

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

**DAIANE CRUZ DE BRITO**

A DEPENDÊNCIA ENTRE COEFICIENTE DE DIFUSÃO, TEMPERATURA E  
VISCOSIDADE DO MEIO INVESTIGADA ATRAVÉS DE MEDIDAS  
ELETROQUÍMICAS

RIO DE JANEIRO

2016

DAIANE CRUZ DE BRITO

A DEPENDÊNCIA ENTRE COEFICIENTE DE DIFUSÃO, TEMPERATURA E  
VISCOSIDADE DO MEIO INVESTIGADA ATRAVÉS DE MEDIDAS  
ELETROQUÍMICAS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de bacharel em Química.

Orientador: Guilherme Cordeiro da Graça de Oliveira

Rio de Janeiro  
2016

B862

Brito, Daiane Cruz.

A dependência entre coeficiente de difusão, temperatura e viscosidade do meio investigada através de medidas eletroquímicas / Daiane Cruz de Brito. – Rio de Janeiro : UFRJ, 2016.

58 f. : il.

Trabalho de conclusão de curso (graduação) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Bacharelado em Química, 2016

Orientador: Guilherme Cordeiro da Graça de Oliveira.

1. Química – Técnicas Eletroquímicas. 2. Coeficiente de Difusão. 3. Viscosidade Cinemática. 4. Teoria de Eyring. I. Oliveira, Guilherme Cordeiro da Graça (orient.). II. Título.

CDD 541.3

## RESUMO

BRITO, Daiane Cruz. **A dependência entre coeficiente de difusão, temperatura e viscosidade do meio investigada através de medidas eletroquímicas**. Rio de Janeiro, 2016. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Bacharelado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

Este trabalho apresenta a aplicação de técnicas eletroquímicas modernas na investigação da dependência das variáveis: coeficiente de difusão, temperatura e viscosidade do meio. Os estudos eletroquímicos serão realizados através de medidas de viscosidade cinemática, fundamentadas na teoria de Eyring para o fluxo viscoso, da aplicação de técnicas como curvas de polarização estacionárias na determinação das correntes limites de difusão, e curvas de Levich, para a determinação do coeficiente de difusão. A análise experimental será feita através de variações na temperatura e na força iônica do sistema  $K_3Fe(CN)_6 / K_4Fe(CN)_6$  e KCl como eletrólito suporte. A relação da viscosidade e do coeficiente de difusão com a temperatura mostra uma dependência linear, como previsto por Eyring, e o fato de ser demonstrado que o produto dessas duas variáveis é uma constante e independente da temperatura do sistema, indicam que as energias de ativação associadas a essas duas variáveis são da mesma ordem de grandeza.

Palavras-chave: Técnicas Eletroquímicas. Coeficiente de Difusão. Viscosidade Cinemática. Temperatura. Teoria de Eyring.

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b>	5
<b>2 MÉTODOS ELETROQUÍMICOS</b>	9
<b>3 MECANISMOS DE TRANSPORTE</b>	13
3.1 TRANSPORTE POR MIGRAÇÃO	13
3.2 TRANSPORTE POR DIFUSÃO	13
3.3 TRANSPORTE POR CONVECÇÃO	14
<b>4 SISTEMA DE DIFUSÃO CONVECTIVA</b>	15
4.1 HIDRODINÂMICA DO EDR	15
4.2 FLUXO LAMINAR VS. TURBULENTO	18
<b>5 CAMADA DE DIFUSÃO DE NERNST</b>	21
<b>6 CURVAS DE POLARIZAÇÃO</b>	23
<b>7 CURVAS DE LEVICH</b>	27
<b>8 VISCOSIDADE</b>	29
8.1 CONCEITO	29
8.2 APLICAÇÕES	31
8.2.1 Viscosímetros tipo tubo	32
8.2.2 Viscosímetros rotacionais	33
<b>9 MODELO DE EYRING PARA O ESCOAMENTO VISCOSO</b>	35
<b>10 METODOLOGIA</b>	37
10.1 CURVAS DE POLARIZAÇÃO	38
10.2 MEDIDAS DE VISCOSIDADE	39
<b>11 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	43
11.1 CURVAS DE POLARIZAÇÃO VARIANDO A TEMPERATURA E A CONCENTRAÇÃO DAS ESPÉCIES	43
11.2 CURVAS DE LEVICH VARIANDO A TEMPERATURA	48
11.3 CURVAS DE LEVICH VARIANDO A FORÇA IÔNICA	50
11.4 DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO	51
<b>12 CONCLUSÃO</b>	55
<b>13 PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS</b>	57
<b>REFERÊNCIAS</b>	59

## 1 INTRODUÇÃO

Nas indústrias, as propriedades de fluxo podem ser utilizadas para definir projetos de equipamentos com desempenho melhor e com um menor consumo de energia.

A viscosidade de um fluido, por exemplo, é uma propriedade reológica que caracteriza sua resistência ao escoamento e de fundamental importância no projeto de equipamentos nas indústrias química, petroquímica, petrolíferas e outras indústrias nas quais estão relacionadas ao transporte, agitação, filtração e troca de calor de fluidos.

Cálculos de viscosidade são baseados principalmente na teoria do estado ativado de Eyring, que caracteriza o líquido como um conjunto de moléculas, em constante movimento, intercaladas por posições desocupadas (vacâncias). Segundo Eyring, a viscosidade está relacionada à barreira potencial que uma molécula terá que vencer a fim de saltar para uma vacância adjacente, também definida como energia livre de ativação.

Outra propriedade de fluxo é o coeficiente de difusão. O coeficiente de difusão é um parâmetro macroscópico que reflete os diversos processos moleculares (colisões, associações e interações soluto-soluto, soluto-solvente, por exemplo) que ocorrem em um líquido. A difusão molecular em líquidos está presente em processos físicos e químicos que envolvem transferência de massa como: reações químicas, processos biológicos, como o transporte de nutrientes e metabólitos nos seres vivos, separação de compostos por técnicas cromatográficas, entre outros. A medida do coeficiente de difusão, por exemplo, de gases em solos é de fundamental importância nos estudos das áreas de geotecnia ambiental, engenharia de petróleo, entre outras, principalmente no estudo dos fatores que condicionam o fluxo e o transporte de poluentes em meios porosos podendo auxiliar nos estudos de emissão de gases por aterros sanitários, remediação de áreas contaminadas por compostos voláteis, entre outros (PAULA, 2006).

Com base na análise hidrodinâmica do fenômeno de difusão, o coeficiente de difusão de uma partícula em um líquido depende basicamente de dois fatores: o tamanho da entidade que difunde e a resistência que o líquido oferece à difusão (genericamente, sua viscosidade).

Uma vez que o elétron é o principal reagente no processo eletroquímico, a tecnologia

eletroquímica está inserida dentro de um grupo de tecnologias cada vez mais desejável devido à compatibilidade ambiental, o grupo das “tecnologias limpas”. Do ponto de vista econômico, a tecnologia eletroquímica também é bastante competitiva por apresentar baixo custo e facilidade de operação e manutenção. No entanto, apesar de todas as vantagens mencionadas, a tecnologia eletroquímica apresenta aspectos cinéticos e de transferência de massa que ainda necessitam ser bem entendidos para permitir um projeto adequado do processo que maximize a taxa de reação e a eficiência de corrente, com a consequente minimização do consumo energético.

Desta maneira, a determinação da corrente limite seria de fundamental importância uma vez que seu valor leva em consideração aspectos de transferência de massa aos quais estão associados os valores de parâmetros operacionais importantes tais como a concentração da espécie eletroativa e a velocidade de escoamento. Muitas reações e processos industriais importantes no tratamento de materiais dependem do transporte de massa de uma espécie sólida, líquida ou gasosa (a nível microscópico) em outra fase sólida. Isso muitas vezes ocorre através da difusão.

Uma das maneiras de se obter a corrente limite de um sistema eletroquímico é através de curvas de polarização. Estes, consistem em submeter a interface eletrodo/solução a valores crescentes de sobrepotencial para obtenção de curvas de densidade de corrente (I) vs. potencial (E) em condições de equilíbrio estacionário. A velocidade de reação é então limitada pela taxa de transferência de massa.

Como exemplos importantes do efeito da difusão na Engenharia Mecânica pode-se citar a cementação, a sinterização, a soldagem por difusão, tratamentos térmicos, (galvanização e tempera) e as operações de transferência de massa na Engenharia Química. Na Engenharia Elétrica a difusão de impurezas em bolachas de silício, de modo a alterar as propriedades elétricas, é importante na produção dos circuitos integrados (UNIOESTE, 2016).

Neste contexto, o objetivo do presente trabalho é investigar, através de ensaios eletroquímicos e medidas de viscosidade cinemática, a dependência entre o coeficiente de difusão e a temperatura. Essa investigação será feita a partir de medidas de curvas de polarização estacionárias para o sistema de  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  em KCl, para determinação da corrente limite de difusão, e a determinação da viscosidade cinemática de soluções  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  em KCl

em diversas temperaturas e concentrações, com base na teoria de Eyring para o fluxo viscoso.

A utilização do eletrodo de disco rotatório (EDR) permite controlar e variar a taxa de transporte de massa sobre uma gama muito ampla. Para isso foi utilizado uma reação eletroquímica com um sistema de transferência de massa conhecido: ferricianeto-ferrocianeto de potássio (0,005M) com KCl 1M como eletrólito de suporte (TRIBOLLET, 1983) variando a temperatura e a força iônica do meio.

Na literatura, a hidrodinâmica do eletrodo de disco rotatório foi descrita por Newman (NEWMAN, 1966). A relação linear entre a corrente limite de difusão e a velocidade de rotação do eletrodo permite, conhecendo a viscosidade do meio, a estimativa do coeficiente de difusão da espécie eletroativa (BARD; FAULKNER, 2001).





## 2 MÉTODOS ELETROQUÍMICOS

Segundo Pacheco *et al* (2013), os métodos eletroquímicos fazem uso de propriedades elétricas mensuráveis (corrente elétrica, diferenças de potencial, acúmulo interfaciais de carga, entre outros) a partir de fenômenos nos quais uma espécie redox interage física e/ou quimicamente com demais componentes do meio, ou mesmo com interfaces. Tais interações são observadas quando se aplicam perturbações controladas ao sistema, como, por exemplo, uma diferença de potencial entre eletrodos de uma célula eletroquímica. Essas medidas (chamadas de sinais eletroquímicos) podem, então, ser relacionadas com algum parâmetro químico intrínseco da espécie. Uma gama variada de técnicas eletroquímicas têm sido utilizada para várias aplicações, entre elas o monitoramento ambiental, o controle de qualidade de produtos e processos industriais e as análises biomédicas.

Os métodos eletroquímicos oferecem uma série de vantagens tais como (i) seletividade e especificidade das determinações - resultante da oxirredução das espécies de interesse em um potencial aplicado específico; (ii) seletividade - decorrente dos processos de oxirredução da espécie eletroativa em eletrodo de trabalho feito com material específico (material de eletrodo); (iii) grande sensibilidade e baixos limites de detecção - resultante tanto das técnicas de pré-concentração quanto de modos de aquisição de sinal que proporcionam baixo sinal de fundo, entre outras.

A voltametria é uma técnica eletroquímica que se baseia nos fenômenos que ocorrem na interface entre a superfície do eletrodo de trabalho e a camada fina de solução adjacente a essa superfície. Essa técnica é classificada como dinâmica, pois a célula eletroquímica é operada na presença de corrente elétrica ( $i > 0$ ) que, por sua vez, é medida em função da aplicação controlada de um potencial. Assim, nessa técnica, as informações sobre o analito são obtidas por meio da medição da magnitude da corrente elétrica que surge entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar ao se aplicar uma diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência.

As células eletroquímicas utilizadas em voltametria podem ser compostas por dois, três ou mesmo quatro eletrodos. Nos sistemas de dois eletrodos tem-se o eletrodo de trabalho de superfície relativamente pequena e um eletrodo de referência de área relativamente grande. Em tais sistemas o potencial é aplicado no eletrodo de trabalho frente a um eletrodo de referência, de modo que apenas o eletrodo de trabalho se polarize. Tal configuração apresenta

alguns inconvenientes, pois a corrente resultante da varredura percorre o eletrodo de referência; outra limitação é a resistência da célula: quando ela aumenta, como no caso de meio não aquoso, aumentará a corrente que passará através dos eletrodos, o que provocará distorções nos voltamogramas, tornando inviável a utilização da técnica nessas condições.

Para sanar as tais limitações, sistemas com três eletrodos são mais frequentemente empregados. O terceiro eletrodo é chamado de eletrodo auxiliar ou de contra eletrodo, podendo ser de platina, ouro, carbono vítreo, etc. Tal eletrodo foi introduzido para assegurar uma situação potencioestática, nessa configuração, os eletrodos são conectados a um amplificador operacional, que atuará quando for aplicada uma diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, fazendo com que a resistência do eletrodo de referência aumente e a do eletrodo auxiliar, diminua. Assim, a corrente passará entre o eletrodo de trabalho e o auxiliar, evitando que ocorram distúrbios no eletrodo de referência. Com esse recurso, o eletrodo de referência realizará seu papel (manter o seu potencial constante durante as medidas) sem interferência. De modo geral, a célula de três eletrodos apresenta as seguintes vantagens: é mais adequada para soluções diluídas, pode ser usada para soluções de alta resistência e pode ser usada com eletrólitos de suporte mais diluídos.

Em geral, visando assegurar adequada condutividade elétrica ao sistema, eletrólitos suporte são escolhidos, consistindo de soluções com concentrações relativamente elevadas de sais inertes (em geral 50-100 vezes acima das concentrações esperadas do analito ou espécies em estudo); tais sais podem, ainda, ser responsáveis não apenas por assegurar a condutividade elétrica do meio, mas também por garantir força iônica adequada e constante, controle de pH (quando os sais são combinados visando obtenção de sistemas tamponados) etc. Outras propriedades importantes afetadas pelo eletrólito suporte são a viscosidade, densidade e tensão superficial do meio reacional. Apesar de serem negligenciadas em boa parte dos planejamentos experimentais, essas propriedades devem ser mantidas por afetarem de forma direta e decisiva os fenômenos interfaciais, nos quais os fenômenos eletroquímicos se enquadram.

A forma na qual o potencial é aplicado, e por consequência a forma como o sinal analítico (corrente) é adquirido, irá denominar o tipo de técnica voltamétrica em questão. A escolha da técnica voltamétrica a ser utilizada está relacionada com o tipo e a qualidade de informação quantitativa-qualitativa que se quer obter a respeito do analito ou do processo que envolve a interação entre o analito e o eletrodo de trabalho.

Dentre os tipos de Voltametrias estão a voltametria de varredura linear, voltametria cíclica, técnicas de pulso, voltametria de redissolução e voltametria adsortiva de redissolução (ADSV).

Na Voltametria de Varredura Linear, o potencial aplicado ao eletrodo de trabalho varia linearmente com o tempo, esta técnica possibilita a aplicação de velocidades de varredura relativamente altas (até  $1000 \text{ mV s}^{-1}$ ), no entanto não é uma técnica muito sensível. A corrente é medida de forma direta, em função do potencial aplicado, desta forma a corrente total medida possui contribuições tanto da corrente faradáica (desejável) quanto da corrente capacitiva (ruído), o que prejudica em muito a aplicação desta técnica para aplicações quantitativas. Os limites de detecção obtidos por essa técnica, nas estimativas mais otimistas, são da ordem de  $10^{-6} \text{ M}$ . (PACHECO *et al*, 2013).

Nesse trabalho será utilizada a voltametria de varredura linear de corrente estacionária.



### 3 MECANISMOS DE TRANSPORTE

A aplicação de um potencial num eletrodo cria uma força motriz para a reação. Além disso, a imposição de uma diferença de potencial através de um condutor eletrônico cria uma força motriz para o fluxo de elétrons. A força motriz é o campo elétrico  $E$ , relacionada como gradiente de potencial  $\Phi$  por  $E = -\nabla\Phi$ . A aplicação de um campo elétrico através de uma solução de íons cria uma força motriz para a corrente iônica. A corrente em solução é o fluxo líquido de espécies carregadas (NEWMAN; THOMAS-ALYEA, 2004).

Enquanto os elétrons em um condutor fluem apenas em resposta a um campo elétrico, íons em um eletrólito movem em resposta a um campo elétrico (um processo chamado de migração), também em resposta a gradientes de concentração (difusão) e movimento do fluido em massa (convecção). O fluxo líquido de um íon é, por conseguinte, a soma dos termos migração, difusão e convecção (NEWMAN; THOMAS-ALYEA, 2004).

#### 3.1 TRANSPORTE POR MIGRAÇÃO

É o movimento de cátions e ânions numa solução sob a influência de um potencial aplicado entre os eletrodos colocados nessa solução (TICIANELLI; GONZALEZ, 2005). De modo a minimizar o fenômeno da migração dos íons eletroativos, o uso de excesso de eletrólito não reativo na solução ou eletrólito suporte em relação a concentração da espécie eletroativa de interesse impede a formação de um campo elétrico devido ao gradiente de cargas (PACHECO *et al*, 2013).

#### 3.2 TRANSPORTE POR DIFUSÃO

É o movimento de íons ou espécies neutras devido à existência de gradientes de potencial químico ou gradientes de concentração. Em um sistema eletroquímico, o fenômeno de difusão pode aparecer como consequência da reação eletródica. Como esta reação ocorre apenas na interface eletrodo/solução consumindo o reagente nesta região, sua concentração torna-se menor quando comparada com aquela do interior da solução. Quanto maior é a corrente, maior será o consumo de reagente e, portanto, maior será o decréscimo da concentração até que, no limite, para corrente muito elevada, a concentração superficial

tenderá a zero. Nestas circunstâncias, o fenômeno difusional que é consequência dos gradientes de concentração controla o processo (TICIANELLI; GONZALEZ, 2005).

### 3.3 TRANSPORTE POR CONVECÇÃO

A convecção é definida como o transporte de espécies devido a forças mecânicas externas. Em sistemas eletroquímicos, esse pode surgir a partir do movimento do eletrodo (como com a superfície de Hg expandindo num eletrodo gotejante de mercúrio ou por vibração ou rotação do eletrodo), agitação da solução (por exemplo, com um gás ou um agitador ou por ultrassons), ou a solução fluindo através da superfície do eletrodo. A convecção é, no entanto, somente eficaz na concretização de mudanças na concentração onde já existe um gradiente de concentração. Uma descrição completa da convecção requer a solução de um problema hidrodinâmico tridimensional, onde os componentes da velocidade da solução são dados, por exemplo, em coordenadas cartesianas nas direções x, y, e z, isto é,  $V_x$ ,  $V_y$  e  $V_z$ . A alteração na concentração de qualquer espécie devido à convecção é dada por:

$$-\frac{\partial c}{\partial t} = V_x \frac{\partial c}{\partial x} + V_y \frac{\partial c}{\partial y} + V_z \frac{\partial c}{\partial z} \quad (1)$$

e essa alteração é sobreposta à alteração devido a difusão. Assim, a alteração total na concentração com o tempo, é dada por:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) - \left( V_x \frac{\partial c}{\partial x} + V_y \frac{\partial c}{\partial y} + V_z \frac{\partial c}{\partial z} \right) \quad (2)$$

Quando a convecção está presente num sistema, é uma importante forma de transporte de massa, e são comuns densidades de corrente 3 a 100 vezes maiores que a corrente limite de difusão dada em solução estagnada (GREEF *et al*, 1985).

## 4 SISTEMA DE DIFUSÃO CONVECTIVA

No estudo do mecanismo e da cinética das reações de eletrodos, um elemento essencial na construção de um experimento é proporcionar um regime de transporte de massa, onde o transporte de espécies de e para a superfície do eletrodo pode ser controlado e variado de um modo conhecido. Métodos envolvendo difusão convectiva oferecem uma excelente maneira de estabelecer um regime de transporte de massa definido e reprodutível. No entanto, a obtenção de informação quantitativa a partir do experimento deve ser possível também descrever exatamente o regime de difusão convectiva na célula, e as equações resultantes devem apresentar soluções analíticas; então as consequências das mudanças na taxa de convecção podem ser previstas e utilizadas para comparação com dados experimentais (GREEF *et al*, 1985).

Dispositivos hidrodinâmicos usam a convecção para aumentar a taxa de transporte de massa para o eletrodo e pode oferecer vantagens em relação a técnicas que operam em solução estagnada. A adição de convecção na célula geralmente resulta num aumento da corrente e sensibilidade em comparação com as medições voltamétricas realizadas em solução estagnada. A introdução de convecção (normalmente de uma maneira que é previsível) também ajuda a remover a pequena contribuição aleatória de convecção natural, o que pode complicar as medições realizadas em solução estagnada (UNIVERSITY OF CAMBRIDGE, 2015).

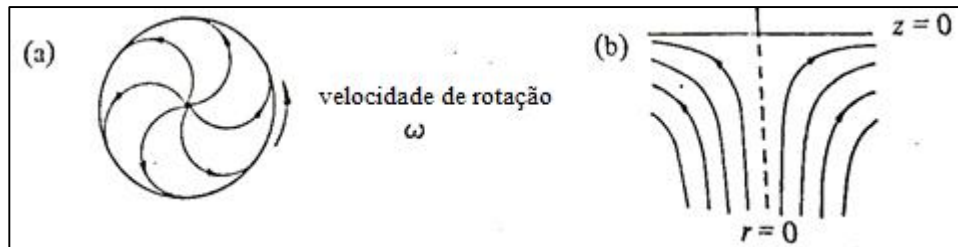
O eletrodo de disco rotatório (EDR) e o disco-anel rotatório são, atualmente, os sistemas mais populares para estudos cinéticos e mecanísticos, particularmente o EDR por combinar sua facilidade de construção e utilização com a capacidade de controlar e variar a taxa de transporte de massa sobre uma gama muito ampla. Este eletrodo é constituído de um disco metálico rodeado por uma camada não condutora (geralmente polietileno, PTFE, ou resina epóxi) construída de modo que as faces do eletrodo e o revestimento estejam alinhados e apenas a face do eletrodo de disco esteja exposta para a solução contendo o eletrólito, o eletrodo roda perpendicular à face do disco.

### 4.1 HIDRODINÂMICA DO EDR

Quando este eletrodo é rodado num grande volume de solução (isto é, as paredes das células



não interferem com o padrão de fluxo), uma distribuição padrão de fluxo bem definida é estabelecida. Isso é ilustrado na Fig.1, onde pode ser visto que o sistema de eletrodo atua como uma bomba, puxando a solução verticalmente para cima em direção ao disco e em seguida lançando-o para fora.



**Fig1.** Padrões de fluxo criado pelo eletrodo de disco rotatório (a) fluxo da solução perto da superfície do eletrodo, visto de baixo, (b) vista de lado que mostra como a solução é bombeada em direção ao disco, então lançado para fora (GREEF *et al.*, 1985).

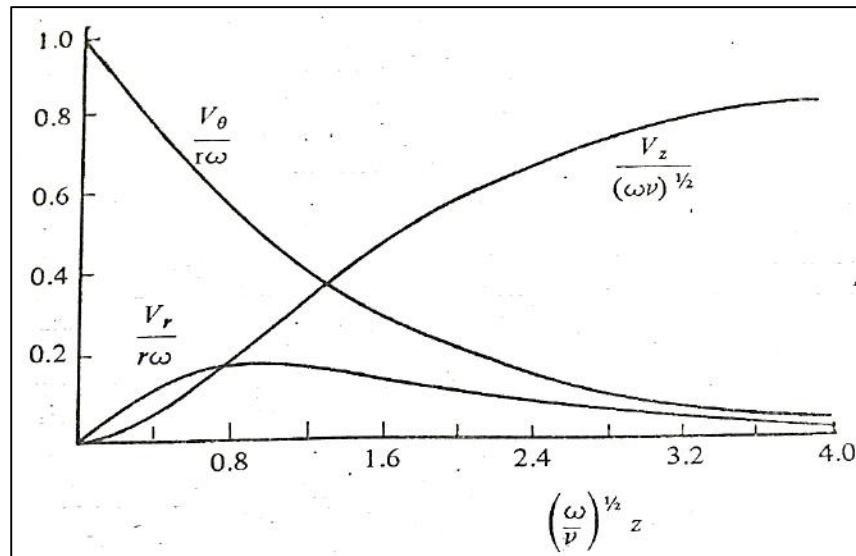
Na descrição do fluxo de massa nas vizinhanças de um disco rotatório é conveniente o uso de coordenadas cilíndricas,  $r$ ,  $\theta$  e  $z$ , devido à simetria axial do sistema. Admitimos que as componentes da velocidade  $\vec{V}$  sejam:

$V_r \rightarrow$  componente radial

$V_\theta \rightarrow$  componente azimutal

$V_z \rightarrow$  componente axial

A figura 2 mostra, numa forma adimensional, o modo pelo qual  $V_z$ ,  $V_r$ , e  $V_\theta$  variam em função de  $z$ , a distância perpendicular à superfície do eletrodo. Dos símbolos utilizados na figura,  $r$  é o raio do eletrodo de disco,  $\omega$  ( $s^{-1}$ ) a velocidade da rotação do disco e  $\nu$  ( $cm^2s^{-1}$ ) a viscosidade cinemática da solução (viscosidade/densidade).



**Fig 2.** Representação adimensional da variação dos componentes da velocidade em função da distância da superfície do eletrodo (GREEF *et al.*,1985).

A análise de geometria do fluxo provido pela rotação do EDR mostra que, na superfície do eletrodo, as componentes radial ( $V_r$ ) e axial ( $V_z$ ) da velocidade são nulas enquanto que a componente tangencial ( $V_\theta$ ) atinge a velocidade do disco, de fato o movimento de rotação da solução é mais forte na superfície e a camada imediatamente adjacente à superfície irá rodar à mesma velocidade que o próprio disco. Por outro lado, a uma distância conveniente do eletrodo,  $V_r$  e  $V_\theta$  são nulas enquanto que a componente normal da velocidade ( $V_z$ ) é a responsável pelo transporte de massa do seio da solução à superfície do eletrodo (GREEF *et al.*, 1985).

Em operações de controle exclusivo do transporte de massa e com excesso de eletrólito suporte, as variações no potencial poderão ser negligenciadas e a equação de difusão convectiva governará a distribuição da concentração das espécies reativas:

$$D\nabla^2 c = V \nabla c \quad (3)$$

Como a componente normal depende somente da distância normal da superfície do eletrodo, o problema assume característica unidimensional:

$$V_z \frac{dc}{dz} = D \frac{d^2 c}{dz^2} \quad (4)$$

A solução analítica da equação acima será encontrada exprimindo  $V_z$  em série:

$$V_z = -0,5102 \Omega^{3/2} \nu^{-1/2} z^2 + \frac{\Omega^2}{3\nu} z^3 - 0,1027 \Omega^{5/2} \nu^{-3/2} z^4 + \dots \quad (5)$$

Considerando ainda que, na superfície do eletrodo, a concentração de reagente é nula e

que no seio da solução, a concentração é  $C_\infty$ , teremos as condições de contorno:

$$\text{em } z = 0, C = 0$$

$$\text{em } z = \infty, C = C_\infty$$

Desta forma chegamos a uma expressão para o perfil da concentração,  $dc/dz$ :

$$\frac{dc}{dz} = \frac{C_\infty}{\Gamma(4/3)} \left(\frac{v}{\Omega}\right)^{-1/2} \left(\frac{zD}{0,5102v}\right)^{-1/3} \quad (6)$$

Essa expressão é válida próximo à superfície do eletrodo. A partir da combinação das leis de Faraday e de Fick, considerando a corrente  $i_L$ , temos:

$$\frac{dc}{dz} = \frac{i_L}{zFD} \quad (7)$$

E finalmente, a combinação de (6) e (7) fornece-nos:

$$I_L = 0,62 z F D^{2/3} v^{-1/6} \Omega^{1/2} c(\infty) \quad (8)$$

Onde  $I_L$  é a corrente limite ( $A/cm^2$ );

$z$  é o número de elétrons envolvidos;

$F$  é a constante de Faraday ( $F = 9,64853 \cdot 10^4$  C/mol);

$D$  é o coeficiente de difusão da espécie eletroativa ( $cm^2/s$ );

$v$  é a viscosidade cinemática do meio ( $cm^2/s$ );

$\Omega$  é a velocidade de rotação do EDR (Hz);

$c(\infty)$  é a concentração da espécie eletroativa no seio da solução ( $Fe^{2+}$ ) (SILVA, 1999).

Durante a eletrólise, a corrente que flui é descrita pela equação de LEVICH (Bard & Faulkner, 1980 apud RATH, 2003) mostrada na expressão 8. Esta equação foi utilizada para o estudo a que se propõe este trabalho, e será tratada com maiores detalhes na seção 7.

#### 4.2 FLUXO LAMINAR VS. TURBULENTO

Para a validade da equação que exprime o fluxo do líquido nas vizinhanças do eletrodo, é necessário que este seja suficientemente pequeno com relação à célula a fim de que o fluxo não seja perturbado pelas paredes da célula (a razão entre o volume do eletrólito em  $cm^3$  e a superfície do eletrodo deve ser maior que 100). Em relação ao fluxo, é necessário também que seu regime seja laminar, ou seja, que a solução avance em separado, elementos ou camadas não misturadas de uma forma altamente organizada. Se, no entanto, a taxa de fluxo ou agitação é aumentada suficientemente, a natureza do fluxo vai mudar e irá tornar-se

turbulento, no qual uma componente de movimento do fluido é instável e caótica e leva a mistura entre elementos vizinhos a solução, mas nenhum movimento líquido da solução. Este é raramente descritível de forma exata, mas leva a altas taxas de transporte de massa. Por outro lado, a turbulência será bastante indesejável em uma experiência cinética, uma vez que a equação 6 não será mais aplicável.

Na ausência de promotores de turbulência, a transmissão de fluxo laminar para um regime turbulento dependerá da velocidade de circulação da solução e a sua viscosidade cinemática, ou seja, o número de Reynolds:

$$Re = \frac{r^2 \Omega}{\nu} \quad (9)$$

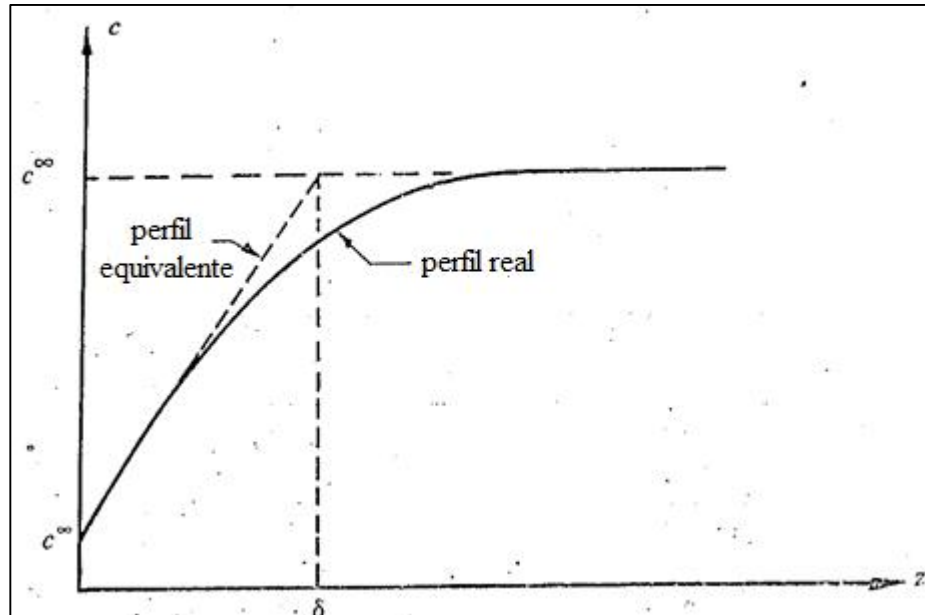
onde  $r$  é o raio do eletrodo (resina mais parte ativa). O aparecimento de turbulência ocorre a um número de Reynolds de  $10^5$ - $10^6$  (GREEF *et al*, 1985).



## 5 CAMADA DE DIFUSÃO DE NERNST

Sob condições do estado estacionário, existe uma camada próxima ao eletrodo (camada de difusão de Nernst) através da qual a concentração das espécies eletroativas varia essencialmente linearmente com a distância ao eletrodo (gradiente de concentração constante). Se a solução for agitada ou o eletrodo é vibrado ou rodado, a espessura da camada diminui e a concentração através do eletrodo é aumentada, uma vez que a taxa de transporte de massa das espécies para o eletrodo é proporcional ao gradiente na superfície do eletrodo, essa diminuição da camada de difusão leva a um aumento na taxa de transporte de massa. É esta capacidade de variar a taxa de transporte de massa por agitação da solução que forma a base de métodos hidrodinâmicos para a determinação da cinética dos eletrodos.

A figura 3 mostra o perfil da concentração das espécies eletroativas no transporte do seio da solução para um eletrodo de disco rotatório, com base no modelo de camada de difusão de Nernst.



**Fig 3.** Perfil de concentração para as espécies eletroativas utilizando o modelo de camada de difusão de Nernst do transporte para um eletrodo de disco rotatório (GREEF *et al.*, 1985).

O fluxo de material para o eletrodo de disco rotatório é uniforme sobre toda a superfície, e, por conseguinte, é possível discutir os processos de transporte de massa num único sentido, perpendicular à superfície (isto é, na direção  $z$ ). Além disso, sabemos que a velocidade de circulação da solução para a superfície,  $V_z$ , é zero na superfície e, próximo à

superfície, proporcional à  $Z^2$ . Por isso, mesmo na situação real, é evidente que a importância da convecção cai rapidamente à medida que a superfície é aproximada. No modelo de camada de difusão de Nernst esta tendência é exagerada, e supõe-se uma camada limite, de espessura  $\delta$ , em que a solução é totalmente estagnada e o transporte é apenas por difusão.

Por outro lado, fora desta camada, a convecção é forte o suficiente para a concentração de todas as espécies serem mantidas nos seus valores máximos. Este perfil de concentração eficaz deve, contudo, conduzir ao mesmo fluxo de difusão para a superfície (e, portanto, densidade de corrente), como encontrado no sistema real.

A taxa de difusão convectiva para o disco é fortemente dependente da velocidade do disco de rotação, mas este é prontamente levado em conta no modelo de camada de difusão de Nernst, observando que a espessura da camada estagnante irá diminuir quando a velocidade de rotação é aumentada, pois:

$$\delta = \frac{1,61 v^{1/6} D^{1/3}}{\omega^{1/2}} \quad (10)$$

(GREEF *et al*, 1985).

A espessura da camada limite difusiva pode ser determinada para diferentes velocidades de escoamento através da medida experimental das curvas de corrente versus potencial (PLETCHER; WALSH, 1990), porém não será determinada neste trabalho.

O fluxo de difusão através da camada de difusão de Nernst pode ser convenientemente expressado em termos do coeficiente de transferência de massa ( $k_m$ ) por:

$$k_m = \frac{D}{\delta} \quad (11)$$

e o coeficiente de transporte de massa pode também ser calculado a partir da densidade de corrente limite.

$$k_m = \frac{I_L}{nFc^\infty} \quad (12)$$

Esses conceitos são igualmente aplicáveis e úteis para a compreensão de todas as células de solução sob agitação ou em fluxo, porém não serão foco desse trabalho. Usaremos outro método para a determinação do coeficiente de difusão.

Uma vez que na maioria dos experimentos com o EDR somente correntes de estado estacionário são medidas, as correntes obtidas poderão ser inequivocadamente equiparadas com a corrente faradaica (GREEF *et al*, 1985).

## 6 CURVAS DE POLARIZAÇÃO

Um sistema eletroquímico fora do equilíbrio ( $i \neq 0$ ) caracteriza-se pela diferença entre o seu potencial ( $E$ ) e o valor do potencial de circuito aberto ( $E_0$ ) (potencial quando  $i = 0$ ), ou seja, no equilíbrio. Essa diferença é chamada sobretensão ou sobretensão. Observa-se ainda que as diferenças  $E - E_0$ , na ausência de fenômenos como passivação ou sobretensão de concentração, são tanto maiores quanto maiores forem as correntes que atravessam as interfaces eletrodo/solução, podendo escrever genericamente:

$$E = f(i) \quad (13)$$

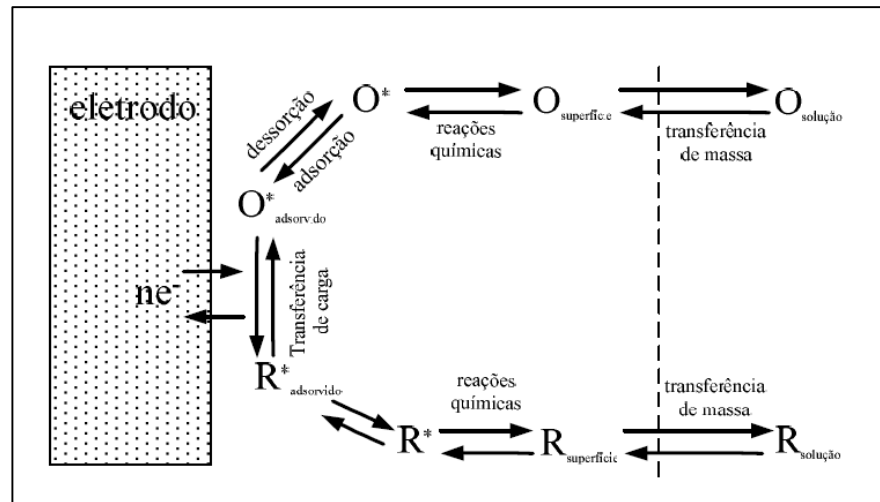
que significa que o potencial do eletrodo é dependente da corrente que circula no sistema. Essa diferença com relação a  $E_0$  representa os desvios em relação ao valor de equilíbrio e é denominada polarização eletródica.

De acordo com a lei de Faraday, a passagem de corrente elétrica através de uma interface eletrodo/solução sempre leva a uma reação eletroquímica através da qual reagentes transformam-se em produtos. Para que essa reação ocorra, várias etapas básicas devem acontecer:

- (I) A espécie reagente deve aproximar-se da interface, sítio efetivo da reação;
- (II) Uma vez na superfície, a espécie reagente envolve-se na reação de transferência de carga, transformando-se em produto. Nesta etapa a espécie reagente pode ou não, antes de envolver-se na reação, adsorver-se à superfície;
- (III) Simultaneamente a etapa anterior, a carga elétrica envolvida no processo deve ser transportada em direção ao outro eletrodo, garantindo assim a eletroneutralidade da solução eletrolítica. Nessa etapa há uma corrente eletrônica através do circuito externo e uma corrente iônica através da solução.

Essas etapas estão melhor ilustradas na figura 4.





**Fig 4.** Representação esquemática dos processos envolvidos na reação  $O + ne \rightleftharpoons R$  (BARD; FAULKNER, 2001).

Do ponto de vista cinético consideramos, entre as etapas acima, a etapa determinante da velocidade do processo eletroquímico, aquela mais lenta. Desta forma, dependendo da etapa lenta, a polarização a que está submetido o eletrodo será caracterizada de forma diferente:

a. Se a concentração do reagente for pequena e/ou a corrente for elevada, o fluxo de corrente poderá levar ao esgotamento da espécie reagente na superfície do eletrodo e, assim, a velocidade do processo passará a ser controlada pela velocidade de chegada da espécie reagente à superfície. A esse tipo de polarização dá-se o nome de polarização de concentração ou por transporte de massa;

b. Se a concentração do reagente for elevada e/ou a corrente for baixa, a reação de transferência de elétron do eletrodo para a espécie ou vice-versa, que analogamente aos processos químicos convencionais, é limitada por uma barreira de energia de ativação, poderá tornar-se a etapa determinante de velocidade. Neste caso, dizemos que o transporte de carga controla o processo e sua polarização é dita de ativação;

c. Se a concentração dos íons responsáveis pelo transporte de carga for pequena ou, de forma análoga, a condutividade do eletrólito for baixa ou ainda se a corrente for muito elevada, poderá haver dificuldades na manutenção de eletroneutralidade da solução e, como

consequência, um retardamento no processo eletroquímico global. Neste caso, dizemos que o eletrodo está submetido a uma polarização por queda ôhmica.

Num sistema eletroquímico convencional são utilizadas concentrações elevadas de espécies eletroativas e de eletrólitos suportes para garantir a condutividade elevada do meio. Assim, a polarização por queda ôhmica pode ser eliminada.

As curvas representadas pela eq. (13) são chamadas de curvas e polarização do eletrodo (TICIANELLI, 2005).

Como descrito anteriormente, o aumento da corrente elétrica imposta ao sistema faz com que o potencial aumente, ocorrendo assim três regiões distintas. Quando baixas correntes são aplicadas, a reação se dá por controle ativado, ou seja, a transferência de carga do eletrodo para a espécie química de interesse presente na superfície do eletrodo é a limitante do processo. Quando a reação ocorre sob controle de transferência de massa significa que não basta apenas a existência de elétrons disponíveis para a reação, mas também a concentração do íon na superfície do eletrodo deve ser suficiente para que a reação de interesse ocorra. Ao se aumentar a corrente aplicada, o sistema atingirá um patamar no qual a reação ocorre exclusivamente sob controle de transferência de massa e a corrente neste caso é denominada de corrente limite ( $I_L$ ). As maiores taxas de reação para um sistema específico são obtidas em condições de corrente limite. Quando se aplicam correntes superiores à limite, reações paralelas como a decomposição do solvente passam a ser favorecidas pela existência de sobrepotenciais muito negativos ou muito positivos (DOHERTY et al., 1996; GOODRIGE; SCOTT, 1995; PONCE-DE-LEÓN et al., 2007 apud PINCELLI, 2012, P. 4-5) e o patamar não é alcançado, pois o intervalo de controle cinético, pelo menos parcialmente, é estendido (GREEF *et al.*, 1985). Isto está melhor esquematizado na figura 5.

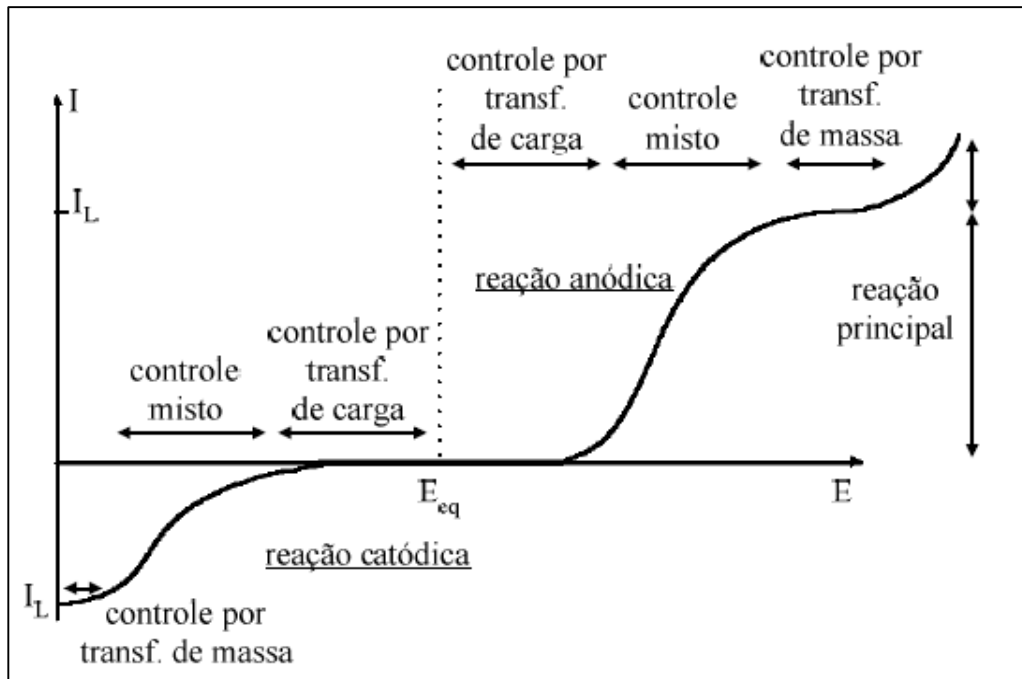


Fig 5. Curva de corrente em função do potencial (VETTER, 1967).

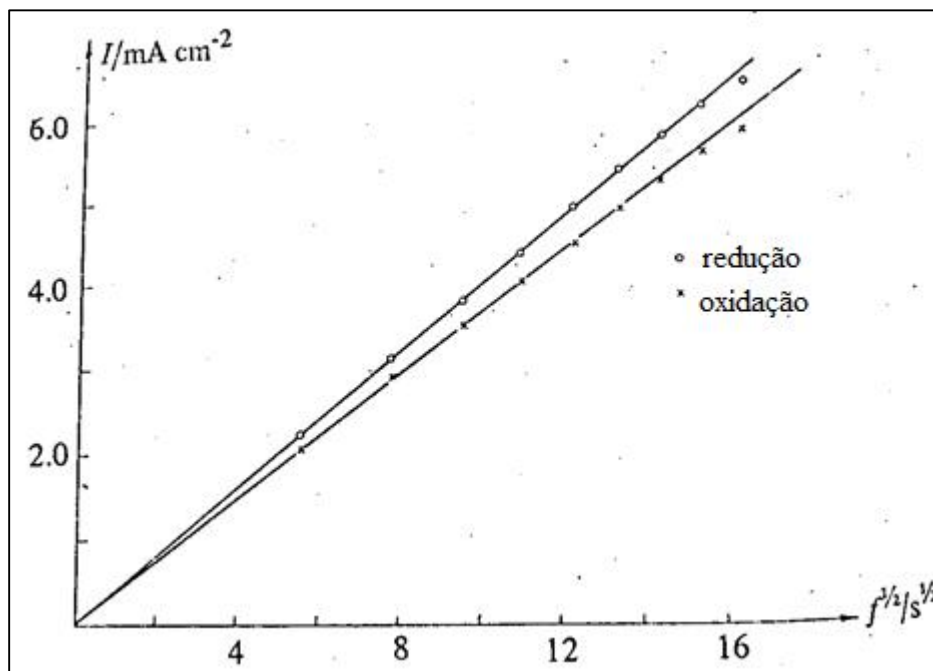
Nessas curvas  $I$  versus  $E$  as três zonas são claramente vistas. Nos dois extremos de potencial, os patamares de corrente limite são claramente observados, e pode ser visto que a  $I_L \propto \omega^{1/2}$ . Em  $i = 0$ , como a densidade de corrente é totalmente determinada pela cinética de transferência de elétrons e a taxa de transporte de massa não afeta a densidade de corrente,  $I$  é independente de  $\omega$ ; enquanto que nas regiões intervenientes, dita de controle misto, a corrente varia de acordo com  $\omega$ , mas  $I$  não é proporcional ao  $\omega^{1/2}$  (GREEF *et al*, 1985).

Segundo Macedo (1988) nas sobretensões positivas, circula pelo eletrodo uma corrente provocada pela oxidação de uma espécie ou de várias espécies e o eletrodo opera, então, como um anodo. Nas sobretensões negativas, o processo eletródico é uma redução e o eletrodo opera como catodo.

Neste trabalho, as curvas de polarização obtidas são anódicas (oxidação) e centramos nossa atenção na região controlada por transporte de massa, utilizando um tipo especial de eletrodo para o qual o fluxo de eletrólito pode ser precisamente determinado e relacionado à corrente limite ( $I_L$ ) característica do sistema.

## 7 CURVAS DE LEVICH

Para potenciais em que a concentração superficial das espécies eletroativas é zero, a equação que relaciona a densidade de corrente de limite (para uma oxidação) e a velocidade de rotação é através da expressão 8, chamada equação de Levich. Ela fornece um excelente teste que a corrente é controlada inteiramente pelo transporte de massa; um gráfico de  $I$  vs.  $\omega^{1/2}$  deve ser linear e passar pela origem, e a inclinação do gráfico pode ser utilizada para estimar o coeficiente de difusão das espécies eletroativas como mostra a figura 6. Exceto quando uma reação química limita a densidade de corrente, a equação de Levich irá descrever a dependência da velocidade de rotação com as correntes limites obtidas.



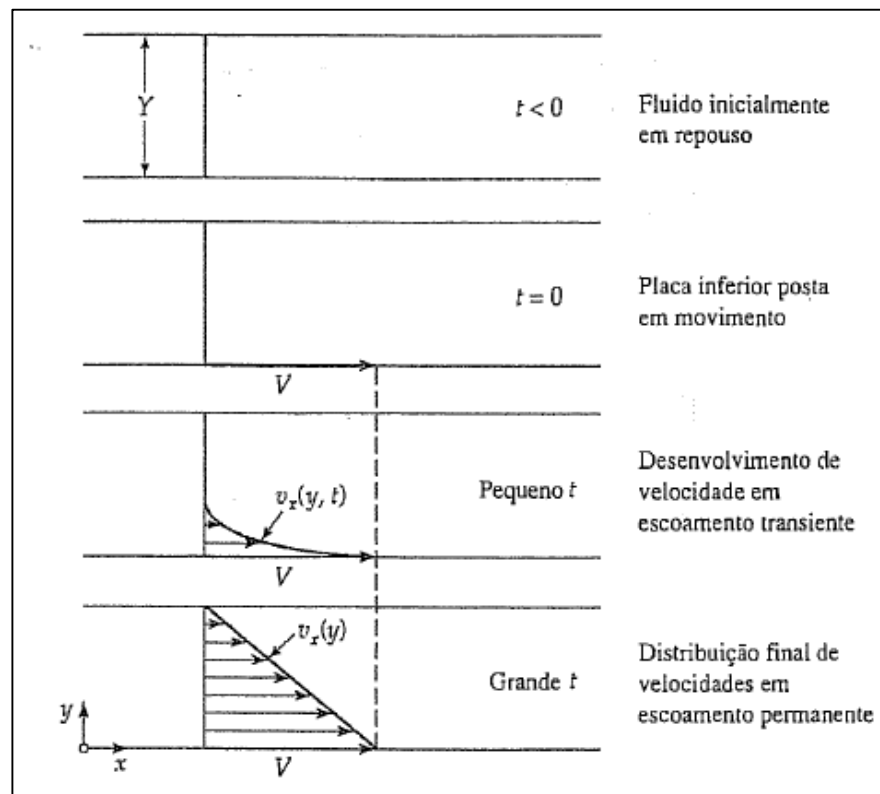
**Fig 6.** Exemplo de um Gráfico de  $I$  versus  $f^{1/2}$  ( $\omega = 2\pi f$ ) em potenciais nas regiões de patamar das curvas  $I$  versus  $E$  em função das velocidades de rotação, chamadas curvas de Levich (GREEF *et al*, 1985).



## 8 VISCOSIDADE

### 8.1 CONCEITO

A propriedade que caracteriza a resistência de um fluido ao escoamento é a sua viscosidade. Para um melhor entendimento sobre a viscosidade, deve-se considerar duas grandes placas planas e paralelas cada uma com área  $A$  e separadas por uma distância  $Y$ . No espaço entre elas existe um fluido, gás ou líquido. Este sistema está inicialmente em repouso, mas no instante  $t = 0$  a placa inferior é posta em movimento na direção positiva de  $x$  a uma velocidade constante  $V$ . Conforme o tempo passa, o fluido ganha momento até que finalmente se estabelece o perfil linear e permanente de velocidades, mostrado na figura 7.



**Fig 7.** Desenvolvimento de perfil laminar permanente de velocidade para um fluido contido entre duas placas (BIRD; STEWART; LIGHTFOOT, 2004).

Supõe-se que o escoamento é laminar, pois camadas adjacentes de fluido (lâminas) deslizam uma sobre a outra de modo ordenado. Quando o estado final de movimento

permanente for atingido, uma força constante  $F$  é necessária pra manter o movimento da placa inferior. Esta força pode ser expressa por:

$$\frac{F}{A} = \mu \cdot \frac{V}{Y} \quad (14)$$

A Força deve ser proporcional à área e à velocidade e inversamente proporcional à distância entre as placas. A constante de proporcionalidade,  $\mu$ , é uma propriedade do fluido, definida como viscosidade dinâmica ou absoluta.

Substituindo  $F/A$  por  $\tau_{yx}$ , que é a força na direção  $x$  numa área unitária perpendicular à direção  $y$  exercida pelo fluido com  $y$  menor sobre o fluido com  $y$  maior, e substituindo  $V/Y$  por  $-dv_x/dy$ , temos:

$$\tau_{yx} = -\mu \cdot \frac{dv_x}{dy} \quad (15)$$

onde a tensão de cisalhamento é proporcional ao gradiente da velocidade.

Esta equação é chamada de lei de Newton da viscosidade e descreve a resistência ao escoamento de todos os gases e líquidos com peso molecular menor que 5000, tais fluidos são chamados de fluidos newtonianos. Um fluido newtoniano caracteriza-se por possuir uma viscosidade constante, ou seja, a viscosidade absoluta ( $\mu$ ) independe da variação da taxa de cisalhamento. Líquidos poliméricos, suspensões, pastas, lamas e outros fluidos complexos são chamados fluidos não-newtonianos e não são descritos pela mesma.

Para gases em baixa densidade, a viscosidade aumenta com o aumento da temperatura, enquanto para líquidos a viscosidade geralmente diminui com o aumento da temperatura. Enquanto que nos gases o momento é transportado pelas moléculas em vôo livre entre colisões, nos líquidos o transporte de dá predominantemente devido às forças intermoleculares que os pares de moléculas experimentam conforme transitam entre seus vizinhos.

A viscosidade dividida pela densidade do fluido é chamada viscosidade cinemática:

$$\eta = \frac{\mu}{\rho} \quad (16)$$

No SI, a unidade da viscosidade cinemática é  $m^2/s$ . No sistema CGS é utilizada a unidade Stokes (St), sendo um Stokes igual a  $10^{-4} m^2/s$  (BIRD; STEWART; LIGHTFOOT, 2004).

## 8.2 APLICAÇÕES

A viscosidade de um fluido é de fundamental importância no projeto de equipamentos nas indústrias química, petroquímica, petrolíferas e outras indústrias nas quais estão relacionadas ao transporte, agitação, filtração e troca de calor de fluidos (BROCK *et al*, 2007).

A determinação da viscosidade cinemática, por exemplo, é um dos parâmetros utilizados no controle da qualidade do biodiesel no que diz respeito ao monitoramento de contaminantes e da degradação oxidativa do biodiesel durante o período de estocagem (LÔBO; FERREIRA, 2009), e também pode ser aplicada, por exemplo, a óleos vegetais das mais diversas fontes naturais, tanto para a consecução das etapas de projeto de equipamentos e de processos quanto para especificação do produto, destacando-se as aplicações em derivados alimentícios principalmente na formulação de produtos, em que a viscosidade para alimentos líquidos é parâmetro fundamental para caracterização e avaliação de textura destes (BROCK *et al*, 2007).

No tratamento de minérios, desempenha um papel importante em diversos processos como classificação, moagem, concentração, espessamento, filtração e disposição de polpas de rejeitos, com atuação na velocidade de sedimentação das partículas, além da participação também no transporte de polpas ao longo de dutos não só na usina de beneficiamento, como também em minerodutos (POSSA; NASCIMENTO, 2010).

Na indústria farmacêutica, medidas de viscosidade são utilizadas na identificação e determinação do grau de pureza de algumas matérias-primas, assim como na determinação da qualidade de diversos produtos (NOGUEIRA; AMARAL, 2011). A reologia tem sido assunto de grande e crescente importância nas indústrias cosmética e farmacêutica tendo em vista que a consistência e espalhamento dos produtos devem ser reproduzidos de lote para lote, assegurando a qualidade tecnológica do produto acabado. A estabilidade física da formulação é fundamental para o controle de qualidade, aceitação pelo consumidor e eficácia da mesma (CORRÊA *et al*, 2005).

Segundo Steffe (1992), há um grande número de viscosímetros comerciais para serem escolhidos de acordo com a sua geometria, as faixas de viscosidades e as taxas de cisalhamento necessárias para o trabalho ou estudo. Os critérios para a escolha devem



envolver, principalmente: a natureza do material; se é de baixa ou alta viscosidade; se é elástico ou não; a dependência da temperatura na viscosidade etc. Outra importante consideração é a precisão e exatidão requeridas e se as medidas são para controle de qualidade ou para pesquisa.

A maioria dos viscosímetros disponíveis no mercado, que estão incorporados em ensaios padrão de muitas indústrias, em vez de descrever a viscosidade ou a tensão de cisalhamento, abrangendo uma ampla faixa de taxas de cisalhamento, somente produz um único ponto na curva de comportamento reológico, sendo os restantes desconhecidos. Tal procedimento não traz consequências para fluidos newtonianos porque a viscosidade é independente da taxa de deformação, mas pode ser danoso para fluidos não newtonianos.

De acordo com Steffe (1992), há dois tipos principais de viscosímetros: capilares/tubo e rotacionais. O primeiro pode ser dividido em três categorias: capilares de vidro (Ostwald e Canon-Fenske), capilares de alta pressão e viscosímetros de tubo. A principal diferença entre os viscosímetros capilares e de tubo é o diâmetro, porém todos três necessitam de uma pressão para iniciar o escoamento e são utilizados para caracterizar fluidos independentes com o tempo. De acordo com Schramm (2006) são projetados para medir a viscosidade e não as propriedades elásticas.

### 8.2.1 Viscosímetros tipo tubo

- a. **Tubo:** As medições de viscosidade são obtidas por meio da pressão necessária para produzir o escoamento do fluido. Deve ser projetado de modo que a queda de pressão em relação ao comprimento do tubo e a vazão volumétrica corresponda a um escoamento laminar (STEFFE, 1992);
- b. **Capilar de alta pressão:** Um pistão, uma extrusora ou outra fonte de pressão força o fluido através de um capilar retangular, a uma taxa de fluxo constante ou programada e, através da variação da pressão entre dois pontos do capilar, da vazão e da densidade do fluido, determina-se a viscosidade. A principal aplicação desse viscosímetro é na medição da viscosidade de polímeros fundidos (SCHRAMM, 2006).
- c. **Copo capilar:** Este viscosímetro difere do viscosímetro capilar de alta pressão pelo fato que a amostra de fluido escoar pelo tubo capilar apenas devido seu próprio peso. Para a medida da viscosidade é necessário determinar o tempo necessário para que

certa quantidade de fluido passe através do tubo capilar. São excelentes viscosímetros para líquidos newtonianos de baixa ou média viscosidade (SCHRAMM, 2006).

### 8.2.2. Viscosímetros rotacionais

Os viscosímetros rotacionais são constituídos de duas partes básicas: cilindro externo (copo) e cilindro interno (chamado de sensor ou rotor) separados pelo fluido que está sendo analisado (STEFFE, 1992). Segundo Schramm (2006), as partes podem ser de cilindros concêntricos (copo e rotor), de placas, de cone e placa, de discos ou pás.

Nesses viscosímetros, um dos cilindros gira em relação ao outro ou ambos os cilindros giram, produzindo cisalhamento no fluido. A viscosidade é medida em função do torque exigido para produzir uma determinada velocidade angular ou da velocidade angular necessária para produzir um determinado torque. Eles são mais versáteis que os de fluxo capilar e podem ser usados para fluidos não newtonianos, quer seja dependente do tempo ou não.

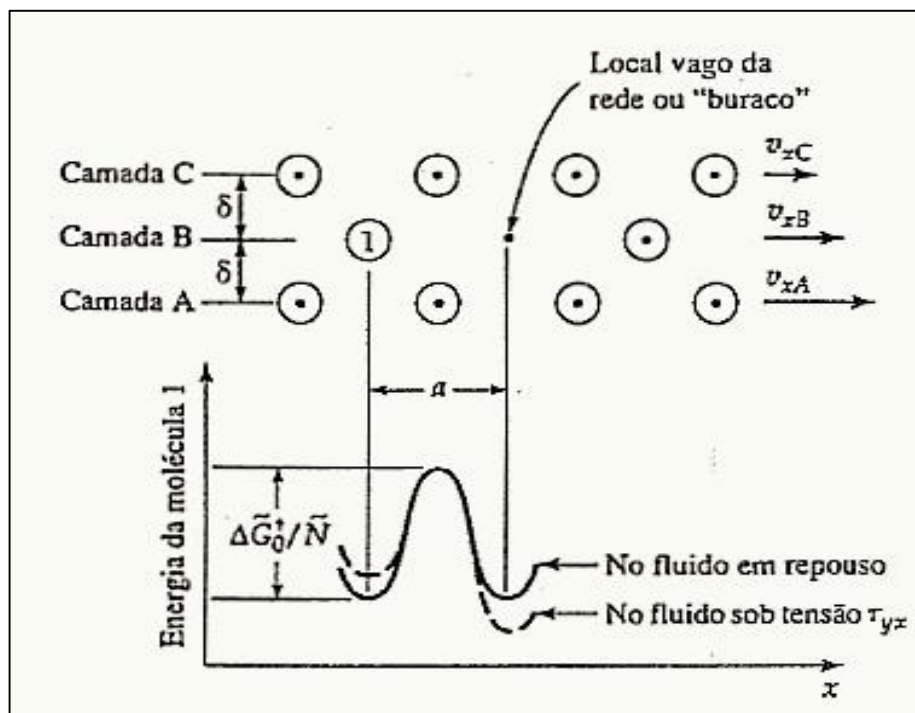
Nesse trabalho, o viscosímetro utilizado para a obtenção da medida da viscosidade cinemática ( $\eta$ ) foi o viscosímetro capilar de Ostwald, seção 10.2.



## 9 MODELO DE EYRING PARA O ESCOAMENTO VISCOSO

Esse modelo explica o mecanismo de transporte de momento em líquidos puros e misturas permitindo a estimativa da viscosidade a partir de outras propriedades físicas.

De acordo com Eyring, um fluido estacionário sofre contínuos rearranjos, nos quais uma molécula de cada vez escapa de uma “gaiola” (formada por suas vizinhanças e que permite apenas o movimento vibracional da molécula) para um “buraco” vizinho, em que as moléculas movem-se, em cada uma das direções coordenadas, em saltos de comprimento  $aa$  uma frequência por molécula. Para um fluido que escoa na direção  $x$  com um gradiente de velocidade  $dv_x/dy$ , a frequência de rearranjos moleculares é aumentada. O escape da gaiola ocorre quando ultrapassa uma barreira potencial (ou energia livre de ativação), ilustrado na figura 8.



**Fig 8.** Ilustração de um processo de escape no escoamento de um líquido. A molécula 1 deve passar por uma barreira de energia para atingir o sítio vago (BIRD *et al.*, 2004).

A teoria do estado ativado de Eyring busca explicar o comportamento relativo ao transporte por meio de um modelo quase-cristalino do estado líquido. Nessa teoria supõe-se que ocorra algum processo unimolecular, em termos do qual a difusão pode ser descrita, e, nesse processo, assume-se adicionalmente que ocorra configuração que pode ser identificada

como o "estado ativado". A teoria de Eyring relativa às taxas de reação é aplicada nesse processo elementar de maneira análoga à estimativa da viscosidade de líquidos.

Embora de natureza apenas aproximada, a teoria de Eyring prevê a diminuição da viscosidade com a temperatura por uma equação da forma  $\mu = Ae^{B/T}$ , com A e B sendo constantes empíricas, e estabelece que as energias livres de ativação a dados experimentais de viscosidade versus temperatura são praticamente constantes para um dado fluido (BIRD; STEWART; LIGHTFOOT, 2004).

Neste trabalho, a dependência entre a viscosidade e a temperatura não foi analisada em termos desta equação, uma vez que nossa atenção está focalizada na avaliação de  $v \times D$ .

## 10 METODOLOGIA

Utilizou-se o método voltametria de varredura linear na obtenção de curvas estacionárias anódicas para o sistema  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  em KCl nas temperaturas de 20 °C, 25 °C, 30 °C, 35 °C e 40 °C, e nas concentrações de KCl 3M, 2M, 1M, 0,5M e 0,25M, utilizando um eletrodo de disco rotatório de platina nas velocidades de 600 rpm, 500 rpm, 400 rpm, 300 rpm, 200 rpm e 100 rpm.

Este trabalho tem como objetivo estudar a influência da temperatura e da força iônica do meio no coeficiente de difusão da espécie  $\text{Fe}^{2+}$  em solução aquosa, e na viscosidade do meio, através da determinação das correntes limites de difusão para o par redox  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  em KCl e através de medidas diretas de viscosidade desse sistema, respectivamente.

Existem vários sistemas que podem ser usados para determinar a densidade de corrente limite, porém um dos mais utilizados é o par redox ferri-ferrocianeto, o qual fornece patamares de corrente limite bastante nítidos e é bastante reversível (PLETCHER; WALSH, 1990).

Além disso, a escolha do sistema  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  para o desenvolvimento desse trabalho, deve-se principalmente ao fato de sua cinética eletroquímica ser bem conhecida (reação redox rápida) e por apresentar um sistema de transporte de massa bem conhecido (TRIBOLLET, 1983).

A corrente limite corresponde àquela em que ocorre o patamar de corrente constante, onde o transporte de massa controla a velocidade da reação de oxirredução  $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$ .

As curvas foram feitas em duplicatas a fim de obter resultados com maior precisão.

Para o EDR, a corrente limite ( $I_L$ ) foi deduzida por Levich, eq. 8:

$$I_L = 0,62 z F D^{2/3} \nu^{-1/6} \Omega^{1/2} c(\infty)$$

A partir da expressão acima é fácil ver que o gráfico de  $I_L$  versus  $\Omega^{1/2}$  apresenta um comportamento linear de ordenada na origem cujo coeficiente angular será:

$$\text{coef. ang.} = 0,62 F D^{2/3} \nu^{-1/6} \quad (17)$$

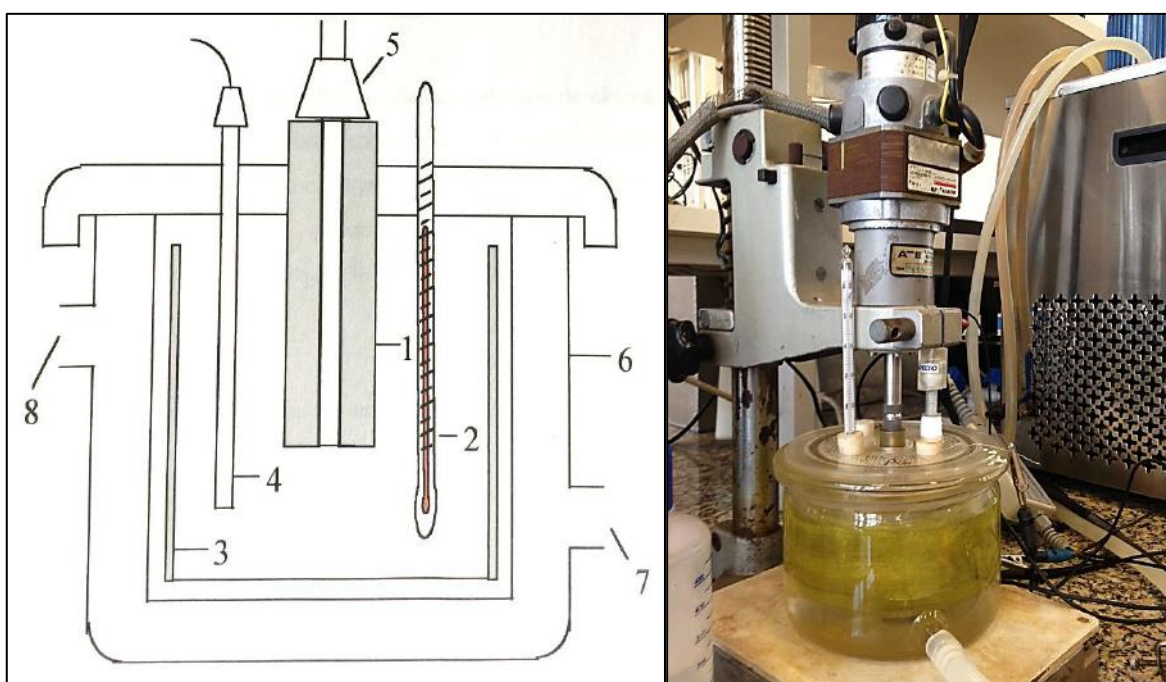
Para o sistema em estudo,  $z = 1$ . A obtenção das curvas de Levich em diferentes concentrações e temperaturas, conseqüentemente em diferentes viscosidades, nos fornecerá os dados necessários para a análise da dependência de  $\nu$  com a temperatura e com a força iônica.

Desta forma, através do valor do coeficiente angular da reta e conhecendo-se a viscosidade cinemática do meio, pode-se através da Eq.17, determinar o coeficiente de

difusão da espécie que se difunde ( $\text{Fe}^{2+}$ ), com isso será verificado como o coeficiente de difusão varia também em função da temperatura e em função da força iônica.

### 10.1 CURVAS DE POLARIZAÇÃO

O sistema eletroquímico que foi utilizado para as medidas das curvas de polarização, e também para as curvas de Levich, está ilustrado na figura 9:



**Fig 9.** A Célula Eletrolítica. 1- Eletrodo de trabalho; 2- Termômetro; 3- Contra eletrodo; 4- Eletrodo de referência; 5- Encaixe para a pinça cônica; 6- Célula de vidro pirex; 7- Entrada de água para refrigeração; 8- Saída de água para refrigeração.

A célula é constituída de vidro pirex de parede dupla com entrada e saída de água acoplada a um banho termostatizado, para regulação da temperatura. Apesar da utilização do banho termostatizado, o uso do termômetro é necessário devido as trocas de calor nas mangueiras que ligam o banho à célula eletrolítica.

Foi utilizada uma solução composta por  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ , e  $\text{KCl}$  como eletrólito suporte.

O eletrodo de trabalho utilizado foi um EDR de platina. Como dito anteriormente, esse eletrodo é rodeado por uma camada isolante, neste caso feito de resina epóxi, construída de modo que as faces do eletrodo e o revestimento estejam alinhados e apenas a face inferior do

eletrodo, em forma de disco, é exposta para a solução, e na parte superior, a barra metálica é encaixada a uma pinça cônica, a qual submeterá o eletrodo a uma velocidade de rotação uniforme através de um motor, este conectado a um aparelho regulador de velocidade. O eletrodo roda perpendicular à face do disco.

O eletrodo de trabalho foi submetido a um pré-tratamento físico: sua superfície foi polida com lixa adequada para a obtenção de curvas de polarização mais precisas.

O eletrodo de referência foi o eletrodo de Calomelano saturado e o contra eletrodo, uma rede de platina.

A caracterização do sistema eletroquímico foi feita inicialmente através de curvas estacionárias. Estas foram curvas anódicas (aumento de potencial) com corrente aberta, o qual ocorre a oxidação do  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$ . Para este estudo foi utilizado um potenciostato/galvanostato AUTOLAB MODELO PGSTAT30 e reproduzido no programa de computador GPES Manager. As curvas de polarização foram obtidas em diversas velocidades e concentrações dos reagentes.

Estas curvas, conforme visto anteriormente, são caracterizadas por três regiões: onde o controle da corrente é unicamente devido ao transporte de carga (região próxima ao potencial de circuito aberto), unicamente devido ao transporte de massa (região do patamar de difusão) e uma região intermediária de controle misto. Neste trabalho, a atenção será maior nos patamares de difusão, onde a corrente é controlada unicamente por transporte de massa e chamada corrente limite.

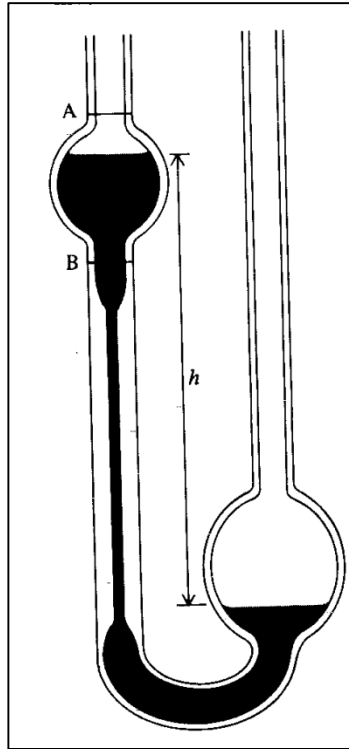
A hidrodinâmica do transporte de massa gerado pela rotação do EDR é bem conhecida e foi estudada por Levich, como visto na seção 8.

## 10.2 MEDIDAS DE VISCOSIDADE

As medidas de viscosidade utilizadas neste trabalho foram obtidas de um relatório de iniciação científica da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) (SILVA, 1999), que foram feitas com auxílio de um viscosímetro de Ostwald imerso em um banho termostatizado, permitindo assim mensurar a viscosidade nas diferentes temperaturas.

Foi utilizado o viscosímetro ilustrado na figura 10, em que a medida da viscosidade é obtida a partir do tempo de escoamento do fluido através de um bulbo.





**Fig 10.** Viscosímetro de Ostwald (LEVINE, 2012).

O viscosímetro foi acoplado a um sistema provido de uma célula fotoelétrica SCHOTT AVS 350 que auxiliava na contagem do tempo de escoamento.

As medidas de viscosidade foram feitas variando a temperatura e a força iônica do meio para o sistema  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  em KCl nas temperaturas de 20 °C, 25 °C, 30 °C, 35 °C e 40 °C e nas concentrações de KCl 3M, 2M, 1M, 0,5M e 0,25M.

O cálculo da viscosidade cinemática foi obtido através de uma função com o tempo, ou seja,  $v = f(\text{tempo})$ :

$$v = k \cdot t \quad (18)$$

onde o valor de  $k$  é dado pelo fabricante do aparelho,  $k = 0,004181 \text{ nm}^2/\text{s}^2$ .

Para cada sistema foram feitas dez medidas do tempo de escoamento e a média desses tempos foi tomada para o cálculo da viscosidade cinemática, através da Eq. 18.

As tabelas 1 e 2 apresentam os resultados obtidos em função da temperatura (para o sistema com 1,00 M de KCl) e em função da força iônica (a 25°C), respectivamente. (SILVA, 1999)

**Tabela 1** - Valores de viscosidade correspondente as temperaturas, com KCl 1,00 M (SILVA, 1999).

Temperatura (°C)	$\nu$ (St)
20	$9,8957 \times 10^{-3}$
25	$8,9076 \times 10^{-3}$
30	$8,0886 \times 10^{-3}$
35	$7,1106 \times 10^{-3}$
40	$6,4354 \times 10^{-3}$

**Tabela 2** - Valores de viscosidade correspondente a força iônica do meio, à 25°C (SILVA, 1999).

Concentração KCl (M)	$\nu$ (St)
0,25	$9,2609 \times 10^{-3}$
0,50	$9,0850 \times 10^{-3}$
1,00	$8,9076 \times 10^{-3}$
2,00	$8,6630 \times 10^{-3}$
3,00	$8,5886 \times 10^{-3}$

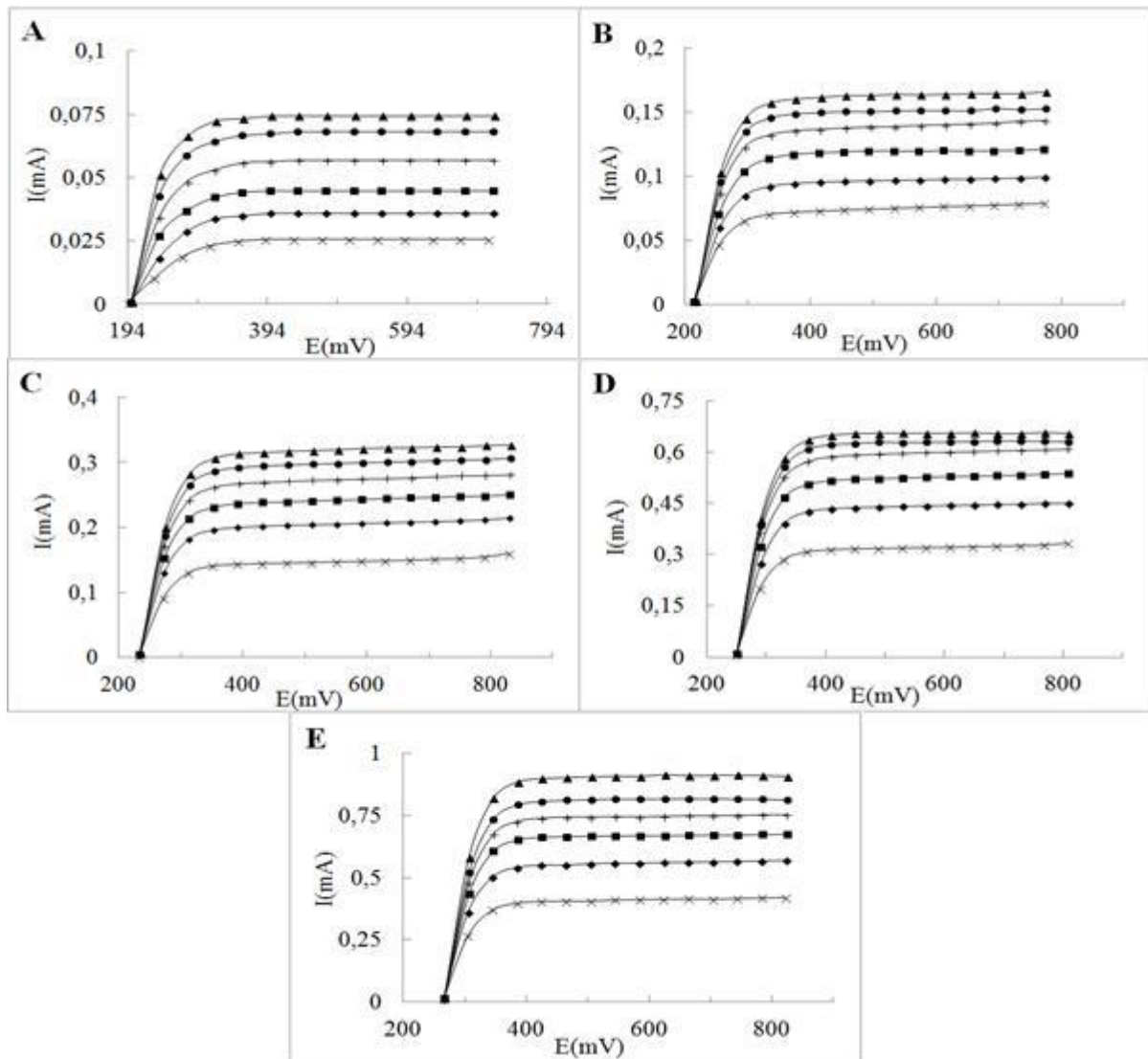


## 11 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 11.1 CURVAS DE POLARIZAÇÃO VARIANDO A TEMPERATURA E A CONCENTRAÇÃO DAS ESPÉCIES

As figuras a seguir mostram as curvas anódicas do sistema  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  em KCl à diferentes velocidades de rotação do eletrodo. A temperatura foi variada de 20°C à 40°C e a concentração de KCl variada de 0,25M à 3,00M, o ferricianeto e o ferrocianeto de potássio tiveram suas concentrações alteradas proporcionais ao KCl.

As curvas na figura 11, são curvas de polarização obtidas à temperatura constante de 20°C nas concentrações de 0,25M, 0,50M, 1,00M, 2,00M e 3,00M de KCl e nas velocidades de rotação 100 rpm, 200 rpm, 300 rpm, 400 rpm, 500 rpm e 600 rpm. Os potenciais foram obtidos em relação ao eletrodo de calomelano saturado (eletrodo de referência).



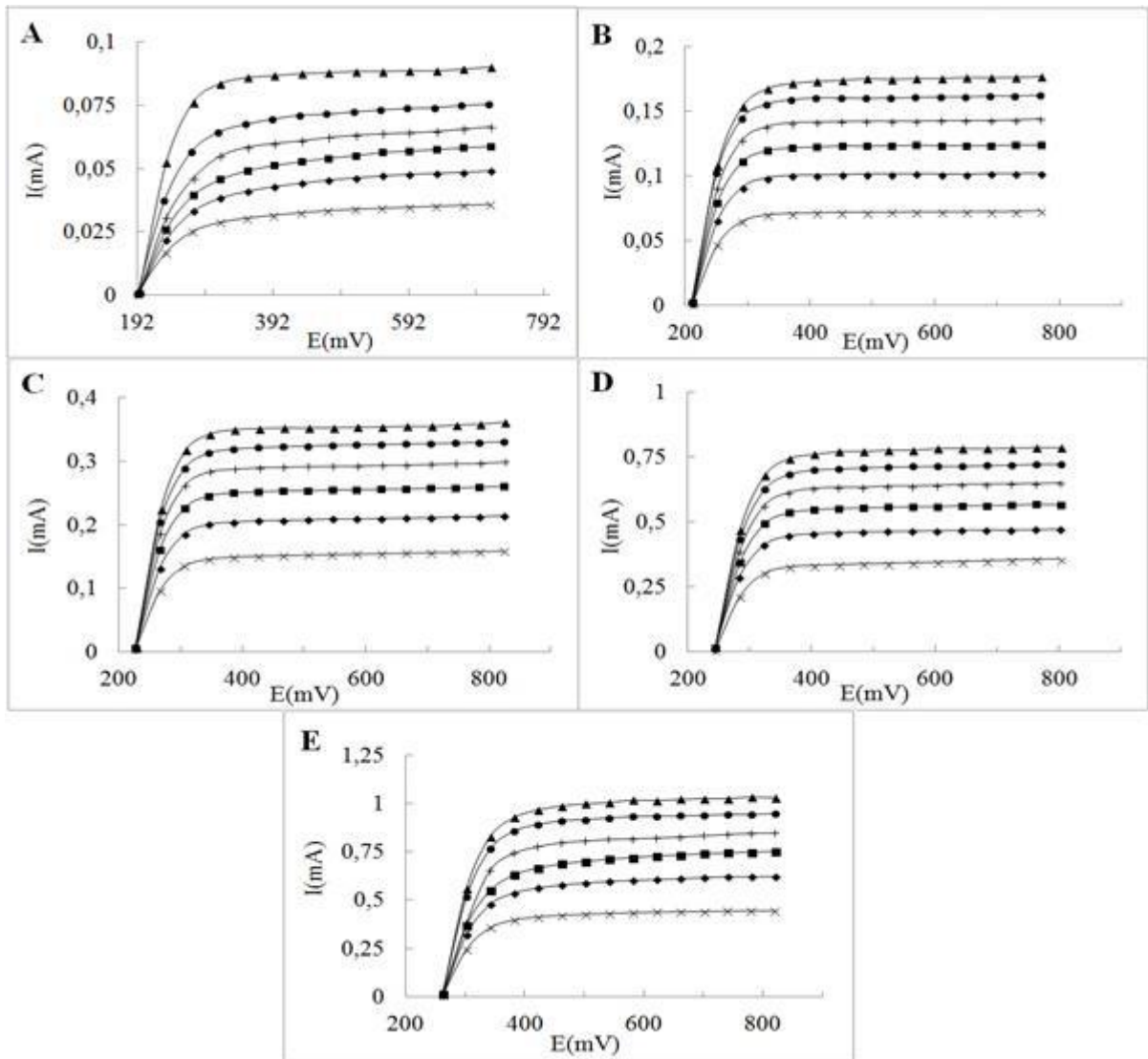
**Fig 11.** Curvas de polarização obtidas a 20°C; A:  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$   $1,25 \times 10^{-3} \text{ M}$  – KCl 0,25M; B:  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$   $2,5 \times 10^{-3} \text{ M}$  – KCl 0,50M; C:  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$   $5,0 \times 10^{-3} \text{ M}$  – KCl 1,00M; D:  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$   $1,0 \times 10^{-2} \text{ M}$  – KCl 2,00M; E:  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$   $1,5 \times 10^{-2} \text{ M}$  – KCl 3,00M;  $\times$  - 100 rpm;  $\blacklozenge$ - 200 rpm;  $\blacksquare$  - 300 rpm;  $+$  - 400 rpm;  $\bullet$  - 500 rpm;  $\blacktriangle$  - 600 rpm.

Todas essas curvas obtidas apresentam perfis semelhantes. O patamar constante determina o valor da corrente limite para cada velocidade de rotação do EDR.

O valor da corrente limite, para uma mesma velocidade de rotação, cresce quanto mais concentradas forem as espécies envolvidas na reação, pois um aumento de concentração irá determinar um aumento na atividade destes íons.

Para uma dada concentração, a corrente limite aumenta com a velocidade de rotação do eletrodo de platina, a qual irá diminuir a espessura  $\delta$  da camada de difusão.

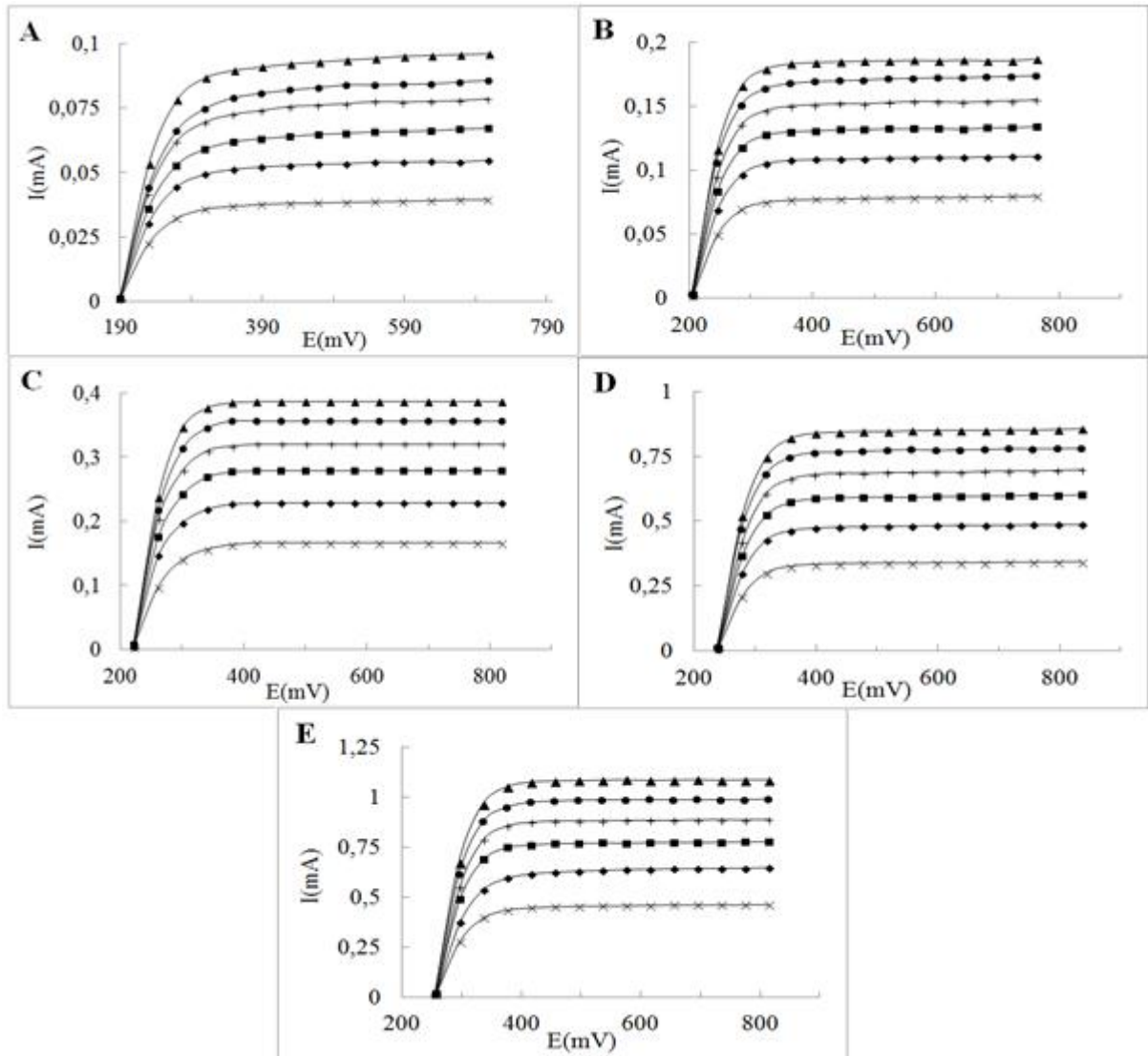
Na figura 12, as curvas de polarização nas mesmas concentrações e velocidades de rotação do EDR foram obtidas à temperatura constante de 25°C.



**Fig 12.** Curvas de polarização obtidas a 25°C; A:  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$   $1,25 \times 10^{-3}$  M – KCl 0,25M; B:  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$   $2,5 \times 10^{-3}$  M – KCl 0,50M; C:  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$   $5,0 \times 10^{-3}$  M – KCl 1,00M; D:  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$   $1,0 \times 10^{-2}$  M – KCl 2,00M; E:  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$   $1,5 \times 10^{-2}$  M – KCl 3,00M; × - 100 rpm; ◆ - 200 rpm; ■ - 300 rpm; + - 400 rpm; ● - 500 rpm; ▲ - 600 rpm.

É observado um aumento do valor da corrente limite para todas as concentrações ao se elevar a temperatura de 25°C a 30°C. Esse aumento da corrente limite tanto em relação à temperatura quanto em relação à concentração das espécies em questão será estudado posteriormente através das curvas de Levich.

Na figura 13, as curvas de polarização nas mesmas concentrações e velocidades de rotação do EDR foram obtidas à temperatura constante de 30°C.

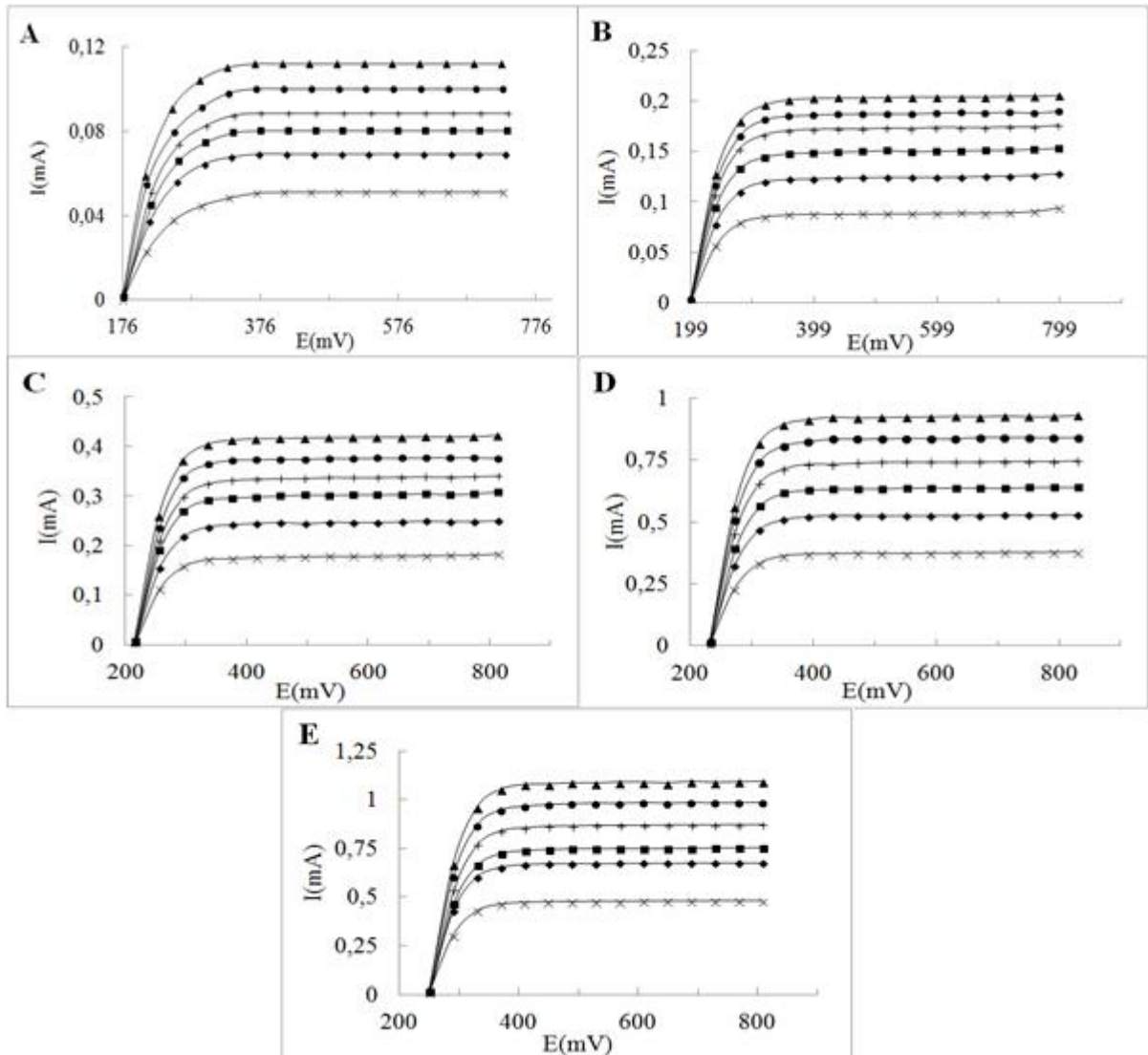


**Fig 13.** Curvas de polarização obtidas a 30°C; A:  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$   $1,25 \times 10^{-3} \text{ M}$  –  $\text{KCl}$   $0,25\text{M}$ ; B:  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$   $2,5 \times 10^{-3} \text{ M}$  –  $\text{KCl}$   $0,50\text{M}$ ; C:  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$   $5,0 \times 10^{-3} \text{ M}$  –  $\text{KCl}$   $1,00\text{M}$ ; D:  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$   $1,0 \times 10^{-2} \text{ M}$  –  $\text{KCl}$   $2,00\text{M}$ ; E:  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$   $1,5 \times 10^{-2} \text{ M}$  –  $\text{KCl}$   $3,00\text{M}$ ;  $\times$  - 100 rpm;  $\blacklozenge$  - 200 rpm;  $\blacksquare$  - 300 rpm;  $+$  - 400 rpm;  $\bullet$  - 500 rpm;  $\blacktriangle$  - 600 rpm.

A figura 13 apresentou o mesmo comportamento em relação ao aumento da corrente limite, o que será observado também nas figuras 14 e 15.

Além disso, é importante ressaltar que para  $i = 0$  as curvas em todos  $\omega$  convergem, pois, como vimos anteriormente, não há controle por transporte de massa,  $I$  independe de  $\omega$ .

Na figura 14, as curvas de polarização nas mesmas concentrações e velocidades de rotação do EDR foram obtidas à temperatura constante de 35°C.

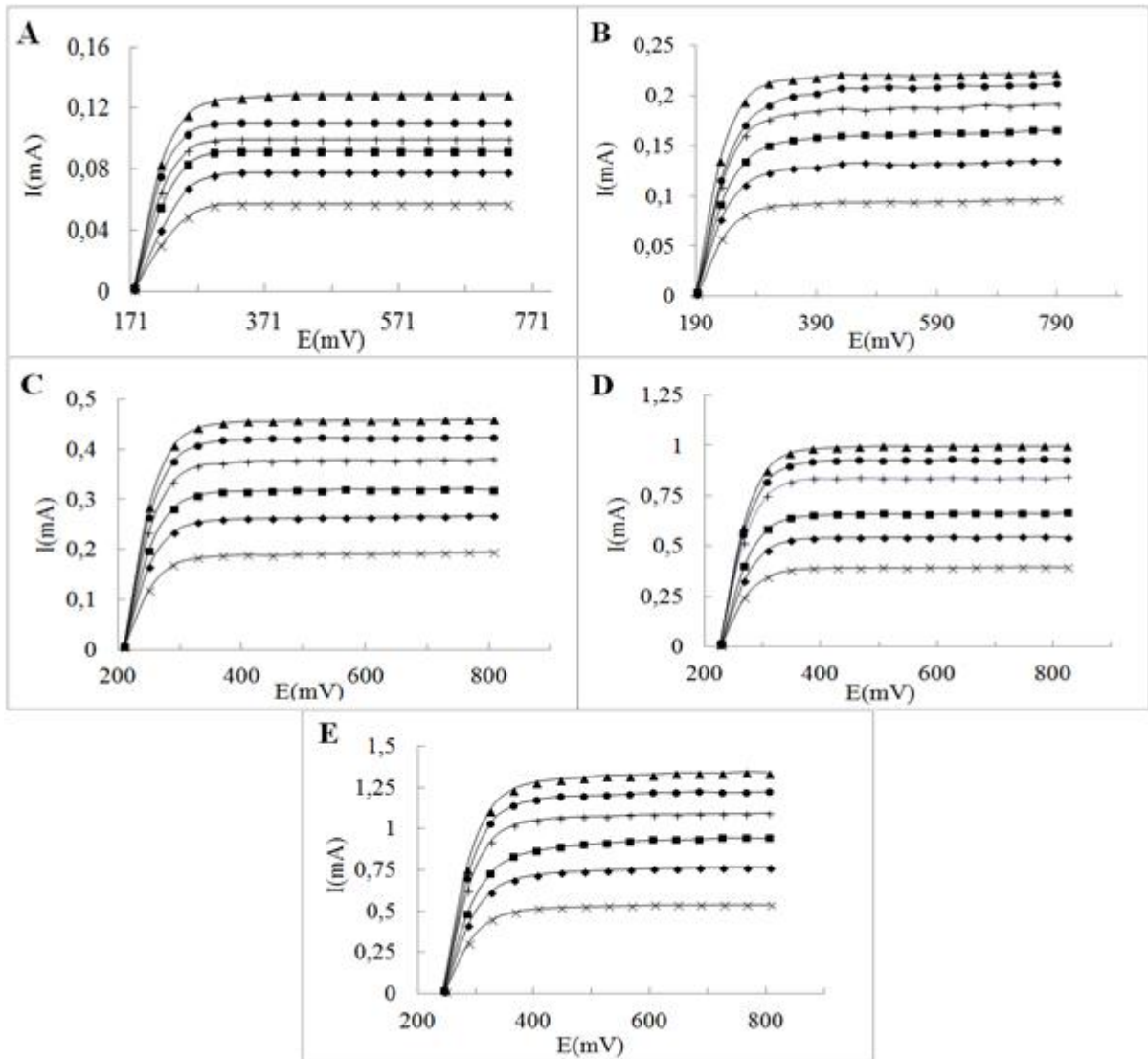


**Fig 14.** Curvas de polarização obtidas a 35°C; A:  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$   $1,25 \times 10^{-3}$  M – KCl 0,25M; B:  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$   $2,5 \times 10^{-3}$  M – KCl 0,50M; C:  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$   $5,0 \times 10^{-3}$  M – KCl 1,00M; D:  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$   $1,0 \times 10^{-2}$  M – KCl 2,00M; E:  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$   $1,5 \times 10^{-2}$  M – KCl 3,00M;  $\times$  - 100 rpm;  $\blacklozenge$  - 200 rpm;  $\blacksquare$  - 300 rpm;  $+$  - 400 rpm;  $\bullet$  - 500 rpm;  $\blacktriangle$  - 600 rpm.

Nota-se que, de maneira geral, quanto maior a velocidade de rotação do EDR há uma diminuição na extensão do patamar. Esse fato deve-se a minimização da camada de difusão devido ao aumento da rotação do disco, levando assim, a um aumento de transporte de massa, conforme visto na seção 5.

Na figura 15, as curvas de polarização nas mesmas concentrações e velocidades de rotação do EDR foram obtidas à temperatura constante de 40°C.





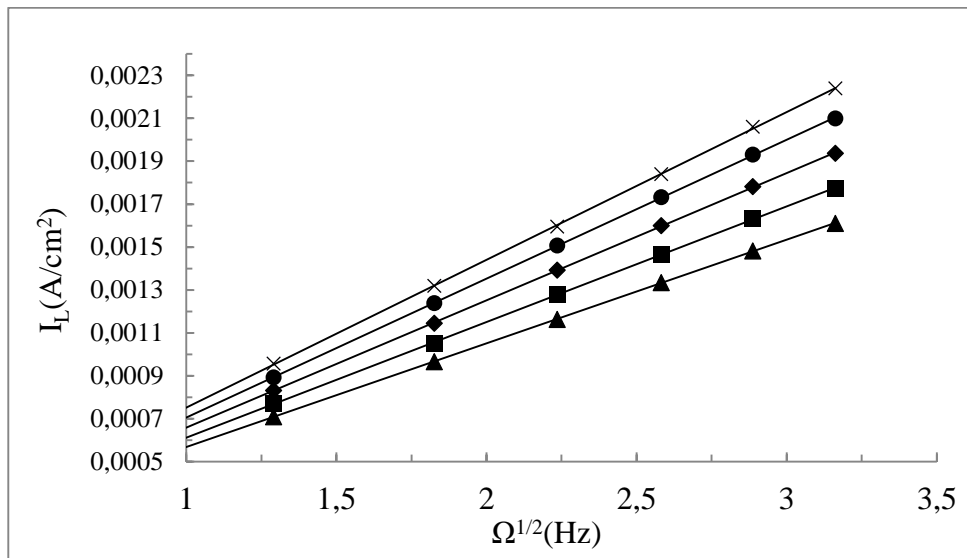
**Fig 15.** Curvas de polarização obtidas a 40°C; A:  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$   $1,25 \times 10^{-3}$  M – KCl 0,25M; B:  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$   $2,5 \times 10^{-3}$  M – KCl 0,50M; C:  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$   $5,0 \times 10^{-3}$  M – KCl 1,00M; D:  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$   $1,0 \times 10^{-2}$  M – KCl 2,00M; E:  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$   $1,5 \times 10^{-2}$  M – KCl 3,00M;  $\times$  - 100 rpm;  $\blacklozenge$  - 200 rpm;  $\blacksquare$  - 300 rpm;  $+$  - 400 rpm;  $\bullet$  - 500 rpm;  $\blacktriangle$  - 600 rpm.

Para traçar as curvas de Levich, foi feita uma média de 5 pontos situados no meio do patamar de difusão e retirados os pontos que estavam em desacordo com a linearidade do patamar, a fim de obter uma maior precisão da corrente limite.

## 11.2 CURVAS DE LEVICH VARIANDO A TEMPERATURA

O gráfico da figura 16 mostra as curvas de Levich para o sistema  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  em KCl 1,00M a diferentes temperaturas, traçado a partir dos valores de corrente limite obtidos anteriormente. A corrente limite é dada em Ampère (A) e dividida pela área do EDR (0,2

cm<sup>2</sup>), e a velocidade de rotação do EDR foi convertida a Hertz (Hz) e foi retirada a sua raiz quadrada.



**Fig 16.** Curvas de Levich a diferentes temperaturas, com KCl 1,00 M; ▲ - 20°C; ■ - 25°C; ◆ - 30°C; ● - 35°C; × - 40°C.

A partir da regressão linear para cada temperatura investigada foi possível a obtenção do coeficiente angular de cada reta. A tabela 3 apresenta os valores obtidos na regressão juntamente com o coeficiente de correlação para cada temperatura. A partir dos valores do coeficiente de correlação pode ser verificado o excelente ajuste dos resultados experimentais conforme a equação teórica de Levich.

Como podemos observar na tabela 3, o aumento da temperatura acarretou num aumento do coeficiente angular das retas.

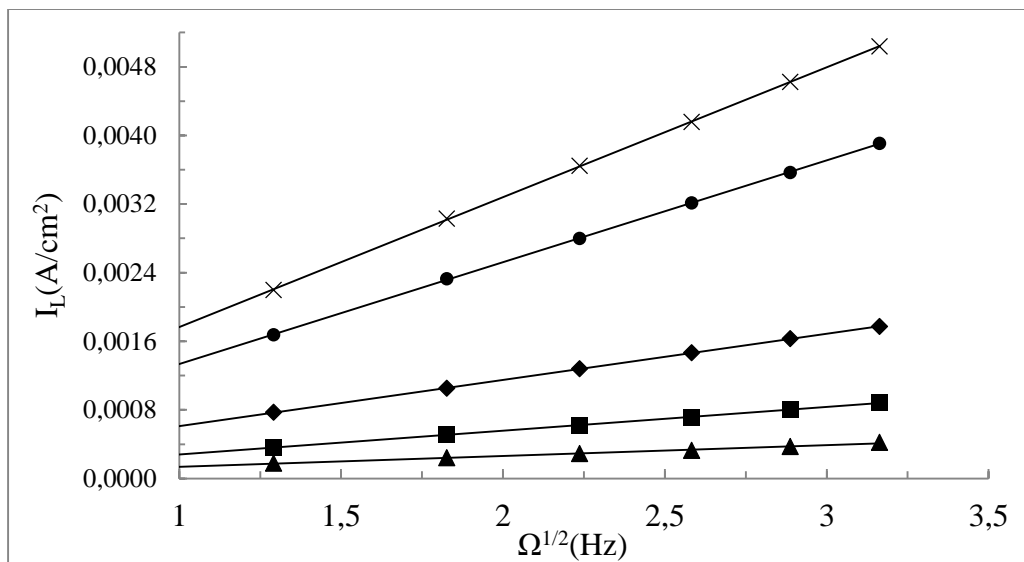
**Tabela 3** - Relação entre a temperatura e seu coeficiente angular correspondente, com KCl 1,00M

Temperatura (°C)	Coeficiente angular	Coeficiente de correlação
20	$4,8 \times 10^{-4}$	0,99998
25	$5,4 \times 10^{-4}$	0,99996
30	$5,9 \times 10^{-4}$	0,99997
35	$6,5 \times 10^{-4}$	0,99997
40	$6,9 \times 10^{-4}$	0,99993

### 11.3 CURVAS DE LEVICH VARIANDO A FORÇA IÔNICA

A variação da força iônica do meio foi obtida variando-se a concentração de KCl de 0,25M à 3,00M e  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  proporcionalmente. O gráfico da figura 17 foi traçado de maneira análoga ao anterior, agora foram utilizados os valores de corrente limite para o sistema  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  em KCl na temperatura constante de 25°C nas diferentes concentrações feitas.

A curva de Levich a diferentes concentrações apresenta o mesmo perfil da figura 16, agora em função da força iônica do meio.



**Fig 17.** Curvas de Levich variando-se a força iônica do meio obtidas à 25°C, onde a concentração mostrada no gráfico é a concentração do KCl; ▲ - 0,25M; ■ - 0,50M; ◆ - 1,00M; ● - 2,00M; × - 3,00M.

Novamente um excelente ajuste foi obtido conforme pode ser verificado na tabela 4.

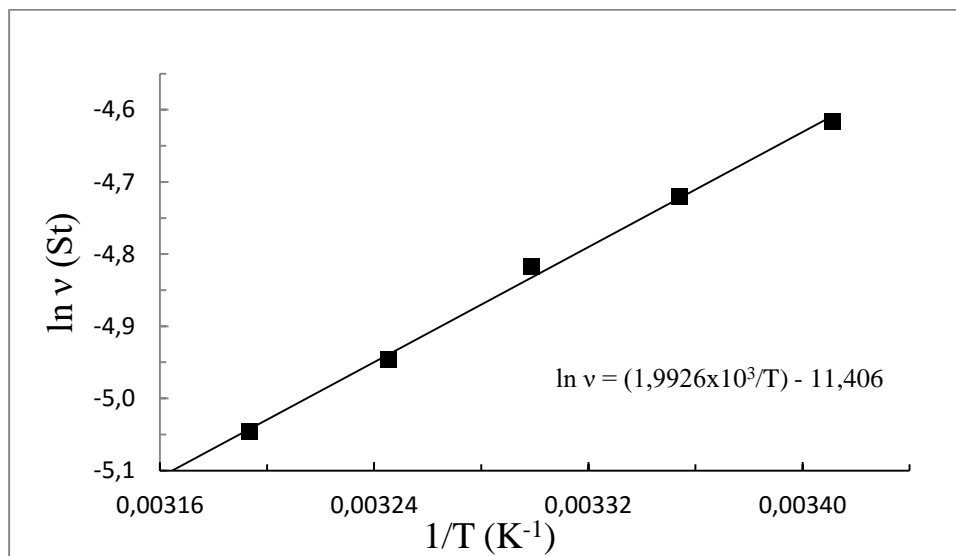
Como podemos observar na tabela 4, o aumento da força iônica do meio acarretou num aumento do coeficiente angular das retas como ocorrido com a temperatura.

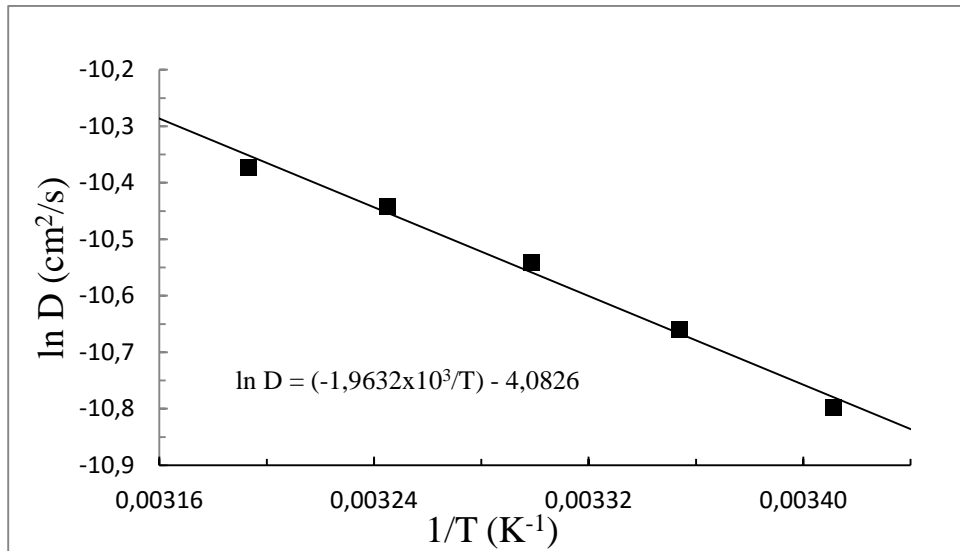
**Tabela 4** - Relação entre a força iônica do meio e seu coeficiente angular correspondente, à 25°C.

Concentração KCl (M)	Coefficiente angular	Coefficiente de correlação
0,25	$1,3 \times 10^{-4}$	0,99600
0,50	$2,8 \times 10^{-4}$	0,99984
1,00	$5,4 \times 10^{-4}$	0,99996
2,00	$1,2 \times 10^{-3}$	0,99996
3,00	$1,5 \times 10^{-3}$	0,99997

#### 11.4 DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO

O coeficiente de difusão (D) foi calculado através da Eq. 17. A partir dos resultados experimentais, foram construídos os gráficos de  $\ln v$  versus  $1/T$  e  $\ln D$  versus  $1/T$ , com a temperatura convertida em Kelvin. Foi observada uma dependência linear destes dois gráficos mostrados nas figuras 18 e 19, como previsto pela teoria de Eyring na seção 9.

**Fig 18.** Gráfico de  $\ln v = f(1/T)$



**Fig 19.** Gráfico de  $\ln D = f(1/T)$

O ajuste dos pontos experimentais forneceu relações do tipo  $v = A' \exp B/T$  e  $D = C' \exp D'/T$ , o que concorda perfeitamente com a teoria de Eyring. A partir dessas expressões, obtém-se que o produto  $v \times D$  será dado por:

$$v \times D = A' C' \exp[(B+D')/T] \quad (19)$$

Observando-se a tabela 5 verifica-se que  $(B+D')/T \rightarrow 0$ , mostrando que o produto  $v \times D$  é praticamente constante e independente da temperatura.

Após ter sido calculado o coeficiente de difusão, calculou-se o produto  $v \times D$ , que é mostrado nas tabelas 5 e 6.

**Tabela 5** - Produto  $v \times D$  em relação a temperatura.

Temperatura (°C)	$v$ (St)	$D$ (cm <sup>2</sup> /s)	$v \times D$
20	$9,8957 \times 10^{-3}$	$2,0466 \times 10^{-5}$	$2,0253 \times 10^{-7}$
25	$8,9076 \times 10^{-3}$	$2,3472 \times 10^{-5}$	$2,0908 \times 10^{-7}$
30	$8,0886 \times 10^{-3}$	$2,6455 \times 10^{-5}$	$2,1398 \times 10^{-7}$
35	$7,1106 \times 10^{-3}$	$2,9207 \times 10^{-5}$	$2,0768 \times 10^{-7}$
40	$6,4354 \times 10^{-3}$	$3,1278 \times 10^{-5}$	$2,0129 \times 10^{-7}$

**Tabela 6** - Produto  $v \times D$  em relação a força iônica do meio.

Concentração KCl(M)	$v$ (St)	$D$ (cm <sup>2</sup> /s)	$v \times D$
0,25	$9,2609 \times 10^{-3}$	$2,1684 \times 10^{-5}$	$2,0081 \times 10^{-7}$
0,50	$9,0850 \times 10^{-3}$	$2,4655 \times 10^{-5}$	$2,2399 \times 10^{-7}$
1,00	$8,9076 \times 10^{-3}$	$2,3472 \times 10^{-5}$	$2,0908 \times 10^{-7}$
2,00	$8,6630 \times 10^{-3}$	$2,6987 \times 10^{-5}$	$2,3379 \times 10^{-7}$
3,00	$8,5886 \times 10^{-3}$	$2,1115 \times 10^{-5}$	$1,8135 \times 10^{-7}$

A partir dos valores de viscosidade e coeficiente de difusão obtidos, percebemos que a viscosidade varia inversamente proporcional à temperatura, já o coeficiente de difusão varia proporcionalmente a mesma.

Foi efetuado um cálculo estatístico para a determinação do erro presumível do produto  $v \times D$  através da seguinte equação:

$$\Delta E = \pm \sqrt{\frac{\sum(\bar{E} - E_i)^2}{n(n-1)}} \quad (20)$$

$$\delta E = \frac{\Delta E}{\bar{E}} \quad (21)$$

onde,  $E_i$  é o valor;

$\bar{E}$  é o valor médio;

$n$  é o número de experimentos;

$\delta E$  é o erro relativo percentual (RANGEL, 1997).

Os erros relativos percentuais encontrados para  $v \times D$  em relação à temperatura e em relação à força iônica foram de 1,1 % e 4,4 %, respectivamente. Tendo em vista os erros experimentais como, por exemplo, erros no preparo de soluções, equipamentos e manipulações. Podemos considerar, portanto, o produto  $v \times D$  constante.

O fato de a tabela 5 ter mostrado que o produto  $v \times D$  é constante independente da temperatura, indica que as energias de ativação associadas com a viscosidade cinemática e com o coeficiente de difusão são praticamente as mesmas em módulo, o que sugere serem

análogos os processos de transporte de massa e de transporte de quantidade de movimento em fase líquida (MACEDO, 1988).

## 12 CONCLUSÃO

A partir da análise dos resultados obtidos no trabalho conclui-se que:

- A investigação das propriedades de fluxo (viscosidade e coeficiente de difusão) tais como desenvolvidas na teoria de Eyring pode ser desenvolvida com a utilização das técnicas eletroquímicas empregadas neste trabalho;
- É idêntica a dependência da viscosidade ( $\nu$ ) e do coeficiente de difusão ( $D$ ) com relação à temperatura, para soluções eletrolíticas. Tomando como exemplo a viscosidade, foi verificada a seguinte relação  $\nu = A' \exp B/T$ , ou seja, um gráfico de  $\ln \nu$  versus  $1/T$  apresentou um comportamento linear com excelente correlação;
- O fato de se ter demonstrado que o produto  $\nu \times D$  é independente da temperatura indica que as energias de ativação associadas com  $\nu$  e  $D$  são praticamente as mesmas, em módulo.





### 13 PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS

- A utilização de outros sistemas eletroquímicos que apresentem o transporte de massa bem definido para a confirmação da técnica utilizada;
- Uso de outras metodologias para a determinação do coeficiente de difusão como, por exemplo, a metodologia descrita na seção 5 deste trabalho.



## REFERÊNCIAS

- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods- Fundamentals and Application**. 2.ed. New York: Ed. John Wiley & Sons, 2001.
- BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. **Fenômenos de transporte**. 2.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2004.
- BROCK, J.; NOGUEIRA, M. R.; ZAKRZEWSKI, C.; CORAZZA, F.; CORAZZA, M. C.; OLIVEIRA, J. V. **Determinação experimental da viscosidade e condutividade térmica de óleos vegetais**. Disponível em <http://www.scielo.br/pdf/cta/v28n3/a10v28n3.pdf>. Acesso em: 2 fev. 2016.
- CORRÊA, N. M.; CAMARGO JUNIOR, F. B.; IGNÁCIO, F.; LEONARD, G. R. **Avaliação do comportamento reológico de diferentes géis hidrofílicos**. Rev. Bras. Cienc. Farm., São Paulo, Vol. 41, No. 1, 73-78, jan./mar. 2005.
- GREEF, R.; PEAT, R.; PETER, L. M.; PLETCHER, D.; ROBINSON, J. **Instrumental Methods in Electrochemistry**. Ellis Horwood, 1985.
- LEVINE, I. N. **Físico-Química v.1**. 6.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.
- LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. **Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos**. Quim. Nova, Vol. 32, No. 6, 1596-1608, jul. 2009
- MACEDO, H. **Físico-Química: um estudo dirigido sobre eletroquímica, cinética, átomos, moléculas e núcleo, fenômenos de transporte e de superfície**. Rio de Janeiro: Ed. Guanabara, 1988.
- NEWMAN, J. **Schmidt Number Correction for the Rotating Disk**. Phys. Chem., 1966, 70 (4), p. 1327-1328.
- NEWMAN, J.; THOMAS-ALYEA, K. E. **Electrochemical Systems**. 3.ed. Wiley, 2004.
- NOGUEIRA, S.; CRUZ, R.; AMARAL, F.; MAESTRE, M. **Experimentos sobre viscosidade para o curso de farmácia**. Disponível em <http://sec.s bq.org.br/cdrom/34ra/resumos/T1691-2.pdf>. Acesso em: 17 fev. 2016.
- PACHECO, W. F.; SEMAAN, F.S.; ALMEIDA, V. G. K. ; RITTA, A. G. S. L; AUCÉLIO, R. Q. **Voltametrias: Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos**. Revista Virtual de Química, Rio de Janeiro, 5(4), 516-537, ago. 2013.
- PAULA, F. R. A. de. **Determinação do coeficiente de difusão através de um fluxo unidimensional em um solo não saturado**. Rio de Janeiro, 2006. Dissertação (Mestrado em

Engenharia Civil), Universidade Estadual do Norte Fluminense, 2006.

PINCELLI, G. **Determinação da corrente limite para os processos de tratamento eletroquímico de efluentes contendo metais tóxicos e poluentes orgânicos**. São Paulo, 2012. Trabalho de Graduação – curso de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, 2012.

PLETCHER, D.K.; WALSH, F.C. **Industrial Electrochemistry**. Cambridge: Ed. Chapmanand Hall, 1990.

POSSA, C.; VALENTE, M. Reologia no Tratamento de Minérios. *In*: LUZ, A. B. da; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, C. A. **Tratamento de Minérios**, 5. ed. Rio de Janeiro: COPM CETEM, 2010. p. 597–634.

RANGEL, R. N. **Práticas de Físico-Química**. 2.ed. São Paulo: Ed. Edgard Blucher Ltda, 1997.

RATH, S. **O uso de técnicas voltamétricas na análise de solos e água**. Disponível em <http://www.cnpsa.embrapa.br/portalmet/images/arquivos/08MET/Palestras/tecnicasvoltametricas.pdf>. Acesso em: 20 jun.2015.

SCHRAMM, G. **Reologia e reometria**. 2.ed. Rio de Janeiro: Artliber Editora Ltda, 2006.

SILVA, R. C. R. da. **Determinação do coeficiente de difusão do Fe<sup>2+</sup> em função da temperatura e da força iônica do meio**. Relatório de iniciação científica. Instituto de Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1999.

STEFFE, J.F. **Rheological methods in food process engineering**. East Lansing: Freeman Press, 1992.

TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. **Eletroquímica: Princípios e Aplicações Vol. 17**. 2.ed. São Paulo: Edusp, 2005.

TRIBOLLET, B.; NEWMAN, J. **The Modulated Flow at a Rotating Disk Electrode**. *Journal of the Electrochemical Society*, 1983; 130 (10) 2016-2026.

UNIVERSITY OF CAMBRIDGE. **Hydrodynamic Voltammetry**. Disponível em <http://www.ceb.cam.ac.uk/research/groups/rg-eme/teaching-notes/hydrodynamic-voltammetry>. Acesso em: 30 set. 2015.

UNIOESTE. **Difusão e movimentos atômicos: transferência de massa**. Disponível em <http://www.foz.unioeste.br/~lamat/downmateriais/materiaiscap8.pdf>. Acesso em: 17 fev. 2016.

VETTER, K. J. **Electrochemical Kinetics**. London: Ed. Academic Press, 1967.

