UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ COORDENAÇÃO DE ENGENHARIA QUÍMICA CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA

VANESSA WERLANG

# ESTUDO TEÓRICO EXPERIMENTAL DA CONDUTIVIDADE – SOLUÇÕES IÔNICAS

PONTA GROSSA 2015

## VANESSA WERLANG

# ESTUDO TEÓRICO EXPERIMENTAL DA CONDUTIVIDADE – SOLUÇÕES IÔNICAS

Trabalho apresentado como avaliação parcial da disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso II, no curso de Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup>. Giane Gonçalves Lenzi

PONTA GROSSA 2015



Ministério da Educação Universidade Tecnológica Federal do Paraná Câmpus Ponta Grossa Coordenação de Engenharia Química



#### TERMO DE APROVAÇÃO

Título da Monografia

por

Vanessa Werlang

restrições ou reprovado).

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup>. Erica Roberta Lovo da Rocha Watanabe (UTFPR)

> Prof. Dr. Ervin Kaminski Lenzi (UEPG)

Prof<sup>a</sup>. Dra. Giane <sup>o</sup>Gonçalves Lenzi (UTFPR) Orientador

> Profa. Dra. Juliana Martins Teixeira de Abreu Pietrobelli Responsável pelo TCC do Curso de Engenharia Química

"A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso"

"O desejo profundo da humanidade pelo conhecimento é justificativa suficiente para nossa busca contínua." (STEPHEN HAWKING)

"O único lugar aonde o sucesso vem antes do trabalho é no dicionário." (Albert Einstein)

As duas pessoas que mais amo neste mundo Maria Rosani Werlang e Lauro Werlang, pelo amor e formação.

### AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus pelas oportunidades concedidas a mim. Aos meus país e meu irmão pelo amor, carinho e principalmente pela incentivo para trilhar mais essa jornada. A professora Dr<sup>a</sup> Giane Gonçalves Lenzi pela chance de realizar este trabalho, a minha amiga e colega Nicole Lebrão pela ajuda na realização desta pesquisa e aos meus amigos e colegas pela paciência destes últimos meses.

#### RESUMO

WERLANG, Vanessa. Estudo teórico experimental da condutividade – soluções iônicas. 2015. 81f. Trabalho de conclusão de curso(Engenharia Química) Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2015.

Este trabalho apresenta uma abordagem teórica-experimental sobre a difusão de íons e a condutometria de soluções iônicas. Os fundamentos utilizados relacionaram a teoria da transferência de massa, difusão, coeficiente difusivo de soluções iônicas e condutometria iônica. Foram utilizados para o estudo da mobilidade dos íons os sais acetato de potássio e citrato de sódio tribásico, em diferentes temperaturas (20, 25 e 35°C). Os resultados indicaram uma diferente resposta elétrica, isto é, um comportamento distinto dos íons de soluções aquosas dos sais puros e em mistura. Verificou-se que a mistura de soluções, assim como a temperatura, influencia diretamente a condutividade. Para a temperatura de 20°C o resultado da sequência para a condutividade em função do tempo foi: 10%acetato-90%citrato >90% acetato-10% citrato>50% acetato-50% citrato > citrato > acetato; para a temperatura de 25°C a seguência aproximada foi : citrato>acetato >50% acetato-50%citrato >90% acetato-10% citrato>10% acetato-90% citrato (até ~ 10 min) e para temperatura de 35°C a condutividade em função do tempo seguiu a sequência: 10% acetato-90% citrato >50% acetato-50% citrato > citrato >90% acetato-10% citrato > acetato. Além disso, os dados experimentais obtidos foram ajustados com o modelo proposto por Drude.

Palavras-chave: difusão, condutividade, citrato de sódio tribásico, acetato de potássio, influência temperatura.

#### ABSTRACT

WERLANG, Vanessa. Experimental conductivity theoretical study - ionic solutions. 2015. 81f. Trabalho de conclusão de curso(Engenharia Química ) Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2015.

This paper presents a theoretical and experimental approach to the diffusion of ions and conductimetry of ionic solutions. The bases used related theory of mass transfer, diffusion, diffusion coefficient of ionic solutions and ionic conductimetry. Potassium acetate and tribasic sodium citrate salts at different temperatures (20, 25, 35 ° C) were used to study the mobility of ions. The results indicated a different electrical response that mean a distinct behavior of ions when in aqueous solutions of pure salts or mixtures. The study verify that the mixture of solutions and the temperature directly influenced the conductivity. For the temperature of 20 <sup>o</sup>C the result of the sequence for the conductivity as a function of time was: 10% ethyl acetate - 90% citrate > 90% ethyl acetate -10% citrate > 50% citrate - 50% acetate > citrate > acetate; to a temperature of 25 ° C to approximately sequence is: citrate > acetate > 50% ethyl acetate - 50% citrate > 90% ethyl acetate - 10% citrate > 10% ethyl acetate - 90% citrate (up to ~ 10 min) and 35°C conductivity versus time was the following: 10% ethyl acetate - 90% citrate > 50% citrate -50% acetate > citrate > 90% acetate - 10% citrate > acetate. Moreover, the experimental data obtained were adjusted to the model proposed by Drude.

Keywords: diffusion, conductivity, tribasic sodium citrate, potassium acetate, influence temperature.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura molecular do acetato de potássio
Figura 2 - Estrutura molecular do citrato de sódio tribásico 17
Figura 3 - Ilustração célula difusora 44
Figura 4 - Sistema utilizado no experimento 45
Figura 5 - Comportamento da Condutividade em função do tempo, T=20°C, (a)
acetato; (b) citrato; (c) mistura 50% acetato-50% citrato (d) mistura 10% acetato-
90% citrato (e) mistura 90% acetato-10% citrato
Figura 6 - Comportamento da Condutividade em função do tempo, T=25°C, (a)
acetato de potássio; (b) citrato; (c) mistura 50% acetato-50% citrato (d) mistura
10% acetato-90% citrato (e) mistura 90% acetato-10% citrato
Figura 7 - Comportamento da Condutividade em função do tempo, T=35°C, (a)
acetato de potássio; (b) citrato de sódio; (c) mistura 50% acetato-50% citrato (d)
mistura 10% acetato-90% citrato (e) mistura 90% acetato-10% citrato 54
Figura 8 - Gráfico da condutividade do acetato em diferentes temperaturas 57
Figura 9 - Gráfico da condutividade do citrato a diferentes temperaturas
Figura 10 - Gráfico condutividade da mistura 50% citrato e 50% acetato em várias
temperaturas
Figura 11 - Gráfico da condutividade da 10% acetato-90% citrato em várias
temperaturas
Figura 12 - Gráfico da condutividade da mistura 90% acetao-10% citrato
Figura 13 - Ajustes pelo modelo de Drude para os dados (Temperatura 20°C) (a)
acetato de potássio; (b) citrato de sódio; (c) mistura 50% acetato-50% citrato (d)
mistura 10% acetato-90% citrato (e) mistura 90% acetato-10% citrato
Figura 14 - Ajustes pelo modelo de Drude para os dados (Temperatura 25°C) (a)
acetato de potássio: (b) citrato de sódio: (c) mistura 50% acetato-50% citrato (d)

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Coeficientes difusivos dos íons estudados em diluição infinita	a 25⁰C 34
Tabela 2 - Condutividade equivalente dos íons estudados em diluição	) infinita a
25°C	34
Tabela 3 - Condutividade equivalente dos íons estudados em diluição	) infinita a
25°C	35
Tabela 4- Previsão dos materiais necessários.	42
Tabela 5- Especificações do condutivimetro entre 0 e 60°C	44
Tabela 6- Preparação de curva de calibração	48
Tabela 7 Nomenclatura utilizada	50
Tabela 8 - Valores das equações das retas das soluções	65
Tabela 9 - Coeficiente de difusão das soluções	66
Tabela 10 - Dados experimentais comparando $D_{AB}$ do CdCl <sub>2</sub> em	diferentes
temperaturas	67

# SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
1.1PROBLEMA	13
1.20BJETIVO GERAL	13
1.3 OBJETIVOS ESPECIFICOS	14
1.4 JUSTIFICATIVA	14
2. REFERENCIAL TEÓRICO	15
2.1 SAIS	15
2.2 CONDUTOMETRIA	18
2.3 TRANSFERÊNCIA DE MASSA	25
2.2.1 A lei de Fick	28
2.2.2 O coeficiente difusivo	30
2.2.3 Difusão molecular em soluções iônicas	32
2.3 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA	35
2.4 MODELOS FÍSICOS	38
3. METODOLOGIA	42
3.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS NECESSÁRIOS	42
3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	43
3.3 PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES	46
3.4 COLETA DE DADOS	47
3.5 CURVAS DE CALIBRAÇÃO	48
3.6 ANÁLISE DOS DADOS COLETADOS	49
4. RESULTADOS	50
4.1 ANÁLISE DA CONDUTIVIDADE DAS SOLUÇÕES NA MI	ESMA
TEMPERATURA	50

4.1.1 Resultados a 20ºC	51
4.1.2 Resultados a 25ºC	52
4.1.3 Resultados a 35ºC	53
4.1.4 Discussões Geral	55
4.2 ANÁLIE DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA DIFUSÃO DOS ÍONS	56
4.2.1 Análise do acetato de potássio puro	56
4.2.2 Análise Citrato de sódio tribásico puro	57
4.2.3 Análise da Mistura 50% acetato-50%citrato	59
4.2.5 Análise Mistura 90% acetato-10% citrato	61
4.2.6 Discussões Geral	62
4.3 CURVA DE CALIBRAÇÃO	64
4.3.1 Discussões Geral	67
4.4 MODELO DE DRUDE APLICADO A SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS	68
REFERÊNCIAS	72
Anexo I	77
Anexo II	78
Anexo III	79
Anexo IV	80
Anexo V	81
Anexo VI	82
Anexo VII	83
Anexo VIII	84

#### 1. INTRODUÇÃO

As propriedades elétricas dos materiais constituem importantes características, que determinam suas aplicações. Dentro de um mundo movido basicamente pela eletricidade, o entendimento das características elétricas dos materiais de forma clara é importante e serve para esclarecer como ocorre a nível microscópico o fenômeno da resistência elétrica nos materiais condutores.

Dentro dos chamados efeitos elétricos, a condução de corrente por um determinado material condutor é um destes casos, onde uma série de efeitos a nível atômico revela-se através de uma grandeza macroscópica que é a resistência elétrica ou mais precisamente, a condutividade dos materiais. A explicação desses fenômenos normalmente se baseia nas ideias básicas sobre a constituição da matéria e em especial o fato, de que para que elétrons caminhem pelo material, normalmente há vários obstáculos que funcionam como barreiras ao seu movimento. Esta é a essência microscópica para o surgimento da resistência elétrica (BAGNATO e RODRIGUES, 2006).

Em se tratando da dinâmica dos íons, usando como exemplo um sal inorgânico em uma solução aquosa, tem-se a dependência de vários fatores, tais como: termodinâmicos, moleculares, estruturais, entre outros. Neste sentido, os fenômenos difusivos e de transporte possibilitam a obtenção de grandezas que, do ponto de vista macroscópico, permitem a compreensão de vários aspectos vinculados à movimentação iônica. De fato, a partir do fenômeno de difusão (lei de Fick) podemos estimar o coeficiente de difusão (D<sub>AB</sub>) e, considerando propriedades de transporte presente neste contexto, podemos obter a condutividade do sistema.

Este assunto geralmente é abordado de forma simples, ou seja, a difusão de um sal em solução aquosa. Entretanto, também se torna interessante o estudo do comportamento de mistura de sais em solução aquosa. Isto devido às interações moleculares que podem ocorrer, resultando em comportamentos distintos no que tange a resposta elétrica da solução. A técnica utilizada pode

auxiliar na descrição do sistema em relação à movimentação iônica, propiciando uma conexão entre a resposta elétrica do sistema e a dinâmica dos íons.

A aplicação deste tipo de sistema pode ser útil na engenharia para verificar, por exemplo, a pureza da água, determinar o teor de substâncias iônicas dissolvidas na água (salinidade do mar) e propiciar a determinação da concentração eletrólitos de soluções simples. Além disso, esse tipo de estudo tem mostrado relevância na avaliação da dissolução de partículas de sais em fluidos de perfuração de poços de petróleo do pré-sal, com a modelagem e determinação do coeficiente de transferência de massa de partículas de sal no escoamento de salmoura. Este estudo visa minimizar os problemas durante a perfuração, como o acúmulo de cascalhos de sal no fundo do poço, o enfraquecimento e alargamento das paredes do poço e até o colapso destas paredes (MARTINS, 2014).

#### 1.1 PROBLEMA

Como a dinâmica dos íons em solução aquosa, seja composta de um sal dissolvido, ou mais de um sal dissolvido, se relaciona entre as grandezas macroscópica que são mensuráveis, tais como condutividade e coeficiente de difusão, e os modelos microscópicos pertinentes a descrição destes íons?

#### 1.20BJETIVO GERAL

Compreender a dinâmica dos íons em solução aquosa, seja composta de um sal dissolvido, ou mais de um sal dissolvido, buscando uma relação entre as grandezas macroscópica que são mensuráveis, tais como condutividade e coeficiente de difusão e os modelos microscópicos pertinentes a descrição destes íons.

### **1.3 OBJETIVOS ESPECIFICOS**

 Avaliar o comportamento de condutividade elétrica do acetato de potássio (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>KO<sub>2</sub>) em solução aquosa a 0,1M;

 Avaliar o comportamento de condutividade elétrica do citrato de sódio tribásico(Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>.2H<sub>2</sub>O) em solução aquosa a 0,1M;

Avaliar o comportamento de condutividade da solução iônica de C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>KO<sub>2</sub> e Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>.2H<sub>2</sub>O quando estão em mistura de 50-50%, 10-90% e 90-10%, de uma solução aquosa de 0,1M;

• Verificar o comportamento da condutividade elétrica das soluções listadas acima a diferentes temperaturas a 20°C, 25°C e 35°C.

• Determinar o coeficiente de Difusão;

• Utilizar o modelo de Drude para ajustar os dados experimentais obtidos.

#### 1.4 JUSTIFICATIVA

As medidas de condutividade permitem diferenciar eletrólitos pela quantidade iônica na solução aquosa, sendo esse estudo relevante por indicar a influência da movimentação iônica no meio. Muitos processos têm como base tal entendimento, por exemplo, o desenvolvimento de tecnologias para a descontaminação de efluentes líquidos, que, pela presença de sais, podem eutrofizar ou contaminar corpos da água impossibilitando a vida nos mesmos. Além disso, o estudo da condutividade de íons em solução auxilia no desenvolvimento de novas baterias, no desenvolvimento da medicina e de processos industriais.

#### 2. REFERENCIAL TEÓRICO

## 2.1 SAIS

Sais são espécies químicas formadas normalmente pela reação entre ácido e base. Quando em solução aquosa os sais se dissociam em um cátion e um aníon. Além disso, os sais podem ter origem de um metal e um ácido ou uma reação entre óxidos. Geralmente se encontram em forma de cristais, normalmente solúveis em água, e possuem a característica de em solução aquosa conduzir eletricidade, pois ao se dissociarem funcionam como eletrólitos (BROWN, LEMAY, BURSTEN, 2005).

Uma solução é o produto homogêneo dissolução de uma substância, o soluto em um solvente, as substâncias são divididas em dois grupos em virtude da resposta a passagem de corrente elétrica em soluções. Existe o grupo das substâncias que conduzem corrente elétrica, os eletrólitos (ácidos, bases e sais), e o grupo das substâncias que não conduzem corrente elétrica, materiais orgânicos (glicose, maltose, etc.). A água pura não conduz eletricidade, porém se um ácido, sal ou base for dissolvido a solução irá conduzir corrente elétrica. (VOGEL, 1981)

Um eletrólito é um composto que em solução produz íons, este fato é evidenciado ao verificar a condutividade da solução. Dependendo do solvente o eletrólito pode ser classificado como forte ou fraco (LEVINE, 2012). Eletrólitos fortes são aqueles que em solução existem quase totalmente na forma de íons, já os eletrólitos fracos são os solutos que existem em forma molecular com apenas uma pequena porção em íons (BROWN, LEMAY, BURSTEN, 2005). Em outro modo de classificação os eletrólitos são denominados intrínsecos e potenciais. Os sais geralmente são eletrólitos intrínsecos, pois em estado líquido puro é um condutor de eletricidade diferentemente do eletrólito potencial que em mesmas condições não conduz eletricidade (LEVINE, 2012).

No presente trabalho, a escolha dos sais, acetato de potássio e citrato de sódio, teve como base a diferença na estrutura molecular, além disso, o fato de ambos os sais serem eletrólitos, e bases fracas.

O acetato de potássio é um sal cristalino branco, originado pela adição de carbonato de potássio em uma solução de ácido acético. Possui densidade 1,57kg/m<sup>3</sup>, funde a 292°C, tem alta solubilidade em água 253g/100ml de água a 20°C, é uma solução alcalina pH de 9,7 em uma solução de 0,1M, é solúvel em metanol, etanol e amônia sendo insolúvel em éter e acetona, com Cp= 15,482 J/mol.K, S°= 189,131 J/mol.K,  $\Delta G_{f°}$ = -156 kcal/mol,  $\Delta H_{f°}$ = -176,5 kcal/mol. O acetato de potássio é utilizado na produção de vidro, como agente de abrandamento na produção de papel, é uma agente desidratante e de amortecimento, na medicina é usado como expectorante e diurético(PATNAIK, 2002). O acetato de sódio possui uma estrutura molecular vista na Figura 1.



Figura 1 - Estrutura molecular do acetato de potássio Fonte: Sigma Aldricht

O citrato de sódio é conhecido com sal azedo, é obtido pela neutralização do ácido cítrico por um composto de sódio. É usado como aditivo conservante e agente flavorizante em alimentos, na medicina é utilizado como agente anticoagulante em transfusões de sangue, também pode ser usado no tratamento de infecções urinarias e como laxativo osmótico(CITRATO DE SÓDIO).

O citrato de sódio é um produto orgânico em forma de cristais de coloração branca, é solúvel em água e insolúvel em álcool etílico, possui densidade de 1,76Kg/m<sup>3</sup> com ponto de fusão 150°C(Dinâmica), a estrutura do citrato pode ser vista na Figura 2(CITRATO DE SÓDIO).



Figura 2 - Estrutura molecular do citrato de sódio tribásico Fonte: Sigma Aldricht

Como já falado, em soluções eletrolíticas a corrente elétrica é conduzida pelo movimento das partículas carregadas , porém em eletrólitos o número de partículas é cerca de 2 a 3 vezes maior que o número de moléculas dissolvidas. Pela teoria de Arrhenius as moléculas dos eletrólitos ao se dissolverem em água dissociam-se em átomos carregados,os íons, e estes conduzem a corrente elétrica devido a sua migração, os íons quando ligados a corrente se movimentam, por causa das sua forças eletrostáticas, em direção ao condutor de carga oposta. A dissociação depende da concentração da substância. Na Equação 1 e 2 são indicadas as fórmulas de dissociação do acetato de potássio e do citrato de sódio, respectivamente (VOGEL, 1981).

$$CH_3COOK \rightarrow CH_3COO^- + K^{+\dots}$$
(1)

$$Na_3(C_3H_5O(COO)_3).2H_2O \rightarrow 3Na^+ + (C_3H_5O(COO)_3)^{-3} + 2H_2O.....(2)$$

O grau de dissociação eletrolítica, observado na Equação 3, é uma fração das moléculas que estão efetivamente se dissociadas(VOGEL, 1981).

$$\alpha = \frac{n^{\circ} \text{ de móleculas dissociadas}}{n^{\circ} \text{ total de moléculas}} \dots (3)$$

onde :

 $\alpha$  = grau de dissociação;

Ácidos e bases fortes e sais, mesmo os advindos de ácidos e bases fracos, são eletrólitos fortes, pois se dissociam quase que completamente, mesmo quando muito diluídos (VOGEL, 1981).

O estudo do movimento dos íons auxilia na compreensão da movimentação das moléculas, pois ao aplicar um diferencial de potencial entre dois eletrodos imersos na solução, consegue-se deslocar os íons pelo solvente. Por meio desse estudo pode-se estimar o transporte de espécies de cargas neutras(ATKINS, 2011)

#### 2.2 CONDUTOMETRIA

A condutometria é a medição da condutância de soluções iônicas, que ocorre devido a migração dos íons positivos e negativos em conjunto com a aplicação de um campo eletroestático. A condutância depende da quantidade de íons presentes, sua cargas e mobilidade (OHLWEILER, 1981.).

Quando os íons de uma solução estão sob ação de um potencial aplicado, eles são acelerados na direção do elétrodo com carga oposta a deles, sua velocidade é delimitada pela resistência que o solvente tem ao movimento das partículas. Com as soluções de eletrolitos obedecem a lei Ohm, sua velocidade de migração de íons é linearmente relacionada com a f. e. m. que é aplicada, a corrente i se relaciona de forma direta com E e inversamente com R como pode observado na Equação 4 (OHLWEILER, 1981.).

$$i = \frac{(E - E_d)}{R} \tag{4}$$

i=corrente; E= força motriz E<sub>d</sub>= potencial de decomposição; R= resistência; A resistência em uma solução iônica com condutores metálicos é dependente da natureza e do tamanho do condutor, sendo que a resistência é diretamente proporcional ao seu comprimento e inversamente proporcional a sua área de seção transversal, isso pode ser verificado na Equação 5 (OHLWEILER, 1981.).

$$R = \rho(\frac{l}{4}) \tag{5}$$

onde:

R= resistência( $\Omega$ );

A= área seção transversal(cm<sup>2</sup>);

l= comprimento(cm);

ρ= resistência específica do material(Ωcm);

A condutância é dada pelo inverso resistência, verifica-se isso na Equação 6. (R OHLWEILER, 1981.).

$$L = \frac{A}{\rho l} = k \frac{A}{l} \tag{6}$$

L= condutância( $\Omega$ );

A= área seção transversal(cm<sup>2</sup>);

l= comprimento(cm);

k= inverso da resistência específica do material(condutividade)( $\Omega^{-1}$ cm<sup>-1</sup> ou S cm<sup>-1</sup>);

Como existe uma dependência entre a condutividade de uma solução e o número de íons presentes, utiliza-se a condutividade molar, vista na Equação 7 (ATKINS,2011).

$$\Lambda_{\rm m} = \frac{k}{c} \tag{7}$$

em que:

 $\Lambda_{m}$ = condutividade molar (S m<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>); k=condutividade (S cm<sup>-1</sup>); c= molaridade do eletrólito. Em condução de materiais metálicos a resistência cresce com o aumento da temperatura, já na condução iônica acontece o contrario, sendo  $\frac{dk}{dT}$  na ordem de + 1- 2% por grau de temperatura, normalmente a resistência específica é maior em eletrólitos do que em metais (OHLWEILER, 1981.).

Em eletrólitos a condutância específica é uma função da concentração do mesmo. Em eletrólitos fortes a condutância específica se eleva com a concentração, em soluções diluídas k sofre acréscimo praticamente linearmente com a concentração. Já eletrólitos fracos têm sua condutância específica aumentada de forma gradual com a concentração (OHLWEILER, 1981.).

Tanto em eletrólitos fortes e fracos a condutância aumenta devido ao aumento do número de íons por unidade de volume na solução. Em eletrólitos fortes isso ocorre proporcionalmente a concentração, em soluções com maior concentração o aumento de k ocorre de forma não linear com a concentração devido a intereção dos íons. Já em eletrólitos fracos a variação gradual de k ocorre devido a relação entre a ionização parcial do soluto com a redução do grau de ionização com o aumento da concentração (OHLWEILER, 1981.).

Em uma solução eletrólitica a condutância depende do número e da velicidadede dos íons. Em eletrólitos fracos o aumento da condutância devido a diluição esta relacionado com a elevação do grau de ionização já em eletrólitos fortes se dá pelo aumento da velocidade dos íons. Pois em soluções que sofrem diluições os íons estão afastados e sua influência um íon no outro é muito pequena, porém com o aumento da concentração as atrações interiônicas são aumentadas e assim as velocidades dos íons são diminuidas(OHLWEILER, 1981).

Eletrólitos fortes estão quase totalmente ionizados quando em solução, assim a concentração dos íons em solução é proporcional a concentração do eletrólito forte. segundo a lei de Kohlrausch, em concentrações baixas as condutividades molares de eletrólitos fortes se alteram linearmente com a raiz quadrada da concentração, isso pode ser observado na Equação 8 (ATKINS,2011).

$$\Lambda_m = \Lambda_m^0 - k. \, c^{1/2} \tag{8}$$

 $n_m$  = condutividade molar(S m<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>);

\$\Lambda\_m^0\$=condutividade molar limite(condutividade molar limite da concentração nula);
 \$k\$=condutividade (S cm<sup>-1</sup>);

 $c^{1/2}$ = molaridade do eletrólito.

Para entender as medidas de condutividade é preciso saber o porquê dos íons se deslocarem com velocidades diferentes e terem condutividades molares diferentes. A diferença de potencial entre dois eletrodos planos paralelos gera um campo elétrico, descrito pela Equação 9, que aplica uma força sobre os íons, essa força é visualizada na Equação 10,

$$E = \frac{\Delta \phi}{1} \tag{9}$$

$$F = zeE = \frac{ze\Delta\phi}{l}$$
(10)

em que:

F= força aplicada pelo campo elétrico,

ze= carga do íon,

 $\Delta \emptyset$ =diferença de potencial dos eletrodos;

l=distância entre os eletrodos.

Os cátions reagem à aplicação do campo sendo acelerados em direção ao eletrodo negativo e os ânions para o positivo, esta migração é de curta duração, pois conforme os íons se deslocam pelo solvente, sentem a força de atrito retardadora equivalente à velocidade de seu movimento. Considerando a lei de Stokes para o deslocamento de uma esfera aplicada em escala microscópica tem-se na Equação 11 a descrição da força de atrito retardadora.

$$\mathsf{F}_{fric} = 6\eta\pi as \tag{11}$$

em que:

F<sub>fric</sub>= força de atrito retardadora;

a=raio esfera(m);

s=velocidade da esfera(m/s);

 $\eta$ = coeficiente de viscosidade do meio;

Como as duas forças atuam em direções opostas, além disso os íons adquirem rapidamente sua velocidade terminal, a velocidade de migração vista na Equação 12, sempre que a força aceleradora é proporcional a força retardadora viscosa, a força resultante é nula. A velocidade de migração de um íon é equivalente à intensidade do campo aplicado, isso pode ser visto na Equação 13(ATKINS,2011).

$$S = \frac{zeE}{6\eta\pi a}$$
(12)

$$u = \frac{ze}{6\eta\pi a} \tag{13}$$

em que:

S= velocidade de migração,

u=mobilidade iônica;

E= campo elétrico;

z=carga de um íon;

e= carga de um elétron,

a=raio esfera(m);

s=velocidade da esfera(m/s);

 $\eta$ = coeficiente de viscosidade do meio;

A fração da corrente total movimentada pelos íons de uma determinada espécie é dita número de carga, que pode ser visto na Equação 14(ATKINS,2011).

$$t_{+} = \frac{z_{+} clAF}{2I\Delta t}$$
(14)

em que:

t+=numero de transporte de íons;

z<sub>+</sub>= carga íon;

c= molaridade da solução;

F=constante de Faraday;

I=corrente;

∆t=tempo

Os coeficientes de atividade iônica em soluções diluídas têm relação com c<sup>1/2</sup> e de sua carga não dependendo da natureza química de cada íon, sendo que essa interação é explicada pelas características da atmosfera iônica de cada íon. (ATKINS,2011).

Levando-se em conta o efeito de migração, precisa-se analisar a atmosfera iônica como se fosse uma nuvem de cargas com conformação de uma esfera. Sendo que os íons que compõem essas esferas não se agrupam no mesmo instante, envolta do íon que está se movendo, assim a atmosfera não está nem totalmente composta na frente do íon em movimento nem totalmente desfeita na parte de traz. A consequência disso é o deslocamento do centro da carga dessa atmosfera para um pequeno espaço atrás do íon que se movimenta, analisando que as cargas envolvidas possuem sinais opostos, o resultado é o surgimento de uma força retardadora desse movimento iônico, sendo que essa dificuldade de movimentação do íon é dito efeito de relaxação (ATKINS,2011).

A atmosfera dos íons causa outro efeito sobre a movimentação iônica, pois o efeito de atrito viscoso é acentuado pela atmosfera, devido ao deslocamento em sentido contrario ao do movimento do íon central, esse efeito é conhecido como efeito eletroforético, que reduz a mobilidade e a condutividade dos íons. Esses efeitos são explicados pela teoria de Debye-Hückel-Onsanger, essa teoria nos leva a uma expressão do tipo Kolarausch, vista na Equação 15, e seus coeficientes são vistos nas equações 16 e 17(ATKINS,2011).

$$K = A + B\Lambda_{\rm m}^0 \tag{15}$$

sendo,

$$A = \frac{z^2 \,\mathrm{eF}^2}{3\pi\eta} \left(\frac{2}{\epsilon\mathrm{RT}}\right)^{1/2} \tag{16}$$

$$B = \frac{qz^3 eF}{24\pi\epsilon RT} \left(\frac{2}{\epsilon RT}\right)^{1/2}$$
(17)

em que:

 $\Lambda_m^0$ =condutividade molar limite (condutividade molar limite da concentração nula);

ε= permissividade elétrica do solvente;

q=0,586 no caso de um eletrólito;

R=constante universal dos gases;

T=temperatura;

F= constante de Faraday;

z=é a carga do íon;

e= carga de um elétron;

e= carga iônica,

s=velocidade da esfera(m/s);

 $\eta$ = coeficiente de viscosidade do meio;

## 2.3 TRANSFERÊNCIA DE MASSA

O fenômeno de transferência de massa tem aplicabilidade em várias áreas como: industrial, medicinal e ambiental. Dessa forma, a compreensão de como seu mecanismo acontece é crucial para o melhoramento e desenvolvimento de muitas áreas do conhecimento. Assim, nesse tópico busca-se explicar um pouco sobre o fenômeno.

Segundo Geankoplis (2009, p. 412) o transporte de massa é fundamental para muitas áreas da ciência e engenharia. Muitos fenômenos envolvem transferência de massa como: a evaporação da água em um copo, a dissolução de açúcar e sua posterior difusão no café, o processo de fermentação, reações catalíticas e muitos processos de purificação.

Quando um sistema contém dois ou mais componentes, cujas concentrações variam de ponto a ponto, há uma tendência natural de a massa ser transferida, minimizando a diferença de concentração dentro do sistema e chegando-se ao equilíbrio. O fluxo de matéria (ou de massa, ou de mols) de uma região de maior concentração para outra de menor concentração, de uma determinada espécie química é chamado transferência de massa (BENÍTEZ, 2009).

Caso a mistura seja estagnada o transporte é dito difusão molecular. Se houver agitação mecânica ou por gradiente de velocidade, o mecanismo é dito convecção natural ou forçada, análogo aos mecanismos de transferência de calor (BENNET E MYERS, 1978).

A teoria da difusão foi primeiramente estuda e desenvolvida por dois estudiosos sendo um deles Thomas Graham (1805-1869) que descobriu que a difusão em gases é uma mistura espontânea de dois gases em contato devido à troca de posições entre estes, sendo para gases inversamente proporcional a raiz quadrada do gás analisado. E que a difusão em líquidos é cerca de 1000 vezes mais lenta que em gases. Além disso, verificou que o movimento de difusão em sistemas líquidos é proporcional a quantidade de sal presente na amostra. (CUSSLER, 2007)

E o segundo grande estudioso da difusão que proporcionou os maiores avanços na teoria de difusão foi Adolf Fick (1829-1901), que descreveu a lei da difusão com base matemática analogamente a lei para condução de calor, descrita por Fourier, e a lei de condução elétrica de Ohm. Fick reconheceu que a difusão é um mecanismo molecular e realizou comparações com a lei de Fourier para desenvolver a Lei de Fick para difusão (CUSSLER, 2007). Como a difusão se baseia no movimento aleatório das moléculas até a completa mistura entre as substâncias, normalmente a difusão ocorre em conjunto com outro fenômeno, seja o de momento, momento angular ou troca de calor. Por ser um movimento molecular e portanto mais lento, em vários processos a difusão acaba sendo o fator limitante, como na destilação, na reação catalítica com poros, na reação de absorção do sistema gastrointestinal humano ou ainda no sabor em comidas (CUSSLER, 2007).

No processo de difusão, a espécie que é transferida denomina-se soluto. As regiões que contém o soluto podem abrigar população de uma ou mais espécies químicas distintas do soluto, as quais são denominadas solventes. O conjunto soluto-solvente, por sua vez, é conhecido como mistura (para gases) e solução (para líquidos). Tanto uma quanto outra constituem o meio onde ocorrerá o fenômeno de transferência de massa (BIRD, STEWART E LIGHTFOOT, 2002).

O movimento de uma espécie química de uma região de maior concentração para uma região de menor concentração pode ser observado a olho nu, adicionando-se um pequeno cristal de permanganato de potássio (KMnO<sub>4</sub>) em um becker com água. O permanganato de potássio começa a dissolver-se na água, e muito perto do cristal há uma solução concentrada, roxo escuro, do sal. Devido ao gradiente de concentração que é estabelecido, o permanganato se difunde afastando-se do cristal. O processo de difusão pode ser seguido observando-se o crescimento da região roxa. Roxo escuro onde a concentração de permanganato é alta e roxo claro onde é baixa (BIRD, STEWART E LIGHTFOOT, 2002).

A diferença de concentração do soluto traduz-se em força motriz, necessária ao movimento da espécie considerada de uma região a outra. O teor da resposta de reação desse movimento, em virtude da ação da força motriz, está associado à resistência oferecida pelo meio ao transporte do soluto (BIRD, STEWART E LIGHTFOOT, 2002).

Como já explicado a transferência de massa se dá por diferenças de concentrações no meio, caso existam duas espécies A e B a tendência é de que as moléculas de A migrem da região contendo mais moléculas de A para a região contendo mais moléculas de B e vice-versa até que a concentração de A e B seja homogênea no meio estudado. A lei de Fick é a principal forma de descrever o fenômeno de transporte de massa, principalmente por equacionar este fenômeno de forma a possibilitar o cálculo do mesmo e facilitar a sua compreensão. Assim, será abordado nesse tópico uma descrição da lei de Fick.

A difusão molecular pode ser estabelecida como o movimento de transição de moléculas entre fluidos de forma casual, migrando de regiões mais concentradas para menos concentradas. Considerando o sistema em estado estacionário, a difusão das moléculas ocorre em um gradiente de concentração (GEANKOPLIS, 2009).

A Equação da primeira lei de Fick de uma forma geral para sistema unidimensional é apresentada na Equação 18. A primeira lei de Fick considera o perfil de velocidade constante, ou seja, a análise é feita em estado estacionário (MCCABE, SMITH e HARRIOT, 2005).

$$JA = -Dv \frac{DCa}{Db}$$
(18)

em que:

J<sub>A</sub>= componente do fluxo molar de A;

D<sub>v=</sub>difusividade volumetria;

Ca= concentração;

b= distancia na direção da difusão;

Para um sistema tridimensional a Equação da primeira lei de Fick é descrita pela Equação 19.

$$J_{A} = D_{v}\nabla Ca = \rho_{m} D_{v}\nabla xa$$
(19)

em que,

J<sub>A</sub>= componente do fluxo molar de A;

D<sub>v=</sub>difusividade volumetria;

Ca= concentração;

 $\rho_m$ = densidade molar da mistura;

xa= fração molar de A (MCCABE, SMITH e HARRIOT, 2005).

As semelhanças entre essas equações de difusividade e troca de calor, permitem que as resoluções em sistemas de transferência de massa sejam baseadas nas utilizadas em sistemas de trocas térmicas. A grande diferença entre os dois fenômenos é que na transferência térmica o calor não é uma substância, mas sim energia em trânsito, e a difusão é um fluxo de matéria (GEANKOPLIS, 2009).

Assim, o fenômeno de transferência de calor em uma determinada direção, se dá pela existência de um gradiente de temperatura e uma taxa de condutividade térmica. E no transporte de massa existem diferentes gradientes de concentração para cada componente e, normalmente, diferentes difusividades (MCCABE, SMITH e HARRIOT, 2005).

A segunda lei de Fick, que pode ser vista na Equação 20, analisa o processo de transferência de massa em difusão transiente, ou seja, com gradiente de concentração assim a Equação fica parecida com a Equação de transferência de calor(GEANKOPLIS, 2009).

$$\frac{\partial Ca}{\partial t} = D_{AB} \frac{\partial^2 Ca}{\partial x^2}$$
(20)

em que,

 $\frac{\partial ca}{\partial t}$  = variação da concentração com o tempo, ou seja, gradiente de concentração por tempo;

D<sub>AB</sub>= coeficiente de difusão;

 $\frac{\partial^2 Ca}{\partial x^2}$  = gradiente de concentração por área;

A difusão em substâncias líquidas é relevante para várias indústrias, sendo considerada mais lenta que em gases, pelo fato das moléculas estarem arranjadas mais próximas umas das outras nos líquidos do que em gases. Assim a forças atrativas entre elas são mais fortes e, dessa forma, as moléculas de um liquido colidem mais vezes com as moléculas do outro, tornando o processo mais vagaroso. Além disso, as forças de resistência a difusão são maiores em líquidos

do que em gases. Em líquidos a difusão é dependente da concentração dos componentes de difusão (GEANKOPLIS, 2009).

Percebe-se que a lei de Fick modela, matematicamente, o fenômeno de difusão, sendo de fundamental importância para o estudo e compreensão deste fenômeno.

2.2.2 O coeficiente difusivo

A determinação do coeficiente difusivo é de extrema importância em vários processos químicos, pois através dele tem-se uma quantificação da difusividade de uma determinada espécie. Assim, é importante conhecer os métodos para a obtenção do mesmo, que estão explicados neste tópico.

Existem duas teorias que estimam aproximadamente a difusividade em líquidos: a teoria de Eyring e a teoria de hidrodinâmica. A teoria de Eyring, descrita pela Equação 21, considera que o arranjo das moléculas se assemelha a um arranjo de rede quase cristalina e a análise é semelhante à utilizada para sólidos. Esta teoria tem bons resultados para soluções regulares, onde as moléculas da mistura possuem tamanhos, forma e forças intermoleculares semelhantes (BENNET E MYERS, 1978; BIRD, STEWART E LIGHTFOOT, 2004).

$$\frac{DAB\mu AB}{kT} = \frac{1}{\xi} \left(\frac{Na}{Vb}\right)^{1/3}$$
(21)

em que,

k= constante de boltzmann;

D<sub>AB</sub>= difusividade;

T= temperatura absoluta;

 $\xi$ = parâmetro de empacotamento;

 $\mu$ = viscosidade.

Já a teoria hidrodinâmica (Equação 22), correlaciona a difusão com uma força que age sobre uma esfera que está em movimento contínuo, sendo que esta força é calculada pela lei de Stokes e a Equação final é conhecida por Stokes-Einstein. A Equação supracitada pode predizer a difusividade para uma grande faixa de moléculas esféricas diluídas em soluções (MCACABE, 2005; CUSSLER,2007; BIRD, STEWART E LIGHTFOOT, 2004).

$$Dv = \frac{kT}{6\pi r 0\mu}$$
(22)

em que,

k= constante de boltzmann;

 $D_v$ = difusividade;

T= temperatura absoluta;

r<sub>0</sub>=raio molecular;

 $\mu$ = viscosidade;

A Equação 21 é aplicável para grandes moléculas esférica em solvente de pequeno peso molecular, e também em partículas em suspensão. Para moléculas de solvente pequena usa-se a correlação empírica de Wilke-Chang, descrita pela Equação 23 (MCACABE, 2005; CUSSLER, 2007; BIRD, STEWART E LIGHTFOOT, 2004).

$$Dv = 7,4.10^{\frac{-8(\psi bMb)^{1/2}T}{\mu Va^{0,6}}}$$
(23)

em que,

 $D_v$ = difusividade;

T= temperatura absoluta;

V<sub>a</sub>=volume molar do soluto quando no ponto de ebulição;

µ= viscosidade;

 $\psi$ b=parâmetro associado ao solvente;

Mb= massa molar do solvente.

Percebe-se que o cálculo do coeficiente difusivo depende do sistema onde ele está ocorrendo, sendo assim é necessário para o estudo uma avaliação

de qual modulação é mais condizente com a complexidade do sistema que está sendo verificado.

2.2.3 Difusão molecular em soluções iônicas

lons e moléculas quando estão em solução aquosa são envolvidos em uma rede organizada de moléculas de água, onde os átomos de oxigênio da água possuem cargas parcialmente negativas e os átomos de hidrogênio possuem cargas parciais positivas, em que cada átomo de hidrogênio possui aproximadamente o valor da metade da carga de um átomo de oxigênio. As moléculas de água se ligam devido às cargas do oxigênio e do hidrogênio, ou seja, os átomos de oxigênio se ligam aos cátions e os átomos de hidrogênio se ligam aos ânions (HARRIS, 2012).

Os raios de hidratação dos íons são determinados pelo coeficiente de difusão dos mesmos, e da sua movimentação em um campo elétrico. Se o íon for pequeno, mas sua carga for considerável, então mais moléculas de água se ligarão a ele, assim o íon se comportará igual a uma espécie mais volumosa em solução. A atividade iônica está relacionada com o volume da molécula (HARRIS, 2012).

Os sais se dissociam em água em maior ou menor grau. Usando como exemplo o cloreto de sódio NaCl, em contato com água os íons de sódio e de cloro se separam e, quando submetidos a passagem de corrente elétrica, conduzem mais facilmente esta corrente, do que apenas a água. A difusão do cloridrato de sódio pode ser visto como um coeficiente simples de difusão, os íons de cloro e de sódio se difundem a mesma taxa. Porém, os diferentes íons possuem diferentes coeficientes de difusão, já que, ao entrarem em contato com a água, os prótons têm um mecanismo de transporte diferente (CUSSLER,2007; GEANKOPLIS,2009).

Ao se dissociarem, os prótons fazem ligações com moléculas de água, que causam mais dissociações nas moléculas do sal e assim sucessivamente, uma reação em cadeia. Por isso, as dissoluções dos prótons são mais rápidas que as dos ânions, ocasionando coeficientes de difusão diferentes entre prótons e ânions. Porém, ao se analisar a difusão do NaCl utiliza-se apenas um coeficiente difusivo, que é um valor médio dos coeficientes difusivos do íon cloreto e do íon sódio, sendo o movimento determinado pela espécie com o mecanismo mais lento. Em soluções eletrolíticas de sais simples o coeficiente de difusão é dado pela Equação de Nernst-Haskell, descrita na Equação 24 (CUSSLER,2007; GEANKOPLIS,2009).

$$D_{AB}^{0} = 8,928 \times 10^{-10} T \frac{\left(\frac{1}{n_{+}} + \frac{1}{n_{-}}\right)}{\left(\frac{1}{\lambda_{+}} + \frac{1}{\lambda_{-}}\right)}$$
(24)

em que,

 $D_{AB}^{0}$  = coeficiente de difusão em diluição infinita, cm<sup>2</sup>/s;

T= temperatura, K;

n+, n= valência do cátion e do ânion, respectivamente;

 $λ_+$ ,  $λ_-$ =condutância elétrica, cm<sup>2</sup>/gequiva.ohm;

Analisando o tamanho dos íons é esperado que estes tenham velocidade diferentes que são descritas pela teoria de Stokes-Eisntein, onde para eletrólitos, a velocidade dos íons está associada com o potencial químico e com eletroestático. O fluxo iônico é devido ao movimento browniano do íon, sendo influenciado pelas diferenças de concentração do íon e de potencial eletrostático,o movimento browniano é fruto das colusões das moléculas do solvente com os íon(CREMASCO, 2012). A Tabela 1 traz os valores do coeficiente de difusão dos íons estudados.

Íons	Di(cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> x10 <sup>5</sup> )		
K+	1,96		
Na⁺	1,33		
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	1,09		
$(C_3H_5O(COO)_3)^{-3}$			
H⁺	9,31		
OH.	5,28		
Fonte: (CREMASCO, 2012).			

Tabela 1 - Coeficientes difusivos dos íons estudados em diluição infinita a 25ºC

A Equação de Nerst descrita na Equação 24, pode ser calculado tendo-se os dados de condutividade equivalente iônica limite, apresentados na Tabela 2, em uma diluição infinita a 25°C(CREMASCO, 2012).

Íons	λ <sub>i</sub> (ohm/eq.)
K⁺	73,50
Na <sup>+</sup>	50,10
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	40,90
$(C_3H_5O(COO)_3)^{-1}$	_
H⁺	349,80
OH	198,60

Tabela 2 - Condutividade equivalente dos íons estudados em diluição infinita a 25ºC

Fonte: (CREMASCO, 2012).

No caso de temperaturas diferentes pode-se utilizar a correlação vista na Equação 25, para obter-se a condutividade equivalente(CREMASCO, 2012).

$$\Lambda_{iT(^{\circ}C)} = \Lambda_{i25^{\circ}C} + a(T - 25) + b(T - 25)^{2} + c(T - 25)^{3}$$
<sup>(25)</sup>

Íons	Α	Bx10 <sup>2</sup>	Cx10⁴
K⁺	1,433	0,406	-0,318
Na⁺	1,092	0,472	-0,115
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>		_	
(C <sub>3</sub> H₅O(COO) <sub>3</sub> ) <sup>-3</sup>			
H⁺	4,816	-1,031	-0,767
OH.			

Tabela 3 - Condutividade equivalente dos íons estudados em diluição infinita a 25ºC

Fonte: (CREMASCO, 2012).

### 2.3 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

Neste trabalho o estudo da condutividade elétrica é fundamental, pois é através dessa resistência a passagem de corrente elétrica que será possível quantificar o estudo pretendido. Portanto, é necessária para o desenvolvimento deste trabalho a compreensão do assunto descrito neste tópico.

A condutividade elétrica pode ser definida como a capacidade que uma solução, metal ou gás apresenta em conduzir a corrente elétrica. As medidas de condutividade dão informações sobre o transporte das cargas devido à difusão das espécies iônicas, por causa da ação do campo elétrico ou o gradiente de concentração iônica (RODRIGUES, 2012).

A maior ou menor facilidade que uma solução apresenta para conduzir a corrente depende de alguns fatores, como a mobilidade iônica, força iônica, concentração das soluções, temperatura e o tamanho e forma da espécie Normalmente a condutividade elétrica é experimentalmente determinada por meio da medida da resistência elétrica de uma determinada solução eletrolítica (BARRETO, 2011).

Os condutores de eletricidade são materiais, cujos condutores de carga estão livres, e se movimentam devido à influência de um campo magnético. Existem vários tipos de condutores de eletricidade como metais e suas ligas,
semicondutores como eletrólitos e gases ionizáveis. Este movimento dos elétrons é dito corrente e o deslocamento destas cargas e tido como condução, assim a corrente I é descrita conforme Equação 26 (REITZ, MILFORD e CHRISTY, 1982).

$$I = \frac{dQ}{Dt}$$
(26)

em que,

l= corrente;

Q= carga;

t= tempo;

Nos eletrólitos os condutores de carga são tanto os íons negativos quanto os positivos e seus deslocamentos ocorrem em sentido contrário. Há predominância na condução por parte de um deles, devido à diferença de velocidade de deslocamento, sendo que o mais rápido prevalece. Este movimento dos condutores de carga possibilita que a corrente se mantenha no mesmo sentido, já que o transporte de carga em uma superfície dependerá tanto do sinal da carga quanto do seu sentido (REITZ, MILFORD e CHRISTY, 1982).

A condução por um elemento de área pode ser analisada por meio da Equação 27.

$$dI = [\sum_{i} Niqivi]. n. da$$
(27)

em que,

dl= é a corrente;

N<sub>i</sub>= número de portadores de carga por unidade de volume;

q<sub>i</sub>=carga;

v<sub>i</sub>= velocidade de deslocamento do portador de carga;

da=elemento de área;

n=vetor unitário normal à área;

A soma dos elementos dentro do colchete é denominada densidade de corrente (J) e pode ser definida pontualmente em um meio condutor pela Equação 28 (REITZ, MILFORD e CHRISTY, 1982).

$$J = [\sum_{i} Niqivi] \tag{28}$$

em que,

J= é a densidade de corrente;

N<sub>i</sub>= número de portadores de carga por unidade de volume;

q<sub>i</sub>=carga;

v<sub>i</sub>= velocidade de deslocamento do portador de carga;

da=elemento de área;

n=vetor unitário normal à área;

Agrupando as Equações 27 e 28 e diferenciando, chega-se a representação da corrente elétrica pela Equação 29.

$$I = \int_{S} J.n. da \tag{29}$$

Em que,

I= corrente;

J= densidade de corrente;

n= vetor normal a área;

da=elemento de área;

Seguindo a lei de Ohm, em metais a temperatura constante percebe-se que a densidade de corrente é proporcionalmente linear ao campo elétrico, resultando na igualdade apresentada na Equação 30 (REITZ, MILFORD e CHRISTY, 1982).

$$J = g.\,dE\tag{30}$$

em que,

J= densidade de corrente;

g= condutividade;

dE= campo elétrico;

Além disso, tem-se que a resistividade (η) é dada pela Equação 31 (REITZ, MILFORD e CHRISTY, 1982).

$$\eta = \frac{1}{g} \tag{31}$$

em que,

#### $\eta$ = resistividade;

g= condutividade;

#### 2.4 MODELOS FÍSICOS

Os modelos foram desenvolvidos para explicar o fenômeno de resposta elétrica de alguns materiais, sendo explicados neste tópico.

No início do século XX foi desenvolvido um modelo teórico para explicar a condução térmica e elétrica em metais, o modelo de Drude ou teoria do elétron livre. Este modelo assume que em alguns estados de matéria, como metais e plasma, os elétrons presentes na camada de valência não estão "ligados" ao átomo e sim livres, e estes se movimentam de forma aleatória, auxiliando na condução de corrente (REITZ, MILFORD e CHRISTY, 1982).

A teoria do elétron livre utiliza a teoria cinética dos gases, aplicando-a nos metais. A teoria cinética dos gases de forma resumida trata as moléculas do gás como se fossem esféricas, rígidas e iguais, e que ao se movimentarem fazem isso linearmente até colidirem elasticamente umas com as outras, sendo que a interação entre as moléculas ocorre apenas durante essas colisões (PÉREZ, 2000).

O modelo de Drude é compatível com a lei de Ohm e atende as correlações de condutividade elétrica e térmica da lei de Wiedemann e Franz. Porém, falha ao predizer algumas grandezas físicas dos metais, como capacidade calorífica. A dedução para a lei de ohm é resumida na Equação 32 e a correlação para a lei de Wiedemann e Franz pela Equação 34 (PÉREZ, 2000; REITZ, MILFORD e CHRISTY, 1982).

$$J = \frac{\rho q^2 \tau}{m}. \vec{E}$$
(32)

em que,

J= densidade de corrente;

ρ=densidade do elétron;

q=carga do elétron;

τ =tempo entre as colisões;

m=massa do elétron;

Ē=campo elétrico.

E, assim, a condutividade pela teoria do elétron livre (g), descrita pela Equação 33 fica da seguinte forma (Pérez, 2000; REITZ, MILFORD e CHRISTY, 1982):

$$g = \frac{\rho q^2 \tau}{m}$$
(33)

Em que,

p=densidade do elétron;

q=carga do elétron;

 $\tau$  =tempo entre as colisões;

m=massa do elétron;

Já a condutividade térmica é resumida pela Equação 18 (PÉREZ, 2000) (REITZ, MILFORD e CHRISTY, 1982).

$$K = \frac{1}{3}v^2 TC_v$$
(34)

Em que:

K=coeficiente de condutividade térmica;

v<sup>2</sup>= velocidade quadrática media eletrônica;

T= tempo entre as colisões;

C<sub>v</sub>= calor especifico;

De acordo com o modelo de Drude, correlacionando a condutividade térmica com elétrica $(\frac{K}{g})$ , utilizando a teoria cinética dos gases, chega-se a Equação 35 (Pérez, 2000) (REITZ, MILFORD e CHRISTY, 1982).

$$\frac{K}{g} = \frac{2}{3} \left(\frac{k_b}{q}\right)^2 . T$$
(35)

Em que,

 $\frac{\kappa}{a}$  = correlação da condutividade térmica pela condutividade elétrica;

K<sub>b</sub>= constante de boltzmann;

T= temperatura absoluta do gás;

q=carga do elétron.

Apesar ter sido desenvolvido para metais o modelo de Drude pode ser utilizado para se entender o mecanismo de condução em outros tipos de materiais, servindo para uma grande quantidade de sistemas. A visão mais moderna trata o metal como uma rede de íons, compostos por núcleos positivos, envolvidos por uma "nuvem" gás de elétrons (SARDENBERG, 2011). O modelo de Drude é aplicável para metais, no presente trabalho pretende-se avaliar o comportamento do modelo para sistemas líquidos.

A Equação de Poisson-Nernst-Planck (PNP), descrita na Equação 36, é uma Equação de conservação de massa que analisa a influência de um gradiente de concentração iônico e um campo elétrico sobre o fluxo das espécies químicas, sendo a combinação da Equação da continuidade juntamente com a Equação de Poisson e as leis de Fick e Ohm. O escoamento de cada espécie iônica é explicado pela Equação de Nernst-Planck relacionando cada ponto do espaço com um fluxo em consequência do gradiente de concentração e ao campo elétrico presentes no mesmo. Na Equação 37 tem-se a Equação de Poisson-Nernst-Planck correlacionada com a lei de Einstein (CAMARGO, 2012).

$$J_{v} = -D_{v}(\nabla \rho_{v} + \frac{q_{v} \cdot \rho_{v}}{k_{b}T} \nabla \phi)$$
(36)

$$-\nabla . \left(\varepsilon \nabla \phi\right) = \sum_{i} \rho_{i} q_{i} \tag{37}$$

Em que,

 $J_v$ =fluxo iônico;  $D_v$ = coeficiente de difusão da espécie v;  $\rho_v$ = densidade da espécie v(numero de íons por volume);  $q_v$ =carga da espécie v; Kb= constante de boltzmann;  $\Phi$ = campo elétrico;  $\epsilon$ = permissividade elétrica

A Equação de Poisson-Nernst-Planck é utilizada em sistemas difusivos onde a difusão iônica de uma espécie em um determinado meio, está sujeita a um campo elétrico externo dependente do tempo, devido a ação de uma diferença de potencial entre dois eletrodos. Entre este eletrodos tem-se um liquido isotrópico ionizado, com cargas negativas e positivas igualmente distribuidas de forma que, no instante inicial este líquido se encontra neutro, antes da aplicação de potencial diferencial. A aplicação deste potencial elétrico externo gera no sistema uma redistribuição desta cargas, formando uma mistura de dupla camada no líquido. Assim, as equações de Nernst-Planck descrevem a difusao usual em conjunto com o termo de interações elétrica entre o campo externo e o íons presentes no sistema, e a Equação de Poisson considera as interações entre os íons (MICHELS, 2014)

#### 3. METODOLOGIA

A etapa experimental foi realizada no Laboratório de Química Instrumental, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná do *campus* de Ponta Grossa situada no Av. Monteiro Lobato, s/n - Km 04 CEP 84016-210 - Ponta Grossa - PR – Brasil.

A resposta elétrica (condutividade) foi estudada em função do tempo para as soluções de acetato de potássio e citrato de sódio em solução aquosa a 0,1M, bem como as mistura de acetato de potássio e citrato de sódio tribásico a 50-50%, 90-10% e 10-90%. Os ensaios foram realizados em uma célula experimental de transferência de massa com controle de temperatura proporcionado por um Banho Ultratermostatizado Microprocessado Digital - com circulação de demanda de água - Modelo SP-152.

### 3.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS NECESSÁRIOS

Os materiais que foram necessários para a realização deste trabalho estão listados na Tabela 4, onde, também está indicada a quantidade aproximada utilizada de cada material.

Material	Quantidades aproximadas
Água ultrapura (Master All)	30 L
Acetato de potássio de pureza 99,5%	250g
Citrato de sódio tribásico 95%	500g

#### Tabela 4- Previsão dos materiais necessários.

Fonte: Autoria própria.

Os equipamentos utilizados para a realização do experimento foram:

- Balança Analítica( Mark);
- Balão volumétrico 100 ml;
- Balão volumétrico 1000 ml;
- Proveta graduada de 100mL;
- Agitador magnético;
- Barra de agitação magnética de 10mm;
- Cronômetro,
- Computador equipado com o programa Origin;
- Um condutivimetro;
- Uma célula experimental de transferência de massa

 Banho Ultratermostatizado Microprocessado Digital - Com circulação de demanda de água - Modelo SP-152;

São apresentadas as metodologias do procedimento experimental nos tópicos a seguir.

### 3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para realizar o experimento foi utilizada uma célula de difusão, como a apresentada na Figura 3, onde a solução salina é colocada e, então, a célula é inserida no béquer, mantendo no mínimo 5 mm de água cobrindo os capilares da mesma.



Figura 3- Ilustração célula difusora. Fonte: Autoria própria

A célula de difusão é composta por 317 capilares e cada capilar possui 5mm de comprimento e 1mm de diâmetro, que possibilitam a passagem da solução salina para que esta se difunda na água ultrapura utilizada para preencher o bécker.

O condutivímetro é móvel e se encaixa com facilidade no bécker que foi utilizado para a realização do experimento, da mesma forma que a célula de difusão. Os parâmetros do condutivímetro, descritos na Tabela 5, pode ser utilizado para verificar a precisão dos dados estatísticos.

Valor	Medida	Resolução	Precisão
200 µS	0.1 - 199.9µS	0.1 µS	6% FS+2dgt
2 mS	0.2 - 1.999 mS	0.001 mS	6% FS+2dgt
20 mS	2 - 19.99 mS	0.01 mS	6% FS+2dgt

Tabela 5- Especificações do condutivimetro entre 0 e 60ºC

Fonte: Edibon equipamentos.

Para a realização do experimento foi necessário controlar a temperatura e homogeneizar o meio onde as leituras foram feitas. Para tanto, o sistema foi

montado, usando-se um béquer sobre um agitador magnético, contendo uma barra de agitação em seu interior, para realizar a homogeneização do meio, e envolveu-se a mangueira de circulação do banho ultratermostático na vidraria, para que a temperatura pudesse ser monitorada (Figura 4).



Figura 4- Sistema utilizado no experimento Fonte: Autoria própria

O experimento foi realizado em um béquer de 1000ml onde adicionou-se cerca de 650ml, de água ultrapura, além disso, colocou-se uma pequena barra de agitação no interior do bécker, controlou-se a velocidade em 60% da capacidade do agitador. Para evitar possíveis contaminações, deixou-se o condutivimetro ligado, já acoplado ao bécker, dessa forma, fez-se o monitoramento de contaminações através das leituras de condutividade. As soluções eram colocadas na célula de difusão cuidadosamente para evitar a formação de bolhas em seu interior, antes da célula de difusão ser encaixada no bécker, a mesma era corretamente higienizada com água ultrapura, para evitar contaminações. Em seguida a célula era acoplada dentro do béquer, onde condutivimetro já estava acomodado, para somente então adicionar-se mais 100 mL de água ultrapura, cobrindo assim a célula de difusão com cerca de 5mm de água,logo em seguida,

acionou-se o cronometro, realizando-se medições da condutividade de 30 em 30 segundo durante 35 minutos, pois durante os testes percebeu-se que não ocorre difusão completa, assim estipulou-se este valor. Quando as leituras eram finalizadas a solução era armazenada no seu devido local e realizava-se a limpeza do sistema. Esse procedimento foi realizado para todas as soluções tanto de sais puros quanto em misturas, tomando-se os devidos cuidados com a higienização para que não houvessem contaminações.

### 3.3 PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES

A concentração das soluções utilizadas no experimento foi 0,1M, sendo preparadas por pesagem dos sais estudados em balança analítica com o uso de papel manteiga com o devido cuidado para evitar desperdícios. Em seguida transferindo a massa da pesagem para um balão volumétrico de 100 mL, solubilizando o mesmo com água ultrapura até a marcação de 100mL presente no próprio balão, tomando todo o cuidado com o menisco para evitar erros na preparação das soluções.

As soluções para a preparação das misturas foram feitas de duas formas para as misturas de 50% de citrato de sódio tribásico e 50 % de acetato de potássio soluções de 0,1M, foram preparadas com os devidos cuidados, individualmente em balões volumétricos de 50mL e realizou-se a mistura das soluções, ao adicionar-se ambas em um balão volumétrico de 100mL, para então inserir a mistura na célula de difusão.

Para as misturas de 90% de citrato de sódio tribásico-10 % de acetato de potássio de soluções a 0,1M e de 10% citrato de sódio tribásico-90 % de acetato de potássio. Foram preparadas soluções de 0,1M de cada sal em seu respectivo balão volumétrico de 100mL, em seguida retirou-se por meio de um pipetador volumétrico, uma alíquota de 10mL de cada solução colocou-se cada alíquota em outro respectivo balão, sendo que os 90 mL faltantes do volume vieram da soluções já preparadas, ou seja, no balão onde foi depositada a alíquota de 10 mL

de solução de acetato de potássio completou-se o volume com os 90 mL restantes da solução de citrato de sódio, recebendo o nome de mistura 10% acetato-90% citrato. E no balão onde depositou-se 10 mL de citrato de sódio completou-se o volume com os 90 mL restantes da solução de acetato de potássio, essa mistura foi chamada mistura 90% acetato-10% citrato.

#### 3.4 COLETA DE DADOS

As respostas da resistência à passagem da corrente elétrica foram obtidas por meio do condutivimetro, que, para cada concentração, apresentou um valor e este foi anotado, em conjunto com o seu respectivo tempo de experimento. A verificação da condutividade se deu a cada 30 segundos. Devido problemas com a célula de difusão não foi possível verificar o término do fenômeno de difusão, pois o sistema provoca uma difusão infinita tornando o processo extremamente lento. Assim optou-se por estabelecer o tempo de 35 minutos para avaliar o processo de difusão das espécies estudadas.

O sistema foi analisado dentro dos seguintes parâmetros:

 Primeiramente foram obtidos os resultados da condutividade em relação ao tempo de cada solução salina pura na concentração estipulada e a temperaturas de 20°C, 25°C e 35°C.

 Após a análise dos dados da etapa anterior, realizou-se a coleta dos dados da condutividade elétrica para a mistura dos dois sais, nas proporções já mencionadas anteriormente, em condições iguais de temperatura, comparando os valores obtidos com os dados das soluções individuais.

#### 3.5 CURVAS DE CALIBRAÇÃO

As soluções para as curvas de calibração foram feitas utilizando o mesmo procedimento da preparação das soluções, visto no tópico 3.3, sendo que, as amostras não foram colocadas na célula de difusão e sim em béckers devidamente identificados, postos dentro da cuba do banho ultratermostático para realizar-se o controle de temperatura.

Em seguida foram feitas as diluições citadas na Tabela 6, em que retirouse alíquotas da solução e diluiu-se as mesmas a um volume de 50 ml em béckers de 100mL, realizando-se assim as medições.

Diluições (mol/mL)	Volume retirado da solução principal(mL)
0,01	5
0,02	10
0,05	25
0,08	40
0,1	100

#### Tabela 6- Preparação de curva de calibração

Fonte: Autoria própria

Após a coleta dos dados das condutividades das diluições nas temperaturas de 20,25 e 35°C, plotou-se os gráficos e inseriu-se a linha de tendência, para ter-se a equação da reta, sendo essas utilizada para o cálculo do coeficiente de difusão, de cada solução estudada.

### 3.6 ANÁLISE DOS DADOS COLETADOS

Os dados coletados foram analisados primeiramente com o enfoque na verificação da influência da concentração das soluções salinas na condutividade das mesmas, por meio dos gráficos de condutividade versus tempo. A disposição dos gráficos está baseada na concentração das soluções a mesma temperatura para facilitar a visualização do comportamento de cada solução salina e para a mistura dos íons. Em seguida, os gráficos são dos dados de cada mistura a diferentes temperaturas para a verificação da influência da temperatura na difusão dos íons.

Para a determinação do coeficiente difusivo(D<sub>AB</sub>), foi utilizada a Equação 38 vista a seguir.

$$\frac{dk}{dt} = \frac{D_{AB}N\pi d^2 C_m}{4Vx} \tag{38}$$

Em que,

 $\frac{dk}{dt}$  = Variação da condutividade em função do tempo.

D<sub>AB</sub>= coeficiente difusivo;

N = número de capilares ;

d = diâmetro do capilar;

X = comprimento do capilar;

C<sub>M</sub> = variação da condutividade;

V = volume de água destilada.

Os resultados obtidos neste trabalho foram analisados em três tópicos vistos a seguir.

# 4.1 ANÁLISE DA CONDUTIVIDADE DAS SOLUÇÕES NA MESMA TEMPERATURA

Os resultados obtidos para o comportamento difusivo das espécies estudadas, íons acetato e citrato, assim como as misturas, nas diferentes temperaturas (20, 25 e 35°C), serão apresentados a seguir. Ressaltando que a concentrações de todas as soluções estudadas foram de 0,1 M. Para melhor compreensão na Tabela 7 temos a discriminação da nomenclatura utilizada na análise dos dados.

#### Tabela 7 Nomenclatura utilizada

SOLUÇÂO	NOMENCLATURA
Acetato de Potássio	Acetato de Potássio
Cirato de Sódio	Cirato de Sódio
Mistura 50% acetato de Potássio -50% citrato de Sódio	50% acetato -50%citrato
Mistura 90% acetato de Potássio -10% citrato de Sódio	90% acetato -10%citrato
Mistura 10% acetato de Potássio -90% citrato de Sódio	10% acetato -90%citrato

Fonte: Autoria própria.

#### 4.1.1 Resultados a 20°C

Os resultados da condutividade em função do tempo, para a temperatura 20°C, são apresentadas na Figura 5.



Figura 5 - Comportamento da Condutividade em função do tempo, T=20°C, (a) acetato; (b) citrato; (c) mistura 50% acetato-50% citrato (d) mistura 10% acetato-90% citrato (e) mistura 90% acetato-10% citrato.

Fonte: Autoria própria

Como pode ser observado na Figura 5 (d), a mistura 10% acetato -90% citrato foi a que obteve a maior condutividade. Isto indica a interação entre os íons livres e água, o que motivou um aumento da mobilidade dos íons (condutividade). Está mobilidade ficou mais acentuada com uma quantidade maior de citrato de sódio. Outra importante observação foi que os valores da condutividade aumentaram no tempo estudado entre misturas do que substâncias puras. Logo, pode-se concluir que os íons interagem entre si modificando a mobilidade. A condutividade em função do tempo seguiu a sequência: 10%acetato-90%citrato >90% acetato-10% citrato>50% acetato-50%citrato>citrato>acetato.

No Anexo I são apresentadas as tabelas, com os dados experimentais de condutividade por tempo das soluções estudadas, e uma comparação detalhada dos resultados em percentagens, na temperatura 20°C.

4.1.2 Resultados a 25°C

Os resultados da condutividade em função do tempo, para a temperatura 25ºC, são apresentadas na Figura 6.



Figura 6 - Comportamento da Condutividade em função do tempo, T=25°C, (a) acetato de potássio; (b) citrato; (c) mistura 50% acetato-50% citrato (d) mistura 10% acetato-90% citrato (e) mistura 90% acetato-10% citrato.

Fonte: própria autoria

Para essa condição percebe-se um comportamento diferente do apresentado anteriormente (Figura 5). Com um aumento da temperatura do sistema, ocorreu um aumento acentuado na condutividade em todo o período estudado para a solução de citrato de sódio. Este resultado não está de acordo com o proposto na Tabela 2 de(Condutividade equivalente dos íons estudados em diluição infinita), que pode ser aplicada na Nerst (Equação 24) para estipular-se o coeficiente difusivo dos íons. A Tabela 2 apresenta valores para a mobilidade do íon K<sup>+</sup> ( $\Lambda_i$ =73,50 ohm/eq) e Na<sup>+</sup> ( $\Lambda_i$ =50,10 ohm/eq), assim espera-se que a substância que contenha íons de potássio possua maior condutividade que a substância de sódio, entretanto, temos que levar em conta a influência da estrutura molecular do citrato de sódio (Na<sub>3</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O(COO)<sub>3</sub>).2H<sub>2</sub>O) pode ter uma maior dificuldade de difundir, comparada com a molécula do acetato de potássio (CH<sub>3</sub>COOK).

Outra diferença dos resultados obtidos a 20°C é que as soluções de mistura também apresentaram condutividade inferior a da solução de acetato de potássio, sendo que houve apenas uma exceção a mistura 10% acetato-90% citrato Figura4(d) obteve alguns valores maiores do que a solução de acetato.

A condutividade em função do tempo seguiu a sequência aproximada: citrato>acetato >50% acetato-50%citrato >90% acetato-10% citrato>10% acetato-90% citrato (até ~ 20 min). Após este período esta sequência se modifica para citrato>90% acetato-10% acetato>50% acetato-50%citrato>citrato>10% acetato-90% citrato.

No Anexo II são apresentados os dados experimentais e uma comparação detalhada dos resultados em percentagens, na temperatura 25°C.

#### 4.1.3 Resultados a 35°C

Os resultados da condutividade em função do tempo, para a temperatura 35°C, são apresentadas na Figura 7.



Figura 7 - Comportamento da Condutividade em função do tempo, T=35°C, (a) acetato de potássio; (b) citrato de sódio; (c) mistura 50% acetato-50% citrato (d) mistura 10% acetato-90% citrato (e) mistura 90% acetato-10% citrato.

Fonte: Autoria própria

Como esperado um acréscimo da condutividade foi observado com o aumento da temperatura (35°C). Nota-se também um comportamento semelhante ao apresentado na Figura 5 (temperatura de 20°C), ou seja, a mistura 10% acetato-90% citrato obteve a maior condutividade em função do tempo.

A condutividade em função do tempo seguiu a sequência: 10%acetato-90%citrato >50% acetato-50%citrato > citrato >90% acetato-10% citrato > acetato. Observervou-se que a mistura 90,% acetato-10% citrato e citrato de potássio, foram praticamente iguais, indicando que a pequena quantidade de citrato adicionada, não influenciou na condutividade, possivelmente devido ao tamanho maior da molécula. Outra explicação pode ser que devido a erros de operação, pois a mistura 90% acetato-10% citrato foi realiada em 850 mL de água ultrapura e não com 750 mL como as demais, devido a isso a solução estava mais diluída que as demais, dificultando a locomoção dos íons.

No Anexo III são apresentados os dados experimentais e uma comparação detalhada dos resultados em percentagens, na temperatura 35°C.

Nota-se em todos os gráficos o comportamento do citrato puro em relação ao acetato puro foi o mesmo, ou seja, o citrato teve maior condutividade isso se deve a forma de dissociação de uma molécula do sal citrato de sódio que libera três íons de sódio e um de citrato. Assim, têm-se quatro íons para conduzir corrente elétrica na solução (Aumentar a condutividade). Já a dissociação de uma molécula acetato de potássio gera apenas um íon de acetato e um íon de potássio.

Com essa análise percebe-se que mesmo que não tenham sido encontrados dados teóricos de condutividade de todos os íons para determinar-se a condutividade teórica dos sais. Percebe-se que o comportamento dos sais puros está dentro do esperado, pois apesar dos íons de potássio terem condutividade equivalente maior, quando comparado com a do sódio, eles estão em menor quantidade.

Todas as misturas demonstraram um comportamento diferente no experimento a 25°C, já que apresentaram condutividade muito abaixo do esperado. Isso pode ter acontecido devido ao acréscimo de temperatura, que pode ter afetado a difusão dos íons da célula difusora, uma vez que o aumento de energia dos íons pode ter causado desordem no meio e dificultado a movimentação iônica.

A análise da mistura 50% acetato-50% citrato a 20°C e 35°C, apresentou comportamentos interessantes. Uma primeira expectativa era ter um comportamento mediano, ou seja, a condutividade desta mistura estar entre, a apresentada tanto pelas soluções puras quanto das misturas, a 20°C percebe-se que seu comportamento foi condizente quando comparado com as soluções de citrato e acetato puras. Porém a 35°C sua condutividade foi muito acima do esperado, ficando próxima ao da mistura 10% acetato-90% citrato, que foi a que demonstrou maior condutividade nas temperaturas de 20 e 35°C. Isso provavelmente ocorreu pela facilitação da movimentação iônica devido ao aumento de temperatura e que de alguma forma a presença dos íons diferentes facilitou e muito essa migração dos íons.

Já no caso das misturas 10% acetato-90% citrato tanto a 20 quanto a 35°C apresentou condutividade maior tanto comparada com as substâncias puras quanto com as misturas, o que demonstra que a presença de mais íons, provavelmente aumenta a velocidade de difusão devido ao movimento iônico.

No estudo da misturas 90% acetato-10% citrato, percebe-se um comportamento diverso, pois o comportamento apresentado a 20°C, é superior ao esperado, já que sua composição tem mais íons de acetato de potássio, previa-se um comportamento mais semelhante ao do acetato puro como o que ocorreu no experimento conduzido a 35°C. Isso pode ter ocorrido devido a presença dos íons de citrato de sódio em pequena quantidade auxiliou o movimento iônico a 20°C. Já a 35°C, devido a pequena quantidade dos íons citrato e sódio não houve diferença significativa na difusão da mistura quando comparada com o a solução de acetato pura.

### 4.2 ANÁLIE DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA DIFUSÃO DOS ÍONS

A temperatura é um dos fatores de grande influência no fenômeno de difusão, pois aumentando-se a temperatura de um sistema se aumenta a energia dos íons. A seguir realiza-se um estudo dessa influência.

4.2.1 Análise do acetato de potássio puro

O resultado do experimento analisando o acetato puro nas temperaturas de 20,25 e 35°C é indicado na Figura 8, a seguir. Apesar de ter sido usado o banho ultratermoestático não foi possível manter uma temperatura totalmente constantes durante todo o trabalho. O experimento com acetato puro a 20°C teve erro de  $\pm$  1,7°C, a 25°C erro de  $\pm$  0,61°C e o experimento de 35°C com erro de  $\pm$  0,36 °C,

como no início do experimento foi estipulada uma variação de até 2ºC todas as leituras atenderam esse pré-requisito.



Figura 8- Gráfico da condutividade do acetato em diferentes temperaturas Fonte: própria autoria

Como se pode verificar na Figura 8 a maior condutividade da solução é observada na temperatura de 35°C. Já para as temperaturas de 20 e 25°C houve apenas uma pequena diferença.

No Anexo IV são apresentados os dados experimentais e uma comparação das condutividades do acetato em outras temperaturas.

4.2.2 Análise Citrato de sódio tribásico puro

As temperaturas das leituras do citrato de sódio foram: 20°C com erro de± 1,57°C, para 25°C com erro de± 0,02 e para as leituras a 35°C erro de± 0,11°C.

34 32 30 T= 35°C 28 26 24 22 20

Os resultados obtidos na comparação das temperaturas são vistos no Figura 9,

no anexo V é possível verificar e comparar resultados experimentais.



Figura 9 - Gráfico da condutividade do citrato a diferentes temperaturas. Fonte: própria autoria

Na Figura 9, observou-se uma maior diferença no valor da condutividade entre as leituras a 20 e 25°C e pelo formato do gráfico fica nítido o quanto a atuação da temperatura modifica a difusão, pois o gráfico à temperatura de 20°C demonstra que o processo de difusão estava muito mais lento nesta temperatura em comparação com as outras Isso se deve aos íons terem menos energia para realizarem o movimento de difusão.

No Anexo V são apresentados os dados experimentais e uma comparação das condutividades do citrato em outras temperaturas.

Apenas confirmando os resultados visualizados no gráfico 9 a diferença de condutividade entre as medições a 25 e 35 °C são consideráveis menores do que quando comparamos os valores de 20-25°C e 20-35°C.

As leituras da mistura 50% acetato -50% citrato realizadas á 20°C com erro de ± 1,91°C, a 25°C com erro de ± 0,27°C e a 35°C a foi realizada com erro de ± 0,31 °C. O comportamento da solução pode ser verificado na Figura 8. Os os valores utilizados para comparação aparecem no Anexo VI.



Figura 10- Gráfico condutividade da mistura 50% citrato e 50% acetato em várias temperaturas

Fonte: Autoria própria

Na Figura 10 como em todos os outros verifica-se que a maior leitura de condutividade pertence ao experimento realizado a 35°C. O que difere das outras soluções neste gráfico é que visualmente não pode-se dizer que houve diferença entre os dados coletados a 25 e 20°C, o que não é esperado já que com o aumento da temperatura espera-se que os íons tenham mais energia para se difundirem.

No Anexo VI são apresentados os dados experimentais e uma comparação das condutividades da mistura em outras temperaturas.

Como verificado no gráfico os valores obtidos na leitura a 35°C são muito maiores quando comparados aos das outras temperaturas estudadas, porém ao contrário do esperado a curva de 25°C que, apesar de ter valores muito perto da curva de 20°C como visualiza-se na Figura 10, os mesmos são menores do que a 20°C.

4.2.4 Análise Mistura 10% acetato-90% citrato

As medidas da mistura 10% acetato-90% citrato foram realizadas a 20°C com erro de ± 1,27°C, a de 25°C com erro de ± 0,2°C e a leitura de 35°C foi realizada com erro de ± 0,03 °C. Os resultados da condutividade podem ser observados na Figura 11 e os dados e uma comparação entre as diferentes temperaturas podem ser verificados no Anexo VII.



Figura 11- Gráfico da condutividade da 10% acetato-90% citrato em várias temperaturas

Fonte: própria autoria.

Pode-se perceber pela Figura 11 uma grande diferença no comportamento dos íons a temperatura de 35°C pois os valores de condutividade estão muito superiores aos obtidos a 25°C e 20°C. Isso se deve ao aumento de energia dos íons. Além disso observa-se na Figura 11 que a curva da leitura de condutividade á 20°C obteve valores maiores de condutividade do que os da leitura a 25°C, igualmente ao que ocorreu na análise das outras mistura.

Os dados de condutividade na de temperatura 25°C foram menores que os dados obtidos a 20°C, o que não era esperado, pois teoricamente no sistema a 25°C os íons teriam mais energia para realizarem o movimento difusivo.

4.2.5 Análise Mistura 90% acetato-10% citrato.

Os dados obtidos a 20°C tiveram cerro de  $\pm$  1,14°C, os de 25°C com erro de  $\pm$  0,0°C °C e os dados obtidos a 35°C com erro de  $\pm$  0,27 °C. Os resultados de condutividade por temperatura são vistos na Figura 12 e os dados e uma comparação entre os dados obtidos podem ser verificados no Anexo VIII.



Figura 12 - Gráfico da condutividade da mistura 90% acetao-10%citrato Fonte: própria autoria

Como observado na Figura 12 na temperatura de 25ºC existe um decréscimo na condutividade quando comparado com as leituras de 20ºC, o que é um comportamento diferente do esperado.

Pode-se perceber que o comportamento das misturas nas medições a 25°C têm menor condutividade do que a leituras a 20°C, o que é inesperado já que o comportamento normal seria aumentar já que o sistema possui mais energia para se difundir.

### 4.2.6 Discussões Geral

Ao analisarmos os resultados percebemos que a solução de acetato quando comparada com a solução de citrato sofre menos influência da temperatura, pois as médias, da solução de acetato, de aumento de 20 a 25°C foram cerca de 35% e de 25 a 35°C de aproximadamente 57%. Percebe-se assim

a maior resposta do acetato foi no aumento de apenas 5ºC da temperatura, quando aumentou-se 10ºC esperava-se um aumento mais significativo.

Já o citrato teve uma resposta consideravelmente maior a mudanças de temperatura quando comparado ao acetato puro, pois ao comparar as leituras de condutividade da solução de acetato puro, nota-se que os valores obtidos a temperatura 35°C apenas dobraram quando comparados com os valores verificados a 20°C. No caso do citrato elas foram muito altas chegando a aumentarem quase 6 vezes quando compara-se as medições de 20°C e de 35°C. Isso pode ter acontecido devido ao número muito maior de íons presentes na solução de citrato, pois ao fornecermos mais energia houve um aumento na movimentação iônica.

Nas substâncias puras percebe-se uma maior diferença de condutividade em percentual para as temperaturas estudadas de 20 a 25°C (diferença de 5°C) do que de 25 a 35°C (diferença de 10°C), tanto que em ambas as soluções esperava-se uma condutividade maior a 35°C. Assim um comportamento não linear entre a relação temperatura e condutividade, foi observado.

Analisando os resultados das soluções de misturas, percebeu-se um comportamento distinto do encontrado para os resultados de soluções puras na temperatura de 25°C. Todas as misturas apresentaram menor condutividade a temperatura de 25°C do que a 20°C. Esperava-se um comportamento semelhante ao apresentado pelas soluções puras, ou seja, que houvesse um aumento da condutividade ao aumentar a temperatura do meio. Esse fato possivelmente pode ter ocorrido devido a desordem causada pelo aumento da energia disponível dos íons, ou seja, uma maior interação entre eles.

Na verificação do comportamento das misturas, com o aumento de temperatura de 20 a 35°C, percebe-se que as misturas tiveram um comportamento esperado quando comparadas com as soluções puras. As misturas mistura 50% acetato-50%citrato e 10% acetato-90% citrato apresentaram condutividade maior que o esperado. Ambas apresentaram condutividade superior a apresentada pela solução de citrato, entre as soluções puras é a solução que apresentou maior condutividade, isso pode ter ocorrido devido a interação dos íons que facilitou os movimentos iônicos.

# 4.3 CURVA DE CALIBRAÇÃO

As curvas de calibrações foram construídas para poder-se calcular o Dab por meio da Equação da reta. Devido ao grande número de curvas de calibração e para facilitar a visualização fez-se uma tabela, a Tabela 8 com as curvas de calibração obtidas para cada mistura em cada temperatura.

Sais- Misturas	Equação da Reta				
т (°С)	→ Acetato	Citrato	50%acetato-50%citrato	10%acetato-90%citrato	90%acetato-10%citrato
↓ 20°C	Y= 83,422x +0,1761	Y= 150,08x +1,0699	Y= 112,15x +0,5931	Y= 143,66x +0,9799	Y= 89,909x +0,2863
R <sup>2</sup>	0,9998	0,998	0,9989	0,9977	0,9971
25°C	Y= 92,463x +0,1639	Y= 163,78x +1,3293	Y= 126,23x +1,6109	Y= 161,49x +0,09965	Y= 101,21x +0,2072
R <sup>2</sup>	0,999	0,9975	0,9978	0,9993	0,9994
35°C	Y= 110,57x +0,2189	Y= 206,93x +1,5102	Y= 153,81x +0,7819	Y= 199,87x +1,3778	Y= 122,37x +0,3643
R <sup>2</sup>	0,9997	0,9938	0,999	0,9974	0,9997

### Tabela 8 - Valores das equações das retas das soluções

Fonte: própria autoria

Analisando as curvas de calibração percebe-se que os valores de R<sup>2</sup> são muito próximos de 1 o que sugere uma boa curva de calibração. Em posse dos dados das curvas de calibração é possível descobrir o D<sub>AB</sub> de cada solução, os valores de D<sub>AB</sub> estão discriminados na Tabela 9.

Como mencionado anteriormente o D<sub>AB</sub> pode ser calculado com o uso da Equação 38, apresentada no referencial teórico.

Solução	Dab a 20ºC(10 <sup>-4</sup> <sup>m<sup>2</sup></sup> / <sub>s</sub> )	Dab a 25⁰C(10 <sup>−4</sup> <sup>m²</sup> / <sub>s</sub> )	Dab a 35⁰C(10 <sup>-4</sup> <sup>m²</sup> / <sub>s</sub> )	
Acetato de Potássio				
	2,79364	2,580338	1,791665	
Cirato de Sódio				
	3,185421	1,402331	0,980615	
Mistura 50% acetato				
de Potássio -				
50%citrato de Sódio	3,017961	3,589129	0,345949	
Mistura 90% acetato				
de Potássio -				
10%citrato de Sódio	1,627746	4,124734	0,446217	
Mistura 10% acetato	,	,		
de Potássio -				
90%citrato de Sódio	1,992492	3,91076	2,11962	
Fonte: própria autoria				

#### Tabela 9 - Coeficiente de difusão das soluções

/

Para calcular variação da condutividade utilizou-se o valor inicial e final e subtraiu-se um do outro, como o sistema não chega a realizar uma difusão completa, os valores obtidos á 35 minutos não são os valores finais próprios para a realização do calculo da Equação 38. Dessa forma, ao visualizar a Tabela 9 com os valores de D<sub>AB</sub> por solução e temperatura, nota-se que existe um decréscimo no D<sub>AB</sub> das soluções puras nas temperaturas de 20 e 35°C, já nas misturas a temperatura de 25°C devido a diminuição da condutividade das

misturas, nesta temperatura nota-se um aumento significativo no D<sub>AB</sub> das mesmas.

#### 4.3.1 Discussões Geral

Quando analisamos o coeficiente difusivo percebemos que os valores encontrados não estão satisfatórios, pois o esperado é que os valores de D<sub>AB</sub> aumentem. Para compreender melhor este resultado, a Tabela 10 (LOBO e QUARESMA, 1989 e RIBEIRO et. al 2012). nos traz, valores de dois estudos da difusão do cloreto de cádmio (CdCl<sub>2</sub>), um a temperatura de 25°C e o outro a 37°C, onde verifica-se que o aumento da temperatura aumenta a dificuldade de movimentação no sistema, ou seja o D<sub>AB</sub> aumentou.

Concentração mol/dm <sup>3</sup>	Dab(10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ) a 298,1K	Dab(10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ) 310,15K
0,001	1,139	1,340
0,003	1,091	1,320
0,005	1,048	1,284
0,01	1,025	1,275

Tabela 10 - Dados experimentais comparando D<sub>AB</sub> do CdCl<sub>2</sub> em diferentes temperaturas

Fonte: LOBO e QUARESMA, 1989 e RIBEIRO et. al 2012.

Isso ocorreu devido a não estabilização do sistema, em relação a difusividade dos íons. Com isso, ocorreu uma difusão infinita, não obtendo um platô nas curvas de condutividade *versus* tempo, como o verificado nas Figuras 5-12. Neste sentido, a aplicação da Equação 38 para a determinação do D<sub>AB</sub> não foi a mais acertada.

## 4.4 MODELO DE DRUDE APLICADO A SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS

O modelo de Drude é utilizado para investigação da condutividade em sistemas sólidos (metais). Em particular, neste trabalho o modelo será aplicado a sistemas líquidos (soluções aquosas). Os resultados dos ajustes a temperaturas de 20 e 25°C são apresentados nas Figura 13 e 14, respectivamente.



Figura 13 Ajustes pelo modelo de Drude para os dados (Temperatura 20°C) (a) acetato de potássio; (b) citrato de sódio; (c) mistura 50% acetato-50%citrato (d) mistura 10% acetato-90% citrato (e) mistura 90% acetato-10% citrato.

Fonte: Autoria própria



Figura 14 - Ajustes pelo modelo de Drude para os dados (Temperatura 25°C) (a) acetato de potássio; (b) citrato de sódio; (c) mistura 50% acetato-50% citrato (d) mistura 10% acetato-90% citrato (e) mistura 90% acetato-10% citrato.

Fonte: Autoria própria.

Como pode ser observado nos dados experimentais das soluções estudadas, os parâmetros do modelo de Drude, foram ajustados adequadamente.

CONCLUSÃO
A mistura de soluções influencia diretamente a condutividade, como é indicado nas sequencias para a temperatura de 20°C: 10%acetato-90%citrato >90% acetato-10% citrato>50% acetato-50%citrato>citrato>acetato; para a temperatura de 25°C a condutividade em função do tempo seguiu a sequência aproximada: citrato>acetato >50% acetato-50%citrato >90% acetato-10% citrato>10% acetato-90% citrato (até ~ 10 min) e para a temperatura de 35°C a condutividade em função do tempo seguiu a sequência: 10%acetato-90%citrato >50% acetato-50%citrato >90% acetato-90%citrato >50% acetato-50%citrato > acetato-90%citrato > 30% acetato-30% citrato > 30% citrato >

A mobilidade dos íons foi afetada pela mistura das soluções, sendo que a todas as misturas obtiveram valores de condutividade menor para a temperatura de 25oC, sendo este um resultado muito interessante.

O modelo de Drude é aplicável, além de sistemas sólidos (metais) já indicados na literatura, em sistemas líquidos (soluções eletrolíticas).

#### REFERÊNCIAS

ATKINS, P. W.; PAULA, Julio de. **Físico-química**. 9. ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2012. v. 1.

BAGNATO, Vanderlei S. e RODRIGUES, Vinícius. Análogo mecânico para condutividade elétrica dos metais. **Revista brasileira de ensino de Física**. Vol 28, n.1, p.35-39, 2006. Disponível em < http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S1806-11172006000100005&script=sci arttext > Acesso em 20 nov. 2014.

BARRETO, Carla Alexandra Ferreira. **Propriedades de transporte de surfactantes dicatiónicos**. 2011. 43f. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade de Coimbra, Coimbra, 2011. Disponível em:< https://estudogeral.sib.uc.pt/bitstream/10316/17789/1/tese.pdf>Acesso em 24 nov. 2014, 13:45.

BENITEZ, Jaime. **Principles and Modern Applications of Mass Transfer Operations**. 1. ed. New York, U.S.A.: John Wiley & Sons, 2002.

BIRD, R.B.; STEWART, W.E.; LIGHTFOOT, E.N. **Transport Phenomena**. 2. Ed. New York U.S.A.: John Wiley & Sons, 2002.

BROWN, Theodore L.; LEMAY, Eugene H. e BURSTEN, Bruce E. Química: a ciência central. 9. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005

CAMARGO, Franco Valduga de Almeida. **Estudo da dinâmica de íons em canais iônicos**. 2012. 65 f. Dissertação (mestrado em Física ) Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.Disponivel em < http://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/61840/000867097.pdf?sequence =1&locale=en > Acesso em 14 nov. 2014, 15:10.

CASTELLAN, Gilbert William. **Fundamentos de físico-química.** Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2012

CITRATO DE SÓDIO< http://www.citratodesodio.com.br/citrato-desodio/citratodesodio/> Acesso em 20 de set de 2015.

CREMASCO, Marco Aurélio. **Fundamentos de transferência de massa**. 2. ed. Campinas, SP: Editora da UNICAMP, 2002. 725 p.

CUSSLER, E. L.: Diffusion. **Mass transfer in fluid systems**. 3 ed. Cambridge, England: Cambridge University Press ,2007.

GEANKOPLIS, Christie John. **Transport processes and separation process principles : includes unit operations.** 4 ed. New Jersey U.S.A.: Prentice-Hall PTR, 2009

HARRIS, Daniel C. **Análise química quantitativa**. 8. ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2012.

LEVINE, Ira N. Físico-química. 6. ed. Rio de Janeiro , RJ: LTC, c2012.

LOBO, Victor. M. M. e QUARESMA, J. L. Diffusion coefficients in aqueous solutions of cadmium chloride at 298 K. **Electrochimica Acta**, v. 35, n. 9, p. 1433-1436, 1990. Disponível em:< http://ac.els-cdn.com/S0021961412003655/1-s2.0-S0021961412003655-main.pdf?\_tid=aeaed97e-88c6-11e5-a10c-00000aab0f27&acdnat=1447282442\_f9478b67f7380f63deccf681c28e59ce > Acesso em: 04 de Out. 2015.

MARCONI, Marina de A.; LAKATOS, Eva Maria. **Fundamentos de metodologia** científica. 5 ed. São Paulo, SP: Atlas, 2003

MICHELS, Flávio Santana. **Aplicações da Equação de difusão: vínculo geométrico e difusão iônica**. 2014, 93 f. Dissertação (Mestrado em Física) Programa de Pós-graduação em Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2014. Disponível em < www.pfi.uem.br/site/disserta/disserta.../flavio\_santana\_michels\_2014.pdf>. Acesso em 5 nov. 2014, 22:15.

MOREIRA, Herivelto; CALEFFE, Luiz Gonzaga. **Metodologia da pesquisa para o professor pesquisador**. 2. ed. Rio de Janeiro, RJ: Lamparina, 2008.

OHLWEILER,O. A.: Fundamentos de Análise Instrumental. Rio de Janeiro. Livros Técnicos e Científicos, Editora, 1981.

PATNAIK, Pradyot. **Handbook of inorganic chemicals**. New York, U.S.A. McGraw-Hill.2002

PÉREZ, Carlos Ariel Samundio. O modelo do elétron livre de drude completa 100 anos. Caderno Catarinense de Ensino de Física, Vol17, n.3: p.348-359, dez.2000. Disponível em < https://periodicos.ufsc.br/index.php/fisica/article/view/6766/6234> Acesso em 15 nov. 2014.

REITZ, John R; MILFORD, Frederick J.; CHRISTY, Robert W. Fundamentos da teoria eletromagnética. 3. ed. Rio de Janeiro, RJ: Campus, 1982

RIBEIRO, Ana C. F. et al. Diffusion of cadmium chloride in aqueous solutions at physiological temperature 310,15K. **The Journal of Chemical Thermodynamics,** v. 57, p. 404-407, 2013. Disponível em:< http://ac.els-cdn.com/001346869085017H/1-s2.0-001346869085017H-main.pdf?\_tid=b105dea2-88c6-11e5-b139-00000aacb35f&acdnat=1447282446\_9bb4e863b24d655245612195b5a9497f > Acesso em 04 de Out. 2015.

RODRIGUES, Luísa Cidália Guimarães **NaNet- Novel Amorphous Network polymer electrolytes.** 2012. 322 f. Tese (Doutorado em Química) Departamento de Ciências , Universidade do Minho, 2012. Disponível em< repositorium.sdum.uminho.pt/.../Luísa%20Cidália%20Guimarães%20Ro...> Acesso em 15 nov. 2014, 15:50.

MARTINS, Luis Augusto Avellar. **Modelagem e determinação do coeficiente convectivo de transferência de massa de partículas de NaCl no escoamento de salmoura**. 2014 (Dissertação Mestrado) Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica , RJ, 2014. Disponível em < www.ufrrj.br/.../Dissertacao\_Luis\_Augusto\_Avellar\_Martins.pdf> Acesso em 20 nov. 2014.

SARDENBERG, Roberto Batista. Princípios físicos da impedância de uma célula eletroquímica e sua aplicação na determinação da condutividade de soluções de moléculas de fulerenol. 2011. 53f. Dissertação(Mestrado em Física) Departamento de Física, UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS, 2011. Disponível em < http://www.bibliotecadigital.ufmg.br/dspace/handle/1843/467 > Acesso em 14 nov. 2014, 00:40.

SIGMA-ALDRICHT. http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/c8532?lang=pt&region=BR> Acesso em 20/ de set. de 2015.

<

VOGEL, Arthur Israel. **Química analítica qualitativa**. São Paulo, SP: Mestre Jou, 1981. 665 p.

# Anexo I

tempo(min)	Acetato de Potássio (μS)	Citrato de Sódio (µS)	50% acetato -50%citrato (μS)	90% acetato - 10%citrato (µS)	10% acetato - 90%citrato (µS)
1	0	0	1,1	3	0
5	1,4	1,3	1,9	6	2,6
10	2,8	2,6	3,4	8,4	4
15	3,4	4,2	4	9,7	5,1
20	3,9	5	4,2	11	5,6
25	4	5,4	4,6	12,1	5,9
30	4,3	6,2	5	14,5	6,5
35	4,5	7,1	5,6	13,3	6,8

#### Resultados obtidos a Temperatura de 20ºC

Comparação do dados obtidos a 20ºC

	50% acetato -		90% ac	cetato -	tato - 10% acetato		
	50%citrato%	com	10%citrato%	com	90%citrato %	90%citrato % com	
	Acetato de	Citrato de	Acetato de	Citrato de	Acetato de	Citrato de	
t(min)	Potássio	Sódio	Potássio	Sódio	Potássio	Sódio	
1	_	_	_	_	_	_	
5	35,71	46,15	328,57	361,54	85,71	100,00	
10	21,43	30,77	200,00	223,08	42,86	53,85	
15	17,65	-4,76	185,29	130,95	50,00	21,43	
20	7,69	-16,00	182,05	120,00	43,59	12,00f	
25	15,00	-14,81	202,50	124,07	47,50	9,26	
30	16,28	-19,35	237,21	133,87	51,16	4,84	
35	24,44	-21,13	195,56	87,32	51,11	-4,23	

Fonte: Autoria própria.

# Anexo II

	Acetato de	Cirato de	50% acetato -50%citrato	90% acetato - 10%citrato	10% acetato - 90%citrato
tempo(min)	Potássio (µS)	Sódio (µS)	(µS)	(µS)	(µS)
1	2,2	8,3	0,9	0	0,3
5	3,4	13,1	2,2	0,9	1,9
10	3,9	15	3,1	2,6	2,6
15	4,3	15,8	3,6	3,9	3
20	4,6	16,1	4	4,6	3,3
25	4,8	16,5	4,5	5,1	3,6
30	5,1	17	5	5,4	3,7
35	5,4	17,6	5,3	5,9	3,9

#### Dados experimentais a 25°C

Fonte: Autoria própria.

#### Comparação da condutividade das soluções a 25ºC

	50% acetato -		90% ac	etato -	10% acetato	
	Acetato de	Citrato de	Acetato de	Citrato de	Acetato de	Citrato de
t(min)	Potássio	Sódio	Potássio	Sódio	Potássio	Sódio
1	-59,09	-89,16	-100,00	-100,00	-86,36	-96,39
5	-35,29	-83,21	-73,53	-93,13	-44,12	-85,50
10	-20,51	-79,33	-33,33	-82,67	-33,33	-82,67
15	-16,28	-77,22	-9,30	-75,32	-30,23	-81,01
20	-13,04	-75,16	0,00	-71,43	-28,26	-79,50
25	-6,25	-72,73	6,25	-69,09	-25,00	-78,18
30	-1,96	-70,59	5,88	-68,24	-27,45	-78,24
35	-1,85	-69,89	9,26	-66,48	-27,78	-77,84

# **Anexo III**

tempo(min)	Acetato de Potássio (µS)	Cirato de Sódio (µS)	50% acetato -50%citrato (μS)	90% acetato - 10%citrato (µS)	10% acetato -90%citrato (μS)
1	0	10,1	69,7	32,3	3,9
5	4,3	21,9	61,4	69,9	6,2
10	6,2	26,2	64,2	71,9	7,3
15	7,4	27,3	65	73,1	7,6
20	7,9	29,3	65	73,9	7,9
25	8,4	30,1	65,7	75	8,2
30	8,8	30,9	66	75,8	8,5
35	9,3	31,8	67	76,5	8,7

#### Dados experimentais das soluções a 35ºC

Fonte: Autoria própria.

## Comparação da condutividade das soluções a 35ºC

	50% ac	etato -	90% ac	etato -	10% ac	etato -
	50%citrato% of	com	10%citrato%	com	90%citrato % com	
	Acetato de	Citrato de	Acetato de	Citrato de	Acetato de	Citrato de
t(min)	Potássio	Sódio	Potássio	Sódio	Potássio	Sódio
1	-	590,10	-	219,80	_	-61,39
5	1327,91	180,37	1525,58	219,18	44,19	-71,69
10	935,48	145,04	1059,68	174,43	17,74	-72,14
15	778,38	138,10	887,84	167,77	2,70	-72,16
20	722,78	121,84	835,44	152,22	0,00	-73,04
25	682,14	118,27	792,86	149,17	-2,38	-72,76
30	650,00	113,59	761,36	145,31	-3,41	-72,49
35	620,43	110,69	722,58	140,57	-6,45	-72,64

#### Anexo IV

tempo(min			
)	20ºC	25ºC	35°C
1	0	2,2	0
5	1,4	3,4	4,3
10	2,8	3,9	6,2
15	3,4	4,3	7,4
20	3,9	4,6	7,9
25	4	4,8	8,4
30	4,3	5,1	8,8
35	4,5	5,4	9,3

## Dados experimentais dos Acetato de Potássio a várias Temperaturas

Comparação das condutividades d	o Acetato de Potássio	a várias Temperaturas
---------------------------------	-----------------------	-----------------------

tempo(min)	Comparação 20-25⁰C	Comparação 20-35ºC	Comparação 25-35°C
1			-100
5	142,86	207,14	26,47
10	39,29	121,43	58,97
15	26,47	117,65	72,09
20	17,95	102,56	71,74
25	20,00	110,00	75
30	18,60	104,65	72,55
35	20,00	106,67	72,22
média	35,64625	108,7625	56,13

Fonte: Autoria própria.

## Anexo V

tempo(min)	20°C	25ºC	35ºC
1	0	8,3	10,1
5	1,3	13,1	21,9
10	2,6	15	26,2
15	4,2	15,8	27,3
20	5	16,1	29,3
25	5,4	16,5	30,1
30	6,2	17	30,9
35	7,1	17,6	31,8

Dados experimentais do Citrato de Sódio a várias Temperaturas

Fonte: Autoria própria

#### Comparação da condutividade do Citrato de Sódio a várias Temperaturas

tempo(min)	Comparação 20-25⁰C	Comparação 20-35ºC	Comparação 25-35ºC
1	907,69	1584,62	21,69
5	476,92	907,69	67,18
10	276,19	550,00	74,67
15	222,00	486,00	72,78
20	205,56	457,41	81,99
25	174,19	398,39	82,42
30	147,89	347,89	81,76
35	907,69	1584,62	80,68
Média	301,305	591,5	60,31125

### Anexo VI

tempo(min)	20°C	25ºC	35⁰C
1	1,1	0,9	69,7
5	1,9	2,2	61,4
10	3,4	3,1	64,2
15	4	3,6	65
20	4,2	4	65
25	4,6	4,5	65,7
30	5	5	66
35	5,6	5,3	67

# Dados experimentais da mistura 50% acetato -50% citrato a várias Temperaturas

Fonte: Autoria própria.

tempo(min)	Comparação 20-25⁰C	Comparação 20-35ºC	Comparação 25-35°C
1	-18,18	6236,36	7644,44
5	15,79	3131,58	2690,91
10	-8,82	1788,24	1970,97
15	-10,00	1525,00	1705,56
20	-4,76	1447,62	1525,00
25	-2,17	1328,26	1360,00
30	0,00	1220,00	1220,00
35	-5,36	1096,43	1164,15
Média	-3,5175	2084,633	2264,61

#### Comparação da condutividade da mistura 50% acetato -50% citrato a várias Temperaturas

Fonte: própria autoria

tempo(min)	20ºC	25°C	35ºC
1	3	0	32,3
5	6	0,9	69,9
10	8,4	2,6	71,9
15	9,7	3,9	73,1
20	11	4,6	73,9
25	12,1	5,1	75
30	14,5	5,4	75,8
35	13,3	5,9	76,5

# Dados experimentais da mistura 90% acetato -10% citrato a várias Temperaturas

Anexo VII

Fonte: Autoria própria.

## Comparação entre a condutividade da mistura 90% acetato -10%citrato a várias Temperaturas

tempo(min)	Comparação 20- 25⁰C	Comparação 20-35ºC	Comparação 25-35°C
1	-100,00	976,67	
5	-85,00	1065,00	7666,67
10	-69,05	755,95	2665,38
15	-59,79	653,61	1774,36
20	-58,18	571,82	1506,52
25	-57,85	519,83	1370,59
30	-62,76	422,76	1303,70
35	-55,64	475,19	1196,61
Média	-61,5788	620,705	2035,903

Fonte: própria autoria

## Anexo VIII

#### Dados experimentais da mistura 10% acetato -90% citrato a várias Temperaturas

tempo(min)	20°C	25ºC	35ºC
1	0	0,3	3,9
5	2,6	1,9	6,2
10	4	2,6	7,3
15	5,1	3	7,6
20	5,6	3,3	7,9
25	5,9	3,6	8,2
30	6,5	3,7	8,5

Fonte: própria autoria.

#### Comparação dos dados experimentais da mistura 10% acetato -90% citrato a várias Temperaturas

tempo(min)	Comparação 20-25ºC	Comparação 20-35ºC	Comparação 25-35ºC
1			1200,00
5	-26,92	138,46	226,32
10	-35,00	82,50	180,77
15	-41,18	49,02	153,33
20	-41,07	41,07	139,39
25	-38,98	38,98	127,78
30	-43,08	30,77	129,73
35	-42,65	27,94	123,08
Média	-28,2788	47,6	269,665

Fonte: própria autoria