



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIDADE ACADÊMICA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA

EMANUELE MONTENEGRO SALES

**ESTUDO E AVALIAÇÃO DO PROCESSO ELETROQUÍMICO PARA OBTENÇÃO
DO CATALISADOR METILATO DE SÓDIO UTILIZADO NA PRODUÇÃO DE
BODIESEL**

CAMPINA GRANDE, PB

2018

EMANUELE MONTENEGRO SALES

**ESTUDO E AVALIAÇÃO DO PROCESSO ELETROQUÍMICO PARA OBTENÇÃO
DO CATALISADOR METILATO DE SÓDIO UTILIZADO NA PRODUÇÃO DE
BIODIESEL**

Trabalho de Tese submetido para obtenção do título de Doutor pelo programa de Pós-graduação em Engenharia Química, na área de concentração Desenvolvimento de Processo, linha de pesquisa Fenômenos de Superfície e Reações.

Orientador: Prof. Dr. Eudésio Oliveira Vilar

CAMPINA GRANDE, PB

2018

S163e Sales, Emanuele Montenegro.
Estudo e avaliação do processo eletroquímico para obtenção do catalisador metilato de sódio utilizado na produção de biodiesel / Emanuele Montenegro Sales. – Campina Grande, 2018.
153 f.: il. color.

Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2018.
"Orientação: Prof. Dr. Eudésio Oliveira Vilar".
Referências.

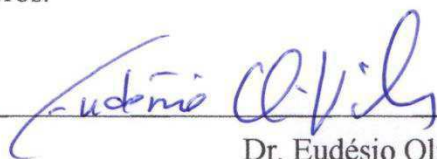
1. Metilato de Sódio. 2. Eletrólise. 3. Catalisador. I. Vilar, Eudésio Oliveira. II. Título.

CDU 66.087.7(043)

ESTUDO E AVALIAÇÃO DO PROCESSO ELETROQUÍMICO PARA
OBTENÇÃO DO CATALISADOR METILATO DE SÓDIO UTILIZADO NA
PRODUÇÃO DE BIODIESEL

EMANUELE MONTENEGRO SALES

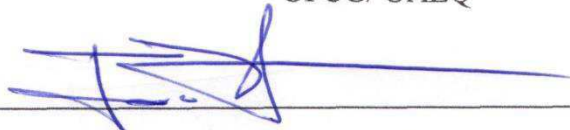
TESE APROVADA EM 16/11/2018, pela banca examinadora constituída pelos
seguintes membros.



Dr. Eudésio Oliveira Villar

Orientador

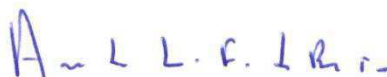
UFCG/ UAEQ



Dr. Jose Jailson Nicácio Alves

Examinador interno

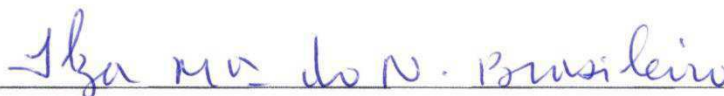
UFCG/ UAEQ



Dr. André Luiz Fiquene de Brito

Examinador interno

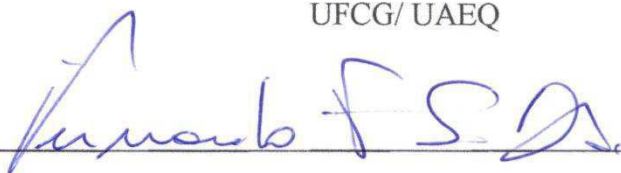
UFCG/ UAEQ



Dra. Ilza Mª do Nascimento Brasileiro

Examinador Externo

UFCG/ UAEQ



Dr. Fernando Ferreira da Silva Dias

Examinador Externo

UFRPE/ UAG

AGRADECIMENTOS

Sum alpha et omega, principium et finis, dicit Dominus Dei: qui est, et qui erat, et qui venturus est, omnipotens, pela sabedoria e equilíbrio para prosseguir no doutorado.

Aos MEUS PAIS, Maria Rosália Montenegro Sales e Lafaiete Pedro de Sales, por todo incentivo, força, dedicação e amor. Minha gratidão!

Aos MEUS IRMÃOS, Isabele e Tiago, por toda força, compreensão e incentivo. Minha gratidão!

Ao meu ESPOSO, Saulo Soares de Toledo por toda ajuda, paciência, força, compreensão. Minha gratidão!

Ao orientador Dr. Eudésio Oliveira Vilar (UFCG-UAEQ), pela orientação, conhecimentos e disponibilidade da infraestrutura física e instrumental do Laboratório de Engenharia Eletroquímica – LEEq.

Aos MEUS AMIGOS do LEEQ, em especial a Bruna Costa por toda ajuda. Minha gratidão!

Ao Coordenador da Pós-graduação, Heleno Bispo por toda sua disponibilidade para ajudar aos alunos.

Ao fornecedor das membranas CMV e CSO produzidas pela Asahi Glass Company-Japão, e doadas por Mr Hiroshi Toda (Gerente Geral da AGC Engineering Co. LTD).

Aos professores Doutores: Líbia Conrado, Laércio Gomes de Oliveira, Severino Farias, Vimário Simões, não só por todo conhecimento, mas por toda lição de humanidade, humildade e sabedoria, meus sinceros agradecimentos.

À CAPES pela concessão da bolsa.

RESUMO

O metilato de sódio é um catalisador utilizado na produção de biodiesel. Atualmente esse catalisador é produzido por dois métodos convencionais que apresentam alto custo de produção. O principal objetivo da presente Tese de Doutorado é o estudo da produção do catalisador metilato de sódio em metanol numa rota eletroquímica, através de membranas íon-seletiva catiônica comercial. Essa metodologia inovadora para a produção do catalisador por meio da eletrólise, em reatores eletroquímicos com membranas catiônicas surge como uma destas tecnologias; que pode se tornar eficaz para obter o catalisador. É considerada uma tecnologia atrativa, uma vez que apresenta algumas vantagens sobre os processos tradicionais, tais como: (1) A reação ocorre diretamente dos íons sódio com o Álcool (metanol) eliminando a água proveniente da pré-solubilização dos hidróxidos (NaOH, KOH) no Álcool (metanol), (2) Não gera resíduos de mercúrio e cloro gasoso; na produção de metilato de sódio proveniente de um amálgama de sódio produzido a partir da eletrólise do cloreto de sódio numa célula de mercúrio, (3) Não apresenta altos custos; como ocorre na produção do catalisador utilizando sódio metálico. O estudo foi realizado em etapas distintas: Inicialmente foram estudadas as propriedades físicas das membranas CMV e CSO como: difusividade induzida de sódio, estabilidade química, resistividade, absorção de água, capacidade de troca iônica, análise de Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Posteriormente, foram realizados ensaios no reator eletroquímico de configuração transversal e investigou-se o rendimento do catalisador com as duas membranas, a corrente limite do processo, a extração de sódio e a variação de potencial. Ao mesmo tempo, foi realizada uma análise dimensional no qual foi proposto diferentes modelos empíricos para a eficiência de transferência de massa para o reator com eletrodo de DSA (De Nora), com eletrodo de Espuma de Níquel G60, seguido do estudo de distribuição do tempo de residência-DTR. Pode-se concluir que para 48h de operação da célula eletroquímica as membranas CSO e CMV apresentam um valor máximo de 12% v/v e 11% v/v de metilato de sódio em metanol. Em relação a membrana CSO o rendimento obtido foi de 2,8 % v/v a mais que a membrana CMV utilizando como eletrodo de espuma de Níquel (G60). De modo geral, a mudança do eletrodo de DSA no reator para o eletrodo de Espuma de Níquel (G60) pode ser utilizado para maximizar a eficiência de custo, equilibrando a eficiência elétrica com o baixo custo do eletrodo.

Palavras -chave: Membrana CMV, Membrana CSO, catalisador, modelagem, membranas catiônicas, eletrólise.

ABSTRACT

Sodium methylate is a catalyst used in the production of biodiesel. Currently, this catalyst is produced by two conventional methods that present high production costs. The main objective of the present Doctoral Thesis is the study of the production of the sodium methylate catalyst in methanol in an electrochemical route, through ion-selective commercial cationic membranes. This innovative methodology to produce the catalyst through electrolysis in electrochemical reactors with cationic membranes appears as one of these technologies; which may become effective to obtain the catalyst. It is considered an attractive technology, since it presents some advantages over traditional processes, such as: (1) The reaction occurs directly from the sodium ions with the alcohol (methanol), eliminating the water from the pre-solubilization of the hydroxides (NaOH, KOH) in Alcohol (methanol); (2) Does not generate residues of mercury and chlorine gas; in the production of sodium methylate from a sodium amalgam produced from the electrolysis of sodium chloride in a mercury cell, (3) it does not present high costs; as occurs in the production of the catalyst using metallic sodium. The study was carried out in different stages: Initially, the physical properties of the CMV and CSO membranes were studied, such as: sodium induced diffusivity, chemical stability, resistivity, water absorption, ion exchange capacity, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Subsequently, tests were carried out on the cross-sectional electrochemical reactor and the catalyst yield with the two membranes, the process limiting current, the sodium extraction and the potential variation were investigated. At the same time, a dimensional analysis was carried out in which different empirical models were proposed for mass transfer efficiency for the DSA electrode reactor (De Nora), with G60 Nickel Foam electrode, followed by the time distribution study of residence-DTR. It can be concluded that for 48 hours of operation of the electrochemical cell the CSO and CMV membranes have a maximum value of 12% v / v and 11% v / v of sodium methylate in methanol. In relation to the CSO membrane, the yield obtained was 2.8% v / v more than the CMV membrane using a nickel foam electrode (G60). In general, the change of the DSA electrode in the reactor for the Nickel Foam Electrode (G60) can be used to maximize the cost efficiency, balancing the electrical efficiency with the low electrode cost. In the DTR study the reactor has a short circuit.

Key words: Membrane CMV, Membrane CSO, catalyst, modeling, combined mass transfer coefficient, electrolysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fluxograma básico do processo de transesterificação com entrada a jusante de metilato de sódio.....	21
Figura 2: Esquema de um processo eletrolítico utilizando membranas poliméricas (CMV e CSO) para produção do SMO.....	27
Figura 3: Corte transversal numa membrana catiônica	31
Figura 4: Camada limite de difusão.....	33
Figura 5: Curva de intensidade de corrente em função do potencial elétrico.....	34
Figura 6: Curva de intensidade da Resistência em relação ao inverso da corrente.	36
Figura 7 – Representações esquemáticas de E (e) para a injeção de um pulso perfeito.	43
Figura 8 – Distribuição da curva E em relação ao tempo, à esquerda, e distribuição da curva da F em relação ao tempo, à direita.	44
Figura 9 –Representação esquemática de alguns tipos de injeção que podem ser utilizados no método estímulo-resposta.	45
Figura 10- Representa esquematicamente o estímulo tipo pulso aplicado na entrada de um sistema e sua resposta obtida.	46
Figura 11: Fluxograma da metodologia	52
Figura 12: célula “H” de dois compartimentos confeccionada em vidro.	54
Figura 13:Célula eletroquímica de três eletrodos.	55
Figura 14 : Sistema experimental do reator constituído dos seguintes acessórios: (1) Tanque de alimentação de 10L (2) Célula eletroquímica; (3) rotâmetro Conalt Mod 440 (vazão máxima de 1200L/h); (4) Fonte Power supply EMG 181de 30V e 10A; (5) Inversor de frequência que controla a rotação da bomba; (6) Bomba centrífuga SCHNEIDER Mod. MCI-EF ½ CV para recirculação da solução.....	55
Figura 15: Reator eletroquímico com controlador de temperatura.....	56
Figura 16: Reator Eletroquímico de configuração transversal e eletrodos.....	56
Figura 17: Superfície do ânodo placa expandida de DSA® (De Nora).	57
Figura 18- Cátodo de Espuma Níquel G60.	57
Figura 19: Membranas CSO (A) e CMV (B).	59
Figura 20 : (1) Fonte Aglient Mod. E3633A 8V, 20A / 20V, 10A; (2) Célula H; (3) Agitador Fisatom Mod. 752A; (4) Agitador Coler-Parmer Mod. 03402-10.	60
Figura 21: Esquema da cronopotenciometria no estado estacionário.	61
Figura 22: Sistema experimental para obter a resistência do sistema eletroquímico.....	62

Figura 23: Célula experimental para medição do Número de MacMullin (NMac).	64
Figura 24: Sistema experimental para medição do Número de MacMullin (NMac).....	64
Figura 25: Montagem experimental (ensaios de voltametria cíclica).	66
Figura 26: Montagem experimental para a preparação dos eletrodos de Ag/AgCl.....	67
Figura 27: Montagem experimental para os ensaios de cronopotenciometria: (1) Célula H; (2) Membrana íon-seletiva CMV ou CSO; (3) Fonte Aglient Mod.E3633A 8V, 20A / 20V, (4) Potenciostato Biologic VMP3.	68
Figura 28: Montagem experimental para os ensaios de cronopotenciometria: (1) Voltímetro, (2) fonte; (3) Tanque da solução de 0,9 mol/L de NaOH; (4) Tanque da solução de 5% de metilato de sódio em metanol; (5) e (6) Eletrodos de níquel;(7) bomba magnética.	69
Figura 29: Viscosímetro de Cannon Fenske AVS 380.....	71
Figura 30: Curva de calibração do metilato de sódio em metanol utilizando o capilar 52013.	71
Figura 31: Variação da corrente em função do sobrepotencial.	74
Figura 32 – Esquema da Titulação amperométrica.	76
Figura 33: Exemplo de polarograma IxE.	77
Figura 34: Variação da Corrente Limite em função da adição do CoCl ₂	78
Figura 35 : Esquema do Experimento de Distribuição do tempo de residência.....	79
Figura 36: Curva de calibração para identificação do metanol.	83
Figura 37: Voltamograma para alíquotas provenientes da membrana CMV	84
Figura 38: Voltamograma para alíquotas provenientes da membrana CSO.	85
Figura 39: Microscopia óptica da Membrana CMV em 200x. a) 0h b) 48 e C) 168	86
Figura 40: Microscopia óptica da Membrana CSO em 200x. a) 0h b) 48 e C) 168.....	86
Figura 41: Microscopia óptica da Membrana CMV em 200x durante o processo de produção do metilato de sódio em metanol. a) 0h b) 12h e C) 48h.....	87
Figura 42: Microscopia óptica da Membrana CSO em 200 x durante o processo de produção do metilato de sódio em metanol. a) 0h b) 12h e C) 48h.....	87
Figura 43: Microscopia óptica da Membrana CSO em 200x durante o processo de produção do metilato de sódio em metanol. a) 0h b) 12h e C) 48h.....	87
Figura 44: Membrana CMV. A) 0h B) 48h.....	88
Figura 45: Membrana CSO. C) 0h D) 48h	89
Figura 46: FTIR da membrana CMV	89
Figura 47: FTIR da Membrana CSO	90
Figura 48: Curva de registro do potencial com o tempo da membrana CSO.....	92

Figura 49: Curva de polarização para a membrana CSO/DSA [®] /Célula H.....	92
Figura 50: Curva de polarização para a membrana CMV/DSA [®] /célula H.....	93
Figura 51: Curva de polarização para a membrana CMV/reator eletroquímico.	94
Figura 52: Curva de polarização para a membrana CSO/ reator eletroquímico.....	95
Figura 53: Potencial elétrico medido durante a eletrólise/ membrana CMV / eletrodos DSA [®] / T= 26° C.....	99
Figura 54: Potencial elétrico medido durante a eletrólise/ membrana CSO /	99
Figura 55: Potencial elétrico medido durante a eletrolise /membrana CMV / eletrodo de trabalho Espuma de Níquel 60/T=26°C.	100
Figura 56: Potencial elétrico medido na eletrolise/membrana CSO / eletrodo de Espuma de Níquel G60.T=26° C.	100
Figura 57: Potencial elétrico medido na eletrolise/membrana CSO / eletrodo de DSA [®] .T=35° C.	101
Figura 58: Curvas do reator para as membranas CSO e CMV/Eletrodo de DSA.....	104
Figura 59: Curvas da concentração do metilato de sódio em metanol membranas CSO e CMV/ eletrodo de Níquel.	106
Figura 60: Extração percentual para membranas CSO /eletrodo de DSA [®] (De Nora).	108
Figura 61: Extração percentual para membranas CMV /eletrodo de DSA [®] (De Nora).....	108
Figura 62 –Variação da intensidade de corrente limite em função do volume do cloreto de cobalto para uma vazão inicial de 5,5L/min. Fonte: Autor (2018).	112
Figura 63 – Comportamento do <i>kd_g</i> em função da velocidade média do fluido para a placa de DSA (De Nora).....	113
Figura 64 –Mostra $\log Sh Sc^{1/3}$ em função do $\log (Re)$	115
Figura 65 – Comportamento do coeficiente de transferência de massa combinado <i>kd_g</i> em função da velocidade média do fluido para Espuma de Níquel G60.....	117
Figura 66 – Comportamento do coeficiente de transferência de massa combinado <i>kd_g</i> em função do Reynolds para Espuma de Níquel G60 (Caso 1) $R^2 = 0,99$	118
Figura 67 – Comportamento do coeficiente de transferência de massa combinado <i>kd_g</i> em função do Reynolds crítico para Espuma de Níquel G60 (Caso 2). $R^2 = 0,93$	119
Figura 68 – Comportamento do coeficiente de transferência de massa combinado <i>kd_g</i> em função do Reynolds crítico para Espuma de Níquel G60.....	119
Figura 69 – Curvas da DTR normalizada de 2,7L/min/ DSA [®] (De Nora).....	121
Figura 70 – Curvas da DTR normalizada de 5,2 L/min/DSA [®] (De Nora).....	121
Figura 71 – Curvas da DTR normalizada de 5,5 L/min/DSA [®] (De Nora).....	122

Figura 72 – Curvas da DTR normalizada de 2,7 L/min/ níquel	122
Figura 73 – Curvas da DTR normalizada de 5,2 L/min/ níquel	123
Figura 74 – Curvas da DTR normalizada de 5,5 L/min/ níquel	123
Figura 75 – Curva de distribuição do tempo de residência normalizada para vazão: 2,7 L/min/eletrodo de DSA, comparada aos modelos de n- reatores de mistura perfeita em série, alta e baixa dispersão.	126
Figura 76 – Curva de distribuição do tempo de residência normalizada para vazão: 5,2 L/min/eletrodo de DSA, comparada aos modelos de n- reatores de mistura perfeita em série, alta e baixa dispersão.	126
Figura 77 – Curva de distribuição do tempo de residência normalizada para vazão:5,5 L/min/ eletrodo de DSA, comparada aos modelos de n- reatores de mistura perfeita em série, alta e baixa dispersão.	127
Figura 78 – Curva de distribuição do tempo de residência normalizada para vazão:2,7 L/min/ eletrodo de níquel, comparada aos modelos de n- reatores de mistura perfeita em série, alta e baixa dispersão.	127
Figura 79 – Curva de distribuição do tempo de residência normalizada para vazão:5,2 L/min/ eletrodo de níquel, comparada aos modelos de n- reatores de mistura perfeita em série, alta e baixa dispersão.	128
Figura 80 – Curva de distribuição do tempo de residência normalizada para vazão:5,5 L/min/ eletrodo de níquel, comparada aos modelos de n- reatores de mistura perfeita em série, alta e baixa dispersão.	128
Figura 81– Distribuição do tempo de residência adimensionalizada.	144

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Vantagens e desvantagens dos álcoois.	22
Tabela 2: Vantagens e desvantagens dos alcoolatos.	23
Tabela 3: Tipos de membranas.....	28
Tabela 4: Características comerciais das membranas catiônicas.....	59
Tabela 5: Coeficiente de difusão da membrana CSO.....	81
Tabela 6: Coeficiente de difusão da membrana CMV.	81
Tabela 7: Resistividade das membranas poliméricas.....	82
Tabela 8: Grau de inchamento das membranas CMV e CSO.	96
Tabela 9: Resistências das membranas CMV e CSO /sistema estacionário na célula H.	97
Tabela 10: Resistência das membranas CMV e CSO para o processo no reator eletroquímico.	97
Tabela 11: Concentração e Rendimento do CH ₃ ONa em metanol/ CMV/ DSA [®]	103
Tabela 12: Concentração e Rendimento do CH ₃ ONa em metanol/ CSO/DSA [®]	103
Tabela 13: Concentração e Rendimento do CH ₃ ONa em metanol/ CSO/NiG60.....	105
Tabela 14: Concentração e Rendimento do CH ₃ ONa em metanol/ CMV/NiG60.....	105
Tabela 15: Concentração e Rendimento do CH ₃ ONa em metanol/ CSO/DSA [®] / T = 35° C .	107
Tabela 16: Resultados do consumo energético e rendimento do processo, T = 25 ± 1° C	109
Tabela 17: Resultados do consumo energético e rendimento do processo CSO.....	110
Tabela 18 – Resultados do coeficiente de transferência de massa combinado para as respectivas velocidades médias do fluido no eletrodo DSA (De Nora).	112
Tabela 19 – Valores calculados da velocidade de alimentação do eletrólito, coeficiente de transferência de massa combinado e os números adimensionais de Sherwood e Reynolds para o eletrodo de DSA.	114
Tabela 20 – Valores calculados da velocidade de alimentação do eletrólito, coeficiente de transferência de massa e os números adimensionais de Sherwood e Reynolds para o eletrodo de Níquel.	116
Tabela 21 – Resultados do coeficiente de transferência de massa combinado para as respectivas velocidades médias do fluido no eletrodo de Espuma de Níquel G60.	116
Tabela 22 – Resultados do tempo de residência médio e do tempo de residência nominal para o reator eletroquímico transversal com eletrodo de DSA [®] (De Nora).	124
Tabela 23 – Valores determinados de: E(Θ) _{máx} , Pe e D/(μ L).	125

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DSA (De Nora) – Ânodo dimensionalmente estável

DTR – Distribuição de Tempo de Residência

NASICON– Super Ionic condutorde sódio

FTIR – Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

Níquel G60 – Espuma de Níquel 60 (60 poros por polegada linear)

R_{M+S} – Resistência da Membrana mais solução

R_s – Resistência da Solução

CMV- C: cation-exchange membrane

M: general cation selective

V: standard support cloth

CSO - S: monovalent cation selective

O: special purpose

ECS - Eletrodo de calomelano

$E(t)$ - Curva de distribuição de idade de saída do traçador $[T]^{-1}$

S - Área sob a curva de concentração (tempo) $[M].[T].[L]^{-3}$

t_m - Tempo médio de residência da curva de DTR $[T]$;

θ - Tempo de residência médio (Adimensional);

$E(\theta)$ - Função de distribuição do tempo de residência hidráulica;

C_i - Concentração do traçador $[M].[L]^{-3}$;

t - Tempo inicial $[T]$;

LISTA DE SÍMBOLOS

$C(0)$	Concentração inicial de íons sódio antes do processo (mol/L)
$C(t)$	Concentração inicial de sódio no instante t ao longo do processo
n	Número estequiométrico de elétrons
I	Intensidade de Corrente Elétrica [A]
F	Constante de Faraday [$96485 C \cdot mol^{-1}$]
T	Temperatura [°C]
K_d^g	Coefficiente médio de transferência de massa combinado [m/s]
$R\%$	Rendimento da reação do metilato de sódio em metanol [%]
$X\%$	Rendimento da reação [%]
$E\%$	Extração percentual de íons sódio [%]
CE	Consumo de energia [$KW h \cdot m^{-3}$]
$J_{i(x)}$	Fluxo de massa da espécie i, mol/s;
D_i	Coefficiente de difusão da espécie, m^2/s ;
∂_x	Distância a ser percorrida pela concentração de i;
C_i	Concentração da espécie i; mol/m^3 ;
\vec{u}_i	Velocidade de fluxo do eletrólito; m/s ;
μ_i	Mobilidade da espécie A em solução; $m^2/v.s$;
∂E	Potencial aplicado, V;
K	Constante do capilar do viscosímetro (mm^2/s);
I	Corrente (A);
D/uL	Número de dispersão do reator;
N	Número de reatores em série;
$M_{úmida}$	Massa da membrana úmida;
M_{seca}	Massa da membrana seca;

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	OBJETIVOS	19
2.1	Geral	19
2.2	Específicos.....	19
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	20
3.1	Rota metálica x Etlíca	22
3.2	Catalisadores alcóxidos	24
3.2.1	Classificação dos alcóxidos metálicos	24
3.2.2	Reação de álcool com metal	25
3.3	Célula eletrolítica de membrana íon seletiva.....	26
4	Membranas Poliméricas	28
4.1	Propriedades das membranas íon seletivas.....	29
4.2	Processo de troca iônica	30
4.3	Polarização por concentração e Densidade de corrente limite	32
4.4	Determinação da corrente limite.....	35
4.5	Grau de inchamento.....	36
4.6	Voltametria Cíclica.....	37
4.7	Parâmetros de controle do processo eletroquímico	38
4.8	Resistência Elétrica	38
4.9	Taxa de conversão	39
4.10	Extração Percentual de íons SODIO	39
4.11	Consumo Energético	40
4.12	Distribuição do tempo de residência-DTR	40
4.12.1	Técnica Experimental Estímulo-Resposta	45
4.12.2	Estímulo do Tipo Pulso.....	46
4.13	Transporte de Massa por convecção/difusão e sua relação com a hidrodinâmica	47

4.13.1	Transporte de Massa em células eletroquímicas.....	47
5	MATERIAIS E MÉTODOS	52
5.1	Reagentes.....	53
5.2	Equipamentos	54
5.3	Membranas íon seletivas	58
5.4	Difusividade induzida do sódio	59
5.5	Resistência elétrica	61
5.6	Determinação do Grau de inchamento das membranas	62
5.7	Resistência Química	63
5.8	Resistividade - Número de MacMullin (NMac).....	63
5.9	Voltametria cíclica.....	66
5.10	Cronopotenciometria	67
5.10.1	Preparação dos eletrodos de referência.....	67
5.10.2	Cronopotenciometria (Célula H)	68
5.10.3	Cronopotenciometria (Reator Eletroquímico)	69
5.11	Determinação do metilato de sódio	70
5.12	Modelagem do reator eletroquímico.....	72
5.12.1	Determinação do coeficiente médio de transferência de Massa combinado (k_d^g).....	73
5.12.2	Método da Titulação Amperométrica	75
5.13	Estudo da DTR.....	79
5.13.1	Determinação da distribuição do tempo de residência	80
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	81
6.1	Coeficiente de difusão na membrana	81
6.2	Resistividade – Número de MacMullin (Nmac)	82
6.3	Voltametria Cíclica.....	83
6.4	Resistência Química	86
6.5	Espectroscopia vibracional no infravermelho (FTIR-ATR).....	89

6.6	Corrente Limite	91
6.7	Curvas de polarização do reator eletroquímico	94
6.8	Grau de inchamento.....	95
6.9	Resistência Aparente das membranas.....	97
6.10	Determinação das Curvas de Potencial	98
6.11	Concentração do Metilato de sódio em metanol	102
6.12	Extração Percentual de Sódio	107
6.13	Consumo de Energia.....	109
6.14	Coeficiente de transferência de massa combinado (K_d^g)	111
6.15	Correlação empírica do sistema.....	113
6.16	Distribuição do tempo de residência	120
7	CONCLUSÃO	130
8	PROPOSTA DE TRABALHOS FUTUROS	132
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS	133
	ANEXO A.....	141
	ÂPENDICE (A).....	143
	ÂPENDICE (B).....	149

CONTRIBUIÇÃO DA TESE

Este trabalho tem como interesse central contribuir no estudo de uma rota eletroquímica para produzir o catalisador metilato de sódio em metanol, utilizando membranas catiônicas comerciais denominadas CMV e CSO, produzidas pela empresa japonesa SELEMION. Encontra-se na literatura trabalhos já patenteados que estudam o mesmo processo, mas utilizando membranas inorgânicas denominadas – NASICON (membrana super condutora de sódio), conhecidas como supercondutoras de sódio (BALAGOPAL, 2011). No entanto foi relatado que algumas podem ser atacadas quimicamente pela principal fonte de sódio do processo, seja hidróxido de sódio ou seu hidreto. Não foi encontrado, entretanto na literatura científica, seja em periódicos ou livros, algum trabalho que investigasse essa rota eletroquímica utilizando membranas poliméricas catiônicas comerciais do tipo mencionado anteriormente. A escolha ou vantagem deste processo está na formação do catalisador metilato de sódio com ausência de água. Este subproduto formado no processo convencional torna-se um inconveniente na produção do Biodiesel. A presente alternativa de processo eletroquímico utilizando membranas orgânicas abre novas linhas de pesquisa para obtenção deste catalisador.

As principais contribuições foram as seguintes:

- Utilização de membranas comerciais orgânicas como elemento seletivo de sódio.
- Caracterização destas membranas em termos de: difusividade do sódio, estabilidade química (análise de FTIR, microscopia óptica), seletividade ao íon sódio.
- Modelagem da célula eletroquímica, estudo de DTR.
- Estudo do rendimento do processo e membrana , consumo de energia.

1 INTRODUÇÃO

A constante busca por processos que tenham um baixo impacto ambiental, baixos custos de produção e altas taxas de rendimento, vem incentivando indústrias a buscarem tecnologias mais eficientes para desenvolver produtos com menores gastos energéticos. A tecnologia mais utilizada para produção do Biodiesel tem como emprego $NaOH$ e KOH como reagentes utilizados na formação do catalisador responsável pela aceleração na reação de transesterificação para formação do Biodiesel. Uma desvantagem adicional dessa rota tecnológica é a formação de água no meio reacional, proveniente da pré-solubilização dos hidróxidos no álcool (metanol) para produção do alcóxido (metilato de sódio) que atua como o verdadeiro catalisador da transesterificação. A presença de água favorece a saponificação dos triglicerídeos paralelamente à sua conversão em ésteres, gerando dificuldades de purificação, formando emulsões e perdas de rendimento (CARTONI, 2009).

Atualmente o metilato de sódio pode ser produzido através de dois métodos convencionais, o primeiro é um processo à base de sódio em que este metal pode reagir com metanol para produzir o metilato de sódio; este método utiliza o sódio metálico como matéria-prima que reage violentamente com álcoois de baixo peso molecular, tornando assim o processo difícil de controlar. O sódio metálico também reage exotermicamente com a água, dessa forma são necessários equipamentos com tecnologia que tornam imprescindíveis ao processo geralmente, apresentam alto custo: tanto para o armazenamento, manuseio e transporte desse metal (BALAGOPAL, 2011).

Num segundo processo, o metilato de sódio é feito a partir de um amálgama de sódio produzido a partir da eletrólise do cloreto de sódio numa célula de mercúrio. O inconveniente deste processo é gerar uma contaminação do produto e do meio ambiente com mercúrio, um conhecido carcinogênico. Por esta razão, a utilização de metilato de sódio produzido por este método é, em muitos casos, pouco atraente para agricultura, indústria farmacêutica, e aplicações na produção de Biodiesel (BALAGOPAL, 2011). Esses dois processos convencionais de produção do catalisador podem apresentar algumas desvantagens: elevados gastos energéticos e geração de resíduos nocivos ao meio ambiente. Consequentemente é necessário buscar métodos mais avançados para produção do catalisador de forma segura, ambientalmente correta e de preferência com baixo custo. Uma alternativa seria utilizar uma rota eletroquímica de separação por membranas para produção do catalisador.

Nos últimos anos, alguns processos eletroquímicos de separação por membranas apresentam estudos significativos: como dessalinização da água do mar (LOPES, 2018; SILVA; 2015; QUEIROZ, 2017) células a combustível com membrana de troca protônica (BERUSKI, 2017; TRINDADE, 2015; MIYAZAKI, 2014), tratamento de efluentes industriais para remoção de metais pesados (NEUMMAN, 2016; RICCI, 2015). A importância tecnológica desta rota promove vários estudos como meios alternativos aos métodos convencionais. Porém, vários aspectos devem ser estabelecidos para encontrar as melhores condições a nível laboratorial antes de sua aplicação a nível industrial.

Segundo BALAGOPAL (2011), que estudou a síntese de metilato de sódio em metanol a partir de membranas NASICON (Super condutora de sódio), os resultados se mostraram promissores, no entanto, há necessidade de modificações na membrana NASICON para que sua aplicação se torne mais eficaz.

Qualquer que seja o processo utilizando membranas íon seletivas é essencial que as mesmas apresentem propriedades como: (1) alta seletividade e permeabilidade, (2) uma baixa resistividade, (3) uma maior permeabilidade dos contra-íons sob um gradiente de potencial elétrico, (4) boa estabilidade química, (5) resistente a uma ampla faixa de pH, (6) agentes oxidantes e por fim uma (7) boa resistência mecânica (SCHMIDT *et al.*, 1998).

A possibilidade de aplicar um processo eletroquímico utilizando tais polímeros pode se tornar uma alternativa para eliminar o inconveniente da água na produção do Biodiesel. Dessa forma, estimula o desenvolvimento de novas tecnologias de menor custo. Nesse sentido, esta tese de doutorado pretende investigar a rota eletroquímica para produção do catalisador metilato de sódio.

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL

Este trabalho de pesquisa tem como principal objetivo estudar uma rota eletroquímica para produção de catalisador metilato de sódio usado na produção de biodiesel, sem o inconveniente da geração do gás cloro e água, utilizando membrana polimérica em um reator de configuração transversal.

2.2 ESPECÍFICOS

- Realizar testes (Difusividade induzida de sódio, estabilidade química, Resistência Aparente, Grau de inchamento, Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), voltametria cíclica) nas membranas poliméricas;
- Verificar o efeito do potencial de célula sobre a difusão do íon sódio a partir de duas membranas poliméricas (CMV e CSO);
- Projetar e construir célula eletroquímica de configuração transversal em escala de laboratório;
- Fazer o estudo da distribuição do tempo de residência (DTR) para caracterizar o reator eletroquímico;
- Modelar o reator de acordo com um modelo empírico $Sh = aRe^bSc^{1/3}$;
- Avaliar o rendimento do processo a partir da eficiência: Das membranas CMV e CSO; dos eletrodos Espuma de NíquelG60 e DSA[®] (De Nora, (TiO₂)_{0,7}/ (RuO₂)_{0,3}); variação da temperatura;
- Avaliar a eficiência (taxa de produção alcançada e consumo de energia) do reator eletroquímico;

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

O metilato de sódio é um catalisador eficiente para produção de biodiesel, pois permite altos rendimentos. Atualmente o biodiesel é uma alternativa para combustíveis fósseis a partir do diesel e atende aos requisitos de combustíveis de alta qualidade exigidos pelos fabricantes.

O metilato de sódio é classificado como um alcoolato e pode ser utilizado na produção de farmacêuticos, pigmentos, detergentes, margarina, produtos para agricultura; e como catalisador alcalino na produção de biodiesel via processo de transesterificação. Essa reação química entre óleos vegetais ou animais com álcool na presença de um catalisador, produzindo ésteres metílicos ou etílicos (mais conhecidos como biodiesel) e glicerina (LEUNG, 2010).

O Biodiesel é conhecido como um combustível renovável que tem muitos benefícios ambientais quando comparados aos combustíveis à base de petróleo convencionais. Por exemplo, o uso de biodiesel diminui a emissão de gases que promovem o efeito estufa (CO₂), hidrocarbonetos aromáticos e outras emissões que conduzem a um risco de impacto ambiental (HASSAN, 2013). Para a obtenção do biodiesel, a reação de transesterificação de óleos vegetais com álcoois primários pode ser realizada tanto em meio ácido quanto em meio básico. A reação de síntese, geralmente empregada a nível industrial, utiliza uma razão molar óleo/ álcool de 1:6 na presença de 0,4% de hidróxido de sódio ou de potássio, porque o meio básico apresenta melhor rendimento e menor tempo de reação do que o meio ácido. Por outro lado, o excesso de reagente transesterificante (álcool primário) faz-se necessário devido ao caráter reversível da reação (ALVES, 2013).

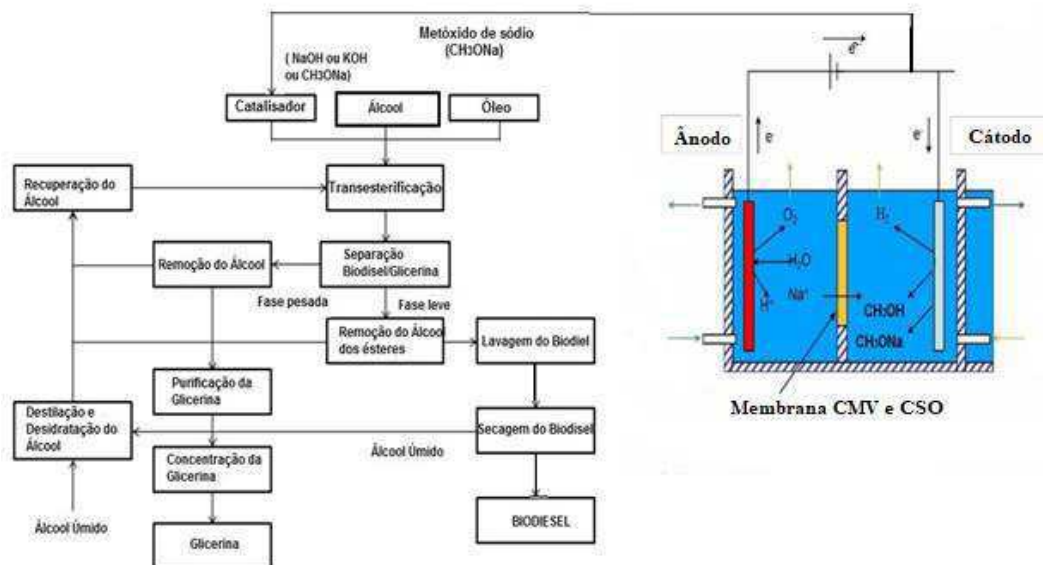
Esses catalisadores básicos utilizados pela indústria como (NaOH e KOH) devido ao seu baixo custo e disponibilidade no mercado, porém os mesmos produzem água quando dissolvidos em um solvente à base de álcool, como representado na Equação 1 (DABDOUB, 2009).



Ocorre a dissociação do hidróxido de sódio no metanol; a hidroxila (OH^-) reage com o hidrogênio do metanol para formar a água, libera o íon metóxi, que pode atacar os reagentes de éster de triglicerídeos produzindo ácidos graxos livres, em vez do éster metílico de ácido graxo desejado como representado na Figura 1. A reação do ácido graxo livre presente em alguns óleos com o catalisador básico por meio de uma reação de neutralização (ou saponificação) forma sabões e podem formar emulsões que geram problemas na purificação do biodiesel e aumento nas perdas do produto (CARTONI, 2009).

A álcoolise com metanol é tecnicamente mais viável do que a álcoolise com etanol, particularmente esse corresponde ao etanol hidratado, cujo teor em água (4-6%) retarda a reação. O uso de etanol anidro na reação efetivamente minimiza este inconveniente, embora não implique em solução para o problema inerente à separação da glicerina do meio de reação que, no caso da síntese do éster metílico, pode ser facilmente obtida por simples decantação. (FREDMAN, 1986).

Figura 1: Fluxograma básico do processo de transesterificação com entrada a jusante de metilato de sódio.



Fonte: Adaptado de Balagopal (2011)

3.1 ROTA METÍLICA X ETÍLICA

Entre os dois reagentes optou-se pela utilização do metanol, uma vez que é a principal fonte de álcool para produção de Biodiesel no Brasil. O consumo de metanol (razão molar álcool/óleo, gera maior conversão dos ácidos graxos em biodiesel e a separação espontânea de ésteres metílicos na glicerina, apesar do etanol ser provenientes de fontes renováveis e ser menos tóxico (CARTONI, 2009).

A seguir a Tabela 1, apresenta as vantagens e desvantagens do uso do metanol em relação ao etanol.

Tabela 1: Vantagens e desvantagens dos álcoois.

Vantagens	Desvantagens
O uso de metanol é 45% menor que o etanol.	Maior risco de incêndios (mais volátil) e possui chama invisível.
Metanol é mais reativo.	Biodiesel etílico possui maior índice de cetano e lubricidade, se comparada ao biodiesel metílico.
O tempo de reação é inferior à metade do tempo quando se utiliza do etanol.	É bastante tóxico comparado ao etanol
Tem custo inferior ao etanol. O consumo de vapor na rota metílica é cerca de 20 % inferior do consumo da rota etílica. O consumo de energia é menos da metade.	É sintetizado a partir do gás natural, produto fóssil ao contrário do Etanol que é um combustível renovável.
Ésteres metílicos apresentam menor afinidade com a glicerina formada, em relação aos ésteres etílicos facilitando a separação de fase.	

Na Tabela 2 é apresentado um resumo comparativo com as vantagens e desvantagens do uso de hidróxidos em relação aos alcoolatos para produção do Biodiesel.

Tabela 2: Vantagens e desvantagens dos alcoolatos.

Hidróxidos	Alcoolatos
Tem um custo menor	Aparentemente tem custo maior
Sofre forte variação no preço (depende do cloro)	Preço estável
Maior investimento de capital (equipamentos para preparação do catalisador)	Menor investimento
Necessidade de mão-de-obra para manuseio preparação do catalisador	Menos mão-de-obra; manuseio líquido do produto
Reação exotérmica com o álcool e manuseio perigoso dos hidróxidos.	Não há contato com o produto e nem preparação de misturas (produto é bombeado diretamente para o reator)
11% – 13% de água no alcoolato produzido com hidróxidos (produção local)	Teor de água dos alcoolatos da BASF é menor do que 0,2%
Maior custo de purificação, maior dificuldade na separação biodiesel / glicerina, maior consumo de catalisador	Menor custo de purificação, maior facilidade na separação da glicerina, menor consumo de catalisador
Menor conversão para biodiesel, menor produtividade	Maior conversão para biodiesel, maior produtividade;

Fonte: Adaptado de Saltarin (2013)

3.2 CATALISADORES ALCÓXIDOS

A produção industrial de combustíveis como o Biodiesel requer o uso de quantidades de substâncias reativas (catalisadores) para melhorar as taxas de reação química, pois permitem que as reações prossigam a temperaturas e pressões mais baixas com maior seletividade em relação ao produto desejado. Além disso, um catalisador não é alterado pela reação catalisada e, portanto, pode ser recuperado a partir dos produtos de reação para outras reações (HAMILTON, 2006).

Os catalisadores são frequentemente caracterizados pelas suas propriedades químicas, incluindo a solubilidade. Os catalisadores homogêneos dissolvem-se numa reação e estão na mesma fase com um substrato reativo e produtos da reação. De outra forma, os catalisadores heterogêneos são uma classe de catalisadores que não são solúveis no meio reacional no qual catalisa reações de reagentes líquidos ou gasosos na superfície de um suporte sólido. (HAMILTON, 2006).

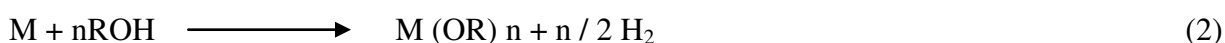
3.2.1 CLASSIFICAÇÃO DOS ALCÓXIDOS METÁLICOS

Os alcóxidos metálicos são definidos como compostos que são constituídos de um ou mais grupos de álcoois (R) ligados ao metal (M) através do átomo de oxigênio (GOK, 2011).

Esses compostos são tipicamente derivados de álcoois por substituição do hidrogênio da hidroxila por um íon metálico. Os derivados de alcóxido de metal para quase todos os elementos da tabela periódica foram estudados extensivamente para expandir suas aplicações em reações orgânicas e inorgânicas (GOK, 2011). Hidróxidos de metal, sendo o metal inorgânico análogo a alcóxidos, têm sido utilizados em aplicações similares. Por exemplo, hidróxido de sódio e metóxido podem ser usados como catalisadores homogêneos em reações de transesterificação. No entanto, diferentemente do hidróxido, as propriedades dos alcóxidos não são determinadas somente pela eletronegatividade do elemento metal. A reatividade e a especificidade também dependem das características de acidez do radical do álcool correspondente.

3.2.2 REAÇÃO DE ÁLCOOL COM METAL

Geralmente, elementos fortemente eletropositivos, como grupo I e II e os lantanídeos podem reagir com álcoois com a liberação de hidrogênio como descrito na Equação 2. Quando a reação é lenta, pode ser completamente conduzida dissolvendo os metais num excesso de álcool enquanto se aquece a mistura reacional.



Condições de reação como a presença de catalisadores e solventes podem ser variadas para favorecer a formação do alcóxido. Além disso, as propriedades químicas do alcóxido podem afetar significativamente as abordagens necessárias para a separação do produto da mistura de reação.

Os metais alcalinos são altamente reativos e explosivos, como exemplo tem a reação do álcool com o sódio metálico, para retardar essa reação, pode utilizar um produto de metal misto como um amálgama de metal (liga de mercúrio). A Produção industrial de alcóxidos de sódio usando amálgama de sódio (NaHg) com álcool é um bom exemplo. O amálgama de sódio (NaHg) forma-se quando sódio na forma metálica é dissolvido em mercúrio na ausência de ar, produzindo uma reação exotérmica que leva à formação do composto intermetálico NaHg₂. A liberação de calor é suficiente para permitir que o mercúrio entre em ebulição parcial. Em geral o processo ocorre numa atmosfera de azoto anidro (TURNOVA, 2002).

Outra forma de obter o amálgama de sódio é como subproduto da produção de cloro, por eletrólise de soluções salinas em células eletrolíticas com cátodo de mercúrio líquido. O processo, designado por eletrólise em célula de mercúrio consiste na eletrólise da salmoura (solução aquosa com elevada concentração de cloreto de sódio) entre um cátodo de mercúrio líquido e um ânodo de titânio ou grafite. Ocorre à liberação de cloro gasoso no ânodo, ao mesmo tempo em que se forma uma amálgama de sódio por dissolução deste no cátodo de mercúrio. O Amálgama de sódio reage com o álcool para produzir um alcóxido (NaOR • nROH), que é então isolado no elétrodo de mercúrio. O resíduo do sódio no amálgama pode então ser hidrolisado para hidróxido de sódio para gerar calor. Enquanto isso, o mercúrio e a solução alcalina são reciclados para o eletrolisador e o calor gerado é usado para iniciar a reação do amálgama com álcool (TURNOVA, 2002).

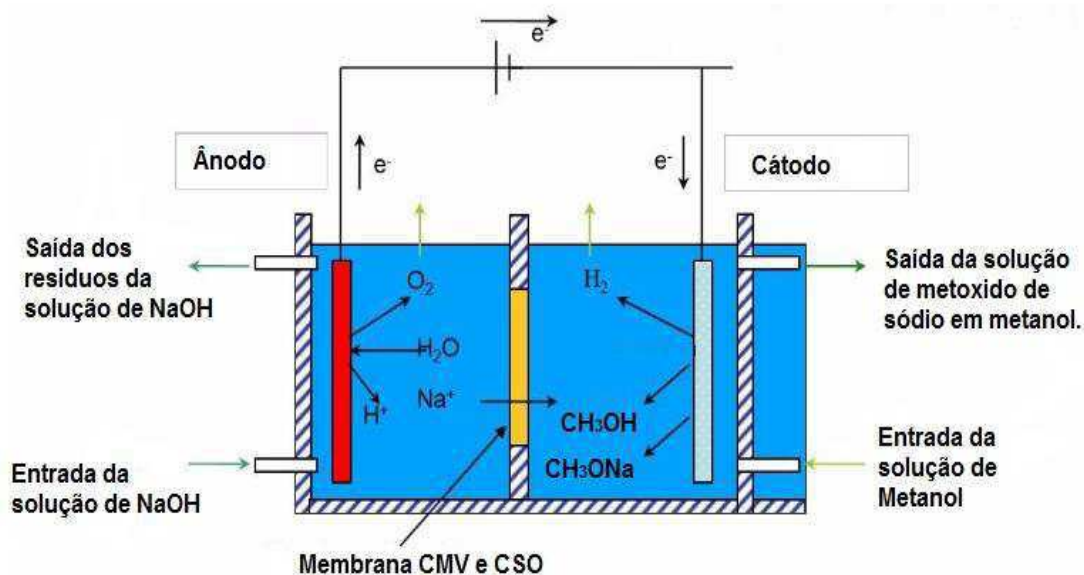
3.3 CÉLULA ELETROLÍTICA DE MEMBRANA ÍON SELETIVA

O uso da tecnologia eletroquímica para substituir os processos de síntese orgânica convencionais tem permitido o desenvolvimento da eletroquímica orgânica, onde os compostos orgânicos finais se obtêm geralmente mediante a combinação das etapas correspondentes a transferência de elétrons e as reações químicas acopladas. A característica mais relevante na eletrossíntese orgânica reside no controle da reação por meio dos parâmetros elétricos como o potencial da célula, a densidade de corrente e a quantidade de carga elétrica. O custo energético das reações é determinado pela diferença de potencial aplicado no reator eletroquímico, a redução do custo energético implica tanto em minimizar os sobrepotenciais nos processos, como a redução da queda de potencial, que pode ser resolvido por um meio altamente condutor. (URIBE, 2010).

O processo de produção do metilato de sódio por meio de uma rota eletroquímica baseia-se na separação de sais a partir do uso de membranas poliméricas apresentadas na Figura 2. Neste processo, a solução de NaOH é adicionado ao compartimento anódico, sob a aplicação de um potencial elétrico aplicado à célula, a membrana polimérica permite o transporte seletivo de íons de Na^+ para o compartimento catódico, esses íons reagem com o íon metoxi para formar o metilato de sódio (NaOCH_3), em paralelo os íons hidroxila são oxidados no ânodo produzindo gás oxigênio (O_2) e reduzidos no cátodo produzindo gás hidrogênio (H_2). Potencialmente a mistura de gás inflamável pode ser evitada ao proporcionar quantidades adequadas de um gás de varrimento, utilizando um agente de redução alternativo, ou destruindo o hidrogênio assim que é gerado. O equilíbrio de carga no compartimento anódico é mantido por meio da geração de H^+ da eletrólise da água já no cátodo é mantida através da geração de OH^- . Na eletrólise das soluções, ocorrem reações tanto no compartimento anódico como no catódico, conforme mecanismo demonstrado nas Equações 3, 4 e 5.

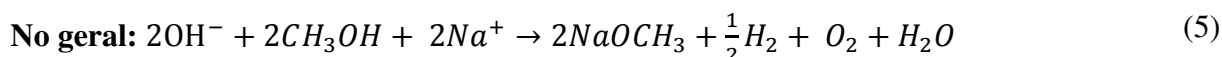
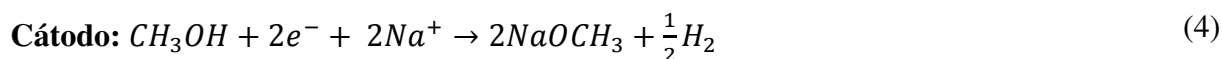
Nessa rota eletroquímica, um dos pontos mais importantes são as reações que ocorrem no reator como representado nas Equações 3,4 e 5.

Figura 2: Esquema de um processo eletrolítico utilizando membranas poliméricas (CMV e CSO) para produção do SMO.



Fonte: Adaptado Balagopal (2011)

Segue as reações que ocorrem:



Os produtos gerados no processo descrito são úteis, recicláveis e não causam impactos ao meio ambiente. Por exemplo, a solução de soda cáustica descarregada do compartimento anódico, pode ser novamente misturada à solução concentrada e reutilizada novamente no processo. Já os gases oxigênio e hidrogênio, podem ser coletados, transportados e/ou pressurizados para uso. O gás também pode ser encaminhado por meio de um condensador ou um purificador para remover impurezas, o hidrogênio gasoso produzido pode ser utilizado como combustível, numa fonte de energia ativa tais como células de combustível, direta ou indiretamente, para alimentar a célula e/ou seus componentes. Alternativamente, a saída do gás pode ser ventilada para o ambiente. (BALAGOPAL, 2011).

Dessa forma, é necessário que haja um equilíbrio entre a eficiência de produção, o consumo de energia elétrica, associado à concentração da solução de NaOH e à temperatura no interior do reator, porém temperaturas nas células tendem a aumentar o consumo de energia elétrica.

4 MEMBRANAS POLIMÉRICAS

As membranas são barreiras seletivas ao transporte de matéria e energia, entre duas fases, são aplicadas em processos de separação, fracionamento, concentração e purificação de componentes. Em geral as membranas sintéticas podem ser orgânicas (líquidas ou poliméricas sólidas) ou inorgânicas, conforme o Tabela 3. Onde as mesmas podem ser classificadas a partir do material do qual são produzidas.

Em relação ao custo benefício às membranas de natureza orgânica apresentam um menor custo frente às membranas inorgânicas. Porém estas últimas apresentam uma maior vida útil e permitem limpezas mais eficientes (ULBRICHT, 2006).

Tabela 3: Tipos de membranas

MEMBRANAS	
Poliméricas	Inorgânicas
Polisulfona	γ Alumina/ α -Alumina
Poli (éter sulfona)	Borossilicato
Acetato de celulose	Carbono pirolisado
Poli (fluoreto de vinilideno)	Zircônio/Carbono
Celulose regenerada	

Fonte: Souza (2012)

4.1 PROPRIEDADES DAS MEMBRANAS ÍON SELETIVAS

De uma maneira geral, as propriedades mais desejadas para as membranas íon seletivas para o processo são:

- **Baixa resistência elétrica:** Uma menor resistência elétrica a passagem de íons, menor é o consumo de energia no processo;
- **Alta permeseletividade:** Altamente permeável aos contra-íons, mas deve ser impermeável aos co-íons. Permeseletividade é a capacidade que a membrana possui em ser mais permeável a passagem de alguns íons mais facilmente que outros;
- **Alta estabilidade mecânica e dimensional:** As membranas devem apresentar suficiente resistência mecânica para suportar gradientes de pressão, o inchamento e as deformações devido à absorção de água devem ser pequenos;
- **Elevada resistência química:** Devem ser estáveis a diversos reagentes químicos na faixa mais ampla possível de pH e na presença de agentes oxidantes sem sofrerem alterações químicas e de decomposição levando a perda das demais propriedades.

Esses parâmetros determinam as diferentes propriedades das membranas íon seletivas, mas são difíceis para serem otimizados, pois possuem efeitos contrários, ou seja, a resistência mecânica aumenta com um alto grau de reticulação, conseqüentemente, aumenta a resistência elétrica. (MULLER, 2013; RAN, 2017).

As propriedades das membranas íon-seletivas são determinadas devido à matriz polimérica e pela espécie da substância fixada nesta matriz. A matriz é responsável pelas propriedades mecânicas, químicas e pela estabilidade térmica da membrana. Os polímeros utilizados como matriz para membranas íon-seletivas são polímeros hidrofóbicos, como o polietileno, polissulfona e poliestireno. Na superfície desses polímeros são introduzidos por ligação cruzada, grupos iônicos ou transportadores. O grau de ligações cruzadas entre o polímero e o grupo transportador terá grande efeito sobre as propriedades elétricas e sobre a seletividade da membrana (SOUZA, 2012).

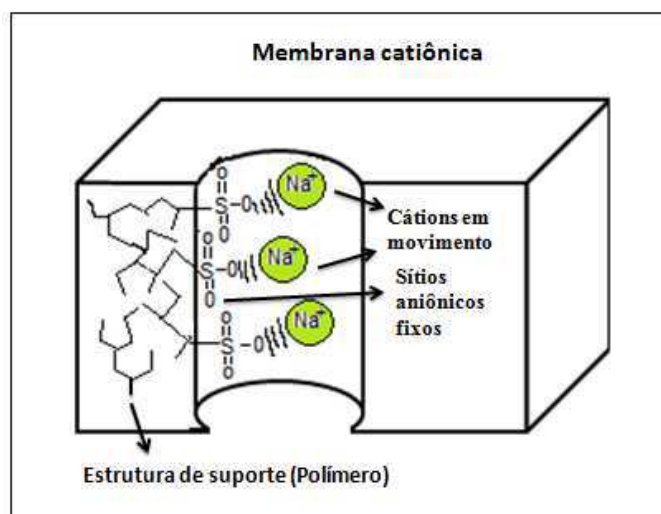
Geralmente as membranas comerciais catiônicas utilizadas em eletrodialise são constituídas à base de copolímeros de poli[(estireno-co- (divinilbenzeno)] com um grupo trocador de íons, fixo ao anel de benzeno e apresentam grupos sulfonados como trocadores iônicos (KIKUCHI, 1995). Podem ser utilizadas em diversas aplicações como: Células combustíveis (conversão de energia química em energia elétrica), (SMITHA, 2003), eletrólise por membranas (produção de cloreto e soda cáustica) (TUREK, 1995), diálise (recuperação de ácidos em misturas de sais e ácidos) (KIYONO, 2004; TONGWEN, 2003) em eletrodialise. (SHAPOSHNIK, 2001; MARDER, 2007; MULLER, 2013).

4.2 PROCESSO DE TROCA IÔNICA

As membranas sintéticas comerciais utilizadas são as mesmas membranas catiônicas utilizadas em processos de eletrodialise, apresentam poros no interior da membrana, de modo a não permitir um fluxo significativo de água. Nesse processo de separação por membranas de troca iônica, a corrente elétrica ou potencial elétrico, a migração dos íons nas membranas ocorre baseado nas linhas do campo elétrico existentes no sistema. As membranas de troca iônica utilizadas neste processo para formar o metilato de sódio em metanol apresentam permeseletividade específica para cátions (TRINDADE, 2014; MULLER, 2013).

Durante a passagem de íons pelas membranas, os grupos fixados precisam estar em equilíbrio elétrico com os íons de carga oposta. Dentro dos canais existem contra-íons, que são excluídos da matriz polimérica (Princípio de Exclusão de Donnan). A Figura 3, a seguir mostra um esquema como ocorre o transporte e as interações através de uma membrana catiônica (TRINDADE, 2014).

Figura 3: Corte transversal numa membrana catiônica



Fonte: Desmineralizadores (2017)

O processo é limitado pelo efeito da seletividade e transferência de íons das membranas. Essas características mudam a partir da afinidade entre os íons e os grupos de troca da membrana, concentração dos eletrólitos, hidrofobicidade da membrana, sua morfologia, concentração dos grupos de troca. Ao estabelecer uma diferença de potencial elétrico entre dois eletrodos, os cátions migram em direção ao cátodo (-), enquanto ânions migram para o ânodo (+). Os cátions permeiam a membrana catiônica, aumentando a concentração de íons no compartimento catódico. (TRINDADE, 2014).

Em consideração ao esquema apresentado na Figura 5, ocorrerá a migração do íon sódio do meio concentrado para o meio diluído através de uma membrana catiônica. O desempenho do processo de migração do sódio está relacionado com algumas características como: propriedades das membranas, composição da solução de trabalho, configuração do reator, o tipo de eletrodo, etc. (TRINDADE, 2014).

Outra forma de verificar o desempenho do processo está relacionada ao fenômeno de polarização por concentração e a capacidade de transporte iônico da membrana íon seletivo.

4.3 POLARIZAÇÃO POR CONCENTRAÇÃO E DENSIDADE DE CORRENTE LIMITE

A polarização por concentração ocorre quando a concentração de íons na camada adjacente à superfície da membrana tende a zero; pois se aplica densidades de corrente superior à permitida pela membrana. Em soluções diluídas, o transporte de uma espécie iônica é descrito pela equação de Nerst-Planck representada na Equação 6.

$$J_i(x) = -D_i \left(\frac{\partial C_i(x)}{\partial x} + \frac{Z_i F}{RT} C_i \frac{\partial E(x)}{\partial x} \right) \quad (6)$$

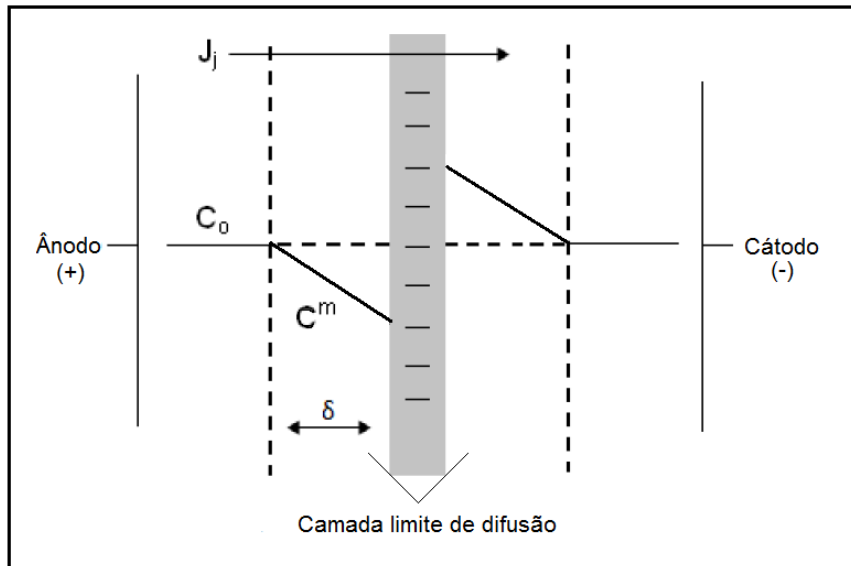
Em que J_i é o fluxo da espécie iônica, D_i é coeficiente de difusão, $\frac{\partial C_i(x)}{\partial x}$ é o gradiente de concentração da espécie iônica (i) em função da espessura da membrana (x), Z_i é a valência da espécie iônica, F é a constante de Faraday, R é a constante universal dos gases, T é a temperatura absoluta, $E(x)$ é o potencial eletrostático em função da distância entre os eletrodos (x). Esses três termos na equação são as contribuições da difusão, migração e convecção de fluxo da espécie, i, na solução.

Esse fenômeno pode ocorrer em soluções concentradas ou diluídas, causa perdas operacionais em ambos os casos. Nas soluções diluídas promove o aumento do potencial e consumo energético, devido a diminuição de íons presentes para transportar a corrente elétrica. No entanto, nas soluções concentradas pode ocorrer a precipitação de sais provocando um aumento da resistência elétrica da membrana. A polarização por concentração não ocorre no seio da solução, por causa do regime turbulento, ocorre na camada limite laminar.

Na migração dos íons através de uma membrana íon seletiva deve-se operar a densidades de corrente abaixo do corrente limite, pois o objetivo é adquirir o máximo fluxo do íon por unidade de área da membrana. No entanto, os níveis de operação são restringidos pela polarização por concentração (NOBEL, 1995; KROL, 1999).

A polarização por concentração ocorre quando a concentração de íons na camada adjacente à superfície da membrana tende a zero; pois se aplica densidades de corrente superior à permitida pela membrana. Outro motivo é o transporte de íons no interior da membrana possuir velocidade superior a encontrada no seu da solução contribui para ocorrer a polarização por concentração (KROL, 1999) como pode ser observado na Figura 4.

Figura 4: Camada limite de difusão.



Fonte: Adaptado (Marder, 2007)

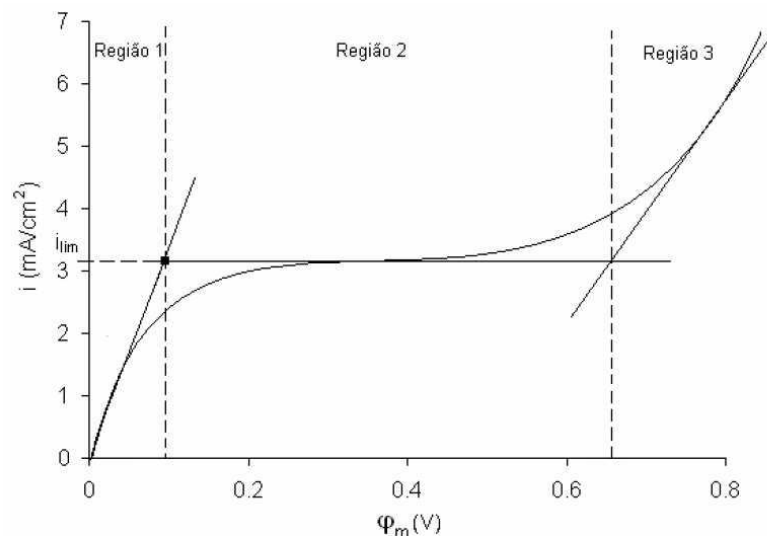
Em meio à solução os cátions e ânions carregam quantidades aproximadamente iguais de corrente. Já na membrana, devido à exclusão dos co-íons, a corrente é praticamente carregada pelos contra-íons, a velocidade do transporte de íons no interior da membrana é duas vezes maior do que no seio da solução, promovendo a formação de gradientes de concentração em regiões adjacentes a membrana, conseqüentemente, pode provocar a polarização na interface membrana-solução (MULLER, 2013). Nesses sistemas, as células apresentam fluxos contínuo de solução, a polarização não ocorre no seio da solução, pois seria finalizada pelo fluxo turbulento, então pode ocorrer na camada limite formada na interface junto à membrana.

Com um aumento da densidade de corrente limite, a eficiência do processo diminuirá drasticamente devido a um aumento na resistência elétrica da solução. Outro efeito é a dissociação da água em íons H^+ e OH^- a fim de fornecer os íons necessários para o transporte iônico, essa dissociação pode provocar mudança no pH das soluções na superfície das membranas, causar problemas operacionais como "Scaling" (são depósitos de hidróxidos metálicos na superfície das membranas), surgimento de um sobrepotencial de polarização opondo-se ao fluxo de corrente (MULLER, 2013).

Este parâmetro depende da concentração e das características da espécie iônica em solução, tais como o coeficiente de difusão, o número de transporte da membrana, as propriedades de seletividade da membrana e as condições hidrodinâmicas dentro da célula.

A densidade de corrente limite pode ser obtida a partir das curvas de polarização, ou curvas de potencial-corrente (CVC). O método utilizado relaciona a densidade de corrente aplicada, i , com o potencial da membrana. Para uma membrana íon seletiva colocada entre duas soluções eletrolíticas, representada esquematicamente na Figura 5 é composta por três regiões distintas que permitem identificar a ocorrência de polarização por concentração e o valor da densidade de corrente limite.

Figura 5: Curva de intensidade de corrente em função do potencial elétrico.



Fonte: Muller (2013)

Região 1 - Em um primeiro momento, a intensidade de corrente varia linearmente com o potencial elétrico, ou seja, o sistema segue a lei de Ohm e, portanto, a resistência elétrica é igual ao inverso da inclinação da reta. Caracterizada por uma região quase ôhmica da densidade de corrente com relação ao potencial da membrana. Este comportamento corresponde a um estado de quase equilíbrio na interface entre a membrana e a solução.

Região 2 - Caracterizada por uma a intensidade de corrente ao qual é produzido um aumento do potencial, sendo o valor da corrente igual ao valor da corrente limite, como consequência da polarização pelo transporte de massa: A concentração das espécies iônicas que atravessam a membrana atinge valores próximos à zero na superfície da membrana, ao diminuir através da camada limite de difusão.

Região 3 - Caracterizada por um aumento na densidade de corrente, a qual pode estar associada aos resultados que acompanham a polarização por concentração: (1) está associada ao transporte de corrente pelos íons H^+ e OH^- produzidos pela dissociação da água; (2) exaltação dos íons. (MISHCHUK, 1998).

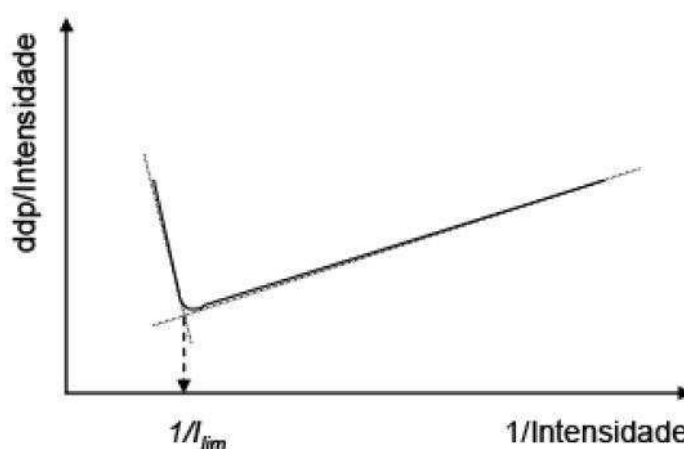
O uso de princípios eletroquímicos no processo de separação com membranas trocadoras de íons fundamenta-se em sua capacidade de separar cátions e ânions. A avaliação de suas propriedades, o que possuem a aplicação de técnicas eletroquímicas como ferramenta

Nesses métodos são verificadas propriedades como resistência elétrica, densidade de corrente limite, são fatores que são diretamente relacionados ao transporte de massa na membrana.

4.4 DETERMINAÇÃO DA CORRENTE LIMITE

A densidade de corrente limite ocorre quando a corrente é limitada por difusão. Um dos métodos utilizados para a determinação da corrente limite foi desenvolvido por Cowan e Brown e baseia-se nos resultados entre a voltagem total da célula e a corrente, através da construção de uma curva V/I versus $1/I$ (STRANTMAN, 1999). Aumentam-se a corrente ponto a ponto, de forma que valores quase estacionários de corrente e potencial são obtidos. A curva mostra-se linear até o ponto ao qual começa a ocorrer a polarização por concentração, o ponto de inflexão da curva é a corrente limite para o sistema, conforme representado na Figura 6.

Figura 6: Curva de intensidade da Resistência em relação ao inverso da corrente.



Fonte: Adaptado Cowan (1959)

Outra forma para determinar a corrente limite é através do "método das tangentes" (POURCELLY, 2001; STRATMANN, 1999). São traçadas retas tangentes às regiões 1 (ôhmica) e 2 (densidade de corrente limite) da curva corrente-voltagem, a densidade de corrente limite é o ponto de intersecção destas duas retas, conforme Figura 5.

4.5 GRAU DE INCHAMENTO

Expressa em porcentagem a quantidade de água que a membrana pode absorver. Relaciona com as outras propriedades da membrana, tais como a resistência mecânica e elétrica, a permeseletividade, a estabilidade dimensional, elétrica e a capacidade de troca. Como exemplo, a membrana inchada há um aumento de sua espessura que promove um aumento do fluxo de transporte entre a membrana e seus constituintes permanentes, favorece a permeabilidade. No entanto, o aumento do grau de inchamento aumenta conseqüentemente a resistência elétrica da membrana, pois nessa condição é necessária uma energia maior para que ocorra a separação dos íons (TANAKA, 2002; HO, 2001).

O grau de inchamento muda em relação à função de parâmetros como a natureza e concentração dos grupos íons-seletivos da membrana do polímero, a densidade de suas ligações, a concentração da solução e a solubilidade do soluto em determinado solvente podem influenciar o grau de inchamento de uma membrana polimérica. Essa relação deve-se ao fato de que em soluções concentradas, o grau de inchamento tende a decair, porque será menor quantidade de solvente para interagir com a membrana. A determinação quantitativa do grau de inchamento (GI) é dada pela variação da massa da membrana seca e úmida, equilibrada na solução desejada e expressa em porcentagem, apresentada na Equação 7 (SCARAZZATO, 2001).

$$GI(\%) = \frac{(M_{\text{úmida}} - M_{\text{seca}})}{M_{\text{seca}}} 100 \quad (7)$$

4.6 VOLTAMETRIA CÍCLICA

Um dos desafios no desenvolvimento do sistema é gerar a máxima capacidade de íons sódio no compartimento anódico disponível para ser utilizado, caso o metanol permeie a célula do lado catódico para o anódico, poderá ocorrer reações de oxidação do metanol promovendo a formação de outros compostos diminuindo à eficiência global do processo.

O metanol é o menor álcool, apresenta apenas um átomo de carbono, não possuindo em sua estrutura a ligação C-C. Tem como características um alto grau de toxicidade, baixo ponto de ebulição em torno de 65° C e muito inflamável (COHEN, 2007).

Apesar de não possuir a ligação C-C sua oxidação é complexa. A princípio as moléculas do álcool precisam ser adsorvidas na superfície do ânodo, em seguida deve ocorrer a quebra da ligação C-H (SCHMIDT, 1998). Dessa maneira ocorre à formação de prótons (H^+), na região de potenciais de 0,4-0,6V (RHE), promovendo a desidrogenação e a formação do primeiro intermediário adsorvido, o formaldeído, estas etapas são atestadas por estudos espectroscópicos (IWASITA, 2002; HOUSMANS, 2006; REIS, 2017).

Posteriormente a formação do formaldeído adsorvido duas reações passam a ocorrer simultaneamente para a formação de CO₂:

1) O formaldeído pode perder seus hidrogênios formando CO adsorvido, este interage com as espécies OH⁻ na superfície do catalisador formando CO₂;

2) O formaldeído adsorvido interage diretamente com as espécies OH⁻ produzindo ácido fórmico;

A presença de oxigênio advinda das espécies OH promove a transformação do metanol a CO₂. A presença da espécie capaz de contribuir a remoção dos intermediários em eletrodos de platina ocorre em potenciais superiores a 0,4V, para valores menores ocorre o bloqueio por CO ou intermediários adsorvidos (RHE) (REIS, 2017; IWASITA, 2002).

4.7 PARÂMETROS DE CONTROLE DO PROCESSO ELETROQUÍMICO

Alguns parâmetros permitem avaliar o desempenho de um reator eletroquímico por meio do controle de parâmetros operacionais tais como: potencial elétrico, pH do meio, intensidade da corrente elétrica têm como objetivo otimizar o rendimento de um processo eletroquímico (WALSH, 1993).

4.8 RESISTÊNCIA ELÉTRICA

A resistência elétrica da célula eletroquímica pode ser determinada de acordo com a somatória de todas as resistências do sistema. Para um sistema eletrolítico com membranas, a resistência do sistema é formada pelas resistências: das membranas, reações nos eletrodos e de cada solução dentro da célula. A resistência da membrana R_m é uma propriedade eletroquímica que permite avaliar o consumo de energia do processo (TANAKA, 2002; MULLER, 2013).

$$R_m = R_{(m+s)} - r_s \quad (8)$$

A resistência elétrica da membrana é uma propriedade que depende da capacidade de troca iônica e da mobilidade dos íons dentro da matriz. O método utilizado é o método de corrente direta Equação 8 , que considera a diferença entre a resistência da interface membrana mais a solução $R_{(m+s)}$ e a resistência da solução r_s (MULLER, 2013).

4.9 TAXA DE CONVERSÃO

É a fração de produto formada pela reação. Para um processo qualquer pode ser calculado, conforme a Equação 9.

$$X \% = \frac{C_M(0) - C_M(t)}{C_M(0)} \cdot 100\% \quad (9)$$

Onde: $C_M(0)$ é a concentração inicial do metilato de sódio em metanol e $C_M(t)$ é a concentração no instante de tempo t . O processo de eletrólise é um processo heterogêneo, a conversão depende da correlação entre o volume da célula e o fluxo de eletrólito e a área efetiva do eletrodo.

É possível obter alta conversão por passe, quando se utiliza de baixas vazões o que leva a um alto tempo de residência e condições de transporte de massa deficientes. Para alcançar altas conversões por passe com altos fluxos, os projetos de célula tendem a utilizar eletrodos com alta área superficial por unidade de volume, a exemplo dos eletrodos porosos (PLETCHER e WALSH, 1990).

4.10 EXTRAÇÃO PERCENTUAL DE ÍONS SÓDIO

É a fração de sódio que permeia na membrana ao longo do processo. Para um processo onde ocorre a difusão de íons sódio, a fração pode ser calculada de acordo com a Equação 10:

$$E \% = \frac{C(0) - C(t)}{C(0)} \cdot 100\% \quad (10)$$

Onde: $C(0)$ é a concentração inicial do sódio antes de começar o processo e $C(t)$ é a concentração no instante de tempo t ao longo do processo. Para extração percentual o processo irá depender do coeficiente de difusão da membrana, o fluxo de eletrólito e a área efetiva do eletrodo.

4.11 CONSUMO ENERGÉTICO

Um parâmetro importante de um sistema eletroquímico é o consumo energético gasto durante o processo. A potência elétrica da célula pode ser expressa como:

$$P = I \cdot E_{cell} \quad (11)$$

Onde P é a potência (W), I a corrente (A) e E_{cell} a diferença de potencial (V). O consumo de energia do processo depende da potência e do tempo utilizado.

$$W = P \cdot t \quad (12)$$

Sendo a energia elétrica (W), P a potência (W) e o tempo de eletrólise, t (horas) (JOVIC, 2013).

4.12 DISTRIBUIÇÃO DO TEMPO DE RESIDÊNCIA-DTR

Com o objetivo de caracterizar e classificar o reator entre os modelos apresentados na literatura (LEVENSPIEL, 2000) a distribuição do tempo de residência no reator estudado, neste capítulo abordaremos alguns fundamentos de escoamento não ideal, curva de distribuição do tempo de residência. Este estudo permite avaliar o escoamento em um sistema podendo fornecer parâmetros para simulação em reatores, como variações em regime e otimização de reatores, possibilitando aumento de escala (CASTRO, 2010). No estudo de projetos são conhecidos e empregados dois tipos de escoamento ideal: os pistonados e mistura perfeita. Os métodos de projeto baseados nestes modelos de escoamento são relativamente simples na maioria das vezes, o escoamento se aproxima com erro desprezível do comportamento ideal.

De outra forma, os projetos que levam em consideração os desvios da idealidade são mais complexos. Esses desvios decorrem da formação de canais preferenciais pelo reciclo de fluido, aparecimento de regiões estagnantes no reator, retromistura ou por outros fenômenos não considerados nas hipóteses dos modelos ideais. (SOUZA, 2012).

A questão de se partir ou não para unidades piloto, reside em grande parte em possuir o controle de todas as variáveis mais significativas no processo e os problemas de escoamento não ideal estão ligados ao aumento da escala. Frequentemente, o fator não controlado no aumento de escala é a grandeza da não idealidade do escoamento, e esta, é diferente para unidades pequenas ou grandes. Portanto, o desconhecimento desse fator pode levar a erros grosseiros no projeto.

Os desvios da idealidade ocasionados por fenômenos de escoamento podem ocorrer no interior de equipamentos, tudo depende do projeto e configuração dos mesmos, podendo ocasionar as seguintes características fluidodinâmicas (LEVENSPIEL, 2000):

- **Zonas estagnantes :** São regiões do interior do equipamento onde o fluido aprisionado interage fracamente com a região ativa. A troca de matéria entre estas regiões ocorre lentamente;
- **Curto circuito:** Elementos do fluido escoam no equipamento sem percorrer todo interior do mesmo, logo significa deficiência na construção do projeto, não é aceitável uma vez que diminui o processo de ativação;
- **Zona Morta:** São regiões do equipamento isoladas ou inacessíveis, onde o fluido nelas aprisionados não interage com as regiões ativas. Ou seja, não há troca de matéria entre as regiões mortas e a fração ativa do equipamento;
- **Retromistura:** Ocorre quando porções do fluido apresentam direção contrária ao fluxo principal no interior do equipamento;
- **Reciclo:** Ocorre quando parcelas do fluido são recirculadas para entrada ou para o interior do fluido;
- **Escoamento preferencial:** Ocorre quando grandes quantidades de elementos do fluido escoam através do equipamento em tempo menor que outros.

A partir das curvas de distribuição de tempo de residência (DTR) e análise de parâmetros calculados a partir de dados experimentais é possível detectar alguns desses fenômenos.

Elementos de fluidos que percorrem diferentes caminhos no reator podem gastar tempos diferentes para passarem através do recipiente. A distribuição destes tempos para a corrente que deixa o recipiente é chamada distribuição do tempo de residência (DTR) do fluido. Este é um parâmetro fundamental na caracterização de reatores e serve como um parâmetro quantitativo para avaliação de desempenho no tratamento do efluente (PEGORARO, 2012).

A função distribuição tempo de residência $E(t)$ descreve quantitativamente quanto tempo diferentes elementos de volume de fluido permanecem no reator. Para injeção em pulso, considerando um sistema no qual apenas o fluxo (isto é, sem dispersão) seja responsável pelo arrastamento de material através do reator, a função $E(t)$ é definida conforme Equação 13.

$$E(t) = \frac{v(t).C(t)}{\int v(t).C(t)} \quad (13)$$

Em que:

$C(t)$: Concentração da saída do Reator;

$v(t)$: Vazão volumétrica

Como geralmente a vazão volumétrica é constante: $v(t) = Q$, $E(t)$ pode ser expressa pela Equação 14.

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^{\infty} C(t).dt} \quad (14)$$

Com base na Equação 15, como o denominador representa a quantidade total de traçador alimentado, vale a propriedade:

$$\int_0^{\infty} E(t).dt = 1 \quad (15)$$

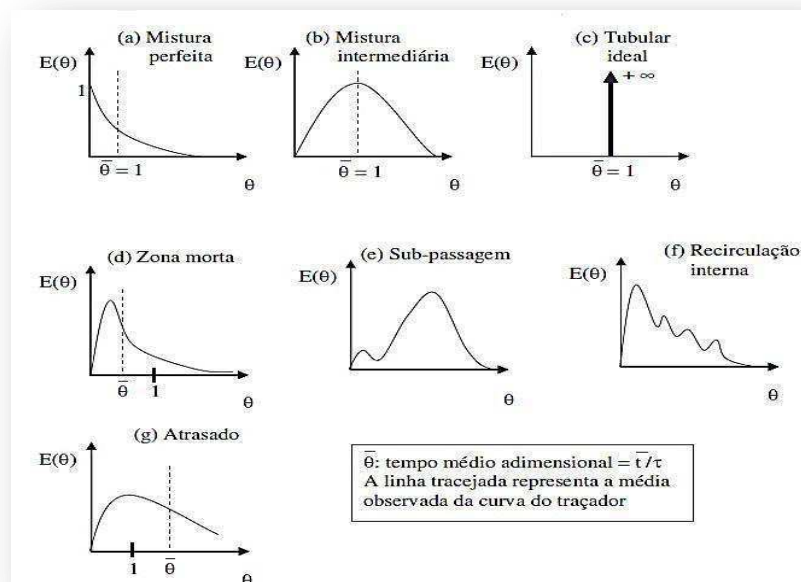
Para a completa descrição de uma distribuição, três momentos são geralmente usados. O primeiro é a média da distribuição de tempos de residência, definido pela Equação 16.

$$\bar{t} = \frac{\int_0^{\infty} t \cdot E(t) dt}{\int_0^{\infty} E(t) dt} = \int_0^{\infty} t \cdot E(t) dt \quad (16)$$

A média da distribuição de tempos de residência (\bar{t}) é igual ao tempo espacial ou tempo médio de residência ($\tau = \frac{V}{Q}$) somente para sistemas fechados, isto é, sem dispersão (FOGLER, 1999).

As DTRs para os reatores ideais e exemplos típicos de perfis de escoamento que apresentam desvios da idealidade causados pelos fenômenos de (escoamento não ideal) e exemplificados na Figura 7.

Figura 7 – Representações esquemáticas de $E(\theta)$ para a injeção de um pulso perfeito.



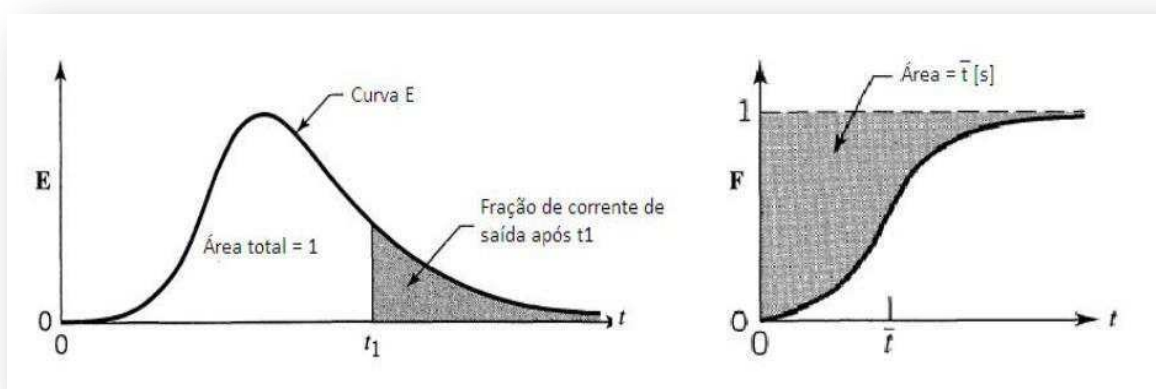
Fonte: Adaptado de Levenspiel (1926)

Para descrever reatores não ideais geralmente são usados três conceitos como: qualidade de mistura, distribuição do tempo de residência no sistema e o modelo para descrever o sistema. No caso de reatores reais, padrões de fluxos não ideais existem, resultando em contato ineficaz e conversões mais baixas em relação aos reatores ideais. A não idealidade pode ser contabilizada utilizando resultados de macro-mistura (DTR) e de micro-mistura (micro- escala para prever conversões em reatores não ideais).

A DTR fornece o tempo que os diversos elementos dos fluidos permanecem no reator, porém não informa sobre a troca de matéria entre os elementos do fluido (por exemplo, mistura). Na figura 8, a curva F é obtida quando se aplica um estímulo do tipo degrau, não é manipulada diretamente para a obtenção dos dados hidrodinâmicos do reator. Na prática, a curva F é transformada na curva DTR (curva E), gerando uma resposta idêntica à obtida quando a injeção se dá na forma de pulso.

Para que as funções E e F sejam relacionadas adequadamente é necessário que a concentração de saída do reator com a concentração na corrente de entrada por meio da integral de revolução.

Figura 8 – Distribuição da curva E em relação ao tempo, à esquerda, e distribuição da curva da F em relação ao tempo, à direita.

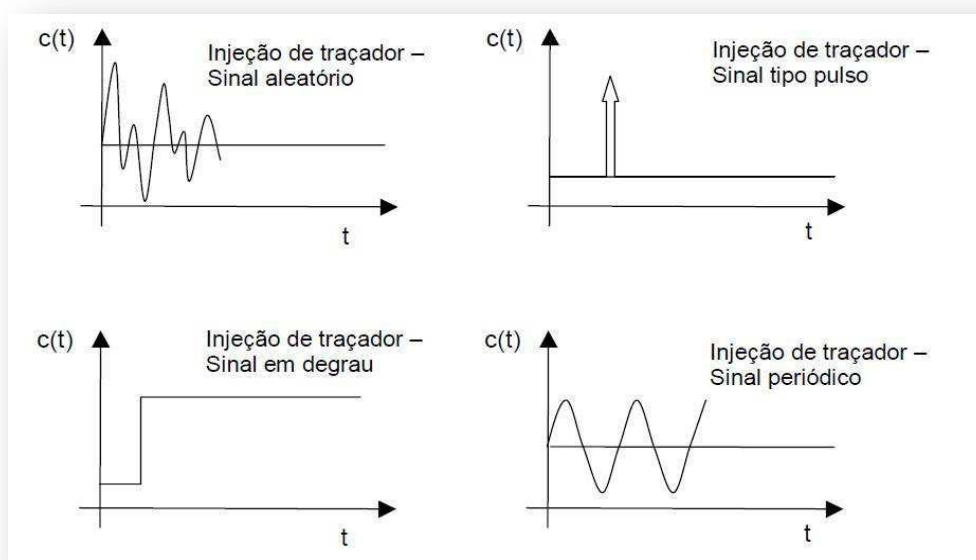


Fonte: Souza (2012).

4.12.1 TÉCNICA EXPERIMENTAL ESTÍMULO-RESPOSTA

A Figura 9, apresenta as curvas de concentração típicas na entrada e na saída do reator para tipo de injeção em pulso e em degrau. O degrau positivo, ou seja, a concentração de traçador é aumentada no tempo zero, é geralmente mais fácil de ser realizado do que o teste em pulso e tem a vantagem adicional de que a quantidade total de traçador, alimentada durante o período de teste, não precisa ser conhecida. (FOGLER, 2002).

Figura 9 – Representação esquemática de alguns tipos de injeção que podem ser utilizados no método estímulo-resposta.



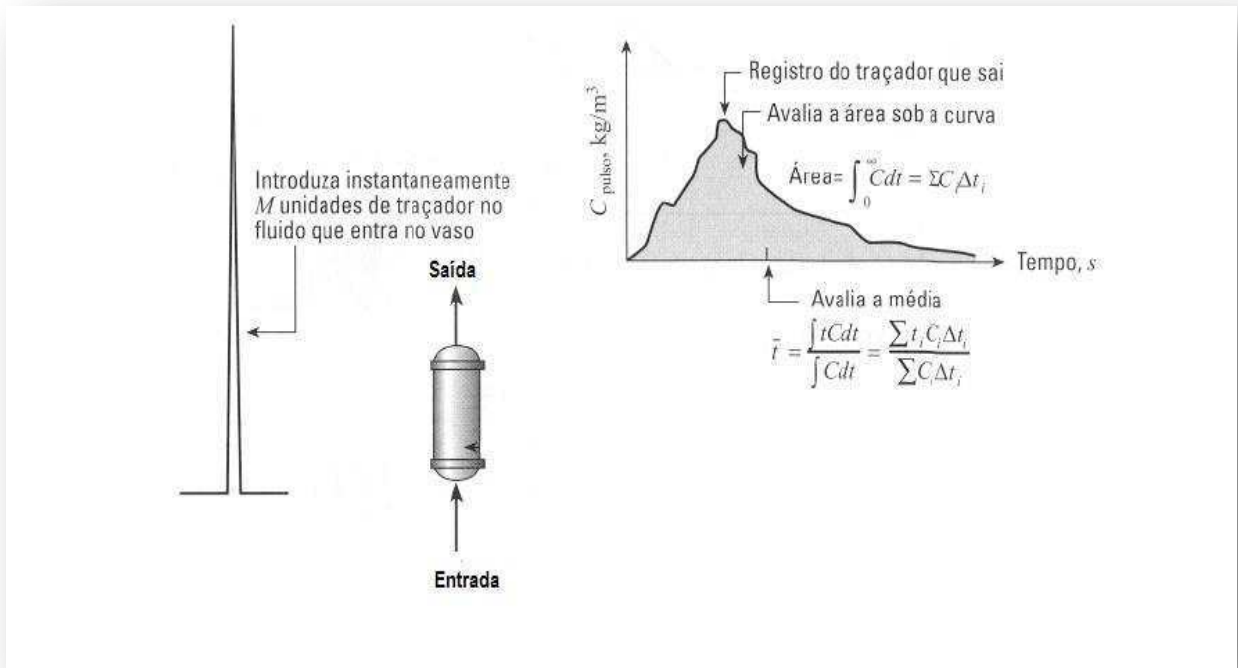
Fonte: Pegoraro (2012).

Para o estudo em questão, nos ateremos somente à injeção tipo pulso por ser mais simples de ser aplicada, além de atender de forma plenamente satisfatória ao que se propõe este trabalho.

4.12.2 ESTÍMULO DO TIPO PULSO

Para que esse estímulo seja desenvolvido, uma quantidade de traçador é injetada de uma só vez na corrente de alimentação do reator, em um tempo o mais curto possível (FOGLER, 2002). Dessa maneira a concentração do traçador na corrente efluente é medida ao longo do tempo, obtendo-se a denominada curva C, que relaciona a concentração com o tempo como representado conforme a Figura 10.

Figura 10 – Representa esquematicamente o estímulo tipo pulso aplicado na entrada de um sistema e sua resposta obtida.



Fonte: Levenspiel (2000)

Na prática não se consegue um pulso ideal, mas para fins práticos é apenas necessário que o tempo de injeção seja insignificante perante o tempo de residência médio do tempo em estudo.

Foram utilizadas funções de distribuição adimensionalizadas, pois as características do escoamento dentro de reatores de diferentes tamanhos podem ser comparadas diretamente. Neste caso o tempo adimensional θ é medido em termos do tempo médio de residência. Todas as equações encontram-se no (Apêndice A).

4.13 TRANSPORTE DE MASSA POR CONVECÇÃO/DIFUSÃO E SUA RELAÇÃO COM A HIDRODINÂMICA

A finalidade de se estudar a transferência de massa em reatores eletroquímicos é obter um diagnóstico referente à sua capacidade de conversão ou desempenho para um determinado processo. Este desempenho está diretamente relacionado a diversos fatores tais como: densidade de corrente elétrica, potencial de célula, o tipo, composição, e morfologia dos eletrodos, composição e velocidade de fluxo da espécie eletroquimicamente ativa, além da ocorrência de outros fenômenos na interface eletrodo- eletrólito (WALSH, 1993).

4.13.1 TRANSPORTE DE MASSA EM CÉLULAS ELETROQUÍMICAS

De maneira geral, os três processos típicos de transporte de massa normalmente são conduzidos da seguinte forma: difusão, migração e convecção. Considerando um modelo unidimensional, conforme Equação 17.

$$J_{i(x)} = - D_i \cdot \frac{\partial C}{\partial x} + C_i \cdot \vec{u} - \mu_i \cdot C_i \cdot \frac{\partial E}{\partial x} \quad (17)$$

Sendo:

$J_{i(x)}$ - Fluxo de massa da espécie i, mol/s;

D_i - Coeficiente de difusão da espécie, m²/s;

∂_x - Distância a ser percorrida pela concentração de i;

C_i - Concentração da espécie i; mol/m³;

\vec{u}_i - Velocidade de fluxo do eletrólito; m/s;

μ_i - Mobilidade da espécie A em solução; m²/v.s;

∂E – Potencial aplicado, V;

Considerando uma reação eletroquímica genérica do tipo:



O primeiro termo da Equação 17, corresponde ao processo de transferência de carga (elétrons), na superfície de um eletrodo, atinge-se uma camada limite, onde a concentração de A é baixa e a concentração de B é maior que no seio da solução. Nestas condições, pode-se utilizar a primeira lei de Fick que prevê, que o fluxo das espécies A através de um plano paralelo à superfície do eletrodo. O segundo termo representa a contribuição da convecção e o terceiro, a migração (DELANGHE *et al.*, 1990; SCHMAL *et al.*, 1996; VILAR, 1996).

A adição de um excesso de eletrólito suporte na solução eletrolítica, leva a Equação 17 a ser simplificada, considerando-se que a densidade de corrente transportada pelo eletrólito é dada pela soma dos fluxos de todas as espécies carregadas no eletrólito, desta forma, o fluxo por migração da espécie eletroativa (o terceiro termo da equação), torna-se desprezível e o fluxo total torna-se uma combinação dos fluxos por difusão e por convecção e a Equação 17 pode ser simplificada para unidimensional, conforme a Equação 19.

$$J_{i(x)} = -D_i \cdot \frac{\partial C_i}{\partial x} + C_i \cdot \mu_i \quad (19)$$

A Equação 19 pode ser ainda mais simplificada considerando-se que próximo à superfície do eletrodo ($x = 0$), existe uma camada totalmente estagnada, tal que a difusão é o único transporte de massa, logo, o fluxo devido à condição de não deslizamento é praticamente zero e o fluxo é dado pela primeira lei de Fick, conforme Equação 20.

$$J_i(x) = -D_A \cdot \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad (20)$$

A densidade de corrente no eletrólito é dada pela soma dos fluxos de todas as espécies carregadas no eletrólito, ou seja, a Equação 21 pode ser reescrita em termos da densidade de corrente para a reação de redução na superfície do eletrodo.

$$i = \sum_i n_i j_{i(x)} \quad (21)$$

Substituindo a Equação 21 na Equação 20 obtém-se:

$$j_{i(x)} = -n_i F D_i \left(\frac{\partial C_i}{\partial x} \right) \quad (22)$$

Aplicando a Integração na Equação 22 para valores pequenos de x , ou seja, em regiões muito próximas da superfície do eletrodo, onde a convecção e a migração não se façam presentes, ou seja, na região de camada limite, de espessura δ esta equação pode ser reorganizada, conforme Equação 23.

$$j_i(x) = \frac{n F D_i (C_i - C_{i,\infty})}{\delta} \quad (23)$$

Onde,

C_i – Concentração da espécie i , mol/m³;

$C_{i,\infty}$ - Concentração no seio da solução, mol/m³;

δ - Espessura da camada limite,

A corrente limite é dada pelo produto da densidade de corrente com a área do eletrodo de trabalho.

$$i_L = j_i(x) \cdot A \quad (24)$$

Substituindo a Equação (23) em (24) temos:

$$i_L = \frac{AnFD_i(C_i - C_{i,\infty})}{\delta} \quad (25)$$

O modelo de Nernst da camada difusional considera um decréscimo linear da concentração da espécie eletroativa próxima da superfície do eletrodo.

Esta camada de difusão oferece certa resistência à transferência de massa e por isso, possui uma espessura constante sobre a superfície do eletrodo. O conceito de uma camada de difusão é amplamente utilizado, mas geralmente não é possível medir diretamente a espessura (δ), logo utilizamos a Equação 26:

$$i_L = AnFD_i k_d (C_i - C_{i,\infty}) \quad (26)$$

O k_d é o coeficiente médio transferência de massa, que pode ser mensurado experimentalmente e obtido pela Equação 27 (WALSH, 1993).

$$k_d = \frac{i_L}{v_e FD (C_i - C_{i,\infty})} \quad (27)$$

Para um estudo específico como a modelagem de um reator eletroquímico, determina-se o coeficiente de transferência de massa combinado a partir de um sistema onde na eletrolise ocorre produção de gás, representado pela Equação 27 e Equação 28, em seguida são rearranjadas de acordo com a Equação 29:

$$I_d^g = \frac{n \cdot F \cdot \Delta C \cdot V_c}{t} \quad (28)$$

Onde:

I_d^g = Intensidade de corrente limite difusional na presença de bolhas de gás (A);

n - Número de elétrons envolvidos na reação;

F - Constante de Faraday (C/mol^{-1});

ΔC - Variação de concentração do íon ferricianeto (mol/m^3);

V_c - Volume do compartimento Anódico (m^3);

t - Tempo de eletrólise (s).

$$\overline{K_d^g} = \frac{I_d^g}{n \cdot F \cdot A \cdot \bar{C}} \quad (29)$$

$\overline{K_d^g}$ - Coeficiente médio de transferência de massa combinado com a influência fluidodinâmica em presença de gás (m/min);

\bar{C} = concentração média do ferricianeto entre o início e o final da eletrólise ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$).

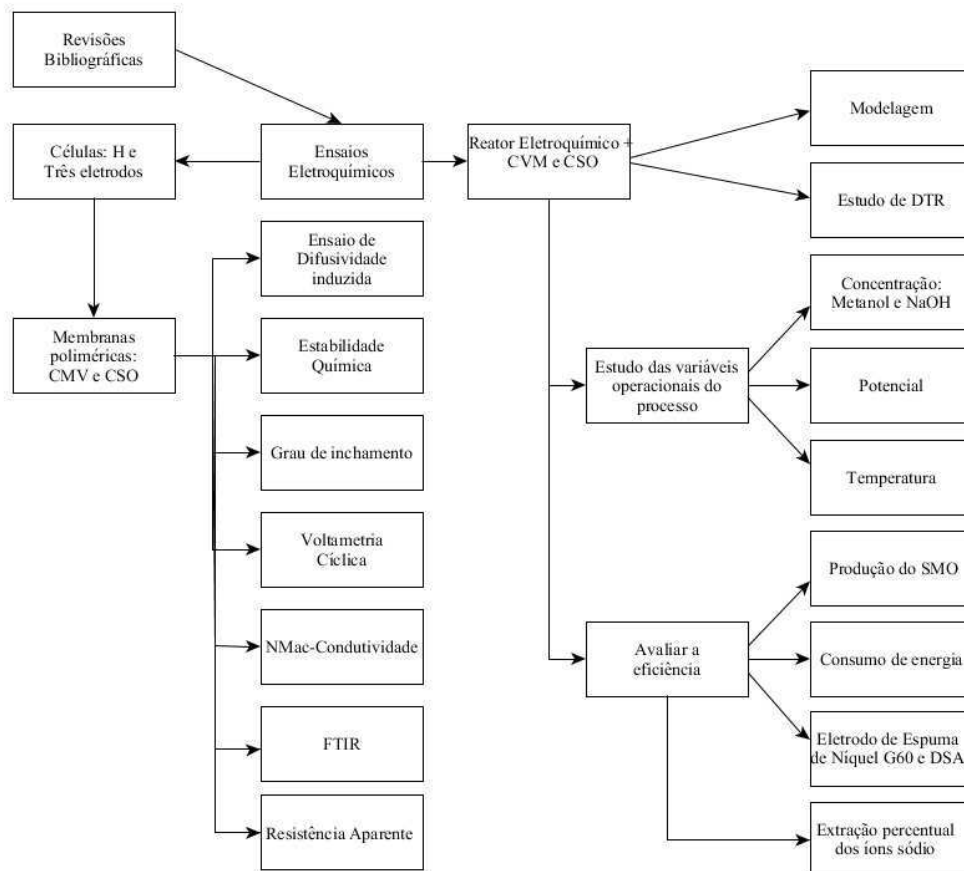
5 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente Capítulo apresenta os materiais empregados, equipamentos e sistemas experimentais utilizados, bem como as metodologias aplicadas para a coleta dos dados.

O estudo visando a produção do metilato de sódio em metanol (CH_3ONa), inicialmente realizou-se um estudo visando analisar as características das membranas poliméricas CMV e CSO, posteriormente, foram realizadas as análises da produção do catalisador com aplicação destas membranas, conforme representado na Figura 11.

De acordo com a Figura 11, podem-se verificar os procedimentos que foram utilizados nos ensaios das membranas poliméricas e em seguida os ensaios com a aplicação das mesmas no reator eletroquímico.

Figura 11: Fluxograma da metodologia



Fonte: Autor (2018)

5.1 REAGENTES

Para caracterizar as membranas foram utilizadas soluções: (1) Solução de 0,2 mol/L de NaOH para de hidróxido de sódio para os ensaios de difusividade induzida de íons sódio. Essa concentração da solução de NaOH foi utilizada levando em consideração o tempo de ensaio de 12h.

Foram utilizadas soluções de concentração de 0,9 M de NaOH nos seguintes ensaios: (1) voltametria cíclica, (2) resistência elétrica das membranas, (3) grau de inchamento. Cabe ressaltar que essa concentração foi utilizada no compartimento anódico para operar o reator de configuração transversal durante 12h de eletrólise com uma corrente de 2,5 A; sem interferir na reação por falta de reagente. Foram utilizadas no compartimento catódico com soluções de 5% de metóxido de sódio em metanol de acordo com BALAGOPAL (2011) essa seria a quantidade mínima utilizada pelo autor para promover a condutividade do meio.

Para o estudo da determinação do tempo de residência DTR foram preparadas soluções de 0,1 mol/L de cloreto de potássio (KCl). A condutividade de uma solução varia linearmente com a concentração, para gamas relativamente estreitas de concentração ou para soluções diluídas (MENDES, 2002). A condutividade molar desvia-se significativamente da linearidade para concentrações elevadas $< 0,1$ M (MENDES, 2002).

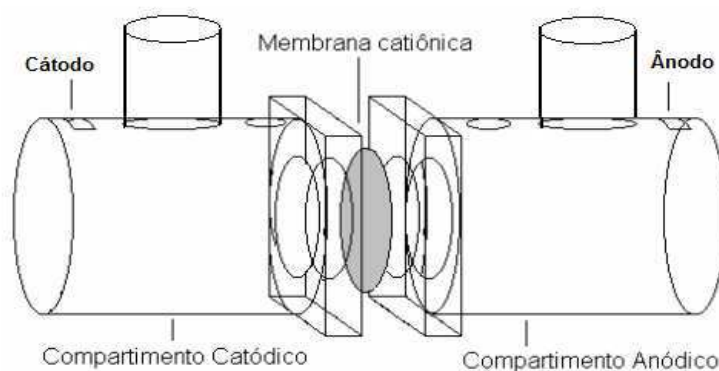
Para a modelagem do reator de configuração transversal foi possível avaliar através de uma correlação adimensional do número de Sherwood, a eficiência do transporte de massa de uma determinada espécie iônica desde o seio da solução até a superfície eletroquimicamente ativa do eletrodo onde ocorrerá a reação de redução. Para a modelagem na realização da eletrolise foram preparadas as soluções eletrolíticas constituídas de ferricianeto de potássio ($\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$, 0,005 mol/L), ferrocianeto de potássio ($\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$, 0,005 mol/L) e hidróxido de sódio (NaOH; 0,5 mol/L) como eletrólito suporte. No método de titulação amperométrica preparou-se uma solução tampão constituída de hidróxido de amônio (NH_4OH , 3mol/L) e cloreto de amônio (NH_4Cl , 1 mol/L), também foi preparada uma solução de cloreto de cobalto (CoCl_2 , 0,0339 mol/L) usada como reativo para a redução do íon ferricianeto na solução (LIMA, 2013).

5.2 EQUIPAMENTOS

Três tipos de células eletroquímicas foram utilizadas. As duas primeiras foram utilizadas nos ensaios de condutividade iônica e voltametria cíclica, enquanto a última, foi confeccionada em acrílico transparente que é o reator eletroquímico de configuração transversal utilizado na produção do metilato de sódio em metanol.

A Célula “H” apresenta dois compartimentos dispostos simetricamente (confeccionada em vidro) cada um com capacidade de 100 mL, separados por uma membrana catiônica com área ativa de 21 cm². Neste tipo de célula foram empregados eletrodos de DSA[®] (DeNora) (Anodo dimensionalmente estável) para realização dos ensaios de difusividade do íon sódio e voltametria cíclica.

Figura 12: célula “H” de dois compartimentos confeccionada em vidro.



Fonte: Autor (2018)

A célula de três eletrodos constituída por dois eletrodos de Ag/AgCl e um eletrodo de referência de calomelano utilizada na realização dos ensaios da voltametria cíclica, como representada na Figura 13.

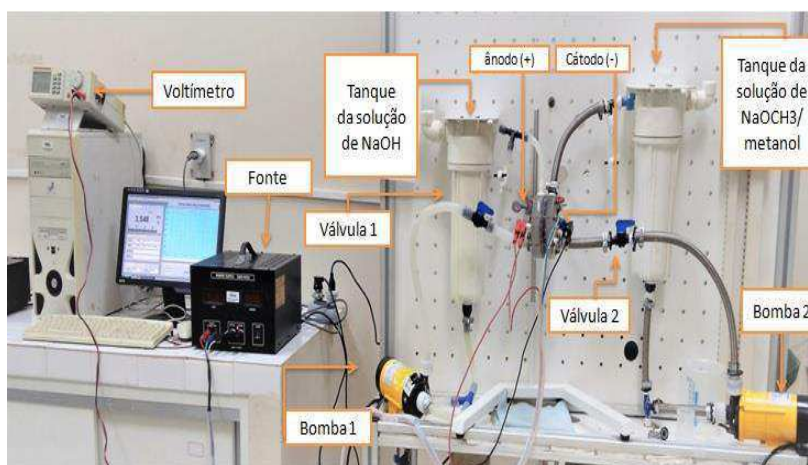
Figura 13– Célula eletroquímica de três eletrodos.



Fonte: Autor (2018)

O reator eletroquímico foi construído a partir de dois compartimentos em acrílico, onde foram dispostos os eletrodos, separados por uma membrana catiônica. Os dispositivos e equipamentos externos são constituídos por duas bombas magnéticas para recirculação da solução eletroquímica, dois tanques de alimentação, válvulas e conexões, fonte de alimentação POWER SUPPLY EMG 18134, 30 V-10A, e dois aquecedores como ilustrado na Figura 14 e 15.

Figura 14 – Sistema experimental do reator constituído dos seguintes acessórios: (1) Tanque de alimentação de 10L (2) Célula eletroquímica; (3) rotâmetro Conalt Mod 440 (vazão máxima de 1200L/h); (4) Fonte Power supply EMG 181de 30V e 10A; (5) Inversor de frequência que controla a rotação da bomba; (6) Bomba centrífuga SCHNEIDER Mod. MCI-EF ½ CV para recirculação da solução.



Fonte: Autor (2018)

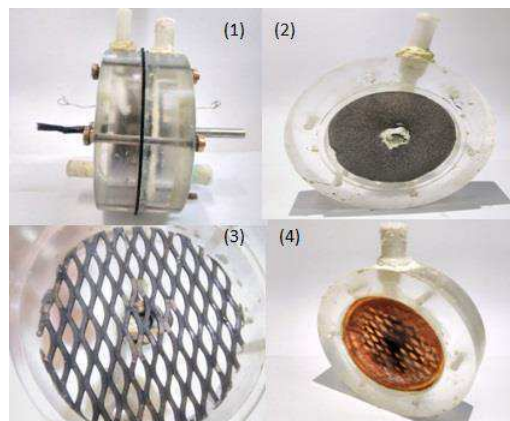
Figura 15: Reator eletroquímico com controlador de temperatura.



Fonte: Autor (2018)

Como está representada na Figura 16, a direção da alimentação no reator eletroquímico flui perpendicularmente ao campo elétrico estabelecido por um par de eletrodos placas.

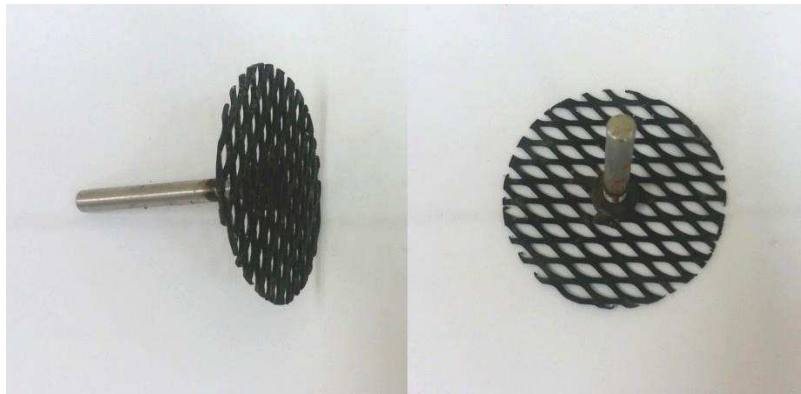
Figura 16: Reator Eletroquímico de configuração transversal e eletrodos.



LEGENDA: (1) Reator Eletroquímico de configuração transversal, (2) Placa de acrílico com eletrodo de Níquel G60, (3) Placa de acrílico com eletrodo de DSA® (De Nora) (4) Placa de acrílico.

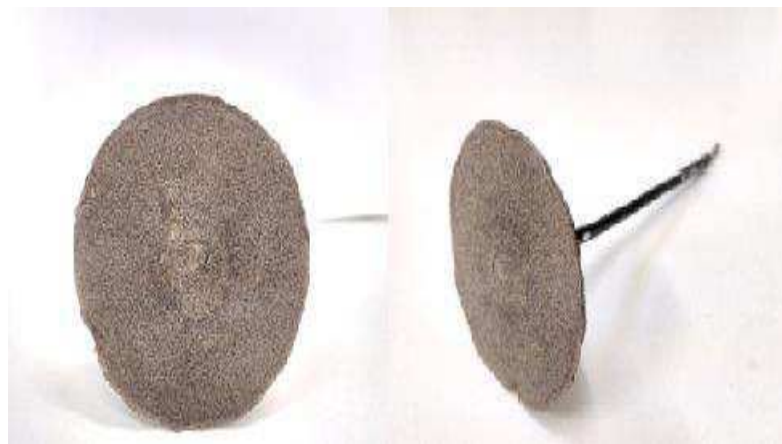
O cátodo considerado no presente estudo como o eletrodo de trabalho é mostrado na Figura 17 e Figura 18, respectivamente por um eletrodo de placa expandida de DSA[®] (De Nora), com composição de $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$ e tendo como dimensão 29cm². A Figura 18 representa uma espuma de níquel grade 60 (60 poros por polegada linear).

Figura 17: Superfície do ânodo placa expandida de DSA[®] (De Nora).



Fonte: Autor (2018)

Figura 18- Cátodo de Espuma Níquel G60.



Fonte: Autor (2018)

Para a realização da modelagem, é fundamental o conhecimento do coeficiente médio de transferência de massa, e para isso, faz-se necessário o cálculo da área geométrica eletroquimicamente ativa (A_g) do eletrodo de trabalho (elemento catódico).

A área específica ($a_e = 6000\text{m}^{-1}$) da espuma de níquel G60 foi determinada pelo método BET (LANGLOIS, 1988). Sabe-se que a área específica de um eletrodo poroso percolado, é por definição dada pela Equação 30.

$$a_e = \frac{A}{V_s + V_v} \quad (30)$$

Onde : A_g corresponde a área geométrica eletroquimicamente ativa, (V_s) volume de sólidos, (V_p) volume de poros e $V_T (V_s + V_p)$ volume total que pode ser determinado por simples cálculo geométrico. A partir do valor da área específica foi possível estimar sua área geométrica eletroquimicamente ativa de acordo com a Equação 31.

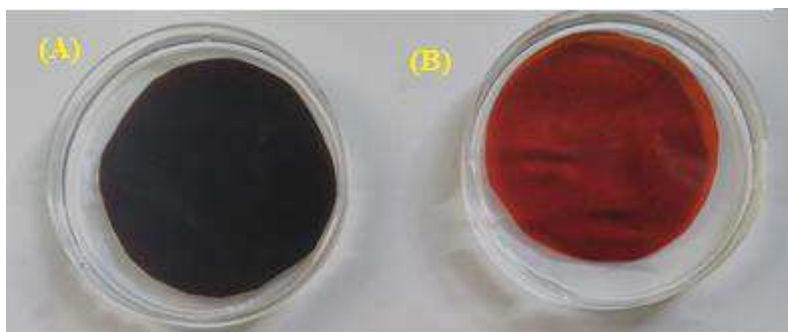
$$A_g = a_e \cdot V_T \quad (31)$$

Onde: A_g corresponde a área geométrica eletroquimicamente ativa e $V_T (V_s + V_p)$ volume total que pode ser determinado por simples cálculo geométrico. Sendo assim, a área geométrica calculada foi de $0,78 \text{ m}^2$.

5.3 MEMBRANAS ÍON SELETIVAS

Foram realizadas análises das membranas comerciais catiônicas as quais são utilizadas em eletrodialise (ED) Selemion CMV e CSO representadas na Figura 19 e foram produzidas pela Asahi Glass Company-Japão, e foram doadas por Mr Hiroshi Toda (Gerente Geral da AGC Engineering Co.LTD). Essas membranas são produzidas a partir de um copolímero poli[(estireno)-co-divinilbenzeno)], com resina de troca iônica imobilizada na matriz polimérica. Algumas características fornecidas pelo fabricante são apresentadas na Tabela 4.

Figura 19: Membranas CSO (A) e CMV (B).



Fonte: Autor (2017)

Tabela 4: Características comerciais das membranas catiônicas.

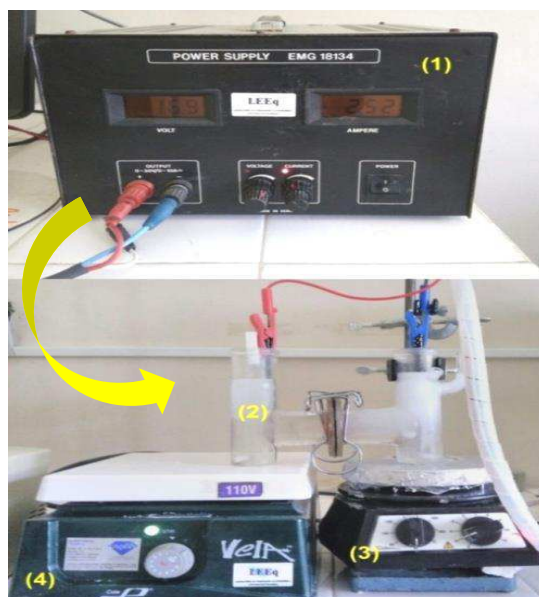
Membranas	Espessura (μm)	Contra Íon	Resistência NaCl $0,5\text{mol.L}^{-1}$ (cm^2)	Número de Transporte Na^+
CMV	110	Na^+	3	>0,96
CSO	100	Na^+	2,3	>0,97

Fonte: SELEMION (2015)

5.4 DIFUSIVIDADE INDUZIDA DO SÓDIO

O ensaio foi realizado da seguinte forma: Adicionou-se na semi-célula anódica uma solução de hidróxido de sódio ($0,2 \text{ mol/L}$) e na outra, ou seja, na semi-célula catódica água destilada. Através de uma eletrolise de 2h a partir de um potencial variando de 1,4 a 2,0V, foi coletado amostras na semi-célula catódica, como ilustrado na Figura 20 e a concentração de sódio foi analisada por espectrofotometria a partir de um Fotômetro de chama (Digimed-DM 42).

Figura 20 – (1) Fonte Aglient Mod. E3633A 8V, 20A / 20V, 10A; (2) Célula H; (3) Agitador Fisatom Mod. 752A; (4) Agitador Coler-Parmer Mod. 03402-10.



Fonte: Autor (2018)

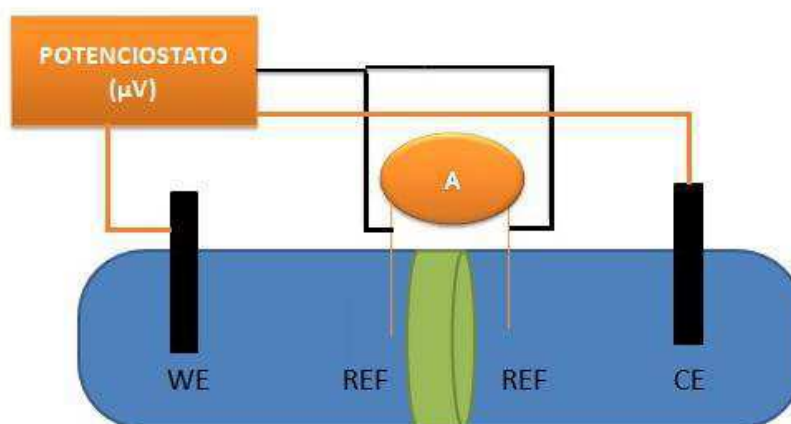
Foram aplicados potenciais (1,4, 1,8 e 2,0V) durante 2h de eletrólise para cada ensaio, os experimentos foram realizados em triplicata para cada potencial. A cada 20 minutos foram coletadas amostras do compartimento catódico, onde foi analisada a concentração de íons sódio no equipamento fotômetro de chama. Com os valores da concentração de íons sódio, foi calculado o coeficiente de difusão por meio da Equação 6.

5.5 RESISTÊNCIA ELÉTRICA

As obtenções da resistência elétrica aparente de uma membrana trocadora de íons provêm de técnicas eletroquímicas como a cronopotenciometria, que permite avaliar as curvas de corrente versus potencial. Os ensaios cronopotenciométricos foram realizados em uma célula de dois compartimentos como ilustrado na Figura 21, para um estado estacionário e no reator eletroquímico Figura 22, para um sistema convectivo.

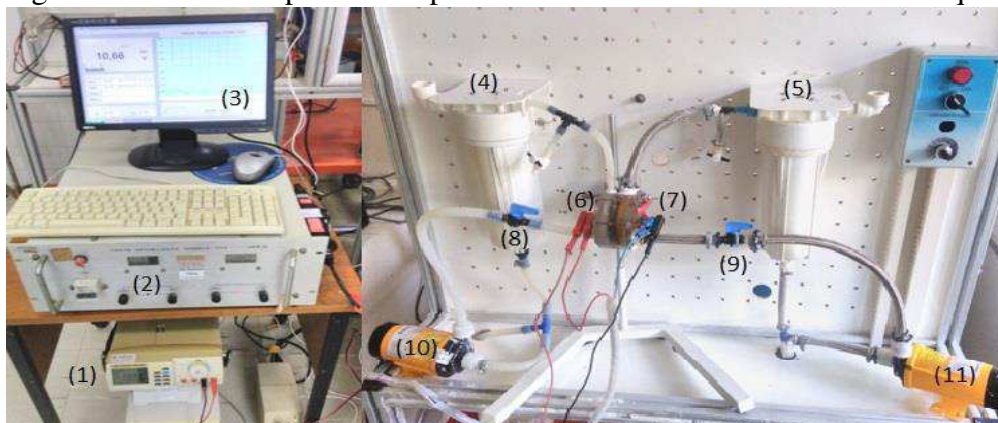
Os ensaios foram realizados para as membranas CMV e CSO. No reator eletroquímico, no compartimento anódico foi inserida uma solução de 0,9 mol/L de NaOH e uma solução 5% de NaOCH₃ no compartimento catódico, próximo às superfícies da membrana catiônica foram aplicados dois eletrodos de níquel (eletrodo de referência). Esses eletrodos foram responsáveis por medir a variação de potencial existente na camada próxima a membrana estudada, a partir dos eletrodos que os compõem.

Figura 21: Esquema da cronopotenciometria no estado estacionário.



Fonte: Autor (2018)

Figura 22: Sistema experimental para obter a resistência do sistema eletroquímico.



Fonte: (1) Voltímetro, (2) Fonte Power supply 30V e 10 (modelo TCA OBR1A, (3) Computador voltímetro, (4) e (5) Tanque de alimentação, (6) e (7) Eléctrodo de referência Níquel, (8) e (9) Válvulas manuais, (10) e (11) bombas magnéticas.

Com os dados obtidos de corrente elétrica e potencial, foi possível obter as curvas CVC e o valor referente à resistência do sistema (r_{m+s}) verificada diretamente no voltímetro com a mudança de pequenos intervalos de corrente de 0,5A. A resistência da solução (r_s) foi obtida pela diferença entre a resistência do sistema e a resistência da membrana. A partir da Equação 8, apresentada no item 4.8, obteve-se a resistência aparente das membranas:

5.6 DETERMINAÇÃO DO GRAU DE INCHAMENTO DAS MEMBRANAS

A fim de avaliar absorção de água (Swelling), as membranas foram imersas em água deionizada a temperatura ambiente, por um período de 24 horas. Foi retirado o excesso de água com papel absorvente, as membranas foram pesadas e em seguida mantidas na estufa a 80°C por um período de 12h, e então pesadas novamente. A quantidade de água absorvida pela membrana foi determinada pela diferença de massa entre a membrana úmida e a membrana seca. O mesmo procedimento foi repetido utilizando metanol e uma solução de 0,9M de NaOH. A média de absorção de água, metanol e a solução de 0,9M de NaOH é expressa em porcentagem, como mostrado no item 4.5 da fundamentação teórica do grau de inchamento.

5.7 RESISTÊNCIA QUÍMICA

As membranas foram avaliadas com base na Norma ASTM D 543-95, onde amostras de 2,5 cm de diâmetro foram imersos aos meios utilizados no processo de produção do metilato de sódio. As membranas foram colocadas na célula H, foram adicionadas as soluções de 0,9 mol/L de NaOH no lado anódico e solução de solução de 5% de metilato de sódio em metanol P.A. Aos meios utilizados no processo eletrolítico as membranas foram avaliadas após 24h, 48h 168h. As membranas foram colocadas na célula H, foram adicionadas as soluções analisando-se mudanças de cor, brilho, rachaduras, decomposição, furos, bolhas, encurvamento.

5.8 RESISTIVIDADE - NÚMERO DE MACMULLIN (NMAC)

Para caracterizar a resistividade das membranas foram realizados ensaios para determinação do Número de MacMullin (NMac) que é uma medida adimensional dada pela relação entre a resistividade de um meio eletrólito com a membrana (ρ) e sua resistividade sem a membrana (ρ_0), como representado na Equação 32,

$$N_{mac} = \frac{\rho}{\rho_0} \quad (32)$$

Onde: $\frac{\rho}{\rho_0}$ é a razão entre a resistividade elétrica num eletrólito saturado num meio poroso e a resistividade equivalente ao volume de eletrólito.

A resistividade, expressa através do Número de Macmullin, compreendeu a utilização de uma célula de condutividade e todo um sistema de aferição (Figuras 23 e 24). Tanto as células como os sistemas surgiram de um aperfeiçoamento das metodologias empregadas por (ALMEIDA, 2011).

Figura 23: Célula experimental para medição do Número de MacMullin (NMac).



Fonte: Cunha (2015)

Figura 24: Sistema experimental para medição do Número de MacMullin (NMac)



Fonte: Cunha (2015)

O sistema utilizou uma frequência de 1,4 MHz, uma tensão de pico a pico de 5V e na disposição adequada pôde-se obter os valores de voltagem (V) e intensidade de corrente (i), com os quais se extraiu o valor da resistência do meio (R), mediante a primeira Lei de Ohm representada na Equação 33.

$$R = \frac{V}{I} \quad (33)$$

Ainda foi empregado um resistor shunt de 98,1Ω em paralelo aos eletrodos para facilitar a aquisição dos dados pelo sistema. Assim o cálculo da resistência foi extraído de uma equação de equivalência de resistores em paralelo, conforme a Equação 34.

$$R_m = \frac{R_M \cdot R_S}{R_M + R_S} = R_M = \frac{R_S \cdot R_M}{R_S - R_M} = \frac{98,1R_m}{98,1 - R_M} \quad (34)$$

Onde R_m é a resistência medida, R_s é a resistência do shunt e R_M é a resistência da membrana. Após a determinação da resistência do meio apenas com o eletrólito (R_0) e a resistência do meio com eletrólito/membrana (R), é determinada a resistividade do eletrólito (R_0) e a resistividade do eletrólito/membrana (R), pela segunda lei de Ohm representada na Equação 35 e, portanto, se utiliza a Equação 32 para determinar o Número de MacMullin (NMac).

$$R = \rho \frac{L}{A} \quad (35)$$

Sabendo-se que o NMac é uma medida direta da resistência adicionada ao meio, resistência esta provocada pela inserção de uma membrana. Quanto mais próximo for o NMac de 1, menor resistência a membrana oferecera.

5.9 VOLTAMETRIA CÍCLICA

Através de ensaios voltamétricos foi determinado se ocorreu passagem do metanol através da membrana CMV e CSO para o lado catódico. A montagem experimental para os ensaios de voltametria cíclica como representada na Figura 25, composta de um Potenciostato modelo (SP 150 Biologic) e uma célula três eletrodos (dois eletrodos de Ag/AgCl e um eletrodo de referência de calomelano).

O estudo foi realizado num Potenciostato SP 150 Biologic com uma célula eletroquímica de três eletrodos, na qual foram usados eletrodos de trabalho de Platina (Pt) e como eletrodo de referência de Ag/AgCl e outro eletrodo de Platina(Pt) como eletrodo auxiliar. Para obter os dados de oxidação do metanol, utilizou-se 10mL de uma solução de ácido perclórico 0,1 mol/L. Em seguida foi realizada adições sucessivas de alíquotas da solução estoque de metanol 0,1mol/L. Posteriormente, realizou-se a etapa de varredura sob as seguintes condições voltamétricas: $E_{inicial} = -0,1V$, $E_{final} = +1,3V$ e $v = 0,3Vs^{-1}$ em solução de ácido perclórico a 0,1 mol/L.

Figura 25: Montagem experimental (ensaios de voltametria cíclica).



LEGENDA: (1) Potenciostato Biologic VMP3; (2) Célula de três eletrodos;

Fonte: Autor (2018).

Inicialmente foi utilizada a célula H; adicionou-se uma solução de 0,9 M de hidróxido de sódio no compartimento anódico e metanol no compartimento catódico, foram aplicadas correntes de 2,5 A por 12 h. Transcorrido este tempo, eram retiradas alíquotas de 1mL no compartimento anódico. Para obter os dados de oxidação do metanol, utilizou-se 10mL de uma solução de ácido perclórico 0,1 mol/L. Em seguida foi realizada adições sucessivas das alíquotas retiradas do compartimento anódico da célula H. Posteriormente, realizou-se a etapa de varredura sob as condições mencionadas.

5.10 CRONOPOTENCIOMETRIA

5.10.1 PREPARAÇÃO DOS ELETRODOS DE REFERÊNCIA

Os eletrodos utilizados na técnica da cronopotenciometria (sistema estacionário) para medição do potencial da membrana foram de Ag/AgCl e foram preparados a partir de um fio de prata com pureza 99% anodizado com uma camada de cloreto de prata.

Figura 26: Montagem experimental para a preparação dos eletrodos de Ag/AgCl.



LEGENDA: (1) Eletrodo de referência de mercúrio/sulfato mercurioso;
(2) Eletrodo de DSA® (De Nora(Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂)); (3) Becker com eletrólito e fio de prata imerso; (4) Potenciostato Biologic.VMP3.

Fonte: Autor (2018).

Nos ensaios de anodização dos fios de prata foram utilizados fios com diâmetros de 0,53 mm; estes foram submetidos aos seguintes procedimentos: Lixados (lixa 600) em seguida, foi realizado uma limpeza, os mesmos foram imersos por 6 horas em hidróxido de amônio $\text{NH}_4\text{OH}(\text{PA})$ e posteriormente imersas em água destilada durante 12 horas. De acordo com a montagem experimental representada na Figura 30, os eletrodos de Ag/AgCl com comprimento de 4 mm foram anodizados durante 20 minutos a uma densidade de corrente de $0.4 \text{ mA}/\text{cm}^2$, numa célula contendo solução eletrolítica de HCl (0,1M). Após o fim do ensaio eles foram imersos em água destilada por 24 horas, as zonas não anodizadas foram protegidas com o isolante elétrico M-coat (LLORCA, 1996).

5.10.2 CRONOPONTECIOMETRIA (CÉLULA H)

A Cronopotenciometria é um método de caracterização eletroquímico que permite monitorar a variação do potencial da membrana em função do tempo para uma determinada densidade de corrente aplicada. Os dados de potencial-tempo obtidos podem ser empregados para obter os valores de corrente limite de membranas íon-seletivas, resistência da interface membrana/solução e resistência da membrana (MARDER, 2007).

Figura 27: Montagem experimental para os ensaios de cronopotenciometria: (1) Célula H; (2) Membrana íon-seletiva CMV ou CSO; (3) Fonte Aglient Mod.E3633A 8V, 20A / 20V, (4) Potenciostato Biologic VMP3.



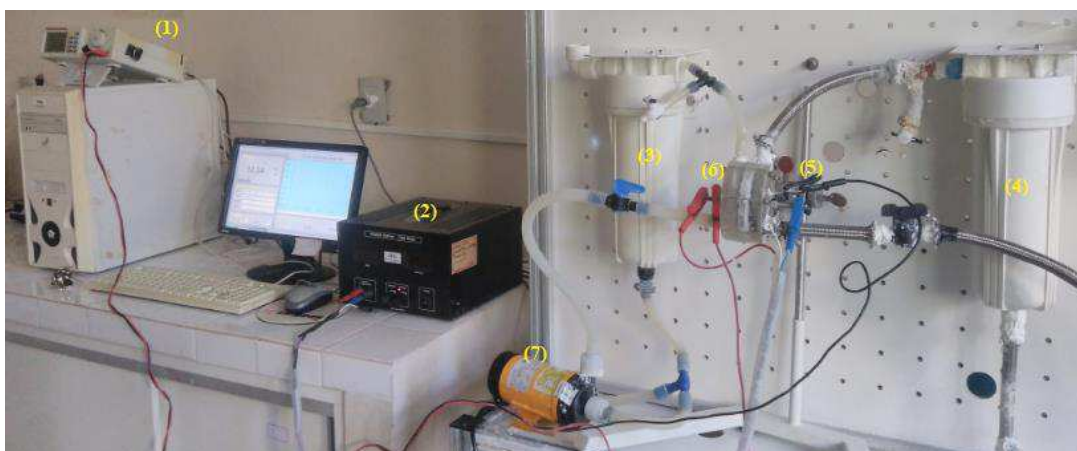
Fonte: Autor (2018).

A montagem experimental que se utilizou para a obtenção dos dados da cronopotenciometria para o estado estacionário está exposta na Figura 27. É composto por uma célula H, com uma membrana íon-seletiva separando os dois compartimentos. No lado anódico foi adicionada solução de NaOH 0,9M e no lado catódico foi adicionado solução de 5% metóxido de sódio em metanol, dois eletrodos de DSA[®] (Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂) são dispostos em cada compartimento onde aplicou-se densidades de corrente de 0,030 A até um máximo de 2,2A. Com o auxílio de uma fonte, num período de 2 minutos cada, para registrar o potencial da membrana; utilizou-se dois eletrodos de Ag/AgCl conectados ao potenciostato no qual obteve-se a queda de potencial através da membrana pelo software Ec-Lab.

5.10.3 CRONOPONTECIOMETRIA (REATOR ELETROQUÍMICO)

O Sistema experimental utilizado para a obtenção dos dados da cronopotenciometria (estado convectivo) está representado na Figura 28. Esta montagem era composta de uma célula eletroquímica de dois compartimentos simétricos (confeccionada em acrílico), separados pela membrana catiônica com área efetiva de 29 cm². No lado anódico, solução de NaOH 0,9M foram adicionadas e no lado catódico foi adicionado soluções de 5% metóxido de sódio em metanol.

Figura 28: Montagem experimental para os ensaios de cronopotenciometria : (1) Voltímetro, (2) fonte; (3) Tanque da solução de 0,9 mol/L de NaOH, (4) Tanque da solução de 5% de metilato de sódio em metanol, (5) e (6) Eletrodos de níquel, (7) bomba magnética.



Fonte: Autor (2018).

A montagem experimental utilizada para obtenção dos dados cronopotenciométricos está representada na Figura 28. Esse sistema possui dois eletrodos utilizados como eletrodos de referência Ni, que permitem medir a queda de potencial próximo as membranas. O sistema de obtenção dos dados utilizou o voltímetro através do programa EC-LAB.

Antes da realização de cada experimento, as soluções de trabalho foram adicionadas nos compartimentos do reator eletroquímico, por 24h para manter as membranas em equilíbrio com as soluções de trabalho. Em seguida, as soluções de ambos os compartimentos foram renovadas com novas soluções de mesma composição e concentração. Para estes experimentos foram aplicadas correntes a partir de 0,55 a 8A com intervalos de 2 minutos.

5.11 DETERMINAÇÃO DO METILATO DE SÓDIO

Existem vários métodos de determinação do metilato de sódio, como por exemplo, titulação termométrica (TEIXEIRA, 2011) e espectrofotometria (KHAN, 2013), no entanto, foi proposto um método na determinação do metilato de sodio no Laboratório de Engenharia Eletroquímica (LEEq / UFCG) utilizou-se o viscosímetro de Cannon-Fenske (Schott AVS 350) conforme Figura 29 para determinar a viscosidade cinemática e relacionarmos está com a concentração, obtendo uma curva de calibração, resultando na Equação 37.

O equipamento mede o tempo (s) de escoamento do líquido pelo capilar, onde cada capilar escolhido possui uma constante K (mm²/s²) fornecida pelo fabricante, que através desta é possível a determinação da viscosidade cinemática, como mostra a Equação 36.

$$v = K \cdot t \quad (36)$$

Para a determinação da curva de calibração foram utilizadas soluções com diferentes concentrações de metilato de sódio em metanol, de 4% até um máximo de 30%, o experimento foi realizado em triplicata. O ajuste utilizado foi o de funções não lineares, decadência exponencial 2, com coeficiente de correlação acima de 0,99.

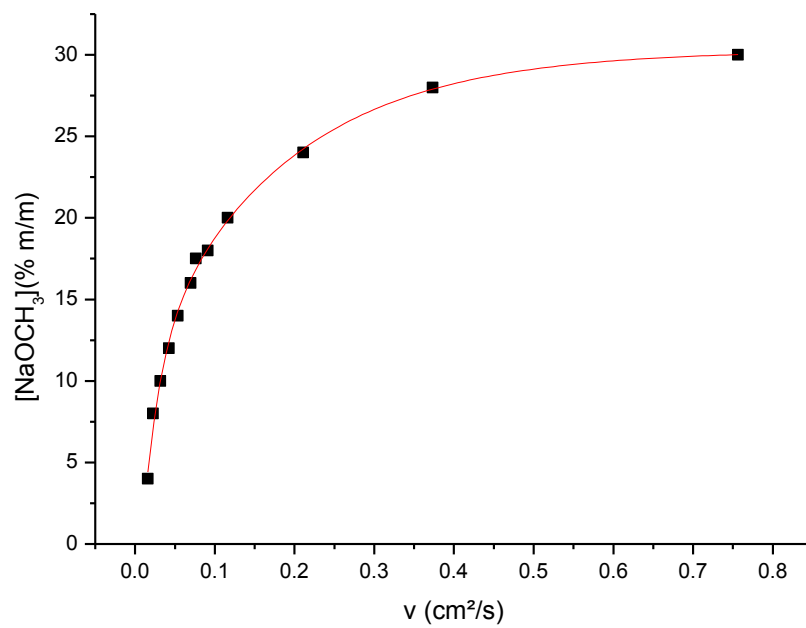
$$C(\%) = -16,50122e^{(-v/0,02002)} - 20,23072e^{(-v/0,1747)} + 30,2824 \quad (37)$$

Figura 29: Viscosímetro de Cannon Fenske AVS 380.



Fonte: Autor (2018)

Figura 30: Curva de calibração do metilato de sódio em metanol utilizando o capilar 52013.



Fonte: Autor (2018)

5.12 MODELAGEM DO REATOR ELETROQUÍMICO

Foi realizada uma modelagem, utilizando como eletrodo de trabalho (ânodo) no reator. Neste estudo procurou-se avaliar através de uma correlação adimensional do número de Sherwood, a eficiência do transporte de massa de uma determinada espécie iônica desde o seio da solução até a superfície eletroquimicamente ativa do eletrodo onde ocorrerá a reação de eletrooxidação. Para reações de cinéticas extremamente rápidas (como é o caso da maioria das reações eletroquímicas, e dentro dessas reações, as de eletrooxidação), o processo de eletrooxidação. Portanto, deve-se avaliar a eficiência de transferência de massa (iônica), utilizando-se uma reação de redução que não modifique tais características superficiais do eletrodo e não altere as propriedades físico-químicas do eletrólito, como por exemplo, a viscosidade.

Desta maneira é possível modelar matematicamente esta eficiência em função apenas das características convectivas ou fluidodinâmicas da célula e do material eletródico estudado. Desta forma são empregadas reações de redução de cinética igualmente rápida e que não altere as características do eletrodo e eletrólito.

A reação frequentemente utilizada é a redução do íon ferrocianeto em meio alcalino para o qual, desde o seu transporte por convecção até a camada limite de Nernst seguida pela sua difusão (primeira Lei de Fick) e reação eletroquímica na camada interna de Helmholtz, fica limitado apenas pelos dois primeiros. Portanto, para o estudo de modelagem foi calculado o coeficiente médio de transferência de massa combinado (\bar{k}_d^g), para diferentes vazões (L/h) de uma solução eletrolítica constituída de ferricianeto de potássio ($\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$, 0,005mol/L), ferrocianeto de potássio ($\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$, 0,005mol/L) e hidróxido de sódio (NaOH; 0,5 mol/L) como eletrólito suporte. (LIMA, 2013).

5.12.1 DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE MÉDIO DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA COMBINADO (K_d^g)

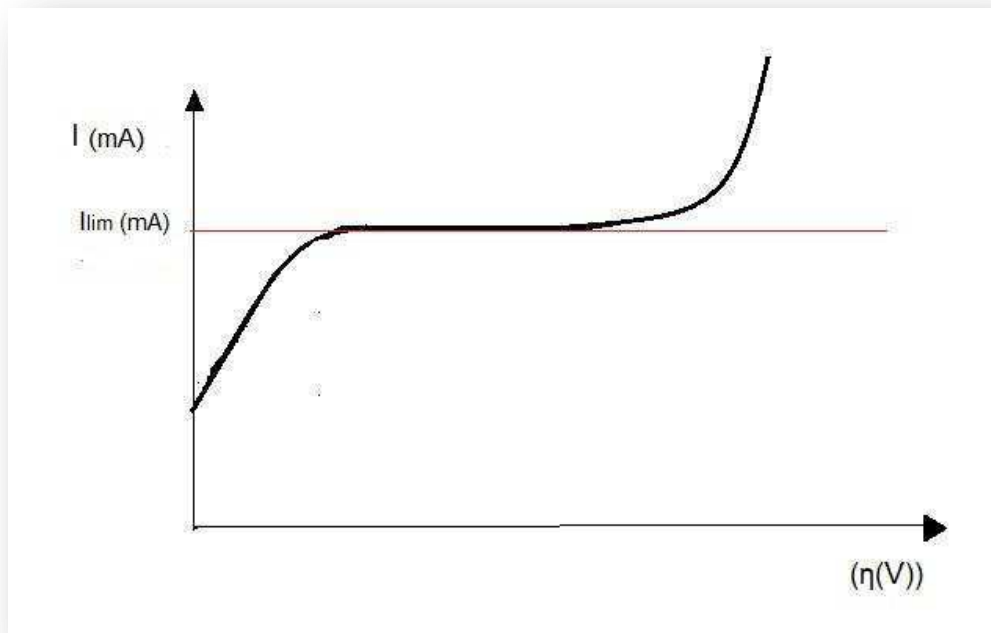
Para cada modelagem foi determinado seu coeficiente médio de transferência de massa combinado (k_d^g) com geração de gás hidrogênio. Para determinação do coeficiente médio de transferência de massa foi utilizado o método voltamétrico (Polarização linear). Este método é constituído de uma célula de três eletrodos (eletrodo de trabalho, eletrodo auxiliar e um eletrodo de referência). As particularidades do método e suas condições de uso estão descritas a seguir (COEURET, 1992):

- Em geral escolhe-se uma reação onde não haja depósito sobre a superfície do eletrodo de trabalho, apenas transferência de elétrons;
- O material do eletrodo de trabalho deve ser compatível com a solução eletrolítica e com a reação escolhida, em outras palavras ele não deve ser modificado pelo meio ou reações envolvidas;
- A densidade de corrente no contra eletrodo deve ser muito menor que a do eletrodo de trabalho, para assegurar que a limitação por difusão tenha lugar apenas sobre o eletrodo de trabalho;
- A concentração dos íons ferricianeto presentes no seio da solução (C_A^∞) que é a espécie mais eletroativa presente no eletrólito é determinada por titulação amperométrica. Esta utiliza o eletrodo de disco giratório de platina, e como reativo uma solução de sal de cobalto em meio amoniacal, ajustada no pH igual a 10 com cloreto de amônia (NH_4Cl) e amônia (NH_3).

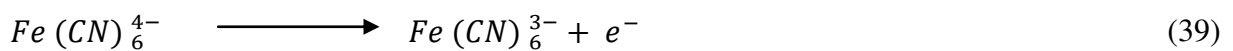
Para um sistema onde existe somente a reação controlada pela transferência de massa, seu coeficiente médio é obtido a partir da Equação 27 (WALSH, 1993). Este é proporcional à intensidade de corrente limite medida no platô polarográfico Figura 31. Utilizando a solução de ferricianeto de potássio, as Equações 38 e 39 ocorrem simultaneamente na superfície do eletrodo de trabalho e eletrodo auxiliar, respectivamente.

Apresenta o perfil da curva quando o controle é regido por difusão de acordo com a Figura 31. Tem-se o aparecimento de uma densidade de corrente limite (I_L), formando assim um patamar (platô), onde o aumento da sobrepotencial não interfere no valor da densidade de corrente reacional, enquanto no regime cinético ocorre o aumento da densidade de corrente reacional em relação ao aumento do valor da sobrepotencial (η).

Figura 31: Variação da corrente em função do sobrepotencial.



Fonte: Coueret (1992).



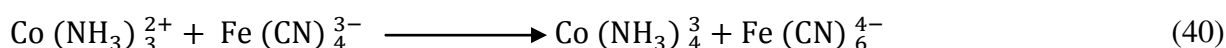
Antes de cada eletrólise foram retiradas alíquotas da solução eletrolítica apenas para determinação da concentração real de ferricianeto de potássio pelo método da “Titulação amperométrica” descrita posteriormente no item 5.12.2

Para determinação do coeficiente médio de transferência de massa, foram realizadas eletrólises em triplicata, variando-se o potencial do eletrodo de trabalho medido em relação a um eletrodo de referência de calomelano saturado (SCE) a partir do potencial inicial de equilíbrio. O volume de solução eletrolítica utilizada foi de 5 L com composição citada no item 5.14. Para cada eletrólise, variou-se a vazão de alimentação de 0,5 a 5,5 com incremento de 1 L/min, observando-se o valor da intensidade de corrente limite (I_{lim}). As intensidades de corrente registradas foram determinadas através de polarogramas e a intensidade de corrente limite determinada a partir do platô de cada curva, conforme o exemplo da Figura 33.

Com os valores das intensidades de corrente limite para cada vazão e o conhecimento da concentração real de ferricianeto de potássio e área geométrica do eletrodo de trabalho, determinou-se o coeficiente médio de transferência de massa combinado de acordo com a Equação 29.

5.12.2 MÉTODO DA TITULAÇÃO AMPERÔMETRICA

A técnica utilizada consiste em determinar a concentração real do íon ferricianeto de potássio, a partir de um potencial catódico aplicado, sob influência do fluxo de alimentação, utilizando como agente titulante alíquotas de 0,5 mL de Cloreto de Cobalto (CoCl_2) à solução amoniacal que contém os íons de ferricianeto até reduzi-los, de acordo com a seguinte reação:



Pelo princípio da equivalência, tem-se que:

$$C_{\text{amostra}} V_{\text{amostra}} = C_{\text{CoCl}_2} V_{\text{CoCl}_2} \quad (41)$$

Onde:

C_{amostra} – Concentração do íon ferricianeto presente na amostra (mol. L^{-1});

V_{amostra} – Volume total da amostra de trabalho (total = somando com o volume de cloreto de cobalto adicionado) (mL);

C_{CoCl_2} – Concentração conhecida de cloreto de Cobalto ($0,0339 \text{ mol. L}^{-1}$);

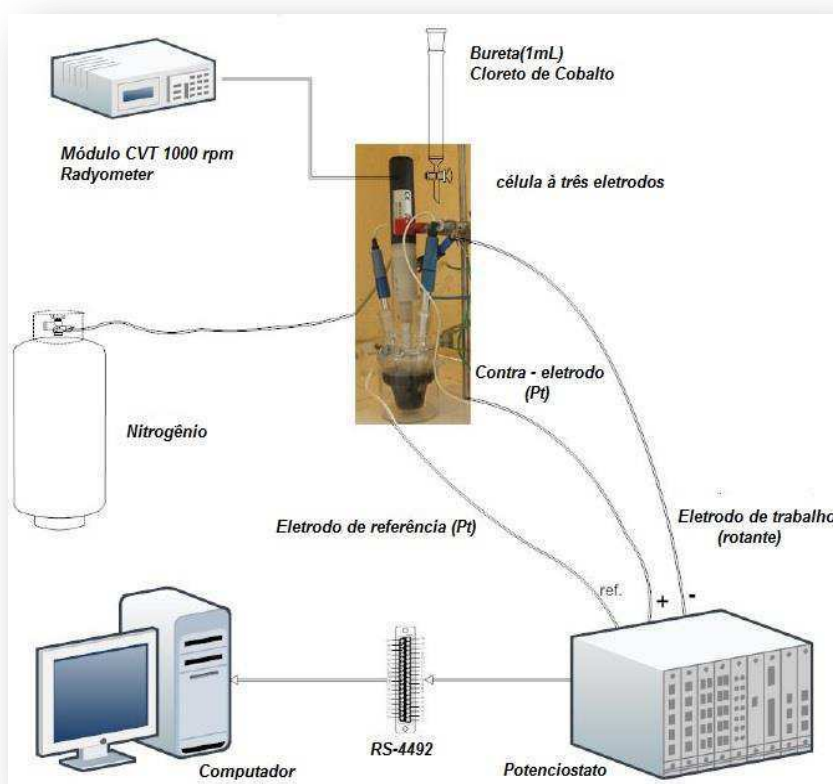
V_{CoCl_2} – Volume total do sal de cobalto adicionado - ponto de equivalência (mL);

Isolando o termo correspondente a concentração do íon ferricianeto da Equação 41, tem-se a seguinte relação representada pela Equação 42.

$$C_{\text{amostra}} = \frac{0,0339 \cdot V_{\text{CoCl}_2}}{V_{\text{amostra}}} \quad (42)$$

A partir da Equação 42 obtém-se a concentração real do íon ferricianeto, para isto é necessário conhecer o volume total do titulante para reduzir todo o ferricianeto presente na amostra. Este procedimento é realizado em meio a uma solução tampão 3mol/L de amônia (NH_3) e 1mol/L de cloreto de amônio (NH_4Cl) de maneira a obter um pH igual a 10, para evitar a precipitação do íon cobalto na forma do íon cloreto de cobalto. Através de uma solução contendo íons de ferricianeto de potássio, utiliza-se uma célula à três eletrodos, como mostra a montagem experimental da Figura 32.

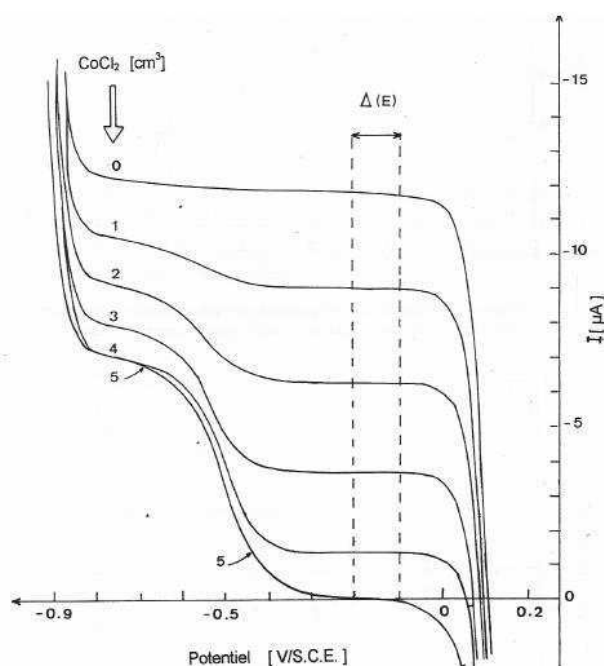
Figura 32 – Esquema da Titulação amperométrica.



Fonte: Adaptado de Lima (2013)

Antes de começar a eletrolise, borbulha-se durante 20 minutos gás nitrogênio a fim de eliminar o oxigênio presente na solução. O volume para a análise foi de 60 mL, sendo 39 mL da solução eletrolisada (ferrocianeto de potássio, ferricianeto de potássio e soda) e o resto de solução tampão (amônia e cloreto de amônia). A titulação amperométrica foi realizada a partir da redução do íon ferricianeto em um cátodo com velocidade rotacional constante e 2000 rpm (controlada por um módulo da Radyometer, modelo CTV 101) para volumes de 0,5mL do sal de cobalto adicionado. Para cada volume de cloreto de cobalto adicionado foi obtido um polarograma de corrente elétrica I (mA) em função do potencial catódico medido em relação a um eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS). A primeira curva foi obtida antes da adição de cloreto de cobalto e as demais com adição de 0,5 mL de solução, conforme Figura 33.

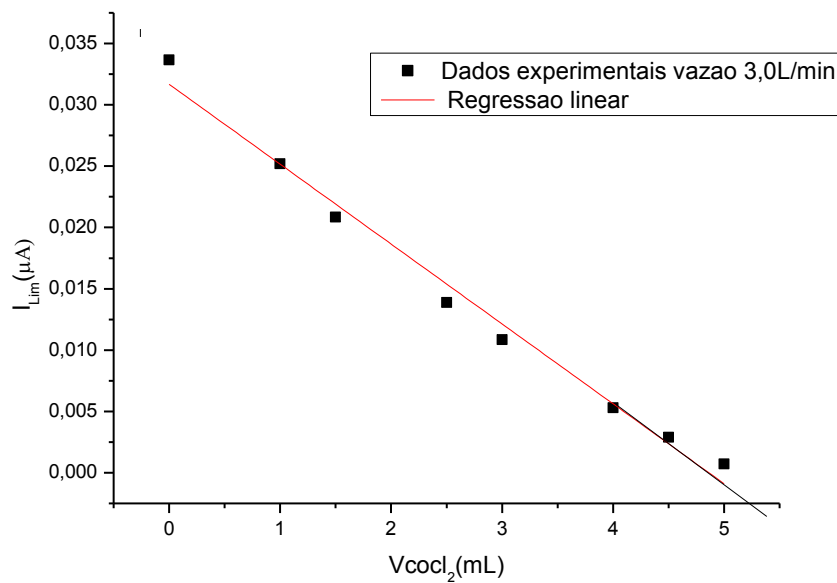
Figura 33: Exemplo de polarograma IxE.



Fonte: Vilar (1996)

Com os valores da corrente limite (platô) obtidos para cada volume de titulante adicionado, foi obtido um gráfico da corrente limite em função do volume de cloreto de cobalto adicionado como representado na Figura 34. Este procedimento tem a finalidade de encontrar o ponto de equivalência que representa o volume necessário de cloreto de cobalto para reduzir ou neutralizar todo ferricianeto presente na amostra.

Figura 34: Variação da Corrente Limite em função da adição do CoCl_2 .



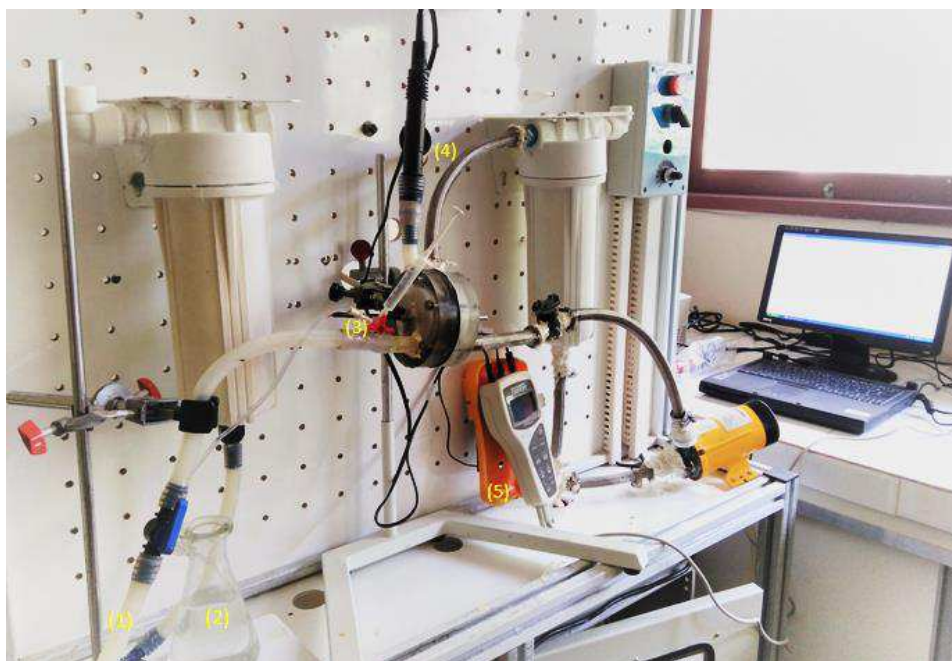
Fonte: Autor (2018)

Para uma avaliação preliminar do comportamento hidrodinâmico do efluente no reator em escala de bancada, foi realizada a *DTR* no reator tubular, usando o método de estímulo (pulso) resposta, a partir da técnica de traçadores.

5.13 ESTUDO DA DTR

Os experimentos serão realizados utilizando basicamente um condutivímetro digital OKATON TDS/METER WITH RS-232 COM 200 SERIES, acoplado a um Notebook para aquisição contínua dos dados. O Sistema experimental constituídos dos seguintes acessórios: Célula eletroquímica; condutivímetro OKATON TDS/METER WITH RS-232 COM 200 SERIES, Notebook com porta serial, sistema de injeção contendo recipiente com traçador cloreto de potássio (KCl) e seringa acoplada na entrada do reator, representada na Figura 35.

Figura 35 – Esquema do Experimento de Distribuição do tempo de residência.



LEGENDA: (1) Mangueira com água corrente, (2) Solução com traçador de Cloretode Potássio KCl (0,1mol/L), (3) Seringa de 3,5mL, (4) Sensor do Condutivímetro, (5) Condutivímetro OKATON TDS/METER WITH RS-232 COM 200 SERIES.

5.13.1 DETERMINAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DO TEMPO DE RESIDÊNCIA

A capacidade volumétrica do reator usado foi de 0,005L, sendo o mesmo alimentado com água numa faixa de vazão volumétrica de 5,5L/min. O traçador usado no estudo do sistema foi uma solução de KCl com uma concentração de 0,1 mol/L. A adição do traçador foi realizada através de um pulso volumétrico de 3,5mL. A partir deste momento foi iniciada a medida da variação (resposta) da condutividade na saída do reator.

O reator foi monitorado continuamente pelo sistema de aquisição de dados (condutivímetro ligado a um microcomputador via cabo serial), o qual enviava um dado (medida da condutividade). O programa usado na aquisição dos dados foi o *Software EC-Lab® version 10.32 released on March 12, 2013*.

Os valores de concentração gerados durante a passagem do traçador pelo sistema de aquisição serão utilizados no cálculo de $E(t)$, $E(\theta)$ e t_m . As integrais destas funções serão obtidas pelo método numérico da regra de Simpson 1/3 composta usando o software Excel (Microsoft, EUA). Com isso, pela aplicação dos valores dos parâmetros obtidos, será possível analisar qual o modelo de regime hidrodinâmico desenvolvido que mais se aproxima do sistema avaliado. Os dois modelos de escoamento para reatores químicos utilizados serão os modelos da dispersão e de tanques em série de mistura completa.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste item serão apresentados os resultados e discussões obtidos das atividades realizadas.

6.1 COEFICIENTE DE DIFUSÃO NA MEMBRANA

O coeficiente de difusão das membranas íon-seletivas CSO e CMV foram determinados pela Equação 6 para cada potencial, os resultados são apresentados nas Tabelas 5 e 6.

Tabela 5: Coeficiente de difusão da membrana CSO.

Potencial (V)	Coeficiente de Difusão (m ² /s)
1,4	3,29x10 ⁻⁸
1,8	3,29x10 ⁻⁸
2,0	3,29x10 ⁻⁸

Fonte: Autor (2018).

Tabela 6: Coeficiente de difusão da membrana CMV.

Potencial (V)	Coeficiente de Difusão (m ² /s)
1,4	3,28x10 ⁻¹⁰
1,8	3,29x10 ⁻⁸
2,0	3,29x10 ⁻⁸

Fonte: Autor (2018).

As propriedades difusivas das membranas CMV e CSO mostraram-se constantes e independentes para os potenciais de 1,8 e 2,0V. No entanto, para o potencial de 1,4V a membrana CMV apresentou um coeficiente de difusão 100 vezes menor.

É provável que devido a características estruturais e físico-químicas da membrana, a intensidade do campo elétrico (0,101V/cm) não foi suficiente para induzir adequadamente a difusão dos íons sódio. Segundo SILVA (2012) os polímeros que são menos sulfonados a espécie iônica precisam difundir pelo polímero neutro, aumentando a resistência global ao transporte.

6.2 RESISTIVIDADE – NÚMERO DE MACMULLIN (NMAC)

Os resultados do teste de condutividade da comparação das membranas (CMV e CSO) encontram-se na Tabela 7.

Tabela 7: Resistividade das membranas poliméricas

Membranas	Membrana CSO	Membrana CMV
ρ ($\Omega \cdot m$)	1,65	1,72
σ (Ω/m)	0,70	0,67
Nmac	4,96	5,16
Coefficiente de difusão (m^2/s)	3,2925 E-08	3,2925 E-08

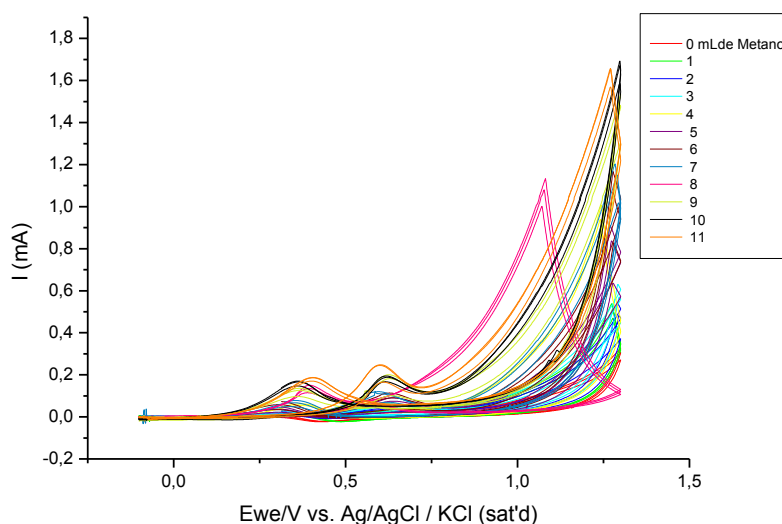
Sabendo que o Nmac é uma medida relativa caracterizada pela resistividade que a membrana oferece ao rendimento energético do processo (CUNHA, 2015). O Número de Mac Mullin da membrana CSO apresenta um valor menor para a resistividade. Assim quanto menor o Nmac, menor o consumo energético e consequentemente maior eficiência do processo, logo se verifica que ocorreu uma diferença mínima no Nmac. Quanto ao rendimento energético do processo os valores serão próximos das duas membranas confirmado também a partir da igualdade no coeficiente de difusão. De acordo com (CUNHA, 2015) que estudou diafragmas aplicados em células na produção de cloro-soda, quanto mais próximo for o Nmac de 1, menor resistência o diafragma oferecerá.

6.3 VOLTAMETRIA CÍCLICA

Curva Analítica para determinação do metanol empregando eletrodo de platina em meio ácido na literatura podem ser verificados trabalhos onde o foco é a determinação de metanol usando técnicas eletroquímicas. Uma condição explorada para que a análise seja possível é o uso do meio ácido. No presente trabalho, esta condição foi explorada.

A Figura 36, apresenta o perfil de reação de eletro-oxidação de metanol em ácido perclórico. Nesta condição não é observada adsorção específica de íons perclorato sobre a platina. No processo pós dessorção de hidrogênio, os sítios da platina ficam livres para que ocorra a adsorção do metanol.

Figura 36: Curva de calibração para identificação do metanol.



Nos voltogramas cíclicos apresentados em meio ácido 0,1 mol/L de HClO₄ foi possível observar um aumento significativo da corrente de oxidação em potenciais positivos (+0,4V). Nesta condição, a reação de oxidação do metanol envolve inicialmente a formação de íons formiato (intermediário). Em potenciais mais positivos, o voltamograma cíclico mostra uma corrente mais elevada de oxidação (+0,60V), que é atribuído à oxidação do formiato a carbonato. Acima de 0,7 V próximo a região de formação de óxidos a densidade de corrente começa a decrescer.

Segundo MARKOVIC (1992) esta diminuição de corrente se deve a adsorção de ânion (OH^-) sobre a platina.

O voltogramas para determinação do metanol em meio estacionário para membrana CMV e CSO, respectivamente e estão representados nas Figuras 37 e 38.

Figura 37: Voltamograma para alíquotas provenientes da membrana CMV

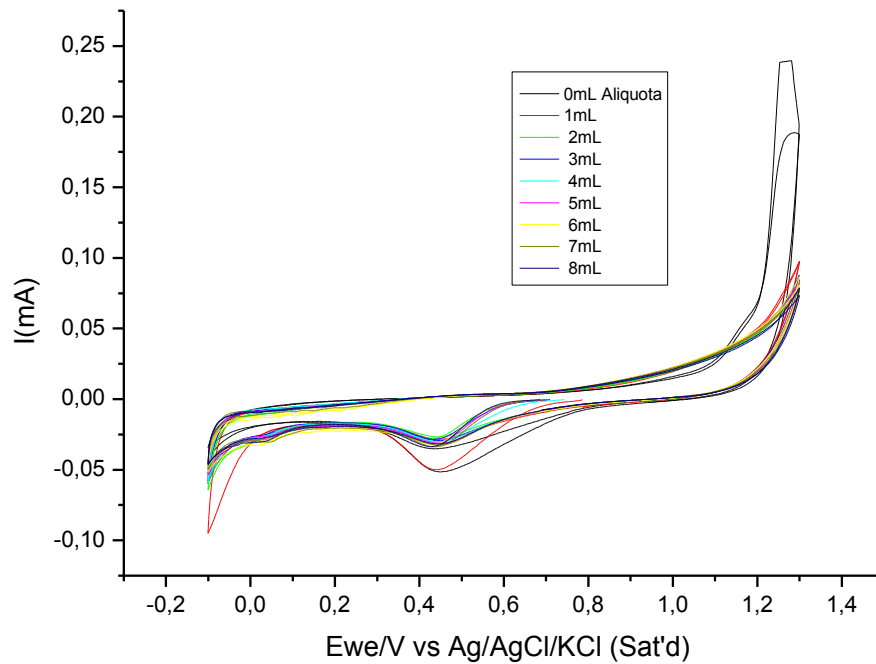
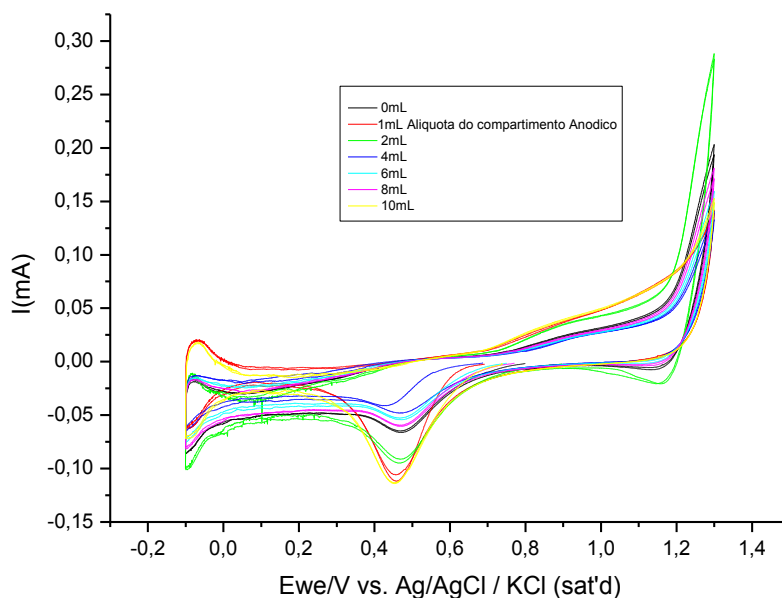


Figura 38: Voltamograma para alíquotas provenientes da membrana CSO.

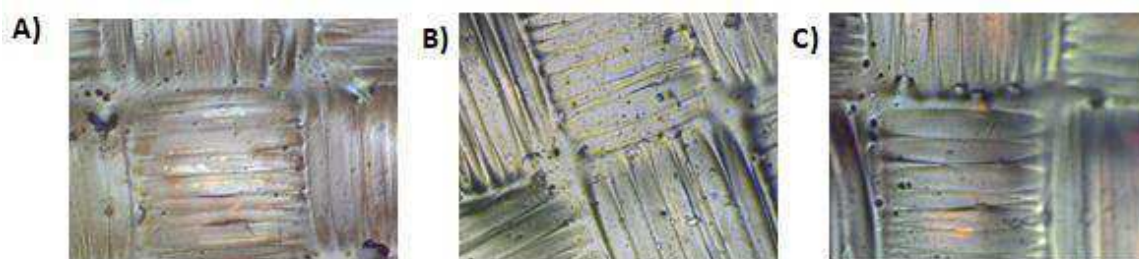


Foram realizadas voltametrias cíclicas da solução ácida com adições sucessivas das alíquotas retiradas do lado anodico da célula H como indicados na Figura 37 e 38. Podemos verificar que na faixa entre -0,1 e 1,3 V não ocorreram oxidação do metanol, confirmando a ausência do metanol no meio. O aspecto relevante é a permeabilidade do metanol em membranas poliméricas, que pode causar um efeito conhecido como "*methanolcrossover*". (MARINHO, 2010). Nesse caso se refere ao cruzamento do metanol do lado catódico para o anodico, esse fenômeno causa um aumento no potencial da célula e a perda do metanol, conseqüentemente a diminuição na eficiência global da célula (MARINHO, 2010; FERREIRA *et.al*, 2010).

6.4 RESISTÊNCIA QUÍMICA

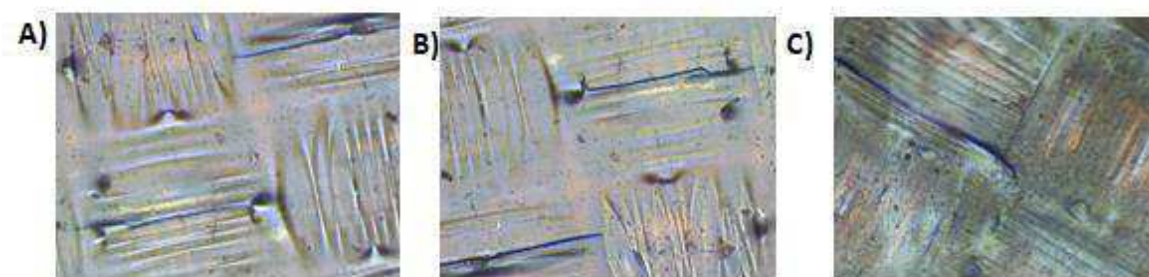
O ensaio foi realizado a fim de avaliar a resistência química das membranas quando submetidas a diferentes meios (soluções do processo). Foram testadas as membranas numa solução de 0,9 M de NaOH e numa solução de 5% de metilato de sódio em metanol, não foram observadas modificações significativas em 0, 48 e 168 horas, evidenciando que as membranas são eficazes para esses meios. Estas membranas foram avaliadas por microscopia óptica. As membranas foram avaliadas durante o processo em 0h, 12h e 48h de processo, após 48 h de processo, conforme a Figura 44 e 45 ocorreram mudanças na coloração da membrana CMV, essa mudança pode ter ocorrido por um ataque da solução de sódio presente no processo, porém não foi identificada nenhuma mudança na estrutura da membrana através da microscopia óptica.

Figura 39: Microscopia óptica da Membrana CMV em 200x. a) 0h b) 48 e C) 168



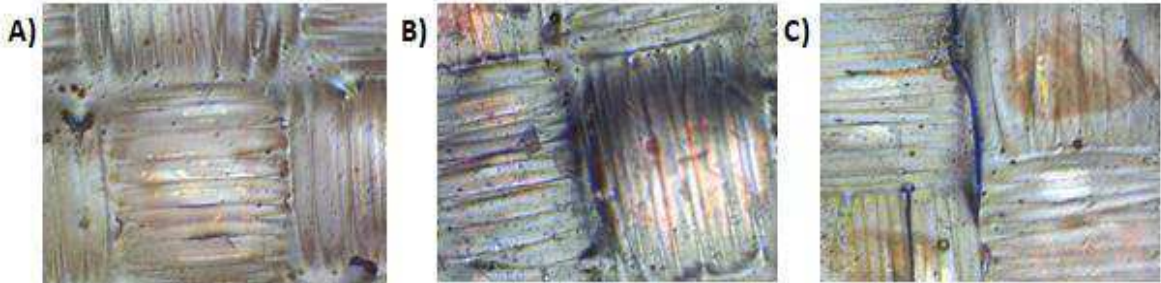
Fonte: Autor (2018)

Figura 40: Microscopia óptica da Membrana CSO em 200x. a) 0h b) 48 e C) 168



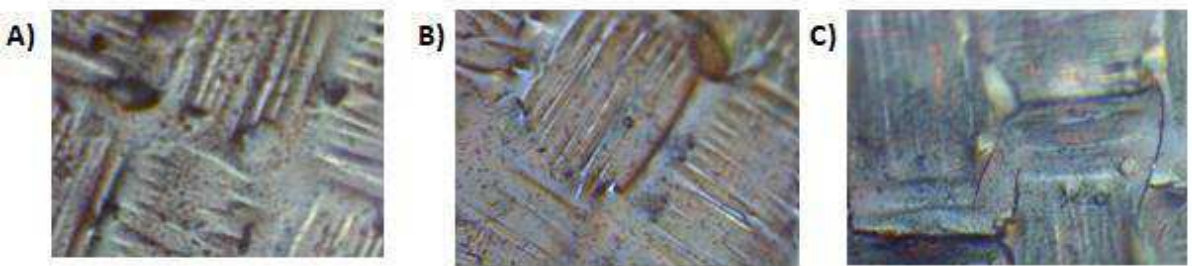
Fonte: Autor (2018).

Figura 41: Microscopia óptica da Membrana CMV em 200x durante o processo de produção do metilato de sódio em metanol. a) 0h b) 12h e C) 48h



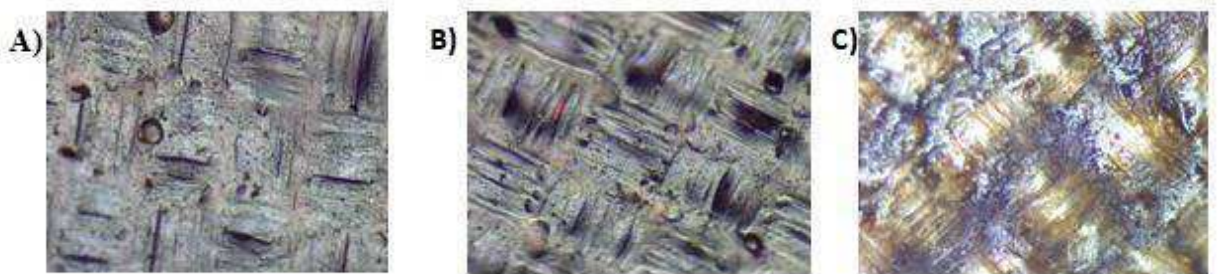
Fonte: Autor (2018).

Figura 42: Microscopia óptica da Membrana CSO em 200 x durante o processo de produção do metilato de sódio em metanol. a) 0h b) 12h e C) 48h



Fonte: Autor (2018).

Figura 43: Microscopia óptica da Membrana CSO em 200x durante o processo de produção do metilato de sódio em metanol. a) 0h b) 12h e C) 48h.

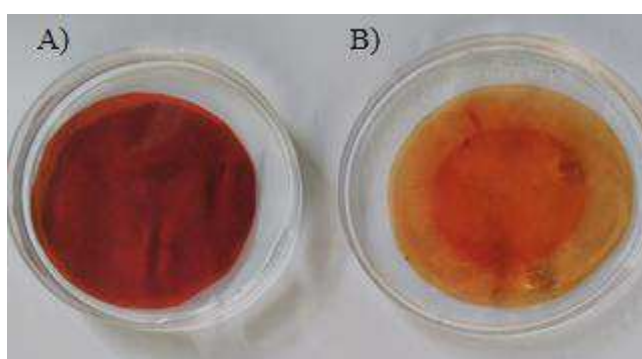


Fonte: Autor (2018).

Os testes realizados com as membranas em metanol e solução de 0,9M de NaOH, mostraram que as mesmas são resistentes às soluções orgânicas, porém seu uso para um ambiente alcalino pode-se constatar uma alteração na cor das membranas, essa alteração foi perceptível para membranas CMV e CSO. Apesar da mudança na coloração, observou-se através da microscopia óptica que não ocorreram mudanças morfológicas nas membranas durante as 48 h de operação do reator, conforme as Figuras 41 a 42.

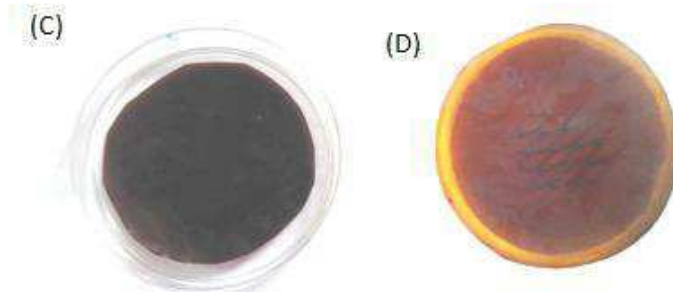
De acordo com a Figura 43, ocorre uma precipitação na superfície da membrana do hidróxido de sódio que pode ser oriundo do fenômeno denominado scaling (São incrustações inorgânicas na membrana) (TRINDADE, 2014). Esse fator operacional pode ocorrer quando há perda de pressão hidrodinâmica e a polarização por concentração este fenômeno ao se trabalhar acima da corrente limite ou pode ocorrer devido a soluções concentradas de sais promovendo o aumento da resistência elétrica da membrana (STRATHMANN, 2004; TANAKA, 2002).

Figura 44: Membrana CMV. A) 0h B) 48h



Fonte: Autor (2018).

Figura 45: Membrana CSO. C) 0h D) 48h

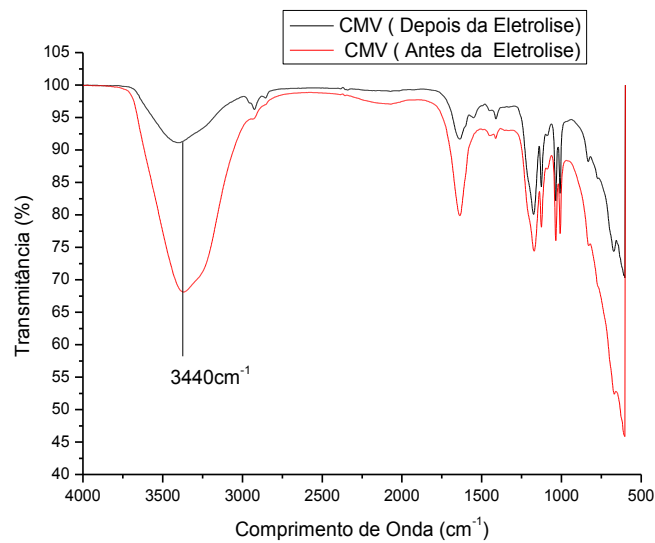


Fonte: Autor (2018)

6.5 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NO INFRAVERMELHO (FTIR-ATR)

A Figura 46, mostra os resultados obtidos das análises de FTIR para as membranas CMV antes da aplicação no processo de eletrólise para produção do catalisador metilato de sódio em metanol e depois de 48h de eletrólise em temperatura ambiente de 26° C. O objetivo não foi caracterizar o polímero identificando a estrutura orgânica, mas utilizando da análise para identificar possíveis degradações que tenham ocorrido na membrana.

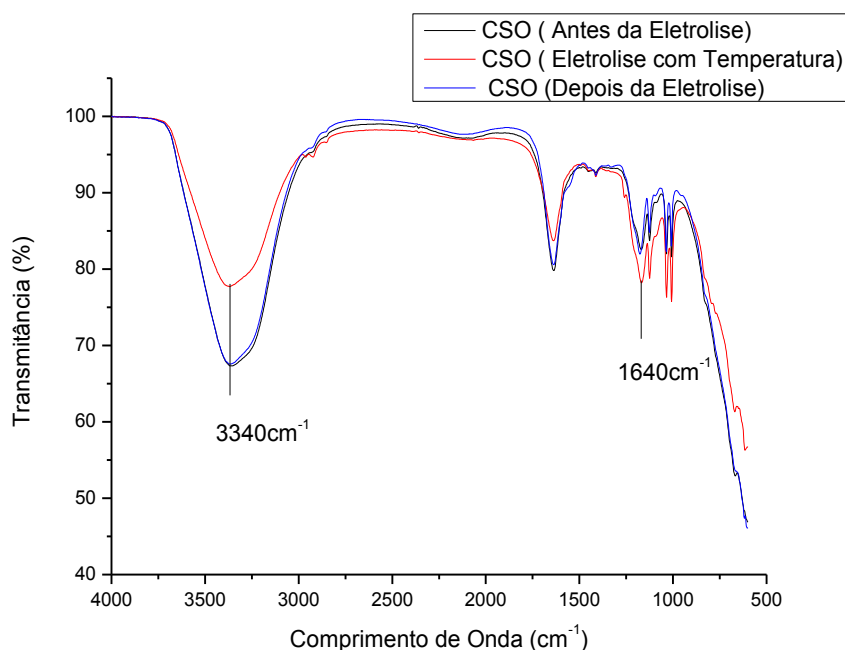
Figura 46: FTIR da membrana CMV



Na Figura 46, são mostrados os espectros na região entre 3000 e 3500 cm^{-1} . Segundo (LOUREIRO, 2014) essa região é de análise complexa. Nessa região pode haver contribuições na banda em decorrência de modos vibracionais ν (N-H), ν (O-H) presentes na estrutura dos reagentes e provenientes da adsorção de água pela membrana. Porém, a redução destes picos, que podem demonstrar possíveis degradações na camada ativa das membranas e podem estar relacionadas à ocorrência de inchamento (swelling) (HAJATDOOST et al, 2002).

A Figura 47, mostra os resultados obtidos das análises de FTIR para as membranas CSO: (1) Antes da aplicação no processo de eletrólise para produção do catalisador metilato de sódio em metanol, (2) Depois de 48h de eletrólise do catalisador em temperatura ambiente de 26° C e (3) Depois de 48h de eletrólise do catalisador com temperatura de 35° C.

Figura 47: FTIR da Membrana CSO



Na Figura 47, são mostrados os espectros na região entre 3000 e 3500 cm^{-1} . Segundo (LOUREIRO, 2014) essa região é de análise complexa. Nessa região pode haver contribuições na banda em decorrência de modos vibracionais $\nu(\text{N-H})$, $\nu(\text{O-H})$ presentes na estrutura dos reagentes e provenientes da adsorção de água pela membrana.

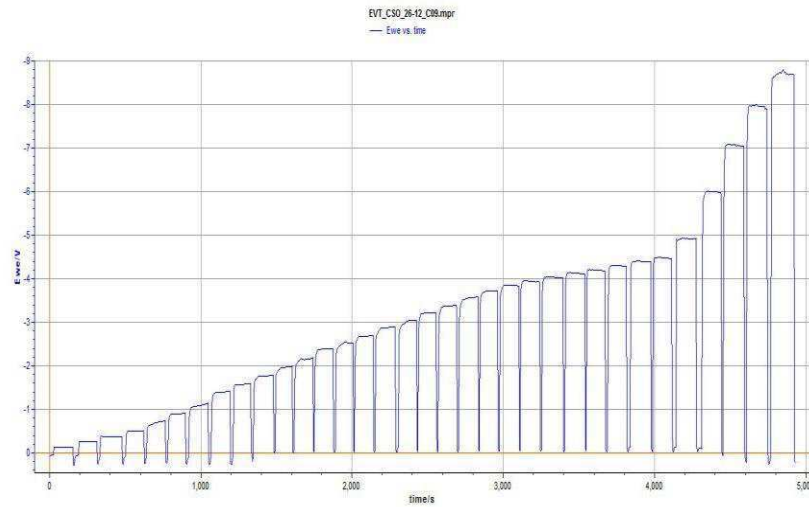
Adicionalmente, em aproximadamente 3440 cm^{-1} . Segundo (ZHAO e COLABORADORES, 2016) estaria presente um sinal relativo ao $\nu(\text{N-H})$ proveniente das vibrações de alongamento dos grupos polietilenoimina. Segundo (TAVARES, 2017) um pico de absorção em 1637 cm^{-1} caracteriza a presença de grupos alquenos. Ao comparar os três espectros das membranas, pode-se observar uma diminuição na intensidade do pico para as membranas que foram utilizadas no processo (temperatura de 35 ° C), pode estar relacionada à presença de incrustações na superfície e nos canais condutores (ZHAO, 2016).

6.6 CORRENTE LIMITE

Os resultados foram obtidos, a partir da cronopotenciometria na célula H para um sistema estacionário, o mesmo ensaio foi realizado no reator eletroquímico em um sistema convectivo. Logo buscou determinar a densidade corrente limite construindo a curva corrente-potencial.

A Figura 48, apresenta os dados experimentais da membrana CSO obtidos no ensaio, da queda de potencial da membrana, para cada densidade de corrente aplicada, com o tempo.

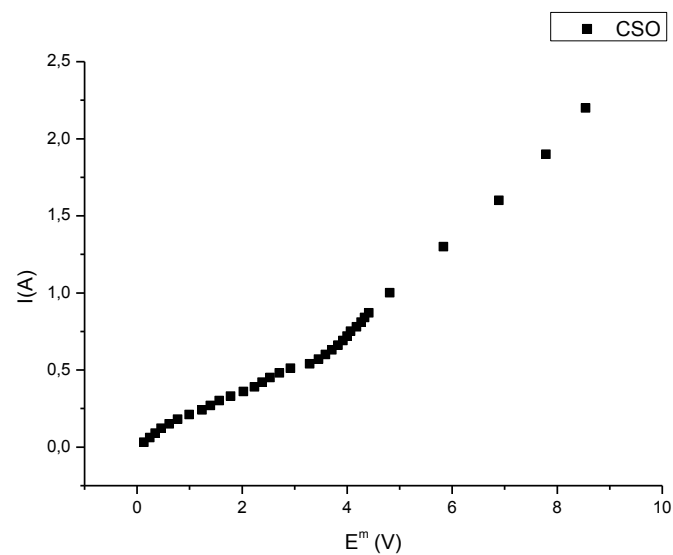
Figura 48: Curva de registro do potencial com o tempo da membrana CSO.



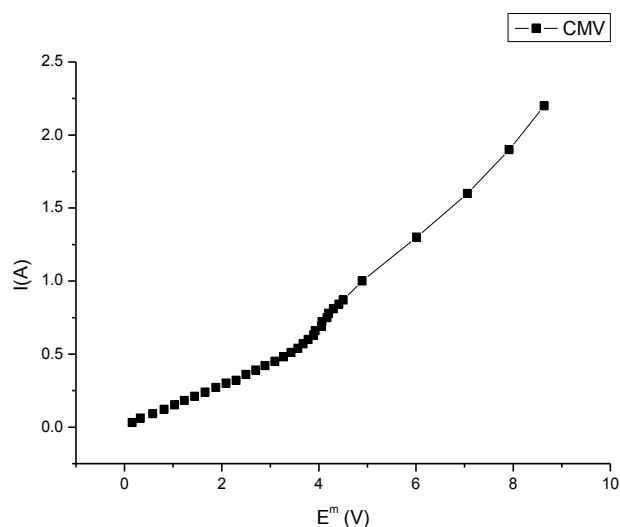
Fonte: Autor (2018)

Foram construídas as curvas de polarização obtidas no ensaio da cronopotenciometria com as medidas da queda de potencial das membranas CSO e CMV para o sistema estacionário, apresentados nas Figuras 49 e 50 respectivamente.

Figura 49: Curva de polarização para a membrana CSO/DSA[®]/Célula H



Fonte: Autor (2018).

Figura 50: Curva de polarização para a membrana CMV/DSA[®]/célula H

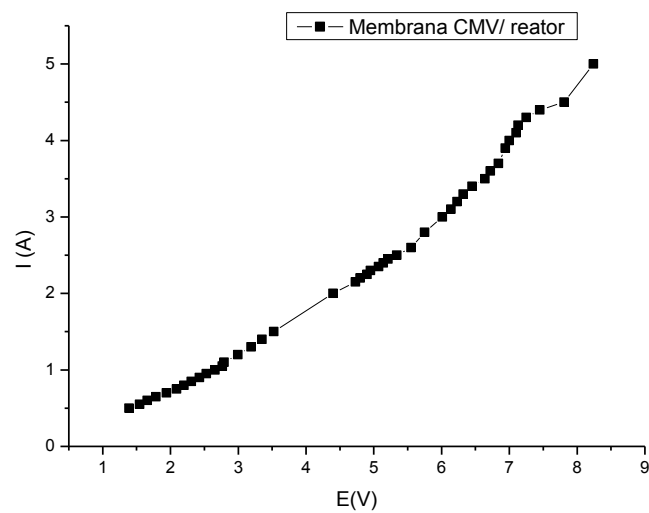
Fonte: Autor (2018).

De acordo com as Figuras 49 e 50, verifica-se que vide pag.35 mesmo aplicando uma corrente de 0,52A, a corrente limite para membrana CMV e CSO não foi alcançada. Não foi possível alcançar dentro dos valores estabelecidos de corrente, um platô para determinar a corrente limite. Este comportamento pode ocorrer devido a uma baixa velocidade de difusão dos íons sódio através da membrana, sob a suposição de que um estado de quase equilíbrio é mantido na interface membrana/solução; o fluxo turbulento na solução pode ter evitado ou minimizado a compressão da camada limite, evitando a polarização por concentração (PROENÇA, 2009). Como o processo é limitado pela difusão, à medida que aumenta a corrente, ocorre um aumento proporcional ao potencial de célula, devido ao aumento da resistência do sistema solução/membrana, acarretando conseqüentemente a níveis de tensão não medidos pelo equipamento.

6.7 CURVAS DE POLARIZAÇÃO DO REATOR ELETROQUÍMICO

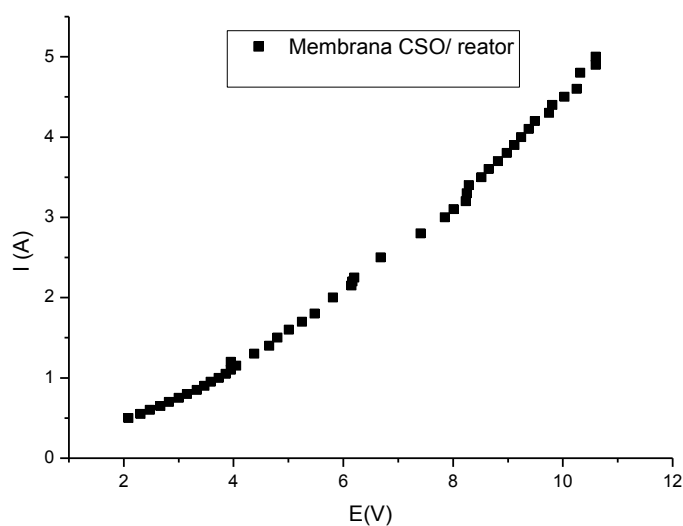
Foram construídas as curvas de polarização obtidas no ensaio da cronopotenciometria, com as medidas da queda de potencial das membranas CSO e CMV para o reator eletroquímico, apresentados nas Figuras 51 e 52 respectivamente.

Figura 51: Curva de polarização para a membrana CMV/reator eletroquímico.



Fonte: Autor (2018).

Figura 52: Curva de polarização para a membrana CSO/ reator eletroquímico.



Fonte: Autor (2018)

Como mostra nas Figuras 51 e 52, as duas membranas apresentam semelhante comportamento linear para um sistema convectivo confirmando um comportamento ôhmico do sistema, ou seja, o aumento do potencial é linearmente proporcional a densidade de corrente. Como mencionado anteriormente o processo é limitado por difusão.

6.8 GRAU DE INCHAMENTO

De acordo com o item 4.5, o grau de inchamento de uma membrana representa o percentual de água que a membrana absorve ao entrar em contato com uma solução aquosa. As membranas CMV e CSO foram imersas em água deionizada, solução de 0,9 M de NaOH e uma solução de 5% de NaOCH₃ em metanol.

Tabela 8: Grau de inchamento das membranas CMV e CSO.

Membrana	Espessura (μm)	Água Deionizada (%)	Solução 0,9M de NaOH (%)	Solução de 5% NaOCH₃ em metanol (%)
CSO	100	36	25	25,56
CMV	110	32	18,30	17,58

As membranas CSO e CMV apresentaram condição de saturação na capacidade de adsorção de água de 36 e 32%, como observado na Tabela 8. A membrana CSO apresenta uma absorção de água 4% maior que a membrana CMV, decorrente da dilatação da sua cadeia de agregados iônicos e, conseqüentemente, a estabilidade dimensional da membrana; será tanto maior quanto menor a afinidade do polímero pela água, por outro lado, quanto maior a afinidade do polímero pela água, menor será a resistência ao transporte de íons (STRATHMANN,1995;AMADO *et.all* 2004). Dessa forma, a condutividade iônica das membranas CSO será maior que a membrana CMV. Segundo (MULLER, 2013) quanto maior a afinidade do polímero pela água, menor será a resistência ao transporte de íons. De acordo com (SOUSA, 2006) que analisou o grau de inchamento da membrana CMV percebeu um grau de inchamento de 12,5 %, com espessura de 123 μm ; uma capacidade de inchamento maior encontrada neste trabalho pode estar associada a modificações na estrutura da membrana ao longo desses 12 anos. Os mesmos testes foram realizados em metanol, e observou-se que a massa absorvida de metanol é inferior à massa absorvida de água. Porém, o tamanho da molécula do metanol ($M_w = 32,04 \text{ g/mol}$) é superior à molécula da água ($M_w = 18 \text{ g/mol}$), o que pode ter influenciado para o menor percentual de massa absorvida.

6.9 RESISTÊNCIA APARENTE DAS MEMBRANAS

As Tabelas 9 e 10, apresentam os valores referentes à resistência do sistema num meio estacionário (ME) na célula H e no meio convectivo (MC) no sistema eletroquímico, de acordo com os dados obtidos da cronopotenciometria.

Tabela 9: Resistências das membranas CMV e CSO /sistema estacionário na célula H.

Amostra	R_{M+S} (Ω.)	Densidade de corrente (A/cm^2)	R_s (Ω.)
CMV (ME)	4,2918	0,14	1,6
CSO (ME)	4,1169	0,13	2,11
CMV (MC)	1,8876	0,1247	1,14
CSO (MC)	1,5560	0,1163	2,04

De acordo com a Tabela 9, verifica-se que para um meio estacionário (ME) a resistência da interface membrana/solução para valores próximos da densidade de corrente, são maiores do que para um sistema com convecção (MC), isso deve ocorrer pela baixa difusão do íon sódio na membrana; no meio convectivo a turbulência evita a formação de uma resistência maior a passagem dos íons evitando o acúmulo de íons Na^+ na camada limite.

Tabela 10: Resistência das membranas CMV e CSO para o processo no reator eletroquímico.

Amostra	R_{M+S} (Ω.)	R_M(Ω.)	R_s(Ω)	Densidade de corrente (A/cm^2)
CMV(DSA)	6,72	4,84	1,88	0,71
CMV (Ni)	6,10	8,67	2,57	0,71
CSO (DSA)	5,88	3,77	2,11	0,71
CSO (Ni)	5,04	3,92	1,12	0,71

Segundo a Tabela 10, pode-se verificar que o transporte iônico ocorre mais facilmente nas membranas CSO do que na membrana CMV, essa característica pode ser atribuída à diferença de grupos funcionais que as compõem (JESUS, 2017).

A partir dos dados de R_{m+s} , observa-se uma menor resistência elétrica para os eletrodos de níquel associados às membranas, essa diminuição na resistência pode caracterizar uma melhor catálise de redução do metanol em metilato de sódio. A espuma de níquel aumenta significativamente a superfície eletroquímica ativa de troca de carga e aumenta a eficiência da reação eletroquímica, diminuindo a resistência elétrica ao longo do processo.

6.10 DETERMINAÇÃO DAS CURVAS DE POTENCIAL

A determinação das curvas de potencial em função do tempo permite estimar resistência elétrica do sistema. As figuras mostram as membranas comerciais Selemion[®] CMV e CSO, nas 48h de operação da célula produzindo o catalisador. As mesmas condições foram mantidas em todos os ensaios, intensidade de corrente de 2,5 A e o tempo de ensaio para todas as análises de 48h.

A partir das curvas de potencial em relação ao tempo foi possível analisar a variação do potencial durante os ensaios de eletrólise para formação do catalisador. As Figuras 53 e 54 mostram a variação do potencial para as membranas CMV e CSO utilizando o eletrodo de DSA, os mesmos parâmetros foram mantidos em todos os ensaios: intensidade de corrente de 2,5A.

Figura 53: Potencial elétrico medido durante a eletrólise/ membrana CMV / eletrodos DSA[®] / T= 26° C

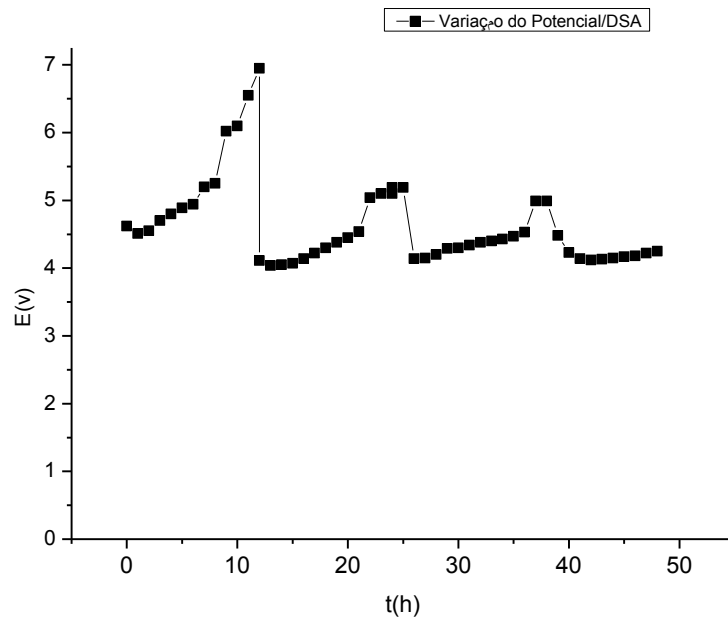


Figura 54: Potencial elétrico medido durante a eletrólise/ membrana CSO / eletrodos de DSA[®] / T= 26° C.

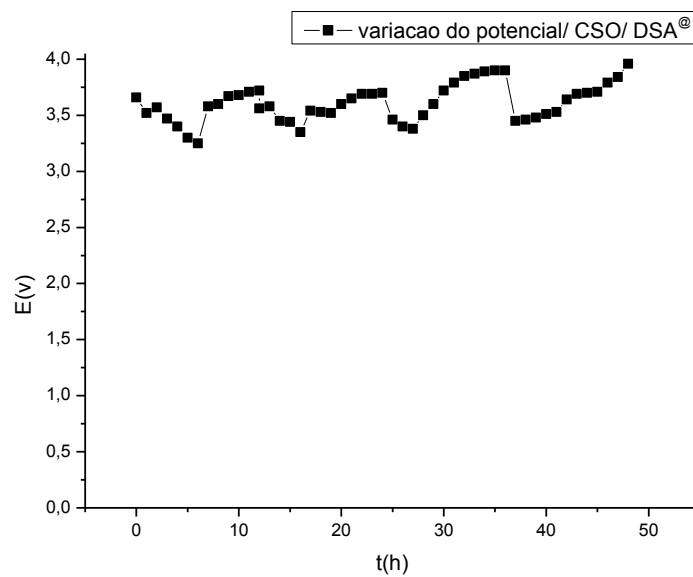


Figura 55: Potencial elétrico medido durante a eletrolise /membrana CMV / eletrodo de trabalho Espuma de Níquel 60/T=26°C.

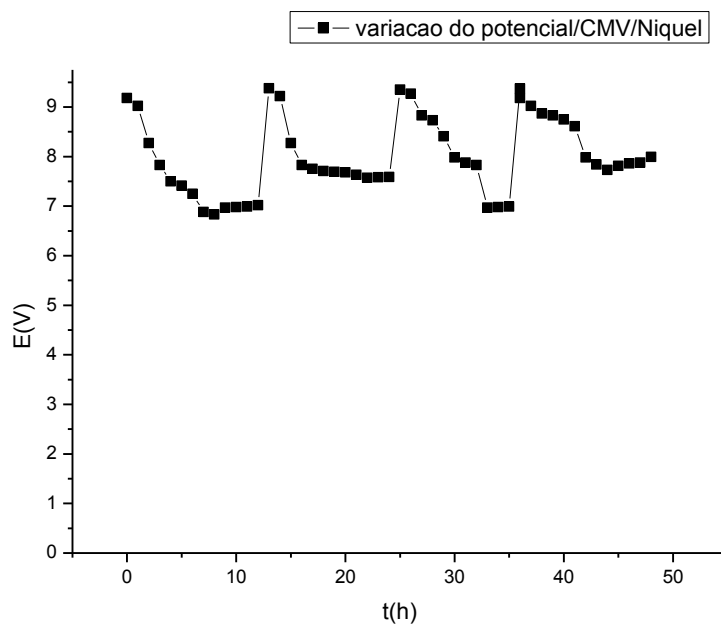


Figura 56: Potencial elétrico medido na eletrolise/membrana CSO / eletrodo de Espuma de Níquel G60.T=26° C.

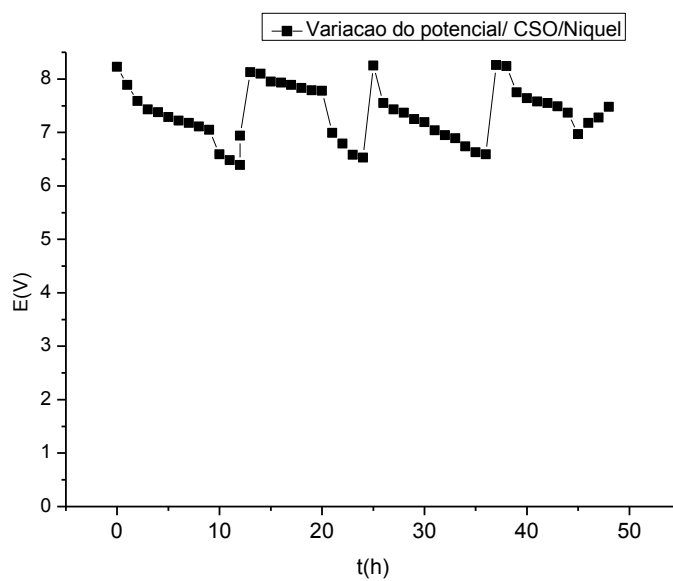
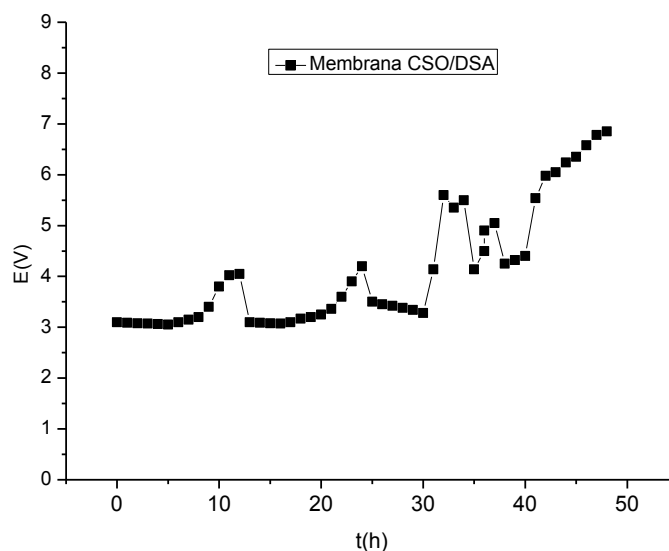


Figura 57: Potencial elétrico medido na eletrolise/membrana CSO / eletrodo de DSA[®], T=35°C.



A partir das Figuras 53 e 54, percebe-se que em cada caso pode-se verificar que ocorreu diferentes perfis de queda de tensão, isto se refere tanto às diferentes condições iniciais das membranas, ocasionando variações na difusão do íon sódio para o compartimento catódico, a tensão da célula aumenta conforme aumenta o tempo de ensaio. Este aumento acontece à medida que a solução inicial de íons Na^+ vai se exaurindo devido à migração para o compartimento catódico (MULLER, 2013), promovendo um aumento na resistência da solução, conseqüentemente uma diminuição na condutividade para manter a corrente de 2,5 A.

Nas primeiras horas dos ensaios ocorre a diminuição do potencial elétrico, em seguida aumenta. Este fenômeno ocorre devido a membrana não ter atingido o equilíbrio com a solução, é preciso um tempo adicional para que inicie a difusão do Na^+ (AMADO, 2006). A elevada variação do potencial observada pode ser atribuída as variações na concentração inicial da solução de NaOH, essa variação pode prejudicar a eficiência do processo.

De acordo com as Figuras 55 e 56. O sistema que utiliza o eletrodo de Espuma de Níquel G60 apesar de possuir uma área eletroquimicamente ativa maior, a mesma tem uma tendência de acumular em seus poros, maior quantidade de gás, esse fato promove um aumento da resistência de célula e conseqüentemente aumento da queda de potencial, gerando maior consumo de energia.

De acordo com a Figura 57, pode-se observar que ocorreu uma diminuição na queda de tensão durante as 40 h de eletrólise em comparação com a eletrolise da membrana CSO/DSA[®] para uma temperatura de 26°C como representado na Figura 53, com o aumento da temperatura aumenta-se a energia cinética das moléculas, promovendo uma maior condutividade ao meio e uma diminuição da viscosidade, portanto os íons podem mover-se com maior velocidade, diminuindo assim a queda ôhmica (CUNHA, 2015).

6.11 CONCENTRAÇÃO DO METILATO DE SÓDIO EM METANOL

A partir da curva da Equação 36 obtida da curva de calibração, foram realizadas as análises das amostras de metilato de sódio em metanol, obtidas por meio do processo eletroquímico utilizando como eletrodo o DSA[®] (Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂) e o eletrodo de níquel para as respectivas membranas poliméricas CSO e CMV. O processo total durou 48 horas, e foram colhidas alíquotas de 20 mL nos tempos de 0, 12, 24, 36 e 48h e analisadas no viscosímetro representado na Figura 29, como mostram as Tabelas 11 e 12.

Comercialmente o valor da concentração de metilato de sódio é 28% (v/v), a partir desse valor foi calculado o rendimento comercial em comparação aos valores da Equação 36, e em seguida, plotou-se a taxa de rendimento de metilato de sódio com o tempo para uma comparação do melhor desempenho das membranas CMV e CSO, conforme a Figura 58.

Tabela 11: Concentração e Rendimento do CH₃ONa em metanol/ CMV/ DSA[®].

Tempo (h)	Viscosidade (cm²/s)	Concentração (%)	Rendimento do reator X (%)	Rendimento Comercial R (%)
0	0,015	4,14	0	11%
12	0,027	8,76	1,12	
24	0,035	11,03	1,66	
36	0,055	14,53	2,51	
48	0,060	15,11	2,65	

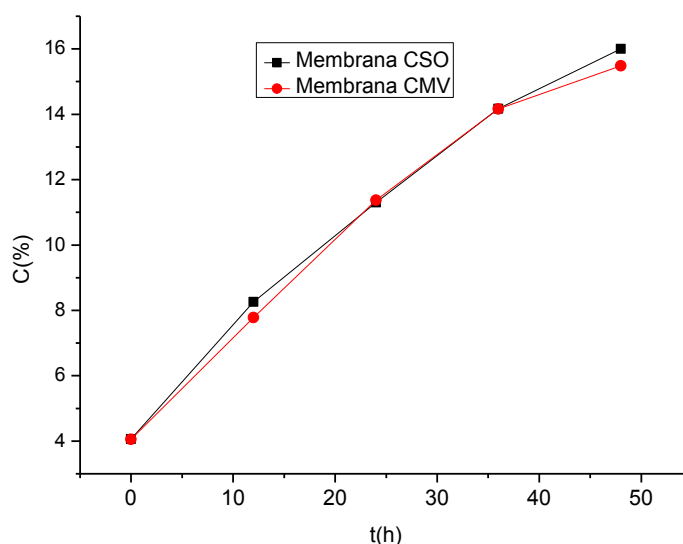
Fonte: Autor (2018).

Tabela 12: Concentração e Rendimento do CH₃ONa em metanol/ CSO/ DSA[®].

Tempo (h)	Viscosidade (cm²/s)	Concentração (%)	Rendimento do reator X (%)	Rendimento Comercial R (%)
0	0,015	4,05	0	12,2
12	0,033	10,50	1,69	
24	0,046	13,19	2,25	
36	0,059	15,00	2,70	
48	0,070	16,23	3,00	

Fonte: Autor (2018).

Figura 58: Curvas do reator para as membranas CSO e CMV/Eletrodo de DSA.



Fonte: Autor (2018)

De acordo com a Figura 58, observa-se que partindo das concentrações iniciais próximas do metilato de sódio em metanol, o reator com a membrana CSO obteve um rendimento 0,35% a mais que a membrana CMV no período de 48h de operação da célula, utilizando como cátodo o eletrodo de DSA[®] (De Nora); não há uma diferença significativa na eficiência dessas membranas catiônicas, devido à baixa mobilidade das espécies iônicas através das membranas.

O reator apresenta um rendimento máximo de 3,00 % durante as 48h de eletrólise. Esse baixo rendimento poderá estar relacionado às condições operacionais e de limitação da eficiência das membranas na difusão dos íons sódio. Conforme as Tabelas 11 e 12, foi possível observar que a eletrólise apresentou uma concentração máxima de aproximadamente 11 % v/v e 12,2 % v/v da solução de metilato de sódio em metanol para as membranas CMV e CSO, nas 48h de operação do reator. Esse resultado está de acordo com os altos valores do N_{mac} e baixo coeficiente de difusão das membranas.

As Tabelas 13 e 14, mostram as concentrações e rendimentos ao longo da operação do reator eletroquímico utilizando o eletrodo de Espuma de Níquel G60.

Tabela 13: Concentração e Rendimento do CH₃ONa em metanol/ CSO/NiG60.

Tempo (h)	Viscosidade (cm²/s)	Concentração (%)	Rendimento do reator X (%)	Rendimento Comercial R (%)
0	0,015	4,06	0	12,00
12	0,026	8,26	1,03	
24	0,037	11,30	1,78	
36	0,053	14,17	2,49	
48	0,067	16,00	2,94	

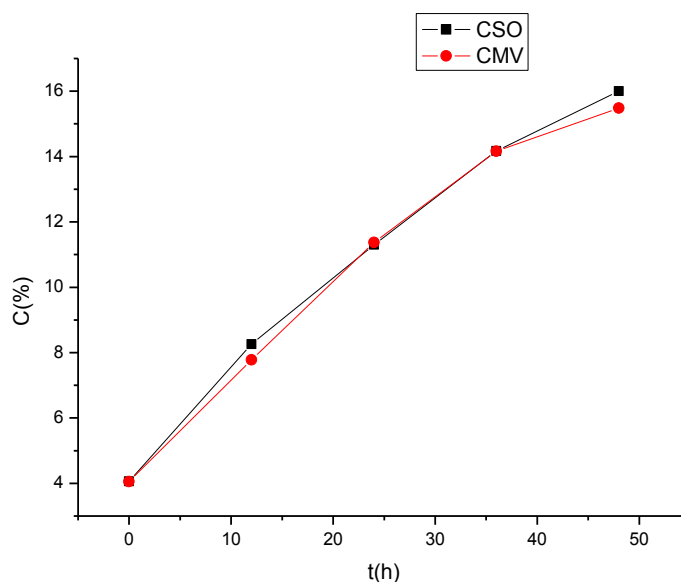
Fonte: Autor (2018).

Tabela 14: Concentração e Rendimento do CH₃ONa em metanol/ CMV/NiG60

Tempo (h)	Viscosidade (cm²/s)	Concentração (%)	Rendimento do reator X (%)	Rendimento Comercial R (%)
0	0,015	4,05	0	11,43
12	0,024	7,78	0,92	
24	0,037	11,37	1,80	
36	0,053	14,16	2,49	
48	0,063	15,48	2,82	

Fonte: Autor (2018)

Figura 59: Curvas da concentração do metilato de sódio em metanol membranas CSO e CMV/ eletrodo de Níquel.



A partir dos resultados apresentados da Figura 59. O reator com a membrana CSO obteve um rendimento de 0,12% a mais que a membrana CMV no fim de 48h de operação da célula utilizando como cátodo o eletrodo de Espuma de Níquel G60; não há uma diferença significativa na eficiência dessas membranas catiônicas, devido à baixa mobilidade das espécies iônicas através das membranas, comprovado pelo alto valor do número de MacMullin e o mesmo coeficiente de difusividade das membranas.

De acordo com os dados apresentados nas Tabelas 11 a 14, Observa-se que o rendimento do reator varia entre 2,65 a 3,0 %, esse baixo valor pode estar relacionado a vários fatores principalmente a baixa difusão das membranas quanto às condições iniciais de operação do reator.

Conforme as Tabelas 13 e 14. A membrana CSO apresentou uma concentração máxima de 12,0% v/v e 11,2 % v/v da solução de metilato de sódio em metanol para a membrana CSO e CMV, nas 48h de operação do reator, os resultados comprovam a baixa difusão dos íons Na^+ devido às características das membranas poliméricas.

Tabela 15: Concentração e Rendimento do CH₃ONa em metanol/ CSO/DSA[®]/ T = 35° C

Tempo (h)	Viscosidade (cm²/s)	Concentração (%)	Rendimento do reator X (%)	Rendimento Comercial R (%)
0	0,015	4,01	0	14,50
12	0,025	8,23	1,05	
24	0,041	12,29	2,06	
36	0,069	16,17	3,03	
48	0,096	18,50	3,61	

Fonte: Autor (2018)

Conforme Tabela 15, observa-se uma concentração máxima de 14,50 % v/v utilizando a membrana CSO com eletrodo de DSA[®] para uma temperatura de 35°C. Comparando-se com o valor da Tabela 12, o reator obteve uma concentração máxima de 12 %. Verifica-se que o aumento da temperatura aumentou em 2,5 % da concentração do metilato de sódio em metanol. Comparando os valores do rendimento do reator a temperatura ambiente (Tabelas 11 a 14) com o rendimento do reator para temperatura de 35° C , pode-se observar que o reator a T=35°C apresentou o mesmo rendimento do reator a temperatura ambiente em 36h de processo. Segundo (CUNHA, 2015), na condução de uma solução eletrolítica, o aumento da temperatura geralmente aumenta a condutividade da solução. Isso ocorre porque nessas soluções, não apenas a energia cinética média dos íons aumenta com o aumento da temperatura, mas também a viscosidade da solução diminui e, portanto, os íons podem movem-se com maior velocidade, promovendo assim uma melhor condutividade.

6.12 EXTRAÇÃO PERCENTUAL DE SÓDIO

A quantidade de sódio que passou do compartimento anódico para o compartimento catódico, no sistema eletrolítico, foi expressa pela extração percentual. Durante os ensaios de produção do metilato de sódio em metanol, foram analisados os íons de sódio, sendo a extração percentual dos mesmos apresentados nas Figuras 60 e 61.

A extração percentual foi descrita anteriormente no item 6.12, para as membranas comerciais Selemion CMV e CSO. A corrente aplicada foi de 2,5A, o ensaio de EP foi executado durante 12h, sendo este tempo o mesmo do processo.

Figura 60: Extração percentual para membranas CSO /eletrodo de DSA[®] (De Nora).

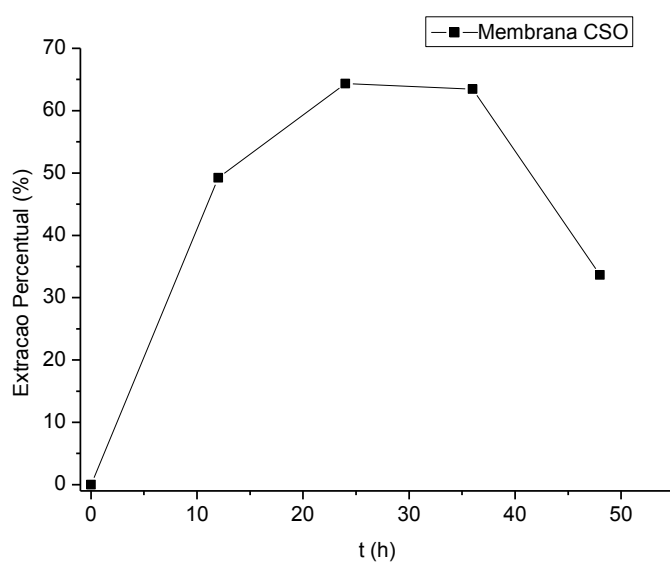
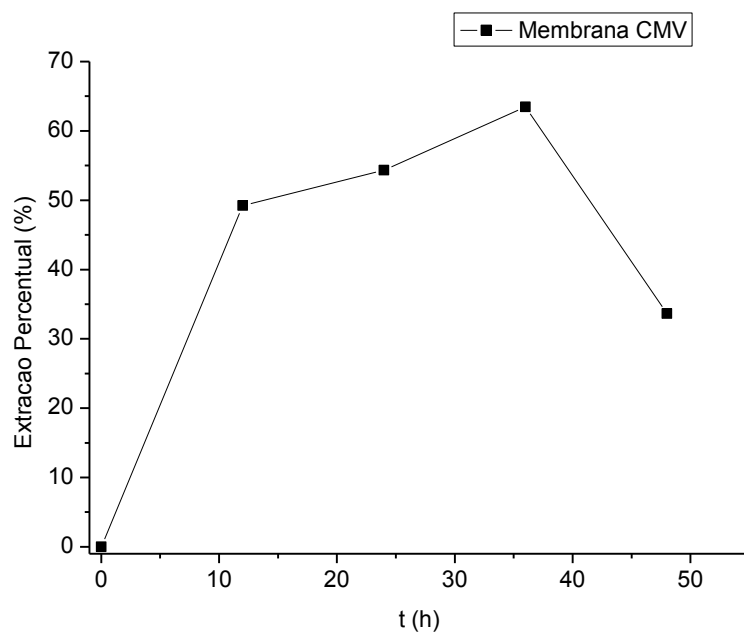


Figura 61: Extração percentual para membranas CMV /eletrodo de DSA[®] (De Nora)



De acordo com dados obtidos nos ensaios, para as membranas CSO, o maior percentual de 64,35% ocorre na membrana em 24h e 36h da eletrólise. Para as membranas CMV, maior percentual de 64 % ocorre em 36h de processo.

As membranas CSO e CMV apresentaram valores de extração com diferenças importantes para o íon sódio. De acordo com o gráfico 60 e 61, foi observada uma semelhança na extração do sódio a partir das 36h de processo, a extração percentual diminuiu, foi identificado um aumento na resistência a passagem dos íons durante as últimas 12h de processo, diminuindo a eficiência da membrana, pode ter ocorrido obstrução dos canais iônicos das membranas devido à elevada concentração de íons sódio no processo.

6.13 CONSUMO DE ENERGIA

O Consumo energético em KWh/m³ para este experimento foi determinado através da Equação 12 e 13. Obtendo os valores como a Tabela 16 e Tabela 17.

Avaliou-se o consumo energético do processo por via eletroquímica da produção de metilato de sódio em 48 horas de eletrólise, com uma corrente aplicada de 2,5A. Dividiu-se este valor pelo volume de metilato de sódio produzido por cada membrana íon-seletiva, os resultados são apresentados na Tabela 16.

Tabela 16: Resultados do consumo energético e rendimento do processo, $T = 25 \pm 1^\circ C$.

Membrana	Percentual (%) v/v	t (h)	E_{cell} (V)	W (KWh/m³)	R\$/KWh
CMV (DSA)	11	48	4,91	5369,67	0,29
CSO (DSA)	12,2	48	4,62	4540,74	0,27
CMV (NíquelG60)	11,43	48	6,45	6936,71	0,38
CSO (NíquelG60)	12,00	48	6,46	6463,33	0,55
NASICON (NASG) (Test42604)	27	16	15,68	7582,05	0,65

Fonte: Autor (2018)

O custo do consumo energético foi calculado utilizando a tarifa média de energia elétrica de 0,5 (R\$/KWh), valor fornecido pela Agência Nacional de Energia Elétrica (ANAEEL). Verifica-se que o processo com a membrana CSO (DSA) obteve um consumo energético de 18,68% menor que a membrana CSO (Níquel G60), com os custos por KWh diferentes. Analogamente, a membrana CMV(DSA) apresenta um consumo energético de 21,18% menor do que a membrana CMV(Níquel G60).

De acordo com a Tabela 16, o reator com o menor consumo energético, estima-se um valor médio de R\$0,27 por m³ para produzir 12% do metilato de sódio em metanol (correspondente a 28% do valor comercial). De acordo com esses valores, estima-se um valor médio de R\$ 0,50 para produzir 28 % do metilato de sódio em metanol, a partir das mesmas condições operacionais durante 96 h de operação do sistema eletroquímico.

A Tabela 16, mostra alguns parâmetros de comparação para a mesma rota eletroquímica, utilizados para a produção do catalisador, verifica-se que o consumo energético da membrana CSO (DSA) é menor comparado a membrana NASG cerâmica. Porém em relação ao rendimento do processo a membrana CSO (DSA) produziu uma concentração máxima de 12,2% de metilato de sódio em metanol, enquanto a membrana NASG (NASICON cerâmica) obteve uma concentração máxima de 27,2 %. Apesar da produção do catalisador a membrana NASG (Test 42604). Segundo BALAGOPAL (2011), as membranas possuem uma alta estabilidade ou resistência a meios corrosivos, porém algumas composições que formam as membranas NASICON podem sofrer degradação ao longo do processo.

Tabela 17: Resultados do consumo energético e rendimento do processo CSO.

Membrana	Percentua I (% v/v)	t (h)	E_{cell} (V)	W (KWh/m³)	R\$/KW h	T (°C)
CSO (DSA [®])	12,2	48	4,62	4540,74	0,27	26
CSO (DSA [®])	14,50	48	4,12	4052,73	0,24	35
NASICON (Ni/Ni)	25,12	48	14,8	5792,74	1,23	50
NASICON (Ni/Ni)	26,33	48	12,6	4931,66	0,9213	60

Segundo BALAGOPAL (2011), o custo comercial para produzir o metilato de sódio (25% em metanol) é \$ 0,68- \$ 0,76/lb que corresponde a R\$ 3,27 – R\$ 3,65, o custo para produzir metilato de sódio em metanol pela rota eletroquímica com membrana NASICON (membrana super condutora de sódio) está estimado em US \$ 0,30 a US \$ 0,35 / lb (28% em metanol) que corresponde a R\$ 1,44 a 1,68. Estima-se uma economia de 60% de economia (pelo menos US \$ 0,48 / lb) usando a rota eletroquímica com membrana NASICON.

De acordo com a Tabela 17, o reator com o menor consumo energético, estima-se um valor médio de R\$0,27 por m³ para produzir 12% do metilato de sódio em metanol (correspondente a 28% do valor comercial). Com a membrana NASICON (Ni/Ni) para uma corrente de 3,5 A, o reator apresenta 28% de metilato de sódio em metanol. Estima-se que a partir das condições utilizadas de corrente a 2,5A, o reator atinja o valor comercial em 96 h de processo com um custo correspondente a R\$ 0,50 por m³.

A partir da Tabela 17, podemos observar que o consumo energético global para o reator com o conjunto da membrana CSO (DSA®) em temperatura ambiente é maior do que para o conjunto membrana CSO (DSA®) para uma temperatura de 35°C. Porém se fizermos uma avaliação dos percentuais de produção do catalisador CH₃ONa o reator com T=35° C apresentou uma concentração de metilato de sódio em metanol (CH₃ONa) de 2,5 % v/v a mais com o aumento da temperatura. Ao compararmos a membrana CSO (DSA®) para uma T = 35°C, apresenta um consumo energético menor comparado a membrana NASICON para diferentes temperaturas.

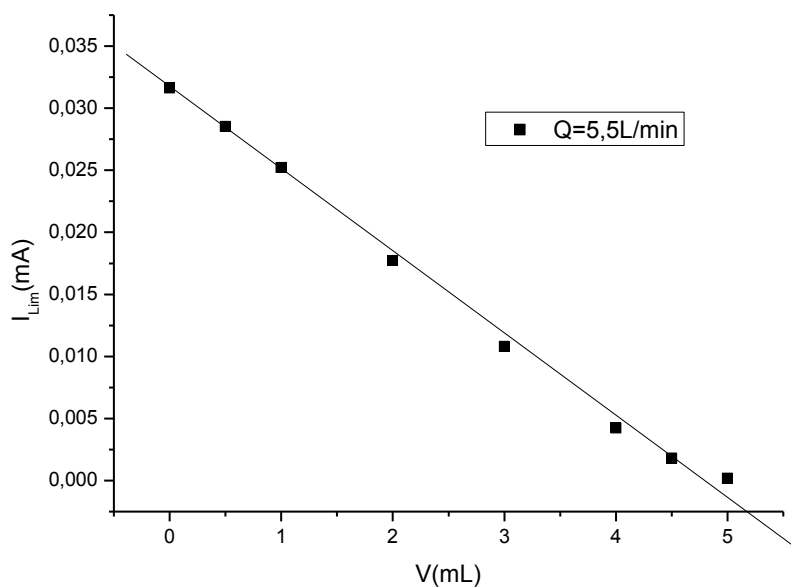
6.14 COEFICIENTE DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA COMBINADO (k_d^g)

Para o cálculo do K_d^g foi necessário determinar os valores das intensidades decorrente limite por titulação amperométrica, para cada variação de vazão de alimentação (0,5-5,5 L/min).

Com os valores da corrente limite (platô), foi plotado um gráfico desta corrente em função do volume de cloreto de cobalto adicionado como apresentado na Figura 60. Dessa forma encontrou-se o ponto de equivalência que representa o volume necessário de cloreto de cobalto para neutralizar todo o ferricianeto presente na amostra (ponto de equivalência).

Como o processo foi estudado com dois eletrodos diferentes. A modelagem foi realizada com o eletrodo de DSA e o eletrodo de Espuma de Níquel G60.

Figura 62 –Variação da intensidade de corrente limite em função do volume do cloreto de cobalto para uma vazão inicial de 5,5L/min.



Fonte: Autor (2018).

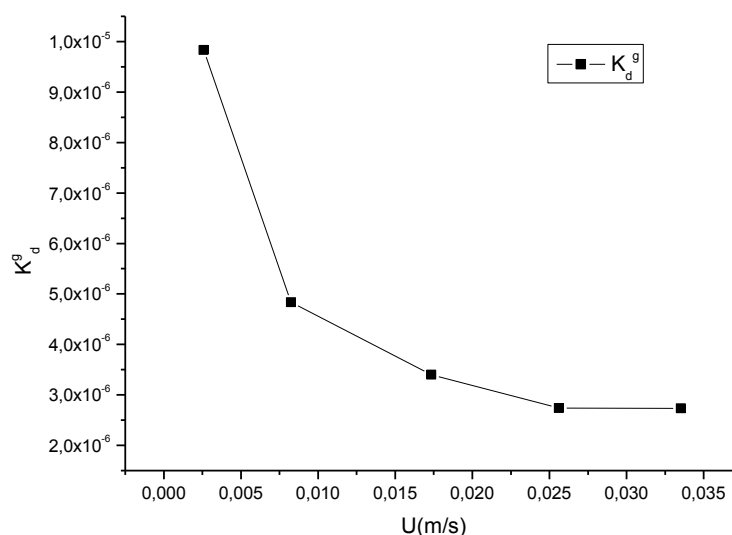
Calculou-se o K_d^g em cada vazão e plotou-se um gráfico em função da velocidade média do fluido, Figura 62. Os resultados obtidos foram expressos na Tabela 18.

Tabela 18 –Resultados do coeficiente de transferência de massa combinado para as respectivas velocidades médias do fluido no eletrodo DSA (De Nora).

\bar{u} (m/s)	K_d^g (m/s)
0,002293849	9,834770E-06
0,007338379	4,837125E-06
0,015426943	3,401110E-06
0,022784689	2,738357E-06
0,029825158	2,731830E-06

Fonte: Autor (2018).

Figura 63 – Comportamento do k_d^g em função da velocidade média do fluido para a placa de DSA (De Nora).



De acordo com Figura 63, observa-se que o coeficiente médio de transferência de massa combinado (K_d^g) diminui com a velocidade do eletrólito. Este comportamento pode ser explicado, devido pouca à convecção gerada no sistema na interface eletrólito/eletrodo, proporcionando o transporte mais lento dos íons, desde o seio da solução até a superfície do eletrodo, diminuindo a transferência de massa.

6.15 CORRELAÇÃO EMPÍRICA DO SISTEMA

A partir da análise dimensional é possível estabelecer uma correlação experimental que envolva a relação entre transferência de massa (número de Sherwood, Sh), propriedade hidrodinâmica do fluido (número de Reynolds), o número de Schmidt, Sc e a propriedade geométrica do sistema (dimensão característica- diâmetro hidráulico do tubo interno do reator eletroquímico).

De posse das definições dos números adimensionais Sh , Sc e Re apresentadas na análise dimensional (ANEXO A). Dessa forma, a correlação encontrada que melhor representa o sistema experimental em estudo é a seguinte:

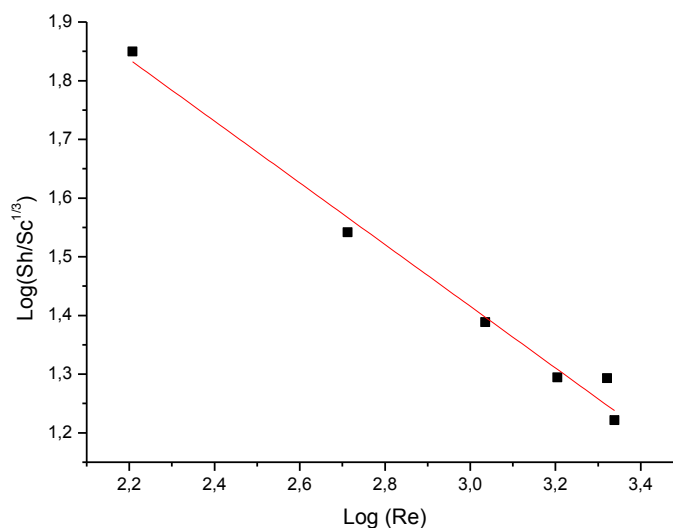
$$Sh = a \cdot Re^b Sc^c, \text{ se } c = 1/3 \text{ então: } \text{Log} \frac{Sh}{Sc^{1/3}} = \text{Log} a + b \cdot \text{Log} Re \quad (43)$$

Plotando-se um gráfico de $\left[\log \left(Sh/Sc^{1/3} \right) \text{ x } \log (Re) \right]$ é possível encontrar os valores de a (coeficiente linear) e b (coeficiente angular) e assim substituí-los na Equação 43 para obter a correlação. Na Tabela 19, estão representados os valores do coeficiente de transferência de massa combinado, obtidos por meio dos valores de corrente limite, aplicando as definições utilizadas para os números adimensionais: Sherwood, Reynolds e Schmidt, definidos a partir da análise dimensional do sistema. Todos esses dados citados estão relacionados à variação do fluxo de alimentação do eletrólito entre $6,71 \text{ E}^{-05}$ e $9,07 \text{ E}^{-05} \text{ m}^3/\text{s}$.

Tabela 19 – Valores calculados da velocidade de alimentação do eletrólito, coeficiente de transferência de massa combinado e os números adimensionais de Sherwood e Reynolds para o eletrodo de DSA.

K_d^g (m/s)	Re	Sh
$9,83 \cdot 10^{-06}$	161,22	715,62
$4,83 \cdot 10^{-6}$	517,77	351,97
$3,40 \cdot 10^{-6}$	1084,26	247,48
$2,738 \cdot 10^{-6}$	1601,40	199,25
$2,731 \cdot 10^{-6}$	2096,23	198,78
$2,31 \cdot 10^{-6}$	2179,22	168,57

Figura 64 –Mostra $\log\left(\text{Sh}/\text{Sc}^{\frac{1}{3}}\right)$ em função do $\log(\text{Re})$.



A partir da curva linearizada representada na Figura 64 a correlação empírica apresentada pela Equação 44, pode-se verificar que o sistema em estudo está sob regime laminar, pois o expoente do número de Reynolds é menor que 0,5. Este valor mostra que o fluxo líquido do sistema, caracteriza-se pela atuação intensa de forças viscosas em relação às forças inerciais, caracterizando o regime laminar. A correlação semi-empírica resultante:

$$\text{Sh} = 3,00 \frac{\text{Sc}^{\frac{1}{3}}}{\text{Re}^{0,52}} \quad (44)$$

A Correlação válida para uma faixa do número de Reynolds entre $161 < \text{Re} < 2179$ e um número de Schmidt igual a 1035.

A seguir foi realizada a modelagem do reator eletroquímico utilizando como eletrodo de trabalho (Espuma de Níquel G60).

Tabela 20 – Valores calculados da velocidade de alimentação do eletrólito, coeficiente de transferência de massa e os números adimensionais de Sherwood e Reynolds para o eletrodo de Níquel.

K_d^g (m/s)	Re	Sh
1,88E-05	64,81	1351,15
1,49E-05	135,17	1070,86
1,04E-05	336,19	745,56
3,49E-05	774,43	2502,14
7,22E-05	805,09	5178,74

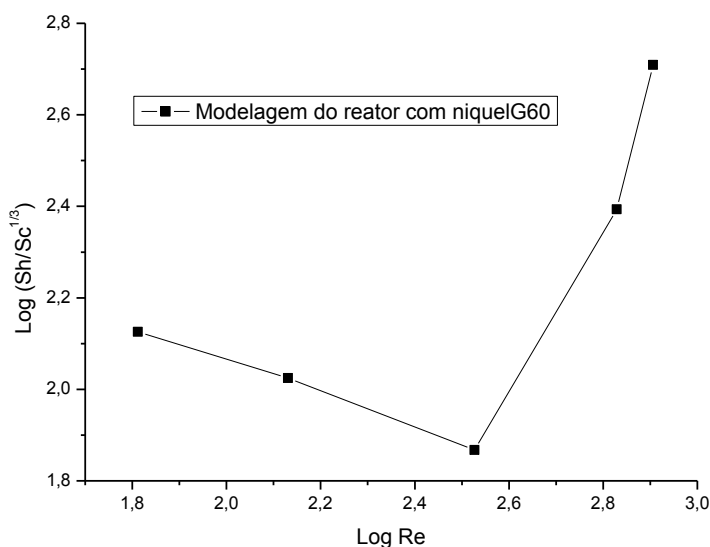
Tabela 21 – Resultados do coeficiente de transferência de massa combinado para as respectivas velocidades médias do fluido no eletrodo de Espuma de Níquel G60.

\bar{u} (m/s)	K_d^g (m/s)
0,0009350	1,88E-05
0,000195	1,49E-05
0,0004849	1,04E-05
0,0096786	3,49E-05
0,00116145	7,22E-05

Fonte: Autor (2018).

De posse das definições dos números adimensionais, apresentadas na análise dimensional (ANEXO A). Dessa forma, a correlação encontrada que melhor representa o sistema experimental em estudo é a seguinte: Plotando-se um gráfico de $K_d^g \times Re$ é possível verificar o comportamento do coeficiente de transferência de carga.

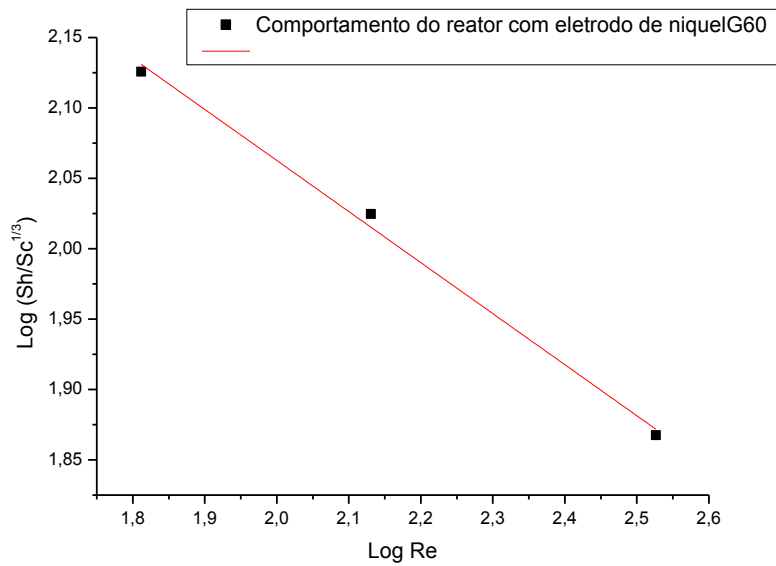
Figura 65 – Comportamento do coeficiente de transferência de massa combinado k_d^g em função da velocidade média do fluido para Espuma de Níquel G60.



Analisando a Figura 65, observa-se que a variação do coeficiente de transferência de massa combinado com a velocidade média do fluido, encontra-se um valor mínimo para um determinado número de Reynolds (crítico), para em seguida aumentar com a velocidade de percolação do eletrólito. Este comportamento pode ser explicado através da Figura 66 e 67.

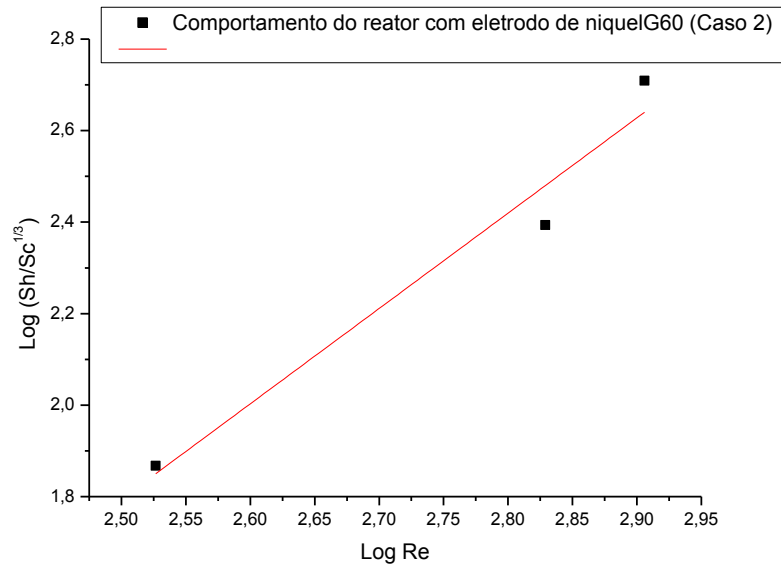
Plotou-se um gráfico das Figuras 66 e 67 para o coeficiente de transferência de massa versus o Reynolds, para as duas regiões citadas no item anterior, foram determinadas duas correlações lineares que representam o regime fluidodinâmico do sistema para cada caso. Em seguida, cada caso apresentado foi tratado de forma separa conforme a Figura 68.

Figura 66 – Comportamento do coeficiente de transferência de massa combinado k_d^g em função do Reynolds para Espuma de Níquel G60 (Caso 1) $R^2 = 0,99$.



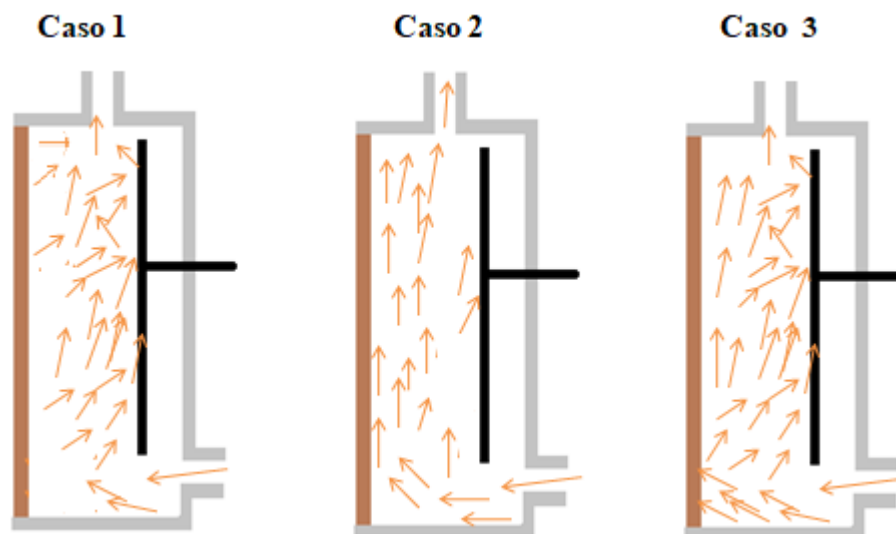
$$Sh = \frac{Sc^{1/3}}{2,78Re^{0,36}} \quad (45)$$

Figura 67 – Comportamento do coeficiente de transferência de massa combinado k_d^g em função do Reynolds crítico para Espuma de Níquel G60 (Caso 2) $R^2 = 0,93$.



$$Sh = 3,89 \times 10^{-04} Re^{2,00} Sc^{1/3} \quad (46)$$

Figura 68 – Comportamento do coeficiente de transferência de massa combinado k_d^g em função do Reynolds crítico para Espuma de Níquel G60.



Com o emprego do eletrodo de espuma de Níquel G60, a semi-célula passa a apresentar uma convecção mais “complexa” devido à alta porosidade deste material, acentuando ou reduzindo as zonas preferências de escoamento da solução, bem como uma variação do coeficiente de transferência de massa, de acordo com a intensidade da vazão de alimentação. Portanto, uma provável explicação para este fenômeno pode ser a seguinte: Na Figura 68, os casos 1 e 2 representa a região para o número de Reynolds entre 1,8 e 2,5, onde para vazões de alimentação correspondendo a um $Re=1,8$ ocorre uma melhor distribuição da solução e “molhabilidade” do eletrodo, direcionando o fluxo para a sua superfície e através do mesmo, promovendo assim uma maior transferência de massa. A medida que aumenta-se a vazão de alimentação até o número de Reynolds = 2,5, ou seja, no ponto de inflexão da curva (Reynolds crítico) (ver Figura 65), o aumento da vazão faz surgir caminhos de escoamento preferenciais ocasionando uma menor quantidade de massa iônica chegando à superfície do eletrodo. Isto promove uma queda gradual do coeficiente de transferência de massa– caso 2, fenômeno observado igualmente no trabalho de (LEGRAND, 1983). Com o aumento continuado da vazão de alimentação, acima do número de Reynolds crítico, a convecção passa a ser favorável novamente; pois o aumento da turbulência promove igualmente o aumento da transferência de massa – caso 3.

6.16 DISTRIBUIÇÃO DO TEMPO DE RESIDÊNCIA

As Figuras 69 a 74 a seguir, apresentam os resultados dos ensaios estímulo-resposta, com vazão variável. A resposta inicial dos ensaios tem como resultado um gráfico de concentração em relação ao tempo. Através da adimensionalização da Equação 14, que pode ser verificada no Apêndice (A), traçaram-se as curvas da DTR normalizada para o reator eletroquímico transversal com eletrodo de DSA®(De Nora).

Figura 69 – Curvas da DTR normalizada de 2,7L/min/ DSA[®] (De Nora).

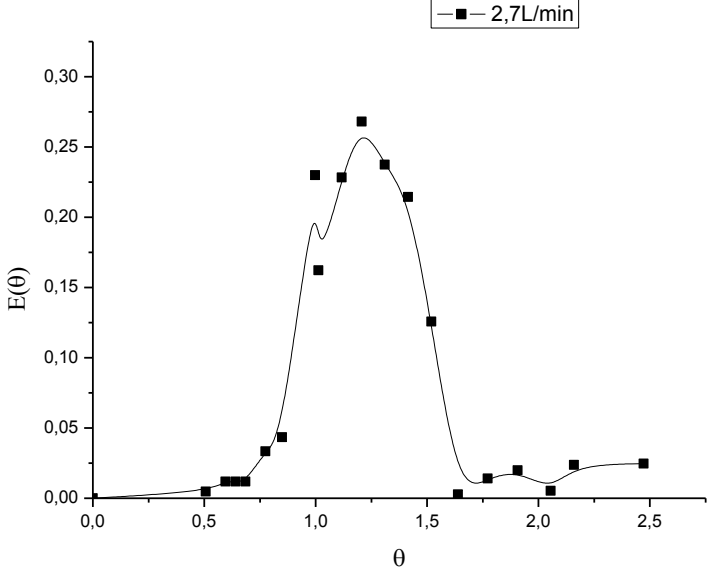


Figura 70 – Curvas da DTR normalizada de 5,2 L/min/DSA[®] (De Nora).

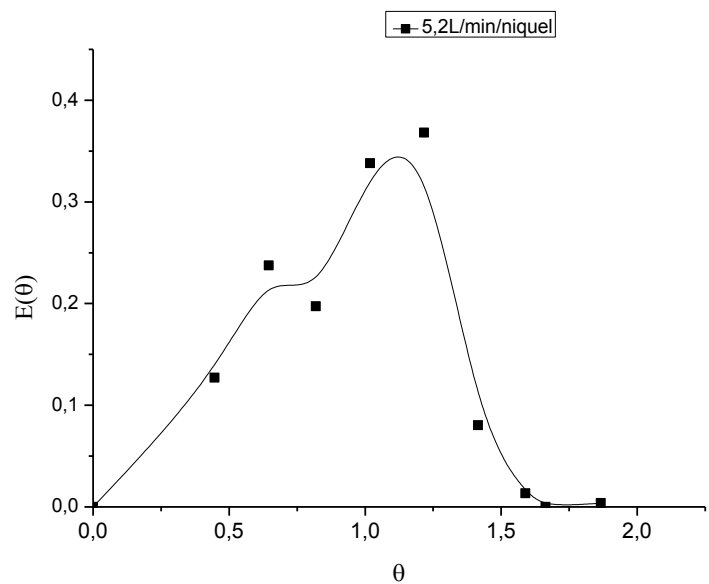


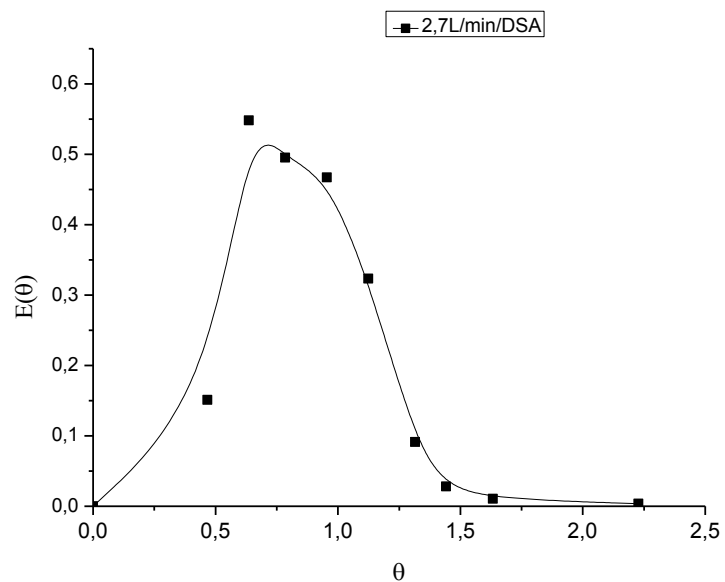
Figura 71 – Curvas da DTR normalizada de 5,5 L/min/DSA[®](De Nora).

Figura 72 – Curvas da DTR normalizada de 2,7 L/min/ níquel

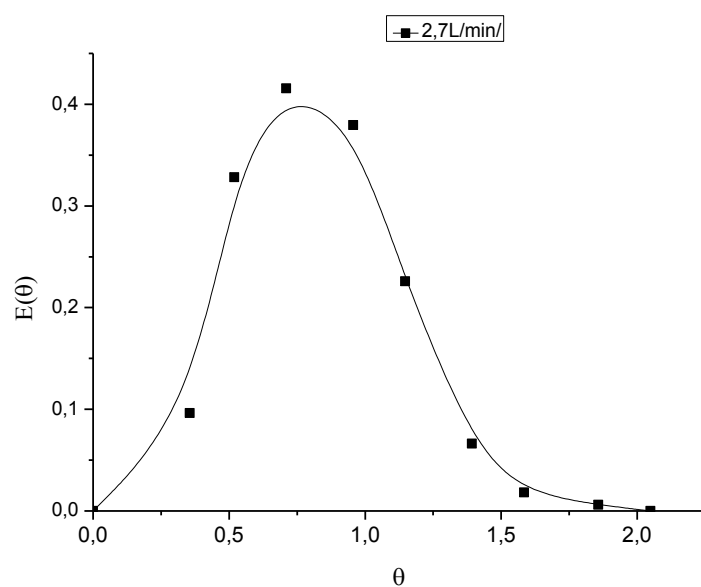


Figura 73 – Curvas da DTR normalizada de 5,2 L/min/ níquel

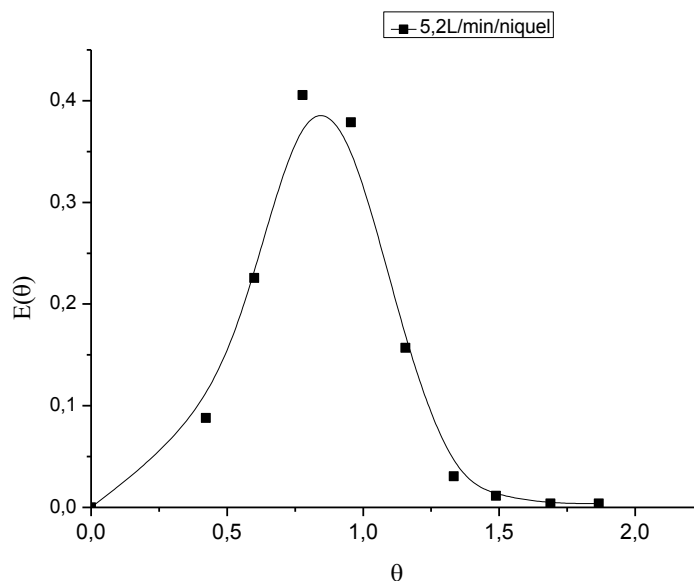
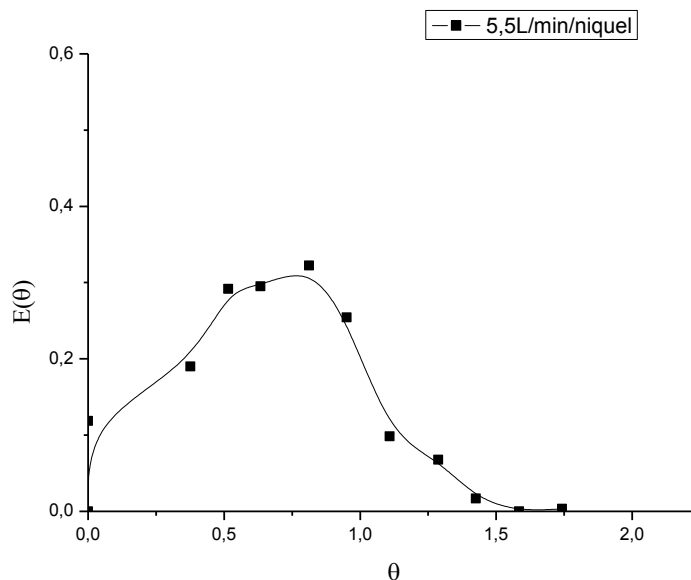


Figura 74 – Curvas da DTR normalizada de 5,5 L/min/ níquel



De acordo com as Figuras 69 a 74 das curvas da DTR para uma variação da vazão de 2,7 a 5,5 L/h, verifica-se que o comportamento hidrodinâmico possui diferenças. Observa-se que para as vazões de 2,7, 5,2 e 5,5 L/min, verifica-se pequenas ondulações na curva $E(\Theta)$ que apontam para a existência de curto-circuito no reator, além do fenômeno de cauda observado nas curvas de todos os experimentos que pode ser uma indicação da ocorrência de zonas mortas. Estas ocorrências configuram um sistema com fluxo disperso.

A comparação do tempo de residência médio, t_m , com o tempo de passagem do sistema, t , permite verificar se o escoamento é ideal (quando $t = t_m$), ou identificar o tipo de desvio ao escoamento ideal. Se t menor t_m há predominância de curto-circuito (Escoamento preferencial) se maior t_m acontece à formação de zonas mortas (LEVENSPIEL, 1972).

Tabela 22 – Resultados do tempo de residência médio e do tempo de residência nominal para o reator eletroquímico transversal com eletrodo de DSA[®] (De Nora).

Ensaio	Vazão (L/min)	V (L)	τ (min)	t_m(min)	($\tau - t_m$)
Reator/DSA	2,7	0,05965	1,3256	1,8146	-0,489
Reator/DSA	5,2	0,05965	0,6882	1,619	-0,9308
Reator/ DSA	5,5	0,05965	0,6579	1,457	-0,807
Reator/ níquel	2,7	0,05965	1,3256	1,427	-0,0071
Reator/níquel	5,2	0,05965	0,6882	1,600	-0,9118
Reator/níquel	5,5	0,05965	0,6579	1,595	-0,9371

Pela diferença entre o tempo de residência médio nominal e real ($t - t_m$) é possível identificar as anomalias de escoamento presentes no reator, sendo que valores negativos evidencia a presença de curto-circuito (elementos de fluido atravessarem o sistema muito mais rapidamente que os outros) (MARQUES, 2014).

Tabela 23 –Valores determinados de: $E(\Theta)_{\text{máx}}$, Pe e $D/(\mu L)$.

Vazão Q (L/min)	$E(\Theta)_{\text{máx}}$	Pe	$D/(\mu L)$
2,7	0,2683	0,9753	1,025
5,2	0,3680	0,974	1,026
5,5	0,5480	3,116	0,3213
2,7	0,2256	1,8028	0,3108
5,2	0,4054	2,2123	0,4519
5,5	0,3223	1,5795	0,6330

Segundo (LEVENSPIEL, 1974) quanto maior o valor do parâmetro da dispersão ($D/\mu L$) maior o espalhamento em todo o reator, para valores de $(D/\mu L) = 0,2$ é característica de um escoamento de grande dispersão e para valores maiores que $(D/\mu L) = 0,2$ o reator apresenta característica de um escoamento de mistura perfeita, logo de acordo com a Tabela 23, pode-se perceber que $(D/\mu L)$ apresenta valores que caracterizam um reator de mistura perfeita.

Foram construídas as curvas DTR e realizou-se o ajuste aos modelos uniparamétricos N- CSTR em série, alta dispersão e baixa dispersão para uma variação de vazão de 2,7 a 5,5 L/min, a partir das Equações 62 a 64 do Apêndice (A).

Figura 75 – Curva de distribuição do tempo de residência normalizada para vazão: 2,7 L/min/eletrodo de DSA, comparada aos modelos de n- reatores de mistura perfeita em série, alta e baixa dispersão.

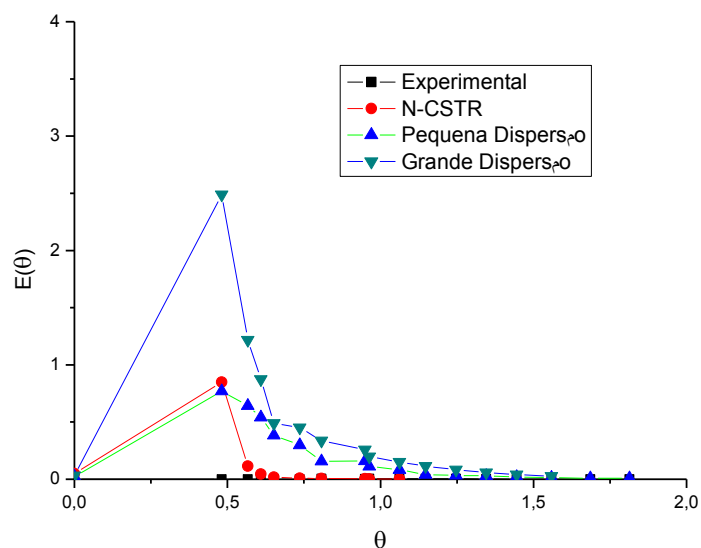


Figura 76 – Curva de distribuição do tempo de residência normalizada para vazão: 5,2 L/min/eletrodo de DSA, comparada aos modelos de n- reatores de mistura perfeita em série, alta e baixa dispersão.

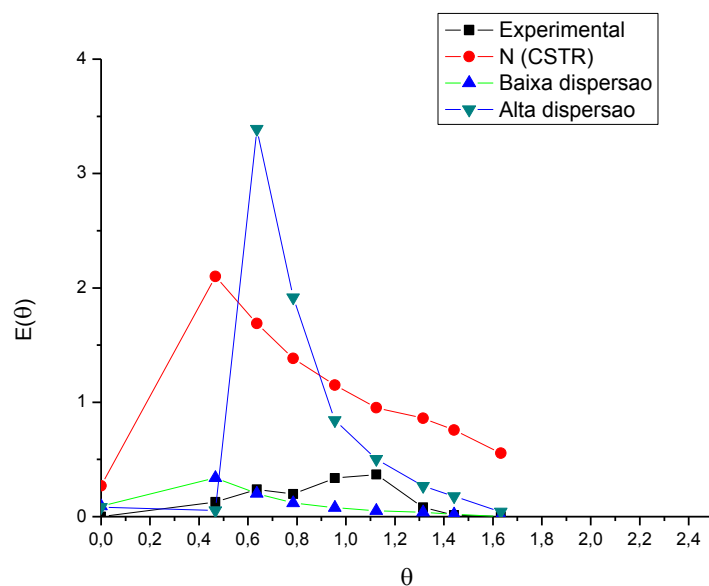


Figura 77 – Curva de distribuição do tempo de residência normalizada para vazão:5,5 L/min/ eletrodo de DSA, comparada aos modelos de n- reatores de mistura perfeita em série, alta e baixa dispersão.

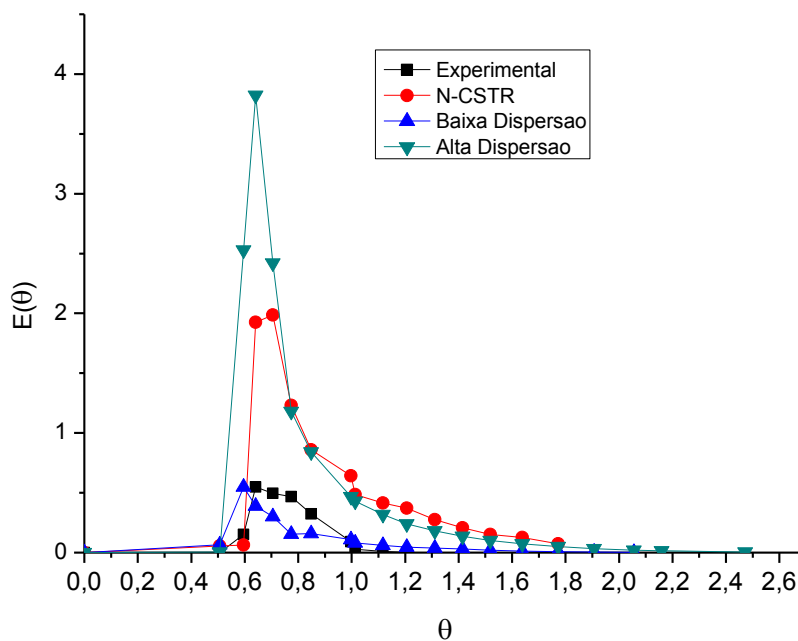


Figura 78 – Curva de distribuição do tempo de residência normalizada para vazão:2,7 L/min/ eletrodo de níquel, comparada aos modelos de n- reatores de mistura perfeita em série, alta e baixa dispersão.

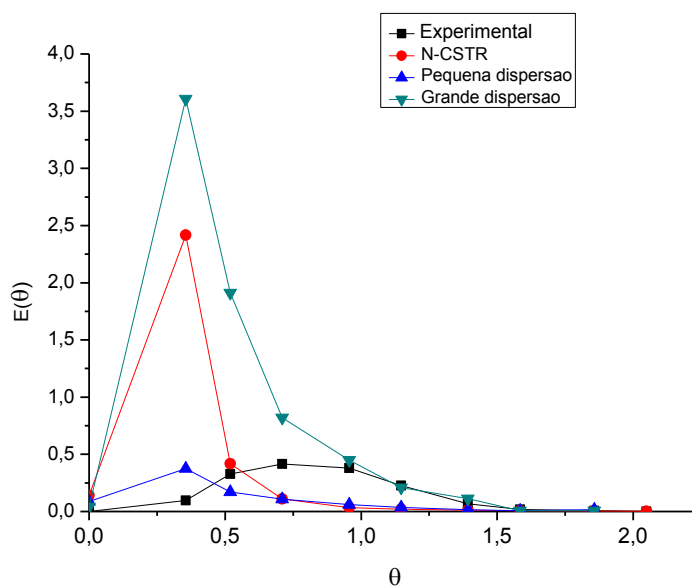


Figura 79 – Curva de distribuição do tempo de residência normalizada para vazão:5,2 L/min/ eletrodo de níquel, comparada aos modelos de n- reatores de mistura perfeita em série, alta e baixa dispersão.

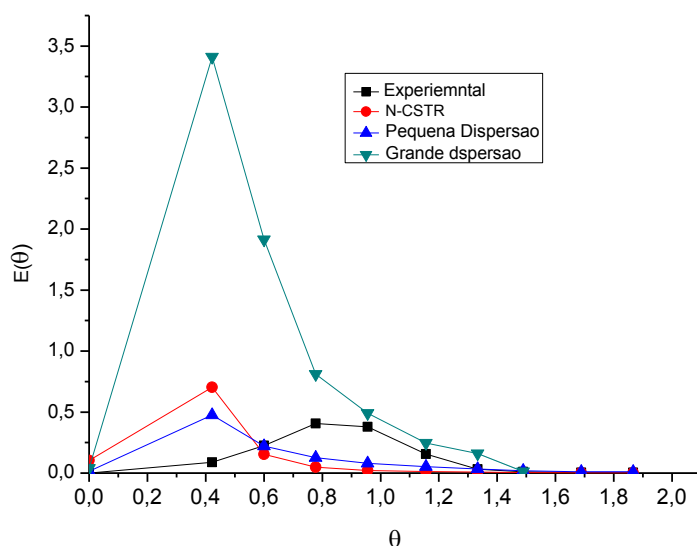
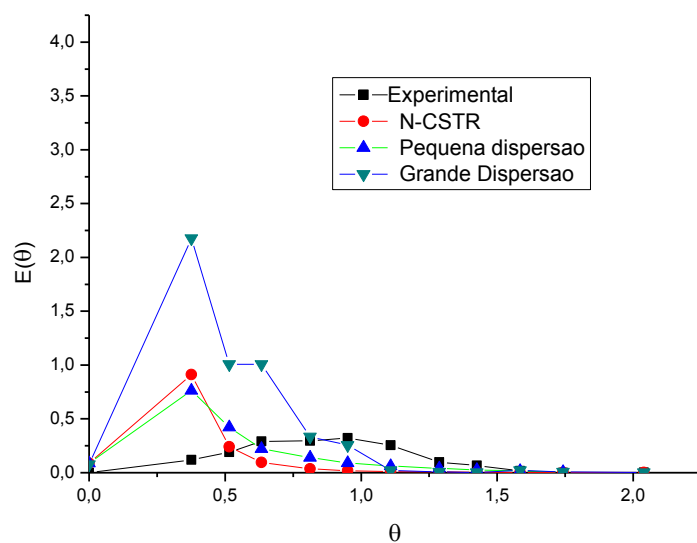


Figura 80 – Curva de distribuição do tempo de residência normalizada para vazão:5,5 L/min/ eletrodo de níquel, comparada aos modelos de n- reatores de mistura perfeita em série, alta e baixa dispersão.



De acordo com as Figuras 75 a 80 a construção das curvas da DTR das respectivas tentativas de ajuste aos modelos uniparamétricos, foi observado que o traçador cloreto de potássio (KCl) não foi adequado para descrever de forma satisfatória o comportamento hidrodinâmico do reator. Segundo (SOUZA, 2011) cada traçador fornece diferentes respostas hidrodinâmicas e a interpretação das características do escoamento é claramente dependente do traçador escolhido para a avaliação do fenômeno, o mesmo usou (cloreto de sódio, Eosina Y e Azul de Bromofenol) e constatou que são traçadores inadequados para prever respostas corretas em sistemas heterogêneos.

7 CONCLUSÃO

O coeficiente de difusão da membrana CMV no potencial 1,4V apresentou-se menor diante os demais potenciais. Não houve diferença de difusividade entre a membrana CSO e CMV nos potenciais de 1,8 V e 2,0V.

Ocorreu uma diferença mínima no Nmac (resistência das membranas) entre as membranas CMV e CSO, confirmado a partir dos valores iguais para o coeficiente de difusão das membranas.

De acordo com as condições aplicadas no processo, não foi possível a determinação da corrente limite pela técnica da cronopotenciometria devido ao aumento da queda ôhmica do sistema solução/membrana.

Ocorreu uma mudança na coloração das membranas CMV e CSO, porém não foi possível identificar nenhuma mudança estrutural através da microscopia óptica.

A análise de FTIR para membrana CMV demonstra uma diminuição na intensidade dos picos do espectro da membrana; pode ter ocorrido possíveis degradações na camada ativa da membrana.

A análise de FTIR para membrana CSO demonstra uma diminuição na intensidade dospicosdo espectro da membrana que pode estar relacionado à presença de incrustação na superfície da membrana e nos canais condutores.

Em todos os ensaios realizados o reator com as membranas CSO e CMV concentraram aproximadamente 12,0% v/v e 11% v/v respectivamente de metilato de sódio em metanol.

O reator eletroquímico apresentou um rendimento entre 2,65 a 3,00% ao final de 48 h de operação.

Ao final de 48h do processo estudado, as concentrações de metilato de sódio obtidas em metanol, não apresentaram valores significativos quando comparados aos valores aceitos comercialmente de no mínimo 25%.

De modo geral, o eletrodo de DSA[®] pode ser utilizado para maximizar a eficiência de custo, equilibrando a eficiência elétrica com o baixo custo do eletrodo. (QUANTO).

O rendimento da membrana CSO para o eletrodo de DSA[®] apresenta um rendimento de 0,35% a mais que a membrana CMV, ou seja, não há uma diferença significativa na eficiência das membranas.

A membrana CSO com o eletrodo DSA apresentou o menor consumo energético 45540,74 KJ/mol durante as 48h de operação da célula.

O processo com a membrana CSO obteve um consumo energético de 15,43% menor que a membrana CMV com custos aproximados utilizando eletrodo de DSA[®](De Nora). Analogamente a eletrolise utilizando a membrana CMV DSA[®](De Nora) obteve um consumo de 21,18 % menor que a CMV(Níquel G60).

A resistência da interface membrana/solução é maior para um sistema estacionário devido ao acúmulo de íons Na⁺ na superfície da membrana.

A correlação $Sh = 3,00Sc^{0,33}/Re^{0,52}$ representa o modelo empírico para a célula eletroquímica utilizando o eletrodo de DSA (De Nora) como cátodo.

As correlações $Sh = \frac{Sc^{\frac{1}{3}}}{2,78Re^{0,36}}$ e $Sh = 3,89 \times 10^{-4} \cdot Re^{2,00} Sc^{1/3}$ representam o modelo empírico para célula eletroquímica utilizando o eletrodo de espuma de Níquel G60 como cátodo.

Os valores do parâmetro de dispersão são valores de $D/(\mu L) > 0,2$ caracterizou um reator de mistura perfeita.

Foi observado que o traçador KCl não foi adequado para encontrar um modelo uniparamétrico que se adequasse ao reator eletroquímico transversal.

Foi encontrado caminhos preferências (curto-circuito) no reator.

8 PROPOSTA DE TRABALHOS FUTUROS

- Realizar estudos com membranas híbridas que apresentem valores maiores de difusividade de íon sódio.
- Fazer o uso da Fluidodinâmica computacional para a modelagem do reator (CFD).
- Utilizar outras concentrações da solução de hidróxido de sódio para evitar incrustação das membranas.
- Utilizar outros materiais de eletrodos a fim de diminuir o custo do processo.
- Utilizar outra configuração do reator na entrada e saída.
- Testar o processo para um tempo mais longo de operação e de forma contínua
- Manter um melhor controle na reposição do hidróxido de sódio.

9 REFERÊNCIAS

ALMEIDA, E.M.F.; VILAR, E.O.; FEITOZA, A.C.O. characterization and statistical modeling applied in a Chlor-Alkali diaphragm-cell. **Chemical Engineering Research & Design**, p. 491-498, 2011.

ARMINEH, H.; WEI, K.; SAHAR, T.; CHEN, G.Q.; KENTISH, S.E. The Role of Exchange Membranes in Membrane Capacitive Deionisation. **Membranes Acta**, September 2017.

ALVES, G.A.A. Estudo da viabilidade econômica da produção de Biodiesel de Gordura suína: Uma estimativa baseada em dados experimentais em escala de bancada. Trabalho de Conclusão de curso (Bacharel em Engenharia de produção), Universidade Tecnológica Federal do Paraná, medianeira, 2013.

AMADO, F.D.R., Produção e aplicação de membranas com polímeros convencionais e polianilina para uso em eletrodialise no tratamento de efluentes industriais, in Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais, 2006, Universidade Federal do Rio Grande do Sul-UFRGS: Porto Alegre.

BALAGOPAL, S.V.M. **Electrolytic Method to make alkali alcoholates using ceramic ion conducting solid membranes**. 35 U.S.C. §119(e) to U.S. Provisional Patent Application 60/528,612, filed Dec. 11, 2003.

BARGHI, H. Doctoral thesis at chalmers university of technology. Gothenburg, Sweden: [s.n.], 2014.

BERUSKI, O. Simulação e modelagem de células a combustível de membrana de troca protônica. Tese de doutor em ciências. Instituto de Química de São Carlos-Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

BRANDÃO, K.S.R.; NASCIMENTO, U.M.; SOUZA, A.G.; CONCEIÇÃO, M.M. Otimização do processo de produção de Biodiesel Metílico e Etílico de soja. São Luis: Universidade Federal do Maranhão, p.1-8, 2006.

BRADLEY, D. C. **Alkoxo and aryloxo derivatives of metals**. [S.l.]: San Diego: Academic Press., (2001).

BREITER, M. W. On the nature of reduced carbon dioxide. **Electrochimica Acta**, p. p.1213-1218, 1697.

CARTONI, C.R. Avaliação de catalisadores na produção de biodiesel metílico derivado do óleo de soja : análise técnica, econômica e ambiental.2009. 83f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, São Paulo,2009.

CHINISSI,C.R.C.Adequação de parâmetros físicos e químicos de efluente industrial e relação com a toxicidade.Dissertação (Ciências Ambientais), Universidade caxias do sul,caxias do sul,2015.

COHEN, J. L.; VOLPE, D. J. A. H. D. Electrochemical determination of activation energies for methanol oxidation on polycrystalline platinum in acidic and alkaline. **Physical chemistry chemical physics**, 2007. p.49-77.

HAMILTON.;C,DAVID.;J,TOOZE, Robert P.**Catalyst Separation, Recovery and Recycling**. [S.l.]: Springer Netherlands, 2006.

COMNINELLIS, C.; NERINI, A. Anodic-Oxidation of Phenol in the Presence of NaCl for waste-water Treatment. **Journal of Applied Electrochemistry**, 1995. p. 23-28.

COWAN, D. A.; BROWN, J. H. Brown, J.H. Effect of turbulence on limiting current in electro dialysis cells. Industrial and Engineering Chemistry. Espanha: Ed. Reverté S.A., 1959. p. p.1445-1448.

CRABTREE, R. H.**The Organometallic Chemistry of the Transition Metals**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 6 de abr de 2009 - 520 páginas. 520 p.

COSTA.;T.S.Monitoramento da qualidade de águas de cisternas e suas consequências para a saúde da comunidade santa luzia,município de picuí-PB, Dissertação (Engenharia Química),Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grade,2015.

DABDOUB, M.J.; BRONZEL, J.L.; RAMPIN, M.;A.Biodiesel: Visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria.**Química Nova**, São Paulo,V.32,2009.

DESMINELARIZADORES. Disponível: <http://www.hidrodex.com.br>. Acessado em 10/05/2017.

FERREIRA, E.C.L.;QUADROS,F.M.;SOUZA,J.P.I.;TANAKA,A.T.Desenvolvimento de conjunto membrana eletrodos para célula a combustível de metanol direto passiva.In: **Química Nova**, vol33 no.6, São Paulo,2010.

MULLER.;F Membranas poliméricas íon seletivas aniônicas e catiônicas para uso em eletrodialise. Tese (Doutor em engenharia) Universidade do Rioi Grande do Sul. Porto Alegre : [s.n.], 2013.

LEGRAND,J. Mise en ouvre des écoulements de Taylor-Couette-Poiseuille ed de ruissellement plan dans des réacteurs électrochimiques de conception nouvelle. Le Grade de Docteur Es-Scieces. Devant L' Universite de Rennes, Junho,1983.

LIMA,J.F. **Avaliação Eletroquímica da espuma Niquel G60 e placa de aço perfurada 316 objetivando sua utilização.** Campina Grande, 2013.

FREDMANN, B. “Transesterification Kinetics of Soybean Oil. **Sustainable Energy, Vol. 2 No. 3, 81-84**, p. J. Am. Chem., 1986.

HAJATDOOST, S.; SAMMON, C.; YARWOOD, J. FTIR studies of diffusion and perturbation of water in polyelectrolyte thin films. Part 4. Diffusion, perturbation and swelling process for ionic solutions in SPEES/PES membranes. Polym., 1821-1827, 2002.

HOCEVAR.;M.A, HANSEN.;B,MULLER.;F.;AMORIM.;V.A,FERREIRA.;C.A. The Role of Exchange Membranes in Membrane Capacitive Deionisation.Membranes. **Acta**, 14 Sept 2017.

TAS.;S.Bio-Inspired ion selective Crown-Ether Polymer Membranes. **Enschede: Universiteit Twente DOI: 10.3990/1.9789036540742**, March 2016.

GOK.;H.Y.F.**Development of Sodium alkoxide catalyts from polyols for Biodiesel Production.**Thesis Submitted to the college of Universit of Saskatchewan Saskatoon, August 2011.

HALBIG,P.Process of preparing alkali metal aliphatic monohydroxy alcoholates. No Drawing. Application filed November 23, 1931, Serial No. 576,949, and. in Germany June 24, 1931. v.

HO.;W.S.W; SIRKAR, K.K. Membrane Hanbook.Springer sciense business media,2001.

HOUSMANS, T. H. M. . W. A. H. . K. M. T. M. Structure Sensitivity of Methanol Electrooxidation Pathways on Platinum: An On-Line Electrochemical Mass, 2006.

HASSAN.;M.H.Uma visão geral do Biocombustível como uma fonte de energia renovável: Desenvolvimento e desafios. **Engenharia Procedia**, vol 56, p.43, 2013.

IWASITA, T. X. X.; XIA, X. Adsorption of water at Pt (111) electrode in HClO₄ solutions; The potential of zero charge. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 1996. p. 95-102.

IWASITA, T. Electrocatalysis of methanol oxidation. **Electrochimica Acta**, 2002. n 47, p. 3663-3674.

JESUS, J.M.S. Estudo do envelhecimento de membranas trocadoras de íons em contato com soluções sintéticas à base de HEDP. Dissertação (Mestre em Ciências)- Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.

GAVVRILOV.; A.V, SAVINOVA.; E.R, SIMOINOV.; P.A, ZAIKOVSKI.; CHEREPANOVA.; S.V, TSIRLINA; G.A, PARMON.; V.N On the influence of the metal loading on the structure of carbon-supported PtRu catalysts and their electrocatalytic activities in CO and methanol electrooxidation. **physical chemistry physica physica**, n 40, 2007.

KARAS, F.; HNÁT, J.; PAIDAR, M. . S. J. B. K. Determination of the ion exchange capacity of anion-selective membranes. **International Journal of Hydrogen Energy**, p.5054-5062. 2014.

KIKUCHI, K.I.; GOTOH.; TAKASHI, H.; HIGASHINO, S. Separation of amino acids by electro dialysis with ion-exchange membranes. **Journal of chemical Engineering of japan**, v.28, p.103-109, 1995.

KIYONO, R.; KOOPS, G.H.; WESSLING, M.; STRATMANN, H. Mixed matrix microporous hollow fibers with ion-exchange functionality. **Journal of Membrane Science**, v.231, p.109-115, 2004.

LEUNG, D. Y. C.; WU, X.; LEUNG, M. K. H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. **Applied Energy**, v.87, p.1082-1094, China, 2010.

LEVENSPIEL, O. **Chemical Reaction Engineering**. 3^o ed: John Wiley & Sons, 2000.

LONSDALE, H. K. Transport mechanisms in membrane separation processes. **Journal of Membrane Science**, p.191-192, 1989.

LEUNG, D.Y.C; WU, X.; LEUNG, M.K.H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. China. **Applied Energy**, v.87, p.1082-1094, 2010.

LOPES, T.M.N. Caracterização Experimental de um dessalinizador de água por membrana polimérica. Graduação (Engenharia Mecânica da Escola Politécnica) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

LOUREIRO, F.A.M. Desenvolvimento de membranas poliméricas nanoestruturadas condutoras protônicas para células a combustível do tipo PEM. Tese (Doutor em ciências em tecnologia de processos químicos e bioquímicos-Universidade do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

MARCZYNSKI, E. S. Avaliação de membranas hidrocarbônicas não fluoradas para uso como eletrólito em célula a combustível tipo DEFC. Dissertação- Universidade do Rio Grande do sul Porto Alegre, 2013.

MARDER, R. Estudo do transporte de íons metálicos através de uma membrana íon-seletiva catiônica a partir da cronopotenciometria. In Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais. 2007, Universidade Federal do Rio Grande do Sul-UFRGS.

MARINHO, V.L.S. Estudo do efeito crossover de metanol na reação de redução de oxigênio em células a combustível. 2010. 83 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2010.

MARKOVIC, N.M.; ADZIC, R.R.; CAHAN, B.D.; YEAGER, E.B. Structural effects in electrocatalysis: oxygen reduction on platinum low index single-crystal surfaces in perchloric acid solutions. *Journal of Electroanalytical chemistry*, v.377, p.249-259, 1994.

MELO, M.J.M.M. Estudo de Métodos de Tratamentos de Efluentes (Troca iônica e Eletroquímico) separados e sequencias para eliminação de Derivados de Petróleo. Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Petróleo - UFRN. Natal, p.24, 2014.

MEHROTRA, R. C. Synthesis and reactions of metal alkoxides. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Vol 100, 1988.

MISHCHUK, N. A. Perspectives of the electro dialysis intensification. **Desalination**, Vol 117, p.283-296. 1998.

MIYAZAKI, Celina Massumi. Fabricação de filmes ultrafinos automontados para aplicações em células a combustível. 2014. 157 f. Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho, Sorocaba, 2014.

MULLER, F. Membranas poliméricas íon seletivas aniônicas e catiônicas para uso em eletrodialise. Tese (Doutor em engenharia) Universidade Federal do Rio Grande do sul. Porto Alegre, 2013.

NEUMMAN, M.A. Estudo de Caso: Estação de tratamento de efluentes de uma indústria metal-mecânica do noroeste do RS. Universidade regional do noroeste do estado do Rio Grande do Sul, Ijuí, 2016.

PEGORARO, P. R. Distribuição do tempo de residência e letalidade no processamento térmico contínuo de líquidos com escoamento laminar não ideal em trocadores bitubulares. São Paulo: [s.n.], 2012.

POMÈS, R.; ROUX.R. Molecular mechanism of H⁺ conduction in the single-file water chain of the gramicidin channel. **Biophys J**,p. 2304-16, 2018. p. 2304-16

POURCELLY, G. A. B. N. V. P. N. Transport of weak-electrolyte anions through anion exchange membranes current-voltage characteristics. **J.Membr.Sci.**;**189**, 2001. pp.129-140.

PROENÇA.;M.P. Desenvolvimento de membranas íon-seletivas com poliestireno sulfonado e poliestireno sulfonado e polianilina dopada para a aplicação em eletrodialise. Dissertação (Mestre em Engenharia).Universidade do Rio Grande do Sul,Porto Alegre,2009.

QUEIROZ,F.R.M. Sistemas de membranas de microfiltração/nanofiltração ultrafiltração/osmose inversa: Uma alternativa para a redução do nitrato em águas doces e salobras.Tese de Doutorado (Engenharia química). Universidade Federal de Campina Grande,2017.

RAN, J. E. A. Ion exchange membranes: New developments and applications. **Journal of Membrane Science**, 2017.p 267-291.

REIS, R.G.C.Estudo comparativo da oxidação de metanol, etanol, propanol e Butanol sobre eletrocatalisadores a base de platina, suportados em carbono. Tese (Pós-Graduação em Química)-Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás. GOIÂNIA,2017.

RICCI, B.C. Remoção de metais, recuperação de ácido sulfúrico e na geração de água de reúso a partir de efluente de indústria de Mineração de Ouro.Dissertação (Dissertação em saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) -Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2015.

ROWSHANZAMIR, S.; PEIGAMBARDOUST, S. J.; AMJADI, M. Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications”. **Journal ofHydrogen Energy**, 2010.

RUSSEL, J. B. **Química Geral**. p584-618 p, 1994.

SALTARIN, M. J. Produção de Biodiesel em Laboratório a partir de Óleo e Gordura Residual pela Rota etflica com hidróxido de sódio. In: Dissertação (Engenharia industrial)-Escola Politecnica,Universidade Federal da Bahia, Salvador,2013.

SANTOS.; C.S.L. Aplicação do processo de Eletrodialise na remoção de cromo em efluente sintético advindo de Biorreator anaeróbio. Dissertação -Universidade Federal de Uberlândia, Sorocaba,2014.

SOUZA, T. Y. **Estudo hidrodinâmico de Reator Aeróbico-Aenóxico de Leito Fixo-(RAALF)**. São Carlos-SP: [s.n.], 2012.

SOUZA, J.F. Desenvolvimento de membranas de polissulfona para imobilização de lipase. Dissertação (Mestrado em materiais)-Universidade de caxias do Sul,Caxias do Sul,2006.

SCARAZZATO, T. et al. Treatment of wastewaters from cyanide-free plating by electro dialysis. **Journal of Cleaner Production**, p.241-250,2014.

SCHMAL, D.; VAN ERKEL, J.; VAN DUIN, P. J. Mass transfer at carbon fibre electrodes.**Journal of applied electrochemistry**, 1996. 422-430.

SCHMIDT.;T.J,NOESKE.;M,GASTEIGER.;H.A,BRITZ.;P,BONNEMANN.;H.PtRu Alloy colloids as Precursors for Fuel Cell Catalysts. **Journal of the Electrochemical Society**, p.925-931,1998.

SILVA,D.E.S.L.Síntese e caracterização de membranas condutoras híbridas baseadas em poli (Éter imida) para uso em célula a combustível. In: Engenharia.,Universidade Federal do Rio Grande do sul, Porto Alegre, 2011.

SHAPOSHNIK, V.A.; ZUBETS,N.N.; MILL, B.E.; STRIGINA, I.P.Demineralization of water by electro dialysis with ion-exchange membranes, grains and nets. **Desalination**, v.133,p.211-214,2001.

S.LANGLOUS: "Etude des électrodes volumiques de mousse métallique", Thèse de Doctorat, university de Rennes I, Juin ,1998.

STRATHMANN, H. R.; KOOPS, G. H.; WESSLING, M. Mixed matrix microporous hollow fibers with ion-exchange functionality. **Journal of Membrane Science**,p.109-115, 2004.

TAKY, M. E. A.;POURCELLY.;G.; LEBON.;F.;GAVACH.;C. Polarization phenomena at the interfaces between an electrolyte solution and an ion exchange membrane : Ion Transfer with a cation exchange membrane. **Journal of Electroanalytical chemistry**, p.171-194,1992.

TANAKA, Y. Water dissociation in ion-exchange membrane electro dialysis. **Journal of Membrane Science**, 2002. p.227-244.

TRINDADE, C. M. Uso de processos de separação por membranas no tratamento de efluentes de linhas de revestimentos nanocerâmicos. Porto Alegre, 2014.

TONGWEN, X.; WEIHUA, Y. Industrial recovery of mixed acid (HF+ HNO₃) from the titanium spent leaching solutions by diffusion dialysis with a new series of anion exchange

membranes. *Journal of Membrane Science*, V.220, p.89-95, 2003.

TUREK, M.; BIA, M. J.; GNOT, W. Utilization of coal mine brines in the chlorine production process. **Dessalination**, v.101, p.57-67, 1995.

TURNOVA, N. Y. A. N. A. V. Alcohol derivatives of the alkali and alkaline earth metals, magnesium, and thallium (I). **Russian Chemical Reviews**, , 1965.

ULBRICHT, M. Advanced functional polymer membranes. **Polimer, Germany**, Disponível em: Acesso em: 12 jun. 2017. 2006. p. 2217-2262.

URIBE et al. Organic electrosynthesis : A promising green methodology in organic chemistry. **Green Chemistry**, Outubro 2010. DOI: 10.1039.

VILAR, E. O. Transfer de matéria entre un fritté métallique et un liquide-application aux electrodes poreuses percolées, ENSCR.. **Rennes-France**, 1996. [s.n].

WALSH, F. C. **A First Course In Electrochemical Engineering**. 1°. ed. England: The electrochemical consultancy, 1993.

XU, T. "Ion exchange membranes: State of their development and perspective". **Journal of Membrane Science**, 2005. p. 1-29.

ZHAO, Y.; TANG, K.; LIU, Q.; DIAZ, A. S.; PAN, J.; Shen, J. Recovery of chemically degraded polyethyleneimine by a re-modification method: prolonging the Life time of cation Exchange membranes. **Royal Society of Chemistry**, p.3 2016.

ANEXO (A)

Análise do teor de metilato de sodio em metanol (CMV)								
Exp 1								
NaOCH ₃ (% m/m)	t1(s)	t2(s)	t3(s)	tméd(s)	K(mm ² /s ²)	v	C(%)	
0h	47,8	46,77	46,77	47,113	0,0338	0,0159	4,3657	
12h	72,34	71,59	71,56	71,83		0,0243	7,7693	
24h	103,51	105,67	109,1	106,09		0,0359	11,054	
36h	163,46	159,4	151,54	160,13		0,0541	14,336	
48h	175,67	174,86	174,24	174,92		0,0591	14,999	
Exp2								
NaOCH ₃ (% m/m)	t1(s)	t2(s)	t3(s)	tméd(s)	K(mm ² /s ²)	v	C(%)	
0h	46,25	46,27	46,26	46,26	0,0338	0,0156	4,2271	
12h	74,99	74,81	74,76	74,853		0,0253	8,1162	
24h	104,51	104,46	109,46	106,14		0,0359	11,058	
36h	168,22	167,63	163,65	166,5		0,0563	14,631	
48h	176,67	176,86	176,24	176,59		0,0597	15,07	
Exp3								
NaOCH ₃ (% m/m)	t1(s)	t2(s)	t3(s)	tméd(s)	K(mm ² /s ²)	v	C(%)	
0h	45,23	45,25	45,26	45,247	0,0338	0,0153	4,0604	
12h	86,85	86,09	87,68	86,873		0,0294	9,375	
24h	105,09	105,75	105,7	105,51		0,0357	11,008	
36h	160,06	163,48	163,31	162,28		0,0549	14,437	
48h	178,11	178,78	178,82	178,57		0,0604	15,152	
Média dos Exp (1,2,3)								
NaOCH ₃ (% m/m)	t1 méd(s)	t2 méd(s)	3méd(stméd(s)	K(mm ² /s ²)	v	C(%)	Rendimento (%)	
0h	45,74	45,76	45,76	45,753	0,0338	0,0155	4,144	14,80011308
12h	80,92	80,45	81,22	80,863		0,0273	8,7685	31,31594165
24h	104,8	105,105	107,58	105,83		0,0358	11,033	39,40454342
36h	164,14	165,555	163,48	164,39		0,0556	14,535	51,91039289
48h	177,39	177,82	177,53	177,58		0,06	15,111	53,9678999

Análise do teor de metilato de sodio em metanol (CSO)							
Exp 1							
NaOCH ₃ (% m/m)	t1(s)	t2(s)	t3(s)	tméd(s)	K(mm ² /s ²)	v (cm ² /s)	Concentração (%)
0h	44,76	44,77	44,56	44,696667	0,0338	0,015107473	3,968950846
12h	115,06	115,34	115,29	115,23		0,03894774	11,73611856
24h	154,86	157,87	158,86	157,19667		0,053132473	14,19575368
36h	187,73	187,71	187,72	187,72		0,06344936	15,51926763
48h	205,54	205,52	205,54	205,53333		0,069470267	16,17605329
Exp 2							
NaOCH ₃ (% m/m)	t1(s)	t2(s)	t3(s)	tméd(s)	K(mm ² /s ²)	v (cm ² /s)	Concentração (%)
0h	45,03	45,02	45,02	45,023333	0,0338	0,015217887	4,023346697
12h	83,39	83,27	83,26	83,306667		0,028157653	9,020316332
24h	119,25	119,23	119,21	119,23		0,04029974	12,01492374
36h	162,32	162,35	162,34	162,33667		0,054869793	14,43996599
48h	208,92	208,9	208,96	208,92667		0,070617213	16,29359022
Média dos Exp (1,2)							
NaOCH ₃ (% m/m)	t1 méd(s)	t2 méd(s)	tméd(s)	K(mm ² /s ²)	v (cm ² /s)	Concentração (%)	Rendimento(%)
0h	44,70	45,02	45,02	0,0338	0,015217887	4,023346697	14,36909535
12h	115,23	83,31	99,27		0,033552697	10,49898069	37,49635959
24h	157,20	119,23	138,21		0,046716107	13,19866075	47,1380741
36h	187,72	162,34	175,03		0,059159577	15,00376749	53,5848839
48h	205,53	208,93	207,23		0,07004374	16,23509947	57,98249811

Análise do teor de metilato de sodio em metanol CMV/Ni										
Exp 1										
NaOCH ₃ (% m/m)	t1(s)	t2(s)	t3(s)	t4(s)	t5(s)	tméd(s)	K(mm ² /s ²)	v	Concentração (%)	
0h	44,8	44,9	44,8	45,2	45,1	44,9	0,0338	0,0151762	4,002838006	
12h	71,5	71,64	71,54	71,46	71,56	71,54		0,02418052	7,73533222	
24h	108,1	108,12	108,3	108,9	108,2	108,2		0,0365716	11,2172334	
36h	146,21	146,7	146,8	146,31	146,22	146,31		0,04945278	13,64374083	
48h	187,8	187,6	187,8	188,5	188,6	187,8		0,0634764	15,52238132	
Exp 1										
NaOCH ₃ (% m/m)	t1(s)	t2(s)	t3(s)	t4(s)	t5(s)	tméd(s)	K(mm ² /s ²)	v	Concentração (%)	
0h	45,94	45,3	45,3	45,44	45,51	45,498	0,0338	0,01537832	4,101956062	
12h	72,54	72,37	72,41	72,44	72,41	72,434		0,02448269	7,83964881	
24h	111,73	112,48	112,58	112,68	112,68	112,43		0,03800134	11,53402006	
36h	166,29	167,3	166,9	166,39	166,4	166,656		0,05632973	14,6378242	
48h	179,51	177,54	177,54	177,12	176,38	177,618		0,06003488	15,11259473	
Média dos Exp (1,2)										
NaOCH ₃ (% m/m)	t1 méd(s)	t2 méd(s)	tméd(s)	K(mm ² /s ²)	v (cm ² /s)	Concentração (%)	Rendimento(%)			
0h	44,9	45,49	45,195	0,0338	0,01527591	4,051835145	14,4708398			
12h	71,54	72,434	71,987		0,024331606	7,787636972	27,81298919			
24h	108,2	112,43	110,315		0,03728647	11,37739737	40,63356202			
36h	146,31	166,65	156,48		0,05289024	14,1609087	50,57467392			
48h	187,8	176,018	181,909		0,061485242	15,26869692	54,602489			

Análise do teor de metilato de sodio em metanol (CSO/Ni)										
Exp 1										
NaOCH ₃ (% m/m)	t1(s)	t2(s)	t3(s)	t4(s)	t5(s)	tméd(s)	K(mm ² /s ²)	v (cm ² /s)	Concentração (%)	
0h	44,95	44,97	44,94	44,8	44,8	44,94	0,0338	0,01518972	4,009493259	
12h	71,9	71,8	71,89	71,87	71,7	71,87		0,02423206	11,22412261	
24h	106,16	107,66	108,29	108,29	108,29	108,29		0,03660202	13,74372693	
36h	146,78	146,8	148,21	148,31	148,22	148,21		0,05009498	16,29473387	
48h	208,97	208,96	208,95	208,96	208,97	208,96		0,07062848	16,29473387	
Exp 2										
NaOCH ₃ (% m/m)	t1(s)	t2(s)	t3(s)	t4(s)	t5(s)	tméd(s)	K(mm ² /s ²)	v(cm ² /s)	Concentração (%)	
0h	45,8	45,9	45,7	45,9	45,9	45,84	0,0338	0,01518972	4,009493259	
12h	80,33	80,5	80,68	80,72	80,45	80,536		0,02423206	7,773975018	
24h	111,6	111,5	111,7	111,4	111,6	111,56		0,03660202	11,22412261	
36h	165,24	165,26	165,27	165,22	165,26	165,25		0,05009498	13,74372693	
48h	206,51	206,54	206,54	206,53	206,52	206,528		0,07062848	16,29473387	
Média dos Exp (1,2)										
NaOCH ₃ (% m/m)	t1 méd(s)	t2 méd(s)	tméd(s)	K(mm ² /s ²)	v (cm ² /s)	Concentração (%)	Rendimento(%)			
0h	44,94	45,612	45,276	0,0338	0,015303288	4,065254105	14,51876466			
12h	71,87	80,536	76,203		0,025756614	8,266880483	29,52457315			
24h	108,29	110,44	109,365		0,03696537	11,30590126	40,37821878			
36h	148,21	165,25	156,73		0,05297474	14,17308662	50,61816652			
48h	208,96	206,52	207,74		0,07021612	16,252739	58,04549643			

APÊNDICE A

1 FUNÇÕES ADIMENSIONAIS

O objetivo de utilizar uma função de distribuição adimensionalizada é que as características do escoamento dentro de reatores de diferentes tamanhos podem ser comparadas diretamente. Neste caso o tempo adimensional θ é medido em termos do tempo médio de residência, conforme Equação 47 (FOGLER, 2002; LEVENSPIEL, 2000).

$$\theta = \frac{t}{t_m} \quad (47)$$

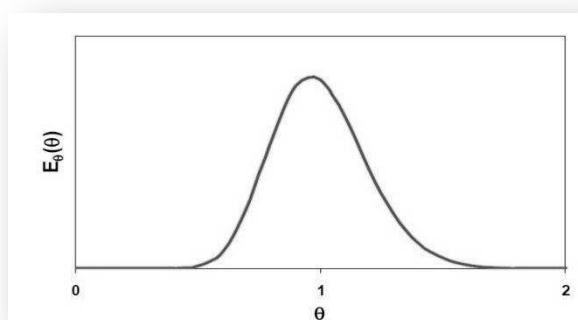
A função adimensional de $E(\theta)$ pode ser expressa conforme Equação 48 e um exemplo está apresentado na Figura 15.

$$E(\theta) = t_m \cdot E(t) \quad (48)$$

Relacionando a Equação 47 com a 48 obtém-se a Equação 49.

$$\int_0^{\infty} E(t) \cdot dt = \int_0^{\infty} E_{\theta}(\theta) d\theta = 1 \quad (49)$$

Figura 81– Distribuição do tempo de residência adimensionalizada.



Fonte: Levenspiel (2000).

1.1 AJUSTE DE PARÂMETROS

Através da minimização do erro quadrático entre os valores experimentais e teóricos podemos obter o ajuste dos parâmetros de um modelo matemático de DTR.

$$\sum \text{erro}^2 = \min[\sum_i^n w_i (E_{\text{exp},i} - E_{\text{modelo},i})^2] \quad (50)$$

Em que w_i é o peso do ponto i no ajuste da curva E , E_{exp} é a curva de DTR obtida experimentalmente e E_{modelo} é a curva do modelo estudado.

MODELOS UNIPARAMÉTRICOS

São modelos matemáticos usados para caracterizar o escoamento em recipientes. Serão abordados os modelos mais simples largamente utilizados.

Reatores com pequenos desvios do escoamento tubular e leitos empacotados podem ser representados pelos modelos de tanques em série e dispersão. A vantagem do modelo de dispersão é que todas as correlações para escoamento em reatores reais usam esse modelo, no entanto, o modelo de tanques em série é simples, pode ser usado com qualquer cinética e pode ser estendido para qualquer arranjo de compartimentos, com ou sem reciclo.

(LEVENSPIEL, 1962).

MODELO DE TANQUES EM SÉRIE

O modelo de tanques em série é simples, pode ser usado com qualquer cinética pode também ser usado para qualquer arranjo de compartimentos sem ou com reciclo, pode representar um reator tubular real e pode ser utilizado sempre que o modelo de dispersão for utilizado (LEVENSPIEL, 2000).

Esse modelo considera o escoamento através de uma sequência de N tanques de mistura perfeita (CSTR). Para este modelo o parâmetro é o número de tanques N. A curva DTR é para este modelo é apresentada na forma dimensional através da Equação 51 (LEVENSPIEL, 2000).

A equação mostra o ajuste para o modelo de n-reatores de mistura perfeita em série.

$$E_{\theta}(\theta) = N \frac{(N\theta)^{N-1}}{(N-1)!} e^{-N\theta} \quad (51)$$

A equação fornece o número de tanque de mistura perfeita em série é calculada pela Equação 52.

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{1}{N} \quad (52)$$

Com o aumento do número de tanques em série, a variância decresce. Para N elevado, a curva DTR torna-se cada vez mais simétrica e aproxima da curva normal (Gaussiana), característica de escoamento tubular. Comparando as variâncias das curvas C é possível relacionar os modelos da dispersão e de tanques em série. Para pequenos graus de mistura, $N > 10$, o uso de variâncias iguais fornece uma forma exata para comparar os modelos. (SOUZA, 2012).

Se o termo $\left(\frac{D}{u.L}\right)$ tende a valores muito grandes (> 0.2) essa dispersão é grande e o escoamento é essencialmente de mistura. Vale ressaltar que o número de dispersão é o inverso do número de Peclet, ou seja, a relação entre a velocidade de transporte por convecção e a velocidade de transporte por difusão ou dispersão, como apresentado abaixo:

$$Pe = \frac{uL}{D} \quad (53)$$

É necessário definir se o sistema é aberto ou fechado, uma vez que as condições de contorno estabelecidas levam a conclusões diferentes. Assim, o sistema fechado é aquele no qual o fluido entra ou sai apenas por escoamento tubular, portanto com um perfil de velocidade plano. Não se permite na entrada ou na saída do recipiente variação de velocidade, ocorrência de difusão ou turbilhões. Para o sistema aberto a dispersão ocorre tanto na entrada quanto na saída do recipiente. Em um fluido escoando se for aplicado um impulso ideal será observada uma modificação nesse impulso devido à dispersão. Levenspiel (1974), afirma que para o caso de sistemas pouco dispersivos, a curva C é razoavelmente simétrica e o número de dispersão axial é estimado pela Equação 60:

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{\sigma^2}{\bar{t}^2} = 2 \left(\frac{D}{uL}\right) \quad (54)$$

De outra maneira se as dispersões forem de grandes intensidades, ocorrendo em sistema fechado, a curva C pode ser obtida por métodos numéricos e o número de dispersão axial pode ser estimado pela Equação 60.

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{\sigma^2}{t_m^2} = 2 \left(\frac{D}{uL}\right) - 2 \left(\frac{D}{u.L}\right) \cdot \left(1 - e^{\left(\frac{uL}{D}\right)}\right) \quad (55)$$

O modelo de dispersão expressa a Lei de Fick e pode ser subdividido em modelo de dispersão de pequena intensidade e grande intensidade (PEGORARO, 2008).

2 MODELO DE DISPERSÃO DE PEQUENA INTENSIDADE, OU MODELO DE BAIXA DISPERSÃO

O perfil da curva de concentração do traçador não muda significativamente enquanto passa pelo ponto de observação, caso o número de dispersão seja maior que 100. Assim a curva C ou E não depende das condições de contorno impostas ao reator.

O parâmetro de dispersão e a variância da curva de distribuição de tempos de residência estão relacionados pela Equação 61.

$$\sigma^2 = \frac{2}{Pe} \text{ para } Pe > 100, \text{ onde } Pe = \frac{uL}{D} \quad (56)$$

E a Equação 62 mostra o ajuste para o modelo de baixa dispersão:

$$E_{\theta} = \frac{1}{\sqrt{4\pi\left(\frac{D}{uL}\right)}} \exp\left[-\frac{(1-\theta)^2}{4\left(\frac{D}{uL}\right)}\right] \quad (57)$$

MODELO DE DISPERSÃO DE GRANDE INTENSIDADE, OU MODELO DE ALTA DISPERSÃO

Quando o sinal do traçador é injetado no sistema é modificado, a resposta obtida será assimétrica, apresentando um prolongamento em forma de cauda. Neste caso, as condições de contorno no ponto de injeção e no ponto de medida influirão na forma da curva do parâmetro, para tal modelo é o mesmo de baixa dispersão, e a equação de ajuste para o modelo de alta dispersão está representada pela Equação 63:

$$E_{\theta} = \frac{1}{\sqrt{4\pi\left(\frac{D}{uL}\right)\theta}} \exp\left[-\frac{(1-\theta)^2}{4\theta\left(\frac{D}{uL}\right)}\right] \quad (58)$$

APÊNDICE B

2.1.1 MODELAGEM DA CÉLULA PELO TEOREMA DE π BUCKINGHAM

A partir do teorema de π Buckingham modela-se empiricamente a célula eletroquímica através de uma análise dimensional. Esse teorema fornece uma técnica sistemática para determinação dos grupos adimensionais que governam os problemas relacionados aos fenômenos de transporte de massa, movimento e calor, reduzindo o número de ensaios e a compreensão do problema físico. Ao relacionar as variáveis que influenciam o processo através deste teorema, encontram-se os grupos adimensionais esperados como Sherwood, Schimdt e Reynolds, que relacionam parâmetros geométricos e físico-químicos do sistema de trabalho (SALES, 2014).

É importante na análise de um reator em que se esteja estudando o processo natural de transferência de massa a análise dimensional, que são a listagem dos parâmetros envolvidos; a quantidade de grupos adimensionais (π), escolha das variáveis repetitivas e o número de grupos adimensionais (LIMA, 2013).

Parâmetros envolvidos na modelagem da célula eletroquímica:

- Coeficiente de difusão de A (D_A);
- Densidade do fluido (ρ);
- Viscosidade do fluido (μ);
- Coeficiente médio de transferência de massa ($\overline{K_d^g}$) (determinado como vimos por método eletroquímico);
- Velocidade média do fluido (\bar{u});
- Dimensão característica (D).

Foram encontrados na literatura Vilar (1996) os valores da viscosidade cinemática do fluido ($0,88 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$) e o coeficiente de difusão do ferricianeto de potássio ($8,5 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$).

A velocidade média da solução eletrolítica foi determinada pela relação entre a vazão de alimentação e a área transversal do reator ou célula eletroquímica, Equação 64:

$$\bar{u} = \frac{Q_v}{A} \quad (59)$$

Foi necessário saber a quantidade de grupos adimensionais (π) e escolha das variáveis repetitivas levando em consideração todas as variáveis dependentes entre si no nosso sistema, descritas no item acima, temos um total de 6 variáveis (n) e possuímos três dimensões primitivas (Kg, m, s = M, L, t), assim temos um total de grupos adimensionais de $n - 3 = 3$. Escolhemos três variáveis que deverão ser repetidas em todos os quatro termos dimensionais, sendo elas: difusividade de A (D_A), densidade do fluido (ρ) e dimensão característica (D).

Grupos adimensionais (π)

Para π_1 , temos que:

$$\pi_1 = (D_A)^a \cdot (\rho)^b \cdot (D)^c \mu \longrightarrow \left\{ \begin{array}{l} M \rightarrow b + 1 = 0 \therefore = -1 \\ t \rightarrow -a - 1 = 0 \therefore = -1 \end{array} \right.$$

$$\pi_1 = \left(\frac{L^2}{t}\right)^a \cdot \left(\frac{M}{L^3}\right)^b \cdot (L) \cdot \left(\frac{M}{L \cdot t}\right) = 1^0 \longrightarrow 2a - 3b + c - 1 = 0 \therefore = c = 0$$

Ao substituirmos os coeficientes temos o número de Schmidt (Sc) relaciona-se a difusividade molecular de quantidade de movimento e a difusividade molecular de matéria Equação 65 :

$$\pi_1 = \frac{1}{D_A} \cdot \frac{1}{\rho} \cdot \mu = \frac{\mu}{D_A \rho} = \frac{\mu}{D_A} = Sc \quad (60)$$

Para π_2 , temos que:

$$\pi_2 = (D_A)^d \cdot \rho^e \cdot D^f \cdot \overline{K_d} = 1M \rightarrow e = 0 \longrightarrow \left\{ \begin{array}{l} t \rightarrow -d - 1 = 0 \therefore d = -1 \\ L \rightarrow 2d - 3e + f - 1 = 0 \therefore f = 0 \end{array} \right.$$

$$\pi_2 = \left(\frac{L^2}{t}\right)^d \cdot \left(\frac{M}{L^3}\right)^e \cdot (L)^f \cdot \left(\frac{L}{t}\right) = 1^0$$

Substituindo os coeficientes temos o número de Sherwood (Sh) que relaciona o transporte de massa por convecção e a difusividade molecular da matéria Equação 67:

$$\pi_2 = \frac{1}{D_A} D \cdot \bar{k}_d = \frac{D \cdot K_d}{D_A} = \overline{Sh} \quad (61)$$

Para π_3 tem-se que:

$$\begin{aligned} \pi_3 &= (D_A)^g \cdot (\rho)^h \cdot (D)^i \\ \pi_3 &= \left(\frac{L^2}{t}\right)^g \cdot \left(\frac{M}{L^3}\right)^h \cdot (L)^i \cdot \left(\frac{L}{t}\right) = 1^0 \end{aligned} \rightarrow \begin{cases} M \rightarrow h = 0 \\ v = 1 \ t \rightarrow -g - 1 = 0 \ \therefore g = -1 \\ L \rightarrow 2g - 3h + i - 1 = 0 \ \therefore i = 0 \end{cases}$$

Relacionando $\frac{\pi_3}{\pi_2}$, temos o número de Reynolds no qual relaciona as forças viscosas às forças inércias.

$$\frac{\pi_3}{\pi_1} = \frac{D\rho}{D_A} \cdot \frac{D_A \rho}{\mu} = \frac{Dv\rho}{\mu} = Re \quad (62)$$

Logo foram determinados os números adimensionais para a caracterização do sistema onde foi utilizado como eletrodo de trabalho o anodo dimensionalmente estável (DSA) e para o eletrodo de espuma de níquel G60.

A função que relaciona estes grupos adimensionais não é estabelecida pelo teorema π , mas podemos validar esta função com dados experimentais através de uma análise de correlação (geralmente linear). Dessa forma, é bem estabelecida na literatura a correlação que representa a relação entre o número de sherwood, o número de Reynolds e Schmidt pela Equação 68.

$$\overline{sh} = aRe^b \cdot Sc^c \quad (63)$$

ANEXO (A)

Análise do teor de metilato de sodio em metanol (CMV)								
Exp 1								
NaOCH ₃ (% m/m)	t1(s)	t2(s)	t3(s)	tméd(s)	K(mm ² /s ²)	v	C(%)	
0h	47,8	46,77	46,77	47,113	0,0338	0,0159	4,3657	
12h	72,34	71,59	71,56	71,83		0,0243	7,7693	
24h	103,51	105,67	109,1	106,09		0,0359	11,054	
36h	163,46	159,4	151,54	160,13		0,0541	14,336	
48h	175,67	174,86	174,24	174,92		0,0591	14,999	
Exp2								
NaOCH ₃ (% m/m)	t1(s)	t2(s)	t3(s)	tméd(s)	K(mm ² /s ²)	v	C(%)	
0h	46,25	46,27	46,26	46,26	0,0338	0,0156	4,2271	
12h	74,99	74,81	74,76	74,853		0,0253	8,1162	
24h	104,51	104,46	109,46	106,14		0,0359	11,058	
36h	168,22	167,63	163,65	166,5		0,0563	14,631	
48h	176,67	176,86	176,24	176,59		0,0597	15,07	
Exp3								
NaOCH ₃ (% m/m)	t1(s)	t2(s)	t3(s)	tméd(s)	K(mm ² /s ²)	v	C(%)	
0h	45,23	45,25	45,26	45,247	0,0338	0,0153	4,0604	
12h	86,85	86,09	87,68	86,873		0,0294	9,375	
24h	105,09	105,75	105,7	105,51		0,0357	11,008	
36h	160,06	163,48	163,31	162,28		0,0549	14,437	
48h	178,11	178,78	178,82	178,57		0,0604	15,152	
Média dos Exp (1,2,3)								
NaOCH ₃ (% m/m)	t1 méd(s)	t2 méd(s)	3méd(stméd(s)	K(mm ² /s ²)	v	C(%)	Rendimento (%)	
0h	45,74	45,76	45,76	45,753	0,0338	0,0155	4,144	14,80011308
12h	80,92	80,45	81,22	80,863		0,0273	8,7685	31,31594165
24h	104,8	105,105	107,58	105,83		0,0358	11,033	39,40454342
36h	164,14	165,555	163,48	164,39		0,0556	14,535	51,91039289
48h	177,39	177,82	177,53	177,58		0,06	15,111	53,9678999

Análise do teor de metilato de sodio em metanol (CSO)							
Exp 1							
NaOCH ₃ (% m/m)	t1(s)	t2(s)	t3(s)	tméd(s)	K(mm ² /s ²)	v (cm ² /s)	Concentração (%)
0h	44,76	44,77	44,56	44,696667	0,0338	0,015107473	3,968950846
12h	115,06	115,34	115,29	115,23		0,03894774	11,73611856
24h	154,86	157,87	158,86	157,19667		0,053132473	14,19575368
36h	187,73	187,71	187,72	187,72		0,06344936	15,51926763
48h	205,54	205,52	205,54	205,53333		0,069470267	16,17605329
Exp 2							
NaOCH ₃ (% m/m)	t1(s)	t2(s)	t3(s)	tméd(s)	K(mm ² /s ²)	v (cm ² /s)	Concentração (%)
0h	45,03	45,02	45,02	45,023333	0,0338	0,015217887	4,023346697
12h	83,39	83,27	83,26	83,306667		0,028157653	9,020316332
24h	119,25	119,23	119,21	119,23		0,04029974	12,01492374
36h	162,32	162,35	162,34	162,33667		0,054869793	14,43996599
48h	208,92	208,9	208,96	208,92667		0,070617213	16,29359022
Média dos Exp (1,2)							
NaOCH ₃ (% m/m)	t1 méd(s)	t2 méd(s)	tméd(s)	K(mm ² /s ²)	v (cm ² /s)	Concentração (%)	Rendimento(%)
0h	44,70	45,02	45,02	0,0338	0,015217887	4,023346697	14,36909535
12h	115,23	83,31	99,27		0,033552697	10,49898069	37,49635959
24h	157,20	119,23	138,21		0,046716107	13,19866075	47,1380741
36h	187,72	162,34	175,03		0,059159577	15,00376749	53,5848839
48h	205,53	208,93	207,23		0,07004374	16,23509947	57,98249811

Análise do teor de metilato de sodio em metanol CMV/Ni									
Exp 1									
NaOCH ₃ (% m/m)	t1(s)	t2(s)	t3(s)	t4(s)	t5(s)	tméd(s)	K(mm ² /s ²)	v	Concentração (%)
0h	44,8	44,9	44,8	45,2	45,1	44,9	0,0338	0,0151762	4,002838006
12h	71,5	71,64	71,54	71,46	71,56	71,54		0,02418052	7,73533222
24h	108,1	108,12	108,3	108,9	108,2	108,2		0,0365716	11,2172334
36h	146,21	146,7	146,8	146,31	146,22	146,31		0,04945278	13,64374083
48h	187,8	187,6	187,8	188,5	188,6	187,8		0,0634764	15,52238132
Exp 1									
NaOCH ₃ (% m/m)	t1(s)	t2(s)	t3(s)	t4(s)	t5(s)	tméd(s)	K(mm ² /s ²)	v	Concentração (%)
0h	45,94	45,3	45,3	45,44	45,51	45,498	0,0338	0,01537832	4,101956062
12h	72,54	72,37	72,41	72,44	72,41	72,434		0,02448269	7,83964881
24h	111,73	112,48	112,58	112,68	112,68	112,43		0,03800134	11,53402006
36h	166,29	167,3	166,9	166,39	166,4	166,656		0,05632973	14,6378242
48h	179,51	177,54	177,54	177,12	176,38	177,618		0,06003488	15,11259473
Média dos Exp (1,2)									
NaOCH ₃ (% m/m)	t1 méd(s)	t2 méd(s)	tméd(s)	K(mm ² /s ²)	v (cm ² /s)	Concentração (%)	Rendimento(%)		
0h	44,9	45,49	45,195	0,0338	0,01527591	4,051835145	14,4708398		
12h	71,54	72,434	71,987		0,024331606	7,787636972	27,81298919		
24h	108,2	112,43	110,315		0,03728647	11,37739737	40,63356202		
36h	146,31	166,65	156,48		0,05289024	14,1609087	50,57467392		
48h	187,8	176,018	181,909		0,061485242	15,26869692	54,602489		

Análise do teor de metilato de sodio em metanol (CSO/Ni)									
Exp 1									
NaOCH ₃ (% m/m)	t1(s)	t2(s)	t3(s)	t4(s)	t5(s)	tméd(s)	K(mm ² /s ²)	v (cm ² /s)	Concentração (%)
0h	44,95	44,97	44,94	44,8	44,8	44,94	0,0338	0,01518972	4,009493259
12h	71,9	71,8	71,89	71,87	71,7	71,87		0,02423206	11,22412261
24h	106,16	107,66	108,29	108,29	108,29	108,29		0,03660202	13,74372693
36h	146,78	146,8	148,21	148,31	148,22	148,21		0,05009498	16,29473387
48h	208,97	208,96	208,95	208,96	208,97	208,96		0,07062848	16,29473387
Exp 2									
NaOCH ₃ (% m/m)	t1(s)	t2(s)	t3(s)	t4(s)	t5(s)	tméd(s)	K(mm ² /s ²)	v(cm ² /s)	Concentração (%)
0h	45,8	45,9	45,7	45,9	45,9	45,84	0,0338	0,01518972	4,009493259
12h	80,33	80,5	80,68	80,72	80,45	80,536		0,02423206	7,773975018
24h	111,6	111,5	111,7	111,4	111,6	111,56		0,03660202	11,22412261
36h	165,24	165,26	165,27	165,22	165,26	165,25		0,05009498	13,74372693
48h	206,51	206,54	206,54	206,53	206,52	206,528		0,07062848	16,29473387
Média dos Exp (1,2)									
NaOCH ₃ (% m/m)	t1 méd(s)	t2 méd(s)	tméd(s)	K(mm ² /s ²)	v (cm ² /s)	Concentração (%)	Rendimento(%)		
0h	44,94	45,612	45,276	0,0338	0,015303288	4,065254105	14,51876466		
12h	71,87	80,536	76,203		0,025756614	8,266880483	29,52457315		
24h	108,29	110,44	109,365		0,03696537	11,30590126	40,37821878		
36h	148,21	165,25	156,73		0,05297474	14,17308662	50,61816652		
48h	208,96	206,52	207,74		0,07021612	16,252739	58,04549643		