

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO:
ENGENHARIA DE PROCESSOS

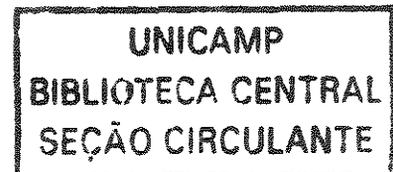
PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DE MISTURAS
BINÁRIAS DE SÓLIDOS

Fabiano do Vale de Souza

Orientadora: Profa. Dra. Maria Aparecida Silva

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Campinas – São Paulo
Agosto – 2001



100201323



UNIDADE BC
 N.º CHAMADA T/UNICAMP
589p
 V. Ex
 TOMBO BC/ 47144
 PROC. 16-392/01
 C D X
 PREÇO R\$ 11,05
 DATA 12-01-2002
 N.º CPD _____

CM00162401-4

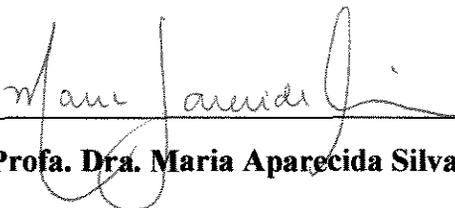
FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
 BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

So89p Souza, Fabiano do Vale de
 Propriedades estruturais de misturas binárias de
 sólidos / Fabiano do Vale de Souza.--Campinas, SP:
 [s.n.], 2001.

Orientadora: Maria Aparecida Silva.
 Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
 Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Sólidos - Densidade. 2. Permeabilidade. 3.
 Porosimetria. 4. Caulim. 5. Zeólitos. I. Silva, Maria
 Aparecida. II. Universidade Estadual de Campinas.
 Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química.



Profa. Dra. Maria Aparecida Silva

Dissertação de Mestrado defendida por FABIANO DO VALE DE SOUZA e aprovada em 06 de Agosto de 2001 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Profa. Dra. Maria Aparecida Silva



Dra. Maria Inês Ré



Prof. Dr. Theo Guenter Kieckbusch

DEDICATÓRIA

à minha esposa

aos meus pais

aos meus irmãos

Dedico este trabalho.

AGRADECIMENTOS

A professora Maria Aparecida Silva pela orientação, amizade, incentivo e compreensão no decorrer do desenvolvimento deste trabalho.

A Faculdade de Engenharia Química da Unicamp, através do Departamento de Termofluidodinâmica, pela oportunidade e infra-estrutura oferecida para o desenvolvimento do trabalho,

Ao CNPq pela bolsa concedida.

Ao técnico Celso pela ajuda na realização dos experimentos e pela amizade demonstrada.

A minha esposa Lílian pelo incentivo, compreensão e paciência.

Aos meus pais por todo apoio que eles sempre me concederam.

Aos meus irmãos pelo incentivo que eles sempre me deram.

Aos amigos e companheiros de laboratório.

E a todos que participaram direta e indiretamente no desenvolvimento deste trabalho.

Muito Obrigado

RESUMO

O conhecimento das propriedades físicas dos materiais é de fundamental importância na caracterização de sólidos e de misturas de sólidos. As misturas de sólidos têm sido utilizadas cada dia mais em processos industriais, visando aprimorar as propriedades de interesse relativas a um material, como capacidade de adsorção e tempo de secagem. Este trabalho visa determinar várias propriedades físicas de dois sólidos, o Caulim e a Zeólita NaY, bem como a mistura destes dois sólidos, caracterizando estes materiais para que eles possam ser aplicados em processos industriais de uma forma mais eficiente. O objetivo do trabalho é apresentar equações que relacionem as propriedades dos materiais puros com as propriedades de suas respectivas misturas através das frações mássica e volumétrica das amostras. Desta forma, apenas a caracterização dos materiais puros seria suficiente para prever as propriedades físicas de uma mistura binária ou de um sólido composto por três ou mais componentes. Outro objetivo do trabalho é apresentar valores confiáveis para que estes possam ser utilizados no estudo do transporte de massa no interior dos poros do material. Os aparelhos picnômetro de Hélio e porosímetro de Mercúrio foram utilizados na determinação das densidades real e *bulk*, e também na determinação da porosidade dos sólidos utilizados neste trabalho. A partir dos dados obtidos na porosimetria de Mercúrio e da equação de Washburn, também foi possível a determinação das permeabilidades intrínseca e relativa das amostras. O método clássico de obtenção das isotermas de dessorção foi utilizado, onde os resultados foram aplicados nas equações de Kelvin e BET para a determinação da área superficial e da fração de microporos presente nas amostras. Finalmente, a distribuição de tamanho de partícula foi realizada para o Caulim e para a Zeólita NaY através do Contador Coulter, para uma análise de como as partículas destes dois materiais se arranjam entre si. As equações propostas produziram curvas que estão de acordo com os resultados experimentais obtidos neste trabalho. Todas as propriedades físicas puderam ser reproduzidas com as equações propostas, especialmente a área superficial específica das partículas e a fração de microporos, onde a concordância com os resultados experimentais foi praticamente total.

Palavras Chaves: densidade, permeabilidade, porosimetria, isoterma de dessorção, Caulim, Zeólita NaY

ABSTRACT

The knowledge of the materials physical properties is specially important in the characterization of pure solids and mixtures. The solids mixtures have been used frequently in industrial processes to improve the properties of interest of a material, as capacity of adsorption and drying time. This work aims to determine some physical properties of two solids, Kaolin and Zeolite NaY, as well as of mixtures of these two solids. With this characterization, these materials will be able to be applied in industrial processes with a better efficiency. The objective of the work is also to present equations that relate the properties of the pure materials with the properties of their respective mixtures through the mass and volumetric fractions of the samples. In this way, only the characterization of the pure materials would be enough to predict the physical properties of a binary mixture or of a solid hold for three or more components. Another objective is to present reliable results so that these results can be used in the study of mass transport in the pores of materials. The picnometer and mercury porosimeter had been used to determine the real and bulk densities, and also to determine the porosity of solids used in this work. From the data gotten in the porosimeter and using the equation of Washburn, the determination of the intrinsic and relative permeabilities of the samples was possible. The classic method to draw the desorption isotherms was used, where the results had been applied in the Kelvin and BET equations to determine the specific surface area and the fraction of micropores in the samples. Finally the particle size distribution was determined for the Kaolin and Zeolite NaY with a Coulter Counter, for an analysis of how the particles of these two materials could be arranged between themselves. The derived equations had drawn curves that are in agreement with the experimental data gotten in this work. All the physical properties could be reproduced with the derived equations, especially the solid specific surface area and the fraction of micropores, where the agreement with the experimental results was practically total.

Keywords: density, permeability, porosimetry, sorption isotherm, Kaolin, Zeolite NaY

SUMÁRIO

| | |
|--|------|
| RESUMO..... | vii |
| ABSTRACT..... | viii |
| LISTA DE TABELAS..... | xii |
| LISTA DE FIGURAS..... | xiii |
| NOMENCLATURA..... | xv |
| CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO..... | 001 |
| CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 005 |
| 2.1 – Propriedades físicas dos meios porosos..... | 005 |
| 2.1.1 – Natureza das partículas..... | 005 |
| 2.1.2 – Distribuição de tamanho das partículas..... | 007 |
| 2.1.3 – Medida do tamanho das partículas..... | 008 |
| 2.1.4 – Densidade..... | 009 |
| 2.1.4.1 – Determinação da densidade..... | 010 |
| 2.1.5 – Porosimetria por intrusão de Mercúrio..... | 014 |
| 2.1.5.1 – Equação de Wasburn..... | 015 |
| 2.1.5.2 – Ângulo de contato..... | 019 |
| 2.1.5.3 – Outros modelos..... | 022 |
| 2.1.6 – Isoterma de sorção..... | 027 |
| 2.1.6.1 – Métodos de determinação das isotermas de sorção..... | 029 |
| 2.1.6.2 – Equação de BET..... | 032 |
| 2.1.6.3 – Equação de Kelvin..... | 034 |
| 2.1.7 – Permeabilidade relativa..... | 038 |
| 2.2 – Materiais Sólidos..... | 040 |
| 2.2.1 – Caulim..... | 040 |
| 2.2.2 – Zeólita..... | 041 |
| 2.2.2.1 – Zeólita do tipo Y..... | 043 |
| 2.3 – Secagem..... | 043 |
| 2.4 – Difusão de massa em sólidos porosos..... | 045 |
| 2.4.1 – Difusão nos poros..... | 046 |

| | |
|---|-----|
| 2.4.1.1 – Difusão do vapor de água na fase gasosa – modelo de atrito binário..... | 046 |
| 2.4.1.2 – Escoamento capilar..... | 047 |
| 2.4.1.3 – Transporte simultâneo das fases líquida e gasosa. | 047 |
| 2.4.2 – Difusão de superfície..... | 048 |
| 2.4.3 – Cálculo da difusividade efetiva. | 048 |
| 2.4.4 – Difusividade efetiva em misturas de sólidos..... | 049 |
| CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS..... | 051 |
| 3.1 – Preparação das amostras..... | 051 |
| 3.2 – Determinação das propriedades físicas..... | 054 |
| 3.2.1 – Densidade real – uso do picnômetro..... | 054 |
| 3.2.2 – Densidade <i>bulk</i> , distribuição de tamanho de poro – uso do porosímetro..... | 056 |
| 3.2.2.1 – Ângulo de contato..... | 057 |
| 3.2.3 – Porosidade..... | 057 |
| 3.2.4 – Distribuição de tamanho de partícula – Contador Coulter..... | 057 |
| 3.2.5 – Isoterma de sorção..... | 058 |
| 3.2.5.1 – Medida da área superficial dos sólidos..... | 061 |
| 3.2.5.2 – Medida da fração de microporos presente nos sólidos..... | 063 |
| 3.2.6 – Obtenção da permeabilidade..... | 065 |
| 3.2.6.1 – Permeabilidade intrínseca..... | 065 |
| 3.2.6.2 – Permeabilidade relativa..... | 066 |
| 3.3 – Obtenção das curvas de secagem..... | 069 |
| 3.3.1 – Testes preliminares..... | 071 |
| 3.4 – Ensaio efetuados..... | 072 |
| CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES | 073 |
| 4.1 – Densidade real..... | 073 |
| 4.2 – Densidade <i>bulk</i> | 077 |
| 4.3 – Porosidade total..... | 082 |
| 4.4 – Isotermas de dessorção..... | 083 |
| 4.4.1 – Isotermas de dessorção, área superficial e fração de microporos.... | 090 |
| 4.5 – Permeabilidade intrínseca..... | 094 |
| 4.6 – Permeabilidade relativa..... | 098 |

| | |
|---|-----|
| 4.7 – Curvas de secagem..... | 099 |
| 4.8 – Distribuição de tamanho de partícula..... | 103 |
| CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES..... | 107 |
| CAPÍTULO 6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS..... | 109 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 111 |
| | |
| ANEXO 1 – Representação de um conjunto de partículas..... | 115 |
| ANEXO 2 – Valores experimentais de porosidade, área superficial específica, fração de poros com $d_p \leq 60 \text{ \AA}$ e volume total de poros com $d_p \leq 60 \text{ \AA}$ de todas as amostras..... | 116 |
| ANEXO 3 – Distribuição de tamanho de partícula do Caulim puro em pó..... | 117 |
| ANEXO 4 – Distribuição de tamanho de partícula da Zeólita NaY pura em pó..... | 118 |
| ANEXO 5 – Porosimetria de Mercúrio: Volume acumulado de poro em função do diâmetro de poro para uma amostra de Caulim puro..... | 119 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|-----|
| Tabela 3.1 – Massas de Caulim, Zeólita NaY e água utilizadas na preparação das amostras..... | 052 |
| Tabela 3.2 – Sais utilizados na determinação das isotermas de sorção das amostras..... | 059 |
| Tabela 3.3 – Tempo de evaporação de um filme de água no equipamento utilizado..... | 071 |
| Tabela 3.4 – Ensaio efetuados nos aparelhos picnômetro e porosímetro..... | 072 |
| Tabela 3.5 – Ensaio referentes à secagem das pastilhas e das camadas delgadas..... | 072 |
| Tabela 4.1 – Comparação dos valores de densidade real obtidos experimentalmente e a partir das Equações (4.1) e (4.2)..... | 076 |
| Tabela 4.2 – Valores de densidade real com e sem correção feita pela Equação 4.3..... | 077 |
| Tabela 4.3 – Comparação dos valores de densidade bulk obtidos experimentalmente e a partir das Equações (4.4) e (4.5)..... | 080 |
| Tabela 4.4 – Comparação entre os valores de densidade dos pós e das pastilhas de Caulim e Zeólita NaY puros..... | 081 |
| Tabela 4.5 – Valores dos parâmetros utilizados nas equações de ajuste das isotermas..... | 084 |
| Tabela 4.6 – Valores de $X_{\text{adsorção}}$ das amostras obtidos através das isotermas de dessorção de água..... | 088 |
| Tabela 4.7 – Diâmetro médio de poro obtido pela Equação (4.12) e pelo porosímetro..... | 095 |
| Tabela 4.8 – Valores de permeabilidade intrínseca obtidos por dois métodos diferentes.. | 097 |
| Tabela 4.9 – Valores de teor de umidade inicial das pastilhas..... | 101 |
| Tabela 4.10 – Constantes utilizadas na Equação (4.13) para as camadas delgadas..... | 102 |
| Tabela 4.11 – Constantes utilizadas na Equação (4.13) para as pastilhas..... | 102 |
| Tabela 4.12 – Distribuição de tamanho das partículas de Caulim e da Zeólita NaY..... | 104 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|-----|
| Figura 2.1 – Esquema de um picnômetro automático..... | 010 |
| Figura 2.2 – Esquema de um penetrômetro..... | 012 |
| Figura 2.3 – O Mercúrio em contato com um sólido poroso..... | 015 |
| Figura 2.4 – Métodos ópticos de medição do ângulo de contato..... | 019 |
| Figura 2.5 – Corte axial de um angulômetro..... | 021 |
| Figura 2.6 – Diferentes tipos de redes bidimensionais..... | 023 |
| Figura 2.7 – Analogia entre uma rede de resistores elétricos com uma rede de tubos capilares..... | 024 |
| Figura 2.8 – Exemplo de uma rocha sedimentar..... | 026 |
| Figura 2.9 – Diferentes tipos de isotermas de sorção..... | 029 |
| Figura 2.10 – Cinco tipos de histereses identificadas para isotermas de sorção..... | 036 |
| Figura 2.11 – Representação das estruturas das Zeólitas. (a) forma de uma “gaiola”, (b) célula unitária de uma Zeólita do tipo A e (c) célula unitária de uma Zeólita do tipo Y..... | 042 |
| Figura 3.1 – Peça utilizada no corte das pastilhas..... | 052 |
| Figura 3.2 – Determinação do $X_{\text{adsorção}}$ de uma pastilha de Caulim puro através da isoterma de sorção..... | 060 |
| Figura 3.3 – Exemplo de uma reta obtida pela equação de BET. Amostra: Caulim..... | 062 |
| Figura 3.4 – Curva obtida em uma análise de porosimetria utilizando uma pastilha de Caulim puro..... | 067 |
| Figura 3.5 – Curva obtida com os resultados da conversão de P_{Hg} versus V_{Hg} em $P_{\text{CH}_2\text{O}}$ versus S | 068 |
| Figura 3.6 – Permeabilidade relativa ao líquido da pastilha de Caulim puro em função da saturação | 069 |
| Figura 4.1 – Densidade real de misturas em função da fração mássica de Zeólita NaY.... | 074 |
| Figura 4.2 – Densidade real de misturas em função da fração volumétrica de Zeólita NaY..... | 075 |
| Figura 4.3 – Densidade bulk de misturas em função da fração mássica de Zeólita NaY.... | 078 |
| Figura 4.4 – Densidade <i>bulk</i> de misturas em função da fração volumétrica de Zeólita NaY..... | 079 |

| | |
|---|-----|
| Figura 4.5 – Valores de porosidade obtidos no porosímetro e pela Equação (2.24)..... | 083 |
| Figura 4.6 – Isoterma de dessorção de água para o Caulim puro a 25°C..... | 085 |
| Figura 4.7 – Isoterma de dessorção de água para a mistura 4Ca-1Ze a 25°C..... | 085 |
| Figura 4.8 – Isoterma de dessorção de água para a mistura 3Ca-2Ze a 25°C..... | 086 |
| Figura 4.9 – Isoterma de dessorção de água para a mistura 2Ca-3Ze a 25°C..... | 086 |
| Figura 4.10 – Isoterma de dessorção de água para a mistura 1Ca-4Ze a 25°C..... | 087 |
| Figura 4.11 – Isoterma de dessorção de água para a Zeólita NaY pura a 25°C..... | 087 |
| Figura 4.12 – Teor de umidade adsorvida em função da fração mássica de Zeólita NaY.. | 089 |
| Figura 4.13 – Isotermas de dessorção de água para as amostras, obtidas experimentalmente (25°C) e a partir da Equação (4.9)..... | 090 |
| Figura 4.14 – Área superficial das amostras em função da fração mássica de Zeólita NaY..... | 091 |
| Figura 4.15 – Fração de poros com $d_p \leq 60 \text{ \AA}$ em função da fração mássica de Zeólita NaY..... | 092 |
| Figura 4.16 – Volume de poros com $d_p \leq 60 \text{ \AA}$ em função da fração mássica de Zeólita NaY..... | 093 |
| Figura 4.17 – Permeabilidade intrínseca em função da fração mássica de Zeólita NaY. Diâmetro médio de poro fornecido pelo porosímetro..... | 095 |
| Figura 4.18 – Permeabilidade intrínseca em função da fração mássica de Zeólita NaY. Diâmetro médio de poro obtido pela Equação (4.12)..... | 096 |
| Figura 4.19 – Permeabilidade relativa em função do grau de saturação..... | 098 |
| Figura 4.20 – Curvas de secagem de camadas delgadas a $T = 150^\circ\text{C}$ | 100 |
| Figura 4.21 – Curvas de secagem das pastilhas a 150°C | 101 |
| Figura 4.22 – Partículas de Zeólita NaY envolvidas por partículas de Caulim..... | 103 |

NOMENCLATURA

a_w = atividade de água (-)

AS = área superficial (m^2)

c = concentração molar ($kmol.m^{-3}$)

C = concentração molar total ($kmol.m^{-3}$)

d_M = densidade molar ($kmol.m^{-3}$)

d = diâmetro (m)

\underline{d} = dimensão fractal (-)

d_{por} = diâmetro médio de poro fornecido pelo porosímetro (m)

D = coeficiente de difusão ($m^2 s^{-1}$)

\mathbf{D} = coeficiente de difusão de Maxwell–Stefan ($m^2 s^{-1}$)

F = força (N)

f = fator de formação (-)

g = aceleração da gravidade ($m.s^{-2}$)

G = Energia livre (J)

k_0 = permeabilidade intrínseca (m^2)

k_{0g} = permeabilidade do gás (m^2)

$k_{0\ell}$ = permeabilidade do líquido (m^2)

k_r = permeabilidade relativa (-)

m = massa (kg)

N = número de partículas (-)

\mathbf{N} = fluxo molar ($kg/m^2.s$)

P = pressão (Pa)

P_c = pressão capilar (Pa)

r = raio (m)

r_{eff} = raio efetivo do poro (m)

r_{grain} = raio de um grão do sólido (m)

r_K = raio de Kelvin (m)

R = constante dos gases ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

S = grau de saturação ($\text{m}^3_{\text{água}}/\text{m}^3_{\text{poro}}$)

t = tempo (s)

T = temperatura (K)

Tr = trabalho (N.m)

u = velocidade intersticial do fluido ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)

V = volume (m^3)

V_{ads} = volume adsorvido (m^3)

\bar{V} = volume ocupado por um mol de líquido (m^3)

x = fração molar (-)

X = teor de umidade ($\text{kg}_{\text{água}}\cdot\text{kg}^{-1}_{\text{sólido seco}}$)

Letras Gregas

δ = espessura da monocamada (m)

ε = porosidade (-)

ϕ = distribuição de tamanho de partícula (-)

γ = coeficiente de atividade (-)

Γ = fator de correção termodinâmico (-)

η = tamanho de partícula (m)

φ = fração volumétrica (-)

κ = fração da contribuição viscosa (s)

μ = viscosidade dinâmica (Pa s)

θ = ângulo de contato (graus)

θ = fração de cobertura do sólido com água na equação (2.92) (-)

ρ = densidade (kg.m^{-3})

σ = tensão superficial (N.m^{-1})

τ = tortuosidade (-)

ω = fração mássica (-)

ψ_0 = porosidade da partícula (-)

Subscrito e Sobrescrito

C = Caulim

eff = efetiva

exp = experimental

g = gás

K = Knudsen

ℓ = líquido

m = monocamada

mis = mistura

p = poro

r = real

s = superfície

sat = saturado com água

t = total

Z = Zeólita NaY

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Diversos segmentos industriais necessitam da utilização de sólidos ou de misturas de sólidos devido às características físicas apresentadas pelos mesmos, tais como capacidade de adsorção, tempo de secagem e distribuição de tamanho de partícula. A determinação das propriedades físicas dos sólidos sempre foi um alvo de pesquisa ao longo do tempo. Tanto o desenvolvimento de técnicas experimentais como a utilização das propriedades físicas destes sólidos são freqüentemente explorados no meio científico. O aprimoramento das técnicas experimentais proporcionou uma maior precisão na obtenção dos dados, bem como uma maior facilidade e rapidez na determinação destes dados.

Em processos industriais, há muitos exemplos de uso de misturas de diferentes partículas, ou mais precisamente, sólidos multicomponentes, com ênfase nas indústrias química, alimentícia e farmacêutica. Entretanto, existem ainda vários assuntos a serem explorados em relação às propriedades físicas das misturas de sólidos, como por exemplo, a influência destas propriedades no transporte de água ou gás através dos poros de uma mistura de dois ou mais materiais. Pois, se diferentes tipos de partículas são misturadas, é muito importante conhecer a contribuição de cada mecanismo de transferência de massa, de forma a separar os efeitos devido à estrutura das partículas daqueles relacionados à composição da mistura. Logo, a determinação das propriedades físicas das misturas, e não somente dos materiais puros, se faz fundamental para as necessidades industriais atuais. Além disso, a otimização de processos industriais em geral, e particularmente daqueles que envolvam transferências de massa, passa necessariamente pelo conhecimento da estrutura do material e de suas alterações durante os processos.

Misturas de sólidos também são usadas para a produção de membranas microporosas e mesoporosas, que são aplicadas em processos de separação, purificação e catálise, sendo que uma das principais aplicações de membranas é a microfiltração, na qual a capacidade de separação depende de interações de equilíbrio de adsorção e de difusão no interior da membrana.

Catálise tem aplicação em vários processos industriais. Um dos processos químicos mais importantes é o craqueamento catalítico fluido (FCC) em destilarias petroquímicas, onde são usados catalisadores de FCC, que são compostos por misturas de Zeólita Y, Alumina, Argila e Sílica.

Neste trabalho, foram determinadas as propriedades físicas de dois sólidos que compõem os catalisadores de FCC, o Caulim e a Zeólita NaY, e também as propriedades da mistura destes dois sólidos em frações mássicas diferentes, utilizando equipamentos laboratoriais modernos e de grande precisão. Escolheu-se esses dois sólidos, pois são os que possuem as maiores diferenças estruturais dentre aqueles que compõem os catalisadores de FCC.

Como um histórico sobre o assunto, seria difícil fazer citações específicas, pois as equações e os métodos utilizados neste trabalho são clássicos e de uso geral, como por exemplo as equações de Washburn, Kelvin e BET e os métodos clássicos de determinação das propriedades físicas dos sólidos, como por exemplo a porosimetria por intrusão de Mercurio, a pycnometria a gás Hélio e as isotermas de dessorção. Contudo, ao longo do texto, vários autores que já utilizaram esses métodos ou estas equações no estudo de sólidos ou mistura de sólidos serão citados.

A proposição deste trabalho é relacionar as propriedades físicas das misturas de Caulim e de Zeólita NaY com as propriedades físicas dos sólidos puros através das frações mássica e volumétrica das amostras, apresentando equações que podem prever os valores

relativos às misturas unicamente através dos valores experimentais dos sólidos puros. Esta metodologia pode ser muito útil quando empregada em materiais cerâmicos ou em suporte de catalisadores, os quais utilizam três ou mais sólidos em suas composições. As propriedades físicas que foram analisadas neste trabalho são: a densidade real, a densidade *bulk*, a porosidade, a curva da isoterma de dessorção, a área superficial específica, a fração de microporos presente na amostra, a permeabilidade intrínseca, a permeabilidade relativa à água e a distribuição de tamanho de partícula. Com estas propriedades, os materiais poderão ser caracterizados originando também vários temas de pesquisa subseqüentes.

O objetivo deste trabalho é comprovar que a metodologia utilizada é válida para a determinação das propriedades físicas de misturas de sólidos, através da comparação dos resultados obtidos pelas equações propostas, equações que predizem as propriedades físicas das misturas dos dois materiais, com os respectivos pontos experimentais, utilizando as curvas obtidas pelas equações. Confirmando esta validação, o método apresentado por este trabalho poderá ser utilizado para sólidos multicomponentes, desde a predição das propriedades físicas destes sólidos bem como para uma extensão deste trabalho, utilizando estas propriedades no estudo do transporte de água ou gás nos poros dos sólidos do tipo multicomponente.

Este trabalho se limitará ao estudo das propriedades físicas do Caulim e da Zeólita NaY, mas indicando que a metodologia apresentada não está restrita a uma mistura binária, mas que também pode ser aplicada para uma mistura de três ou mais sólidos. O estudo sobre o transporte de massa nos poros dos materiais também será brevemente comentado, indicando que os resultados obtidos pelo trabalho poderão ser utilizados em uma análise mais profunda sobre a determinação dos coeficientes de difusão da água e do gás no meio poroso.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

No presente capítulo encontra-se a revisão bibliográfica relacionada aos dois grandes temas do presente trabalho: propriedades físicas de sólidos porosos e difusão de massa em sólidos porosos.

2.1- Propriedades Físicas de Sólidos Porosos

Neste trabalho, as propriedades físicas de interesse são as que fornecem informações sobre a estrutura dos materiais. Entre estas propriedades pode-se citar a porosidade, a distribuição de tamanho de poros, a distribuição de tamanho de partículas, as densidades real e *bulk*, as isotermas de sorção e a permeabilidade dos materiais a água, nos estados líquido e gasoso.

2.1.1 – Natureza das partículas

Uma partícula possui três dimensões perpendiculares entre si, o comprimento, a largura e a espessura. Caso todas estas dimensões possuam a mesma ordem de grandeza, a partícula é considerada granular. Quando a largura e o comprimento forem bem mais significativos do que a espessura, a partícula é considerada uma lâmina. E quando o comprimento é superior às outras dimensões, a partícula é considerada fibrosa (Keey, 1992).

Considerando uma partícula irregular repousando em um plano horizontal, a projeção da seção transversal desta partícula fornecerá o comprimento L e a largura B da partícula. A espessura T será determinada tomando-se um ângulo de projeção em relação às dimensões L e B . A forma desta partícula pode ser analisada através das razões das dimensões T , B e L . O grau de alongamento da partícula é dado por:

$$e = \frac{L}{B} \quad (2.1)$$

e o grau de quanto a partícula aproxima-se de uma lâmina é dado por s :

$$s = \frac{B}{T} \quad (2.2)$$

O tamanho da partícula pode ser medido pela projeção da seção transversal da partícula quando vista na direção de sua espessura. O diâmetro do círculo que possui a mesma área desta imagem projetada é chamado de diâmetro projetado d_p :

$$d_p = \left(\frac{4}{\pi} BL \right)^{1/2} \quad (2.3)$$

em geral, este diâmetro é um pouco maior do que a abertura da peneira por onde passará a partícula.

O volume também é uma medida de tamanho da partícula. Keey (1992) citou Herdan (1960), que mostrou que a razão entre o volume médio da partícula e o cubo do diâmetro projetado é independente das várias categorias de tamanhos de partícula:

$$V = \alpha \cdot d_p^3 \quad (2.4)$$

onde α é um coeficiente que depende somente do material.

O diâmetro de uma esfera que possui o mesmo volume da partícula é dado por:

$$d_e = \left(\frac{6}{\pi} V \right)^{1/3} \quad (2.5)$$

onde d_e é conhecido como diâmetro equivalente. Combinando as Equações (2.4) e (2.5), tem-se:

$$d_e = d_p \cdot \left(\frac{6\alpha}{\pi} \right)^{1/3} \quad (2.6)$$

2.1.2 – Distribuição de tamanho das partículas

A distribuição de tamanho de partículas pode ser expressa em termos da frequência relativa das partículas que possui um dado diâmetro. A distribuição de tamanho pode ser representada pela fração cumulativa das partículas que possuem um diâmetro menor do que o diâmetro do intervalo em questão ou que possui o diâmetro superior ao diâmetro deste intervalo (Keey, 1992).

O espectro de tamanhos deve ser representado por algum valor médio. O diâmetro médio geralmente é a medida mais utilizada. Este valor corresponde ao pico da curva de frequência relativa. A linha mediana desta curva divide a área sob o gráfico em duas partes iguais. A mediana corresponde então a um diâmetro que é imediatamente superior a 50% do total de partículas.

A função de frequência é expressa em termos do tamanho das partículas, mas pode ser expressa também em função da área, do volume, do peso ou do número de partículas.

O tamanho médio é dado por:

$$\bar{\eta} = \frac{\sum \eta \delta \phi}{\sum \delta \phi} \quad (2.7)$$

onde η é o tamanho da partícula.

A distribuição de tamanhos é definida por $\phi = \sum \eta \delta N$, onde δN é o número de partículas dentro de uma faixa de tamanho $\delta \eta$. No caso de distribuição em relação à área da partícula, a função de frequência é dada por $\phi = \sum \eta^2 \delta N$, e o tamanho médio se transforma em:

$$\bar{\eta} = \frac{\sum \eta^3 \delta N}{\sum \eta^2 \delta N} \quad (2.8)$$

onde $\bar{\eta}$ é usualmente chamado de diâmetro médio de Sauter. Este diâmetro também pode ser encontrado através de experimentos de sedimentação, que fornece bons resultados quando os ensaios dependem da área superficial da partícula (Keey, 1992).

2.1.3 - Medida do tamanho das partículas

Para partículas com diâmetro maior que 75 μm , o tamanho da partícula é determinado em testes utilizando-se peneiras. Para partículas muito pequenas, esta determinação é feita por sedimentação, pelo uso de microscópio ou técnicas de campo elétrico (Keey, 1992), difração a laser (Mastersizer) e condutibilidade elétrica (Contador Coulter).

O tamanho de uma partícula esférica é facilmente obtido, pois apenas com o seu diâmetro é possível calcular com precisão o tamanho desta partícula. E ainda, devido à sua simetria, a medida de seu diâmetro pode ser feita em qualquer direção. A comparação dos métodos apresentam valores muito próximos para partículas esféricas.

Já as partículas irregulares não podem ser definidas apenas com o valor do diâmetro. Geralmente, considera-se que o tamanho destas partículas seja igual ao tamanho da partícula esférica que apresenta as mesmas propriedades da partícula irregular. Estas duas partículas não apresentam obrigatoriamente o mesmo diâmetro, e a comparação entre os métodos pode apresentar muitas divergências.

Para pós que apresentam uma larga faixa de tamanho de partícula, a análise com peneiras é aplicada para a fração de pós com maior diâmetro, e a sedimentação é usada para a fração mais fina. Entretanto, é necessário multiplicar um dos conjuntos de dados por uma constante, conhecida como fator de forma, para que a união entre estas duas regiões de diâmetro possam coincidir.

É muito importante notar que as condições de determinação do tamanho da partícula sejam as mesmas para as quais o material será utilizado.

As técnicas de medição do tamanho da partícula diferem também na quantidade de material utilizado. O experimento feito com microscópio, determina o tamanho das partículas individualmente sobre uma faixa de tamanho observável. Já os testes realizados com peneiras utilizam um grande número de partículas, mas necessitam também da pesagem das peneiras juntamente com o material, do tempo do ensaio e da orientação

aleatória das partículas. Nos testes com peneiras, uma boa reprodutibilidade não representa precisão de resultados (Keey, 1992).

2.1.4 - Densidade

Os materiais porosos possuem a densidade efetiva menor do que a densidade real do sólido, e a densidade *bulk* depende do volume de contorno total da partícula. As diferentes densidades do material são diferentes em função do volume que é levado em consideração. O volume visível de uma amostra é composto pelo volume da matriz sólida e pelo volume dos poros. Os poros podem ser fechados, fechado apenas por uma extremidade (*dead end pore*) e abertos. Os poros fechados não contribuem para os fenômenos de transferência de quantidade de movimento e de massa (Dullien, 1992). Se os poros abertos e/ou *dead end pores* se encontram no interior de uma partícula, eles são chamados poros intrapartícula, e quando se encontram entre partículas são chamados poros interpartículas (Krishna e Wessenlingh, 1997). Uma figura ilustrativa dos tipos de poros descritos acima encontra-se no Anexo 1. As equações abaixo representam as expressões que determinam essas densidades (Keey, 1992).

$$\rho_r = \frac{m}{V_{\text{matriz sólida}}} \quad (2.9)$$

$$\rho_{\text{eff}} = \frac{m}{V_{\text{matriz sólida}} + V_{\text{poros fechados}}} \quad (2.10)$$

$$\rho_{\text{bulk}} = \frac{m}{V_{\text{envelope}}} \quad (2.11)$$

onde ρ_r é a densidade real, ρ_{eff} é a densidade efetiva, ρ_{bulk} é a densidade *bulk* e V_{envelope} é o volume total da amostra, ou seja, $V_{\text{matriz sólida}} + V_{\text{poros intrapartícula}} + V_{\text{poros fechados}} + V_{\text{poros interpartículas}}$. Os dois tipos de fração de espaço livre, disponíveis para a retenção de água, também podem ser distinguidos (Keey, 1992):

$$\text{para uma partícula: } \psi_o = \frac{V_{\text{poros intrapartícula}}}{V_{\text{matriz sólida}} + V_{\text{poros intrapartícula}} + V_{\text{poros fechados}}} \quad (2.12)$$

para um conjunto de partículas:
$$\varepsilon = \frac{V_{\text{poros int rapartícula}} + V_{\text{poros int erpartícula}}}{V_{\text{envelope}}} \quad (2.13)$$

2.1.4.1 – Determinação da densidade

A densidade real pode ser obtida por picnometria a gás e também por intrusão de Mercúrio. Este último método também permite a determinação da densidade *bulk*. Quando um material apresenta poros completamente fechados (poros sem acesso), uma análise por picnometria a gás ou por intrusão de Mercúrio fornece o valor da densidade efetiva deste material. Quando o material não apresenta poros fechados (todos os poros são acessíveis), os métodos citados fornecem o valor da densidade real deste material. Neste trabalho, está se considerando a ausência de poros fechados, ou seja, os valores de densidade obtidos pelos métodos citados serão considerados como densidade real.

Picnometria a gás Hélio: O esquema de um picnômetro a gás Hélio automático pode ser visto na Figura 2.1. Como os volumes das duas câmaras do picnômetro devem ser conhecidos, são necessários dois passos de calibração. O primeiro passo com a câmara 1 vazia e o outro passo com esta mesma câmara possuindo uma amostra de volume conhecido (Webb e Orr, 1997).

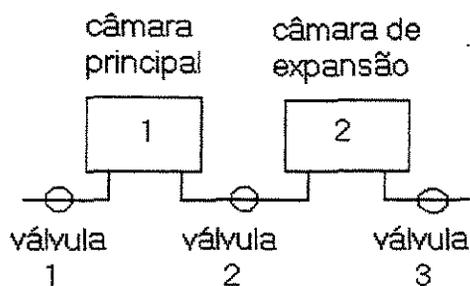


Figura 2.1 – Esquema de um picnômetro automático (Webb e Orr, 1997).

No primeiro passo, considera-se o volume da câmara 1, que no momento está vazia, igual a V_c , e o volume da câmara de expansão igual a V_x . Ambas as câmaras contêm gás a pressão ambiente. Todas as válvulas estão fechadas e a temperatura é uniforme. A válvula 1 é aberta e a câmara 1 é elevada até a pressão P_1 . A válvula 1 é fechada em seguida. A válvula 2 é aberta e o gás se expande para a câmara de expansão, gerando uma nova pressão P_2 em ambas as câmaras. A relação a seguir é derivada da lei dos gases (Webb e Orr, 1997):

$$P_1 V_c = P_2 (V_c + V_x) \quad (2.14)$$

Colocando um objeto de volume conhecido V_k na câmara 1 e repetindo o procedimento descrito acima, uma nova relação é obtida:

$$P_3 (V_c - V_k) = P_4 (V_c - V_k + V_x) \quad (2.15)$$

onde P_3 é a pressão na câmara 1 antes da expansão e P_4 a pressão em ambas as câmaras após a expansão. Resolvendo a Equação (2.14) para V_x :

$$V_x = V_c \frac{P_1 - P_2}{P_2} \quad (2.16)$$

incorporando a Equação (2.16) na Equação (2.15) e resolvendo para V_c :

$$V_c = \frac{V_k (P_3 - P_4)}{(P_3 - P_4) - (P_1 - P_2) \frac{P_4}{P_2}} \quad (2.17)$$

Juntas, as Equações (2.16) e (2.17) estabelecem os volumes das duas câmaras do aparelho. A determinação do volume desconhecido de uma amostra qualquer segue este mesmo procedimento. A amostra é colocada no picnômetro, a pressão na câmara 1 é elevada, o equilíbrio é aguardado, em seguida o gás se expande para a câmara de expansão e novamente o equilíbrio é aguardado. Uma relação equivalente à Equação (2.15) é obtida, com a exceção de V_s , que é o volume desconhecido da amostra, e das pressões P_5 e P_6 , obtidas respectivamente antes e após a expansão do gás, com a nova amostra de volume desconhecido.

$$P_5 (V_c - V_s) = P_6 (V_c - V_s + V_x) \quad (2.18)$$

e resolvendo para V_s chega-se a:

$$V_s = V_c - \frac{V_x}{1 - \frac{P_6}{P_5}} \quad (2.19)$$

O volume da amostra é então obtido a partir das duas pressões P_5 e P_6 . Os valores de V_c e V_x foram determinados anteriormente pela calibração.

A densidade real ρ_r é então dada por:

$$\rho_r = \frac{W}{V_s} \quad (2.20)$$

onde W é o peso da amostra seca.

Intrusão de Mercúrio

A determinação das densidades real e *bulk* também pode ser feita em um equipamento denominado Porosímetro por intrusão de Mercúrio. Primeiramente, deve ser feita uma calibração de volume da parte principal do porosímetro, que é chamada de penetrômetro. Este penetrômetro consiste de duas partes: um bulbo de vidro onde se coloca a amostra e uma haste de metal onde são realizadas as medidas do volume de Mercúrio que penetrou a amostra. No início do teste, o penetrômetro é preenchido com Mercúrio a pressão ambiente. A penetração de Mercúrio nos poros da amostra é feita através do aumento da pressão. A Figura 2.2 representa um penetrômetro descrito acima.

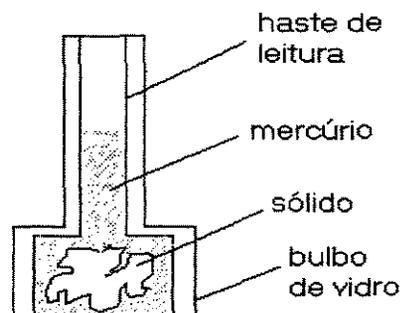


Figura 2.2 - Esquema de um penetrômetro (Webb e Orr, 1997).

A determinação da densidade *bulk* requer o valor de volume total da amostra antes que seus poros sejam preenchidos com Mercúrio. Dividindo o peso da amostra por este volume, a densidade *bulk* é obtida. O volume da amostra é encontrado subtraindo-se do volume do penetrômetro vazio o volume de Mercúrio que ocupa o espaço vazio não ocupado pela amostra. A determinação do volume ocupado pelo Mercúrio exige a medida do peso do penetrômetro vazio W_p , o peso da amostra W_s e o peso total W_{total} do penetrômetro preenchido com Mercúrio, isto é:

$$V_{Hg} = \frac{W_{Hg}}{\rho_{Hg}} = \frac{W_{total} - W_p - W_s}{\rho_{Hg}} \quad (2.21)$$

Se V_p é o volume do penetrômetro vazio, o volume *bulk* da amostra V_{bulk} é o volume do penetrômetro menos o volume de Mercúrio V_{Hg} . A densidade *bulk* da amostra ρ_{bulk} é então obtida por:

$$\rho_{bulk} = \frac{W_s}{V_p - V_{Hg}} \quad (2.22)$$

O volume absoluto da amostra é encontrado subtraindo o volume de Mercúrio que penetra os poros do material (V), obtido no teste de alta pressão, do volume *bulk*. Assim, a densidade real da matriz sólida ρ_r é obtida pela equação abaixo.

$$\rho_r = \frac{W_s}{V_{bulk} - V} \quad (2.23)$$

A porosidade da amostra também pode ser obtida através da equação abaixo:

$$\text{Porosidade} = 1 - \frac{\rho_{bulk}}{\rho_r} \quad (2.24)$$

2.1.5 – Porosimetria por intrusão de Mercúrio

O comportamento de um líquido, que apresenta a característica de não molhar um objeto poroso imerso neste líquido, foi primeiro descrito por Washburn em 1921 e a equação básica que governa este comportamento leva o seu nome. A equação é diretamente aplicada ao Mercúrio, o único líquido conhecido que apresenta a característica citada acima (Webb e Orr, 1997).

A maioria dos líquidos penetra os poros dos sólidos porosos devido à capilaridade, a qual está relacionada com a geometria da interface líquido-sólido e com o ângulo de contato que o líquido forma com o sólido. O Mercúrio não penetra os poros de um sólido por ação capilar. Para penetrar os poros do material, é necessária a aplicação de uma pressão em proporção inversa ao tamanho das aberturas dos poros. O Mercúrio líquido possui uma alta tensão superficial, ou seja, as forças moleculares na sua superfície tendem a contrair seu volume dentro de uma forma com menor área superficial possível (Webb e Orr, 1997).

Na ausência da gravidade ou de outra força externa, os líquidos tendem a assumir uma forma esférica a qual possui o menor valor possível da relação área/volume. Se a esfera de um líquido é deformada por alguma força externa, as moléculas do líquido são conduzidas do interior da esfera para a sua superfície, de modo a proporcionar um aumento da sua área superficial. Este processo requer a realização de um trabalho para aumentar a energia potencial das moléculas do líquido. Este trabalho realizado aumentará a energia livre G^s do líquido. A variação da energia livre resultante é equivalente à energia livre de superfície G^s . Logo, o trabalho líquido requerido para alterar a área superficial de uma substância é igual à variação da energia livre de superfície ΔG^s . Uma vez que os processos espontâneos estão associados com a diminuição da energia livre, na ausência de forças externas, o líquido assume espontaneamente uma forma esférica para minimizar sua área exposta e desta maneira minimizar também sua energia livre de superfície (Lowell e Shields, 1991).

A tensão superficial σ de uma substância é idêntica à sua energia livre de superfície por unidade de área, o que é igual ao trabalho requerido para alterar a área

superficial da esfera do líquido em 1 cm^2 . Portanto, σ tem a dimensão de energia por unidade de área e é usualmente expressa em ergs/cm^2 (N/m em unidades do S.I.).

2.1.5.1 – Equação de Washburn.

A forma geral da equação de Washburn é escrita como:

$$\Delta P = \frac{-2\sigma \cos(\theta)}{r} \quad (2.25)$$

onde r é o raio do poro, σ é a tensão superficial do Mercúrio, θ é o ângulo de contato entre o Mercúrio e o sólido e P é a pressão.

Esta equação é utilizada nas análises de porosimetria por intrusão Mercúrio. Para ângulos de contato (Figura 2.3) menores que 90° , o termo $\cos(\theta)$ é positivo e ΔP é negativo, indicando que a pressão externa deve ser menor do que a pressão dentro do capilar para que o líquido possa sair desse capilar. Para ângulos de contato maiores de 90° , o termo $\cos(\theta)$ é negativo e ΔP é positivo, indicando que uma pressão maior que a pressão ambiente deve ser aplicada no líquido presente na superfície do sólido para que este penetre nos capilares do sólido (Lowell e Shields, 1991).

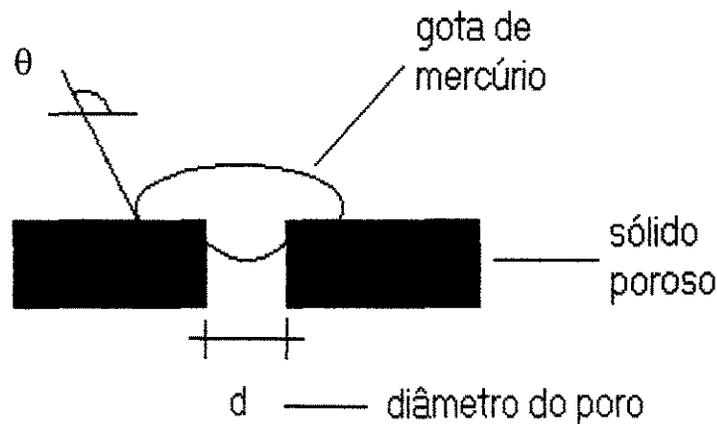


Figura 2.3 – O Mercúrio em contato com um sólido poroso (Webb e Orr, 1997).

De acordo com a equação de Washburn, uma diferença de pressão superior a uma atmosfera deve ser aplicada sobre os líquidos que não “molham” as superfícies dos materiais para que este líquido penetre dentro de um capilar de raio suficientemente pequeno. De fato, um capilar de raio igual a 18 Å requer aproximadamente 4083 atm para que o Mercúrio penetre neste capilar. O método de porosimetria por intrusão de Mercúrio requer a total evacuação dos poros da amostra para a penetração do Mercúrio nos poros. Como a diferença de pressão através da interface sólido–Mercúrio é igual à pressão aplicada sobre o Mercúrio, a Equação (2.25) se reduz a:

$$P = \frac{-2\sigma \cos(\theta)}{r} \quad (2.26)$$

Para um poro de seção transversal circular e de raio igual a r , e considerando um líquido que não “molha” o material, a tensão superficial atua forçando o líquido para fora dos poros do material. A força desenvolvida devido à diferença das tensões interfaciais é o produto da tensão superficial do líquido pela circunferência do poro ($2\pi r$), tal que:

$$F = 2\pi r \sigma \quad (2.27)$$

Como a tensão interfacial atua tangencialmente ao ângulo de contato θ , a componente da força que empurra o Mercúrio para fora dos poros é igual a :

$$F_{out} = 2\pi r \sigma \cos(\theta) \quad (2.28)$$

A força que dirige o Mercúrio para dentro dos poros pode ser expressa como o produto de uma pressão aplicada P e a área transversal do poro em direção oposta a F_{out} :

$$-F_{in} = P\pi r^2 \quad (2.29)$$

Em condições de equilíbrio, as Equações (2.28) e (2.29) são igualadas resultando na equação de Washburn :

$$P = -\frac{2\sigma \cos(\theta)}{r} \quad (2.30)$$

Uma outra forma de se obter a equação de Washburn é a partir do trabalho requerido para retirar o Mercúrio de dentro dos poros do material. Devido à sua alta tensão superficial, o Mercúrio tende a não “molhar” a superfície dos materiais e deve ser forçado a

entrar nos poros do material. Quando o Mercúrio é forçado a penetrar em um poro de raio r e comprimento l , uma quantidade de trabalho é requerida. Esta quantidade de trabalho é proporcional ao aumento da superfície de parede de poro que entra em contato com o Mercúrio. Portanto, assumindo que o poro possui uma forma cilíndrica, esta quantidade de trabalho é igual a :

$$Tr = 2\pi r l \sigma \quad (2.31)$$

Como o Mercúrio forma um ângulo de contato superior a 90° e menor do que 180° com a maioria dos sólidos, o valor do trabalho requerido é reduzido pelo termo $\cos(\theta)$ e a Equação (2.31) fica igual a :

$$Tr = 2\pi r l \sigma \cos(\theta) \quad (2.32)$$

Quando um volume de Mercúrio ΔV é forçado para dentro de um poro devido à uma pressão externa P , uma quantidade de trabalho Tr é realizada e pode ser calculada por:

$$Tr = -P\Delta V = -P\pi r^2 l \quad (2.33)$$

onde o sinal negativo implica em um decréscimo do volume de Mercúrio. Em condições de equilíbrio, as Equações (2.32) e (2.33) podem ser combinadas e fornecem a seguinte equação:

$$P \cdot r = -2\sigma \cos(\theta) \quad (2.34)$$

Como o produto $P \cdot r$ é constante, e assumindo que θ e σ também são constantes, a Equação (2.34) mostra que com o aumento da pressão o Mercúrio entra progressivamente nos poros do material. Rearranjando a Equação (2.34), chega-se a:

$$r = \frac{-2\sigma \cos \theta}{P} \quad (2.35)$$

que novamente representa a equação de Washburn (Lowell e Shields, 1991). A equação de Washburn mostra que poros maiores de $360 \mu\text{m}$ de diâmetro serão preenchidos com Mercúrio sob uma pressão de $0,0034 \text{ MPa}$ quando a tensão superficial do Mercúrio for adotada como $0,485 \text{ N/m}$ a 20°C e com um ângulo de contato de 130° . Através de pressões maiores (414 MPa) os poros menores podem ser preenchidos ($0,003 \mu\text{m}$ ou 30 \AA de diâmetro) (Webb e Orr, 1997).

O volume de Mercúrio forçado para dentro dos poros aumenta com o aumento da pressão. Então o aumento da pressão sobre o Mercúrio que envolve um material poroso pode ser representado por uma curva de pressão–volume.

Na extrusão do Mercúrio ocorrida nos poros com a redução da pressão, o Mercúrio não é completamente retirado do material devido aos poros que apresentam estrangulamento.

Existem diversas informações que podem ser tiradas dos dados de intrusão de Mercúrio. A área A das paredes dos poros é obtida através do volume V dos poros por $A = 4 V/d$ onde os poros são considerados cilíndricos. As áreas acumulada e incremental de parede do poro também podem ser calculadas. De uma maneira similar, desde que o comprimento do poro L seja expresso pela área dos poros por $L = A/\pi d$, os comprimentos de poro acumulado e incremental também podem ser obtidos.

A razão do volume total de poros pelo peso da amostra (volume de poro específico) utiliza o volume máximo penetrado pelo Mercúrio no maior valor de pressão utilizado. O comprimento e a área total de poros são a área e o comprimento da parede na maior pressão calculado pelo modelo de poro assumido, tipicamente cilindros perfeitos. O diâmetro médio de poro é aquele que corresponde ao ponto médio do volume, da área, ou do comprimento de poro. O valor de diâmetro médio não é necessariamente idêntico olhando essas três curvas, pois os poros maiores contribuem menos para os valores de área e comprimento de poro do que para o valor de volume de poro. Este diâmetro depende novamente do modelo, mas quando se assume o modelo de cilindros perfeitos, este valor é igual a $4V/A$ (Webb e Orr, 1997).

A título de informação, de acordo com a classificação da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), os poros são subdivididos em relação aos seus diâmetros da seguinte maneira: macroporos ($d > 500 \text{ \AA}$), mesoporos ($20 \text{ \AA} < d < 500 \text{ \AA}$) e microporos ($d < 20 \text{ \AA}$) (Yang, 1987).

2.1.5.2 – Ângulo de contato

O método óptico para a determinação do ângulo de contato é a técnica da medida da máxima altura vertical que a gota do líquido pode alcançar sem se espalhar sobre a superfície do sólido ou através da tangente que passa na interface sólido-líquido-ar. Para realizar tais medidas, uma gota de Mercúrio equilibrada sobre o material é filmada. A imagem é congelada e transferida para um programa computacional que possibilita a ampliação e a construção das retas que determinam a altura da gota e da tangente descritas acima. A Figura 2.4 mostra o esquema que representa as maneiras de se obter o ângulo de contato opticamente (Webb e Orr, 1997).

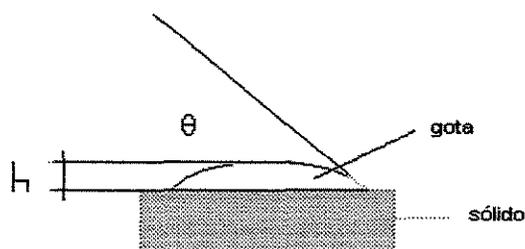


Figura 2.4 – Métodos ópticos de medição de ângulo de contato.

O ângulo pode ser obtido diretamente pela medida de θ ou através das equações abaixo:

$$\text{Para } \theta < 90^\circ \quad \cos \theta = 1 - \left[\frac{Bh^2}{3(1-\varepsilon) \left(1 - \frac{Bh^2}{2} \right)} \right]^{1/2} \quad (2.36)$$

$$\text{Para } \theta > 90^\circ \quad \cos \theta = -1 + \left[\frac{4 - 2Bh^2}{3(1 - \varepsilon)Bh^2} \right]^{1/2} \quad (2.37)$$

onde h é a altura da gota, ε é a porosidade do material, ρ é a densidade do Mercúrio, g é a aceleração da gravidade, σ é a tensão superficial do Mercúrio e $B = \rho g / 2\sigma$ (Webb e Orr, 1997).

Entretanto, o método óptico de determinação do ângulo de contato requer do operador uma grande concentração no momento da construção da reta tangente ou na medição da altura da gota de Mercúrio. Logo, a precisão deste método não é muito satisfatória devido a sua inerente subjetividade. Por exemplo, duas pessoas que realizam a análise para um mesmo sólido certamente obterão resultados de ângulo de contato diferentes, e até uma mesma pessoa pode obter dois valores diferentes para uma mesma amostra de sólido quando a análise é repetida. Outro problema que limita a utilização do método óptico acontece quando as amostras de sólido são utilizadas no penetrômetro (Figura 2.2). O penetrômetro exige que as amostras possuam dimensões entre 1 e 6 cm, o que torna muito difícil a existência de uma superfície plana de dimensão suficiente para se equilibrar um gota de Mercúrio em sua superfície. Como a fabricação de sólidos de dimensões maiores ou a lapidação de superfícies planas nestes sólidos nem sempre é possível, esses métodos não são indicados para sólidos utilizados no porosímetro (Lowell e Shields, 1991).

Portanto, uma forma eficaz de se determinar o ângulo de contato entre o Mercúrio e um sólido formado por partículas porosas é a utilização do angulômetro. Este aparelho permite a obtenção do ângulo de contato com alta precisão e alta reprodutibilidade dos ensaios, inclusive nas mesmas condições impostas ao sólido durante as análises de porosimetria de Mercúrio, ou seja, utilização de uma superfície limpa, plana, sem a presença de umidade ou ar no material e ainda utilizando as mesmas pressões utilizadas nas análises de intrusão de Mercúrio. Quando as condições utilizadas na determinação do ângulo de contato são as mesmas utilizadas nas análises de porosimetria, os resultados de intrusão de Mercúrio serão mais eficazes. A Figura (2.5) representa um corte axial de um angulômetro.

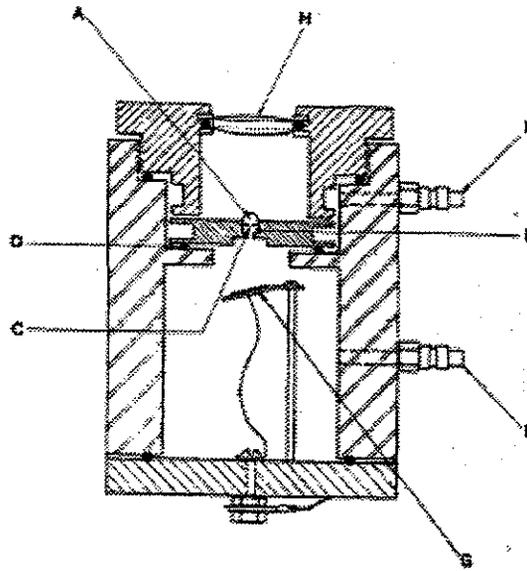


Figura 2.5 – Corte axial de um angulômetro (Lowell e Shields, 1991).

Uma cavidade cilíndrica de raio conhecido é formada em um leito compacto de pó através de uma pressão exercida ao redor de uma agulha de alta precisão, a qual é retirada do material formando um poro fechado. Na Figura (2.5), B é o leito compacto de pó, A é o volume fixo de Mercúrio colocado acima do pó, D é um anel cilíndrico que impede o fluxo de gás entre as duas câmaras que contêm o Mercúrio e o sólido, E e F são as portas de evacuação das duas câmaras, G é um cristal piezelétrico e H são as lentes de leitura. Após a introdução do Mercúrio e do material dentro do equipamento, as duas câmaras são evacuadas. A pressão é imposta ao Mercúrio com uma lenta introdução de ar na câmara superior. Um visor digital indica a pressão com uma precisão de 0,001 psia e também o valor correspondente do ângulo de contato, o qual é proporcional à pressão. Quando a pressão máxima é atingida, o Mercúrio é forçado através da cavidade formada no leito sobre o cristal piezelétrico, o qual envia um sinal para o visor digital, encerrando-se a leitura. Atualmente esta é a forma mais eficiente de se determinar o ângulo de contato entre o Mercúrio e os sólidos porosos, embora este seja um equipamento de alto valor agregado (Lowell e Shields, 1991).

2.1.5.3 – Outros modelos

Modelo *Network*: A estrutura dos poros presentes na grande maioria dos meios porosos consiste em uma rede tridimensional de poros ou capilares interconectados. Esta rede geralmente possui uma geometria irregular, e os segmentos capilares são de vários formatos e tamanhos diferentes e estão distribuídos ao longo da rede de uma forma irregular. Em um meio poroso, é possível identificar redes unidimensionais, bidimensionais e tridimensionais. (Dullien, 1992).

Uma rede unidimensional é mais precisamente uma corrente, ou seja, não é uma rede propriamente dita. A diferença entre um conjunto de tubos capilares e uma “rede” unidimensional é que para o primeiro, o diâmetro dos capilares permanece constante, mas para a “rede” unidimensional, o diâmetro varia ao longo do eixo do tubo de maneira irregular.

Uma rede bidimensional é uma rede simétrica. Alguns exemplos são apresentados na Figura 2.6. Nestes exemplos, todas as redes apresentam alguma forma de simetria. Naturalmente, uma rede não necessita ser regular, mas é mais conveniente estudar as propriedades de redes regulares do que estudar as propriedades de redes irregulares, principalmente porque não existe a presença de poros fechados em redes regulares. As redes obtidas pela união de segmentos capilares formam cruzamentos onde dois ou mais capilares se interceptam, apresentando forma e tamanho bem definidos. Existem grandes diferenças entre as redes bidimensionais e as tridimensionais. A principal diferença é que apenas em redes tridimensionais existe a presença de duas fases contínuas simultaneamente. Isto ocorre quando uma fase contida em um tubo sempre preenche toda a seção transversal deste tubo. Em uma rede bidimensional, apenas uma fase pode ser contínua, e a segunda fase deve obrigatoriamente ser descontínua (Dullien, 1992).

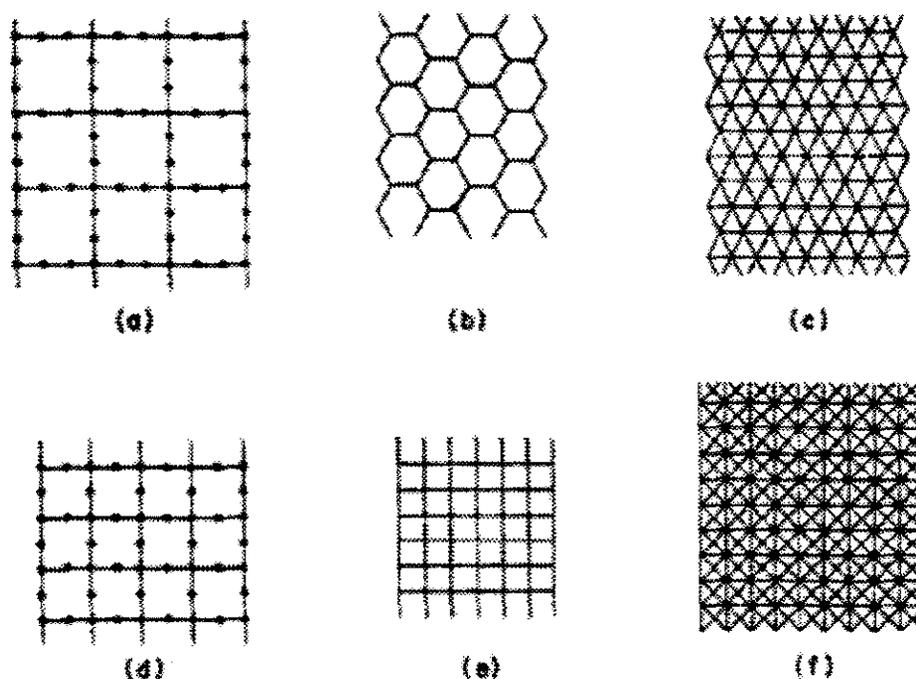


Figura 2.6 – Diferentes tipos de redes bidimensionais (Dullien, 1991).

Em meios porosos considera-se que no estágio chamado de transição, pelo menos uma porção de ambas as fases seja contínua. Portanto, redes bidimensionais não podem ser usadas para modelar corretamente o estágio de transição de sistemas imiscíveis do tipo fluido-meio poroso. Entretanto, quase todos os trabalhos que utilizam o modelo *network* são limitados ao uso de redes bidimensionais. A razão para esta preferência deve-se ao fato do grande aumento na complexidade dos cálculos quando o modelo tridimensional é usado.

Fatt (1956), citado por Dullien (1992), foi o primeiro a mostrar que o modelo *network* pode ser usado para descrever qualitativamente o comportamento da permeabilidade em meios porosos. Probine (1958), também citado por Dullien (1992), utilizou uma analogia com redes de resistências elétricas para prever a permeabilidade efetiva da fase líquida presente em materiais porosos. A resistência hidráulica de um canal de água em um meio poroso foi representada por um resistor elétrico e a rede tridimensional de canais foi representada por uma rede tridimensional correspondente de resistores elétricos. A retirada da fase líquida do meio poroso foi simulada pela remoção progressiva dos resistores representando os canais preenchidos com água (Dullien, 1992).

Probine (1958), citado por Dullien (1992), utilizou em seu trabalho dois modelos diferentes para representar um meio poroso (Figura 2.6). Um modelo representa uma rede tridimensional de capilares interconectados e o outro modelo representa um leito de esferas empacotadas.

Para a rede de capilares, cada resistor foi representado por um poro simples e o esvaziamento do poro foi simulado abrindo-se o circuito nos pontos *a* e *b* (Figura 2.7 a), e no modelo do leito de esferas, os circuitos foram quebrados nos pontos *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, e *f* (Figura 2.7 b). Os dois modelos apresentaram bons resultados quando foram comparados com valores experimentais de permeabilidade de materiais porosos (Dullien, 1992).

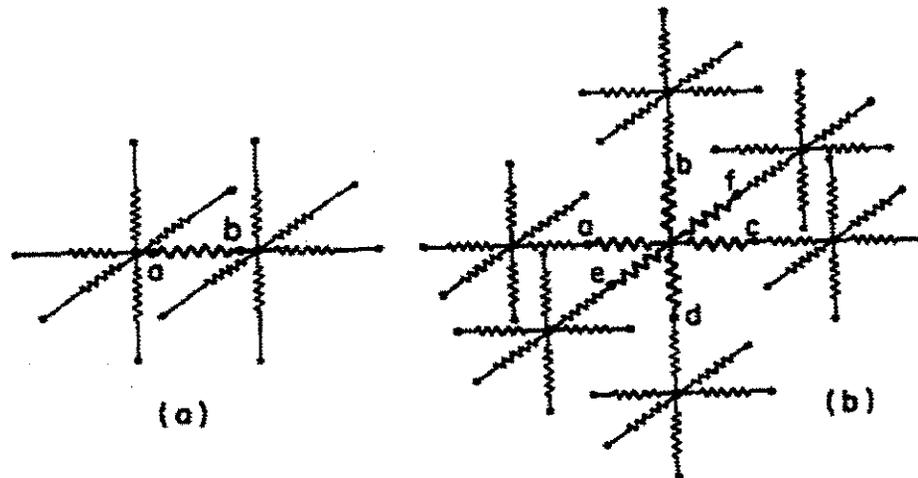


Figura 2.7 – Analogia entre uma rede de resistores elétricos com uma rede de tubos capilares (Dullien, 1992).

Um modelo *Network* simplificado, proposto por Dullien (1975), apresentou bons resultados na predição da permeabilidade da água para uma grande variedade de pós de sílica. O modelo é baseado em uma grande quantidade de trabalhos originais sobre a estrutura dos poros de pós de sílica.

Particularmente, quando existe uma falta de precisão nas informações sobre a estrutura dos poros, o modelo *network* não tem sido usado com grande sucesso na predição da permeabilidade da água em meios porosos.

Dullien e Dhawan (1975), citados por Dullien (1992), determinaram experimentalmente a relação entre o diâmetro de entrada do poro e o diâmetro e volume dos segmentos do poro. Este modelo fornece a fração volumétrica de poros para um certo intervalo de diâmetro de segmento de poro e também o diâmetro médio de entrada dos poros para a mesma faixa de diâmetro de segmento do poro.

Dodds e Lloyd (1972), citados por Dullien (1992), também aplicaram o modelo *Network* para prever as curvas de pressão capilar para esferas multicomponente empacotadas. A estrutura de vazios foi representada por uma rede bidimensional regular de tubos capilares com espaços vazios esféricos nas junções. Os tamanhos dos tubos e dos vazios esféricos foram calculados através de um modelo tetraédrico de esferas empacotadas. Após algumas correções, usando o modelo de raio hidráulico, os resultados apresentaram uma boa concordância com as curvas de pressão capilar obtidas experimentalmente (Dullien, 1992).

Modelo Fractais: O modelo fractais pode fornecer os valores de porosidade, permeabilidade e distribuição de raio dos poros. Este modelo possui como parâmetro chave uma dimensão d chamada de dimensão fractal. Uma comparação entre amostras que possuem a mesma porosidade, mas permeabilidades diferentes, revelam uma forte dependência da permeabilidade com a distribuição de raio dos poros. Logo, uma relação fractal pode ser estabelecida entre a permeabilidade e a porosidade dos sólidos, resultando em uma simples relação ligando a permeabilidade com a distribuição de raio dos poros obtida experimentalmente ou com as informações sobre a porosidade dos sólidos (Clauser *et al.*, 1999).

A permeabilidade intrínseca k_0 de um meio poroso também pode ser calculada pela equação modificada de Kozeny-Carman:

$$k_0 = \frac{r_{eff}^2}{8f} \quad (2.38)$$

onde r_{eff} é o raio efetivo do poro e f é o fator de formação, o qual é definido como a razão entre a tortuosidade e a porosidade:

$$f = \frac{\tau}{\varepsilon} \quad (2.39)$$

O fator de formação é um parâmetro puramente geométrico, o qual descreve o caminho pelo qual o meio poroso obstrui o processo de transporte, tal como a passagem de íons ou qualquer molécula neutra. Pape *et al.* (1987), citados por Clauser *et al.* (1999), mostraram que a tortuosidade e a porosidade se comportam como fractais e dependem da razão entre r_{eff} e o raio do grão r_{grain} (Figura 2.8), com um expoente envolvendo a dimensão fractal \underline{d} :

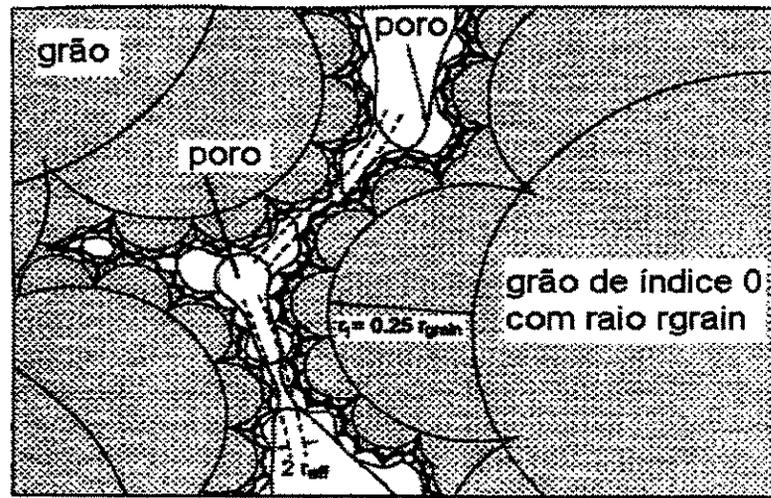


Figura 2.8 – Exemplo de uma rocha sedimentar (Clauser *et al.*, 1999).

$$\tau = 1,34 \left(\frac{r_{grain}}{r_{eff}} \right)^{0,67 \cdot (\underline{d} - 2)} \quad (2.40)$$

$$\varepsilon = 0,534 \left(\frac{r_{grain}}{r_{eff}} \right)^{0,39 \cdot (\underline{d} - 3)} \quad (2.41)$$

Isto implica que a tortuosidade e a porosidade aumentam com o aumento da dimensão fractal \underline{d} . Entretanto estas relações são válidas somente no intervalo $2 < \underline{d} < 2,4$. Para sólidos que apresentam fortes fraturas, a dimensão fractal deve estar na faixa de $2,4 < \underline{d} < 3$. Sólidos que apresentam fortes fraturas são caracterizados por um alto grau de conectividade dos poros do sistema, fator que influencia a tortuosidade e a porosidade. A

dimensão fractal é calculada a partir de uma relação entre o número de quadrados formados quando a superfície do poro é quadriculada, e o número de linhas que foram utilizadas neste processo de quadricular a superfície do poro. Alguns autores apresentaram equações envolvendo estes dois números para o cálculo desta dimensão, entre eles pode-se citar Clauser *et al.* (1999) e Mandelbrot (1977), citado por Clauser *et al.* (1999).

O valor médio da dimensão fractal para arenitos, como o da Figura 2.8, é de $d = 2,36$. Assim, as Equações (2.40) e (2.41) podem ser combinadas para fornecerem outras duas equações:

$$\tau = \frac{0,67}{\varepsilon} \quad (2.42)$$

$$\left(\frac{r_{eff}}{r_{grain}} \right)^2 = (2\varepsilon)^8 \quad (2.43)$$

Assim, utilizando a equação modificada de Kozeny-Carman (equação 2.38), o fator de formação (Equação 2.39), a tortuosidade (Equação 2.42), e a Equação 2.43, uma relação entre a porosidade e a permeabilidade pode ser derivada considerando r_{grain} igual a 200 000 nm (valor médio para arenitos como o da Figura 2.8):

$$k_0 = 191 \cdot (10\varepsilon)^{10} \quad \text{em nm}^2 \quad (2.44)$$

Esta relação é válida para sólidos que apresentam a porosidade superior a 0,1. Logo, através de um simples modelo de fractais, a tortuosidade, a porosidade e o raio efetivo dos poros podem ser relacionados para vários tipos de sólidos porosos. As correlações apresentadas nesta seção podem ser alteradas dependendo das informações sobre a estrutura do material, sem contudo comprometer a validade das mesmas (Clauser *et al.*, 1999).

2.1.6 – Isotermas de Sorção

A isoterma de sorção expressa a relação entre o teor de umidade presente em um material e a pressão de equilíbrio de vapor da fase gasosa a uma dada temperatura.

No caso de adsorção de gases e vapores em sólidos, a adsorção é usualmente descrita em termos de uma função empírica [Dullien, 1992]:

$$V = f(P, T) \quad (2.45)$$

onde V é a quantidade adsorvida, usualmente expressa em centímetros cúbicos, referente a valores padrões de temperatura e pressão, por grama de adsorvente. Devido a uma conveniência experimental, as isotermas de adsorção são determinadas por:

$$V = f_T(P) \quad (2.46)$$

para diferentes valores de temperatura.

Um grande número de equações teóricas e semi-empíricas foram desenvolvidas para prever as isotermas de adsorção. Uma destas equações foi apresentada por Langmuir em 1918 (Dullien, 1992).

$$P/V = 1/bV_m + P/V_m \quad (2.47)$$

onde V_m representa o volume referente a uma determinada temperatura e pressão no ponto da completa formação da monocamada sobre o material e b é uma constante. Estas constantes podem ser determinadas, respectivamente, pela inclinação da parte reta da isoterma e pelo ponto de intersecção.

Além da isoterma de Langmuir, caracterizada pela gradual aproximação ao limite de adsorção, que supostamente corresponde à completa formação da monocamada, Brunauer *et al.* (1945) citado por Dullien (1992) consideraram que existem outras 4 formas principais de isotermas, como mostrado na Figura 2.9. A isoterma tipo 1 representa uma isoterma de Langmuir. O tipo 2 é muito comum nos casos de adsorção física e corresponde à formação de multicamadas. O ponto B na inclinação da curva corresponde a formação completa da monocamada. O tipo 3 é relativamente rara. Os tipos 4 e 5 representam o fenômeno de condensação nos capilares pois elas se nivelam antes de alcançarem a pressão de saturação. Elas também podem apresentar efeitos de histerese.

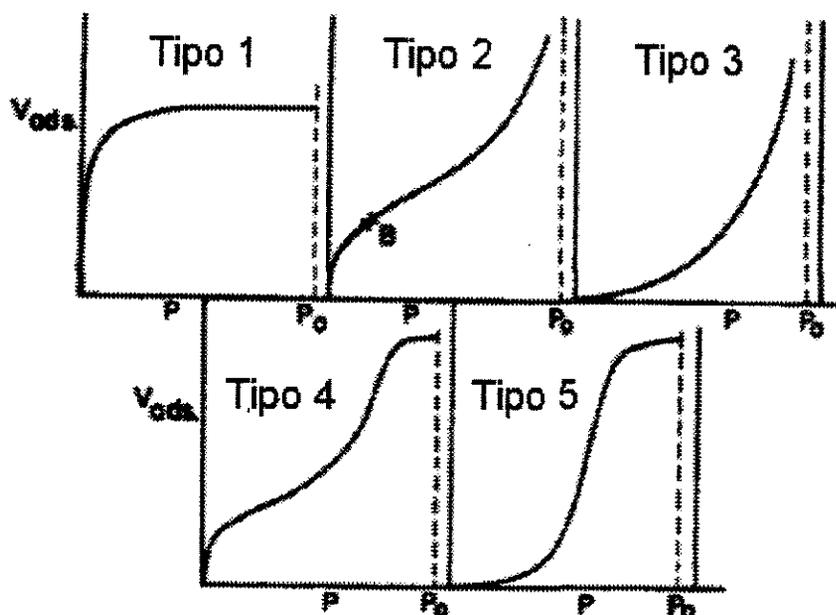


Figura 2.9 – Diferentes tipos de isothermas de sorção (Dullien, 1992).

A isoterma de sorção de sólidos multicomponentes pode ser determinada utilizando-se as isothermas de sorção dos componentes puros. O modelo apresentado por van der Sanden *et al.* (1998) e Kroes *et al.* (1998) assume que os componentes não interagem e que existe um equilíbrio termodinâmico local.

Assim, as isothermas de sorção, que relatam a quantidade de água contida no material no equilíbrio, a certa pressão e temperatura, considerando a atividade de água a_w ou umidade relativa como $X = f(a_w)$, são (van der Sanden *et al.*, 1998 e Kroes *et al.*, 1998):

$$X_{mistura}(a_w) = \sum_{j=1}^n \omega_j X_j(a_w) \quad (2.48)$$

onde ω representa a fração mássica.

2.1.6.1 – Métodos de determinação das isothermas de sorção.

As isothermas de sorção mostram a relação de equilíbrio entre a atividade de água a_w e o teor de umidade dos sólidos em condições de temperatura e pressão constantes. Com as informações de uma isoterma de sorção, é possível prever a quantidade máxima de

umidade que um sólido pode adsorver. Estudos sobre as isotermas de adsorção/dessorção são desenvolvidos para vários tipos de sólidos devido ao desenvolvimento de técnicas modernas para o processamento e a estocagem desses sólidos. Os diferentes procedimentos existentes para a obtenção das isotermas de sorção estão descritos em detalhe nos trabalhos de Wolf *et al.* (1990), Troller *et al.* (1978) e Gal (1974), autores citados por Stencl *et al.* (1999). Os principais métodos de obtenção das isotermas de sorção são o gravimétrico, o manométrico e o higrométrico, sendo que o método gravimétrico é o método mais utilizado. Através deste método, é possível produzir uma mudança contínua ou periódica do teor de umidade da amostra. Para uma mudança periódica, um sistema estático é utilizado o qual consiste de um recipiente fechado contendo uma solução saturada de sal ou uma solução de ácido sulfúrico, as quais proporcionam uma umidade relativa do ar estável. O método gravimétrico também pode ser utilizado para se obter uma isoterma de sorção através de um sistema dinâmico (mudança contínua do teor de umidade da amostra), onde o ar circula na atmosfera onde a amostra está presente a uma taxa constante. Neste caso, a variação do peso da amostra é medida constantemente. Esse sistema é tecnicamente mais complicado do que o sistema estático, mas o fluxo de ar ao redor da amostra proporciona uma secagem e uma umidificação mais rápida da amostra. Este processo apresenta resultados melhores para sólidos que possuem uma estrutura na forma de camadas (Stencl *et al.*, 1999).

Como o método utilizado na determinação das isotermas dos sólidos utilizados neste trabalho foi o método gravimétrico estático, uma descrição deste método será feita neste tópico. Uma descrição detalhada dos outros métodos de obtenção de isotermas de sorção pode ser encontrada nas referências citadas no parágrafo anterior.

No método gravimétrico estático, o sal utilizado na preparação da solução salina é colocado dentro de um recipiente impermeável à água, geralmente feito de vidro. Em seguida, adiciona-se água lentamente a este recipiente com uma leve agitação. A solução saturada é obtida quando uma fina camada de água cobre o excesso de sal presente no recipiente. A amostra é colocada sobre uma placa de Petri a qual é sustentada por um tripé geralmente feito de acrílico, evitando-se que a amostra entre em contato direto com a solução salina. A placa de Petri é então colocada dentro do recipiente e este é devidamente fechado de forma que a umidade presente em seu interior não migre para o ambiente. O

equilíbrio entre a umidade relativa do ar e a umidade da amostra é então aguardado (Tran *et al.*, 1999).

A amostra deve ser pesada periodicamente até que seu peso não se altere mais com o tempo, indicando que a matriz sólida do material adsorveu a quantidade máxima possível de umidade. O intervalo de tempo entre as pesagens deve ser em função da capacidade de adsorção de cada sólido, onde sólidos com baixa capacidade de adsorção de água devem ser pesados mais frequentemente. Sólidos com alta capacidade de adsorção podem ser pesados em intervalos de tempo maiores. Alguns tipos de sólidos podem levar de 1 a 2 meses para completar uma curva de sorção. Quando a variação de peso entre duas pesagens consecutivas for menor do que 10 mg, o ensaio pode ser interrompido. Durante as pesagens, a solução salina pode ser levemente agitada para se evitar a formação de camadas de cristais na solução, o que pode alterar a transferência de massa entre o ar dentro do recipiente e a solução salina (Tran *et al.*, 1999).

As isotermas de sorção podem ser feitas em diversas temperaturas. Normalmente, esses ensaios são feitos a 25°C, mas ensaios feitos na faixa entre 20 e 50°C também são encontrados na literatura. Para a imposição de uma temperatura constante, o recipiente que contém a amostra e a solução salina pode ser colocado dentro de uma incubadora ou de uma estufa na temperatura desejada. Para prevenir a formação de fungos nas paredes do recipiente, uma solução de tolueno pode ser utilizada dentro do recipiente, desde que este não entre em contato com a solução salina (Tran *et al.*, 1999).

O teor de umidade da amostra pode ser determinado no final do experimento através da seguinte equação:

$$X_2 = \frac{M_1 X_1 - 100(M_1 - M_2)}{M_2} \quad (2.49)$$

onde X_2 é o teor de umidade da amostra no final do ensaio, X_1 é o teor de umidade inicial da amostra, M_1 é o peso inicial da amostra e M_2 é o peso final da amostra.

2.1.6.2 – Equação de BET

Durante o processo de adsorção física, para pressões relativas muito baixas, os primeiros locais do material a serem cobertos são aqueles que possuem maior energia. Os locais com alta energia, com uma superfície quimicamente pura, estão dentro de poros estreitos onde as paredes desses poros podem promover potenciais sobreposições de moléculas. Em geral, todos os locais onde a água possui a oportunidade de se interagir através de sobreposições, consiste em um local de energia mais elevada. Em superfícies constituídas de átomos heterogêneos, tais como sólidos orgânicos ou materiais impuros, existirá uma variação no potencial de adsorção, dependendo da natureza dos átomos ou dos grupos funcionais expostos na superfície do material (Lowell e Shields, 1991).

O fato dos locais mais energéticos serem cobertos primeiro à medida que a pressão aumenta não implica que nenhuma adsorção ocorre em locais de menor potencial. Entretanto, isto implica particularmente que o tempo de residência médio de uma molécula adsorvida fisicamente é maior em locais de alta energia. Portanto, à medida que a pressão da água aumenta, a superfície do material fica progressivamente mais revestida e aumenta-se a probabilidade de que uma molécula de gás seja adsorvida por uma molécula previamente ligada. Logo, antes de se completar todo o revestimento da superfície do material, ocorrerá a formação de uma segunda camada. Na realidade, não existe nenhuma pressão em que a superfície é coberta apenas e exatamente com uma camada adsorvida fisicamente. A eficácia da teoria de Brunauer, Emmett e Teller (BET) é que permite uma determinação experimental do número de moléculas requeridas para formar uma monocamada, apesar do fato que uma camada monomolecular nunca será realmente formada (Lowell e Shields, 1991).

Brunauer, Emmett e Teller, em 1938, estenderam a teoria cinética de Langmuir para adsorção de multicamadas. A teoria de BET assume que as moléculas que estão situadas acima de uma pilha de moléculas adsorvidas estão em um equilíbrio dinâmico com o vapor. Isto significa que, onde a superfície está coberta somente com uma camada de água, um equilíbrio existe entre esta camada e o vapor, e onde duas camadas estão adsorvidas, a camada superior está em equilíbrio com o vapor, e assim por diante. Desde que o equilíbrio seja dinâmico, a posição da superfície coberta por uma, duas, ou mais

camadas pode variar, mas o número de moléculas em cada camada permanecerá constante (Lowell e Shields, 1991).

A determinação da área superficial dos materiais porosos pode ser obtida através de uma aplicação direta da equação obtida por Brunauer, Emmett e Teller. O desenvolvimento completo desta equação pode ser encontrado no livro de Lowell e Shields (1991). Esta equação, chamada de equação BET é escrita da seguinte maneira :

$$\frac{1}{X[(P_0/P)-1]} = \frac{1}{X_m C} + \frac{C-1}{X_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (2.50)$$

onde X é o teor de umidade da amostra, P/P₀ é equivalente à atividade de água a_w, X_m é o teor de umidade da monocamada adsorvida e C é a constante da equação de BET.

O gráfico de 1/X[(P₀/P)-1] em função de P/P₀ resulta em uma linha reta, geralmente dentro da faixa 0,05 ≤ P/P₀ ≤ 0,35. A inclinação s e a intersecção i da reta obtida com a utilização da equação acima são representadas por:

$$s = \frac{C-1}{X_m C} \quad (2.51)$$

$$i = \frac{1}{X_m C} \quad (2.52)$$

Resolvendo as duas equações acima para X_m, a umidade adsorvida na monocamada é calculada por:

$$X_m = \frac{1}{s+i} \quad (2.53)$$

e a solução para a constante C da equação de BET fornece :

$$C = \frac{s}{i} + 1 \quad (2.54)$$

Finalmente, a área superficial específica do material pode ser calculada pela seguinte equação:

$$AS = \frac{X_m \bar{N} A}{\bar{M}} \quad (2.55)$$

onde \bar{M} é o peso molecular do soluto adsorvido, \bar{N} é o número de Avogadro e A é o volume molar da água líquida dividido pelo número de Avogadro (Lowell e Shields, 1991).

2.1.6.3 – Equação de Kelvin

Os cálculos de tamanho de poro realizados com os dados de adsorção geralmente utilizam a equação de Kelvin, a qual relaciona a pressão de equilíbrio de vapor de uma superfície curva, tal como a de um líquido em um capilar ou em um poro, com a pressão de equilíbrio do mesmo líquido em uma superfície plana. A equação de Kelvin é escrita da seguinte forma:

$$\ln \frac{P}{P_0} = -\frac{2\sigma\bar{V}}{rRT} \cos \theta \quad (2.56)$$

onde P é a pressão de equilíbrio de vapor de um líquido contido em um poro estreito de raio r e P_0 é a pressão de equilíbrio do mesmo líquido no caso de uma superfície plana. Os termos σ e \bar{V} são a tensão superficial e o volume molar do líquido respectivamente, e θ é o ângulo de contato que o líquido forma com a parede do poro.

Para a obtenção da equação de Kelvin a partir da aplicação da termodinâmica, considera-se a transferência de dn mols de vapor em equilíbrio com um líquido na pressão P_0 dentro de um poro onde a pressão de equilíbrio é P . Este processo consiste de três etapas: evaporação do líquido, expansão do vapor de P_0 a P e a condensação dentro do poro. O primeiro e o terceiro passo são processos de equilíbrio onde não ocorre mudanças na energia livre, e a variação de energia livre para o segundo passo é descrita por (Lowell e Shields, 1991):

$$dG = \left[RT \left(\ln \frac{P}{P_0} \right) \right] dn \quad (2.57)$$

Quando o vapor condensa dentro do poro sobre um filme adsorvido anteriormente, a área interfacial vapor-líquido é diminuída. A mudança na energia livre associada com o preenchimento do poro é dada por (Lowell e Shields, 1991):

$$dG = (-\sigma \cos \theta) dS \quad (2.58)$$

onde σ é a tensão superficial do líquido adsorvido e é assumida igual à do líquido, dS é a alteração na área interfacial e θ é o ângulo de contato formado entre a parede do poro e o líquido, o qual é considerado igual a zero quando o líquido utilizado é a água.

Combinando-se as Equações (2.57) e (2.58), e considerando θ para a água igual a zero, a seguinte equação é obtida (Lowell e Shields, 1991):

$$\frac{dn}{dS} = \frac{-\sigma}{RT \left(\ln \frac{P}{P_0} \right)} \quad (2.59)$$

O volume do líquido adsorvido que condensa em um poro de volume V_p é dado por :

$$dV_p = \bar{V} dn \quad (2.60)$$

onde \bar{V} é o volume molar do líquido adsorvido. A substituição da Equação (2.60) na Equação (2.59) resulta em (Lowell e Shields, 1991):

$$\frac{dV_p}{dS} = \frac{-\sigma \bar{V}}{RT \left(\ln \frac{P}{P_0} \right)} \quad (2.61)$$

A razão entre o volume e a área dentro de um poro depende da geometria do poro. Se a forma do poro é bastante irregular ou consiste de uma mistura de geometrias regulares, a razão entre o volume e a área pode ser muito complexa para ser expressa matematicamente. Nestes casos, ou na ausência de um conhecimento específico da geometria do poro, a utilização da hipótese de poro cilíndrico é usualmente feita, e a Equação (2.61) fica igual a :

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{-2\sigma \bar{V}}{rRT} \quad (2.62)$$

A Equação (2.62) é a equação utilizada para a análise de tamanho de poro utilizando-se os dados de adsorção, a menos que informações específicas sobre a geometria do poro sejam disponíveis (Lowell e Shields, 1991).

As histereses que ocorrem nas curvas de sorção raramente se fecham na extremidade inferior da curva para pressões relativas inferiores a 0,3. De acordo com a equação de Kelvin, o raio do poro correspondente a pressões relativas menores de 0,3 seriam menores de 15 Å. Como a formação da monocamada usualmente se completa quando a pressão relativa chega a 0,3, os raios disponíveis para condensação do líquido seriam diminuídos pela espessura da monocamada o que seria aproximadamente igual ao diâmetro de duas moléculas. O raio deste núcleo central seria então aproximadamente igual

a um ou dois diâmetros de molécula. Logo, seria difícil estabelecer uma validade da equação de Kelvin para poros muito pequenos (Lowell e Shields, 1991).

Para pressões relativas aproximadamente iguais a 0,3, de Boer (citado por Lowell e Shields, 1991) identificou cinco tipos de histerese as quais ele correlacionou com vários formatos de poro. A Figura 2.10 mostra os cinco tipos de histerese.

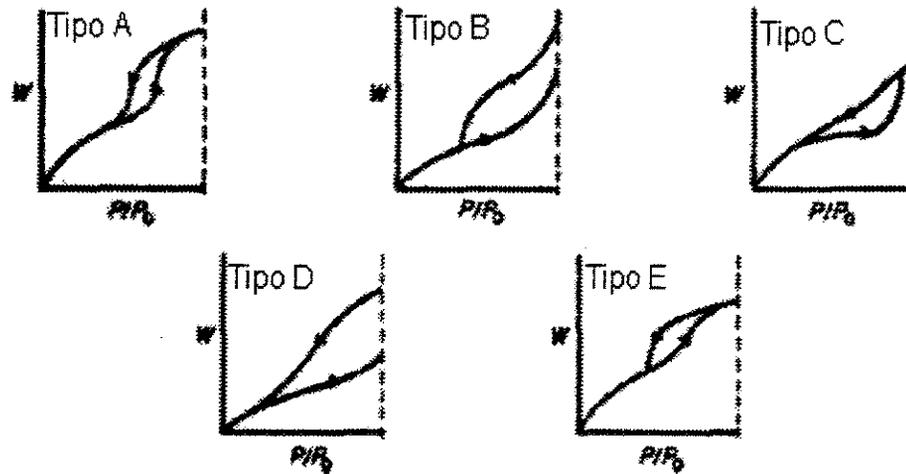


Figura 2.10 – Cinco tipos de histereses identificadas para isothermas de sorção (Lowell e Shields, 1991).

A histerese do tipo A ocorre em poros cilíndricos e abertos em ambas extremidades. Para sólidos que apresentam a histerese do tipo A, a condensação produz um menisco cilíndrico com um raio de curvatura igual ao raio do poro, menos a espessura do filme condensado previamente. Durante a desorção, os meniscos podem ser considerados como hemisféricos. À medida que o filme cilíndrico aumenta em profundidade durante a adsorção, as alterações na área e no volume do poro são dados respectivamente por :

$$dS = -2\pi\ell dr_k \tag{2.63}$$

$$dV = -2\pi r_k \ell dr_k \tag{2.64}$$

onde r_k é o raio da parte vazia, ou núcleo central, de um poro cilíndrico e ℓ é o comprimento do poro. Combinando-se as Equações (2.63) e (2.64):

$$\frac{dV}{dS} = r_k \tag{2.65}$$

Substituindo a equação acima na Equação (2.61), uma forma modificada da equação de Kelvin é obtida:

$$\ln \frac{P}{P_0} = - \frac{\sigma \bar{V}}{r_k RT} \quad (2.66)$$

Como durante a dessorção, a equação de Kelvin também é aplicável, a seguinte equação pode ser escrita:

$$\ln \frac{P}{P_0} = - \frac{2\sigma \bar{V}}{r_k RT} \quad (2.67)$$

O termo r_k representa o raio dentro do qual a condensação ocorre na pressão relativa requerida. Este raio, também chamado de raio Kelvin ou de raio crítico, não é igual ao raio de poro pois alguma adsorção já ocorreu previamente na parede do poro por condensação, formando um núcleo central de raio r_k . Alternativamente, durante a dessorção, um filme adsorvido permanece na parede do poro quando a evaporação do núcleo central ocorre (Lowell e Shields, 1991).

Considerando que a espessura do filme adsorvido é igual a t quando a condensação ou a evaporação ocorre, então o raio atual do poro r_p é dado por :

$$r_p = r_k + t \quad (2.68)$$

Considerando que a espessura do filme adsorvido em um poro é a mesma para uma superfície plana para qualquer valor de pressão relativa, pode-se dizer que X e W_m são a quantidade adsorvida de líquido em uma certa pressão relativa e o peso correspondente à monocamada BET, respectivamente. Logo, a Equação (2.69) mostra que a espessura do filme adsorvido é simplesmente o número de camadas vezes a espessura δ de uma camada qualquer, não importando se o filme está em um poro ou em uma superfície plana (Lowell e Shields, 1991).

$$t = \left(\frac{X}{W_m} \right) \delta \quad (2.69)$$

O valor de δ pode ser calculado utilizando-se a área S e volume \bar{V} ocupado por um mol de líquido da seguinte forma:

$$\delta = \frac{\bar{V}}{S} \quad (2.70)$$

2.1.7 - Permeabilidade Relativa

Para a obtenção da difusividade do líquido e da difusividade do gás, as permeabilidades do líquido e do gás devem ser determinadas com antecedência, sendo iguais a:

$$k_{0\ell} = k_0 \cdot k_{r\ell} \quad (2.71)$$

$$k_{0g} = k_0 \cdot k_{rg} \quad (2.72)$$

onde k_0 , que pode ser obtido através da equação de Hagen-Poiseuille ou experimentalmente, é a permeabilidade intrínseca que depende somente da estrutura do material poroso, e k_r é a permeabilidade relativa.

Couture *et al.* (1996) apresentaram um conjunto de equações que possibilita o cálculo da permeabilidade relativa em meios porosos para ambas as fases. Estas equações foram desenvolvidas a partir de um processo de secagem que considera uma placa porosa submetida a uma corrente de ar com propriedades físicas constantes (temperatura, umidade relativa e velocidade). A proposta de Couture *et al.* (1996) é relacionar a permeabilidade relativa a um parâmetro mensurável experimentalmente, que é a pressão capilar. A expressão desenvolvida por Couture *et al.* (1996) para a permeabilidade relativa ao líquido é dada pela Equação (2.73):

$$k_{rl}(S) = \frac{\left| \frac{\partial P_C}{\partial S}(S) \right|_{0 \leq S \leq 1}}{\left| \frac{\partial P_C}{\partial S}(S) \right|_{\min}} \quad (2.73)$$

O menor valor obtido pela função derivada de pressão capilar de água P_C em função do grau de saturação S , variando-se o grau de saturação, será utilizado na equação (2.73). Por analogia, a permeabilidade relativa ao gás é apresentada por:

$$k_{rg}(S) = \frac{\left| \frac{\partial P_C}{\partial S}(S) \right|_{0 \leq S \leq 1}}{\left| \frac{\partial P_C}{\partial S}(S_{\min} - S) \right|} \quad (2.74)$$

Para a verificação da validade das Equações (2.73) e (2.74) Couture *et al.* (1996) realizaram um estudo de como a velocidade do líquido varia com a permeabilidade relativa, já que o desenvolvimento das equações partiu da expressão da velocidade. As conclusões obtidas foram que somente $k_{r\ell}$ influencia significativamente a velocidade do líquido, e que os valores de $k_{r\ell}$ devem ser menores do que aqueles fornecidos pela Equação (2.73). Logo, deve-se introduzir uma função de correção $f(S)$ na Equação (2.73):

$$k_{r\ell}(S) = \frac{\min_{S < s < I} \left| \frac{\partial P_C}{\partial S}(s) \right|}{\left| \frac{\partial P_C}{\partial S}(S) \right|} f(S) \quad 0 < f(S) < 1 \quad (2.75)$$

e, por analogia, a expressão para permeabilidade relativa ao gás se transforma em:

$$k_{rg}(S) = \frac{\min_{S < s < I} \left| \frac{\partial P_C}{\partial S}(s) \right|}{\left| \frac{\partial P_C}{\partial S}(S_{min} - S) \right|} g(S) \quad (2.76)$$

Para se obter uma boa função $f(S)$ e uma boa função $g(S)$, os valores preditos pelos modelos de secagem devem ser combinados com os resultados experimentais, desde que os perfis de teor de umidade possam ser bem produzidos experimentalmente.

Existem alguns outros modelos para o cálculo da permeabilidade relativa apresentados na literatura. Estes modelos consistem da combinação de expressões derivadas por diversos autores. Em Chen *et al.* (1999) pode-se encontrar várias dessas expressões, conforme as apresentadas abaixo para permeabilidade relativa do líquido.

$$\text{VGM (van Genuchten / Mualen):} \quad k_r = S_{ew}^\eta \left[1 - \left(1 - S_{ew}^m \right)^m \right]^2 \quad (2.77)$$

$$\text{VGB (van Genuchten / Burdine):} \quad k_r = S_{ew}^2 \left[1 - \left(1 - S_{ew}^m \right)^m \right] \quad (2.78)$$

$$\text{BCM (Brook e Corey / Mualen): } k_r = S_{ew}^{\eta+2+2/\lambda} \quad (2.79)$$

$$\text{BCB (Brook e Corey / Burdine): } k_r = S_{ew}^{3+2/\lambda} \quad (2.80)$$

$$\text{Log Normal: } k_r = S_{ew}^{\eta} \left\{ F_n \left[F_n^{-1}(S_{ew}) + \iota \right] \right\}^2 \quad (2.81)$$

$$\text{BRB (Brutsaert / Burdine): } k_r = S_{ew}^2 \left[1 - (1 - S_{ew})^{1-2/\lambda} \right] \quad (2.82)$$

$$\text{GDM (Gardner / Mualen): } k_r = e^{-\alpha_g h_c} \quad (2.83)$$

onde S_{ew} é a saturação efetiva, η é a tortuosidade, α_g e m são parâmetros de ajuste do modelo, λ é uma característica da distribuição de tamanho de poros do material, ι está relacionado à geometria do material e à distribuição de tamanho de poro e h_c é a pressão capilar. Chen *et al.* (1999) realizaram experimentos de escoamento de um óleo através de dois tipos diferentes de argila para levantar as propriedades físicas destes materiais. Os modelos apresentados acima foram testados com os dados obtidos. Os modelos VGB, BCM e BCB não apresentaram bons resultados, enquanto que os outros 4 modelos se mostraram eficientes na determinação da permeabilidade relativa dos materiais.

2.2 – Materiais Sólidos

A seguir são apresentadas as características estruturais dos dois materiais utilizados neste trabalho, o Caulim e a Zeólita NaY, bem como a capacidade de cada um em adsorver moléculas de água e também como eles são produzidos ou encontrados na natureza.

2.2.1 – Caulim

Os minerais do grupo Caolinita, ao qual pertence o Caulim, são alumino-silicatos hidratados de composição química geral $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : \text{H}_2\text{O}$. O Caulim especificamente possui a composição química igual a $2 \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, ou $2 \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5 (\text{OH})_4$. Estruturalmente, o Caulim apresenta duas camadas assimétricas, uma na forma de um

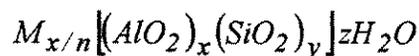
tetraedro onde está presente o grupo SiO_2 , e outra na forma de um octaedro, onde está presente o grupo Al_2O_3 . A água presente no Caulim está na forma de grupos hidroxila. A união entre estas duas camadas é feita através da atração entre os grupos hidroxila da camada octaédrica com os átomos de oxigênio da camada tetraédrica. Portanto, o Caulim possui duas superfícies distintas, cada uma delas diferente nas suas composições química e estrutural (Velde, 1985).

A composição química dos minerais do grupo Caolinita apresenta uma notável constância, onde as estruturas químicas não sofrem substituições de cátions e uma célula unitária, de Caulim por exemplo, também não sofre adições de íons. Entretanto, alguns autores já observaram alguns traços de substituição do átomo de alumínio por outros átomos, principalmente pelo átomo de ferro, resultando em um Caulim férreo.

O Caulim é encontrado em rochas formadas por ações vulcânicas, em depósitos residuais de argilas e em rochas hidrotermicamente alteradas que apresentam uma composição favorável à sua formação. Este mineral é mais encontrado nas regiões de clima tropical do que em zonas temperadas. O Caulim também pode ser encontrado em depósitos de detritos em zonas tropicais (Velde, 1985).

2.2.2 - Zeólitas

As Zeólitas são aluminossilicatos cristalinos de álcalis ou de elementos de álcalis tal como sódio, potássio ou cálcio representadas pela fórmula :



onde x e y são números inteiros e y/x é igual ou maior que 1, n é a valência do cátion M e z é o número de moléculas de água presente em cada célula unitária. Estas células unitárias são mostradas na Figura 2.11 (b) e (c). Os cátions são necessários para balancear a carga elétrica do átomo de alumínio, pois este possui uma carga negativa igual a -1 . As moléculas de água podem ser facilmente removidas através de aquecimento, resultando um esqueleto de alumino-silicato praticamente inalterado, com uma fração de vazios entre 0,2 e 0,5. Este esqueleto possui uma estrutura regular de pequenas 'gaiolas', as quais são geralmente interconectadas por seis janelas presentes em cada gaiola. Essas gaiolas podem adsorver uma grande quantidade de moléculas de diversas substâncias, substituindo as

moléculas de água presentes anteriormente. O tamanho da abertura das janelas, as quais podem ser controladas durante o processo de síntese fixando-se o tipo e o número de gaiolas, está na faixa de 3 a 10 Å. A adsorção de moléculas ocorre com uma grande seletividade principalmente devido ao tamanho da abertura da janela, e com uma menor importância em relação às propriedades físicas da superfície das gaiolas (Yang, 1987).

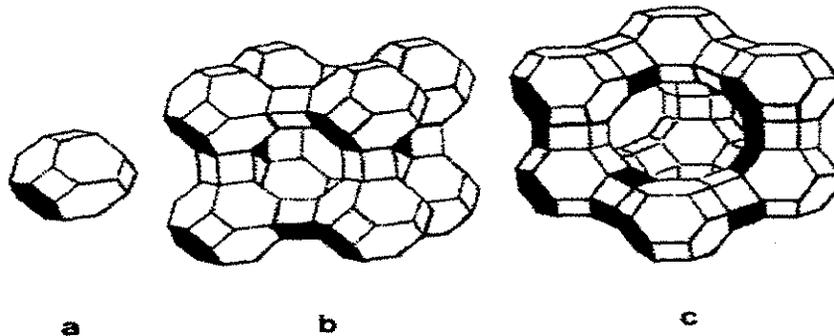


Figura 2.11 – Representação das estruturas das Zeólitas. (a) forma de uma “gaiola”, (b) célula unitária de uma Zeólita do tipo A e (c) célula unitária de uma Zeólita do tipo Y (Yang, 1987).

Já foram encontradas na natureza pelo menos 40 espécies de Zeólitas naturais. As mais conhecidas e utilizadas são : chabazita ($((Ca, Na_2)Al_2Si_4O_{12}(6H_2O))$), gmelinita ($((Na_2, Ca)Al_2Si_4O_{12}(6H_2O))$), mordenita ($((Ca, K_2, Na_2))$), levynita ($(CaAl_2Si_3O_{10}(5H_2O))$) e faujasita ($((Na_2, Ca, Mg, K_2)OAl_2Si_{4,5}O_{12}(7H_2O))$). Com relação a Zeólitas sintéticas, mais de 40 tipos podem ser obtidas em processos de fabricação. Elas são classificadas por uma letra ou por um grupo de letras, por exemplo : tipo A, tipo X, tipo Y (utilizada neste trabalho) e tipo ZSM. A produção comercial de zeólitas sintéticas foi iniciada com o desenvolvimento de métodos de fabricação a baixa temperatura, de 25 a 100°C. Para o processo de síntese destas zeólitas, são utilizados materiais altamente reativos tais como géis e sólidos amorfos (Yang, 1987).

As unidades estruturais primárias das zeólitas são os tetraedros de alumínio (AlO_4) e os tetraedros de sílica (SiO_4). Estas unidades estão reunidas dentro de poliedros secundários formando unidades cúbicas, hexagonais e octaedros. Os átomos de sílica e alumínio, localizados nos cantos dos poliedros, são ligados através de um átomo de oxigênio compartilhado. A estrutura final das zeólitas consiste da reunião das unidades

secundárias em uma rede cristalina tridimensional. A razão Si/Al é normalmente igual a 1/5. Os átomos de alumínio podem ser removidos e substituídos por silicatos em algumas zeólitas, reduzindo desta maneira o número de cátions. Os átomos de oxigênio estão presentes dentro das janelas. O tamanho destas janelas depende então do número de átomos de oxigênio dentro do círculo. O número de átomos de oxigênio poder ser igual a quatro, cinco, seis, oito, dez ou doze. O tamanho da abertura da janela, bem como as propriedades de adsorção, podem ser posteriormente modificadas pelo número e pelo tipo de cátion utilizado (Yang, 1987).

2.2.2.1 - Zeólita do Tipo Y

A estrutura do esqueleto das zeólitas do tipo Y é similar à estrutura das zeólitas naturais do tipo faujasita. As unidades sodalita presentes na zeólita Y são ligadas através de seis prismas, como mostrado na célula unitária da Figura 2.11 (c). Cada célula unitária possui 192 tetraedros de (Si, Al)O₄. O número de íons de alumínio por célula unitária em uma zeólita do tipo Y varia de 48 a 76. A estrutura formada por esses íons determina uma cavidade central que possui o maior volume entre todas as zeólitas conhecidas, acumulando cerca de 50% da fração vazia de uma célula unitária desidratada. A célula unitária, quando completamente hidratada, contém aproximadamente 235 moléculas de água, a maioria na cavidade central. A abertura desta cavidade possui um diâmetro livre de aproximadamente 7,4 Å. A área superficial de zeólitas do tipo Y está na faixa de 500 a 800 m²/g, valor que pode ser determinado através da construção de isotermas de adsorção de N₂ (Yang, 1987).

2.3 – Secagem

No processo de secagem, a umidade da partícula é evaporada e um fluxo de ar é necessário para arrastar a umidade evaporada da presença da partícula. Existem dois mecanismos básicos envolvidos no processo de secagem; a migração da umidade do interior da partícula para a sua superfície, e a evaporação da umidade da superfície da partícula ao ar circunvizinho. A taxa de secagem é determinada pelo teor de umidade

presente na partícula, da temperatura da partícula, da temperatura externa, da umidade relativa do ar e da velocidade do fluxo de ar em contato com a partícula (Keey, 1992).

As partículas sólidas perdem ou ganham umidade até que o equilíbrio com o ar circunvizinho seja alcançado. O teor de umidade de equilíbrio é dependente da umidade relativa e da temperatura do ar. Este teor possui um significado prático muito importante, pois sob nenhuma condição é possível secar uma partícula a um teor de umidade abaixo do teor de umidade de equilíbrio, qualquer que seja a temperatura e a umidade do ar de secagem. As relações entre o teor de umidade de equilíbrio, a umidade relativa e a temperatura do ar para muitos sólidos foram propostas por diversos autores, entre eles pode-se citar Brooker *et al.* (1974) citado por Keey (1992).

As propriedades do ar que escoam em torno da partícula são essenciais na determinação da taxa de remoção de umidade. A capacidade do ar em remover a umidade depende principalmente de sua temperatura e de sua umidade inicial, onde maior a temperatura e menor a umidade, maior será a capacidade do ar em remover a umidade da partícula (Keey, 1992).

Existem várias técnicas de secagem utilizadas na remoção da umidade dos sólidos. Entre elas podem ser citadas: secagem através da exposição do sólido ao sol, secagem do sólido utilizando-se o calor gerado por uma resistência elétrica, secagem do sólido através da radiação de uma luz artificial, utilização de um spray-dryer, utilização de um leito fluidizado, através de um forno de microondas ou a utilização de uma estufa. Com relação à secagem de sólidos através da transmissão de calor gerado por uma resistência elétrica, como em uma estufa ou em uma balança termoelétrica, comumente os métodos mais utilizados nos trabalhos de pesquisa científica, o sólido é envolvido por uma atmosfera fechada, onde o ar ambiente é aquecido, e conseqüentemente o calor é transferido para o sólido. A energia das moléculas de água presentes nos poros do material aumenta devido ao aquecimento. Estas moléculas começam então a migrar para a superfície do sólido, transferindo-se para sítios desocupados por outras moléculas que já se evaporaram. Já na superfície, as moléculas de água continuam a receber calor proveniente da resistência elétrica, até se evaporarem e se desprenderem da superfície do material, liberando o sítio onde estava adsorvida, possibilitando que outra molécula proveniente dos poros no interior do material possa ocupá-lo. O processo de secagem é realizado até que a massa do material

permaneça constante, indicando que toda a umidade já foi retirada do sólido. A limitação deste método esta na ausência do fluxo de ar necessário para arrastar a umidade que se transfere para o ar circunvizinho ao sólido. Entretanto, enquanto a umidade desprendida do material proporciona um aumento desprezível em relação à umidade inicial do ar, esta umidade pode não ser adsorvida novamente pelo material (Keey, 1992).

2.4 - Difusão de Massa em Sólidos Porosos

A difusão de massa ocorre devido aos gradientes de concentração, temperatura, pressão e forças externas. Quando a difusão ocorre devido ao gradiente de concentração, existem três mecanismos diferentes que a provocam: difusão *bulk*, difusão de Knudsen e difusão de superfície (Krishna, 1993).

Difusão molecular. Também chamada de difusão *bulk*, se torna importante para sistemas que possuem poros grandes e estão sujeitos a altas pressões. As colisões entre as moléculas prevalecem sobre as colisões molécula-parede.

Difusão de Knudsen. Ocorre quando a trajetória das moléculas em difusão possui um diâmetro da mesma ordem de grandeza do diâmetro dos poros. As colisões molécula-parede neste tipo de difusão são mais significativas.

Difusão de superfície. Neste caso as moléculas estão adsorvidas em sítios ao longo da superfície do material. Este tipo de transporte é dominante em materiais microporosos e quando as espécies estão fortemente adsorvidas.

A difusividade efetiva é um parâmetro agregado que representa todos os mecanismos de transferência de massa que ocorrem no meio poroso. Ela depende da difusividade no poro, da difusividade de superfície, do comportamento da isoterma de adsorção/dessorção e é também fortemente dependente da concentração. Isto vem do fato da difusividade efetiva ser influenciada pelos mecanismos de transferência de massa (difusão no poro e difusão de superfície) e pelo fator termodinâmico, que é função do comportamento da isoterma de equilíbrio (Silva *et al.*, 2000).

2.4.1 – Difusão nos poros

Para processos de transferência de massa em meios porosos que apresentam a fase sólida envolvida pelas fases líquida e gasosa, a difusividade no poro só poderá ser determinada conhecendo-se as contribuições de cada fase.

Considerando a existência de água nos poros nas fases líquida e gasosa, Silva *et al.* (2000) propuseram uma difusividade no poro em função da difusividade do vapor de água na fase gasosa e do escoamento capilar de água, expresso em termos de uma “difusividade” de água líquida.

2.4.1.1 – Difusão do vapor de água na fase gasosa - modelo de atrito binário

O modelo de atrito binário foi desenvolvido por Kerkhof (1996) e considera a difusividade do gás como uma combinação da difusão molecular e do atrito com a parede, este representado pela difusão *Knudsen* e pelo atrito viscoso.

A partir do modelo de atrito binário, Silva *et al.* (2000) derivaram a equação que determina a difusividade do sistema ar mais vapor de água em um poro cilíndrico em condições isobáricas e isotérmicas considerando o ar estagnante.

$$\frac{1}{D_g} = \frac{P_2}{\underbrace{P_1 D_{12}}_{\text{referente à difusão molecular}}} + \frac{1}{\underbrace{D^{1,K} + \frac{k_{0g}}{\kappa_1}}_{\text{referente ao atrito com a parede}}} \quad (2.84)$$

Para o cálculo da difusividade efetiva do gás em poros que não são perfeitamente cilíndricos, um fator de correção deve ser utilizado e a Equação (2.84) é escrita como:

$$D_g^{eff} = \frac{\varepsilon p}{\tau^2} D_g \quad (2.85)$$

Na Equação (2.84), é essencial o conhecimento da origem do valor de k_{0g} (Silva *et al.*, 2000). Isto pode evitar um erro na utilização desta equação. Se k_{0g} foi obtido

considerando escoamento de Hagen-Poiseuille, a Equação (2.84) é aplicada corretamente. Se k_{0g} foi obtido experimentalmente, não existe a necessidade de se corrigir o termo viscoso, e a Equação (2.84) fica:

$$\frac{1}{D_g^{eff}} = \frac{P_2}{P_1 \frac{\varepsilon_p}{\tau^2} D_{12}} + \frac{1}{\frac{\varepsilon_p}{\tau^2} D^{1,K} + \frac{(k_{0g})_{exp}}{\kappa_1}} \quad (2.86)$$

A partir da equação fundamental de fluxo de massa, Silva *et al.* (2000) propuseram a seguinte equação:

$$\varepsilon_g D_g^{poro} = D_g^{eff} c_{1,sat}^g \frac{\partial a_i}{\partial C_1} \quad (2.87)$$

2.4.1.2 – Escoamento capilar

Considerando uma fase líquida que possui apenas um componente, é possível expressar o escoamento capilar em termos de um coeficiente de difusão de água líquida, conforme Kroes *et al.* (1998) e Silva *et al.* (2000):

$$D_\ell^{poro} = -d_{M1} \frac{k_{ol}}{\mu_\ell} \frac{\partial P_c}{\partial C_1} \quad (2.88)$$

2.4.1.3 – Transporte simultâneo das fases líquida e gasosa

A difusão no poro pode ser obtida de 2 formas diferentes, dependendo do tipo de transporte considerado.

Se o escoamento capilar for contínuo, considera-se transporte paralelo. Se o escoamento capilar for descontínuo, considera-se transporte em série. As equações de transporte série e paralelo são apresentadas abaixo:

Transporte paralelo:
$$\varepsilon_p D_p = \varepsilon_\ell D_\ell^{poro} + \varepsilon_g D_g^{poro} \quad (2.89)$$

Transporte em série:

$$\frac{\varepsilon_p}{D_p} = \frac{\varepsilon_\ell}{D_\ell^{poro}} + \frac{\varepsilon_g}{D_g^{poro}} \quad (2.90)$$

Uma terceira forma para calcular a difusão no poro seria uma combinação entre as equações que representam o transporte paralelo e o transporte em série, quando o meio poroso em questão apresentar tanto o escoamento capilar contínuo como o escoamento capilar descontínuo.

2.4.2 – Difusão de superfície

Em meios microporosos e para espécies fortemente adsorvidas, a difusão de superfície é o mecanismo dominante. Krishna (1990) relacionou a difusividade de Fick (D) com a difusividade de Maxwell-Stefan (**D**). Silva *et al.* (2000) consideraram o caso da umidade ligada como um caso particular da difusão de superfície monocomponente e, assim expressaram:

$$D_s = \mathbf{D}_s \Gamma \quad (2.91)$$

e o fator termodinâmico é representado por:

$$\Gamma = 1 + x_1 \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1} = \theta \frac{\partial \ln a_w}{\partial \theta} = \frac{\theta}{a_w} \frac{\partial \ln a_w}{\partial \theta} \quad (2.92)$$

onde a_w representa a atividade de água, θ representa a fração da superfície do sólido coberta com água, D_s é a difusividade de superfície de Fick e \mathbf{D}_s é a difusividade de superfície de Maxwell –Stefan.

2.4.3 – Cálculo da difusividade efetiva

Com as equações de difusão nos poros e difusão de superfície, é possível obter a equação de difusividade efetiva. Considerando que a difusão nos poros e a difusão na superfície ocorre de forma paralela, o fluxo total de massa é a soma dos fluxos de massa causados por cada um (Silva *et al.*, 2000), então:

$$D_{eff} = \varepsilon_p D_p + \varepsilon_s D_s \quad (2.93)$$

Considerando transporte em série, todos os fluxos de massa são iguais. A difusividade efetiva se torna igual a:

$$\frac{1}{D_{eff}} = \frac{\varepsilon_p}{D_p} + \frac{\varepsilon_s}{D_s} \quad (2.94)$$

Outros autores também desenvolveram expressões para descrever o transporte paralelo, como Yoshida *et al.* (1991), Krishna (1993) e Kroes *et al.* (1998). Yoshida *et al.* (1991) utilizou uma membrana porosa para comprovar a existência do transporte paralelo em processos de difusão não estacionário que apresentam uma isoterma de equilíbrio não linear.

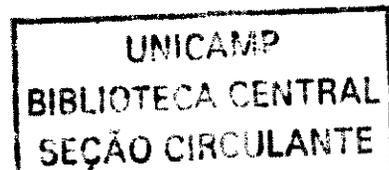
2.4.4 – Difusividade Efetiva em Misturas de Sólidos

Os autores Kroes *et al.* (1998) e van der Sanden *et al.* (1998) propuseram que a difusividade efetiva de sólidos porosos multicomponentes poderia ser estimada a partir da difusividade efetiva de cada componente, entretanto os resultados obtidos não representaram bem os dados experimentais.

Assim, Kroes (1999) na sua tese de doutorado e van der Sanden *et al.* (1998) afirmaram a necessidade de investigações detalhadas das propriedades estruturais dos sólidos para se obter um modelo de mistura apropriado. Como no trabalho de Silva *et al.* (2000) as equações de difusividade efetiva são baseadas nas propriedades estruturais dos sólidos, as Equações (2.93) e (2.94) são aplicáveis em materiais multicomponentes, conforme mostrado abaixo:

$$D_{eff} = \varepsilon_p D_p + \sum_{i=1}^n \varepsilon_{s,i} D_{s,i} \quad (2.95)$$

$$\frac{1}{D_{eff}} = \frac{\varepsilon_p}{D_p} + \sum_{i=1}^n \frac{\varepsilon_{s,i}}{D_{s,i}} \quad (2.96)$$



CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

O procedimento experimental do trabalho buscou levantar algumas propriedades físicas de dois materiais, Caulim e Zeólita NaY, bem como as propriedades de sólidos formados pela mistura desses dois materiais. Neste capítulo, é apresentada a metodologia para a determinação das seguintes propriedades físicas dos materiais: densidade real, obtida no porosímetro e no picnômetro; a densidade *bulk*, a porosidade, a distribuição de tamanho de poros, a área específica de poros, o volume específico de poros, o diâmetro médio de poros, obtidos no porosímetro; a distribuição de tamanho de partículas utilizando o contador Coulter e as isotermas de sorção obtidas pelo método estático. São apresentadas também as curvas de secagem obtidas na termobalança, as quais fornecem informações sobre o comportamento do sólido em relação à remoção de água.

3.1 – Preparação das Amostras

Abaixo estão apresentados os 8 tipos de amostras que foram utilizadas nos ensaios:

Amostra 1 - pastilha composta apenas de Caulim;

Amostra 2 - pastilha composta de 4 partes de Caulim e 1 parte de Zeólita NaY;

Amostra 3 - pastilha composta de 3 partes de Caulim e 2 partes de Zeólita NaY;

Amostra 4 - pastilha composta de 2 partes de Caulim e 3 partes de Zeólita NaY;

Amostra 5 - pastilha composta de 1 parte de Caulim e 4 partes de Zeólita NaY;

Amostra 6 - pastilha composta apenas de Zeólita Y;

Amostra 7 - Caulim puro em forma de pó;

Amostra 8 - Zeólita NaY pura em forma de pó;

O Caulim e a Zeólita NaY que foram utilizados no trabalho são da marca Aldrich Chemical Company.

O material era pesado de acordo com a fração mássica desejada, misturado e adicionava-se água até a obtenção de uma suspensão viscosa homogênea. Os valores das massas utilizadas são apresentados na tabela a seguir:

Tabela 3.1 – Massas de Caulim, Zeólita NaY e água utilizadas na preparação das amostras.

| | <i>Amostra 1</i> | <i>Amostra 2</i> | <i>Amostra 3</i> | <i>Amostra 4</i> | <i>Amostra 5</i> | <i>Amostra 6</i> |
|---------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| Caulim | 12 g | 11,2 g | 8,4 g | 5,6 g | 2,8 g | - |
| Zeólita | - | 2,8 g | 5,6 g | 8,4 g | 11,2 g | 14 g |
| Água | 10 g | 11 g | 12 g | 12 g | 13 g | 14 g |

As suspensões eram despejadas em placas de Petri e deixadas em repouso durante 12 horas para assegurar que todo o sólido sedimentasse. Após esse período, as suspensões eram mantidas a 110°C dentro de uma estufa até que todo líquido sobrenadante evaporasse, formando um sólido de aparência pastosa. Neste momento, as placas de Petri eram retiradas da estufa e com o auxílio de uma faca de forma circular (Figura 3.1), quatro pastilhas eram cortadas para cada Amostra.

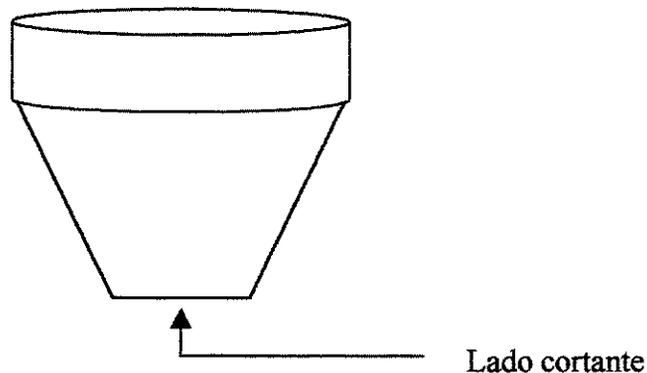


Figura 3.1 – Peça utilizada no corte das pastilhas

As placas de Petri eram novamente colocadas na estufa para o término da secagem do material. Após a secagem, as quatro pastilhas cortadas em cada Amostra eram destacadas da placa de Petri. Em seguida, com o auxílio de um bisturi, era dado um acabamento final na pastilha, tentando-se eliminar deformidades na sua superfície, de modo que a pastilha mais se aproximasse de um comprimido de superfícies lisas. Esse procedimento também eliminava a camada superficial do material, que apresentava uma coloração amarelada, decorrente da secagem do mesmo.

Não foi possível obter bons resultados para a Zeólita NaY pura (Amostra 6), pois ela apresentava rachaduras no momento em que as pastilhas eram cortadas. Portanto, um procedimento diferente do citado acima foi adotado para a elaboração da Amostra 6. Este novo procedimento é apresentado a seguir.

Com o auxílio de um tubo de vidro de fundo plano, eram preparados pequenos cilindros de papel alumínio. O tubo era envolvido pelo papel alumínio de maneira que o cilindro obtido possuísse um fundo fechado, semelhante a um copo. A suspensão, preparada da mesma forma que para as outras Amostras, era despejada em pequenos cilindros de papel alumínio, ao invés de ser despejada em placas de Petri. Deixava-se a suspensão em repouso por 12 horas para garantir uma completa sedimentação do material. Após esse período, os cilindros eram colocados em um estufa até que a Amostra secasse completamente. Os cilindros eram então retirados da estufa e o papel alumínio era aberto, e as pastilhas de Zeólita NaY eram então satisfatoriamente obtidas. Em seguida, essas pastilhas também sofriam um acabamento final com o auxílio de um bisturi, resultando em uma pastilha de cerca de 4 mm de espessura e 15 mm de diâmetro.

O Caulim e a Zeólita NaY em forma de pó foram utilizados nos ensaios da mesma forma em que são fornecidos pelos fabricantes.

3.2 – Determinação de Propriedades Físicas

A seguir, são apresentados os procedimentos experimentais utilizados para a determinação das propriedades físicas dos materiais, incluindo uma descrição do funcionamento de cada equipamento utilizado.

3.2.1 – Densidade real – uso do picnômetro

O aparelho utilizado na determinação das densidades das Amostras foi o AccuPyc 1330 fabricado pela MICROMERITICS®. De início, o volume da Amostra é calculado através da mudança de pressão observada no gás Hélio, quando esse se expande de uma câmara contendo a Amostra para dentro de outra câmara sem Amostra. O sistema deve ser previamente calibrado utilizando-se sólidos de volumes bem conhecidos (esferas de calibração).

A Figura 2.1 apresenta o diagrama de um picnômetro automático. O sistema consiste de duas câmaras, um medidor de pressão e três válvulas. O aparelho utiliza um *design* pelo qual as duas câmaras e os condutores do gás permaneçam dentro do mesmo invólucro, ocasionando uma temperatura uniforme no sistema (Webb e Orr, 1997).

Os gases atmosféricos presentes nas câmaras e vapores contidos na Amostra devem ser removidos antes da análise. Geralmente isto é feito após uma série de purgas. Para a realização das purgas, inicialmente as válvulas 2 e 3 são fechadas e a válvula 1 é aberta. A câmara 1 que contém a amostra é preenchida com Hélio até a pressão de 2 atm. Então a válvula 1 é fechada e as válvulas 2 e 3 são abertas, permitindo a saída do gás. O operador especifica o número de vezes em que este processo será repetido, até que os gases indesejados sejam arrastados totalmente.

Para a análise do volume da amostra, as válvulas estão inicialmente fechadas com o sistema a pressão atmosférica. A válvula 1 é aberta e a câmara 1 que contém a amostra é preenchida com Hélio e a pressão é elevada até um valor predeterminado. Esta válvula é fechada e a pressão na câmara é precisamente determinada após a obtenção do equilíbrio.

Em seguida a válvula 2 se abre permitindo que o Hélio se expanda para a segunda câmara. Então as pressões em ambas as câmaras são determinadas novamente após a obtenção do equilíbrio. A válvula 3 se abre e o Hélio é liberado para a atmosfera. Este procedimento de determinação do volume da amostra é repetido várias vezes de acordo com a precisão exigida pelo operador, visto que o volume final será a média dos valores de volume obtidos em cada análise. Finalmente, o peso da amostra é dividido pelo volume final e a densidade real é então calculada.

Para cada Amostra apresentada no início deste capítulo foram feitas duplicatas para os ensaios de picnometria. Cada ensaio foi programado para realizar 10 medições do volume da Amostra utilizada. Portanto, foram feitas no total 20 medições do volume de cada Amostra. O volume final utilizado no cálculo da densidade do material foi a média destas 20 medições.

Foram feitos alguns testes preliminares neste equipamento para se estabelecer os parâmetros ideais para os materiais utilizados. Os parâmetros testados foram: Pressão exercida na câmara 1 e taxa de equilíbrio exigida para medição dos volumes. Os valores encontrados foram respectivamente 19,85 psi e 0,001 psi/min. Para a obtenção destes valores, foi utilizada uma Amostra de Zeólita NaY em pó, e os parâmetros foram variados até a obtenção de um menor volume de matriz sólida possível, indicando a máxima penetração do gás Hélio nos poros da Zeólita NaY.

Outros testes preliminares foram feitos com a amostra de Zeólita NaY aquecida. Estes ensaios foram realizados para verificar se a Zeólita NaY adsorveria alguma umidade durante o período em que permanecesse em resfriamento. Normalmente, as amostras permaneciam dentro de um dessecador para se resfriarem antes de serem introduzidas no picnômetro. Isto evitaria que o recipiente de alumínio onde é depositado a amostra se dilatasse devido à temperatura da amostra, e também para não ocorrer uma condensação de vapor de água que poderia estar presente na atmosfera deste recipiente. As amostras permaneciam em uma estufa durante um longo período de tempo para a eliminação da umidade, daí a necessidade do resfriamento. Caso a Zeólita NaY adsorvesse alguma umidade, o aparelho não apresentaria um bom resultado, pois a água presente nos poros do material seria considerada pelo aparelho como matriz sólida. Os testes realizados no picnômetro com a Zeólita NaY aquecida não apresentaram resultados diferentes dos testes

realizados com a Zeólita NaY fria. Isto comprova que o material não adsorveu umidade durante o resfriamento e que as purgas realizadas pelo picnômetro foram suficientes para eliminar a possível presença de vapor de água na atmosfera do recipiente de alumínio.

3.2.2 – Densidade *bulk*, distribuição de tamanho de poro – Uso do Porosímetro

O aparelho utilizado na caracterização dos poros das Amostras foi o AutoPore III fabricado pela MICROMERITICS®, o qual pode detectar poros de até 60 Å como limite inferior. Para a realização dos ensaios com o porosímetro, as Amostras devem estar completamente secas, ou seja, livres de umidade, pois para o início das análises o aparelho realiza um vácuo dentro do penetrômetro, de modo a garantir apenas a presença da Amostra em seu interior. A umidade praticamente inviabiliza a realização deste vácuo. Neste trabalho, as Amostras foram mantidas em uma estufa durante 24 horas a uma temperatura de 120°C. Um segundo cuidado a ser tomado nestas análises, é a perfeita vedação do penetrômetro. Para isto, é utilizada uma graxa que é passada na boca do bulbo o qual é fechado por uma tampa metálica. Uma má vedação provocaria a entrada de ar no interior do penetrômetro, inviabilizando o estabelecimento do vácuo. Uma outra consequência mais indesejada seria a saída de Mercúrio do penetrômetro, contaminando o aparelho, o ambiente e a análise em curso seria perdida.

Os valores de pressão utilizados na intrusão e na extrusão do Mercúrio variaram de 0,5 psi até 30000 psi (mínima e máxima pressão do equipamento utilizado). O tempo de equilíbrio utilizado após cada passo de aumento de pressão foi de 60 s. Para as Amostras 1, 2, 3, 4, 5 e 6, foi utilizada uma pastilha de aproximadamente 1 g. Para as Amostras 7 e 8 foram utilizados aproximadamente 0,25 g de pó. Para as Amostras 7 e 8, o penetrômetro foi preenchido com Mercúrio a uma pressão de 14 psi, ao invés de uma pressão de 0,5 psi utilizada para as outras Amostras. Isto provocou um preenchimento do espaço entre as partículas do pó antes que as leituras de volume de Mercúrio introduzido no material fossem iniciadas. Desta maneira, o equipamento não considera este espaço interparticular

como volume ou área de poro. Para cada Amostra apresentada no início deste capítulo, foram feitas duplicatas para os ensaios de porosimetria.

Ao final da análise, é necessário verificar se a Amostra não foi comprimida pela pressão exercida no Mercúrio. Uma compressão provocaria um grande erro na análise, pois a variação do volume da Amostra seria considerada como volume e área de poro.

3.2.2.1 – Angulo de contato

No início deste trabalho, planejou-se a realização da medição dos ângulos de contato entre o Mercúrio e as Amostras em estudo. Entretanto, os métodos ópticos disponíveis (Laboratório de Físico-Química do Instituto de Química) não puderam ser utilizados, pois medem o ângulo entre o Mercúrio e superfícies externas planas, não estando disponível nenhum equipamento para medição no interior de poros. Logo, um valor de 130° , utilizado tanto para a intrusão como para a extrusão do Mercúrio, apresentado por alguns autores será utilizado, visto que este valor pode ser considerado como um valor médio entre o Mercúrio em contato com vários tipos de sólidos.

3.2.3 – Porosidade

A porosidade das amostras será calculada utilizando-se os valores das densidades real e *bulk* obtidas respectivamente pelo picnômetro e pelo porosímetro. O cálculo da porosidade será feito com o auxílio da Equação (2.24), que é função apenas dos valores destas duas densidades.

3.2.4 – Distribuição de tamanho de partícula : Contador Coulter.

O aparelho utilizado para determinar a distribuição de tamanho das partículas dos sólidos utilizados neste trabalho foi o Contador Coulter fabricado pela Coulter Electronics®.

Este equipamento utiliza a diferença de condutividade elétrica entre as partículas do sólido em análise e um líquido eletrolítico no qual as partículas estão em suspensão. A medida é realizada através da passagem da suspensão de partículas do sólido mais líquido eletrolítico através de um pequeno orifício onde é imposta uma corrente elétrica. As partículas se deslocam dentro da suspensão resultando na formação de uma corrente pulso. A amplitude do pulso da corrente é proporcional ao volume da partícula, e a frequência deste pulso fornece a medida de concentração de partículas com o mesmo volume. Uma serie de canais eletrônicos são utilizados para contar os pulsos de uma dada amplitude, que por sua vez é utilizada para determinar a distribuição do tamanho das partículas. Uma partícula de volume e formato conhecidos foi utilizada para determinar o tamanho exato dos canais utilizados em cada orifício. Este equipamento geralmente atinge uma faixa de 1 a 250 μm de diâmetro de partícula, mas medidas menores de 0,5 μm podem ser realizadas sob condições de controle especiais (Cheremisinoff *et al.*, 1986).

Neste trabalho, foram utilizados os resultados obtidos em análises feitas na Universidade de Eindhoven, Holanda (van der Sanden, 1999) para o Caulim puro e para a Zeólita NaY pura em forma de pó.

3.2.5 – Isotermas de sorção

As isotermas de sorção utilizadas neste trabalho foram levantadas na Universidade de Eindhoven, Holanda (Silva e van der Sanden, 1999), utilizando-se o método estático. Foram obtidas as isotermas de dessorção para Caulim e Zeólita NaY correspondentes à composição das Amostras 1, 2, 3, 4, 5 e 6 da Seção 3.1 deste trabalho. Para a obtenção dessas isotermas, aproximadamente 8 gramas das amostras em pó eram misturadas com água em excesso e colocadas em placas de Petri de raio igual a 25 mm e borda igual a 10 mm. Estas, por sua vez, eram colocadas sobre um suporte no interior de um recipiente contendo uma suspensão salina saturada, sendo mantidas à temperatura de 25°C. O equilíbrio entre o teor de umidade da amostra e a umidade relativa do ar presente dentro do recipiente de plástico foi esperado até que o peso da amostra não alterasse mais com o tempo. O teor de água presente no material no equilíbrio foi determinado através da

secagem da amostra a 200°C durante 24 horas. Para proporcionar diferentes valores de umidade relativa na atmosfera presente dentro do recipiente de plástico, varias suspensões salinas foram utilizadas. Desta maneira, os dados necessários para se construir uma isoterma de sorção foram obtidos, que são os valores de atividade de água (umidade relativa) em função do teor de umidade presente na amostra. Os sais utilizados nos ensaios estão apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 : Sais utilizados na determinação das isotermas de sorção das amostras.

T = 25°C

| <i>Sal</i> | <i>Atividade de água</i> <i>(Umidade relativa)</i> |
|-----------------------------------|---|
| LiBr | 0,0637 |
| LiCl | 0,113 |
| KF | 0,3085 |
| MgCl ₂ | 0,3278 |
| Mg(NO ₃) ₂ | 0,5289 |
| NaBr | 0,5757 |
| NaNO ₂ | 0,7425 |
| KI | 0,6886 |
| NaCl | 0,7529 |
| KBr | 0,8089 |
| KCl | 0,8434 |
| KNO ₃ | 0,9358 |

Com a construção das isotermas de sorção, é possível determinar o $X_{\text{adsorção}}$ para cada amostra. O $X_{\text{adsorção}}$ representa o teor máximo de umidade que o material pode adsorver, indicando que toda a matriz sólida do material está saturada com água. Este valor

é representado pelo segundo “joelho” de uma isoterma do tipo BET, o qual indica o final da formação da multicamada de água adsorvida pelo material (Silva *et al.*, 2000).

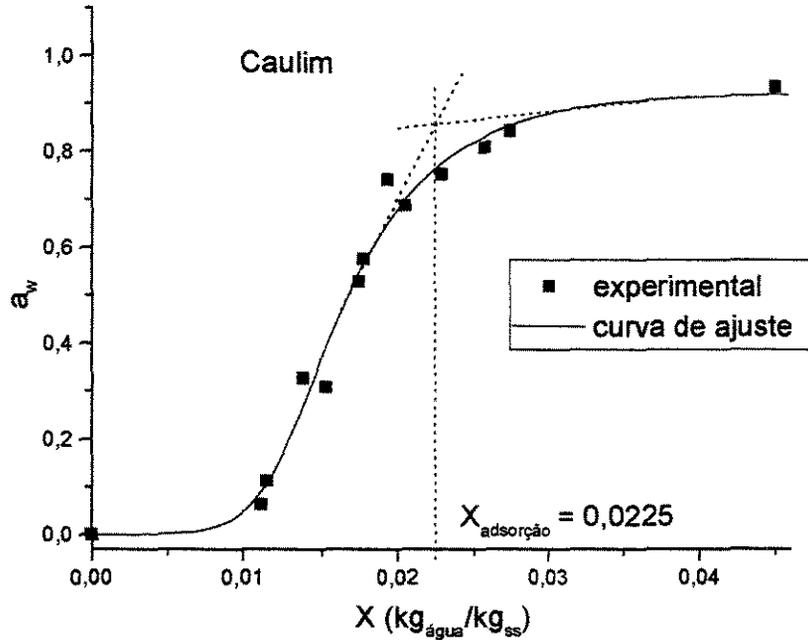


Figura 3.2 – Determinação do $X_{adsorção}$ de uma pastilha de Caulim puro através da isoterma de sorção.

A Figura 3.2 apresenta a isoterma de sorção obtida para uma pastilha de Caulim puro e também o método gráfico para a obtenção do $X_{adsorção}$. A partir da determinação do $X_{adsorção}$, é possível obter o grau de saturação da amostra em função do teor de umidade da mesma através da seguinte equação :

$$S = \frac{X_p \cdot \rho_{bulk}}{\rho_l \cdot \epsilon_p} \tag{3.1}$$

onde ρ_l é a densidade do líquido, ϵ_p é a fração volumétrica de poros e X_p pode ser escrito como:

$$X_p = X - X_{adsorção} \tag{3.2}$$

A Equação (3.1) é válida apenas para valores de $X > X_{adsorção}$.

3.2.5.1 – Medida da área superficial dos sólidos

A área superficial das amostras pode ser calculada utilizando-se a equação de BET:

$$\frac{1}{X[(P_0/P)-1]} = \frac{1}{X_m C} + \frac{C-1}{X_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (2.50)$$

Com os dados das curvas de sorção, o gráfico de $1/X((P_0/P)-1)$ em função de P/P_0 pode ser construído, e o valor da umidade da monocamada adsorvida X_m pode ser calculado a partir dos valores da inclinação s e da intersecção i da reta de regressão linear do gráfico citado acima, de acordo com a seguinte equação:

$$X_m = \frac{1}{s+i} \quad (2.53)$$

Com o valor de X_m , a área superficial específica pode ser facilmente calculada através da equação:

$$AS = \frac{X_m \bar{N}A}{M} \quad (2.55)$$

onde A é a área da seção transversal de uma molécula de água.

Para exemplificar, o gráfico obtido utilizando-se a equação de BET (Equação 2.50) para os dados da isoterma de dessorção do Caulim é apresentado na Figura 3.3.

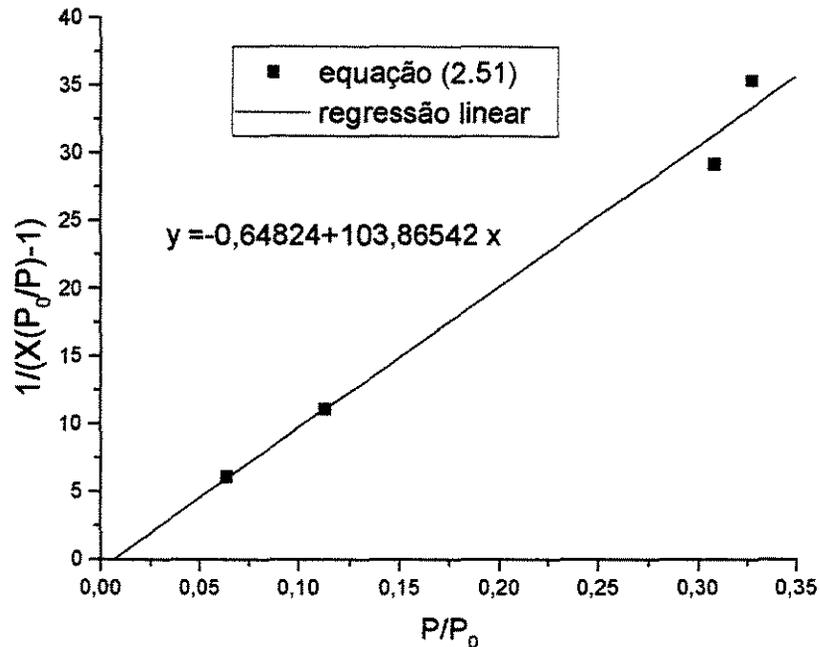


Figura 3.3 – Exemplo de uma reta obtida pela equação de BET. Amostra: Caulim.

Os valores de i e s são respectivamente $-0,648$ e $103,865$. Logo, o valor encontrado para X_m , utilizando-se a Equação (2.53) é $0,00968833 \text{ g}_{\text{água}}/\text{g}_{\text{sólido seco}}$.

Os outros parâmetros necessários para o uso da Equação (2.55) estão apresentados abaixo:

$$\bar{N} = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \text{ (número de Avogadro).}$$

$$\bar{M} = 18 \text{ g/mol (peso molecular da água).}$$

$$A = 1,091(\bar{V}/\bar{N})^{2/3} \text{ \AA}^2 \text{ (área da seção transversal de uma molécula de água).}$$

$$\bar{V} = 1,8 \times 10^{25} \text{ \AA}^3/\text{mol (volume molar da água líquida)}$$

Logo, a área superficial da pastilha de Caulim pode ser facilmente calculada da seguinte maneira:

$$AS = \frac{0,00968833 \cdot 6,02 \times 10^{23}}{18} \cdot 1,091 \cdot \left(\frac{1,8 \times 10^{25}}{6,02 \times 10^{23}} \right)^{2/3} = 3,4 \times 10^{21} \text{ \AA}^2 = 34 \text{ m}^2/\text{g}$$

3.2.5.2 – Medida da fração de microporos presente nos sólidos

A fração de microporos presente nos sólidos pode ser calculada através do uso da equação de Kelvin:

$$r_k = -\frac{2\sigma\bar{V}}{\ln(P/P_0)RT} \quad (2.67)$$

onde P/P_0 é equivalente à umidade relativa ou à atividade de água a_w . Com o auxílio desta equação, o raio do núcleo central r_k do poro, ou o raio de Kelvin, pode ser calculado. Com o valor de r_k calculado, o raio real do poro r_p pode ser estimado através da seguinte equação:

$$r_p = r_k + t \quad (2.68)$$

onde t é a espessura do filme adsorvido dentro do poro e pode ser determinado pelas equações (2.69) e (2.70). De acordo com o que foi mostrado no Capítulo 2, os microporos apresentam um diâmetro igual ou inferior a 20 Å. Porém, o aparelho utilizado nas análises de porosimetria de Mercúrio detecta poros com diâmetro de até 60 Å. Logo, a fração de microporos calculada pela equação de Kelvin, neste trabalho, será a fração de poros com diâmetro inferior a 60 Å, calculada como a razão entre o volume de água adsorvida para r_p igual a 30 Å ($d_p = 60$ Å), e o volume de água adsorvida quando a atividade de água presente no ambiente é igual a 0,99, indicando que todos os poros do material estão preenchidos. Desta forma, a fração de poros não detectada pelo porosímetro será obtida pela equação de Kelvin. O volume de água adsorvida pode ser calculado da seguinte maneira:

$$V_{ads} = \frac{X(a_w)}{\rho_{\text{água}}} \quad (3.3)$$

e a fração de poros com diâmetro inferior a 60 Å é igual a:

$$\% \text{ poros } \leq 60 \text{ \AA} = \frac{V_{ads}(r_p = 30)}{V_{ads}(a_w = 0,99)} \quad (3.4)$$

Para exemplificar este método, os cálculos em relação ao Caulim estão apresentados abaixo. Para a água:

$$S = 6,49 \times 10^{24} \text{ \AA}^2 \text{ (área ocupada por um mol de água adsorvido)}$$

$$\sigma = 0,07272 \text{ N/m (tensão superficial da água)}$$

$$\rho (25^\circ\text{C}) = 998 \text{ kg/m}^3$$

$$t = \left(\frac{X}{W_m} \right) \cdot \frac{\bar{V}}{S} = \left(\frac{X(a_w)}{0,00968833} \right) \cdot \frac{1,8 \times 10^{25}}{6,49 \times 10^{24}} \quad (\text{I})$$

$$r_k = - \frac{2\sigma\bar{V}}{\ln(P/P_0) \cdot RT} = - \frac{2 \cdot 0,07272 \cdot 1,8 \times 10^{25}}{\ln(a_w) \cdot 8,314 \cdot 298,15} \quad (\text{II})$$

$$r_p = r_k + t \rightarrow 30 = r_k + t \quad (\text{III})$$

Os valores de $X(a_w)$ e a_w obtidos pela curva de dessorção do Caulim que satisfazem o sistema de três equações acima são $X = 0,01915894$ e $a_w = 0,6501$. E para $a_w = 0,99$ o valor de X é igual a $0,06278897$. Logo:

$$V_{ads}(r_p = 30) = \frac{X(a_w)}{\rho_{\text{água}}} = \frac{0,01915894}{998} = 1,92 \times 10^{-5}$$

$$V_{ads}(a_w = 0,99) = \frac{X(a_w)}{\rho_{\text{água}}} = \frac{0,06278897}{998} = 6,30 \times 10^{-5}$$

$$\% \text{ poros } \leq 60 \text{ \AA} = \frac{V_{ads}(r_p = 30)}{V_{ads}(a_w = 0,99)} = \frac{1,92 \times 10^{-5}}{6,30 \times 10^{-5}} = 0,31$$

Portanto, 31% dos poros presentes no Caulim possuem o diâmetro igual ou inferior a 60 \AA .

3.2.6 – Obtenção da permeabilidade

3.2.6.1 – Permeabilidade intrínseca

A permeabilidade intrínseca é uma propriedade que depende somente da estrutura do material. Ela pode ser determinada de maneira experimental ou calculada a partir da consideração de que o escoamento presente nos poros do sólido é do tipo Hagen-Poiseuille, ou seja, implica considerar esses poros como perfeitamente cilíndricos e paralelos, mesma consideração já feita para o uso da equação de Washburn (Equação 2.25) utilizada pelo porosímetro. Portanto, a obtenção dos valores de permeabilidade intrínseca dos materiais utilizados neste trabalho foi feita utilizando-se novamente esta consideração (poros paralelos e perfeitamente cilíndricos).

A permeabilidade intrínseca do meio poroso pode ser obtida a partir da equação de Darcy para uma única direção (x) para o líquido ℓ :

$$u_{x\ell} = -\frac{K_{x\ell}}{\mu_\ell} \left[\frac{dP}{dx} - \rho_\ell g_x \right] \quad (3.5)$$

onde μ_ℓ é a viscosidade do líquido, g_x é a aceleração da gravidade e $K_{x\ell} = k_0 \cdot k_{r\ell}$

A equação de Hagen-Poiseuille para um tubo de raio r_0 é representada por:

$$u_{x\ell} = \frac{r_0^2}{8\mu_\ell} \left(-\frac{dP}{dx} \right) \quad (3.6)$$

Como o escoamento considerado é apenas de líquido, então $k_{r\ell} = 1$. Desprezando-se o efeito da gravidade e comparando-se a equação de Darcy com a equação de Hagen-Poiseuille, tem-se:

$$k_0 = \frac{r_0^2}{8} = \frac{d^2}{32} \quad (3.7)$$

onde k_0 é a permeabilidade intrínseca e d_p é o diâmetro médio dos poros obtido nas análises de porosimetria para cada amostra citada na Seção 3.1 deste trabalho. A permeabilidade intrínseca também foi calculada para todas as amostras citadas na Seção 3.1.

3.2.6.2 – Permeabilidade relativa

A permeabilidade relativa pode ser obtida através das equações (2.75) e (2.76). Com os dados de pressão de Mercúrio em função do volume de poro obtidos na análise de porosimetria, é possível obter a pressão capilar de água em função do grau de saturação da amostra. A pressão de Mercúrio é transformada em pressão capilar de água através da equação de Washburn (Equação 2.25). Para um mesmo diâmetro de poro, e considerando que o ângulo de contato que a água forma com os materiais utilizados neste trabalho é igual a 0° , a pressão capilar de água pode ser obtida através da Equação (3.9) :

$$d = -\frac{4 \cdot \sigma_{Hg} \cdot \cos(\theta)}{P_{Hg}} = +\frac{4 \cdot \sigma_{H_2O} \cdot \cos(0)}{P_{cH_2O}} \quad (3.8)$$

$$P_{cH_2O} = -\frac{\sigma_{H_2O}}{\sigma_{Hg}} \cdot \frac{P_{Hg}}{\cos(\theta)} \quad (3.9)$$

onde $\sigma_{H_2O} = 0,074 \text{ N/m}$ (20°C) é a tensão superficial da água, $\sigma_{Hg} = 0,485 \text{ N/m}$ (20°C) é a tensão superficial do Mercúrio e $\theta = 130^\circ\text{C}$ é o ângulo de contato entre o Mercúrio e os sólidos utilizados neste trabalho.

Já o grau de saturação é obtido através da relação direta entre o volume de poro preenchido com líquido e o volume total de poro. Como o volume ocupado pelo Mercúrio é o mesmo que seria ocupado pela água, a Equação (3.10) fornece o valor de S:

$$S\left(\frac{m_{\text{agua}}^3}{m_{\text{poro}}^3}\right) = \frac{V}{V_{\text{total}}} \quad (3.10)$$

onde V é o volume de Mercúrio acumulado após cada acréscimo de pressão na análise de porosimetria e V_{total} é o volume total de Mercúrio utilizado na análise. Um exemplo de

curva obtida em uma análise de porosimetria está apresentado no Anexo 5, de onde os valores necessários para a resolução da Equação (3.8) são retirados.

Portanto, transformando-se os valores de P_{Hg} versus V_{Hg} , em P_{CH_2O} versus S , é possível obter $P_{CH_2O}(S)$. Derivando-se essa função, a função derivada necessária para o cálculo das Equações (2.75) e (2.76) é obtida. As funções $f(S)$ e $g(S)$ necessárias para o cálculo das Equações (2.75) e (2.76) são respectivamente S^α e $(1 - S)^\beta$, onde α e β dependem da estrutura de cada material.

Para exemplificar este método de obtenção da permeabilidade relativa, é apresentada na Figura 3.4 a curva obtida em uma análise de porosimetria utilizando uma pastilha de Caulim puro como amostra.

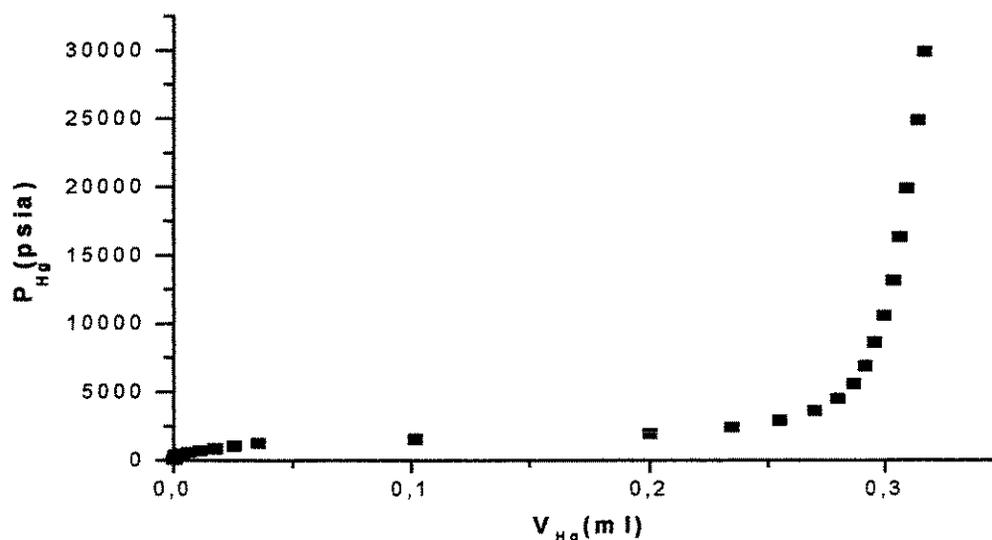


Figura 3.4 – Curva obtida em uma análise de porosimetria utilizando uma pastilha de Caulim puro.

De acordo com o procedimento descrito neste tópico, a conversão dos pontos da curva acima fornece a curva da Figura 3.5.

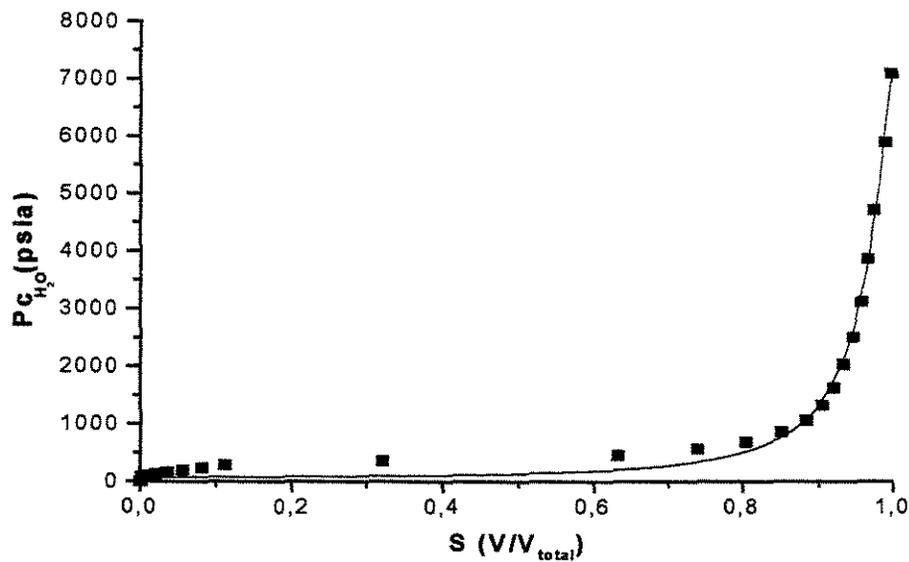


Figura 3.5 – Curva obtida com os resultados da conversão de P_{H_g} versus V_{H_g} em $P_{c_{H_2O}}$ versus S .

A equação de ajuste dos pontos da curva da Figura 3.5 é apresentada abaixo:

$$P_{c_{H_2O}} = 47,96979 + \frac{321,66496}{12,56637(S - 1,03326)^2 + 0,01015}$$

e a derivada da equação acima é:

$$\frac{dP_{c_{H_2O}}}{dS} = -\frac{8084,32181 \cdot (S - 1,03326)}{(12,56637 \cdot (S - 1,03326)^2 + 0,01015)^2}$$

Com o auxílio da equação acima e da Equação (2.75) é possível obter a permeabilidade relativa ao líquido em função do teor de saturação da pastilha. Para este exemplo, o comportamento da permeabilidade relativa ao líquido é apresentado na Figura 3.6.

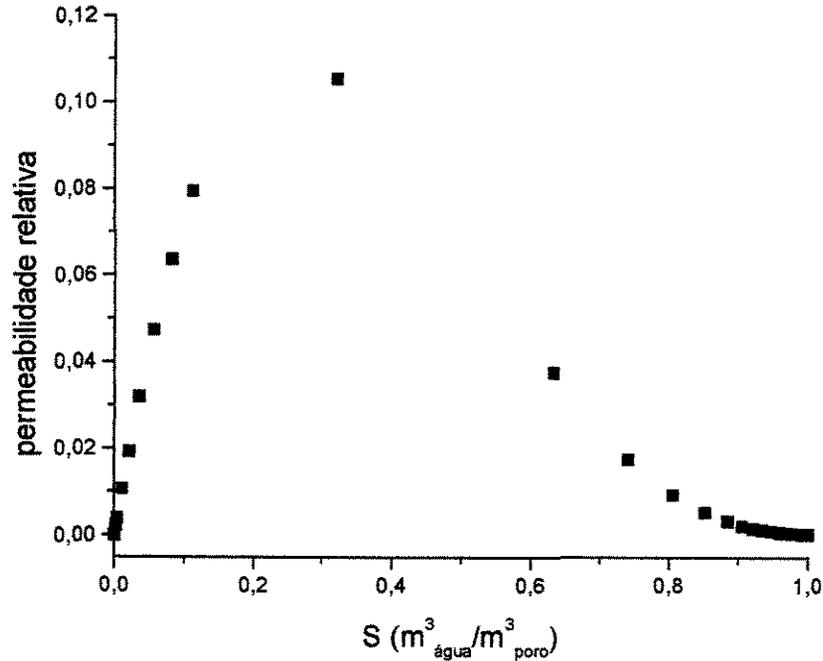


Figura 3.6 – Permeabilidade relativa ao líquido da pastilha de Caulim puro em função da saturação.

No exemplo acima, o valor de $(dP_{\text{C}_{\text{H}_2\text{O}}}/dS)_{\text{min}}$ foi obtido para $S = 0$ e α foi utilizado como 1,9 na equação (2.75). Para a obtenção da permeabilidade relativa ao gás em função da saturação, o procedimento é idêntico, apenas utilizando a Equação (2.76) no lugar da Equação (2.75).

3.3 – Obtenção das curvas de secagem

Além das Amostras 1, 2, 3, 4, 5 e 6, também passaram por um processo de secagem camadas delgadas contendo as mesmas frações mássicas das Amostras. Tanto as amostras como as camadas delgadas foram saturadas com água antes do início da secagem.

No caso das amostras, a saturação foi obtida através do equilíbrio destas com vapor de água, enquanto que as camadas delgadas foram saturadas na sua preparação.

As amostras foram colocadas uma de cada vez dentro de um cesto esférico perfurado e este foi pendurado sobre a água em evaporação dentro de um evaporador. O evaporador foi fechado e a amostra foi deixada em seu interior por um longo tempo, até que alcançasse um peso constante, atingindo a saturação.

No caso das camadas delgadas, o Caulim e a Zeólita NaY foram misturados na fração mássica desejada e, em seguida, foi adicionada e misturada água aos sólidos, até a obtenção de uma pasta homogênea.

Tanto as pastilhas saturadas como as camadas delgadas foram colocadas em pratos de alumínio e estes foram levados até uma termobalança. As análises foram realizadas em três temperaturas: 120°C, 150°C e 200°C. A massa do material era anotada ao longo do tempo, até a obtenção de um peso constante, representando a secagem completa do material. Ao final dos ensaios com as camadas delgadas, as espessuras das camadas formadas eram de aproximadamente 1 mm.

O tempo e a massa iniciais foram considerados somente no instante em que a termobalança indicava a temperatura de secagem desejada, garantindo um processo isotérmico ao longo de toda a análise.

A termobalança utilizada neste trabalho é da marca Ohaus[®], modelo MB200. O aquecimento realizado por este aparelho é feito através de uma resistência elétrica que fica posicionada logo acima da amostra que está sendo secada. Durante a análise, o prato da balança onde é depositada a amostra fica completamente envolvido pelo suporte da resistência elétrica, evitando que a energia térmica gerada pela termobalança seja dissipada para o ambiente (laboratório) onde ela se encontra.

Alguns programas de secagem podem ser feitos com este aparelho. É possível se estabelecer a temperatura de análise, o tempo do ensaio e também realizar uma secagem em três estágios, fornecendo a temperatura e o tempo desejados para cada um destes estágios. Neste trabalho foram realizados ensaios de secagem apenas com um estágio (apenas um valor de temperatura até a completa secagem do material). As faixas de operação da termobalança são: temperatura: 35°C a 205°C e tempo: 1 a 180 minutos.

3.3.1 - Testes preliminares

Considerando que não existe uma corrente de ar passando na atmosfera de secagem, situada entre o prato da balança e a resistência térmica, é aceitável considerar que a umidade contida no material entre em equilíbrio com a umidade do ar presente nesta atmosfera, cessando assim o processo de transferência de massa. Assim, para se verificar, ou não, este equilíbrio, foram feitos testes preliminares adicionando-se apenas água nos pratos de alumínio.

Para todos os testes realizados, a água foi completamente evaporada em tempo menor que 2 h para $T \geq 90^{\circ}\text{C}$, o que comprova que nos ensaios de secagem quando o peso constante fosse atingido, a umidade final seria zero e não a umidade de equilíbrio. A Tabela 3.3 apresenta o tempo de evaporação da água para diferentes temperaturas e diferentes espessuras de filme de água.

Tabela 3.3 – Tempo de evaporação de um filme de água no equipamento utilizado.

| <i>Temperatura</i> | <i>1 mm</i> | <i>2 mm</i> | <i>3 mm</i> |
|--------------------|-------------|-------------|-------------|
| 60°C | 4862 s | 9190 s | 11828 s |
| 90°C | 1924 s | 3567 s | 4861 s |
| 120°C | 958 s | 1786 s | 2685 s |
| 150°C | 625 s | 1133 s | 1609 s |

3.4 – Ensaios Efetuados

As tabelas abaixo apresentam os ensaios efetuados na execução deste trabalho.

Tabela 3.4 - Ensaios efetuados nos aparelhos picnômetro e porosímetro.

| <i>Equipamento</i> | <i>Amostra</i> <i>1</i> | <i>Amostra</i> <i>2</i> | <i>Amostra</i> <i>3</i> | <i>Amostra</i> <i>4</i> | <i>Amostra</i> <i>5</i> | <i>Amostra</i> <i>6</i> | <i>Amostra</i> <i>7</i> | <i>Amostra</i> <i>8</i> |
|--------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| Picnômetro | Análise 1 | Análise 2 | Análise 3 | Análise 4 | Análise 5 | Análise 6 | Análise 7 | Análise 8 |
| | Análise 17 | Análise 18 | Análise 19 | Análise 20 | Análise 21 | Análise 22 | Análise 23 | Análise 24 |
| Porosímetro | Análise 9 | Análise 10 | Análise 11 | Análise 12 | Análise 13 | Análise 14 | Análise 15 | Análise 16 |
| | Análise 25 | Análise 26 | Análise 27 | Análise 28 | Análise 29 | Análise 30 | Análise 31 | Análise 32 |

Tabela 3.5 – Ensaios referentes a secagem das pastilhas e das camadas delgadas.

| <i>Temperatura</i> | <i>Amostra</i> <i>1</i> | <i>Amostra</i> <i>2</i> | <i>Amostra</i> <i>3</i> | <i>Amostra</i> <i>4</i> | <i>Amostra</i> <i>5</i> | <i>Amostra</i> <i>6</i> |
|--------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 120°C | Análise 33 | - | Análise 34 | - | - | Análise 35 |
| | *Análise 36 | - | *Análise 37 | - | - | *Análise 38 |
| 150°C | Análise 39 | Análise 40 | Análise 41 | Análise 42 | Análise 43 | Análise 44 |
| | *Análise 45 | *Análise 46 | *Análise 47 | *Análise 48 | *Análise 49 | *Análise 50 |
| 200°C | Análise 51 | - | Análise 52 | - | - | Análise 53 |
| | *Análise 54 | - | *Análise 55 | - | - | *Análise 56 |

* Análises das camadas delgadas.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo estão apresentados os resultados experimentais obtidos para as amostras preparadas com Caulim e Zeólita NaY. São discutidos os efeitos da diferença de composição das amostras em relação às suas propriedades físicas e também o efeito da temperatura na taxa de secagem destas amostras. O Anexo 2 apresenta uma tabela com os resultados experimentais utilizados nas análises deste capítulo.

4.1 –Densidade real

Os resultados obtidos para a densidade real das amostras estão apresentados nas Figuras 4.1 e 4.2. A Figura 4.1 apresenta uma comparação entre os resultados experimentais e os obtidos com a Equação (4.1), na qual as densidades do Caulim puro e da Zeólita NaY pura obtidas experimentalmente são multiplicadas pela fração mássica ω das amostras. Já a Figura 4.2 apresenta uma comparação entre os resultados experimentais e aqueles obtidos pela equação (4.2), na qual as densidades do Caulim puro e da Zeólita NaY pura obtidas experimentalmente são multiplicadas pela fração volumétrica ϕ das amostras.

$$\rho_r = \omega_Z \cdot \rho_{rZ} + \omega_C \cdot \rho_{rC} \quad (4.1)$$

$$\rho_r = \phi_Z \cdot \rho_{rZ} + \phi_C \cdot \rho_{rC} \quad (4.2)$$

A fração volumétrica das amostras foi obtida utilizando-se os valores experimentais de densidade do Caulim puro e densidade da Zeólita NaY pura. Como as massas de Caulim e Zeólita NaY presentes em cada amostra eram conhecidas, o volume de cada um desses materiais era calculado dividindo-se essas massas pelas respectivas densidades dos sólidos puros. Como o picnômetro fornece o volume total da amostra no final de cada análise, as frações volumétricas dos dois componentes eram obtidas dividindo-se os volumes calculados de cada material pelo volume total da amostra.

Os resultados vistos nestes dois gráficos estão de acordo com o comportamento esperado para a densidade real das amostras, onde o valor da densidade real diminui de forma linear da amostra de Caulim puro até a amostra de Zeólita NaY pura. Tanto a Equação (4.2) como a Equação (4.1) obtiveram resultados bem próximos dos pontos experimentais. Isto comprova que tanto a fração volumétrica como a fração mássica das amostras podem ser utilizadas para o cálculo da densidade real.

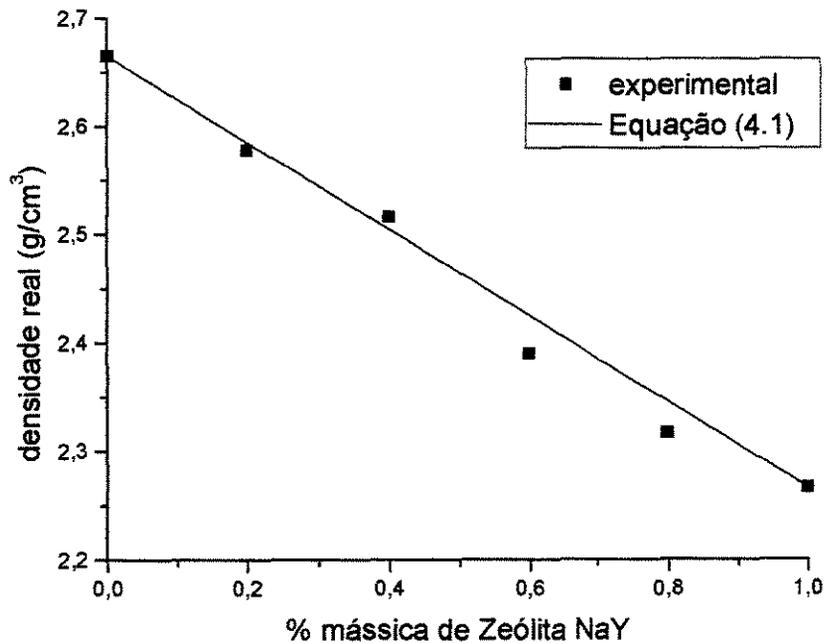


Figura 4.1 – Densidade real de misturas em função da fração mássica de Zeólita NaY.

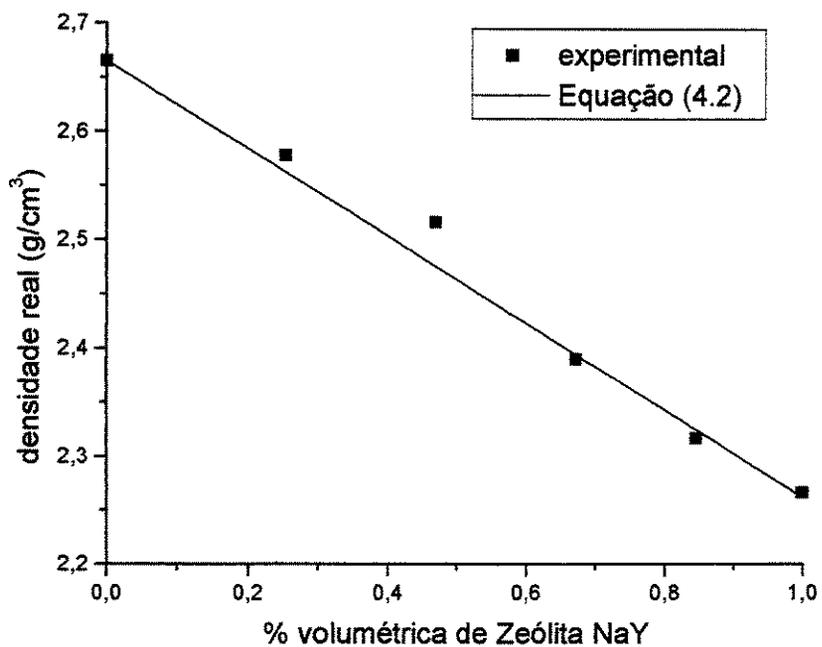


Figura 4.2 – Densidade real de misturas em função da fração volumétrica de Zeólita NaY.

A Tabela 4.1 representa de maneira numérica a diferença entre os dados experimentais e os valores obtidos a partir das Equações (4.1) e (4.2). Em qualquer um dos casos, o erro entre o valor medido e o calculado sempre foi pequeno.

Tabela 4.1 – Comparação dos valores de densidade real obtidos experimentalmente e a partir das Equações (4.1) e (4.2).

| Amostra | Dados Experimentais Corrigidos (g/cm ³) | Desvio Padrão | Equação (4.1) | | | Equação (4.2) | | |
|-------------|---|----------------------|----------------|----------------------|--------|---------------|----------------------|--------|
| | | | Fração mássica | Calculado | Erro | Fração volum. | Calculado | Erro |
| | | | Zeólita NaY | (g/cm ³) | (%) | Zeólita NaY | (g/cm ³) | (%) |
| Caulim | 2,6652 | 4,3x10 ⁻³ | 0 | 2,6652 | 0,0000 | 0 | 2,6652 | 0,0000 |
| 4Ca-1Ze | 2,5783 | 3,6x10 ⁻³ | 0,2 | 2,5855 | 0,2776 | 0,2545 | 2,5638 | 0,5624 |
| 3Ca-2Ze | 2,5170 | 4,7x10 ⁻³ | 0,4 | 2,5058 | 0,4447 | 0,4696 | 2,4781 | 1,5455 |
| 2Ca-3Ze | 2,3906 | 6,5x10 ⁻⁴ | 0,6 | 2,4261 | 1,4839 | 0,6720 | 2,3974 | 0,2844 |
| 1Ca-4Ze | 2,3172 | 9,5x10 ⁻⁴ | 0,8 | 2,3464 | 1,2613 | 0,8448 | 2,3285 | 0,4877 |
| Zeólita NaY | 2,2667 | 4,6x10 ⁻³ | 1 | 2,2667 | 0,0000 | 1 | 2,2667 | 0,0000 |

Quando o material utilizado nas análises de picnometria possui uma alta capacidade de adsorção, uma correção dos resultados faz-se necessária devido à existência de um volume excedente de gás, proveniente das moléculas de Hélio que estão na interface da superfície do sólido, uma vez que a metade superior dessas moléculas estão externas ao material. O raio de uma molécula de Hélio é igual a 0,97 Å. Portanto, o volume de sólido de uma amostra deve ser diminuído pela quantidade fornecida pela Equação (4.3).

$$\text{Volume excedente} = 0,97 \times 10^{-4} (W.AS) \text{ cm}^3 \quad (4.3)$$

onde W é o peso da amostra em gramas e AS é a área superficial específica medida em m²/g (Webb e Orr, 1997). A necessidade de se fazer a correção dos resultados do picnômetro surgiu após o cálculo dos valores de porosidade, que inicialmente apresentaram um comportamento diferente do esperado, sendo que a amostra de Zeólita NaY pura não foi a que apresentou o maior valor de porosidade. Após esta correção, a porosidade apresentou

um comportamento esperado, como pode ser visto na Figura 4.5. A Tabela 4.2 apresenta os resultados de densidade real com e sem a correção feita pela Equação 4.3.

Tabela 4.2 – Valores de densidade real com e sem correção feita pela Equação 4.3.

| Amostra | $\rho_{\text{real}} \text{ (g/cm}^3\text{)}$ | $\rho_{\text{real}} \text{ (g/cm}^3\text{)}$ | % Erro |
|-------------|--|--|---------|
| | Sem correção | Com correção | |
| Caulim | 2,6420 | 2,6652 | 0,8696 |
| 4Ca-1Ze | 2,4836 | 2,5783 | 3,6740 |
| 3Ca-2Ze | 2,3562 | 2,5170 | 6,3880 |
| 2Ca-3Ze | 2,1854 | 2,3906 | 8,5847 |
| 1Ca-4Ze | 2,0688 | 2,3172 | 10,7192 |
| Zeólita NaY | 1,9807 | 2,2667 | 12,6181 |

Conforme visto na Tabela 4.1, a correção dos dados de densidade real fornecidos pelo picnômetro é fundamental, principalmente se a amostra em questão é um material altamente adsorvente, como é o caso da Zeólita NaY, fato comprovado pelo maior erro porcentual apresentado pelas amostras com maior fração de Zeólita NaY em suas composições.

4.2 - Densidade *bulk*

De acordo com os resultados experimentais obtidos para a densidade *bulk* utilizando-se o porosímetro, e comparando esses resultados com os resultados obtidos pelas expressões propostas, as mesmas conclusões que foram tomadas para a densidade real

também podem ser tomadas para a densidade *bulk*. As expressões apresentadas pelas Equações (4.4) e (4.5) utilizam respectivamente as frações mássica e volumétrica no cálculo da densidade *bulk*.

$$\rho_{bulk} = \omega_Z \cdot \rho_{bulkZ} + \omega_C \cdot \rho_{bulkC} \quad (4.4)$$

$$\rho_{bulk} = \varphi_Z \cdot \rho_{bulkZ} + \varphi_C \cdot \rho_{bulkC} \quad (4.5)$$

A expressão que utiliza a fração volumétrica apresentou melhores resultados (Equação 4.5), mas ressaltando que a Equação (4.4) também apresentou uma boa representatividade dos dados experimentais. Como pode ser visto nas Figuras 4.3 e 4.4, os pontos experimentais estão mais distantes das retas obtidas com as equações propostas do que no caso da densidade real. Isto pode ser explicado pelo fato de que as Equações (4.4) e (4.5) consideram a soma dos volumes de Zeólita NaY e do Caulim presentes na amostra, mas na realidade as partículas de Zeólita NaY podem preencher os espaços entre as partículas de Caulim o que diminui o volume da amostra, proporcionando um resultado de densidade *bulk* um pouco diferente dos resultados fornecidos pelas equações citadas anteriormente.

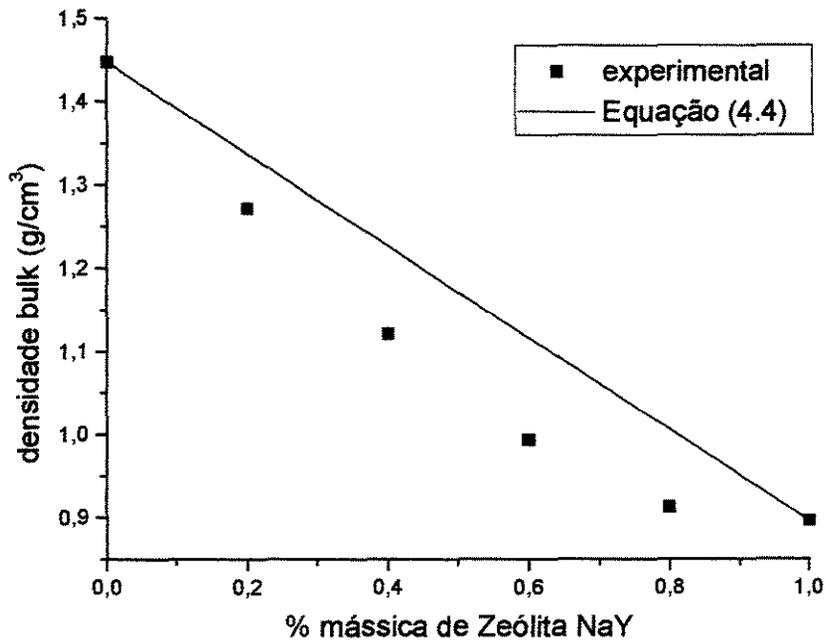


Figura 4.3 – Densidade *bulk* de misturas em função da fração mássica de Zeólita NaY.

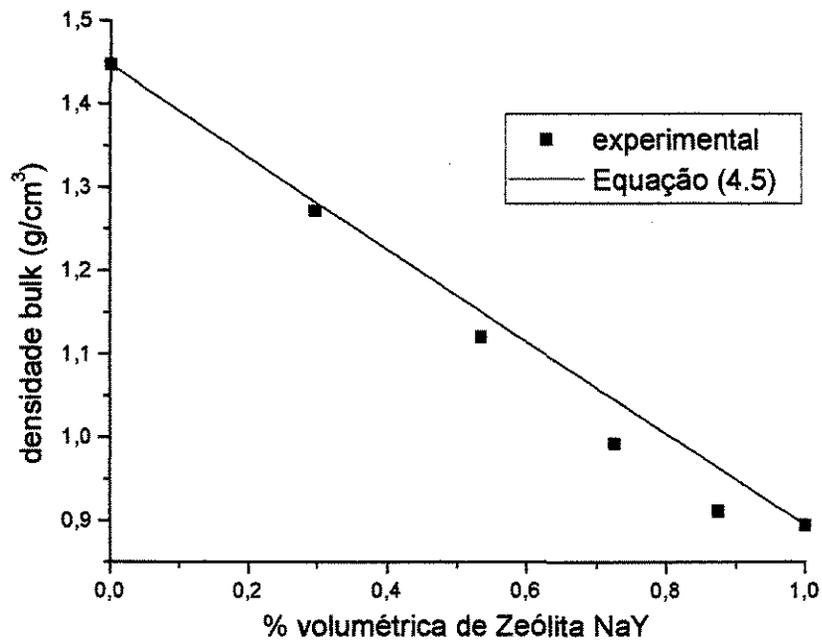


Figura 4.4 – Densidade *bulk* de misturas em função da fração volumétrica de Zeólita NaY.

Da mesma forma como foi feita para a densidade real, uma comparação entre os dados experimentais e os valores obtidos a partir das Equações (4.4) e (4.5) está representada de maneira numérica na Tabela 4.3. Neste caso também é possível constatar que os melhores resultados foram obtidos utilizando-se a Equação (4.5), que consideram a fração volumétrica dos materiais.

Tabela 4.3 – Comparação dos valores de densidade *bulk* obtidos experimentalmente e a partir das Equações (4.4) e (4.5).

| Amostra | Dados Experimentais (g/cm ³) | Equação (4.4) | | | Equação (4.5) | | |
|----------------|--|---------------------------|-----------------------------------|-------------|--------------------------|-----------------------------------|-------------|
| | | Fração | | Erro (%) | Fração | | Erro (%) |
| | | mássica Zeólita NaY | Calculado (g/cm ³) | | volum. Zeólita NaY | Calculado (g/cm ³) | |
| Caulim | 1,4479 | 0 | 1,4479 | 0 | 0 | 1,4479 | 0 |
| 4Ca-1Ze | 1,2721 | 0,2 | 1,3375 | 5,1411 | 0,2969 | 1,2834 | 0,8883 |
| 3Ca-2Ze | 1,1215 | 0,4 | 1,2271 | 9,4160 | 0,5353 | 1,1517 | 2,6928 |
| 2Ca-3Ze | 0,9936 | 0,6 | 1,1167 | 12,3893 | 0,7255 | 1,0466 | 5,3341 |
| 1Ca-4Ze | 0,9126 | 0,8 | 1,0063 | 10,2674 | 0,8740 | 0,9646 | 5,6980 |
| Zeólita NaY | 0,8959 | 1 | 0,8959 | 0 | 1 | 0,8959 | 0 |

Uma análise pode ser feita em relação à diferença dos resultados de densidade real entre os pós e as pastilhas de Caulim puro e de Zeólita NaY pura. Na Tabela 4.4 pode-se comprovar que a diferença entre os valores de densidade real entre os pós e as pastilhas foi pequena.

Tabela 4.4 – Comparação entre os valores de densidade real dos pós e das pastilhas de Caulim e Zeólita NaY puros.

| <i>Amostra</i> | <i>Densidade real (g/cm³)</i> | <i>Desvio padrão</i> |
|-------------------------|--|----------------------|
| Pó de Caulim | 2,7150 | $7,1 \times 10^{-3}$ |
| Pastilha de Caulim | 2,6652 | $3,3 \times 10^{-3}$ |
| Pó de Zeólita NaY | 2,3271 | $3,7 \times 10^{-3}$ |
| Pastilha de Zeólita NaY | 2,2667 | $8,8 \times 10^{-3}$ |

Os resultados de densidade real deveriam ser iguais, pois esse tipo de densidade considera apenas a matriz sólida dos materiais. Entretanto, no processo de preparação da maioria dos pós, os átomos ou as moléculas localizadas próximas da superfície são freqüentemente forçadas para uma posição diferente daquela de equilíbrio em relação à estrutura do sólido. No caso de peças inteiras do material, a porcentagem de átomos próximos da superfície é praticamente desprezível. Esta diferença provoca um efeito no resultado final da densidade real, sendo que à medida que o tamanho da partícula diminui, este efeito será maior sobre a densidade (Lowell e Shields, 1991).

Na Tabela 4.4 é possível observar que o desvio padrão possui uma ordem de grandeza dez vezes menor do que a diferença entre os valores de densidade real do pó e da pastilha do mesmo sólido. Isto comprova que as análises apresentaram uma boa reprodutibilidade, indicando que a diferença de densidade real entre o pó e a pastilha vem realmente do fato apresentado no parágrafo anterior.

4.3 – Porosidade Total

Como foi apresentado no Capítulo 2 deste trabalho, a porosidade das amostras pode ser calculada pela Equação (2.24):

$$Porosidade = 1 - \frac{\rho_{bulk}}{\rho_{real}} \quad (2.24)$$

onde ρ_{bulk} é obtida pelas análises do porosímetro e ρ_{real} é obtida pelas análises do picnômetro. Os resultados de porosidade obtidos pela Equação (2.24) e os resultados obtidos diretamente pelo porosímetro estão apresentados na Figura 4.5. Os comportamentos da porosidade das amostras estão de acordo com o esperado tanto para o porosímetro como para a Equação (2.24), com exceção da porosidade da amostra de Zeólita NaY pura obtida pelo porosímetro. O valor da porosidade aumenta à medida que a quantidade de Zeólita NaY aumenta na amostra.

A diferença entre os resultados obtidos pela Equação (2.24) e os resultados obtidos pelo porosímetro se deve ao fato de que o porosímetro utiliza a mesma Equação (2.24) para o cálculo da porosidade, mas usando o valor de densidade real obtido por ele mesmo, que não é uma medida precisa. Como a densidade real é obtida de uma maneira mais precisa pelo picnômetro, devido à maior capacidade do gás Hélio em penetrar os microporos dos materiais, e ainda com a utilização da Equação (4.3) que corrige o volume da massa de sólido obtido pelo picnômetro, sempre existirá uma diferença entre estas duas formas de obtenção da porosidade. Quando se utiliza a densidade real fornecida pelo picnômetro na Equação (2.24), o resultado obtido para porosidade é menos sujeito a erros e mais confiável do que aquele fornecido pelo porosímetro, particularmente no caso de materiais microporosos, devido à limitação do porosímetro em detectar microporos. O comportamento inesperado da porosidade apresentado pela amostra de Zeólita NaY na análise do porosímetro certamente se deve a limitação deste aparelho em detectar à grande quantidade de microporos presentes neste sólido.

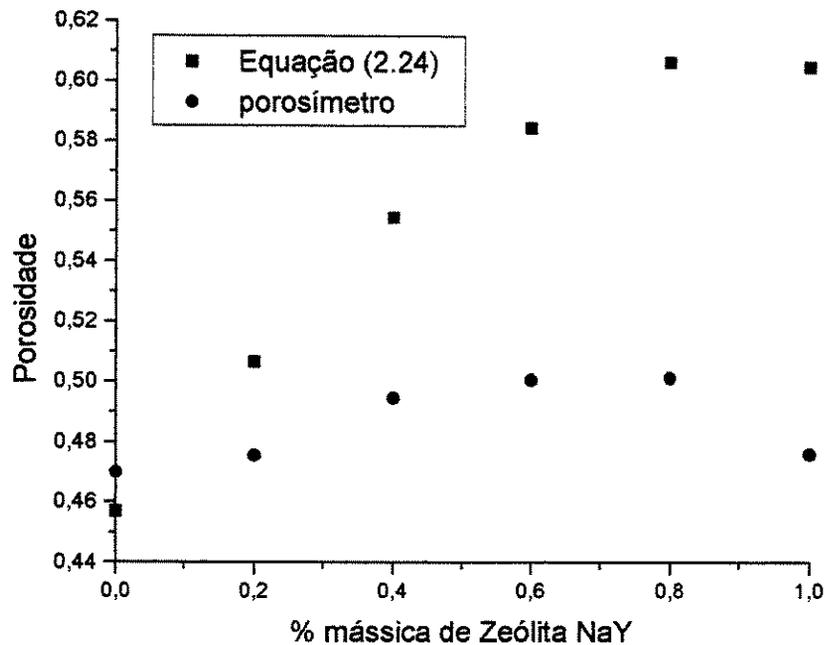


Figura 4.5 – Valores de porosidade obtidos no porosímetro e pela Equação (2.24).

4.4 – Isotermas de dessorção.

As isotermas de dessorção obtidas para as amostras utilizadas neste trabalho estão apresentadas nas Figuras 4.6 a 4.11. As curvas de ajuste das isotermas foram obtidas pelo *software* Table-2D[®] para cada amostra e estão apresentadas nas Equações (4.6) e (4.7). Os valores das constantes utilizadas nestas duas equações estão apresentados na Tabela 4.5. Como pode ser visto nos gráficos das isotermas de dessorção, a Zeólita NaY apresenta a isoterma do Tipo I (isoterma de Langmuir) e o Caulim apresenta a isoterma do Tipo II (isoterma do tipo BET), segundo a classificação apresentada na Seção 2.1.6 deste trabalho, e para as amostras intermediárias, as isotermas tendem ou para o Tipo I ou para o Tipo II, de acordo com a fração mássica presente na amostra.

$$a = A \left(1 - \left(1 + \exp \left(\frac{X + C \ln(2^{1/D} - 1) - B}{C} \right) \right)^{-D} \right) \quad (4.6)$$

$$a = A + B \left(\frac{a \tan g \left(\left(\frac{X - C}{D} \right) + \frac{\pi}{2} \right)}{\pi} \right) \quad (4.7)$$

Tabela 4.5 – Valores dos parâmetros utilizados nas equações de ajuste das isotermas.

| <i>Amostra</i> | <i>Equação</i> | <i>A</i> | <i>B</i> | <i>C</i> | <i>D</i> |
|----------------|----------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Caulim | 4.5 | 0,92240795 | 0,016193728 | 0,001524224 | 0,26307324 |
| 4Ca-1ZE | 4.5 | 0,93579987 | 0,068960433 | 0,002520836 | 0,32759204 |
| 3Ca-2ZE | 4.6 | -0,02319164 | 0,99828094 | 0,12519497 | 0,005413456 |
| 2Ca-3ZE | 4.6 | -0,02293093 | 1,0720051 | 0,18182211 | 0,006658109 |
| 1Ca-4ZE | 4.6 | -0,02906975 | 1,1830475 | 0,24102812 | 0,008661157 |
| Zeólita NaY | 4.6 | -0,01315736 | 1,3045041 | 0,29759289 | 0,007904956 |

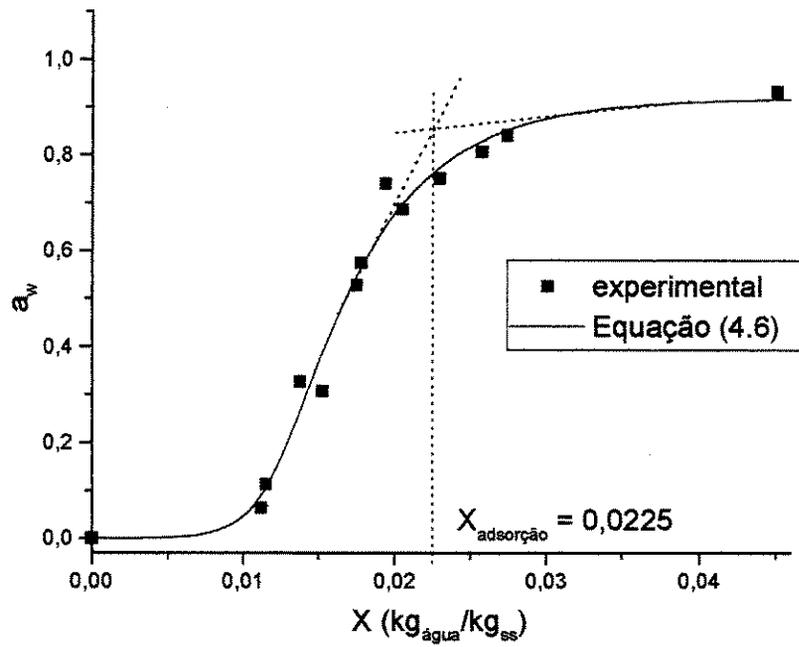


Figura 4.6 – Isoterma de dessorção de água para o Caulim puro a 25°C.

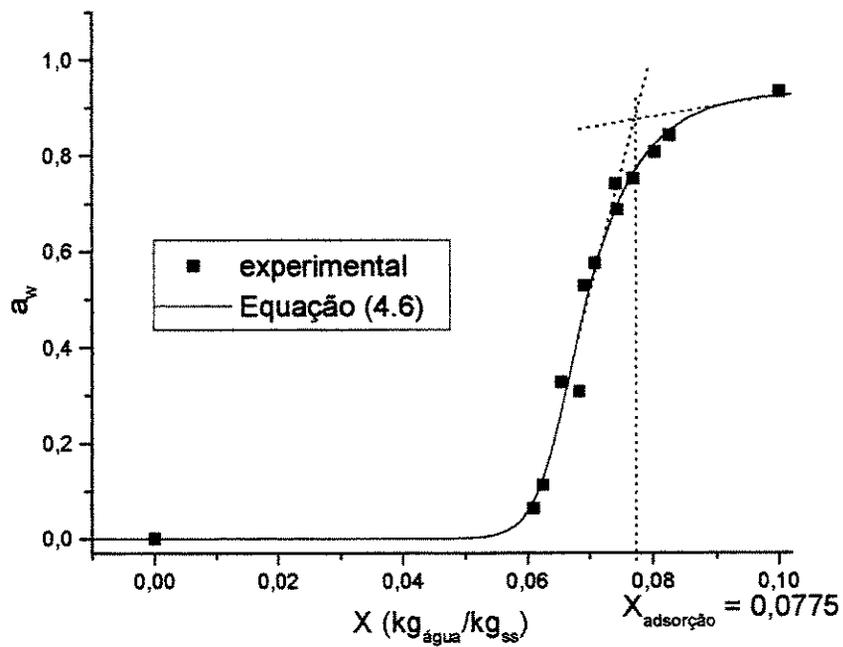


Figura 4.7 – Isoterma de dessorção de água para a mistura 4Ca-1Ze a 25°C.

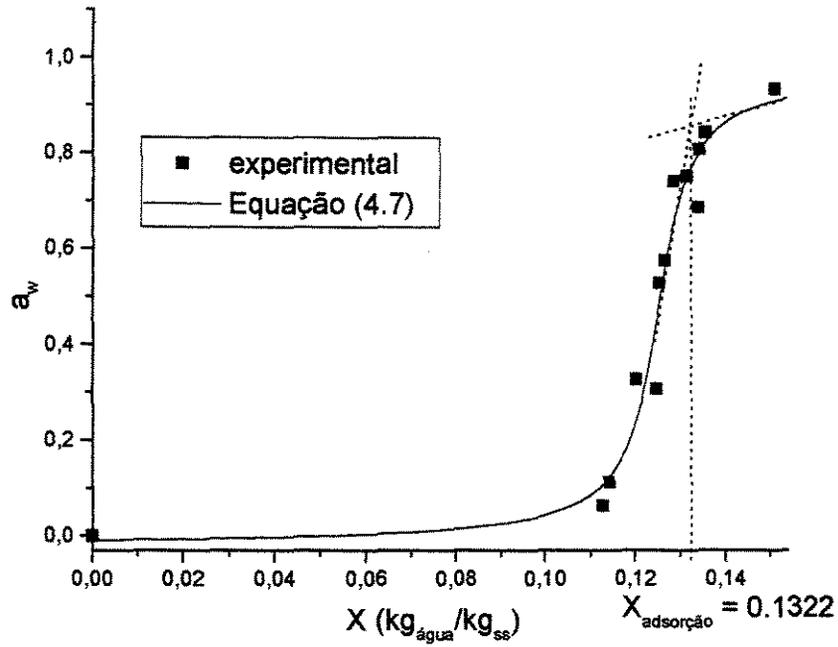


Figura 4.8 – Isotherma de dessorção de água para a mistura 3Ca-2Ze a 25°C.

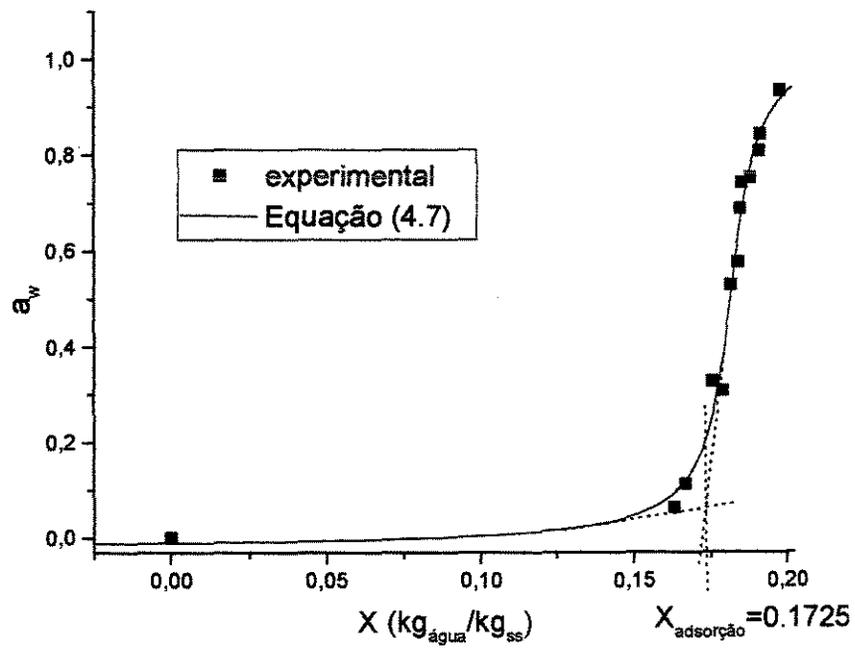


Figura 4.9 – Isotherma de dessorção de água para a mistura 2Ca-3Ze a 25°C.

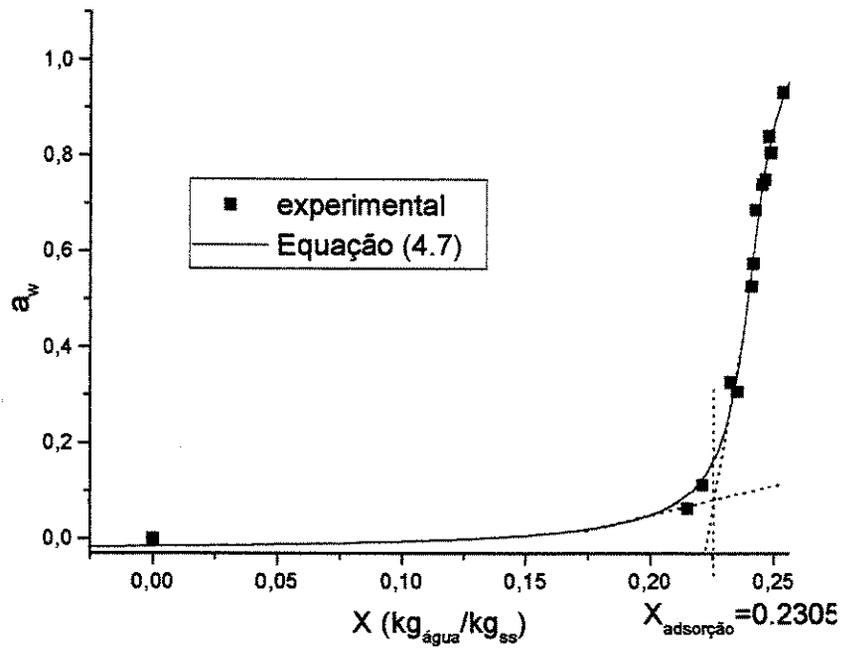


Figura 4.10 – Isoterma de dessorção de água para a mistura 1Ca-4Ze a 25°C.

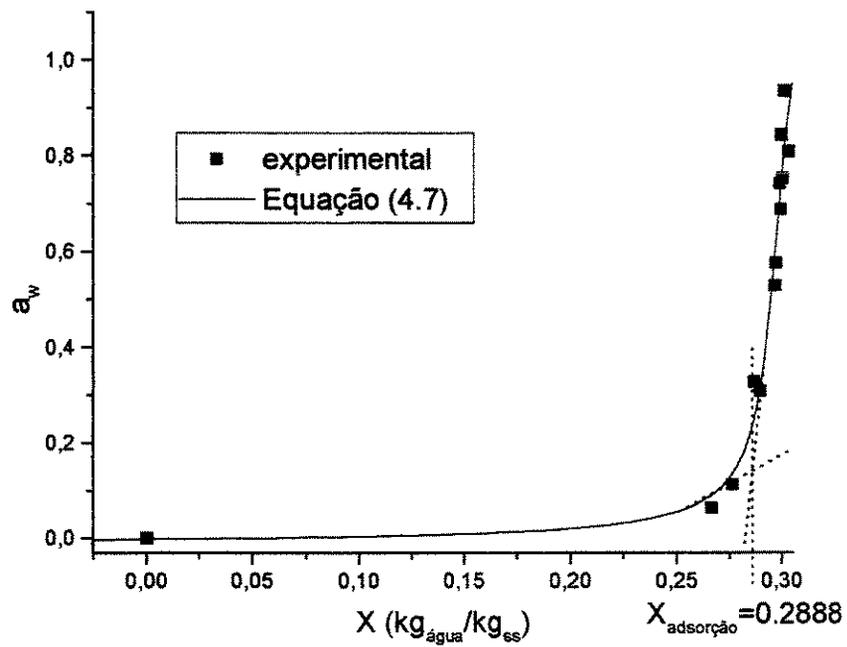


Figura 4.11 – Isoterma de dessorção de água para a Zeólita NaY pura a 25°C.

Para cada curva foi determinado o valor do $X_{\text{adsorção}}$, conforme proposto por Silva *et al.* (2000), que representa a quantidade máxima de água que cada amostra pode adsorver. Para as curvas das Figuras 4.6, 4.7, e 4.8, que apresentaram a formação de uma segunda inclinação, o $X_{\text{adsorção}}$ é obtido através desta inclinação. Para as demais curvas, que apresentaram apenas uma inclinação, o $X_{\text{adsorção}}$ é obtido pela única inclinação ocorrida. Os valores de $X_{\text{adsorção}}$ estão apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Valores de $X_{\text{adsorção}}$ das amostras obtidos através das isotermas de dessorção de água.

| Amostra | Caulim | 4Ca-1Ze | 3Ca-2Ze | 2Ca-3Ze | 1Ca-4ZE | Zeólita NaY |
|-----------------------|--------|---------|---------|---------|---------|-------------|
| $X_{\text{adsorção}}$ | 0,0225 | 0,0775 | 0,1322 | 0,1725 | 0,2305 | 0,2888 |

A tendência apresentada pelo $X_{\text{adsorção}}$ está de acordo com a prevista, pois o seu valor aumenta à medida que a quantidade de Zeólita NaY é maior na amostra. Isto se deve ao fato das amostras com maior quantidade de Zeólita NaY apresentarem um volume maior de poros livres capazes de adsorver as moléculas de água. Devido a este comportamento esperado, uma expressão também foi sugerida para prever o teor de umidade adsorvido por misturas formadas pelos sólidos utilizados neste trabalho. A Equação (4.8) representa esta expressão e a Figura 4.11 comprova a excelente aproximação obtida entre os resultados obtidos pela Equação (4.8) e os resultados experimentais.

$$X_{\text{adsorção}} = \omega_Z \cdot X_{\text{adsorção}_Z} + \omega_C \cdot X_{\text{adsorção}_C} \quad (4.8)$$

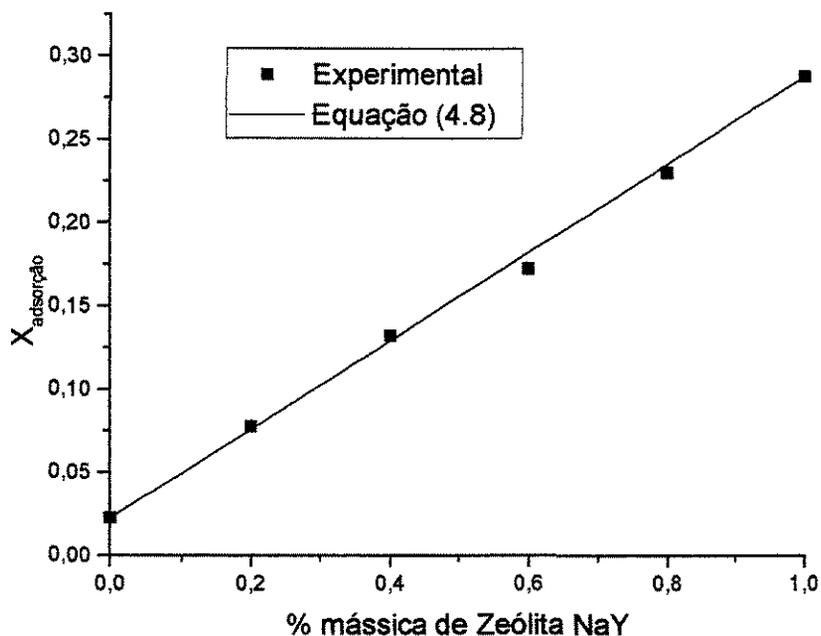


Figura 4.12 – Teor de umidade adsorvida em função da fração mássica de Zeólita NaY.

A Figura 4.13 apresenta os pontos experimentais obtidos na determinação das isotermas de dessorção bem como as curvas obtidas pela Equação (4.9) para todas as amostras. Esta equação calcula o teor de umidade presente na amostra para um determinado valor de atividade de água, baseada na fração mássica da amostra e nos valores experimentais de teor de umidade obtidos para o Caulim puro e para a Zeólita NaY pura para a respectiva atividade de água. Considerando a hipótese da existência de um equilíbrio de umidade local, Kroes (1999) propôs então a Equação (4.9).

$$X_{mistura}(a_w) = \omega_Z \cdot X_Z(a_w) + \omega_C \cdot X_C(a_w) \quad (4.9)$$

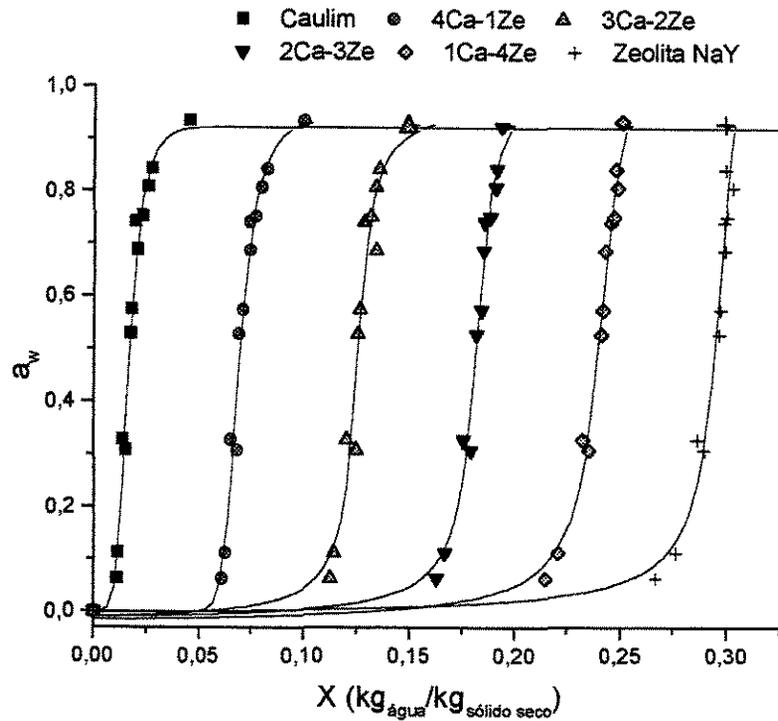


Figura 4.13 – Isotermas de dessorção de água para as amostras, obtidas experimentalmente a 25°C e a partir da Equação (4.9).

Como pode ser visto na Figura 4.13, as isotermas de dessorção apresentaram um excelente acordo. Logo, pode-se concluir que o método utilizado para a obtenção das isotermas de dessorção, a partir da Equação (4.9), representa bem os materiais utilizados neste trabalho, demonstrando que a hipótese de equilíbrio local, conforme proposto por Kroes (1999) é válida.

4.4.1 – Isotermas de dessorção, área superficial e fração de microporos.

Os valores de área superficial específica das amostras, calculados a partir da equação de BET (Equação 2.50), estão representados na Figura 4.14. Os resultados obtidos mais uma vez apresentaram um comportamento esperado, sendo que a área superficial

específica aumentou à medida que a quantidade de Zeólita NaY era maior na amostra. Este método de obtenção de área superficial específica apresentou excelentes resultados para os materiais utilizados neste trabalho, visto que os pontos calculados apresentaram uma tendência constante e também um intervalo uniforme entre todas as amostras, equivalente à distribuição da fração mássica das amostras que foram produzidas. A expressão proposta pela Equação (4.10), para a obtenção da área superficial específica das amostras entre o Caulim puro e a Zeólita NaY pura aponta, quase com exatidão, os valores obtidos pela equação de BET. Os valores de AS_Z e AS_C foram obtidos respectivamente para as amostras de Zeólita NaY e Caulim através da equação de BET.

$$AS = \omega_Z \cdot AS_Z + \omega_C \cdot AS_C \quad (4.10)$$

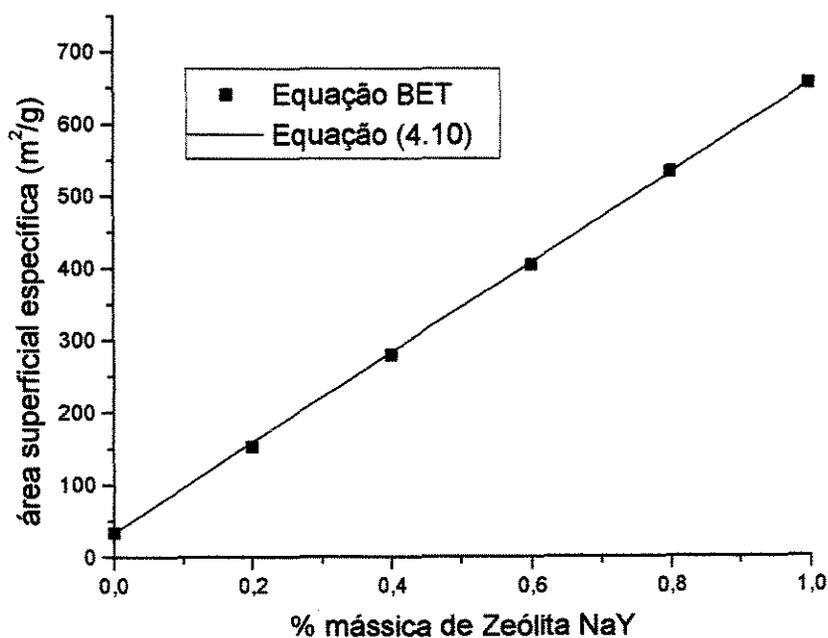


Figura 4.14 – Área superficial específica das amostras em função da fração mássica de Zeólita NaY.

Os valores de área superficial específica obtidos pela equação de BET e pela Equação (4.10) estão apresentados no Anexo 2. A área superficial específica obtida neste

trabalho para a Zeólita NaY está dentro da faixa apresentada por Yang (1987), de 500 a 800 m^2/g , sendo que o valor obtido foi de 657 m^2/g .

Já a equação de Kelvin (Equação 2.67) é utilizada para o cálculo da fração de microporos presentes na amostra. Na Figura 4.15 a fração de poros com $d_p \leq 60 \text{ \AA}$ em função da fração mássica de Zeólita NaY está representada para cada amostra. Os resultados também mostraram uma tendência já esperada, pois as amostras com maior porcentagem mássica de Zeólita NaY apresentaram uma maior fração de poros com $d_p \leq 60 \text{ \AA}$. Entretanto, é possível observar um fato interessante nesta curva. As amostras de composição 2Ca-3Ze, 1Ca-4Ze e Zeólita NaY pura apresentaram valores muito próximos, 0,95; 0,97; 0,99; respectivamente. Isto pode ser explicado com o auxílio da curva da Figura 4.14. Como a área superficial específica é maior para as amostras que possuem uma quantidade maior de Zeólita NaY, o volume total de poros presentes nas amostras conseqüentemente será maior para aquelas que possuírem uma maior quantidade de Zeólita NaY. Logo, a fração de poros com $d_p \leq 60 \text{ \AA}$ calculada para a amostra de Zeólita NaY pura igual a 0,99 representa, por exemplo, uma quantidade absoluta de poros bem maior do que a fração de poros calculada para a amostra de 2Ca-3Ze igual a 0,95.

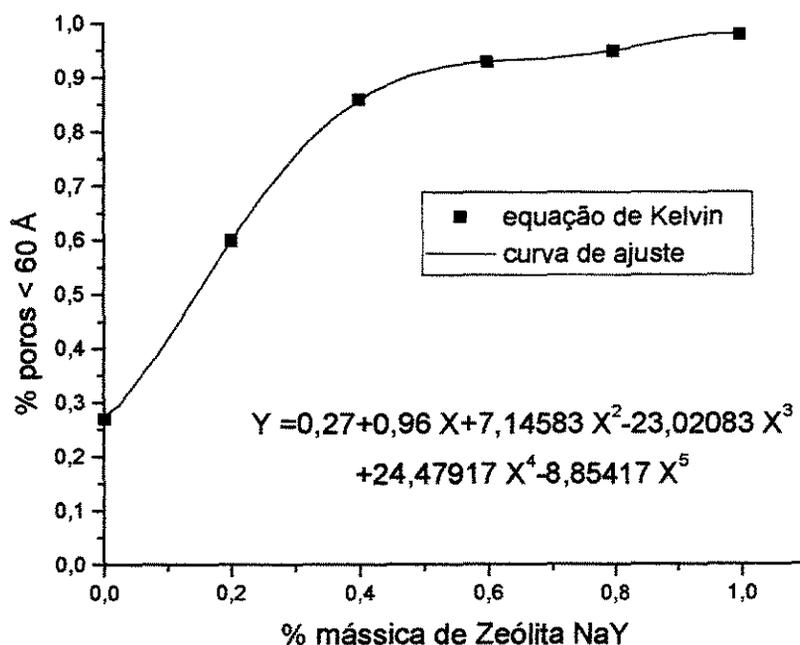


Figura 4.15 – Fração de poros com $d_p \leq 60 \text{ \AA}$ em função da fração mássica de Zeólita NaY.

A curva e a equação de ajuste da Figura 4.15 foram obtidas pelo *software* Microcal™ Origin™ 5.0. Os valores de fração de poros com $d_p \leq 60 \text{ \AA}$ estão apresentados no Anexo 2. Uma explicação mais clara do comportamento da curva de fração de poros com $d_p \leq 60 \text{ \AA}$ em função da fração mássica de Zeólita NaY, representada pela Figura 4.15, seria a construção da curva do volume total de poros com $d_p \leq 60 \text{ \AA}$ em função da fração mássica de Zeólita NaY. Esta curva está apresentada na Figura 4.16. O volume total de poros com $d_p \leq 60 \text{ \AA}$ foi calculado utilizando-se a equação de Kelvin. Através da Figura 4.16 pode-se confirmar que o volume total de microporos das amostras aumenta sempre à medida que a quantidade de Zeólita NaY é maior na amostra. E pela mesma Figura 4.16, pode-se perceber que este aumento acontece de uma forma linear. A correlação proposta pela Equação (4.11) também prediz quase com exatidão o volume total de poros com $d_p \leq 60 \text{ \AA}$ presente em cada amostra. Os dados para o Caulim puro e para a Zeólita NaY pura utilizadas na Equação (4.11) são aqueles obtidos utilizando-se a equação de Kelvin.

$$V_{dp \leq 60 \text{ \AA}} = \omega_Z \cdot V_{dp \leq 60 \text{ \AA}}^Z + \omega_C \cdot V_{dp \leq 60 \text{ \AA}}^C \quad (4.11)$$

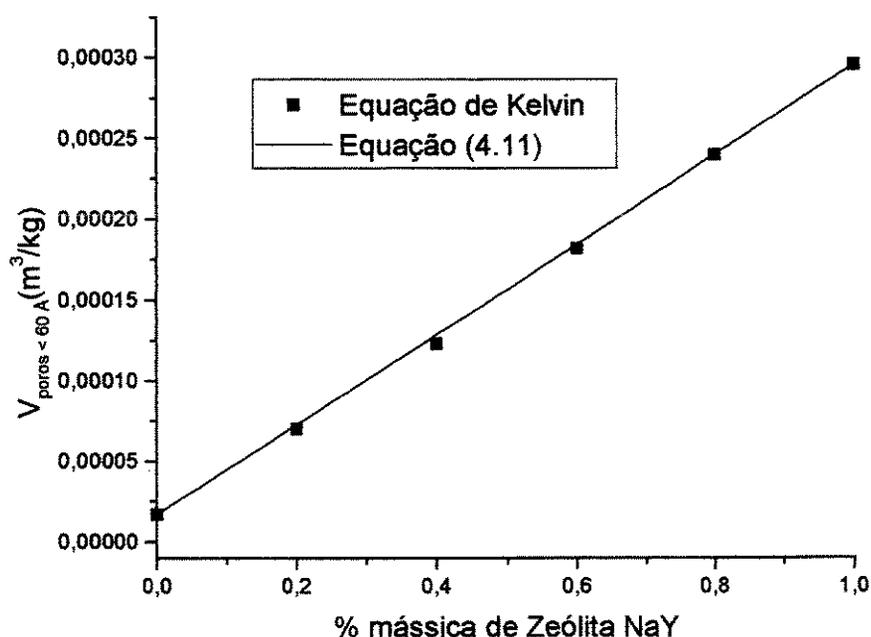


Figura 4.16 – Volume de poros com $d_p \leq 60 \text{ \AA}$ em função da fração mássica de Zeólita NaY.

Os resultados de volume de poro com $d_p \leq 60 \text{ \AA}$ obtidos pela Equação de Kelvin e pela Equação (4.11) para todas as amostras estão apresentados no Anexo 2. Com os resultados observados nas Figuras 4.14, 4.15 e 4.16, pode-se concluir que as equações de BET e Kelvin são indicadas para o cálculo de propriedades físicas dos sólidos utilizados neste trabalho e para as misturas destes sólidos, tal como a área superficial específica, a fração de microporos e o volume total de microporos (no caso deste trabalho, poros com $d_p \leq 60 \text{ \AA}$).

4.5 – Permeabilidade intrínseca.

A permeabilidade intrínseca das amostras foi calculada através da Equação (3.7) utilizando-se os valores de diâmetro médio de poro obtidos nas análises do porosímetro e também utilizando os valores de diâmetro médio de poro calculados pela Equação (4.12), a qual utiliza a fração de microporos presentes nas amostras, obtida através da equação de Kelvin.

$$\begin{aligned} d_{\text{médio}} = & \omega_C \cdot (\text{fração de poros com } d_p \leq 60 \text{ \AA} \cdot 0,002) \\ & + \omega_Z \cdot (\text{fração de poros com } d_p \leq 60 \text{ \AA} \cdot 0,00074) \\ & + (1 - \text{fração de poros com } d_p \leq 60 \text{ \AA}) \cdot d_{\text{por}} \end{aligned} \quad (4.12)$$

A Equação (4.12) fornece os resultados em micrômetros e faz uma correção aos resultados obtidos pelo porosímetro, visto que o volume de poros detectados por este aparelho não representa 100% dos poros presentes no material. O primeiro termo à direita da Equação (4.12) considera os poros do Caulim com menos de 60 Å de diâmetro, que neste trabalho são considerados possuírem 20 Å de diâmetro médio. O segundo termo à direita considera os poros da Zeólita NaY com menos de 60 Å de diâmetro, que possuem 7,4 Å de diâmetro médio. O terceiro termo à direita representa os poros presentes no material que mais de 60 Å de diâmetro. A Tabela 4.7 mostra a diferença entre o diâmetro médio de poro obtido pelo porosímetro e pela Equação (4.12). Os resultados de permeabilidade intrínseca utilizando-se os dados do porosímetro estão apresentados na

Figura 4.17 e os resultados obtidos utilizando-se a Equação (4.12) estão apresentados na Figura 4.18.

Tabela 4.7 – Diâmetro médio de poro obtido pela Equação (4.12) e pelo porosímetro.

| <i>Amostra</i> | <i>Porosímetro</i> (μm) | <i>Equação (4.12)</i> (μm) |
|----------------|---|--|
| Caulim | 0,0462 | 0,0325 |
| 4Ca-1Ze | 0,0391 | 0,0163 |
| 3Ca-2Ze | 0,0213 | 0,0037 |
| 2Ca-3Ze | 0,0170 | 0,0020 |
| 1Ca-4Ze | 0,0134 | 0,0014 |
| Zeólita NaY | 0,0125 | 0,0009 |

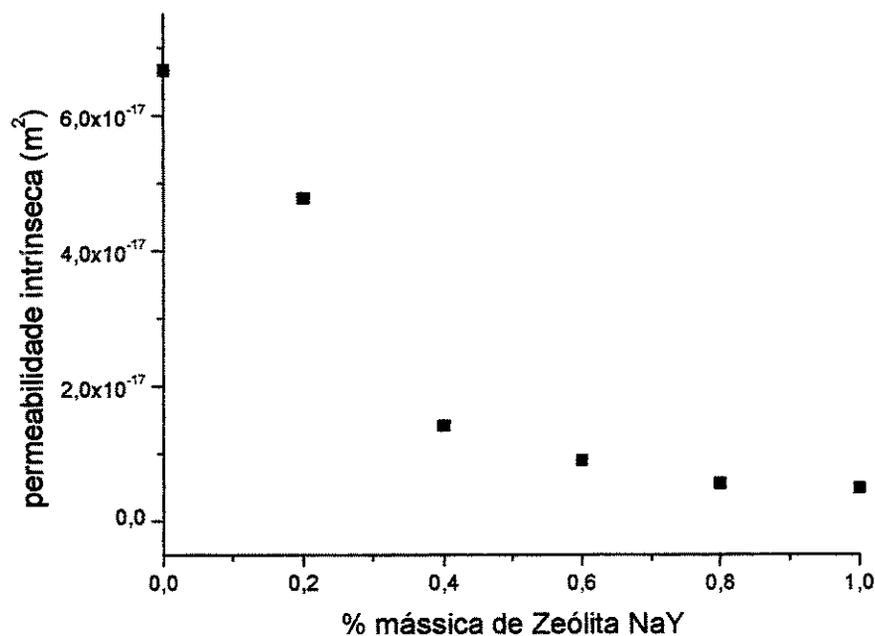


Figura 4.17 – Permeabilidade intrínseca em função da fração mássica de Zeólita NaY.
Diâmetro médio de poro fornecido pelo porosímetro.

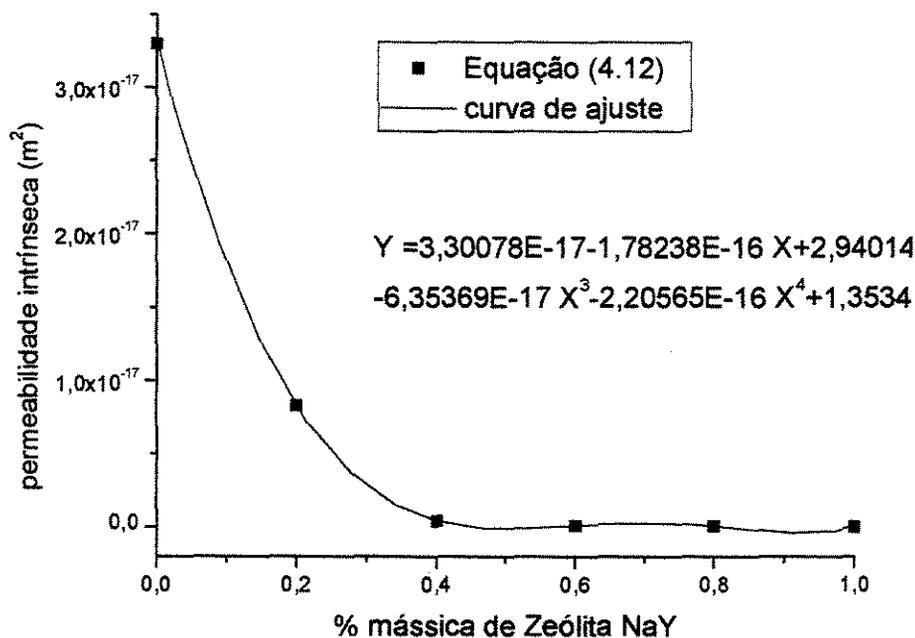


Figura 4.18 – Permeabilidade intrínseca em função da fração mássica de Zeólita NaY. Diâmetro médio de poro obtido pela Equação (4.12).

A curva e a equação de ajuste da Figura 4.18 foram obtidas pelo *software* Microcal™ Origin™ 5.0. A permeabilidade intrínseca apresentou o mesmo comportamento para os dois métodos de determinação. Pela curva da Figura 4.18 fica claro que a presença de Zeólita NaY na amostra tende a controlar o transporte de água através de seus microporos e manter a permeabilidade intrínseca constante em um valor muito baixo. A Tabela 4.8 apresenta uma comparação entre os pontos obtidos pelos dois métodos de determinação de permeabilidade intrínseca.

Tabela 4.8 – Valores de permeabilidade intrínseca obtidos por dois métodos diferentes.

| <i>Amostra</i> | <i>Permeabilidade intrínseca</i> <i>(m²)</i> | |
|----------------|--|-------------------------|
| | Dados do porosímetro | Dados da Equação (4.12) |
| Caulim | $6,7 \times 10^{-17}$ | $3,3 \times 10^{-17}$ |
| 4Ca-1Ze | $4,8 \times 10^{-17}$ | $8,3 \times 10^{-18}$ |
| 3Ca-2Ze | $1,4 \times 10^{-17}$ | $4,3 \times 10^{-19}$ |
| 2Ca-3Ze | $9,0 \times 10^{-18}$ | $1,3 \times 10^{-19}$ |
| 1Ca-4Ze | $5,6 \times 10^{-18}$ | $6,1 \times 10^{-20}$ |
| Zeólita NaY | $4,8 \times 10^{-18}$ | $2,5 \times 10^{-20}$ |

Pela Tabela 4.8 é possível notar que para todas as amostras, com exceção da amostra de Caulim puro, houve uma diferença de ordem de grandeza no valor da permeabilidade intrínseca comparando-se os dois métodos de determinação. Isso se deve à limitação do porosímetro em detectar os microporos presentes na Zeólita NaY e no Caulim, ocasionando um erro no valor de diâmetro médio de poro fornecido por este aparelho. Logo, é possível concluir nesta seção que a melhor maneira de se obter os valores de permeabilidade intrínseca para materiais que apresentam microporos é utilizando um conjunto de informações fornecidas pela equação de Kelvin (fração de microporos) e pelo porosímetro (diâmetro médio de poro) na Equação (4.12).

Uma determinação experimental da permeabilidade intrínseca do Caulim puro realizada por Kroes (1999) apresentou como resultado $8,7 \times 10^{-17} \text{ m}^2$, resultado próximo aos resultados obtidos neste trabalho (Tabela 4.8), o que comprova a eficiência da utilização da Equação (4.12) na determinação da permeabilidade intrínseca mesmo quando o sólido apresenta microporos. Já o porosímetro fica limitado ao estudo da permeabilidade intrínseca, através dos dados de diâmetro médio de poro, para sólidos que não possuem microporos.

4.6 – Permeabilidade relativa.

A Figura 4.19 apresenta a permeabilidade relativa de todas as amostras em função do grau de saturação.

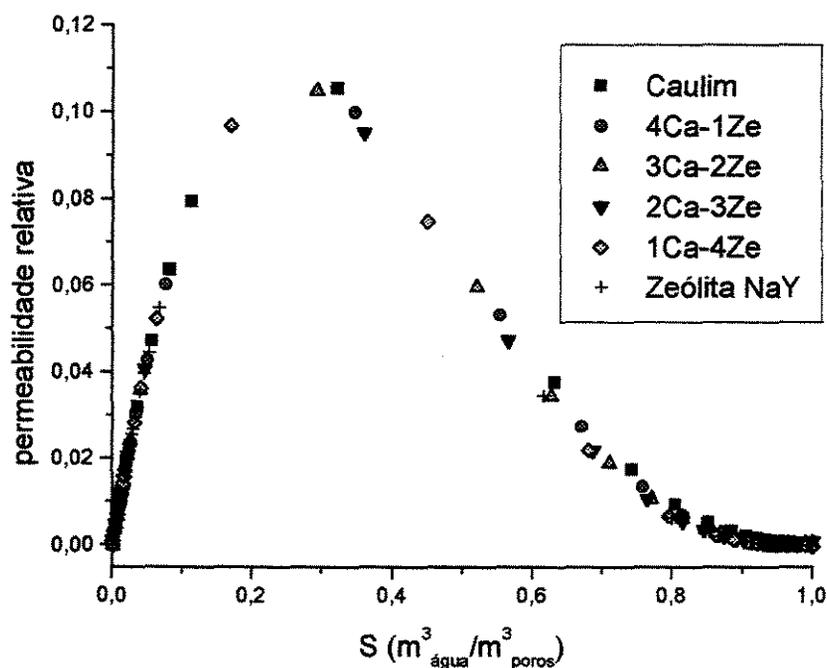


Figura 4.19 – Permeabilidade relativa em função do grau de saturação.

É interessante notar na Figura 4.19 que os pontos obtidos praticamente se sobrepõem. Esses pontos foram obtidos a partir dos dados fornecidos pelo porosímetro e pela metodologia descrita pela Seção 3.2.6.2. Na realidade, para todas as amostras, não é possível alcançar $S = 1$ nas análises realizadas no porosímetro, devido à limitação deste aparelho, como já foi dito anteriormente. Pela metodologia apresentada pela Seção 3.2.6.2, considera-se que a amostra está completamente saturada de Mercúrio ao final da etapa de intrusão, logo sempre é possível calcular, segundo essa metodologia, o volume total de Mercúrio penetrado na amostra na situação de saturação total.

Logo, para uma situação mais realística, as curvas não deveriam se sobrepor, mas se deslocarem para a esquerda à medida que a fração mássica de Zeólita NaY é maior na amostra. Uma alternativa de se obter um resultado mais próximo do real seria alterar os valores do parâmetro α na Equação (2.75). Na Figura 4.19 foi utilizado $\alpha = 1$ para todas as amostras. Entretanto, como os valores de grau de saturação estão mascarados, mesmo uma variação dos valores de α não permitiria uma conclusão definitiva sobre o valor deste parâmetro.

Apesar do erro detectado no resultado apresentado pela Figura 4.19, a metodologia apresentada pela Seção 3.2.6.2 para o cálculo da permeabilidade relativa não é invalidada, desde que seja possível obter a distribuição de diâmetro de poro em função da pressão de intrusão de Mercúrio de forma precisa. Esta mesma metodologia, utilizando-se o porosímetro usado neste trabalho, pode ser muito bem empregada na comparação de materiais que possuam estruturas diferentes e não apresentem microporos.

4.7 – Curvas de secagem.

As curvas de secagem foram realizadas para comprovar os diferentes comportamentos de dessorção de água entre as amostras e também para se verificar os diferentes valores de saturação inicial das amostras. Como era esperado, o tempo de secagem total das amostras para uma mesma temperatura aumentou à medida que a quantidade de Zeólita NaY presente na amostra era maior. Isso se deve ao fato da Zeólita NaY possuir microporos onde as moléculas de água estão fortemente ligadas nas superfícies desses microporos e, portanto, necessitam de uma alta energia de ativação para serem deslocadas para a superfície das amostras e evaporarem. O valor de saturação inicial também foi maior para as amostras que possuíam uma quantidade maior de Zeólita NaY, e estão apresentados na Tabela 4.9. Este fato era evidentemente esperado devido ao maior volume de poros que estão presentes na Zeólita NaY. Para a temperatura de 150°C, as curvas de secagem das camadas delgadas e as curvas de secagem das pastilhas apresentadas respectivamente pelas Figuras 4.20 e 4.21, foram obtidas segundo a metodologia apresentada na Seção 3.3

Foram realizados mais dois ensaios de secagem para cada pastilha e para cada camada delgada para outros dois valores de temperatura, um acima e outro abaixo de 150 °C. Esses dois valores foram de 120°C e 200°C e os resultados também seguiram o mesmo comportamento, onde as pastilhas que possuíam uma maior quantidade de Zeólita NaY apresentaram um tempo maior de secagem. Obviamente, para os ensaios de 120°C e 200°C, os tempos de secagem total das amostras foram respectivamente menores e maiores comparando-se com os ensaios a 150°C.

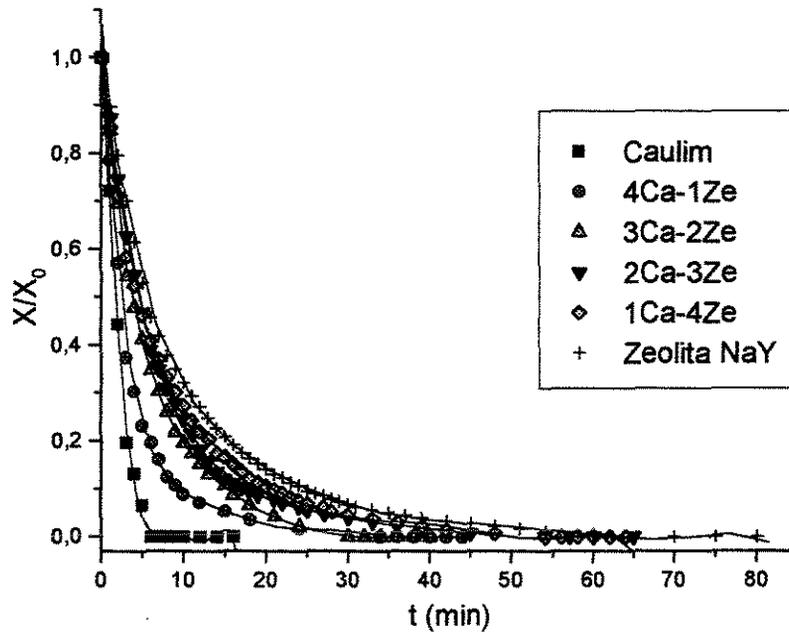


Figura 4.20 – Curvas de secagem de camadas delgadas a $T = 150^{\circ}\text{C}$.

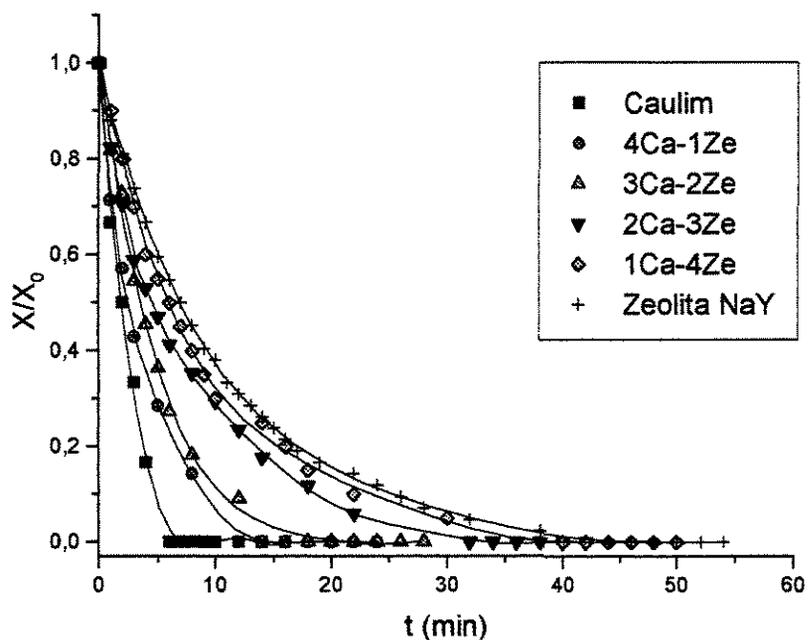


Figura 4.21 – Curvas de secagem das pastilhas a 150°C.

Tabela 4.9 – Valores de teor de umidade inicial das pastilhas.

| Amostra | Caulim | 4Ca-1ZE | 3Ca-2ZE | 2Ca-3ZE | 1Ca-4ZE | Zeólita NaY |
|----------------|--------|---------|---------|---------|---------|-------------|
| X ₀ | 0,0583 | 0,0854 | 0,1549 | 0,2152 | 0,2326 | 0,4773 |

As curvas de ajuste dos pontos experimentais apresentados nas Figuras 4.20 e 4.21 foram obtidas pelo software Microcal™ Origin™ 5.0 e estão representadas pela Equação (4.13), e os valores das constantes da Equação (4.13) estão apresentados na Tabela 4.10 para as camadas delgadas e pela Tabela 4.11 para as pastilhas.

$$X = A + B*t + C*t^2 + D*t^3 + E*t^4 + F*t^5 + G*t^6 + H*t^7 \quad (4.13)$$

Tabela 4.10 – Constantes utilizadas na Equação (4.13) para as camadas delgadas.

| <i>Parâmetro</i> | Caulim | 4Ca-1ZE | 3Ca-2ZE | 2Ca-3ZE | 1Ca-4ZE | Zeólita NaY |
|------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|-------------------------|-------------------------|------------------------|
| A | 1,00748 | 1,01694 | 1,00879 | 1,00492 | 0,99396 | 1,01456 |
| B | -0,3136 | -0,30299 | -0,19889 | -0,15322 | -0,16684 | -0,13397 |
| C | -0,00226 | 0,04258 | 0,02161 | 0,0115 | 0,01604 | 0,00965 |
| D | 0,01139 | -0,00329 | -0,00146 | -5,064x10 ⁻⁴ | -9,229x10 ⁻⁴ | -4,16x10 ⁻⁴ |
| E | -0,00164 | 1,45910 ⁻⁴ | 6,1x10 ⁻⁵ | 1,362x10 ⁻⁵ | 3,109x10 ⁻⁵ | 1,067x10 ⁻⁵ |
| F | 9,2x10 ⁻⁵ | -3,7x10 ⁻⁶ | -1,5x10 ⁻⁶ | -2,201x10 ⁻⁷ | -5,956x10 ⁻⁷ | -1,58x10 ⁻⁷ |
| G | -1,9x10 ⁻⁶ | 4,99x10 ⁻⁸ | 2,1x10 ⁻⁸ | 1,956x10 ⁻⁹ | 5,983x10 ⁻⁹ | 1,242x10 ⁻⁹ |
| H | - | -2,7x10 ⁻¹⁰ | -1x10 ⁻¹⁰ | -7,31x10 ⁻¹² | -2,44x10 ⁻¹¹ | -3,9x10 ⁻¹² |

Tabela 4.11 – Constantes utilizadas na Equação (4.13) para as pastilhas.

| <i>Parâmetro</i> | Caulim | 4Ca-1ZE | 3Ca-2ZE | 2Ca-3ZE | 1Ca-4ZE | Zeólita NaY |
|------------------|------------------------|------------------------|-----------------------|-------------------------|------------------------|------------------------|
| A | 0,98468 | 0,99671 | 1,00674 | 0,99908 | 1,00687 | 0,9896 |
| B | -0,29941 | -0,33184 | -0,18937 | -0,19759 | -0,1231 | -0,09852 |
| C | 0,02312 | 0,07236 | 0,01497 | 0,02779 | 0,00764 | 0,00481 |
| D | 8,248x10 ⁻⁴ | 0,01021 | -6,1x10 ⁻⁴ | -0,00246 | -2,58x10 ⁻⁴ | -1,31x10 ⁻⁴ |
| E | 0,23491 | 8,378x10 ⁻⁴ | 0,00201 | 1,249x10 ⁻⁴ | 1,827x10 ⁻⁶ | -2,15x10 ⁻⁸ |
| F | 0,47172 | -3,84x10 ⁻⁵ | 0,00223 | -3,57x10 ⁻⁶ | 7,811x10 ⁻⁷ | -4x10 ⁻⁹ |
| G | 0 | 9,185x10 ⁻⁷ | 0 | 5,329x10 ⁻⁸ | 0 | 0 |
| H | 0 | -8,89x10 ⁻⁹ | 0 | -3,23x10 ⁻¹⁰ | 0 | 0 |

4.8 – Distribuição de tamanho de partículas.

Com os dados de distribuição de tamanho de partícula, é possível saber se os espaços formados entre as partículas de Caulim são preenchidos com partículas de Zeólita NaY ou se permanecem vazios. Isto pode colaborar para o entendimento dos valores de porosidade das amostras formadas pela mistura destes dois materiais e também para a compreensão do comportamento de dessecagem de água que ocorre na amostra no momento da secagem. Através de possíveis representações de estruturas das amostras, seria possível identificar com mais precisão o local onde a água que não está adsorvida nos poros dos materiais estaria presente na amostra.

Os Anexos 3 e 4 apresentam as distribuições completas de tamanho de partícula tanto para o Caulim como para a Zeólita.

Com os valores de diâmetro médio das partículas de Caulim e de Zeólita NaY é possível saber a organização geométrica necessária das partículas de Caulim para que essas envolvam uma partícula de Zeólita NaY. A Figura 4.22 apresenta 4 arranjos possíveis entre as partículas de Caulim e uma esfera de diâmetro máximo possível que pode ser acomodada no espaço vazio formado entre as partículas de Caulim. As circunferências marcadas representam possíveis partículas de Zeólita NaY e as circunferências em branco representam as partículas de Caulim.

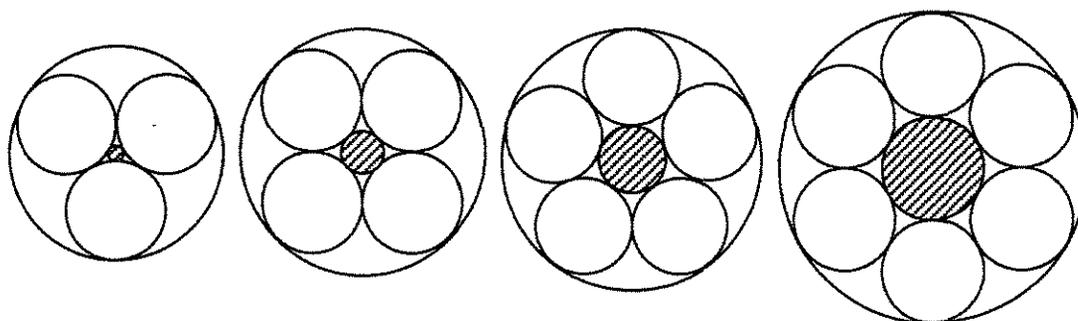


Figura 4.22 – Partículas de Zeólita NaY envolvidas por partículas de Caulim.

Através do editor de Figuras do MOffice 2000®, e utilizando o diâmetro médio de partícula igual a 3,8 μm para as partículas de Caulim, obtido nas análises realizadas no

Contador Coulter, é possível construir os esquemas da Figura 4.22 e obter o diâmetro das circunferências que representam as possíveis partículas de Zeólita NaY.

A Tabela 4.12 apresenta os principais resultados obtidos nas análises do Contador Coulter. Na Figura 4.22, o diâmetro das circunferências hachuradas que estão envolvidas por 3, 4, 5 e 6 partículas de Caulim são, respectivamente, 0,6 μm , 1,6 μm , 2,6 μm e 3,8 μm .

Tabela 4.12 – Distribuição de tamanho das partículas de Caulim e da Zeólita NaY.

| <i>Material</i> | $d_{maior} (\mu\text{m})$ | $d_{médio} (\mu\text{m})$ | $d_{menor} (\mu\text{m})$ |
|-----------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Caulim | 19,2 | 3,8 | 0,8 |
| Zeólita NaY | 8,3 | 2,3 | 0,9 |

Considerando o diâmetro da partícula de Zeólita NaY como o diâmetro médio obtido pelo Contador Coulter (2,3 μm), é possível concluir que para uma partícula de Zeólita NaY estar completamente contornada por partículas de Caulim são necessárias no mínimo 5 partículas de Caulim. Logo, agrupamentos constituídos por 3 ou 4 partículas de Caulim formarão um vazio que poderão permanecer vazios ou serem preenchidos por uma pequena quantidade de partículas de Zeólita NaY ou do próprio Caulim que possuem um diâmetro inferior a 1,6 μm . Já arranjos com 6 partículas de Caulim formam um espaço suficiente para acomodar uma partícula de Zeólita NaY ou mesmo uma outra partícula de Caulim, restando ainda um pequeno volume de vazio que poderá permanecer vazio ou ser preenchido com outras partículas de diâmetro reduzido.

Como foi apresentado na Seção 4.3, a porosidade das amostras tende a aumentar à medida que a fração mássica de Zeólita NaY é maior. Isto comprova que os espaços vazios formados pelas partículas de Caulim não são o fator que determinam o valor da porosidade das amostras, pois para amostras com baixas frações mássicas de Zeólita NaY, o que provoca um aumento na quantidade de vazios presentes na amostra, a porosidade foi menor. A mesma conclusão pode ser tomada para a dessorção de água que ocorre durante a secagem das amostras. O tempo de secagem das amostras foi maior para aquelas que possuíam uma maior quantidade de Zeólita NaY em suas composições. Logo, é possível

concluir que a água presente nos espaços vazios formados pelas partículas de Caulim é facilmente removida das amostras. Finalmente, pode-se concluir neste tópico que os microporos presentes na estrutura da Zeólita NaY foram determinantes nos valores de porosidade das amostras, possuindo um volume bem mais significativo do que os poros do Caulim e os espaços vazios presentes nas amostras e também são os controladores do transporte de água que ocorre nas amostra durante a dessorção de umidade.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

Todas as propriedades físicas propostas neste trabalho apresentaram um comportamento coerente comparando-se os resultados experimentais das seis amostras preparadas. Para as equações que relacionam as propriedades dos materiais puros com as propriedades das misturas, a fração volumétrica pode ser utilizadas na determinação das densidades real e *bulk*, e a fração mássica pode ser utilizada na determinação do teor máximo de umidade adsorvida, área superficial específica, fração de poros com $d_p \leq 60 \text{ \AA}$, volume de poros com $d_p \leq 60 \text{ \AA}$ e diâmetro médio de poro, além das densidades real e *bulk*.

A equação proposta para o cálculo da densidade *bulk* não apresentou resultados tão eficientes para determinadas amostras como apresentou as equações propostas para o cálculo da densidade real, área superficial específica e da fração de poros com $d_p \leq 60 \text{ \AA}$. Os valores de porosidade obtidos pelo porosímetro apresentaram um grande desvio em relação aos valores obtidos pela Equação (2.24), principalmente para as amostras com maior quantidade de Zeólita NaY em suas composições. Isto se deveu à limitação do aparelho em detectar poros com $d_p \leq 60 \text{ \AA}$.

A utilização dos dados fornecidos pelas isotermas de dessorção se mostrou muito eficiente na caracterização de materiais porosos. Esses dados podem ser aplicados nas equações de Kelvin e BET para a determinação, respectivamente, da área superficial específica e na determinação da fração de poros com $d_p \leq 60 \text{ \AA}$ presente nas amostras. As equações propostas para o cálculo destas duas propriedades para as misturas de Caulim e Zeólita NaY a partir dos valores obtidos para os sólidos puros apresentaram um acordo quase total com os dados experimentais, validando tanto a metodologia empregada como as equações sugeridas.

CAPÍTULO 6

SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Com a obtenção das propriedades físicas do Caulim e da Zeólita NaY sugeridas na introdução deste trabalho, e com a validação das equações propostas através dos dados experimentais, a sugestão inicial do trabalho foi realizada e, conseqüentemente, alguns assuntos para discussão aparecem ao longo do trabalho. Alguns destes pontos poderão ser utilizados em trabalhos futuros sobre a caracterização de sólidos porosos. Entre estes assuntos, pode-se citar:

- A utilização de um terceiro ou mais componentes, para que a metodologia apresentada neste trabalho não fique restrita a uma mistura binária, mas que possa ser testada para a mistura de três ou mais componentes;
- Um estudo sobre o transporte de água nos poros dos materiais, através da obtenção do coeficiente de difusão efetiva. Este coeficiente poderá ser obtido através do cálculo do coeficiente de difusão de superfície e do coeficiente de difusão no poro, conforme modelo proposto por Silva *et al.* (2000), o qual se baseia nas propriedades estudadas neste trabalho. Além disso, uma relação entre os coeficientes de difusão dos materiais puros poderá ser feita para a predição do coeficiente de difusão referente às misturas destes materiais;
- A determinação experimental e precisa do ângulo de contato entre o Mercúrio e o sólido que está sendo estudado, para a obtenção de valores mais precisos de distribuição de tamanho de poros, do diâmetro médio de poro e, conseqüentemente, da permeabilidade intrínseca, o que resultará também em resultados mais precisos no cálculo do coeficiente de difusão do líquido e do gás.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CHEN, J., HOPMANS, J.W., GRISMER, M.E. Parameter estimation of two-fluid capillary pressure-saturation and permeability functions. *Advances in Water Resources*, v.22, n.5, p.479-493, 1999

CHEREMISINOFF, N.P. *Encyclopedia of fluid mechanics*. Houston: Gulf Publishing Company, 1986. vol.4, cap.1, p.3-39.

CLAUSER, C., PAPE, H., IFFLAND, J. Permeability prediction based on fractal pore-space geometry. *Geophysics*, v.64, n.5, p.1447-1460, 1999

COUTURE, F.; JOMAA, W.; PUIGGALI, J.R. Drying behaviour as influenced by the relative permeability relations. *Transport in Porous Media*. v. 23, n.3, p.303-335, 1996.

DULLIEN, F.A.L. *Porous Media. Fluid Transport and Pore Structure*. 2.ed. Academic Press Limited, London, 1992. Cap. 2: Capillarity in Porous Media, p.177-180

KEEY, R.B. *Drying of loose and particulate materials*. Hemisphere Publishing Corporation: New York, 1992.

KERKHOF, P.J.A.M. Modified Maxwell-Stefan model for transport through inert membranes: the binary friction model. *Chemical Engineering Journal*. v.64, n.3, p.319-342, 1996.

KRISHNA, R. Multicomponent surface diffusion of adsorbed species: A description based on the generalized Maxwell-Stefan equations. *Chemical Engineering Science*. v.45, n.7, p.1779-1791, 1990.

KRISHNA, R. A unified approach to the modelling of intraparticle diffusion in adsorption processes. *Gas Separation and Purification*. v.7, n.2, p.91-104, 1993.

KRISHNA, R.; WESSELINGH, J.A. The Maxwell-Stefan approach to mass transfer. *Chemical Engineering Science*. v.52, n.6, p.861-911, 1997.

KROES, B. *The influence of material properties on drying kinetics*. Eindhoven: Technical University of Eindhoven, 1999. 138 p. Tese (Doutorado)

KROES, B.; COUMANS, W.J.; PEL, L.; KERKHOF, P.J.A.M. Validation of a physically based drying model with the aid of NMR-imaging. 11th *International Drying Symposium*, v. A, p. 264-271, 1998.

LOWELL, S., SHIELDS, J.E. *Powder surface area and porosity*. London: Chapman and Hall, 1991, 250 p.

van der SANDEN, S.C.T. Unpublished data. Eindhoven University of Technology, 1999.

van der SANDEN, S.C.T.; COUMANS, W.J.; KERKHOF, P.J.A.M. Desorption isotherms and diffusion coefficients of catalytic materials. 11th *International Drying Symposium*. v.A, p.762-769, 1998.

SILVA, M.A.; KERKHOF, P.J.A.M.; COUMANS, W.J. Estimation of effective diffusivity in drying of heterogeneous porous media. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. v.39, n.5, p.1443-1452, 2000.

SILVA, M.A.; van der SANDEN, S.C.T. Unpublished data. Eindhoven University of Technology, 1999.

STENCL, J.; OTTEN, L.; GOTTHARDOVA, J.; HOMOLA, P. Model comparisons of equilibrium moisture content of prunes in the temperature range of 15-45°C. *Journal of Stored Products Research*. v.35, p.27-36, 1999.

TRAN, T.T., SRZEDNICKI, G.S., DRISCOLL, R.H. Effects of aeration on the quality of popcorn. *Journal of agricultural engineering scientific research and development*. v.1, december 1999.

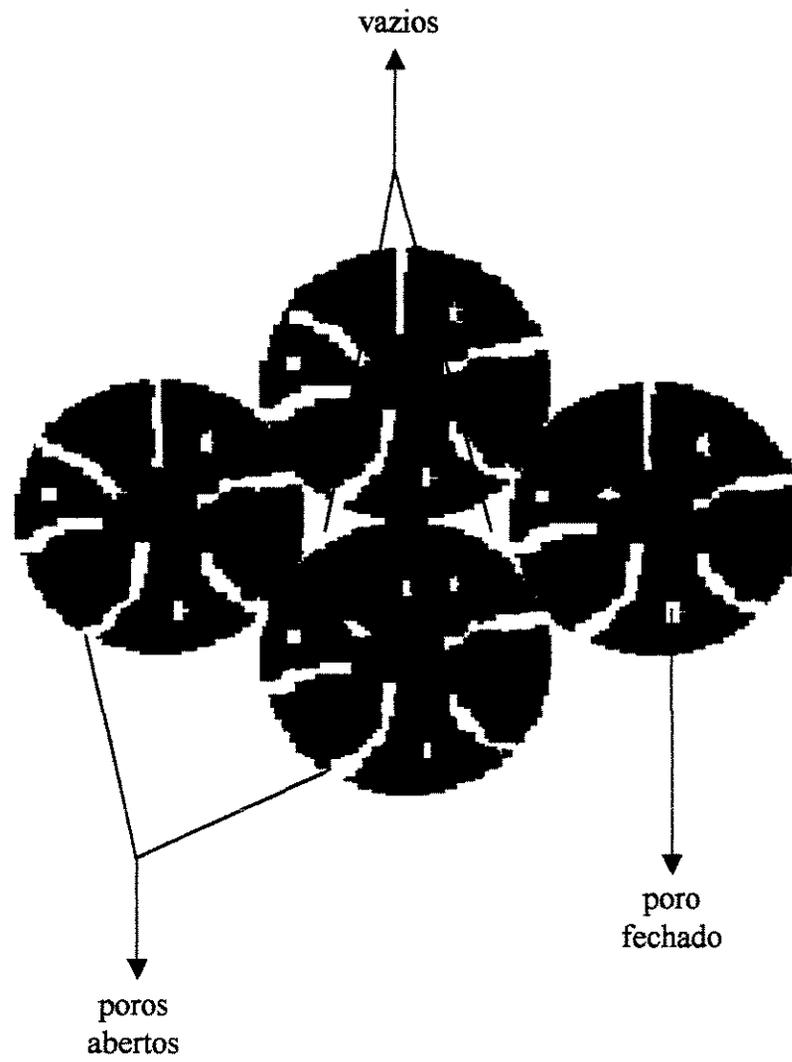
VELDE, B. *Developments in sedimentology clay minerals*. Amsterdam: Elsevier, 1985. Cap.1: *Clay minerals: a physico-chemical explanation of their occurrence*, p.7-11.

WEBB, P.A., ORR C. *Analytical methods in fine particle technology*. 1.ed., 1997. Cap. IV, V e VII, p.155-218 e p.280-282.

YANG, R.T. *Gas separation by adsorption processes*. Boston: Butterworth Publishers, 1987, vol.1, cap.1, p.1-5.

YOSHIDA, H.; MAEKAWA, M.; NANGO, M. Parallel transport by surface and pore diffusion in a porous membrane. *Chemical Engineering Science*. v.46, n.2, p.429-438, 1991

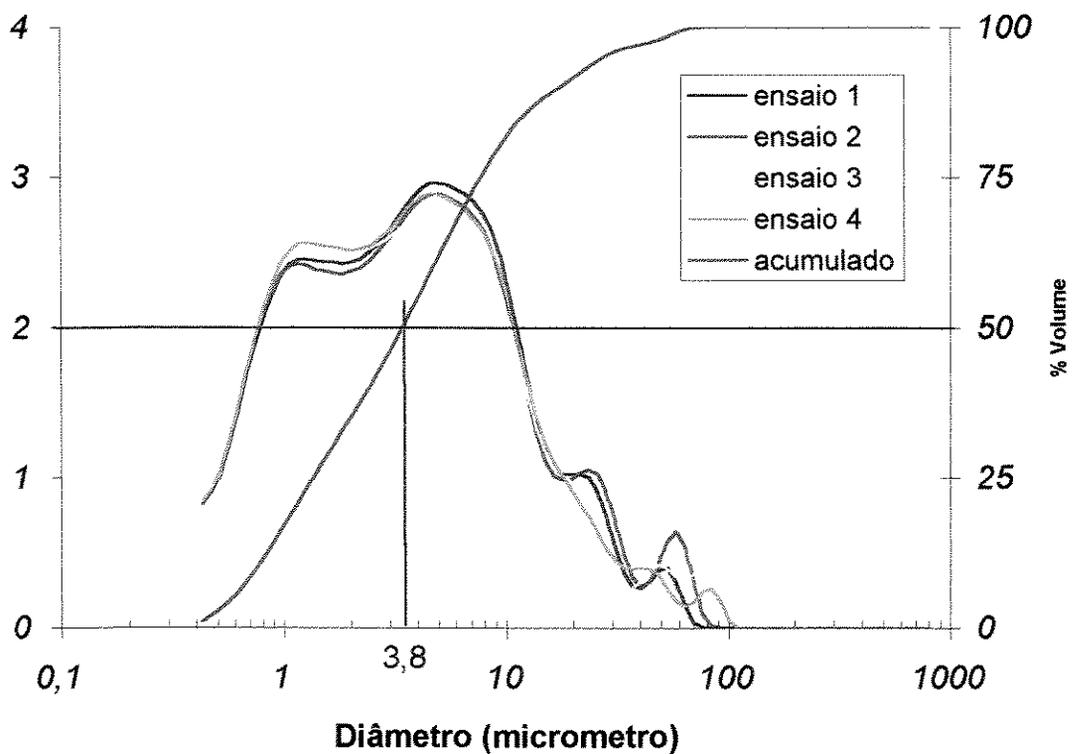
ANEXO 1 – Representação de um conjunto de partículas.



ANEXO 2 – Valores experimentais de porosidade, área superficial específica, fração de poros com $d_p \leq 60 \text{ \AA}$ e volume total de poros com $d_p \leq 60 \text{ \AA}$ de todas as amostras.

| <i>Amostra</i> | <i>fração de poros com $d_p \leq 60 \text{ \AA}$</i> | <i>Porosidade Resultados obtidos pela Equação (2.24)</i> | <i>Volume de poros com $d_p \leq 60 \text{ \AA}$. Equação de Kelvin (m^3/kg)</i> | <i>Área superficial específica. Equação de BET (m^2/g)</i> |
|----------------|---|--|--|---|
| Caulim | 0,31 | 0,4569 | $6,29 \times 10^{-5}$ | 34,0550 |
| 4Ca-1Ze | 0,61 | 0,5066 | $1,18 \times 10^{-4}$ | 152,5170 |
| 3Ca-2Ze | 0,89 | 0,5546 | $1,43 \times 10^{-4}$ | 279,5054 |
| 2Ca-1Ze | 0,95 | 0,5846 | $1,96 \times 10^{-4}$ | 404,8675 |
| 1Ca-4Ze | 0,97 | 0,6066 | $2,53 \times 10^{-4}$ | 533,9602 |
| Zeólita NaY | 0,99 | 0,6052 | $3,03 \times 10^{-4}$ | 656,8978 |

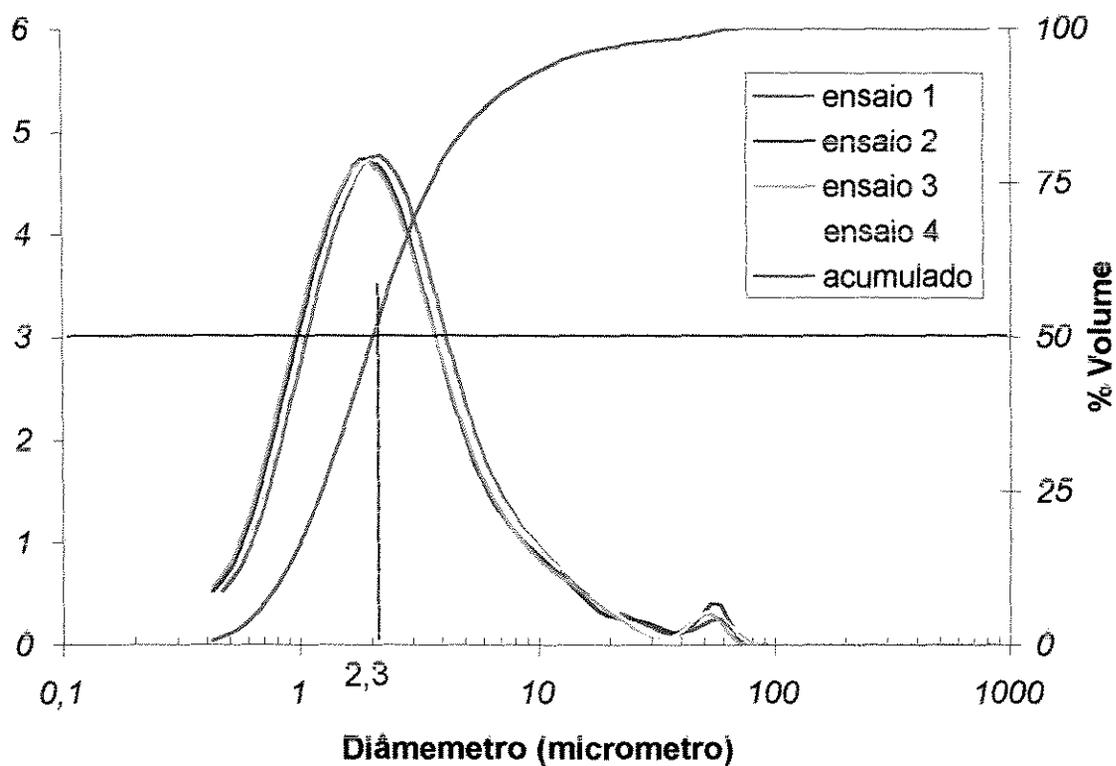
| <i>Amostra</i> | <i>Volume de poros com $d_p \leq 60 \text{ \AA}$ (m^3/kg)</i> | | <i>Área superficial específica (m^2/g)</i> | |
|----------------|---|-----------------|---|-----------------|
| | <i>Equação (4.11)</i> | <i>Erro (%)</i> | <i>Equação (4.10)</i> | <i>Erro (%)</i> |
| Caulim | $6,29 \times 10^{-5}$ | 0 | 34,0550 | 0 |
| 4Ca-1Ze | $1,11 \times 10^{-4}$ | 5,93 | 158,6236 | 4,00 |
| 3Ca-2Ze | $1,59 \times 10^{-4}$ | 11,19 | 283,1921 | 1,32 |
| 2Ca-3Ze | $2,07 \times 10^{-4}$ | 5,61 | 407,7607 | 0,71 |
| 1Ca-4Ze | $2,55 \times 10^{-4}$ | 0,79 | 532,3292 | 0,31 |
| Zeólita NaY | $3,03 \times 10^{-4}$ | 0 | 656,8978 | 0 |

ANEXO 3 – Distribuição de tamanho de partícula do Caulim puro em pó.

Determinação do diâmetro de partícula médio do Caulim puro em pó.

Diâmetro médio = 3,8 μm

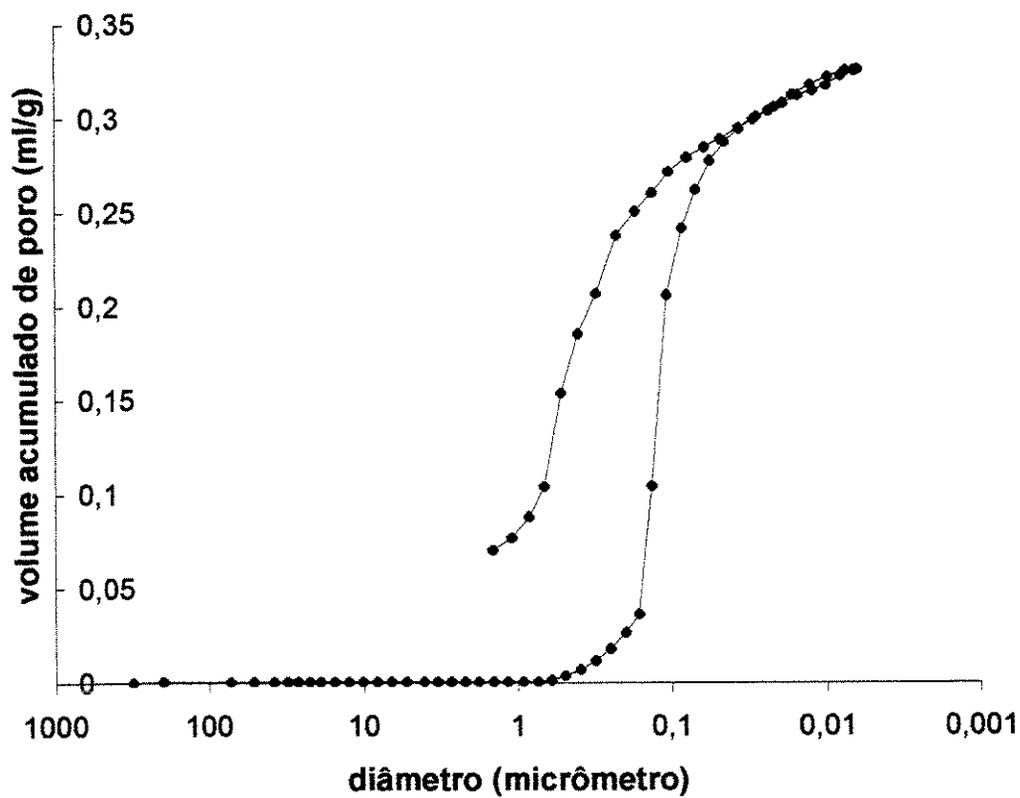
ANEXO 4 – Distribuição de tamanho de partícula da Zeólita NaY pura em pó.



Determinação do diâmetro de partícula médio da Zeólita NaY pura em pó.

Diâmetro médio = 2,3 µm

ANEXO 5 – Porosimetria de Mercúrio: Volume acumulado de poro em função do diâmetro de poro para uma amostra de Caulim puro.



UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE