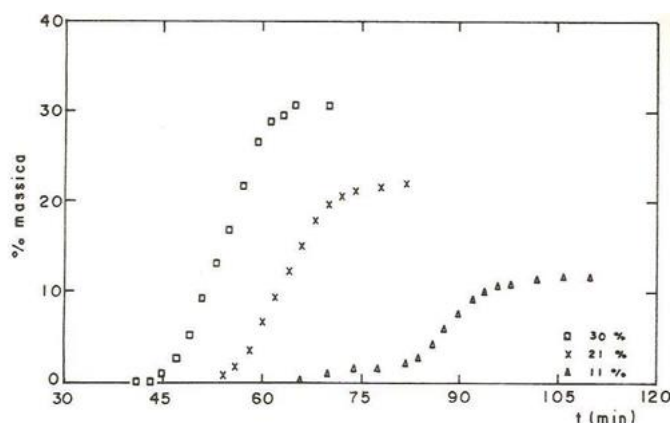


Figura 2.II.16 -curvas de ruptura tendo a concentração de entrada como parâmetro.

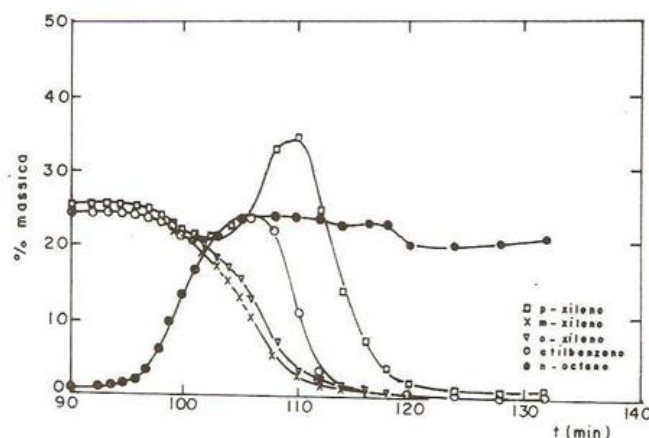


Figura 2.II.17 - curvas de ruptura para um sistema multicomponente num processo de dessorção.

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)¹² 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:

¹² 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)

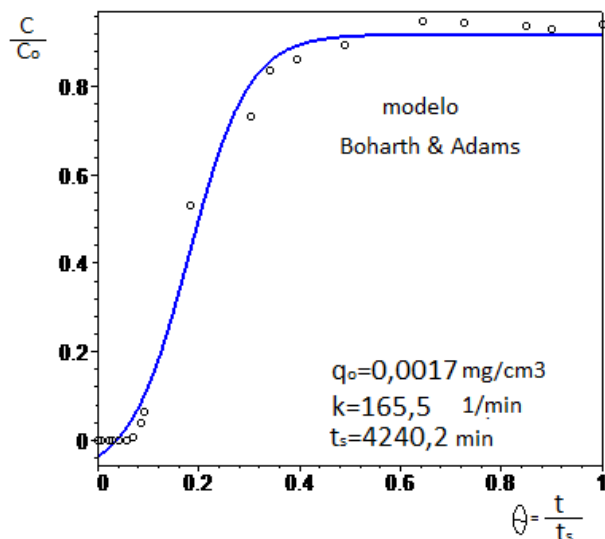


Figura 2.II.18 - curva de ruptura com ajuste de parâmetros cinéticos

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:

$$\frac{\partial}{\partial t} [\varepsilon_L C_{k,f} + (1 - \varepsilon_L) C_{k,s}] + \text{div} [\varepsilon_L \vec{\phi}_{k,f} + (1 - \varepsilon_L) \vec{\phi}_{k,s}] = 0$$

$$\frac{\partial}{\partial t} [\varepsilon_L C_{k,f} + (1 - \varepsilon_L) \rho_p q_{k,p}] + \text{div} [\varepsilon_L \vec{\phi}_{k,f} + (1 - \varepsilon_L) \vec{\phi}_{k,s}] = 0$$

suponha-se que o transporte nas partículas sejam apenas intraparticular e que no fluido externo sejam apenas dispersivos e convectivos tais que:

$$\vec{\phi}_{k,s} = 0$$

$$\vec{\phi}_{k,f} = -D_{d,f} \text{grad} C_{k,f} + C_{k,f} \vec{V}_f$$

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:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} [\varepsilon_L C_{k,f} + (1 - \varepsilon_L) \rho_p q_{k,p}] + [\varepsilon_L (-D_{az,f} \text{div}(\text{grad} C_{k,f}) + \text{div}(C_{k,f} \vec{V}_f))] &= 0 \\ \frac{\partial C_{k,f}}{\partial t} + \frac{(1 - \varepsilon_L)}{\varepsilon_L} \rho_p \frac{\partial q_{k,p}}{\partial t} - D_{az,f} \frac{\partial^2 C_{k,f}}{\partial z^2} + C_{k,f} \frac{\partial V_z}{\partial z} + V_z \frac{\partial C_{k,f}}{\partial z} &= 0 \end{aligned} \quad (2.II.63)$$

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:

$$\text{em } t=0 \quad C_{k,f} = C_{k,f}(z) \quad \text{e} \quad q_{k,p} = q_{k,p}(z)$$

$$\text{em } z=0 \quad \vec{\phi}_{k,f} \Big|_{z=0^-} = \vec{\phi}_{k,f} \Big|_{z=0^+} \text{ continuidade do fluxo na entrada}$$

$$z=L \quad C_{k,f} \Big|_{z=L^-} = C_{k,f} \Big|_{z=L^+} \text{ continuidade da concentração}$$

(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.

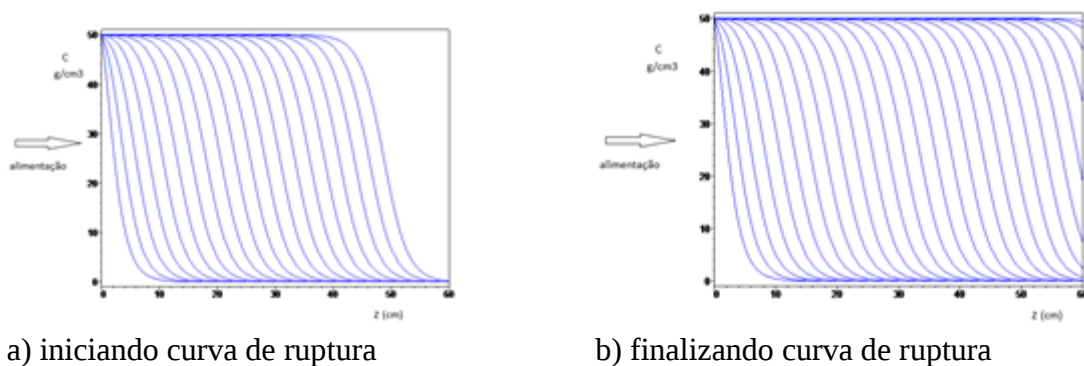


Figura 2.II.19 - perfil de concentração do fluido, $C_{k,f}(z,t)$, no interior da coluna de comprimento, L

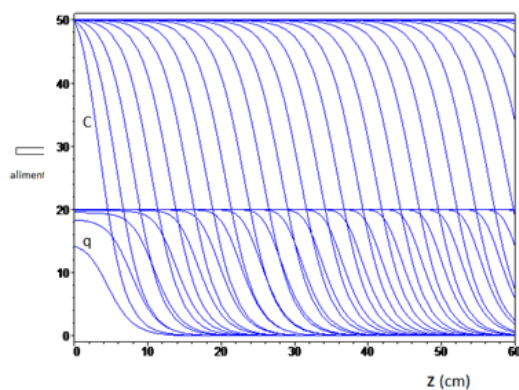


Figura 2.II.20 - perfis de concentrações do fluido, $C_{k,f}(z,t)$, e do adsorvente, $q_{k,p}(z,t)$ no interior da coluna de comprimento, L

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 ; $\vec{v}_{\alpha}$ 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 $\bar{Q}_{\alpha}$ é a densidade parcial local de cargas da fase α e $\vec{i}_{\alpha}$ 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:

$$\text{div}[\upsilon_\alpha \vec{i}_\alpha] = \upsilon_\alpha F \sum_k \frac{Z_k}{M_k} R_{k,\alpha} \quad (3.19)$$

e somando para todo α , resulta:

$$\sum_\alpha \text{div}[\upsilon_\alpha \vec{i}_\alpha] = \text{div} \left[\sum_\alpha \upsilon_\alpha \vec{i}_\alpha \right] = \text{div}[\vec{i}] = \sum_\alpha \sum_k \upsilon_\alpha F \frac{Z_k}{M_k} R_{k,\alpha} \quad (3.20)$$

e como o último termo é nulo pela Eq. 3.13c resulta:

$$\sum_\alpha \text{div}[\upsilon_\alpha \vec{i}_\alpha] = 0 \quad (3.21)$$

Balanço de quantidade de movimento linear da fase α -

$$\bar{\rho}_\alpha \left[\frac{\vec{\mathcal{A}}_\alpha}{\vec{\mathcal{A}}} + (\text{grad } \vec{v}_\alpha) \bullet \vec{v}_\alpha \right] = \text{div } T_\alpha + \bar{\rho}_\alpha \vec{\ell}_\alpha + \bar{\rho}_\alpha \vec{b}_\alpha + R_\alpha \vec{v}_\alpha \quad (3.22)$$

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 $\vec{b}_\alpha$ 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.

Balanço 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.

Balanço de energia da fase α -

$$\begin{aligned} \bar{\rho}_\alpha \left[\frac{\partial e_\alpha}{\partial t} + (\text{grad } e_\alpha) \bullet \vec{v}_\alpha \right] = & - \text{div } \vec{q}_\alpha + \bar{\rho}_\alpha r_\alpha + \bar{\rho}_\alpha \vec{\ell}_\alpha \bullet \vec{v}_\alpha + \bar{\rho}_\alpha \vec{b}_\alpha \bullet \vec{v}_\alpha + \\ & + T_\alpha \bullet \text{grad } \vec{v}_\alpha + R_\alpha u_\alpha + e'_\alpha \end{aligned} \quad (3.26)$$

$$\text{onde: } e_\alpha = u_\alpha + \frac{1}{2} \vec{v}_\alpha \bullet \vec{v}_\alpha \quad (3.27a)$$

$$\sum_\alpha e'_\alpha = 0 \quad (3.27b)$$

Nestas equações u_α é a energia interna por unidade de massa da fase α ; $\vec{q}_\alpha$ 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 -

$$\bar{\rho}_\alpha \left[\frac{\partial s_\alpha}{\partial t} + (\text{grad } s_\alpha) \bullet \vec{v}_\alpha \right] + \text{div } \frac{\vec{q}_\alpha}{T_\alpha} - \frac{\bar{\rho}_\alpha r_\alpha}{\theta_\alpha} + R_\alpha s_\alpha + s'_\alpha \geq 0 \quad (3.28)$$

$$\text{onde } \sum_\alpha s'_\alpha = 0 \quad (3.29)$$

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)¹³, e que o único campo externo importante seja o da gravidade e, ainda, que se possa desprezar a aceleração local da fase. Resulta, então, para a Eq. 3.22.:

$$\vec{0} = -v_\alpha \text{grad } P + \bar{\rho}_\alpha \vec{\ell}_\alpha + \bar{\rho}_\alpha \vec{g}; \text{ onde } \bar{\rho}_\alpha = v_\alpha \rho_\alpha$$

ou

¹³ 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).

$$(\text{grad } P - \rho_\alpha \vec{g}) = \frac{1}{v_\alpha} \bar{\rho}_\alpha \vec{\ell}_\alpha \quad (3.32)$$

sendo necessária uma relação constitutiva para $\vec{\ell}_\alpha = \vec{\ell}_\alpha(v_\alpha, \vec{v}_1, \vec{v}_2, \dots)$.

Para sistemas bifásicos fluido (1) sólido (2) é muito comum o uso de uma relação do tipo Ergun dada por:

$$\frac{1}{v_1} \bar{\rho}_1 \vec{\ell}_1 = \left[\frac{\mu_1}{K_2} + C_2 \rho_1 \|\vec{V}_r\| \right] \vec{V}_r \quad (3.33)$$

onde: $-\bar{\rho}_1 \vec{\ell}_1 = \bar{\rho}_2 \vec{\ell}_2$ e $\vec{V}_r = (v_1 \vec{V}_1 - v_2 \vec{V}_2)$

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:

$$\text{grad } \wp = -\frac{\mu_f}{K} v_f V_z \quad (3.33b)$$

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 $v_f = \varepsilon_L$, e $\varepsilon_L V_z = u$ onde u é a velocidade superficial. e a Eq. 3.33b fica na sua forma clássica.

$$\text{grad } \wp = -\frac{\mu_f}{K} u \quad ; \text{ equação de Darcy} \quad (3.33c)$$

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

3.1.1. 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)¹⁴.

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)¹⁵.

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

¹⁴ 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.

¹⁵ Ibanez, J. G., Rajeshwar, K. and SWAIN, G. M. (1994). "Electrochemistry and the Environment". *Journal of Applied Electrochemistry*. Vol. 24, p. 1077-1091.

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 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)¹⁶.

3.1.2. 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:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} [(1-\varepsilon)C_{k,1}] + \text{div}[(1-\varepsilon)C_{k,1}\bar{v}_{k,1}] &= (1-\varepsilon)R_{k,1} \\ \text{ou } \rho_m \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} &= -(1-\varepsilon)R_{m,\alpha} \quad (\text{sólido como metal puro}) \\ \frac{\partial}{\partial t} [\varepsilon C_{k,2}] + \text{div}[\varepsilon C_{k,2}\bar{v}_{k,2}] &= \varepsilon R_{k,2} \\ R_{k,\alpha} &= \frac{\lambda_\alpha a_\alpha}{F \frac{z_k}{M_k}} i_{k,\alpha}^n (C_{k,\alpha}, \phi_{\alpha,\dots}) \end{aligned} \tag{3.1.1}$$

e das equações (3.34) a (3.41) resultam:

¹⁶ 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.

$$\vec{j}_1 = v_1 \vec{i}_1 = -\sigma_1 \text{grad } \phi_1$$

$$\vec{j}_2 = v_2 \vec{i}_2 = -\kappa_2 \text{grad } \phi_2 \quad \text{onde:} \quad \kappa_2 = \varepsilon F^2 \sum_k \frac{z_k^2}{M_k} C_{k,2} \mu_{k,2}$$

e

$$\text{div } j_1 + \text{div } j_2 = 0 \quad \text{onde:} \quad (3.1.2)$$

$$\text{div } j_1 = F \sum_k \frac{z_k}{M_k} v_1 R_{k,1}$$

$$\text{div } j_2 = F \sum_k \frac{z_k}{M_k} v_2 R_{k,2}$$

Das equações (7c) e (9e) resulta:

$$v_1 R_{k,1} = -v_2 R_{k,2} \quad (3.1.3)$$

Admitindo-se que a reação é controlada apenas pela difusão na camada limite de espessura δ então:

$$v_\alpha R_{k,\alpha} = v_\alpha \frac{i_{k,\alpha}^n}{F \frac{z_k}{M_k}} \lambda_\alpha a_\alpha = v_\alpha \lambda_\alpha a_\alpha \frac{D_{k,\alpha}}{\delta} (C_{k,\alpha} - C_{k,\alpha}^*) \quad (3.1.4)$$

supondo operação em condições de corrente limite, onde $C_{k,\alpha}^* = 0$, resulta:

$$v_\alpha R_{k,\alpha} = \lambda_\alpha a_\alpha K_{k,\alpha} (v_\alpha C_{k,\alpha}) \quad (3.1.5)$$

onde $K_{k,\alpha}$ é o coeficiente de transferência de massa da espécie química k no interior da fase α .

Das equações (3.1.2c), (3.1.2d), (3.1.2e) e (3.1.5) resulta:

$$\text{div } \vec{j}_1 = -\text{div } \vec{j}_2 = F \sum_k \frac{z_k}{M_k} \lambda_2 a_2 K_{k,2} (\varepsilon C_{k,2}) \quad (3.1.6)$$

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:

$$\begin{aligned}
\rho_m \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} &= \lambda_2 a_2 K_{k,2}(\varepsilon C_{k,2}) \quad (\text{sólido como metal puro}) \\
\frac{\partial}{\partial t} [\varepsilon C_{k,2}] + \text{div} [\varepsilon C_{k,2} \vec{v}_2] &= -\lambda_2 a_2 K_{k,2}(\varepsilon C_{k,2}) \\
\text{Lap } \phi_1 &= + \frac{1}{\sigma_1} F \sum_k \frac{z_k}{M_k} \lambda_2 a_2 K_{k,2}(\varepsilon C_{k,2}) \\
\text{Lap } \phi_2 &= - \frac{1}{\kappa_2} F \sum_k \frac{z_k}{M_k} \lambda_2 a_2 K_{k,2}(\varepsilon C_{k,2}) \\
\vec{j}_1 &= u_1 \vec{i}_1 = -\sigma_1 \text{grad } \phi_1 \\
\vec{j}_2 &= u_2 \vec{i}_2 = -\kappa_2 \text{grad } \phi_2
\end{aligned} \tag{3.I.7}$$

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).

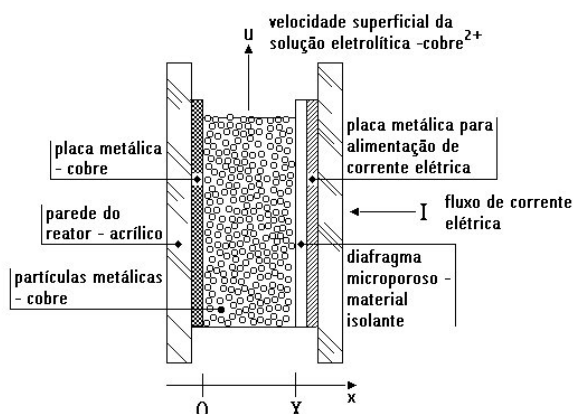


Figura 3.I.1.: Representação esquemática de um reator eletroquímico de leito fluidizado

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):

$$\text{div}\left[(1-\varepsilon)\vec{i}_m\right] = -\varepsilon F \sum_k \frac{Z_k}{M_k} R_{k,s} \quad (3.I.8.1)$$

$$\text{div}\left[\varepsilon\vec{i}_s\right] = \varepsilon F \sum_k \frac{Z_k}{M_k} R_{k,s} \quad (3.I.8.2)$$

$$\vec{i}_m = -\sigma_m \text{grad}\phi_m \quad (3.I.8.3)$$

$$\vec{i}_s = -\sigma_s \text{grad}\phi_s \quad (3.I.8.4)$$

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:

$$x = 0, \quad \frac{d\phi_m}{dx} = -\frac{i_m}{\sigma_m} = -\frac{I}{(1-\varepsilon)\sigma_m A} \quad (3.I.8.14)$$

$$x = X, \quad \frac{d\phi_s}{dx} = -\frac{i_s}{\sigma_s} = -\frac{I}{\varepsilon\sigma_s A} \quad (3.I.8.15)$$

A seguir são apresentadas as Equações (3.I.8.8) e (3.I.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:

$$\sum_{i=1}^{N+2} B_{ji} \phi_{mi} = \frac{1}{\sigma_m} \frac{\varepsilon}{(1-\varepsilon)} \Omega; \quad (3.I.8.16)$$

$$\sum_{i=1}^{N+2} B_{ji} \phi_{si} = -\frac{1}{\sigma_s} \Omega; \quad (3.I.8.17)$$

onde:

$$\Omega = F \left(\frac{z_1}{M_1} R_{1,sj} + \frac{z_2}{M_2} R_{2,sj} \right) \quad (3.I.8.18)$$

$j = 2, \dots, N+1$

Condições de contorno:

$$x = 0, \quad \sum_{i=1}^{N+2} A_{1i} \phi_{mi} = -\frac{I}{A\sigma_m(1-\varepsilon)} \quad (3.I.8.19)$$

$$x = X, \quad \sum_{i=1}^{N+2} A_{N+2i} \phi_{mi} = 0 \quad (3.I.8.20)$$

$$x = 0, \quad \sum_{i=1}^{N+2} A_{1i} \phi_{si} = 0 \quad (3.I.8.21)$$

$$x = X, \quad \sum_{i=1}^{N+2} A_{N+2i} \phi_{si} = -\frac{I}{A\sigma_s \varepsilon} \quad (3.I.8.22)$$

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 m^2
$C^*_{k,s}$	1.0 mol/L
α	4.5 A/m^2
σ_m	$250.0/(\Omega\text{m})$
σ_s	$50.0/(\Omega\text{m})$

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)¹⁷. 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.

¹⁷ Germain, S. and Goodridge, F. (1975). "Cooper Deposition in a Fluidized Bed Cell". *Electrochimica Acta*. 1976. Vol. 21. p. 545-550.

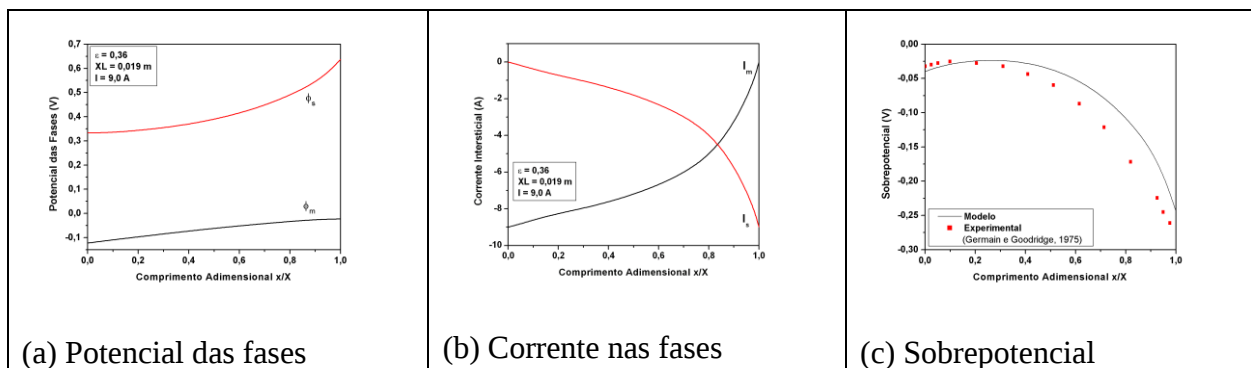


Figura 3.1.2: Perfis típicos no interior do reator eletroquímico.

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.

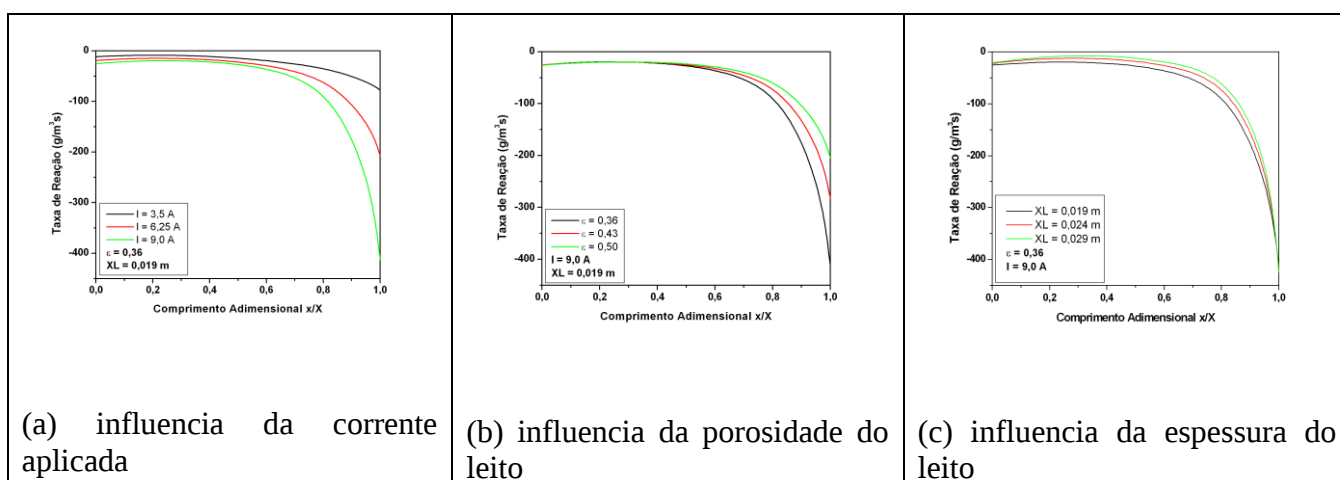


Figura 3.1.3: Perfis típicos das taxas de reação no interior do reator eletroquímico.

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).

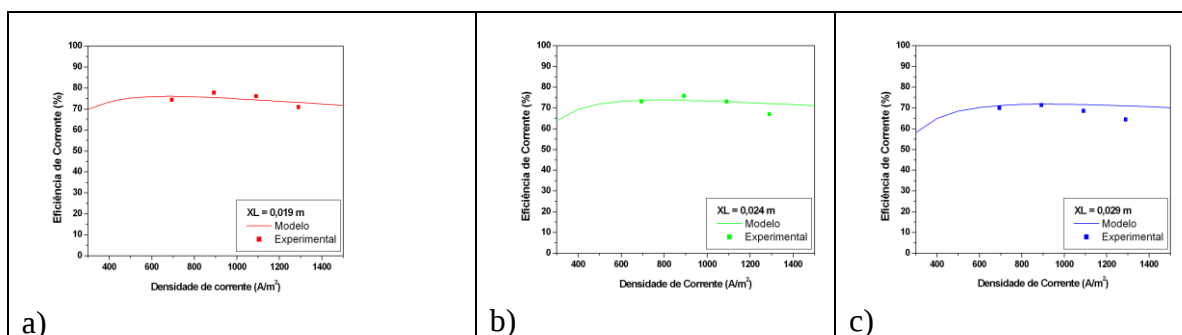


Figura 3.I.4: Eficiência de corrente em função da densidade de corrente para as diferentes espessuras.

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 ganhado 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^{18,19}, No capítulo 4 estes trabalhos são mostrados na íntegra. Apresentamos aqui apenas os resultados e discussão.

3.I.2.1.2. estudo do campo de porosidades

Os resultados de interesse são:

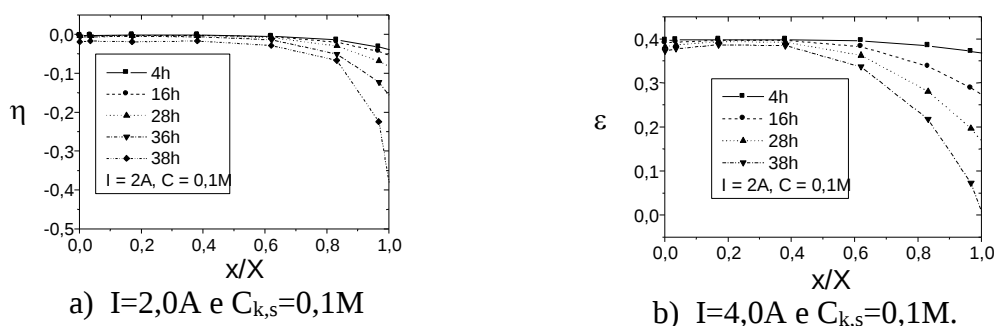


Figura 3.I.5: Distribuições dos sobrepotenciais, η , das porosidades, ϵ , em função de x/X tendo o tempo como parâmetro.

¹⁸ 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.

¹⁹ Ehirim, E.O. e Gubulin, J.C. (1998). “comportamento de um eletrodo de leito fluidizado: modelo matemático para um leito em expansão”, XXVI ENEMP.

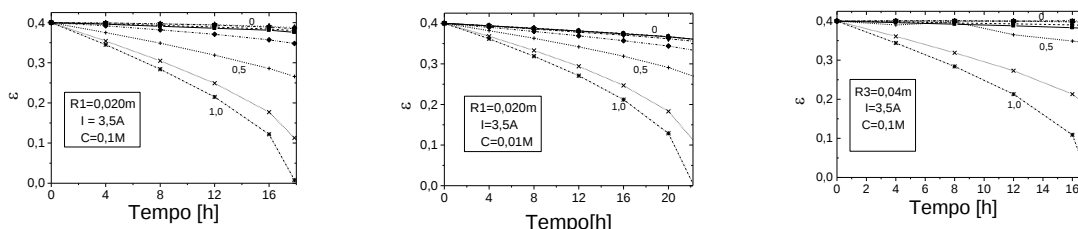


Figura 3.I.6: Evolução da porosidade do leito em função do tempo, para varias espessuras X dos reatores, R1, R2 e R3, tendo outras variáveis como parâmetros.

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.

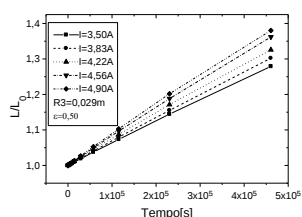
O aumento local acentuado do sobrepotencial, no sentido catódico, para aumentos no tempo, deve-se ao estreitamento dos poros à medida que a transferência de massa se processa, pois com este estreitamento há uma diminuição da área local e consequente aumento local da densidade de corrente, 3.I.

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

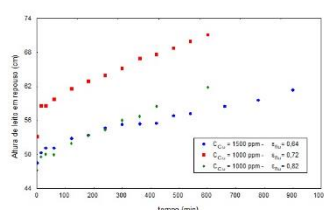
reagir com os elétrons e, conseqüentemente, provocar uma diminuição na cinética de deposição.

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 vortex²⁰.

CAPÍTULO

3.

Parte II. sistemas adsortivos

3.II.1. Considerações iniciais

²⁰ 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,

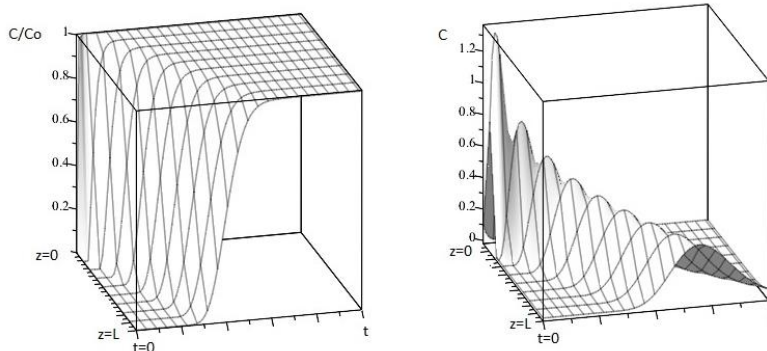
$q_k^* = m.C_{k,f}$ e $\lambda(C_{k,f}) = cte = \lambda_f$ e a equação 3.II.4. se reduz a uma equação em derivadas parciais de primeira ordem e encontra a sua solução geral, dada por:

$$C_{k,f}(z,t) = g(z + \lambda_f t) \quad \text{onde } g \text{ é uma função arbitrária diferenciável.}$$

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, $\lambda(C_{kf})$, 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:

$$\hat{C}_k \equiv \frac{C_{k,f}}{C_{k,f}^0} \quad \text{e} \quad \hat{q}_k \equiv \frac{q_{k,p}}{q_{k,p}^0} \quad \text{para as concentrações}$$

$$\xi \equiv \frac{z}{L} \quad \tau \equiv \frac{tu_0}{\varepsilon_L L} \quad \text{para as coordenadas}$$

$$q_{k,p}^0 = f(C_{k,f}^0) \quad \text{para lei de equilíbrio (isoterma)}$$

resultando,

$$\frac{\partial \hat{C}_k}{\partial \tau} + \rho_p \left(\frac{(1-\varepsilon_L)}{\varepsilon_L} \frac{q_{k,p}^0}{C_{k,f}^0} \right) \frac{\partial q_{k,p}}{\partial t} - \left(\frac{\varepsilon_L D_{az}}{u_0 L} \right) \frac{\partial^2 \hat{C}_k}{\partial \xi^2} + \frac{\partial \hat{C}_k}{\partial \xi} = 0 \quad (3.II.7)$$

e ainda, numa forma mais compacta,

$$\frac{\partial \hat{C}_k}{\partial \tau} + \varsigma_L \frac{\partial q_{k,p}}{\partial t} - \frac{1}{P_{eL}} \frac{\partial^2 \hat{C}_k}{\partial \xi^2} + \frac{\partial \hat{C}_k}{\partial \xi} = 0 \quad (3.II.8)$$

com,

$$\varsigma_L = \left(\frac{(1-\varepsilon_L)}{\varepsilon_L} \frac{\rho_p q_{k,p}^0}{C_{k,f}^0} \right) \text{ fator de capacidade } \frac{\text{massa adsorvida}}{\text{massa no fluido}}$$

$$P_{eL} = \frac{u_0 L}{\varepsilon_L D_{az}} \quad \text{número de Peclet}$$

Esta simples ação permite uma enorme generalização reduzindo o problema a estudos de praticamente dois parâmetros operacionais: o fator de capacidade, ς_L e o número de Peclet, P_{eL} , impondo de imediato os seguintes limites:

$$P_{eL} \rightarrow \infty \rightarrow \text{escoamento do fluido sem dispersão "plug flow"}$$

$$\varsigma_L \rightarrow 0 \rightarrow \text{processo não adsorativo (partículas inertes)}$$

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 Xu²¹ 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

²¹ Xu et al. / J Zhejiang Univ-Sci A (Appl Phys & Eng) 2013 14(3):155-176

computacional, Biscaia jr. e Andrade jr.²² 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.

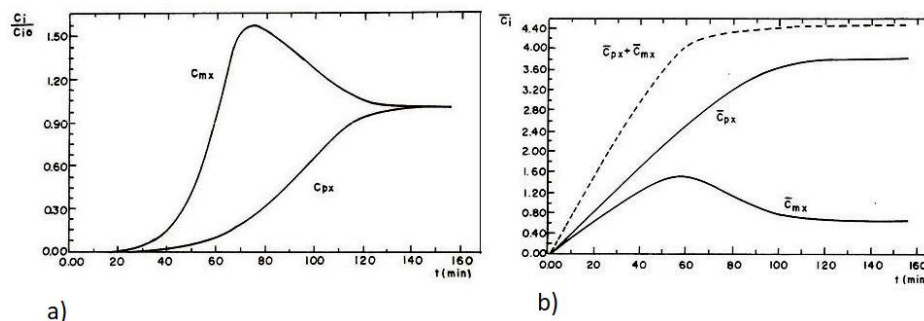


Figura 3.II.2 - a) Perfis transientes de concentrações de metaxileno e paraxileno na saída da coluna, b) Perfis transientes de concentrações média de metaxileno, paraxileno e média total.

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:

²² 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.

$$H_{col} = \frac{\Delta \phi}{\rho_f g} = \left(\frac{\mu_f}{K} u \right) \left(\frac{L}{\rho_f g} \right) \quad (3.II.10)$$

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.

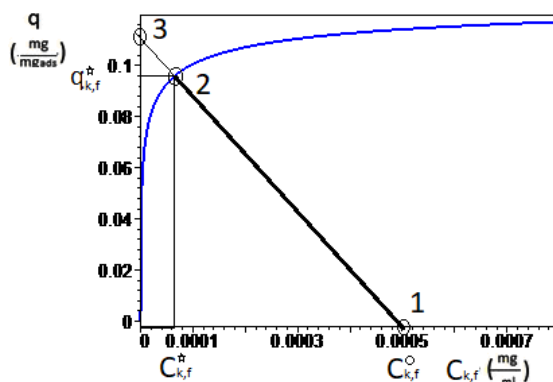


Figura 3.II.3 - diagrama qC para análise do comportamento da adsorção em lote.

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 agitável, 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 adsorativo 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:

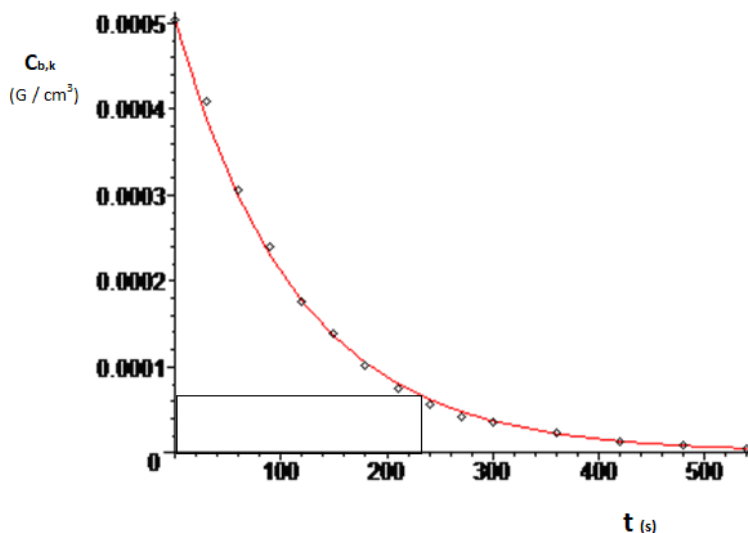


Figura 2.II.5 - concentração no banho em função do tempo. Dados experimentais e modelo da difusão no poro ajustado.

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.

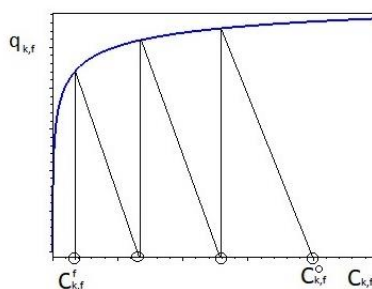


Figura 3.II.4 - diagrama qC para análise da separação por estágios na adsorção em lote

3.II.2.3. adsorção em leito fluidizado (fluidized bed adsorption)

A fluidização é um sistema, usualmente bifásico, solido fluido com características próprias denominadas de *fluidização homogênea* no caso de sistema solido-liquido e *fluidização particulada* no caso solido-gasoso. sistemas trifásicos solido-liquido-gasoso são menos abundantes. Quanto ao tipo de operação poderão ser abertos ou recirculantes.

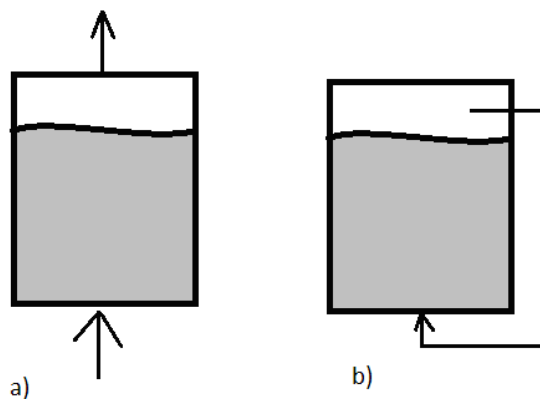


Figura 3.II.5 - sistemas em leito fluidizado a) abertos b) recirculantes

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 simplificadores. 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 Homem²³ relativos a estudos em leito fluidizado aberto. Na adimensionalização do tempo foi utilizado o tempo de saturação t_s .

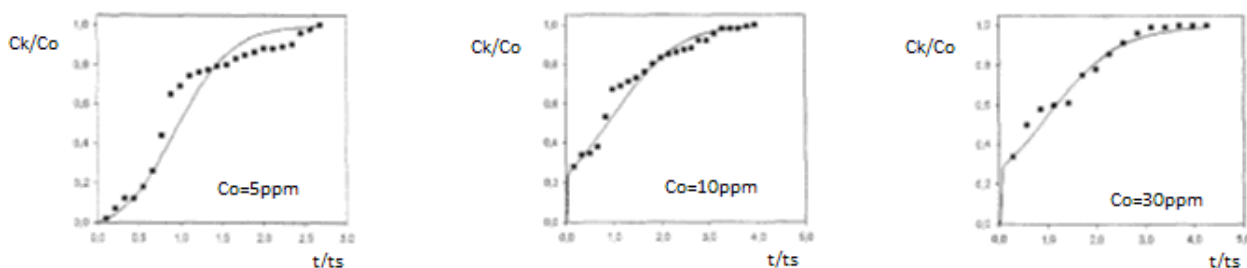


Figura 3.II.6 - Comparação de valores experimentais com o modelo de Renken et al (1998), para adsorção de chumbo em zeólita Baylith 986 (Bayer).

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 substância adsorvida for nociva ao meio ambiente.

²³ E. M. Homem (2001) "Remoção de Chumbo, Níquel e Zinco em Zeólita utilizando um Sistema de Leito Fluidizado", (Dissertação) UNICAMP, 112.

3.II.2.3.3. adsorção em leito móvel associado a um tanque agitado.

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.

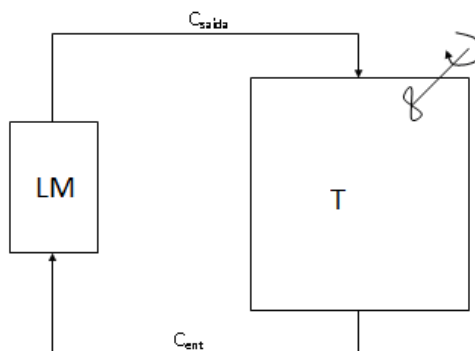


Figura 3.II.7 - sistema combinando leito móvel, LM e tanque agitado (reservatório), T

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.

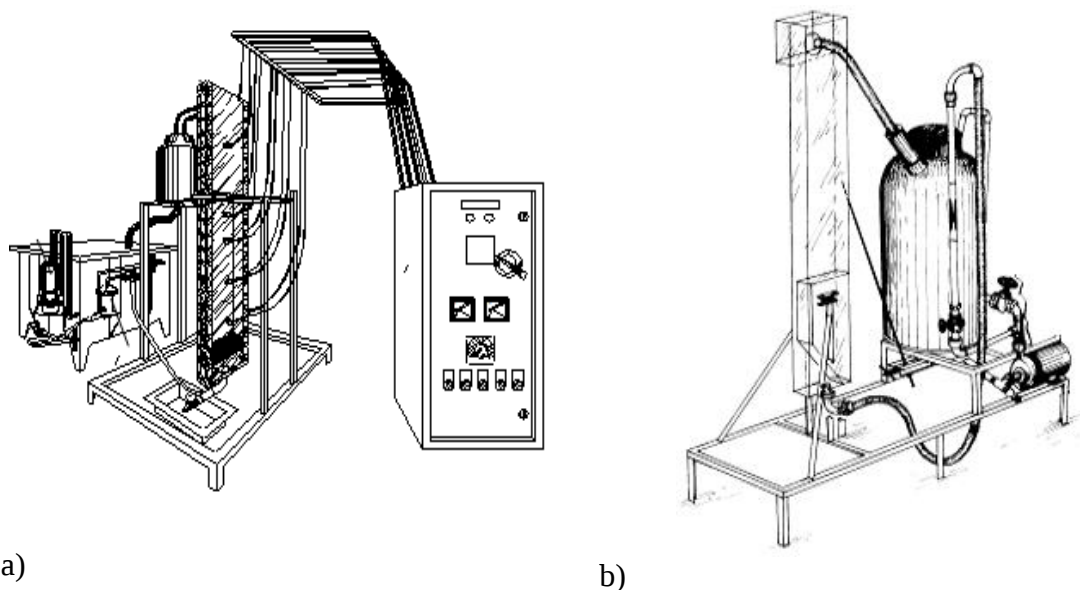


Figura 3.II.8 - Associação leito móvel tanque agitado para estudos a) eletroquímicos, b) fluidodinâmicos.

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. Cujo 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 uma coluna de base retangular, formada por paredes planas alojando placas metálicas alimentadoras e receptoras de corrente separadas por uma distancia 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.

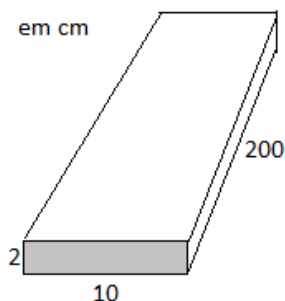


Figura 2 - geometria e tamanho propostos para a escala piloto

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:

$$u_z = 11.335 \frac{cm}{s} \text{ (velocidad e superficial)}$$

$$\varepsilon_L = 0,585 \text{ (porosidad e do leito)}$$

$$V_z = \frac{u_z}{\varepsilon_L} = 19,39 \frac{cm}{s} \text{ (velocidad e intersticial)}$$

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.

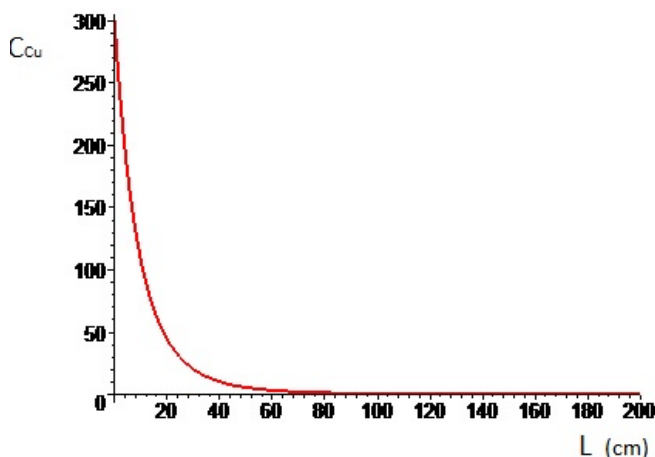


Figura 3 - concentração de cobre no tanque ao final de 3 horas de operação, para uma dada altura de partículas no interior do aparato

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:

$$L = 70\text{cm}$$

$$V_L = AL = 20.70 = 1400\text{ cm}^3 \text{ (Volume do leito)}$$

$$V_s = (1 - \varepsilon_L)V_L = 581\text{ cm}^3 \text{ (volume de sólidos)}$$

$$m_s = \rho_p V_s = 10035.2\text{ g} \text{ (massa das partículas)}$$

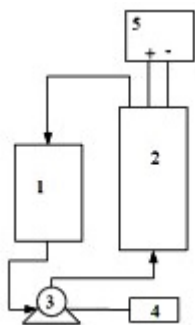
$$A_s = a_p V_s = 34860\text{ cm}^2 \text{ (área total da superfície do sólido)}$$

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 laboratório²⁴ empreendeu o estudo em escala piloto²⁵. Com significativo apoio financeiro da FAPESP²⁶, 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

²⁴ SILVA, A.P. (1996). Eletrodeposição de cobre em leito fluidizado. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 114 p.

²⁵ 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.

²⁶ 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 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 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.

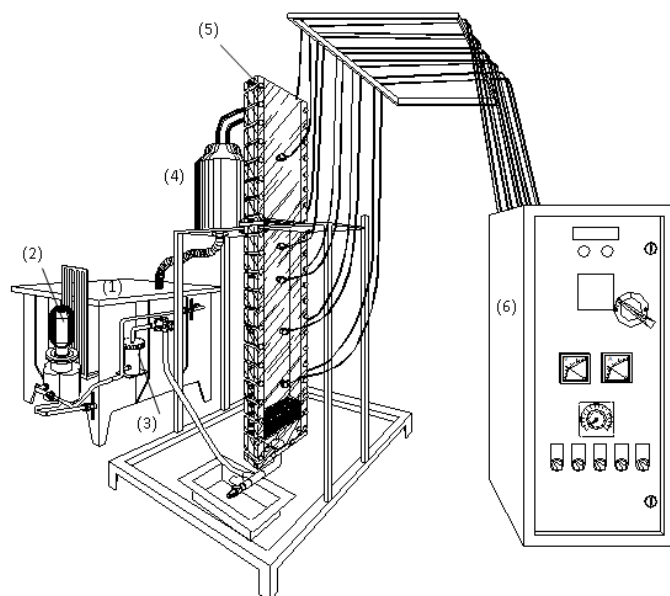


Figura 5 – Unidade experimental utilizada, com os seguintes itens: (1) reservatório principal de eletrólito; (2) bomba para circulação do eletrólito; (3) filtro; (4) reservatório intermediário de eletrólito; (5) eletrodo de leito fluidizado em escala piloto e (6) retificador de corrente elétrica.

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.

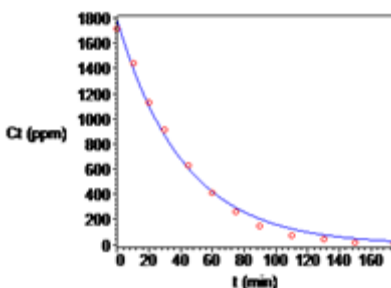


Figura - 6 Concentração de cobre no eletrólito em função do tempo tendo como parâmetros a corrente aplicada $I=400$ A, altura inicial de partículas $L_0=100$ cm se leito fixo e expansão do leito em 1,35 cm se leito fluidizado.

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...)

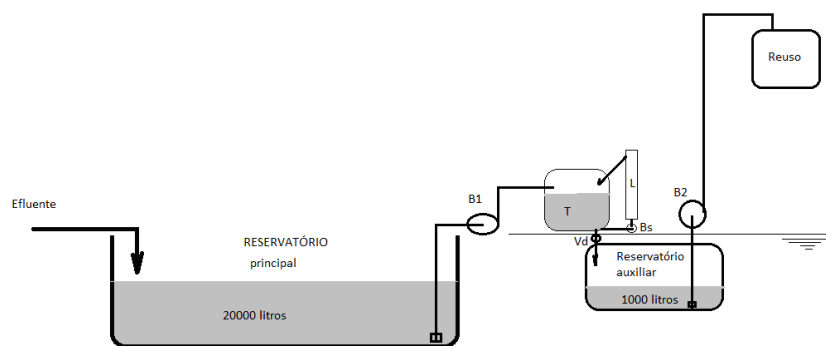


Figura 7. - arranjo com um reator eletroquímico em leito fluidizado, LF, e reservatórios adequadamente posicionados.

Nos estudos cinéticos foi verificado que em concentrações abaixo de 500 ppm a eficiência de corrente cai muito e consequentemente 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.

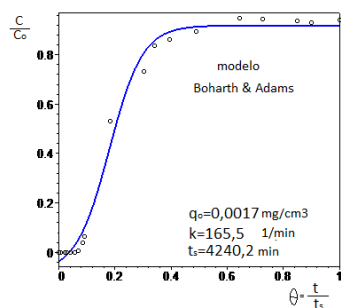
A potência da bomba de recirculação do fluido é de 3,0 CV, ou seja, 3. (735,5W) = 2206,5W = 2,2kW consumindo na operação uma quantidade de energia dada por 2,2 kW.(168h) = 369,6 kWh.

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 Pinto²⁷. 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)

$$\frac{C}{C_o} = \frac{1}{1 + e^{(kq_o \frac{L}{u} - kC_o \theta)}}$$

com

$$q_o = q_{k,p}^s (1 - \varepsilon_L) \quad ; \quad u = \varepsilon_L V_z$$

$$\theta = \frac{t}{t_s}$$

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;
tₛ=4240,2 min.

resultando para qualquer L e C₀

$$C_b = \frac{C_o}{1 + e^{(0,3833L - 0,039C_o t)}} \quad (3.49)$$

²⁷ 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, $\rho_e=1,17 \text{ g}/\text{cm}^3$ 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.

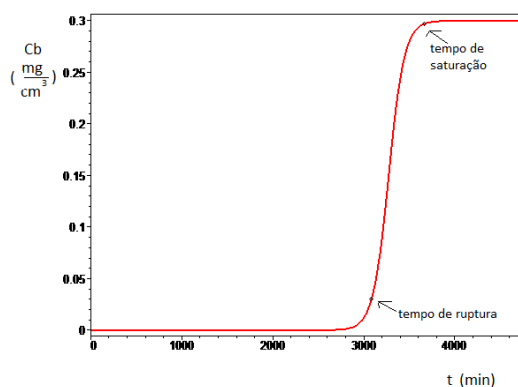


Figura 7. - Comportamento da curva de ruptura para escala ampliada

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 báscula como mostra a figura 8.

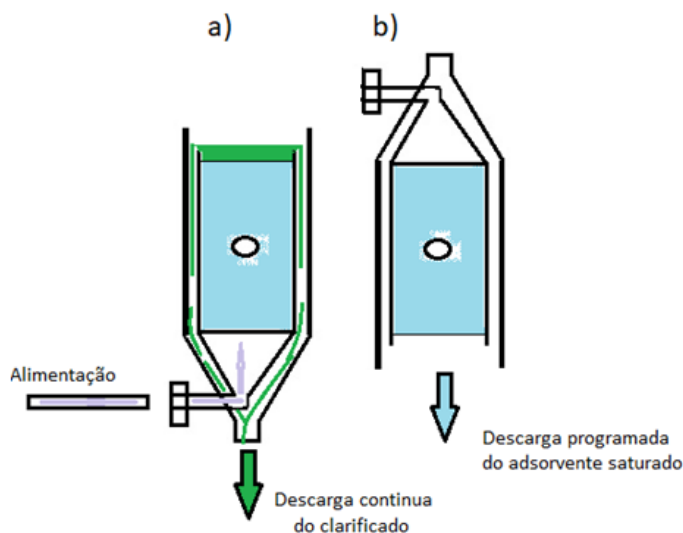


Figura 8 – sugestão de unidade de adsorção a) leito em adsorção b) leito basculado após saturação.

O sistema operará com dois leitos idênticos 1 e 2 como mostrados na figura 9 trabalhando alternadamente como mostrado na figura 10.

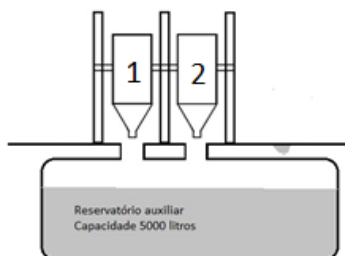


Figura 9 – sugestão de sistema de adsorção

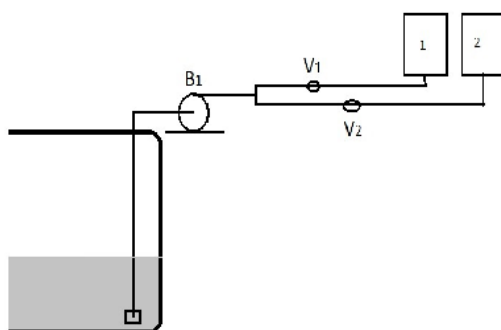


Figura 10 – arranjo do sistema de adsorção

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.

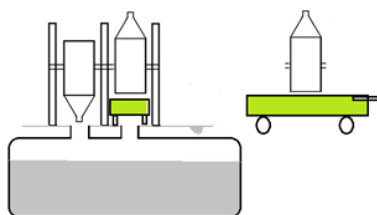


Figura 11 – retirada do adsorvente exausto

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**.

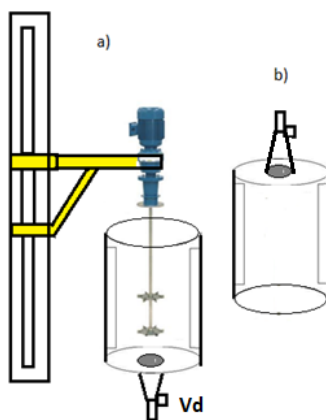


Figura 12 – sugestão de unidade de dessorção a) leito em dessorção b) leito basculado após ativação do adsorvente.

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.

Em uma versão um pouco mais elaborada do projeto desenvolvido, o tanque de dessorção da Figura 12 é um leito fluidizado, para secagem rápida, se desejado. Nesta versão, o dessorvente é removido por evacuação utilizando a sucção do mesmo compressor radial, **CR** que é utilizado para fornecer o ar quente. Para a sucção e a descarga, dispomos de válvulas bidirecionais para que a sucção e a descarga funcionem na mesma linha com um único **CR**, cuja operação de evacuação do dessorvente é inicialmente realizada na forma de um filtro de gravidade seguido de filtração a vácuo para que fique apenas a saturação residual no adsorvente seguida da entrada de ar quente para secagem em leito fluidizado-agitado, uma tripla função. Com um variador eletrônico de velocidade (inversor de frequência), a velocidade de rotação do agitador é ajustada. A fluidização e agitação combinadas promovem 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.

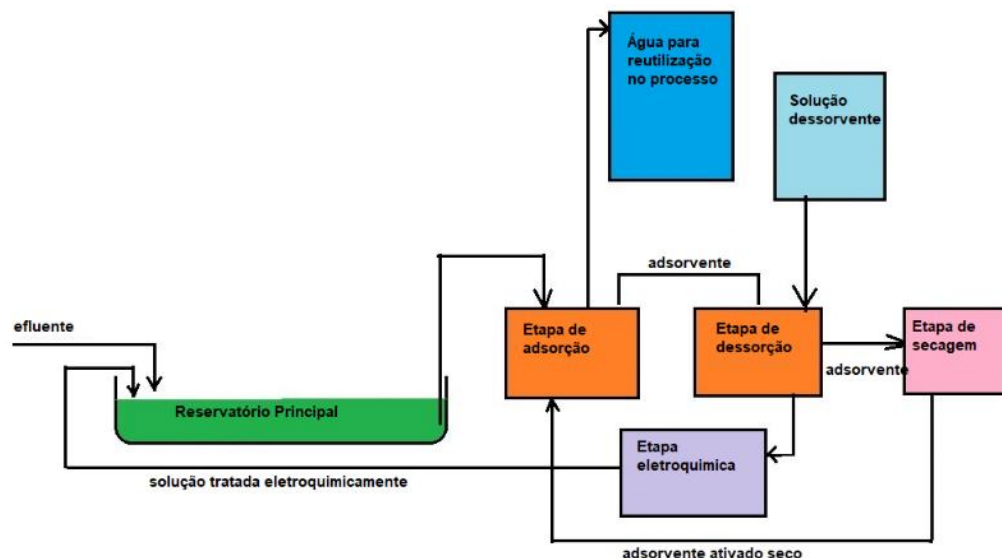


Figura 13 – sugestão de planta de tratamento combinando técnicas adsortiva e eletroquímica

Com o material já apresentado até aqui 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.

Appendix A

KINETIC AND HYDRODYNAMIC STUDY OF COPPER ION ELECTRODEPOSITION IN THREE-DIMENSIONAL FIXED BED ELECTRODES*

LAM Ruotolo¹ and JC Gubulin²

¹PPG-EQ / UFSCar student

²Professor at the DEQ/UFSCar

*Originally published in the XXVI ENEMP Proceedings, V.1, 347-354, Teresópolis, RJ, Brazil, 1999.

Abstract - The objective of this work was to study the kinetic behavior of a fixed bed reactor in terms of current efficiency (EC) and energy efficiency (EE), having as operational parameters the bed thickness (L) and the applied electric current density (i). It was found that the fixed bed, for certain applied thicknesses and current densities, presents high current efficiencies (close to 100%) in the removal of copper ions. It was also observed that the increase in current density causes a powdery deposit to appear, which becomes more and more intense. Once the kinetic characteristics of the reactor were known, the experimental conditions that would be used in the hydrodynamic study were established. It was found that the pressure drop data as a function of flow velocity fit the quadratic equation of Forchheimer. The electrode was characterized by its permeability and c facto as a function of its porosity. During the process, there was a decrease in flow and porosity, however, these had no influence on the EC, which remained practically constant, the same not occurring with the EE. Through the kinetic and hydrodynamic results obtained, it was then possible to establish an expression for the optimal operating time of the reactor as a function of the applied current density, which remained practically constant, the same not occurring with the EE. Through the kinetic and hydrodynamic results obtained, it was then possible to establish an expression for the optimal operating time of the reactor as a function of the applied current density. which remained practically constant, the same not occurring with the EE. Through the kinetic and hydrodynamic results obtained, it was then possible to establish an expression for the optimal operating time of the reactor as a function of the applied current density.

INTRODUCTION

As mentioned in Ruotolo and Gubulin (1997), the treatment of industrial waste containing metallic ions is necessary due to both ecological and economic factors.

Traditional methods of treating wastewater containing heavy metals basically consist of precipitation and ion exchange techniques.

In the 1960s, the electrochemical method emerged, which, unlike conventional methods,

does not produce permanent waste, thus being a completely clean technology. From an economic point of view, this method is also promising because it has advantages such as: reduction of labor, partial or total elimination of storage areas, reduction of the final cost of the product, almost total reuse of by-products and reintegration of metals into the main process due to their high degree of purity, Rajeshwar and Ibañez, (1997).

The low current efficiency and high energy consumption resulting from the use of

the conventional flat electrode led to the creation of a new generation of electrochemical reactors using electrodes with a large surface area, called three-dimensional electrodes, such as the electrodes of particulate beds, among which the fixed bed reactor stands out, which is characterized as being the most efficient in the electrodeposition of metals. However, the fixed bed reactor has the inconvenience of closing the porous matrix due to the metallic deposit. However, due to the fact that for diluted ionic solutions the operating time becomes very long, this fact would justify its use in the form of refills. In view of this, this work addresses the behavior of the electrochemical reactor under two aspects: 1) kinetic: aims to study the influence of current density and bed thickness parameters on the current efficiency and energy efficiency of the process; 2) hydrodynamic: aims to relate the hydrodynamic properties of the bed and the system in order to obtain a relationship that establishes an optimal operating time as a function of the current density imposed on it.

GENERAL ASPECTS

The current efficiency, Equation 1, comprises the ratio between the mass of the metal effectively deposited in a certain time interval and the mass of the metal that would be electrodeposited in that same time if all the applied electrical current were used for this purpose, while the efficiency Energy, Equation 2, is given by the ratio between the mass of copper effectively electro processed in a given time interval and the electrical energy transferred to the system in this same time interval.

$$EC = \frac{z_i F \Delta m}{M_i I \Delta t} \quad (1)$$

$$EE = \frac{1}{I \cdot V} \frac{\Delta m}{\Delta t} \quad (2)$$

With the results of the kinetic study, it was then possible to establish the best conditions in which the highest current and energy efficiencies were obtained in a fixed bed thickness in which the electrode presents the lowest possible thickness of inactive regions in terms of electrodeposition.

As for the hydrodynamics of the reactor, the effect of pore closure on the hydrodynamics of the system can be evaluated through the parameters permeability (k) and c factor, using a quadratic equation of the Forchheimer type, Equation 3, which is applied to the flow of fluids in porous media Scheidegger, (1974; Massarani, (1997).

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{\mu}{k(\varepsilon)} \cdot q + \frac{c(\varepsilon) \cdot \rho}{\sqrt{k(\varepsilon)}} \cdot q^2 \quad (3)$$

With regard to the porosity of the fixed bed, an efficient method was not achieved for its experimental measurement along the thickness of the bed (the pore closure rate is not uniform along the thickness). In view of this, it was decided to use an average porosity that was calculated from a mass balance in the system.

As the system operated in a closed circuit with finite amounts of solution and copper particles, the following relationship between ε and C_{Cu} was obtained, as shown in Equation 4.

$$\varepsilon = \varepsilon_0 - \frac{m_{io}^s}{\rho_m \cdot V_L} \left[1 - \frac{C_i}{C_{io}} \right], \quad i = Cu^{2+} \quad (4)$$

Through the experimental measurement of the pressure drop curve in the bed as a function of the flow velocity, it was then possible to adjust a curve through which the hydrodynamic parameters were obtained, through Equation 3, as a function of the porosity that the bed presented in a given instant, calculated by Equation 4.

MATERIALS AND METHODS

An overview of the equipment used in both the kinetic and hydrodynamic studies, as well as the schematic figure of the reactor used in the kinetic studies can be found, respectively, in Figures 1 and 2 by Ruotolo and Gubulin (1997).

The electrolyte used was prepared using copper sulfate at the desired concentration and sufficient sulfuric acid to obtain a concentration of 0.5 M. The electrolyte flow was downward and the reactor configuration was parallel in terms of current flow directions and electrolyte. A porous cathode whose particles consisted of equilateral copper cylinders, measuring 1 millimeter, was used.

The electrochemical reactor used in the kinetic experiments had a cross-sectional area of 12.6 cm^2 (diameter of 4.0 cm) and its parts are all made of plexiglass.

The experimental procedure consisted of the following sequence of steps: preparation of the electrolyte; filling the bed with the particles to a predetermined bed height; adjustment of the electric current source so that a fixed current density is provided; coupling of electrical contacts; admission of electrolyte into the cell with a pre-established flow rate; supply of electrical current to the system and start of timing. At periodic time intervals, the voltage drop in the bed was measured and samples were taken for later analysis of copper concentration in the electrolyte, using a Varian atomic absorption spectrophotometer, model SpectrAA100. This was followed by the closure of the passage of electric current, the reassembly of the reactor, the adjustment of a new current and the restart of timing, voltage drop measurement and sample collection. In all experiments, the flow rate was kept constant and the temperature maintained within a controlled range ($25\text{--}27^\circ\text{C}$). This procedure was repeated for the four bed heights and for the four initial concentrations studied.

Figure 1 shows an illustration in which the reactor used in the hydrodynamic study is represented.

Like the previous one, this reactor had a cylindrical acrylic body composed of moving parts that were joined by means of tie rods. This reactor has a fluid passage cross-sectional area three times larger than the previous one. The liquid distributor was inserted in the electrolyte inlet region, followed by a perforated lead plate that constituted the counter-electrode.

The main difference between this reactor and the one described above is that it has two 1.0 mm holes through which it was possible to measure the pressure drop in the bed.

The experimental procedure adopted consists of once the pump is turned on and the electrolyte is admitted to the reactor, a measurement of the pressure drop in the bed is then taken and the initial flow is measured with the main line valve completely open. The bypass valve is kept closed throughout the experiment. Then the valve was closed by placing it in 3 or 4 positions between open and

closed. In each of these valve positions, the corresponding flow rate and also the pressure drop in the bed were measured. With these values, it is possible to calculate the permeability of the system and the Forchheimer c factor for a given porosity of the bed.

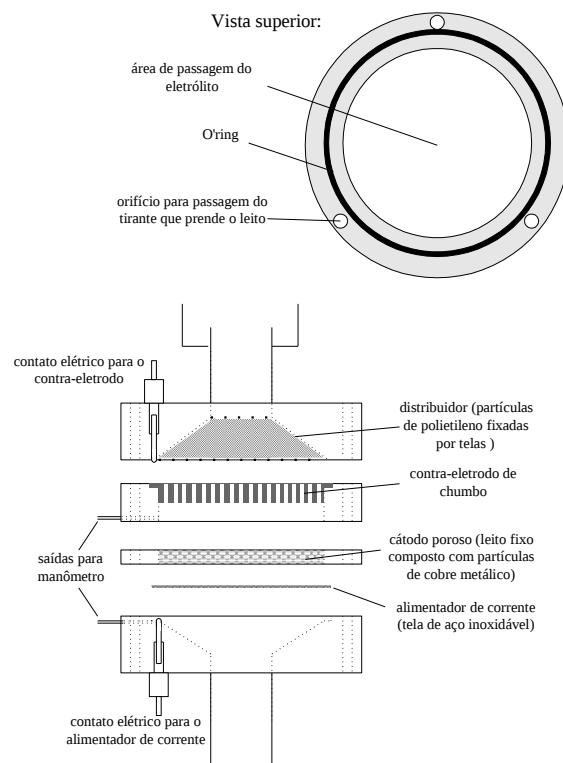


Figure 1. Reactor used in hydrodynamic studies.

Once the previous step has been completed, the main line valve is fully opened and electricity is supplied to the system and timing begins. The voltage drop in the reactor was also measured and samples were taken for analysis of the initial concentration.

After a time interval, that allowed for an appreciable variation in the height difference in the manometer that measures the flow, a new measurement of the voltage drop in the reactor, the flow, the pressure drop in the bed was then carried out and samples of electrolyte were taken for further concentration analysis. Once again, the procedure of closing the main line valve, measuring the flow rate and pressure drop is repeated. Then again, the main line valve is fully reopened for the experiment to proceed.

The experiment is conducted until the electrolyte flow is practically zero. At the end of the experiment, the reactor was dismantled,

the particles removed and replaced by new ones.

Using the previous kinetic experiments as a basis, this type of hydrodynamic experiment was carried out only for a bed thickness of 0.5 cm (because it was the region in which the deposition reaction actually occurred) and for two current densities: 318 and 477 A/m², which correspond to those where the best current efficiencies were obtained without the formation of powdery deposits.

The particles used were the same as in the kinetic study, which provides an initial porosity of 33% and the composition of the electrolyte was 0.5 M of sulfuric acid and approximately 5000 ppm of copper ions, which was the amount sufficient for guarantee that at the end of the experiment the electrode was completely blocked and the concentration was not less than 100 ppm, Ruotolo and Gubulin, (1997).

RESULTS AND DISCUSSIONS

Kinetic Study

The constant kinetic study in this work seeks knowledge of the phenomena that occur when high current densities are applied, thus complementing the work previously carried out by Ruotolo and Gubulin (1997), in which they verified that even the studied current of 1600 A/m², for beds with thicknesses greater than 2.0 cm, the EC and EE increased, which motivated us to find out what would happen when the current density was increased, as there could be a highly desirable condition in which the reactor could operate with high EC values and EE and with a high deposition rate as well. However, this is not the case, as will become clear later.

As can be seen in the graphs of Figures 2 and 3, the existence of negative EC and EE values was again verified, which means that the copper concentration in the electrolyte is increasing due to the dissolution of the porous matrix. When low current densities are applied and the bed thickness is increased, the dissolution effect becomes more and more accentuated.

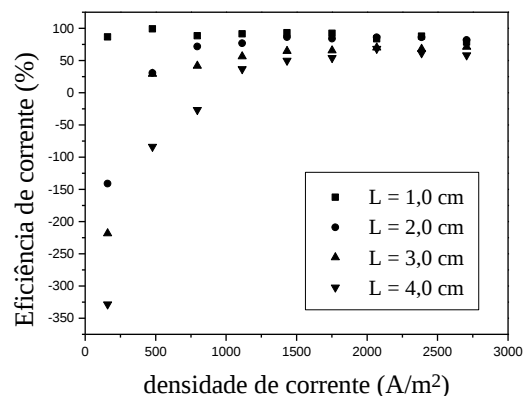


Figure 2 - EC as a function of current density having the bed thickness as a parameter. $q = 0.115$ m/s.

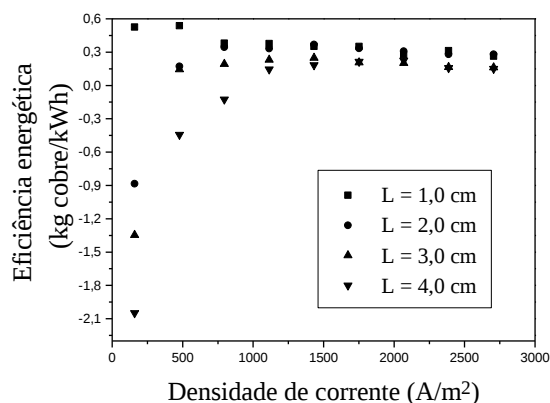


Figure 3 - EE as a function of current density having the bed thickness as a parameter. $q = 0.115$ m/s.

An increase in the specific surface area by increasing the thickness of the fixed bed could contribute towards the possibility of operating the system with high current values and obtaining high current efficiency and with a shorter processing time, assuming at first that the electrical charges would be evenly distributed throughout the electrode, also providing an increase in the useful life of the electrode before it closes completely. However, as we can see through the analysis of the graph in Figure 2, an increase in the thickness of the bed makes it less and less efficient, therefore, it is more and more necessary to increase the applied current density for the bed to operate in positive current and energy efficiencies.

At first, the increase in current density for beds with thicknesses of 2.0; 3.0 and 4.0 cm would allow, in addition to an increase in EC and EE, also an increase in the reaction rate,

which could cause a highly desirable situation of high EC and EE combined with a high electrodeposition rate. However, for these bed thicknesses the EC reaches a maximum value that is still lower than the value found for a bed thickness of 1.0 cm.

It was again observed that most of the reaction occurred on the upper surface of the particles close to the counter electrode, which allows us to infer that it behaved practically like a flat electrode, except for the protuberance and roughness caused by the particles.

In view of this, increasing the thickness of the bed in order to prolong the operating time of the electrode before it closes is not possible, because regardless of the thickness of the electrode, the porous matrix will be blocked in the region close to the counter-electrode while the rest of the bed will have its porosity practically unchanged. Therefore, in view of these results, the most immediate way to increase the reaction rate while maintaining an adequate current density is by increasing the electrode diameter.

When working with current densities greater than 796 A/m^2 , a powdery deposit appeared, which became more and more intense as the applied current density increased. This deposit has bad consequences on the hydrodynamics of the system, causing the dust to accumulate in the pores and increasing the resistance to flow, and after a certain period of operation the electrolyte no longer flows through the bed.

Hydrodynamic Study

Figures 4 and 5 show the experimental results obtained regarding the pressure drop in the bed as a function of the flow velocity for the two current densities studied.

It can be seen in Figure 4 that the pressure drops as a function of the flow velocity is practically the same when we compare the two current densities applied, which means that once a certain mass of metal is deposited this will create a certain resistance to the flow that will determine a pressure drop that will depend on the permeability of the medium.

In the graphs in Figure 5, the adequacy of Forchheimer's quadratic equation to the system

can be observed, even when the flow rate was too small.

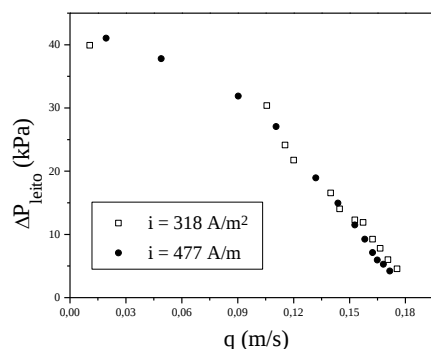


Figure 4. Pressure drop as a function of flow velocity.

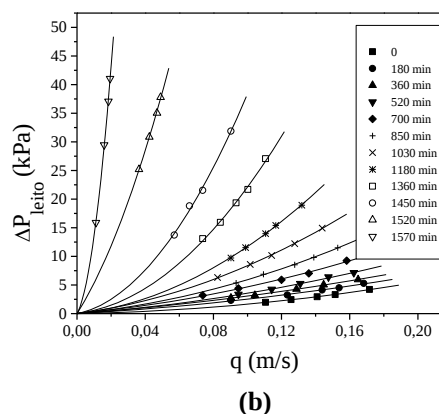
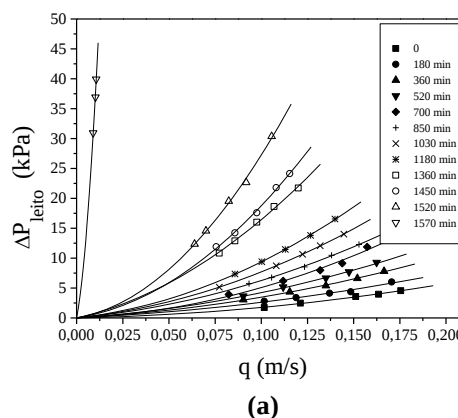


Figure 5. Pressure drops in the bed as a function of flow velocity for a given process time.

a) 318 A/m^2 ; b) 477 A/m^2 .

As for the electrodeposition kinetics, this can be observed in the graph of Figure 6. An interesting fact that draws attention is that the deposition rate was practically constant, not being, therefore, influenced by the decrease in flow over time. Thus, the current efficiencies for the current densities of 318 and 477 A/m^2

were constant and their values were 94.2 and 98.2%, respectively.

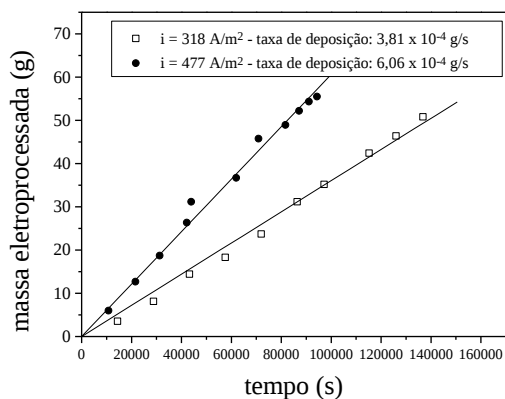


Figure 6. Mass of electroprocessed copper as a function of operating time.

As for energy efficiency, it can be seen in the graph in Figure 7 that it slowly decreases throughout the process to a certain point where a sudden drop is observed, which occurs, in both cases, after approximately 75% of the total process time has already been completed. if passed. The total process time is defined as the elapsed time until the entire electrode is blocked and there is no more flow.

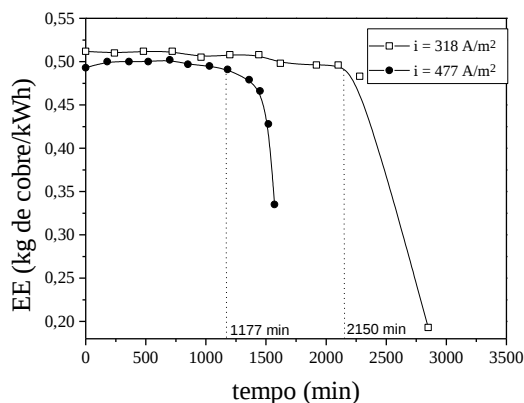


Figure 7. Energy efficiency as a function of operating time.

Once the values of pressure drop as a function of flow and concentration over time were known, it was possible, using Equations 3 and 4, to obtain the graphs in Figures 8 and 9, which correspond to the permeability and c factor as a function of electrode porosity.

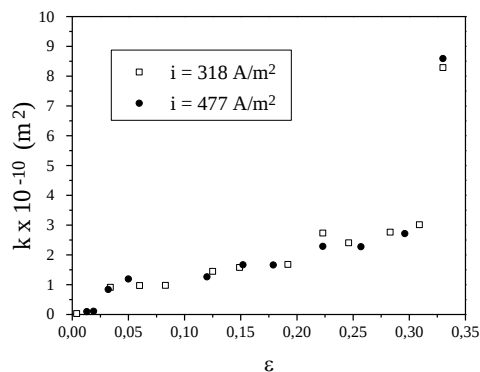


Figure 8 Electrode permeability as a function of porosity.

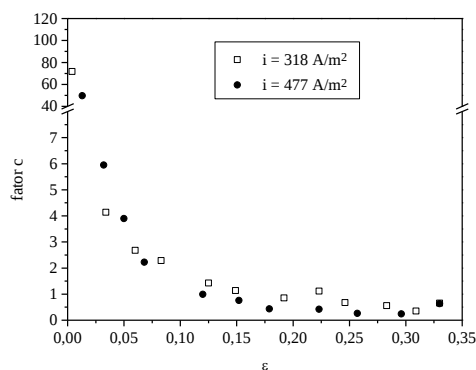


Figure 9. Forchheimer c factor as a function of porosity.

It is verified that k and c were practically not influenced by the applied current density.

It was observed once again that also for the 0.5cm electrode, the closure that compromised its functioning occurred only on the upper surface close to the counter electrode, which would explain the rapid decrease in the permeability of the bed in the initial moment of the process. During the process, there is a large growth of the deposit in the vertical direction, therefore, the closing of the pores is not as intense and the decrease in permeability occurs more slowly.

As for the rapid increase in the c factor at the end of the process, this is due to the increase in inertial forces caused by the decrease in the fluid passage area through the electrode.

Once the kinetic and hydrodynamic behavior of the bed was known, functional relationships that could be applied to the design of electrochemical reactors that operate within the studied current densities values were sought.

Figure 10 shows the decrease in porosity as a function of processing time.

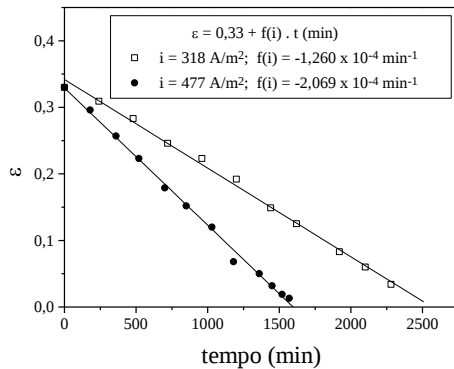


Figure 10. Porosity as a function of time.

From Figure 10 it can be seen that it decreases linearly, that is,

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 + f(i) \cdot t \quad (5)$$

where $f(i)$ is the angular coefficient of the straight line formed, which depends on the applied current density, which in the case of the two studied here can be correlated by a straight line, resulting:

$$f(i) = 3,58 \times 10^{-5} - 5,088 \times 10^{-7} \cdot i \quad (6)$$

Substituting Equation 6 in Equation 5 we get:

$$\varepsilon = 0,33 + [3,58 \times 10^{-5} - 5,088 \times 10^{-7} \cdot i] \cdot t \quad (7)$$

In order to establish the time that the system should work without great losses of efficiency, a criterion that is quite significant must be established.

Since the system operates at practically constant current efficiency (considering concentrations greater than 100 ppm) and regardless of the flow, then this parameter cannot be used. However, when we analyze energy efficiency, it is found that there is a point at a certain flow rate where energy efficiency suffers a sudden drop, causing energy consumption to increase too much, implying the economic unfeasibility of working with smaller EE (see Figure 7). In view of this, the criterion for establishing the operating time of the electrode was 75% of the total time necessary for its closure, that is,

$$t_{op} = 0,75 \cdot t \quad (8)$$

Substituting Equation 8 in Equation 7 and equating the final porosity to zero (the electrode is completely blocked), it is then possible to obtain equation (9) and also the construction of the graph in Figure 11 that express the time in which the reactor must be operated depending on the current density applied to it, according to the pre-established criterion.

$$t_{op} = \frac{-0,2475}{3,58 \cdot 10^{-5} - 5,088 \cdot 10^{-7} \cdot i} \quad (9)$$

where time is in minutes and current density is in A/m^2 .

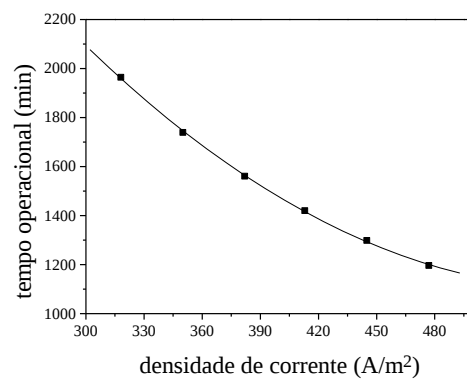


Figure 11. Operating time as a function of current density.

The maximum deviation of Equation 8 in relation to the operational time determined experimentally was 8.7% for $i = 318 A/m^2$ and the minimum deviation was 1.9% for $i = 477 A/m^2$.

CONCLUSIONS

As conclusions of this work can be highlighted:

- It was found that the fixed bed is actually a reactor that can present high EC and EE when operated under some particular conditions: small thickness (less than 1.0 cm) and low current densities (equal to or less than $477 A/m^2$);

- The decrease in the electrolyte flow due to the decrease in the porosity of the electrode did not cause a decrease in EC over the operating time. The EE remains at a practically constant level until a certain time when it begins to rapidly decrease due to the increase in the potential drop in the bed;

- The rapid decrease in permeability at the beginning of the process is mainly due to the effect of the rapid deposition of metal in the initial moments on the surface of the electrode close to the counter electrode. During the process, it is verified that the deposit grows preferentially in the vertical direction (towards the counter-electrode), thus causing the permeability to decay more slowly. As for the increase in c factor at the end of the process, this is due to the increase in inertial forces caused by the decrease in the fluid passage area;

- It was found that it is interesting to operate the system until processing times corresponding to 75% of the total process time, since from then on energy efficiency becomes rapidly lower.

NOMENCLATURE

c = Forchheimer's c factor (dimensionless);
 C_i = component i concentration (ppm) ;
 C_o = initial component i concentration (ppm);
 EE = energy efficiency (kg copper/kWh);
 EC = current efficiency (%);
 F = Faraday constant (96487 Coulomb/mol);
 i = current density (A/m^2);
 k = bed permeability (m^2);
 L = fixed bed thickness (cm);
 M_i = ionic mass (63,54 $g \cdot mol^{-1}$ for the copper);
 m_{io}^s = initial mass of copper ions in the electrolyte solution (kg);
 Δm = electroprocessed mass in Δt (g);
 ΔP = pressure drop in bed ($Pa \cdot kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-2}$);
 q = fluid surface velocity (m/s);
 T = temperature ($^{\circ}C$);
 Δt = time interval (s);
 V = voltage drop in bed (volts);
 V_L = total volume of fixed bed (m^3);
 z_i = number of electrons involved in the electrochemical reaction (for the copper, $z = 2$);
 μ = fluid viscosity ($kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$);
 ρ = fluid density (kg/m^3);
 ε = Fixed bed porosity (dimensionless);
 ε_0 = initial bed porosity (dimensionless);
 ρ_m = metal density (kg/m^3);

BIBLIOGRAPHIC REFERENCES

- 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, N $^{\circ}$. 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 IBÁÑEZ, 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.

THANKS

We are grateful for financial support from FAPESP - process number 96/6699-9.

Appendix B

HYDRODYNAMIC CHARACTERIZATION OF THE VORTEX BED*

A. Argondizo¹, A. P. Silva¹ and J.C. Gubulin²

¹PPG-EQ / UFSCar student

²Professor at the DEQ/UFSCar

*Originally published in the XXXIII ENEMP Proceedings, V.2, 677-687, Maringá, PR, Brazil, 1996.

Abstract - This work aimed to study some hydrodynamic characteristics of the vortex bed in view of the limited availability of literature on the subject. Bed pressure drop curves were constructed for increasing and decreasing flows. The bed consisted of sand, copper and glass particles and the fluid used was water at room temperature. Five bed heights were used for each type of particle. A qualitative description of the behavior of this bed was carried out. From the curves obtained, it was possible to adjust empirical equations to predict the maximum pressure drop in the bed, the pressure drop in the vortex formation flow rate and the minimum velocity of vortex formation.

INTRODUCTION

The objective of this study of the vortex bed is its use in the treatment of diluted solutions containing heavy metals through electrochemical techniques. The conventional treatment of metal ions in dilute solutions generally requires a sequence of steps that cause the loss of hundreds of tons of metals per year and also serious environmental problems. Therefore, when studying the electrodeposition of heavy metals, the aim is to solve a problem that is both economic and ecological. The electrochemical process consisting of only one step, in which the metal is coated, provides great benefits, being able to combine reduction of implantation costs with greater efficiency.

Previous studies indicate that volumetric electrodes are highly suitable for this use. Initially, the studies were limited to fixed and fluidized beds, however, due to deficiencies presented by

these, mobile bed electrodes were developed, among them, the *vortex bed electrode*. The option for this bed comes from studies carried out by Stankovic and Wragg (1984), Stankovic and Stankovic (1991) and Scott (1981, 1988) that indicate this equipment, together with the spouted bed, as promising in the recovery of heavy metals. Recently, Mello (1994) reported deficiencies presented by the spouted bed that would discourage the use of this bed in electrochemical applications, indicating the vortex bed as the best option. When using the latter in the study of recovery of heavy metals,

MATERIALS AND METHODS

The particles used to fill the bed were sand, copper and glass, whose physical properties are summarized in Table 1. The average diameters of sand and glass were obtained in a Tyler/Mesh system of sieves. To obtain the average diameter of the (cylindrical) copper particles, the diameter and height of a sample of particles were measured with a

caliper, obtaining the average for both and, with these data, the diameter of the sphere of equivalent volume (d_p). The specific mass of the particles was obtained by pycnometry with water. The fluid used to move the particles was water at room temperature.

Table 1 - Physical properties of particles

particle	diameter (10^3m)	sphericity	specific mass 10^{-3} kg/m^3
sand	1.83	0.80	2.602
copper	2.76	0.87	8.804
glass	0.84	1.00	2.502

To carry out this study, an acrylic vortex bed was constructed (Figure 1), measuring 35.0 x 15.0 x 3.5 cm with an internal angle of 60° and width of the entrance section of 0.5 cm. The fluid is introduced at the bottom of the bed, passing through a free region that aims to homogenize its movement, followed by a stainless-steel screen that aims to prevent the flow of particles. The circulation of the fluid was obtained through a centrifugal pump and its flow controlled by a gate valve. As a flow meter, a duly calibrated Venturi type meter was used and the pressure drop in the bed was obtained with a U-shaped manometer. The bed was initially filled with one of the types of particles up to one of the predetermined heights (measured from the imaginary point of intersection between the left and right walls at the base of the bed).

Starting from zero flow, increasing values (known) of fluid flow were fixed and, at each increase, the value of the pressure drop in the bed was obtained and a qualitative description of the behavior of the particles in the bed was carried out. Special attention was dedicated to the points of vortex formation and maximum pressure drop. After stabilization in the value of the pressure drop, from the vortex point, the

flow rate was slowly decreased and the same procedure used for ascending flows was used. This methodology was employed for 5 different bed heights for each of the three particle types.

RESULTS AND DISCUSSION

Qualitative description of the behavior of particles in the bed

Sand and glass particles -- At the lowest bed height; Sand and glass particles showed the worst behavior in the formation of the vortex, especially in the upper region of the bed, where a great difference in height was observed between the ascending and descending regions of the bed towards the sand, and the glass had behavior similar to the spout. In all tests, a much higher velocity was observed in the ascending region in relation to the descending one, probably due to the small difference between the specific masses of sand and glass in relation to that of water.

Typical sequence of vortex formation steps:

Initially the bed remains fixed; and then a gradual increase in the pressure drop in the bed is observed.

This is followed by the appearance of particle movement at the bottom of the bed, when the pressure drop across the bed begins to decrease.

A preferential channel is then formed with upward movement, central for the sand and to the left for the glass, observing that from this point onwards the pressure drop in the bed remains approximately constant. When the glass was used, the preferential channel formed moved to the center and, later, to the right.

Then, an incipient vortex movement begins in the region to the right of the bed, with the other regions remaining stagnant.

This movement gradually expands its extension until a well-

established vortex movement is reached throughout the volume of the bed.

After the fully characterized vortex, the increase in flow only accentuates the existing height difference between ascending and descending regions. In the case of glass, the increase in flow was limited by the tendency for particle drag.

With the gradual decrease of the flow, the vortex returns to establish itself only in the region to the right of the bed, remaining the other regions stagnant.

In sequence, the stagnant region increases in extension, and consequently, the vortex movement tends to have its area of action restricted to an increasingly smaller region until resulting in the complete loss of characterization of the movement.

There remains, then, only one preferred ascending channel; in the center for sand and on the right when using glass, which then moves to the center.

Further decreases in fluid flow lead to less particle movement, which also initiates a decrease in bed pressure drop.

This decrease in particle movement progresses to complete bed stagnation.

Copper particles -- In the same way as observed for sand and glass particles, also in the case of copper particles the worst behavior occurred when using the lowest particle height with the bed at rest. Compared to the previous cases, its performance was considerably better.

In general, all experiments carried out with copper particles showed better behavior, with uniform vortex formation throughout the bed, without losing character in any of its regions.

The vortex motion did not show a large difference in velocity between the ascending and descending regions, and

apparently these regions contained similar volumes of particles.

The visual observation of the experiments showed that, for the different bed heights used, the movement of the particles inside the bed occurred in a very similar way.

Due to the better performance presented with the use of copper particles, a more detailed description of their behavior was decided. For a typical experimental run, its characteristic curve will be presented (figure 2) in parallel with the qualitative description of the points considered pertinent to the understanding of the vortex movement.

The experiment to be described used a bed height - for particles at rest - of 9.91×10^{-2} m, which corresponds to the fourth height (in ascending order) among the five used.

Figure 3 shows drawings that aim to illustrate the various stages described in the movement of particles inside a vortex bed, which were obtained from visual observation.

Qualitative description:

Increasing flows:

- Points 1 $\Rightarrow$ 2: the bed remains fixed.
- Point 3: particle movement begins at the base of the bed.
- Point 4: the movement started at point 3 is extended.
- Point 5: Incipient vortex movement appears in the left region of the bed.
- Point 6: an internal vortex is formed in the region on the left (that is, that does not reach the upper part of the bed or the opposite end to which it is located) in approximately 20% of the bed volume (figure 3(a)).

- Point 7: the vortex movement increases, reaching about 50% of the bed but remains internal (figure 3(b)).
- Point 8: the vortex movement expands, reaching almost the entire bed (figure 3(c)).
- Point 9: the vortex is established throughout the bed volume (figure 3(d)).
- point 10⇒11: vortex movement continues throughout the bed, observing only an increase in particle velocity and consequent increase in pressure drop (figure 3(e)).

Decreasing flows:

- Point 11⇒12: the vortex remains established but shows a gradual decrease in its speed.
- Point 13: particle accumulation begins in the bed, characterizing the end of the established vortex (figure 3(f)).
- Point 14: the vortex movement becomes internal only, limited to the left region of the bed (figure 3(g)).
- Point 15: the vortex movement loses intensity (figure 3(h)).
- Point 16: only an incipient vortex movement remains (figure 3(i)).
- point 17⇒18: the movement of the particles is limited to the base of the bed without any vortex characteristic.
- Point 19: the only movement observed happens to be in the inlet channel of the bed.
- Point 20⇒1: the bed is completely fixed.

Adjustment of empirical equations for the vortex bed

The characteristic curves obtained for sand, copper and glass are presented in figures 4. (a) (b) and (c), respectively.

From these curves (together with the observation of the bed) the values of flow and pressure drop in the bed were obtained when the maximum pressure drop and vortex formation were present.

Depending on the three types of particles and the five bed heights used, values were obtained for 15 points of maximum pressure drop and 15 points of vortex formation.

For empirical correlations that would allow the prediction of maximum bed pressure drop and pressure and velocity drop when in vortex formation, the following dimensionless numbers, grouping all the variables of interest, were used:

$N_h = \frac{h}{h_0}$	$N_\rho = \frac{\rho_s - \rho_f}{\rho_f}$
$N_{Ga} = \frac{(\phi \cdot d_p)^3 \cdot (\rho_f)^2 \cdot g}{(\mu_f)^2}$	$N_{Re} = \frac{(\phi \cdot d_p) \cdot \rho_f \cdot v}{\mu_f}$
$N_{\Delta P_{m\acute{a}x}} = \frac{\Delta P_{m\acute{a}x}}{\rho_f \cdot g \cdot h_0}$	$N_{\Delta P_v} = \frac{\Delta P_v}{\rho_f \cdot g \cdot h_0}$

Through the numerical method, the following correlations were then obtained:

$$N_{\Delta P_{m\acute{a}x}} = 0.363 N_{Ga}^{0.17} N_\rho^{1.14} N_h^{1.40} N_{Re}^{-0.29} \quad (1)$$

$$N_{\Delta P_v} = 1.296 N_{Ga}^{-0.15} N_\rho^{1.30} N_h^{1.21} \quad (2)$$

$$N_{Re_v} = 1.818 N_{Ga}^{0.57} N_\rho^{0.33} N_h^{0.02} \quad (3)$$

The adjusted empirical equations showed good agreement between predicted and observed values, as shown

in figure 5. The average relative error presented was 5.14%, 3.87% and 7.10%, respectively.

Equation (3) confirms the fact observed during the experiments that the dependence between the employed bed height and the minimum vortex velocity is small.

In general, the vortex movement was more adequate when the difference in solid-fluid density was more significant and the particles were larger (copper particles).

For bed heights equal to or lower than h_0 , the behavior of the particles was uncharacterized (similar to that of a spouted bed) due to the fact that, for these heights, the characteristic asymmetry of the vortex bed does not influence the particles.

For the copper particles (cylindrical and larger), after the formation of the vortex movement, an increase in the pressure drop was observed as the flow rate was increased. This fact is probably due to the friction between the particles and between them and bed walls.

CONCLUSIONS

In general, the vortex movement was more adequate when copper particles were used.

For bed heights equal to or lower than h_0 , the behavior of the particles was uncharacterized.

As can be seen from equation (1), the value for the maximum pressure drops in the bed ($\Delta P_{\max}$) increases with increasing d_p , ρ_s and h decrease with increasing v .

By equation (2), it is observed that the pressure drops when the vortex movement is formed (ΔP_v) increases with increasing ρ_s and h decreases with increasing d_p .

From equation (3), it is concluded that the minimum velocity of vortex formation (N_{Rev}) increases with increasing d_p , ρ_s and h .

NOMENCLATURE

d_p : particle diameter [L]

g : gravitational acceleration [LT^{-2}]

h : height of particles at rest [L]

h_0 : reference height (fig. 1(b)) [L]

N_{Ga} : Galilei number [dimensionless]

N_h : dimensionless height

$N_{\Delta P_{\max}}$: maximum pressure drop [dimensionless]

N_{Re} : Reynolds number [dimensionless]

$N_{\Delta P_v}$: pressure drop at the vortex point [dimensionless]

N_p : dimensionless specific mass

$\Delta P_{\max}$: maximum pressure drop in the bed [$ML^{-1}T^{-2}$]

ΔP_v : pressure drop at the vortex point [$ML^{-1}T^{-2}$]

v : fluid velocity in the inlet section [LT^{-1}]

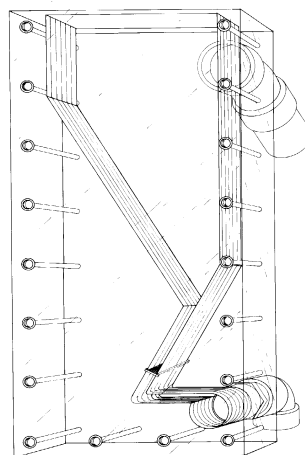
Greek letters

ϕ : particle sphericity

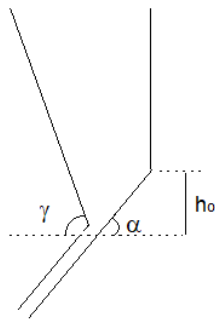
ρ_f : specific mass of the fluid [ML^{-3}]

ρ_s : specific mass of particles [ML^{-3}]

μ_f : fluid viscosity [$ML^{-1}T^{-1}$]



(a)



(b)

Figure 1. Vortex bed used in the experiments: **(a)** Perspective view.

(b) Schematic representation; where $\alpha = 50^\circ$, $\gamma = 70^\circ$ e $h_0 = 2,71$ cm.

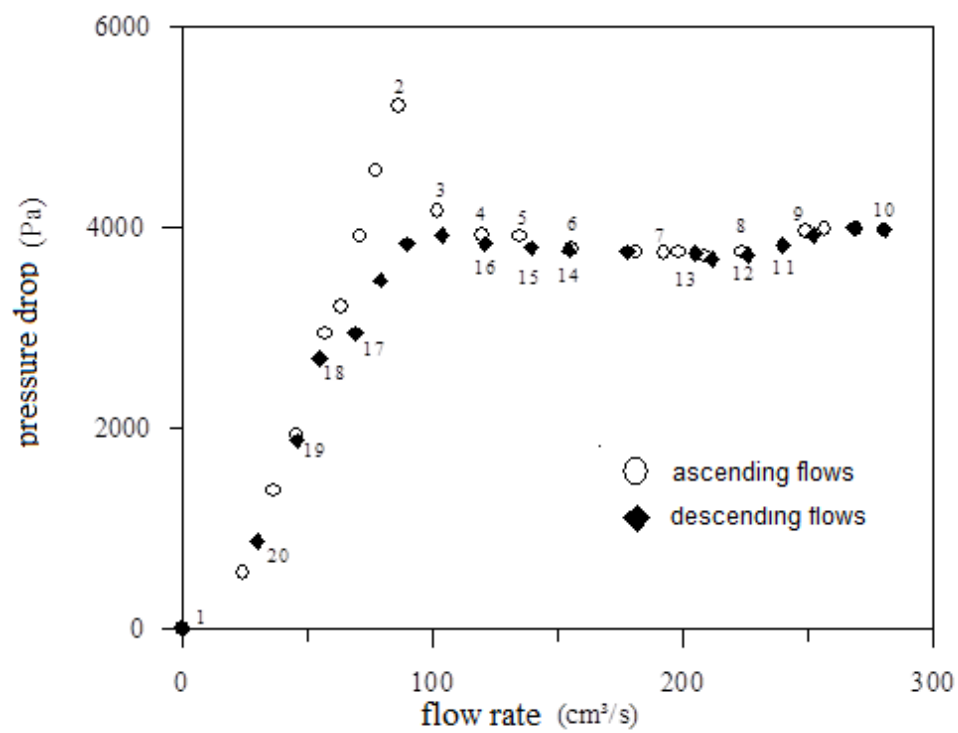


Figure 2. Characteristic curve for vortex bed

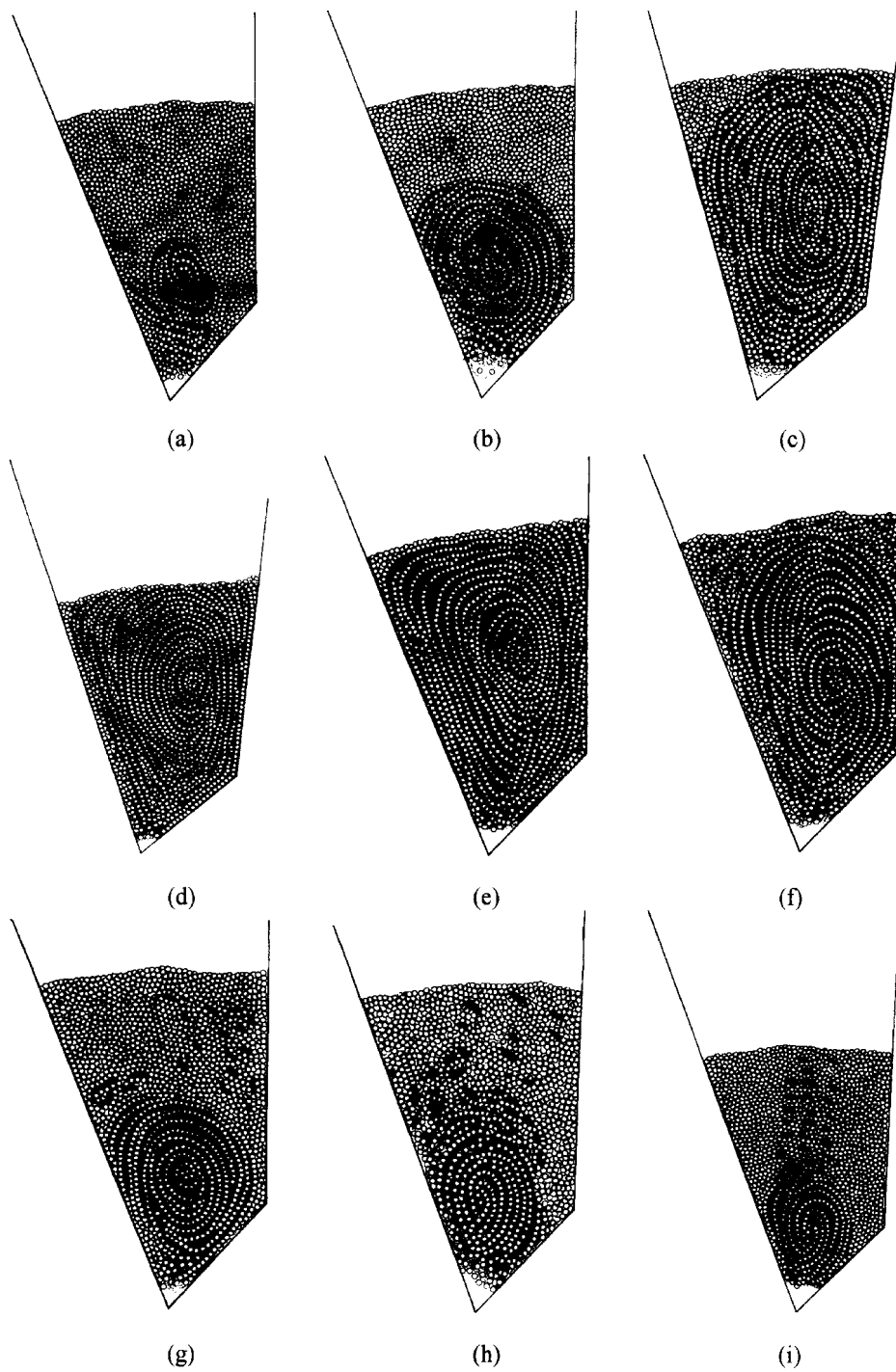


Figure 3. Steps in the behavior of a vortex bed for flows:
Increasing flow - 3(a) to 3(d) - and decreasing flow - 3(e) to 3(i).

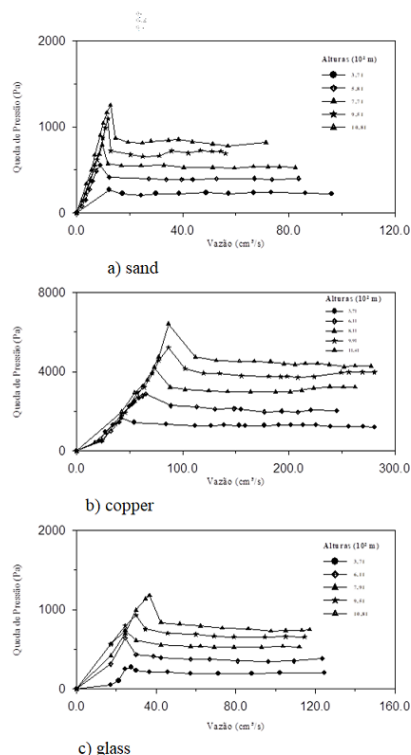


Figure 4. Characteristic curves of the vortex bed: pressure drop (Pa) in the bed as a function of the flow rate (cm³/s) for sand **a)** copper **b)** and glass **c)** having the height of the bed (m) as a parameter,

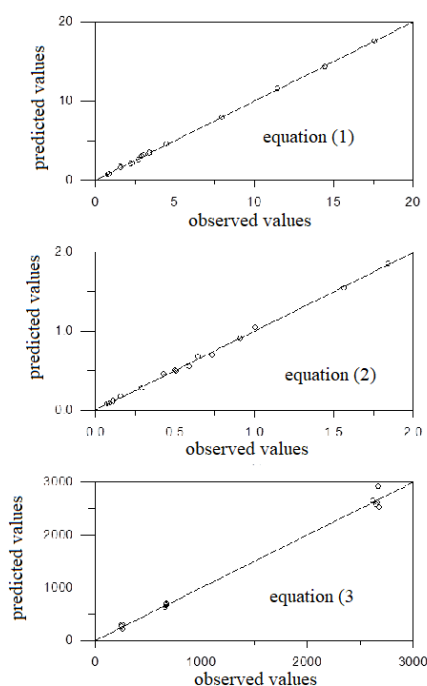


Figure 5. Predictive ability of equations (1); (2) and (3)

REFERENCES

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.

Appendix C

A SYSTEM FOR CARRYING OUT POTENTIAL MEASUREMENTS IN THREE-DIMENSIONAL ELECTRODES*

C.A. Rodrigues¹, M.J.J. S. Ponte¹ and J.C. Gubulin²

¹PPG-EQ / UFSCar student

²Professor at the DEQ/UFSCar

*Originally published in the XXV ENEMP Proceedings, V.2, 327-332, São Carlos, SP, Brazil, 1998.

Abstract - In the 70's, several types of probes were developed, through which the metal-solution potentials inside porous electrodes were obtained. Aiming to overcome the problems presented by these existing probes, this work sought to develop a more agile and effective technique for building this type of probe, as well as obtaining a probe whose measurements obtained by it were accurate, reliable and reproducible. Experimental tests were performed and their accuracy was guaranteed. After some adjustments were made to the probe and the construction of a support for its movement and support, its use was extended to the vortex bed electrode, where it performed well. Preliminary data were obtained for this electrode and shown through three-dimensional surfaces in the form of overpotentials.

INTRODUCTION

Several three-dimensional electrode systems, used in the electrodeposition of heavy metals from dilute solutions, have been experimentally and theoretically studied in recent decades.

Due to the great need to understand the internal behavior of these systems, most of these experimental studies have investigated the metal-solution potential distribution inside electrochemical reactors. This is because the local electrochemical reaction depends on the local potential distribution. The efficiency of the process will depend on the success of this reaction, Ponte and Gubulin (1992).

The measurements of the metal-solution potentials are obtained through a probe introduced, at the top, inside the bed to be investigated.

Several types of probes have already been built and used in laboratory tests, among

them we have the probe developed by Coeuret and collaborators (1976), the one used by Huh and Evan (1987) and the one by Lee and collaborators (1995), the latter two being similar to the probe elaborated by Plimley and Wright (1984).

Aiming to overcome the problems presented until then in the elaboration and use of existing probes, such as: clogging of the internal hole in the lower part of the probe during experimental measurements, difficulties in the internal insulation of the metallic rod, fixation and isolation of the reference electrode support in the upper end of the probe stem, among others, this work sought to develop a more agile and effective technique for making this type of probe, as well as obtaining a probe whose acuity was guaranteed.

This recently developed probe is similar to the one previously described by Coeuret et al (1976). Its use, in addition to fixed and fluidized beds, was extended to the vortex bed, with some

adaptations made to the probe and the elaboration of a support for its movement and support, which together made it possible to obtain some preliminary data on the distribution of potentials in the vortex bed electrochemical reactor, shown through three-dimensional graphs in the form of overpotentials.

MATERIALS AND METHODS

The probe used in this work is composed of two parts: a lower part, which is introduced into the bed, and an upper part, where there is a glass support to which the reference electrode is attached, as shown in Figure 1. One of the reasons why it is also called a composite probe.

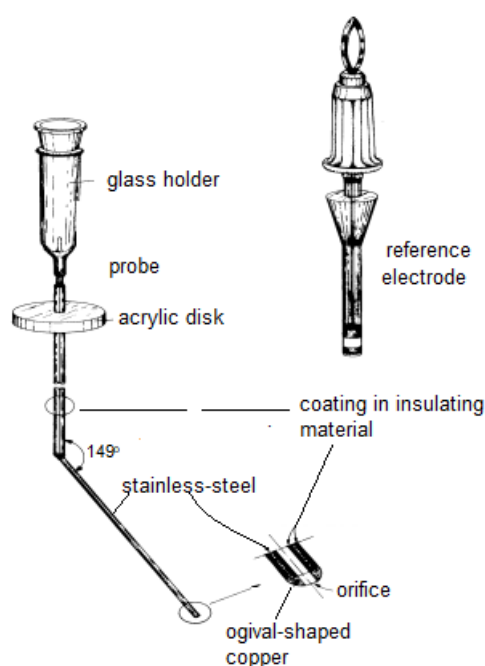


Figure 1 - Probe and the Reference Electrode

The lower part consists of a stainless-steel rod coated internally and externally with a heat-shrink material, resistant to acid attack. At its end is the sensitive element of the probe, which is an ogival-shaped copper tip, with dimensions close to that of a bed particle, containing a small central hole to allow ionic contact between the electrolyte solution and the saline solution of the reference electrode. This tip, when introduced into the bed, behaves like one of its particles, presenting similar potential fluctuations.

The probe rod works as a Luggin capillary, containing the saline solution of the

reference electrode inside. Due to its length, its upper region is coated with a 3.3 mm thick glass tube, in order to offer greater firmness and precision in locating the points inside the bed.

The reading and presentation of the values of the metal-solution potentials are made through a digital multimeter connected to the reference electrode and to a small exposed surface of the metal rod, located between the support and the glass tube.

When extending the use of this probe to the vortex bed electrochemical reactor, it was necessary to change its rectilinear format, introducing a 149° angle between the glass tube and the lower rest of the rod (see Figure 1). Thus, disturbances in the hydrodynamics of the bed were avoided when penetrating the interior of the bed, thus making it possible to carry out measurements of the potentials without altering the characteristic vortex movement of the particles in this bed.

Another adaptation pertinent to its use in the vortex bed electrochemical reactor, which is illustrated in Figure 1, is the presence of an acrylic disc that surrounds the upper end of the glass tube. This is part of the mechanical support made to move and support the probe. When incorporated in it, it allows the displacement of the probe in the direction of the current flow through its rotation movement.

This mechanical support, illustrated in Figure 2, is made of acrylic and consists of three parts: a rectangular base resting on the top of the bed, responsible for moving the probe along the width of the bed; a second piece responsible for movement along the height of the bed, whose shape and length is the same as the probe rod and lastly, the disk fixed to the probe rod, already mentioned, whose immobilization is carried out by a U-shaped piece containing a threaded screw that when properly fitted and threaded (see Figure 2) prevents any rotational movement by the probe.

In Figure 3 we have an overview of the vortex bed electrochemical reactor with the probe mechanical support at the top, and the probe fitted together with the reference electrode.

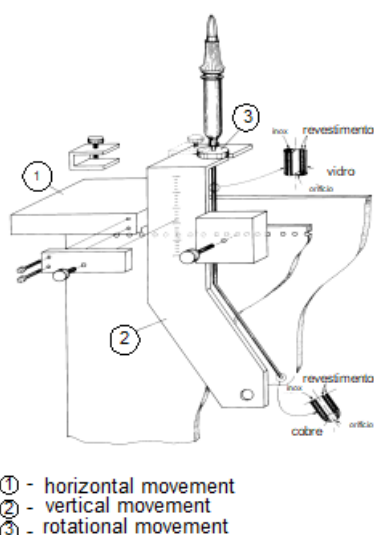


Figure 2 - View of the probe fitted into its mechanical support.

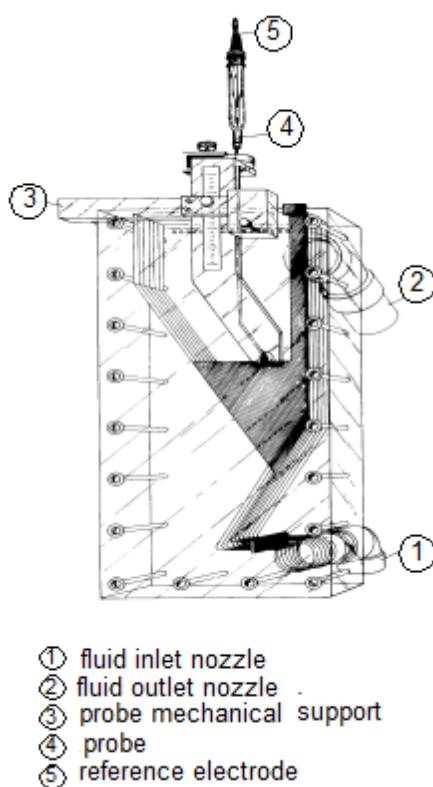


Figure 3 - Vortex bed electrochemical reactor, together with the probe and its mechanical support.

The vortex bed and the experimental unit used to obtain preliminary measurements of the metal-solution potential, in this type of reactor, were the same as those presented in a previous work, Ponte and Gubulin (1992).

where the kinetic behavior of this bed was verified in the electrodeposition of copper ions in dilute solutions. The reference electrode used in all the tests was the saturated mercurous sulfate electrode.

Methodology developed for making the probe

The technique developed and tested for making the probe consists of a series of steps described below.

1st Step: Internal and external coating of the metal rod.

Starting from a stainless-steel metal rod, the internal lining is first made. This is made with an outer diameter heat shrink material ($\phi_{\text{ext}}=1.46$ mm) close to the internal diameter ($\phi_{\text{int}}=1.2$ mm) of the metal rod. Initially, this material is cut to the same length as the probe rod and left in an oven at 100°C for four minutes, where it acquires a certain flaccidity. Then it is stretched until it reaches a smaller diameter, enough to penetrate the stainless-steel tube, an epoxy and polymercaptan-based glue is applied over its entire external surface and quickly inserted into the tube. Once this is done, the set, stainless steel tube and internal coating, is heated in an oven for a few minutes, so that the coating relaxes, thus ensuring good adhesion to the internal walls. Care must be taken that the heat shrink material exceeds the metal rod by about 0.5 mm at one end and 1 cm at the other (see Figure 4a),

Once the internal insulation is completed, the external coating begins with the same material used previously, with a larger diameter ($\phi_{\text{ext}}=3,00\text{mm}$; $\phi_{\text{int}}=2,33\text{mm}$). The same glue used previously is passed all over the outside of the stainless-steel tube and then inserted inside the heat shrink material. Next, the entire assembly is heated in an oven at 100°C for three minutes, so that the coating contracts and adheres to the stainless steel. This outer coating is not done on the entire surface of the metal rod. 3.5 cm away from the end with the greatest amount of excess internal coating, leave about 2 cm of stainless steel exposed to allow electrical contact, as shown in Figure 4b.

Once this is done, the probe rod is coated with the glass tube from the exposed

metallic area to the lower part of the probe that will not come into contact with the bed particles (see Figure 4c).

2nd Step: *Fixing the reference electrode support*

After an interval of ten hours, the fixation of the reference electrode glass support begins. At the end close to the electrical contact region, apply the same type of glue already mentioned and insert the glass support. Let it dry until it is perfectly fixed and then, with the help of a syringe, this glue is injected inside until it covers approximately 0.5 cm of its spare internal lining, taking care not to clog it. it (see Figure 1). Once this is done, the probe is immobilized in a vertical position until it is dry and sealed.

3rd Step: *Fitting the copper tip*

First, approximately 2 mm of the external coating of the lower end of the probe is cut and the exposed stainless steel is sanded well, in order to remove excess glue and allow perfect electrical contact between the metal rod and the copper tip. Then, the tip is fitted to the probe under pressure, as shown in Fig. 4d, and an epoxy-based resin is passed around it in order to isolate possible exposed areas of the metal rod during its fixation. Finally, the copper tip is sanded.

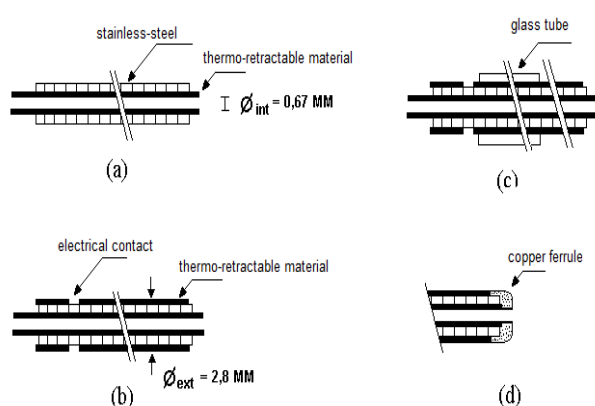


Figure 4 - Illustrative drawings of the steps of making the probe.

Experimental tests carried out on the probe

Qualitative background tests were carried out in order to prove the isolation of the probe and to verify if there were changes in the values of the local potentials measured before and after the presence of the probe in areas not cathodically protected. This is because, according to Germain and Goodridge (1976), copper particles, when in the presence of areas not cathodically protected, dissolve, as well as the copper deposited on them, forming an oxide layer on their surface resulting from the reaction of dissolved copper with the oxygen present in the solution. The sensitive element of the probe, behaving like one of the particles, would probably also create this oxide layer on its surface in the presence of such zones,

In the first test, a copper plate was immersed in an electrolytic solution containing 0.08M of copper sulfate and 0.1M of H_2SO_4 and its equilibrium potential was measured with the aid of a Luggin capillary coupled to a saturated mercurous sulfate electrode. Next, the probe was immersed in this same solution and the equilibrium potential of the copper tip was obtained.

For the second test, several tests were carried out in an acrylic cuvette, containing two copper plates, one functioning as a cathode and the other as an anode, both connected to a stabilized source, and an electrolytic solution with 1M of CuSO_4 and 0.1M H_2SO_4 . The current supplied to the system was constant and the values kept between 0.04 and 0.12A.

For each analyzed current value, the following procedure was used: initially, the tip was immersed in the solution and the equilibrium potential was measured. Then the probe tip was sanded and the source was turned on. After the system reached equilibrium, the metal-solution potential was measured, firstly at the cathode by approaching and successively touching the current feeder, and then at the anode, also measured by approaching and touching the counter electrode. The potential values were noted and the readings repeated, always taking care to sand the tip before starting the measurement on the cathode. Then the same procedure was performed, only first on the anode and then on the cathode. This done, other

measurements with the same experimental conditions were performed at the cathode and then at the anode, and vice versa,

RESULTS AND DISCUSSIONS

In the test carried out to verify the perfect insulation of the probe, the values of the equilibrium potentials obtained, both by the copper plate and by the probe's copper tip, were equal to -370 mV ($\pm 2\text{mV}$), similarity through which the reliability of the values obtained by the probe was ensured.

As for the reproducibility of the measurements obtained by the probe in the cathode zones before and after its presence in dissolution regions, we have in table 1 the values of the metal-solution potentials obtained for one of the analyzed currents, $I=0.04\text{A}$, for the three different measurement conditions: first at the cathode and then at the anode, sanding the probe tip before starting the measurement at the cathode; then starting at the anode and then at the cathode, also sanding the tip before measuring again at the anode, and finally at the cathode and anode, alternately, without sanding the probe tip.

Table 1 - Values of metal potentials solution for $I = 0.04\text{A}$.

1st condition	1	$E_{AC} \text{ (mV)}$	-367	-370	-372
	2	$E_{CE} \text{ (mV)}$	-306	-308	-309
2nd	1	$E_{CE} \text{ (mV)}$	-309	-312	-306
	2	$E_{AC} \text{ (mV)}$	-397	-410	-405
3rd	1	$E_{AC} \text{ (mV)}$	-395	-390	-406
	2	$E_{CE} \text{ (mV)}$	-309	-313	-306

It can be seen that the values close to the cathode and anode remained practically the same in each of the experiments, regardless of whether the copper tip was sanded or not, or whether the contact was made with the anode first and then with the cathode. For the other analyzed currents, this behavior was also maintained, that is, no alteration was perceived between the potential values obtained near the cathode before and after the contact of the probe with the anode.

Although nothing influenced these measurements, at the end of the experiment, it was observed that the current feeder had a thin layer of pink deposits, while the counter electrode had a reddish-brown film. With these results and observations, it was concluded that there may be formation of copper oxide in the dissolution areas, when present, but this, as it is possibly a porous oxide film, presents an inexpressive interference on the values of the metal-solution potentials provided by the probe. This is because the reactions between copper and copper are more favorable than the reactions between copper oxide and copper.

Preliminary experiments performed on a 3.5 cm thick vortex bed electrode for an electrolyte solution containing 0.5 mol/l H_2SO_4 and 2 g/l of CuSO_4 , $i_e = 991.41 \text{ A/m}^2$, demonstrated that the overpotential values obtained from the difference between the local metal-solution potential and the equilibrium potential measured with the probe, are in accordance with the predicted by the literature, as shown in Figure 5.

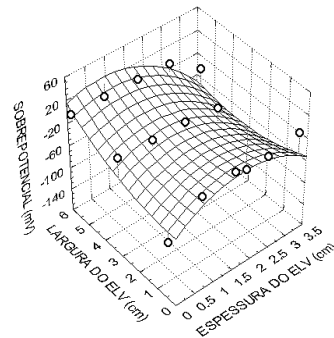


Figure 5 - Distribution of overpotentials in the vortex bed electrode, as a function of the width and thickness of the bed in an intermediate plane and parallel to the current flow.

More negative overpotentials are found close to the counter electrode in the bed region where the particles have a downward movement and their porosity is very low. This is explained by the low resistivity of the dispersed phase in this region, which means that “the path of least resistance” from the cathode to the anode is through the particles, thus resulting in an increased probability of these

reactions occurring in the bed region close to the anode.

CONCLUSIONS

The probe developed proved to be reliable and its measurements reproducible, thus ensuring its perfect use in carrying out potential measurements in electrodes in porous beds.

Preliminary measurements, carried out on the vortex bed electrode, proved to be in agreement with the results predicted by the literature.

NOMENCLATURE

ELV: vortex bed electrode

E_{AC} : potential measured on the power supply

E_{CE} : potential measured on the counter electrode

I : electric current applied to the system

i : applied current density

ϕ_{ext} : external diameter

ϕ_{int} : internal diameter

REFERENCES

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). "Eletr deposição de metais pesados em sistemas particulados: uma revisão bibliográfica". Anais do XX ENEMP, 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.

THANKS

To FAPESP (process 92/2056-5) for supporting the project of which this work is a part.

Appendix D

REMOVAL OF COPPER IONS FROM DILUTE SOLUTIONS IN A PULSED BED ELECTRODE*

A. Argondizo¹, A. P. Silva¹ and J.C. Gubulin²

¹PPG-EQ / UFSCar student

²Professor at the DEQ/UFSCar

*Originally published in the XIX Interamerican Congress of Chemical Engineering and XII COBEQ Proceedings, 759-CD, Águas de São Pedro, SP, Brazil, 2000.

Abstract - This work presents a new conception of particulate electrode, the pulsed electrode, which was used in the removal of copper ions. This reactor operates in a fluid (electrolyte) flow regime that varies so as to characterize the electrode sometimes as a fixed bed, sometimes as a fluidized bed, thus uniting the main advantages of both. The performance of the reactor was evaluated using the central composite design, from which empirical models were obtained for two important response variables in the operation of this class of reactors, energy consumption and current efficiency, as a function of four independent variables considered pertinent to the study: electric current applied to the reactor, frequency of flow pulses, concentration of sulfuric acid and concentration of copper ions present in the composition of the electrolyte. Results show that the pulsating electrode compared to a fluidized electrode, under similar experimental conditions, presents a significant increase in current efficiency, without producing the agglomeration of the porous medium characteristic of the fixed bed electrode.

1. INTRODUCTION

Safe handling of polluting industrial waste is one of the biggest challenges facing modern society. Pollution through heavy metals such as copper, lead, mercury, nickel and zinc come from a wide variety of industries and most of these industries, when using some type of treatment, employ chemical treatment (precipitation), with large generation of highly metal concentrate. Modern environmental legislation tends to prioritize processes involving the reduction and minimization of waste, as well as their recycling. In this panel,

electrochemical technologies will play an increasingly important role in providing society with efficient means of protecting the environment.

Among the existing electrochemical technologies, we highlight the use of electrochemical reactors with particulate electrodes Silva and Gubulin, (1996) which, due to their large specific surface area and the high mass transfer rates obtained, become ideal for the recovery of metals in dilute solutions, which are controlled by the metal ion diffusion process Rajeshwar and Ibanez, (1997).

In the development of particulate electrodes, three configurations stand out: the fixed bed electrode, the fluidized bed electrode and the circulating bed electrode. The studies of these reactors pointed to the presence of some limitations when using them in the recovery process of heavy metals present in liquid effluents. These limitations that sometimes appear in one reactor configuration, sometimes in another are mainly: existence of an internal distribution of overpotentials, poor conductivity of the dispersed phase, sintering of the porous medium, lack of adequate mathematical models, difficulties when scaling up Coeuret, (1992). The relationship between these deficiencies and the type of electrode to be used can be seen in Table 1.

Table 1. Limitations present in three-dimensional electrodes

electrode type	fixed bed electrode	fluidized bed electrode	circulating bed electrode
Distribution of overpotentials	X	X	X
poor conductivity		X	
Sintering	X		
Absence of models			X
Difficult to scale up			X

These difficulties led Coeuret and Paulin (1988) to develop an alternative three-dimensional electrode, called the *pulsed electrode*. What draws attention in this study is not the presentation of a new reactor configuration, but the use of an innovative operating mode in an already known equipment, which consisted of a fixed bed of cylindrical geometry with current and electrolyte flows. parallel. The electrolyte flow was admitted into the reactor through two valves, one of which was electrically controlled, which was adjusted by the operator so that, at regular intervals, it would allow an

increase in flow in the system, thus placing the bed in a state of fluidization. The reactor assumed a hybrid character, sometimes acting as a fixed bed, sometimes acting as a fluidized bed.

The present work extends the original conception of Coeuret and Paulin (1988) now using a rectangular geometry electrode with perpendicular electric current and electrolyte flows and, with the aid of auxiliary devices, such as frequency inverters and programmable logic controllers, proposes a reactor, also innovative and extremely versatile, capable of immediate scale-up.

In the evaluation of this reactor, the factorial design of experiments was used, specifically the central composite design, which, from relatively few experimental points, allows the adjustment of second-order empirical models [Myers and Montgomery, 1995].

For the study in question, the response variables chosen were current efficiency (EC) and energy consumption (EC) and the independent variables, four in number, were the current applied to the electrochemical cell (I), the frequency of the pulses of flow admitted to the reactor (P) and the concentration of sulfuric acid (Cac) and copper sulfate (Ccu) in the composition of the electrolyte.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1 Reactor and systems supplying electricity and flow pulses

The reactor was completely made of acrylic and its dimensions are 38.0 x 10.0 x 5.0 cm. The current feeder and the counter electrode consist, respectively, of a copper plate and a lead plate.

As particulate electrode, copper particles were used in the form of cylinders with a diameter and length

equal to 1.0 mm. To avoid direct contact of charged particles with the counter electrode, it was coated with a polyamide screen, which served as a diaphragm.

The electrolyte totaled a volume of 40 dm³ and was constituted by the mixture of deionized water, copper sulfate and sulfuric acid, in such quantities as to provide the concentrations of sulfuric acid and copper ions required by the factorial design. It was pumped from the reservoir to the bottom of the reactor and returned from the top by gravity.

The electrical energy was supplied through a current source operating galvanostatically.

The system that enabled the variable flow regime, which characterizes the pulsating bed, is composed of a frequency inverter and a programmable logic controller coupled to the centrifugal pump.

2.2 Experimental planning

According to the usual procedure in the use of factorial planning, the independent variables were coded, from a relationship of the type:

$$x_i = \frac{x_i^* - x_i^*(0)}{x_i^*(1) - x_i^*(0)} \quad (1)$$

where:

x_i = real value of the coded variable;

x_i^* = real value of the variable in uncoded form;

$x_i^*(0)$ = intermediate value of the variable in uncoded form;

$x_i^*(1)$ = variable value in uncoded form corresponding to the value encoded in 1.

Table 2 brings the correspondence between coded and non-coded values as well as the experimental limits used in obtaining the models, in whose variation range they are valid.

Table 2. Values assumed by the variables during the experiments

	Codification				
	-2	-1	0	1	2
C_{ac} (M)	0	0.3	0.5	0.7	0.9
C_{cu} (g/l)	0	0.7	1.1	1.6	2
I (A)	4	5	6	7	8
P (*)	17	100	183	266	349

*(number of pulses/30 min)

The factorial design chosen was the central composite design, which allows, from relatively few experimental points, the adjustment of a second-order empirical model as follows:

$$y_i = b_o + \sum_i b_i . x_i + \sum_i \sum_j b_{ij} . x_i x_j + \sum_i b_{ii} . x_i^2 \quad (2)$$

The experiments were carried out according to the planning matrix shown in Table 3, where each line represents the conditions under which each of the experiments was carried out, in a total of thirty-six.

Table 3. Planning Matrix

Point	Cac	Ccu	I	P
1	-1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1	-1
3	-1	1	-1	-1
4	1	1	-1	-1
5	-1	-1	1	-1
6	1	-1	1	-1
7	-1	1	1	-1
8	1	1	1	-1
9	-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 Experimental procedure

The following steps were then performed for each of the 36 experimental points:

- Preparation of electrolytic solution from calculated amounts of sulfuric acid, copper sulfate and deionized water.
- Assembly of the electrochemical reactor with the addition of a known amount of copper particles.
- Preparation of the electricity supply system, setting a value of electric current to be applied to the reactor.
- Adjustment of the system supplying flow pulses at a given pulse frequency.
- Experimental run itself, with the monitoring of the voltage drop presented by the reactor through a digital multimeter.

After this procedure, the reactor was emptied and the particles weighed,

resulting in values obtained experimentally for the electrodeposited mass on the particles that constituted the particulate bed and for the average voltage difference in the cell during the experimental run.

As for the variable frequency of flow pulses, the following should be highlighted: during the experimental run (30 minutes), the period in which the electrode remained in the fluidization state was fixed at 3 seconds for all experiments and the period in bed state fixed assumed the following values: 2.15s; 3.75s; 6.85s; 15.00s; 102.90 s, resulting in the pulse frequency shown in Table 2.

3. RESULTS ANALYSIS

With the values of electrodeposited mass and the average voltage in the reactor were calculated, using Eq. (3) and from Eq. (4), respectively, the current efficiency (CE) and energy consumption (EC) values.

$$CE = \frac{100 \cdot z_i \cdot F \cdot dm}{M_i \cdot I \cdot dt} \quad (3)$$

$$EC = \frac{2.78 \times 10^{-4} \cdot V \cdot I \cdot dt}{dm} \quad (4)$$

where:

- dm - electrodeposited mass [g]
- dt - time during which current is applied to the reactor [s]
- F - Faraday constant [94487 A.s/mol]
- I - electrical current applied to the reactor [A]
- M_i - ionic mass of the species involved [63.55 g/mol]
- z_i - number of electrons involved in the electrochemical reaction
- V - voltage drop in the reactor [V]

The models were adjusted through the Least Squares Method and the regression coefficients can be found in Table 4, where the terms considered not significant were already excluded from the model (with a significance level of 93%).

Table 4. Regression Analysis

model term	Regression coefficients	
	EC	CE
Constant	78.68	3.41
C_{ac}	3.9	-0.7
C_{cu}	-	-
I	2.29	0.1
P	-1.63	0.24
C_{ac}^2	-0.81	0.3
C_{cu}^2	-0.99	-
I^2	-	-
P^2	-0.82	-
$C_{ac} \cdot C_{cu}$	-	-
$C_{ac} \cdot I$	1.07	-
$C_{ac} \cdot P$	-	-
$C_{cu} \cdot I$	-	-
$C_{cu} \cdot P$	1.38	-
I.P	1.45	-

The analysis of variance for the responses under study can be seen in Table 5.

Table 5. Analysis of Variance for the response variable RV

RV	R^2	Re-gres-sion mean square	Error mean square	Fc	Ft (99.9%)
CE	0.82	78.96	6.11	12.92	4.64
EC	0.89	4.06	0.063	64.44	6.07

The adjustment of the empirical models showed that, for the current efficiency, the independent variables affect this response in a complex way, including the presence of interaction terms. As for energy consumption, it showed a simpler behavior, without the presence of interactions and being greatly influenced by the acid concentration variable.

The squared multiple correlation coefficients (R^2) of 0.82 and 0.89 obtained for the current efficiency and energy consumption models, respectively, can be considered acceptable in view of the wide range of variation of the variables used in obtaining the models.

3.1 Comparison with the fluidized bed electrode

The equipment used in the study in question was purposely built-in dimensions similar to those found in Silva and Gubulin (1996), who used a fluidized bed electrode, and subjected to experimental conditions as close as possible to those used by the authors in order to allow comparison of the results.

In the work by Silva and Gubulin (1996), bed thickness was a variable under study and, therefore, the model obtained was a function of this variable. To make the comparison with the pulsating electrode, the encoded value 1 (corresponding to 3.0 cm) was used in the model obtained for the fluidized electrode, so that the thickness of the two reactors was the same.

For this thickness value, the highest current efficiencies for the fluidized bed electrode are obtained for the highest values of acid concentration and current (+2 coded). The largest values for the current efficiency as the copper ion concentration decreases assuming the

coded values of 2, 0, -2 are then respectively 82.69%, 75.27% and 78.17%.

For the pulsed electrode, under the same conditions of acid concentration and electric current (+2 coded), the model for current efficiency becomes a function only of the number of pulses and the copper concentration. Copper concentration assuming the same coded values of 2, 0, -2 results in three models for current efficiency that are functions only of the number of pulses (P). By deriving these functions in order to obtain the values of P that would provide the maximum value for the current efficiency, the values of P were obtained: 2; 0.77 and -0.91 which resulted, respectively, in values of 92.92%, 92.59% and 88.82% for the current efficiency. It can be observed, then, that they are notably superior to those obtained when the reactor operates only in a fluidization regime.

4.CONCLUSIONS

The joint use of a frequency inverter and a programmable logic controller proved to be adequate for operating the pulsed electrode, consisting of a versatile arrangement capable of an eventual reactor scale-up, where the flow pulse supply system would not need to be exchanged.

The pulsed electrode operating under experimental conditions close to those of a fluidized electrode provided a significant improvement in the values

obtained for the current efficiency, without presenting at any moment the agglomeration (sintering) of the porous medium, typical of the fixed bed electrode.

REFERENCES

- Coeuret, F. (1992), "Introducción a la Ingeniería Electroquímica", 1st ed., Editorial Reverté, Barcelona.
- Coeuret, F. and Paulin, M. (1988), "Experiments on Copper Recovery in a Pulsed Granular Fixed Bed Electrode", *Journal of Applied Electrochemistry*, 18, 162-165.
- Myers, RH and Montgomery, DC (1995), "Response Surface Methodology", 1st ed., John Wiley & Sons, New York.
- Rajeshwar, K. and Ibanez, J. (1997), "Environmental Electrochemistry. Fundamentals and Applications in Pollution Abatement", 1st ed., Academic Press, San Diego.
- Silva, A.P. e Gubulin, J.C. (1996), "Eletródeposição de cobre em eletrodo de leito fluidizado". XI Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Rio de Janeiro, vol. II, 968-973.

THANKS

The authors are grateful for the support received from FAPESP (process number 96/4155-1, 96/4156-8 and 97/4576-0).

Elementos de: Termodinâmica, Cinética e Fenômenos de Transporte em meios dispersos.

José Carlos Gubulin 2.^a edição

O objetivo deste livro é o de apresentar nossa interpretação particular da *teoria das misturas*, incorporando importantes resultados clássicos aclamados na literatura. Essa interpretação se aproxima do rigoroso formalismo apresentado pelos idealizadores da *mecânica racional do continuum*, e visa aplicações. Este trabalho reúne os aspectos científicos e tecnológicos da *adsorção e eletrodeposição* em meio disperso, em uma linguagem unificadora baseada nesta teoria, que muito auxiliará o acadêmico e o engenheiro na análise de desempenho e projeto de equipamentos e instalações, na área de Engenharia: Química e Eletroquímica, visando aspectos ambientais e econômicos no tratamento de efluentes.

ISBN 978-65-00-73981-7