



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA

TRATAMENTO DOS PRIMEIROS PRODUTOS DA SÍNTESE DE ÓXIDO DE GRAFENO.

MONOGRAFIA DE CONCLUSÃO DO CURSO DE QUÍMICA TECNOLÓGICA

Orientador: José Joaquín Linares León

Brasília, 10 de dezembro de 2014.

PRISCILLA PEREGRINO

TRATAMENTO DOS PRIMEIROS PRODUTOS DA SÍNTESE DE ÓXIDO DE GRAFENO.

Trabalho de conclusão de curso apresentado como parte das atividades para obtenção do título de Bacharel em Química Tecnológica do curso de Química Tecnológica do Instituto de Química da Universidade de Brasília, área de concentração: exatas.

Prof. orientador: José Joaquín Linares León
Brasília, 2014

Dedico este trabalho à minha linda família, que sempre me apoiou durante toda esta caminhada. Também aos meus amigos, que me brindaram momentos de muita alegria, e ao meu amor Marcos que me apoiou sempre. E a todos os professores e colegas de laboratório que me apoiaram durante todo este processo.

Resumo

Nos últimos anos, o grafeno tem experimentado uma significativa expansão, passando desde os primeiros ensaios em laboratório até a atual comercialização a pequena escala. A primeira etapa de síntese consiste na oxidação (e consequente exfoliação) do grafite mediante a ação de oxidantes fortes para obter o óxido de grafeno (GO). Dentro dos diferentes processos propostos, o método de Hummers representa um meio mais simples e brando de sintetizar GO através da reação de grafite com ácido sulfúrico concentrado, nitrato de sódio e permanganato de potássio. O processo completo utilizado neste trabalho está adaptado a este método, e dura em torno de 4 horas, demandando apenas controle da temperatura [1]. O produto gerado neste processo oxidativo precisa ser separado da mistura reacional, para o que são necessários processos de separação mecânicos para obtermos o produto final na máxima pureza possível. Desta forma, o intuito deste trabalho de conclusão de curso é propor diferentes alternativas de separação e purificação do GO produzido no processo de oxidação do grafeno. Para isto, foram propostos os seguintes processos: separação por sedimentação, filtração e centrifugação. Finalmente, como tratamento de refino foi proposto o processo de troca iônica. A sequência de trabalho consistiu, em uma primeira etapa, em ensaios realizados em laboratório em batelada. Em uma segunda etapa, e a partir dos resultados obtidos, foram projetados os correspondentes equipamentos industriais: sedimentador de fundo cônico, filtro rotatório e separador centrífugo de vaso tubular. Da mesma forma, foi projetado um sistema de troca iônica para operação em semicontínuo. Com os resultados de cada projeto foi possível a escolha da técnica mais viável.

Palavras-chave: Óxido de Grafeno, sedimentação, filtração, centrifugação, troca iônica.

Abstract

In the last few years, graphene has experienced a significant expansion, evolving from the initial laboratory scale tests to the current small scale commercialization. The first stage of the synthesis consists of the oxidation (and consequent exfoliation) of graphite through the action of strong oxidants in order to obtain the graphene oxide (GO). Among the different proposed processes, Hummers' method is a simple and soft option of synthesizing GO by means of the reaction of graphite with concentrated sulfuric acid, sodium nitrate and potassium permanganate. The process used in this project is adapted to the Hummers' one, lasting for 4 hours and just requiring of the control of the temperature [1]. The product obtained in this oxidative process needs to be separated from the reactional mixture, for which mechanical separation processes are necessary in order to obtain a final product with the maximum possible purity. Thereby, the goal of the Degree Thesis is to propose different alternative of separation and purification of the GO produced in the graphite oxidation process. For this purpose, the following processes were studied: separation by sedimentation, filtration and centrifugation. In the end, ionic exchange was proposed as a refinement stage of the GO. The operating sequence consisted of, in a first stage, discontinuous laboratory test. In a second stage, and from the obtained results, the corresponding equipment were projected: conical bottom sedimentator, rotatory filter and drum centrifugal separator. In the same manner, it was projected an ionic exchange system operating in semi-continuous mode. After projecting different equipments, it was possible to choose between all the techniques, the most viable option.

Keywords: *Graphene oxide, sedimentation, filtration, centrifugation, ionic exchange.*

Lista de ilustrações

- Figura 1. Representação da estrutura do grafite frente à estrutura do grafeno.
- Figura 2. Representação esquemática do processo para obtenção do óxido de grafeno.
- Figura 3. Processo de sedimentação por zonas.
- Figura 4. Curvas típicas de um processo de sedimentação tipo I.
- Figura 5. Curva de sedimentação tipo II.
- Figura 6. Curva de sedimentação tipo III.
- Figura 7. Curva experimental obtida em um experimento de sedimentação.
- Figura 8. Processo de sedimentação em um tempo dt .
- Figura 9. Esquema de um sedimentador contínuo.
- Figura 10. Sedimentador tipo I.
- Figura 11. Sedimentador contínuo para realizar uma sedimentação tipo I.
- Figura 12. Sedimentação tipo III.
- Figura 13. Sedimentador contínuo para realizar uma sedimentação tipo III.
- Figura 14. Esquema de um processo de filtração.
- Figura 15. Esquema de um filtro contínuo de tambor rotatório.
- Figura 16. Esquema básico de um processo de centrifugação de tambor.
- Figura 17. Esquema do processo de troca iônica operando em semicontínuo.
- Figura 18. Processo de síntese do óxido de grafeno.
- Figura 19. Imagens digitais do processo de sedimentação.
- Figura 20. Esquema do ensaio de filtração.
- Figura 21. Imagens digitais da centrífuga utilizada.
- Figura 22. Evolução da frente de sedimentação com o tempo.
- Figura 23. Velocidade de sedimentação em função da concentração de sólidos na fração onde estes ficam retidos.
- Figura 24. Evolução do parâmetro $\varepsilon/(1 - \varepsilon)$ com o tempo.
- Figura 25. Cálculos necessários para o projeto de um sedimentador contínuo: (a) Velocidade de sedimentação; (b) tempo de detenção no sedimentador; (c) integral necessária para calcular a altura do sedimentador.
- Figura 26. Representação gráfica do processo de filtração do GO a diferentes pressões.
- Figura 27. Gráfico para estimação dos parâmetros característicos da torta de óxido de grafeno.
- Figura 28. Gráfico de seleção de equipamento para separação de fases sólidas e líquidas por métodos de separações mecânicas.
- Figura 29. Evolução da condutividade em função da adição de cada uma das resinas.

Figura 30. Determinação da capacidade de troca da resina aniônica usada para refinamento final do GO.

Figura 31. Esquema global do processo proposto para purificação do GO obtido da síntese com grafite.

Lista de tabelas

Tabela 1. Resultados obtidos do processo de determinação da resistência do meio filtrante.

Tabela 2. Propriedades necessárias para avaliação da resistência da torta de GO.

Tabela 3. Valores da resistência específica da torta de GO para cada pressão.

Tabela 4. Dimensões da centrífuga para tratamento do GO.

Sumário

1 Introdução	10
1.1 Breve introdução sobre o grafeno e o óxido de grafeno	10
1.2 Processo de síntese de óxido de grafeno.....	11
1.3 O rol das operações unitárias na síntese do óxido de grafeno	13
2 Revisão bibliográfica.....	15
2.1 Separações mecânicas.....	15
2.1.1 Sedimentação	15
2.2.Filtração	28
2.2.1 Tipos de torta	29
2.2.2 Equacionamento do processo de filtração	30
2.3 Centrifugação.....	35
2.3.1 Tipos de operação e de centrifugadores.....	36
2.4 Troca Iônica	39
2.4.1 Fundamentos da Troca Iônica.....	40
2.4.2 Formas de operação da Troca Iônica.....	41
3 Objetivos.....	42
4 Material e métodos	43
4.1 Síntese de GO	43
4.2 Materiais e procedimentos para o estudo da sedimentação	44
4.3 Materiais e procedimentos para o estudo da filtração.....	45
4.4 Materiais e procedimentos para o estudo da centrifugação.....	46
4.5 Materiais e procedimentos para o estudo da troca iônica.....	47
5 Resultados e discussão	48
5.1 Sedimentação.....	48
5.1.1 Sedimentação descontínua laboratorial.....	48
5.1.2 Projeto de um sedimentador	50
5.2 Filtração	51
5.2.1 Experimentos de laboratório de filtração.....	51
5.2.1.1 Determinação da resistência do meio filtrante	51
5.2.1.2 Experimento de filtração com suspensão de óxido de grafeno.....	52
5.2. Projeto de um filtro de tambor rotatório.....	54
5.3 Centrifugação.....	55
5.4 Troca Iônica	57
5.4.1 Experimento de troca iônica em batelada a escala de laboratório.....	57
5.4.2 Projeto de um sistema de troca iônica	58
5.5 Resumo das técnicas de tratamento propostas	60
6 Conclusões.....	61
7 Referências Bibliográficas	62

1 Introdução

1.1 Breve introdução sobre o grafeno e o óxido de grafeno

A origem do interesse pelo grafeno data da década de 60, quando foram descobertos compostos intercalados de grafite com estados basais de condutividade mais altos que os do grafite original. Isto abria à substituição de diversos metais condutores caros por esta alternativa mais econômica. Desta forma, o grafeno converteu-se em um dos alvos de estudos no século XX com a esperança de observar propriedades elétricas superiores às do grafite. No entanto, o método de síntese permaneceu como um desafio até que em 2004 Andre Geim e Konstantin Novoselov desenvolveram um método simples de obtenção do grafeno mediante esfoliação mecânica das folhas de grafite [2]. Apesar de este método ser simples e reprodutível, apresenta limitações para produção em larga escala como, por exemplo, o uso de agentes extremamente oxidantes e de ácidos fortes, e também limitações associadas a uma baixa eficiência e alto custo do método, especialmente quando aplicado vácuo [3]. Como alternativa para produção de grandes volumes de grafeno surgiu a exfoliação oxidativa pelo método de Hummers mediante a ação de oxidantes fortes (KMnO_4 , H_2SO_4 e NaNO_3) em solução.

O Grafeno é um material que possui somente uma camada de carbono, com espessura atômica, dispostos em arranjos hexagonais formando uma rede semelhante a um favo de mel. As ligações σ C-C possuem distâncias de 0,142 nm [4]. Cada átomo de carbono dentro do arranjo, possui um orbital π que contribui para que o sistema tenha elétrons deslocalizados [5]. É o primeiro material cristalino bidimensional [4]. O GO é a forma oxidada do Grafeno, isto significa que a base do GO é uma folha de Grafeno que possui certos grupos funcionais ligados à ela, como por exemplo: grupos epóxi, hidroxilas, carbonilas, carboxilas, entre outros. Na Figura 1 é apresentada a evolução da estrutura do grafite até chegar ao grafeno.

Desde a descoberta do Grafeno, muitas de suas propriedades têm sido estudadas até hoje. As mais interessantes incluem a alta mobilidade eletrônica ($230.000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$), 2,3% de absorção da luz visível [3] (o que quer dizer que é

um material com alta transmitância, que pode ser utilizado para fabricação de eletrodos transparentes [5]), alta condutividade térmica (5.000 W/m·K), alto módulo de Young (que se relaciona com a força de estiramento do material, e que se aproxima à 1,0 TPa) e boa condutividade elétrica [5].

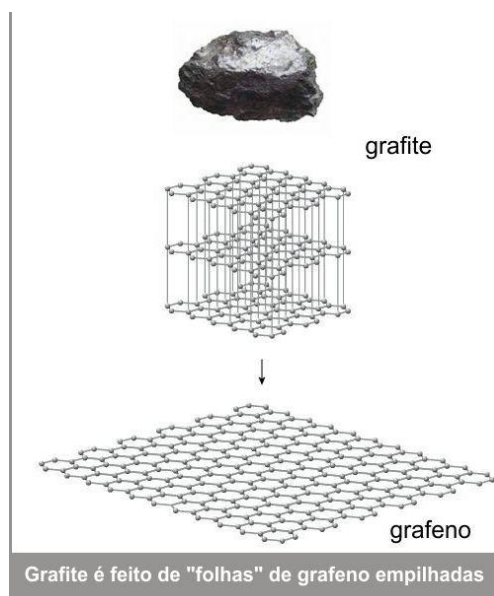


Figura 1. Representação da estrutura do grafite frente à estrutura do grafeno [6].

O óxido de grafeno, material derivado do grafeno, possui propriedades muito similares a este. Este material, aliás, apresenta a vantagem de permite a produção em larga escala, o que o torna um ótimo candidato para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos e opto-eletrônicos, que reúnem as características básicas do Grafeno [5]. Além disso, a presença dos grupos oxigenados no GO o torna hidrofílico e também faz com que este possa ser funcionalizado com outros materiais [6].

1.2 Processo de síntese de óxido de grafeno

O processo de síntese do óxido de grafeno consiste basicamente na oxidação do grafite para formação do óxido de grafite e posterior esfoliação para formação do óxido de grafeno [6]. Um dos métodos mais amplamente utilizado para produzir óxido de grafeno é o método de Hummers, no qual é realizada uma nitração inicial da folha de grafite que facilitará a posterior esfoliação na qual há a inserção de grupos oxigenados na estrutura basal do

grafite mediante a ação de oxidantes fortes como o permanganato de potássio e o ácido sulfúrico concentrado. Uma representação esquemática deste processo é apresentada na Figura 2.

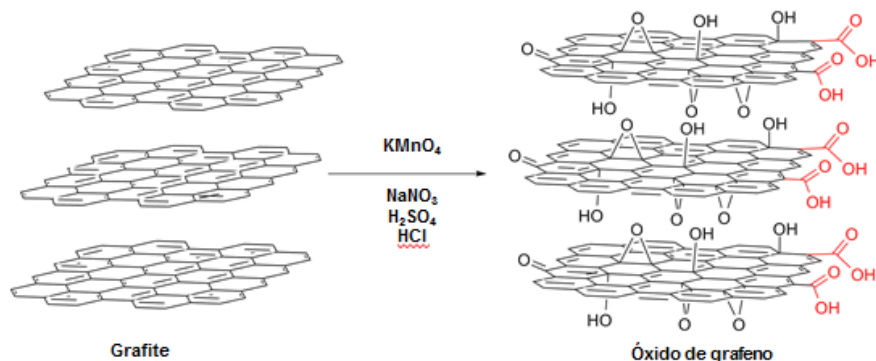


Figura 2. Representação esquemática do processo para obtenção do óxido de grafeno [7].

O processo de síntese do óxido de grafeno desenvolvido pelo grupo de pesquisa do Laboratório LABPOL do Instituto de Química da Universidade de Brasília é resumido na Figura 2. Este é similar ao proposto por Hummers na literatura. Basicamente consta das etapas convencionais de oxidação em primeiro lugar, processo realizado em um meio especialmente agressivo na presença dos reagentes anteriormente mencionados. Existem três pontos importantes em que são gerados resíduos:

- 1) Primeiro resíduo obtido do meio reacional do processo de síntese do óxido de grafeno, onde principalmente se encontrarão os restos de ácido, KMnO_4 não reagido e NaNO_3 em solução com um pH ácido.
- 2) Resíduo procedente da primeira lavagem ácida do processo de produção de óxido de grafeno. Este resíduo ainda apresenta pH ácido. Espera-se uma concentração menor dos componentes anteriores.
- 3) “Resíduo” dos processos de lavagem consecutivos. Neste caso é importante salientar que podem começar a aparecer as primeiras quantidades de óxido de grafeno em suspensão devido ao aumento no pH nas sucessivas lavagens, até o ponto de transformar este teórico resíduo em uma fração recuperável.

1.3 O rol das operações unitárias na síntese do óxido de grafeno

Para conseguir a separação desejável que permita obter GO de alta pureza, é necessário o desenvolvimento de operações de separação, dentre as quais se encontram as separações mecânicas, tais como a sedimentação, filtração e centrifugação. Em função do que foi mencionado anteriormente, foram propostas as seguintes operações de separação:

- Em uma primeira etapa, e devido ao fato de que a suspensão de GO possui baixa estabilidade em meio ácido, foram propostas a sedimentação e a filtração como alternativas de separação. Também foi proposta centrifugação para a extração de GO estável que permanecia no sobrenadante sem impurezas visíveis em pH neutro.
- Já em uma segunda etapa, a troca iônica foi utilizada para retirar grande parte de íons remanescentes da síntese.

Para poder realizar uma projeção desses equipamentos, são necessários ensaios iniciais em escala de laboratório por sedimentação descontínua, análise dos processos de filtração e centrifugação, e de troca iônica em batelada. Finalmente, a partir dos resultados obtidos, projetaram-se os equipamentos para realização das correspondentes operações unitárias.

O grafeno é um material que apresenta certas dificuldades para produção em larga escala e limitações pelo alto custo, por estes motivos as pesquisas sobre a produção industrial deste material são escassas. Pelo geral, os métodos atuais de fabricação de grafeno seguem procedimentos complexos que necessitam de materiais caros e especializados. Um destes métodos, por exemplo, consiste em cristalizar o grafeno, pelo aquecimento sob vácuo e a 1300°C de carbeto de silício (SiC), para que os átomos de silício das camadas externas se evaporem. Após um tempo bem determinado, os átomos de carbono restantes se reorganizam em finas camadas de grafeno [8].

Já a produção de óxido de grafeno em larga escala é mais simples, porém ainda pouco explorada por este ser um material recente. No entanto, a síntese

de GO requer menos equipamentos custosos e é possível o reaproveitamento de certos subprodutos formados, como será visto mais adiante.

2 Revisão bibliográfica

A revisão teórica realizada será separada em função da natureza dos processos de separação utilizados.

2.1 Separações mecânicas

2.1.1 Sedimentação

A sedimentação consiste na operação de separação mecânica de partículas sólidas em um fluido ou com ajuda da ação do campo gravitacional. A partir desta operação é possível obter uma suspensão concentrada junto com um líquido clarificado. De forma resumida, um processo de sedimentação consta das seguintes etapas [9]:

- Nas etapas iniciais, o sólido começa a precipitar, estabelecendo-se uma interface entre a superfície da camada de sólidos que sedimentam e o líquido clarificado (contido na zona A) que fica na parte superior (Figura 3). A zona abaixo do líquido clarificado se denomina zona interfacial. A concentração de sólidos nesta zona é uniforme, precipitando toda ela como uma camada de matéria a velocidade constante V_s (zona B).
- Simultaneamente à formação da interface 1 e da zona interfacial, existe uma compactação dos sólidos no fundo do cilindro, dando lugar à zona de compactação (zona D). Nesta zona, a concentração de sólidos em suspensão também é uniforme e a interface que a bordeia (interface 2) avança no cilindro a velocidade constante V . Entre a zona interfacial e a zona de compactação há uma zona de transição (zona C). Nesta, a velocidade de sedimentação dos sólidos diminui devido ao incremento da viscosidade e da densidade da suspensão, variando a concentração de sólidos gradativamente entre a da zona interfacial e a da zona de compactação. Considerando as interfaces 1 e 2, obtém-se a Figura 3c. A interface 1 se movimenta em sentido descendente com uma velocidade constante V_s , enquanto a interface 2 o faz para cima com velocidade constante V .
- A zona de compactação e interfacial podem chegar a encontrar-se no denominado momento crítico (t_c), desaparecendo a zona de transição.

Neste momento o lodo tem uma concentração uniforme X_c ou concentração crítica, começando a compactação e atingindo-se a concentração final X_u .

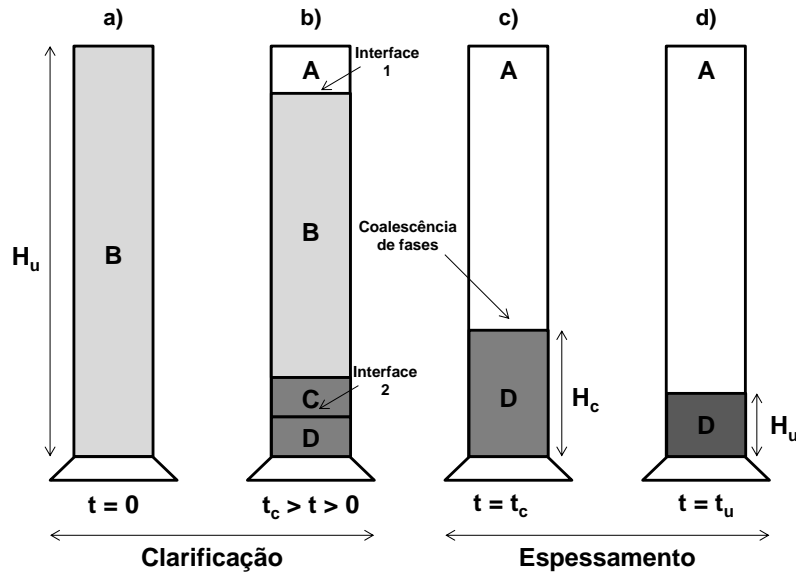


Figura 3. Processo de sedimentação por zonas

A zona A (cilindros b, c, e d) representa o líquido clarificado, ou seja, o fluido que aparece límpido e sem a presença de sólidos. A zona B (cilindros a, e b) é a suspensão com a mesma concentração inicial C_0 .

A zona C (cilindro b) representa a zona de transição, na qual a concentração da suspensão aumenta de forma descendente, variando entre o valor entre o valor inicial C_0 até a concentração da suspensão espessada.

A zona D (cilindros c e d) representa o sólido grosseiro que foi comprimido no fundo do cilindro e que conforme o tempo do processo vai passando, a espessura desta zona vai aumentando.

Para um estudo amplo do processo é preciso definir os seguintes conceitos:

- Fluxo volumétrico total: j ($m^3/m^2 s$);
- Fluxo volumétrico de sólido: j_s ($m^3/m^2 s$);
- Fluxo volumétrico de fluido: j_f ($m^3/m^2 s$);
- Velocidade média do sólido (m/s) referido à seção do tubo: V_s ;

- Velocidade média do fluido (m/s) referido à seção do tubo: V_F ;
- Fração volumétrica ocupada pelo fluido: ε .
- Superfície de sólidos: A_S
- Superfície total: A

Sendo assim, têm-se as seguintes equações:

$$\text{Fluxo volumétrico total: } j = j_S + j_F \quad (1)$$

$$\text{Fluxo volumétrico de sólido: } j = \frac{V_S A_S}{A} = V_S (1 - \varepsilon) \quad (2)$$

$$\text{Fluxo volumétrico de fluido: } j = \frac{V_F A_F}{A} = V_F (1 - \varepsilon) \quad (3)$$

O fluxo volumétrico relativo do sólido (j_{SF}) é em relação à uma superfície que se desloca com uma velocidade média V e é definido pela equação 4.

$$j_{SF} = j_S + j \cdot (1 - \varepsilon) \quad (4)$$

O fluxo volumétrico relativo do fluido (j_{FS}) com respeito à uma superfície que se desloca com uma velocidade média V e vem definido pela equação 5.

$$j_{FS} = -j_{SF} \quad (5)$$

No caso de uma sedimentação em batelada, $j = 0$, resultará que:

$$j_{SF} = j_S = -j_F = -j_{SF} \quad (6)$$

Segundo a teoria de propagação de ondas cinemáticas unidimensionais, a velocidade de propagação de uma onda ordinária será:

$$V_w = \frac{\partial j_{FS}}{\partial \varepsilon} = \frac{\partial j_{SF}}{\partial (1 - \varepsilon)} \quad (7)$$

ou seja, a tangente da curva j_{SF} vs. $(1 - \varepsilon)$.

A velocidade de propagação de uma pulsação vem expressa, conforme tal teoria, pela equação 8:

$$V_P = \frac{(j_{SF})_2 - (j_{SF})_1}{(1-\varepsilon)_2 - (1-\varepsilon)_1} \quad (8)$$

portanto, a inclinação das cordas no diagrama j_{SF} vs. $(1-\varepsilon)$.

A teoria de Kynch sobre a sedimentação intermitente se baseia neste tipo de curvas. Dependendo da forma destas, estabelecem-se três tipos de sedimentação em batelada:

a) Sedimentação tipo I

Esta sedimentação se caracteriza pela ausência de zona C de compressão. Para uma melhor compreensão do processo de sedimentação, é necessário conhecer a curva de fluxo volumétrico relativo do sólido j_{SF} para as diferentes concentrações de sólidos $(1-\varepsilon)$. A velocidade de descida (Figura 4) da superfície AB virá definida pela equação 8, considerando-se os pontos extremos $[0,0]$ que representa as condições do líquido clarificado, e $[(1-\varepsilon)_0, (j_{SF})_0]$ que representa a interface AB. Da mesma forma, a velocidade de subida da interface BD vem determinada pela corda que une os pontos $[(1-\varepsilon)_0, (j_{SF})_0]$ com $[(1-\varepsilon)_\infty, 0]$, representando este último a compactação total. O processo de sedimentação termina quando as duas pulsações se encontram, ou seja, quando as interfaces AB e BD coalescem.

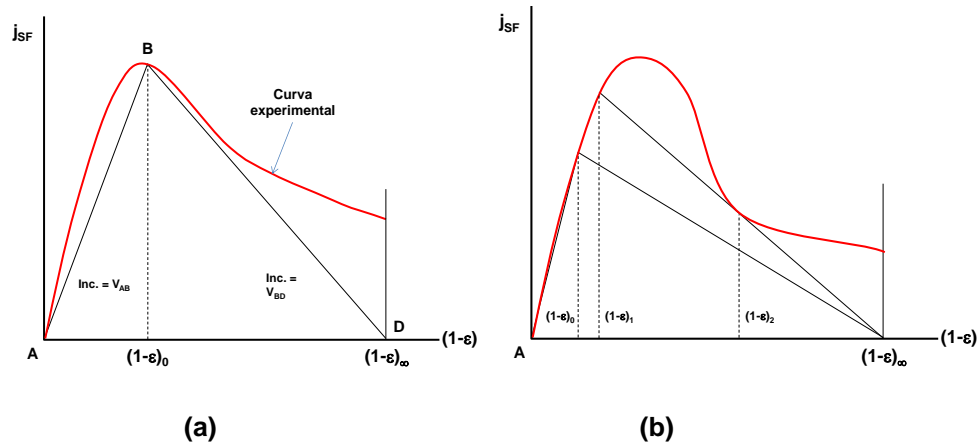


Figura 4. Curvas típicas de um processo de sedimentação tipo I.

Dependendo da forma curva resultantes j_{SF} vs. $(1-\varepsilon)$ (caso a ou b da Fig. 5), o tipo de sedimentação I pode se apresentar para qualquer valor de concentração inicial (caso a) ou para valores restringidos desta (caso b, na que na zona compreendida entre $(1-\varepsilon)_1$ e $(1-\varepsilon)_2$ não apresenta sedimentação do tipo I).

b) Sedimentação do tipo II

Neste tipo de existem as zonas B e C, se bem é difícil perceber a separação entre ambas, o que faz que a superfície interfacial BC seja similar a uma onda ao ir variando a concentração progressivamente.

Neste tipo de sedimentação não se pode traçar uma reta que chegue a $[(1-\varepsilon)_\infty, 0]$ desde o ponto da curva correspondente a $(1-\varepsilon)_0$ sem que corte à curva, porém, podem ser traçadas as tangentes em $(1-\varepsilon)_0$ e desde $(1-\varepsilon)_\infty$ (Figura 5).

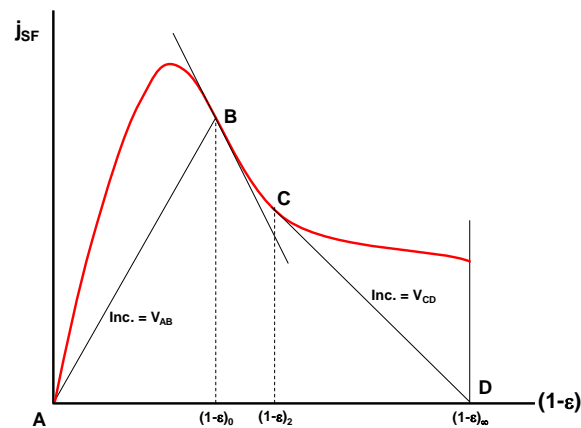


Figura 5. Curva de sedimentação tipo II.

Podem ser realizados os seguintes cálculos:

- Velocidade de decida da superfície AB = inclinação da corda AB.
- Velocidade de subida da superfície BC (onda) = tangente em B.
- Velocidade de subida da superfície CD = tangente da tangente à curva desde o ponto D.

As características das diferentes zonas durante a sedimentação serão:

- Zona A: líquido claro $\rightarrow (1-\epsilon) = 0$.
- Zona B: concentração constante $\rightarrow (1-\epsilon)_0$.
- Zona C: concentração variável desde $(1-\epsilon)_0$ até $(1-\epsilon)_2$.
- Zona D: sedimento compactado $\rightarrow (1-\epsilon)_\infty$.

A zona B desaparece no encontro das superfícies AB e CD, e a velocidade de decida da superfície AC diminui com o tempo. A compressão da zona C continua até o encontro das superfícies AC e CD em que o processo de sedimentação conclui.

c) Sedimentação tipo III

Neste tipo de sedimentação se manifestam a zona B e C e se distinguem nitidamente. Não se pode traçar uma reta desde o ponto da curva correspondente $(1-\epsilon)_0$ até $[(1-\epsilon)_\infty, 0]$ sem cortar a curva, porém, sim é possível traçar tangentes à curva desde ambos os pontos (Figura 6).

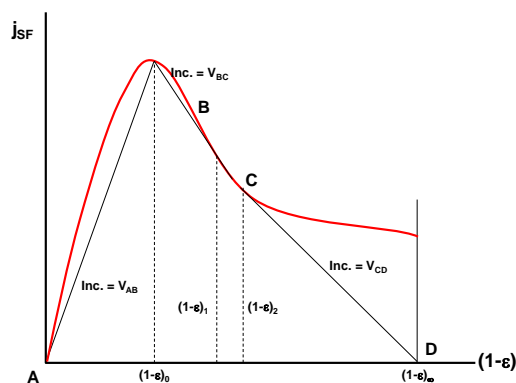


Figura 6. Curva de sedimentação tipo III.

Podem ser realizados os seguintes cálculos:

- Velocidade de decida da superfície AB → inclinação da corda AB
- Velocidade de subida da superfície BC → inclinação da corda BC
- Velocidade de subida da superfície CD → tangente à curva desde $(1-\epsilon)_{\infty}$.

As características das distintas zonas durante a sedimentação são as seguintes:

- Zona A: líquido claro → $(1-\epsilon) = 0$.
- Zona B: concentração constante → $(1-\epsilon)_0$.
- Zona C: concentração variável desde $(1-\epsilon)_1$ até $(1-\epsilon)_2$.
- Zona D: sedimento compactado → $(1-\epsilon)_{\infty}$.

Neste caso, a velocidade de decida da superfície AC é constante quando desaparece a região B, completando-se a sedimentação quando as superfícies AC e CD se encontram.

Obtenção experimental das curvas j_{SF} vs. $(1-\epsilon)$

A obtenção no laboratório desta curva se realiza mediante um experimento de sedimentação descontínua, no que se obtém para cada tempo as alturas da interface de separação da zona de líquido claro, obtendo-se a curva $h-t$ (Figura 7).

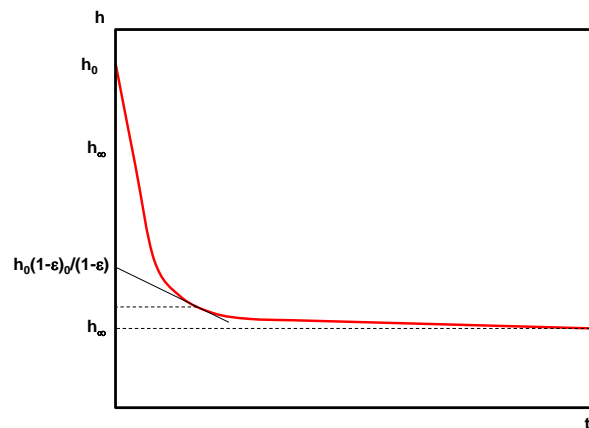


Figura 7. Curva experimental obtida em um experimento de sedimentação.

Sendo considerada a diferencial de tempo dt (Figura 8), durante o qual o nível de líquido claro tem descido $(-dh)$, a vazão de sólidos que tem atravessado a superfície do sedimentador (S), sabendo que $j_{SF} = j_S$, será:

$$j_{SF} S dt = S (-dh) (1 - \epsilon) \quad (9)$$

Onde:

$$j_{SF} = j_S = (1 - \epsilon) \left(-\frac{dh}{dt} \right) \quad (10)$$

sendo $(-dh/dt)$ a velocidade de sedimentação V_s .

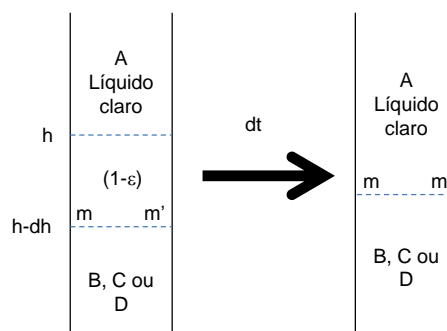


Figura 8. Processo de sedimentação em um tempo dt .

Para cada ponto da curva h vs. t se traça a tangente, cuja inclinação será dh/dt . Por outro lado, a ordenada na origem daquela, conforme a Figura 8, será

$h_0(1-\varepsilon)_0/(1-\varepsilon)$. Portanto, medindo a ordenada na origem, calcula-se $(1-\varepsilon)$, aplicando a equação 10 se obtém j_{SF} para cada valor de $(1-\varepsilon)$.

Sedimentação contínua

A sedimentação a escala industrial se realiza em tanques cilíndricos de grande superfície que se alimenta continuamente de suspensão inicial com uma vazão volumétrica Q_0 e concentração de sólidos $(1-\varepsilon)_0$ (Figura 9). Dele saem duas correntes:

- Uma corrente de sedimento pela parte inferior, com uma vazão volumétrica Q_D e concentração $(1-\varepsilon)_D$.
- Outra de líquido clarificado com vazão volumétrica Q_A e concentração de líquido $\varepsilon = 1$.

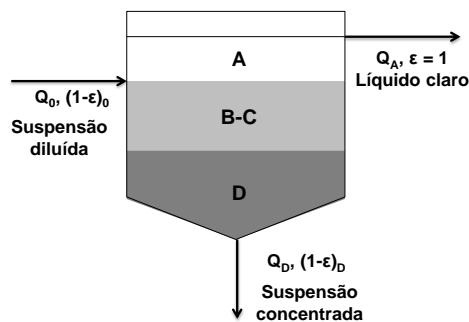


Figura 9. Esquema de um sedimentador contínuo

Devido ao funcionamento em regime estacionário, as alturas de cada zona permanecem constantes.

Para projetar um sedimentador contínuo deve calcular-se a superfície transversal S e a altura H , baseando-se nas curvas experimentais de experimentação, obtidas em laboratório (sedimentação intermitente) conhecendo, os seguintes dados:

- $Q_0, (1-\varepsilon)_0, (1-\varepsilon)_D$;
- Propriedades do sólido e do líquido, como densidade, tamanho dos sólidos, entre outras.

O fluxo volumétrico total descendente no decantador j que neste caso é diferente de zero, pode ser expresso como:

$$j = j_D = \frac{Q_D}{S} \quad (11)$$

Seguindo a nomenclatura utilizada ao tratar o fluxo bifásico fluído-sólido:

$$j_{SF} = j_S - j(1-\epsilon) \quad j_{SF} = j_S - j_D(1-\epsilon) \quad (12)$$

e rearranjando o fluxo volumétrico de sólido descendente j_S , este é igual à seguinte expressão:

$$j_S = j_{SF} + j_D(1-\epsilon) \quad (13)$$

Desta equação se deduz que, no caso de um sedimentador contínuo, o fluxo de sólidos descendente, j_S , compõe-se de dois termos, o j_{SF} (único existente em um sedimentador intermitente) e o fluxo de sólidos que continuamente abandona o espessador pela base $j_D(1-\epsilon)$.

Realizando um balanço de sólidos ao redor do sedimentador:

$$Q_0(1-\epsilon)_0 = Q_D(1-\epsilon)_D \quad j_D = j_0 \frac{(1-\epsilon)_0}{(1-\epsilon)_D} \quad (14)$$

Pela definição se tem o fluxo volumétrico de sólidos:

$$j_S = \frac{Q_0(1-\epsilon)_0}{S} = j_0(1-\epsilon)_0 \quad (15)$$

Onde reordenando, pode ser estimada a área (em m^2) correspondente do sedimentador contínuo:

$$S = \frac{Q_0(1-\epsilon)_0}{j_S} \quad (16)$$

A partir das equações 13, 14 e 15, obtém-se:

$$j_{SF} = j_S - j_D(1-\varepsilon) = j_S - j_0 \frac{(1-\varepsilon)_0(1-\varepsilon)}{(1-\varepsilon)_D} = j_S - j_S \frac{(1-\varepsilon)}{(1-\varepsilon)_D}$$

$$j_{SF} = j_S - j_S \frac{(1-\varepsilon)}{(1-\varepsilon)_D} \quad (17)$$

A equação 17 que representada no diagrama j_{SF} vs. $(1-\varepsilon)$ é uma reta de inclinação $(-j_S/(1-\varepsilon)_D)$ e ordenada na origem j_S se denomina reta de operação já que a ela se ajusta o funcionamento do sedimentador.

Dependendo do tipo de sedimentação que esteja acontecendo, o traçado das retas de operação será diferente:

a) Sedimentação tipo I

A Figura 10 apresenta o ponto da curva de abscissa $(1-\varepsilon)_D = (1-\varepsilon)_B$, ponto T, correspondente à concentração inicial e sobre o eixo de abscissas, a concentração final $(1-\varepsilon)_D$.

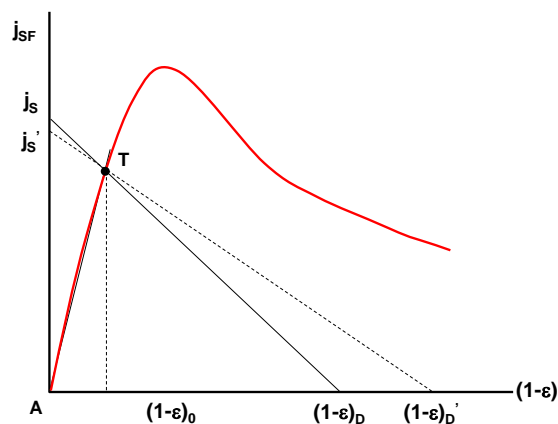


Figura 10. Sedimentador tipo I.

A reta de operação é obtida unindo-se ambos os pontos. A ordenada na origem indicará o fluxo volumétrico total de sólido j_S segundo a equação 17. A concentração de saída $(1-\varepsilon)_D$ pode ser incrementada a outro valor $(1-\varepsilon)'_D$, e inclusive chegar à máxima atingível $(1-\varepsilon)_\infty$ na sedimentação em batelada, diminuindo ao mesmo tempo j_S (linha de pontos j_S'). Neste caso não seria apresentada no espessador a zona de compressão (Figura 11). Até mesmo

porque um espessador nestas condições funciona sempre abaixo da sua capacidade máxima.

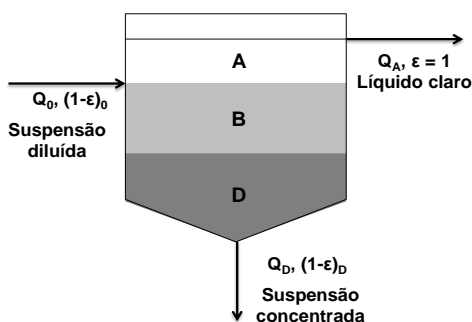


Figura 11. Sedimentador contínuo para realizar uma sedimentação tipo I

A sedimentação do tipo II possui comportamento similar ao do tipo III, pois em ambas aparecem a zona de compressão C, pelo que j_s se encontra de forma similar ao método a seguir.

b) Sedimentação tipo III

Neste caso a concentração limite final $(1-\varepsilon)_D$ há de ser compatível com a da solução inicial $(1-\varepsilon)_0$ e a área mínima vem fixada pela tangente da curva desde o ponto $(1-\varepsilon)_D$, como apresentado na Figura 12.

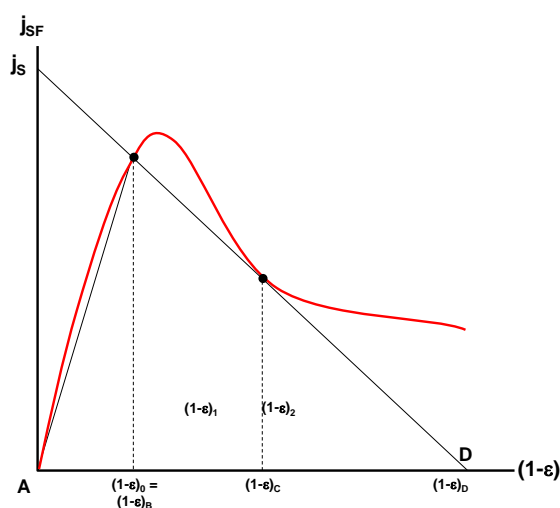


Figura 12. Sedimentação tipo III.

Neste tipo de sedimentador, aparece a zona de compressão C com concentrações compreendidas entre $(1-\varepsilon)_C$ e $(1-\varepsilon)_D$, sendo $(1-\varepsilon)_C$ a concentração correspondente ao ponto de tangência da curva. O espessador funciona agora sempre à máxima capacidade (Figura 13).

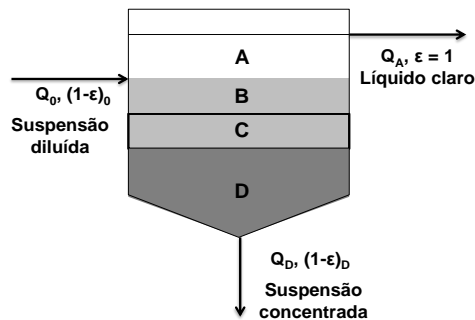


Figura 13. Sedimentador contínuo para realizar uma sedimentação tipo III.

Cálculo da altura de um sedimentador contínuo

Em um sedimentador industrial contínuo há uma parte da altura que não é submetida a cálculo, concretamente aquela correspondente à zona de clarificação A e a altura adicional que supõe a inclinação do fundo. Para ambos os conceitos é possível realizar uma correção de altura $(h_1 + h_2)$ entre 80 e 120 cm.

A altura correspondente às zonas de sedimentação e compressão se obtém a partir do volume do sedimentador. Este se calcula como soma dos volumes correspondentes aos líquidos e aos sólidos.

$$(\text{Vol.})_{\text{sedimentador}} = (\text{Vol.})_{\text{líquido}} + (\text{Vol.})_{\text{sólidos}}$$

a) Cálculo do volume de sólidos

Calcula-se mediante a expressão 18:

$$(\text{Vol.})_{\text{suspensão}} = Q_0(1-\varepsilon)_0 t_D \quad (18)$$

onde t_D é o tempo de retenção hidráulica dos sólidos no sedimentador, ou seja, o tempo que tardam desde que entram com concentração $(1-\varepsilon)_0$ até que saem

com concentração $(1-\varepsilon)_D$. Esta variável t_D se calcula a partir da curva h vs. t , traçando a tangente à curva desde o ponto $h_0(1-\varepsilon)_0/(1-\varepsilon)_D$, obtida no experimento realizado no laboratório.

b) Cálculo do volume de líquido

Tomando-se um elemento diferencial de volume de líquido de sedimentador no que o tempo de residência seja dt :

$$d(\text{Vol})_{\text{líquido}} = d(\text{Vol})_s \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} = Q_0 (1-\varepsilon)_0 dt \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} \quad (19)$$

Como $\varepsilon/(1-\varepsilon)$ muda ao longo do sedimentador:

$$(\text{Vol})_{\text{líquido}} = Q_0 (1-\varepsilon)_0 \int_0^{t_D} \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} dt \quad (20)$$

Portanto, a partir das equações 18 e 20, chega-se a expressão:

$$(\text{Vol})_{\text{sólido}} = Q_0 (1-\varepsilon)_0 \left(t_D + \int_0^{t_D} \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} dt \right) \quad (21)$$

A integral pode ser calculada de forma gráfica ou numérica. A altura (em m) do sedimentador, portanto, pode ser calculada a partir da expressão:

$$h = \frac{Q_0}{S} (1-\varepsilon)_0 \left(t_D + \int_0^{t_D} \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} dt \right) \quad (22)$$

Equações adaptadas da referência 11.

2.2 Filtração

A filtração consiste num método de separação sólido-líquido, no qual uma suspensão passa de forma forçada por um meio filtrante, onde ficam retidas somente as partículas sólidas [9] (ver esquema na Figura 14). Com o decorrer do processo, forma-se um depósito de sólidos que ficam retidos sobre o meio filtrante, conhecido como torta [10]. Se compararmos este processo com o de sedimentação, é possível citar uma importante diferença: na filtração é a fase

líquida que se movimenta através do sólido, que se encontra estacionário, enquanto que na sedimentação o mecanismo de separação é o inverso disto [10].

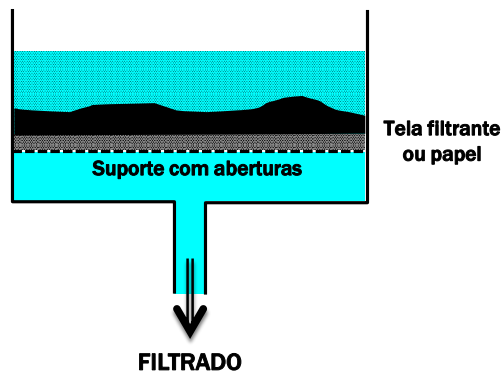


Figura 14. Esquema de um processo de filtração.

Os principais objetivos da filtração são: separar sólidos relativamente puros de suspensões diluídas, eliminar totalmente a fase líquida de uma lama já espessada, e clarificar totalmente o líquido retirando grande parte dos sólidos. Nos dois primeiros objetivos, o que se deseja recuperar é o sólido, enquanto que no último, o líquido é o elemento desejado [10].

2.2.1 Tipos de torta

A torta que se forma sobre a membrana porosa depende muito da natureza do sólido contido na suspensão. Desta forma, os sólidos cristalinos possuem mais interstícios que facilitam o escoamento do fluido, enquanto os sólidos mais amorfos produzem tortas pouco permeáveis [10].

As tortas conhecidas como compressíveis são aquelas nas quais a resistência ao escoamento de líquidos aumenta com o aumento da pressão. Já as incompressíveis são aquelas que apresentam o comportamento contrário. Tendo estes dois tipos de torta em conta, é possível concluir que a que apresenta caráter compressível dificulta mais o processo de filtração do que a incompressível [10].

2.2.2 Equacionamento do processo de filtração

Habitualmente as partículas que formam a torta são pequenas e o fluxo através do leito é lento, de forma que se trabalha quase sempre em regime laminar, e, portanto, a perda de pressão do fluido ao atravessar o leito pode ser expressa pela equação de Kozeny-Karman (Equação 23).

$$\frac{\Delta P_{\text{torta}}}{L} = 5 \frac{V_0 \mu S_0^2 (1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \quad (23)$$

onde:

V_0 é a velocidade de filtrado referido à área total da superfície filtrante;

ε é a porosidade do leito;

μ é a viscosidade do líquido filtrado;

ΔP_{torta} é a perda de pressão na torta filtrante;

L é a espessura da torta;

S_0 é a superfície das partículas por unidade de volume, que se supostas esféricas será $S_0 = 6/D_P$ (onde D_P é o diâmetro da partícula).

Rearranjando a equação, tem-se a Equação 24:

$$V_0 = \frac{\Delta P_{\text{torta}} \varepsilon^3}{5 \cdot L \cdot \mu \cdot S_0^2 \cdot (1 - \varepsilon)^2} \quad (24)$$

Por outro lado, V_0 pode ser definido pela equação 25:

$$V_0 = \frac{1}{A} \frac{dV}{dt} \quad (25)$$

Onde:

V é o volume de líquido claro filtrado;

A é a área total da superfície filtrante.

Igualando as equações 24 e 25, chega-se à equação 26:

$$\frac{1}{A} \frac{dV}{dt} = \frac{\Delta P_{\text{torta}} \varepsilon^3}{5 \cdot L \cdot \mu \cdot S_0^2 \cdot (1 - \varepsilon)^2} \quad (26)$$

Se a filtração se realiza a pressão constante, a vazão variará com o tempo, ou seja, $dV/dt = f(t)$. Se, pelo contrário, a vazão permanece constante com o tempo, a pressão mudará com este $\Delta P = f(t)$.

A massa de sólido na torta filtrante, em cada momento, pode ser calculada a partir de um balanço de sólidos, cujo resultado se recolhe na equação 27.

$$L \cdot A \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \rho_s = W \cdot (V + \varepsilon LA) \quad (27)$$

Onde:

ρ_s é a densidade do sólido filtrado e

W são os kg de sólidos retidos no filtro/m³ de líquido filtrado.

Normalmente, o volume de água retido na torta ($\varepsilon \cdot L \cdot A$) é desprezível frente à quantidade de filtrado. Introduzindo o valor de L da equação 27 na equação 26, chega-se à equação 28:

$$\frac{1}{A} \frac{dV}{dt} = \frac{\Delta P_{\text{torta}} \epsilon^3}{5 \frac{W \cdot V}{A \cdot \rho_s} \mu S_0^2 (1 - \epsilon)^2} \quad (28)$$

Agrupando as variáveis que dependem das características da torta em um único termo, denominado resistência específica da torta, α (m/kg), chega-se à equação 29.

$$\alpha = \frac{5 \cdot (1 - \epsilon) \cdot S_0^2}{\rho_s \cdot \epsilon^3} \quad (29)$$

Desta forma, introduzindo a definição da resistência específica da torta na equação 28, chega-se à equação 30:

$$\frac{1}{A} \frac{dV}{dt} = \frac{\Delta P_{\text{torta}}}{\frac{\alpha \cdot \mu \cdot W}{A} \frac{V}{A}} \quad (30)$$

Expressão do fluxo que apresenta a forma clássica (Equação 31):

$$\text{fluxo} \left(\frac{\text{vazão}}{\text{área}} \right) = \frac{\text{força impulsora}}{\text{resistência}} = \frac{\Delta P_{\text{torta}}}{R} \quad (31)$$

Onde a resistência vem definida pela equação 32:

$$R = \frac{\alpha \cdot \mu \cdot W \cdot V}{A} \quad (32)$$

Um termo extra que deve ser considerado é a resistência oferecida pelo meio filtrante, R_f , a qual pode ser suposta equivalente a uma determinada espessura fictícia de torta L_e , após ter filtrado um determinado volume de suspensão, V_e , tal como mostrado na equação 33.

$$R_f = \frac{\alpha \cdot \mu \cdot W \cdot V_e}{A} \quad (33)$$

Onde a expressão que define o processo global de filtração é definida pela equação 34.

$$\frac{1}{A} \frac{dV}{dt} = \frac{\Delta P}{R + R_{mf}} = \frac{\Delta P_{\text{torta}}}{\frac{\alpha \cdot \mu \cdot W}{A} (V + V_e)} \quad (34)$$

Integração das equações gerais

A integração se realiza em função das condições de operação:

- 1) A pressão constante.
- 2) A vazão constante.
- 3) A pressão e vazão variáveis.

Em geral, a forma mais comum de operar os sistemas de filtração é mediante o controle, mais simples, da pressão. Neste caso, na equação 34 podemos considerar como constantes as seguintes variáveis: A , ΔP , μ , W , V_e e α (torta incompressível). Após realizar a pertinente integração da equação mediante a separação de variáveis, chega-se a equação 35:

$$\frac{t - t_0}{V - V_0} = \frac{\alpha \mu W}{2A^2 \Delta P} (V + V_0) + \frac{\alpha \mu W}{A^2 \Delta P} V_e \quad (35)$$

No caso de termos $t_0 = 0$ e $V_0 = 0$, resultará na equação 36:

$$\frac{t}{V} = \frac{\alpha\mu W}{2A^2\Delta P}V + \frac{\alpha\mu W}{A^2\Delta P}V_e \quad (36)$$

Da representação de t/V vs. V , podemos obter da inclinação α e da ordenada na origem V_e , onde a nível prático será interessante obter informação sobre as características da torta formada, o que virá a definir as características do processo de filtração.

As equações deste método foram retiradas da referência 11.

Filtro contínuo de tambor rotatório

Um dos tipos comerciais de sistemas de filtração a vácuo é o filtro de tambor rotatório, cujo esquema se mostra na Figura 15. O equipamento conta com um tambor que contém uma malha filtrante cuja superfície é acanalada, girando com uma velocidade entre 0,1 e 2 rpm em um depósito com a suspensão agitada. No centro do sistema existe uma válvula automática que permite ativar as diferentes funções de filtrado, secagem, lavagem e descarga da torta no ciclo de operação. O filtrado sai pelo eixo central do filtro. As vantagens importantes é a própria operação em contínuo e a facilidade de automatização, além de custo de mão de obra relativamente baixos. No entanto, o investimento inicial é elevado.

A equação de projeto de um filtro contínuo de tambor rotatório vem da integração da equação 34, considerando a operação habitual a pressão constante, e desprezando a contribuição procedente do meio filtrante. Além disto, será considerado uma fração de tempo f ($0 < f < 1$) em que o meio filtrante se encontrará mergulhado dentro da suspensão no tempo t_c (tempo de ciclo), portanto, chega-se a equação de projeto 37, na qual C_s é a concentração de sólidos:

$$\text{Velocidade de fluxo} = \frac{V}{A \cdot t_c} = \left[\frac{2f(-\Delta P)}{t_c \mu \alpha C_s} \right]^{1/2} \quad (37)$$

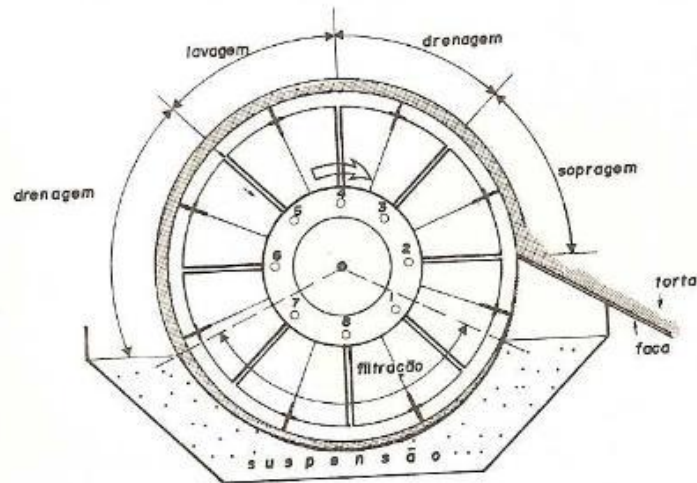


Figura 15. Esquema de um filtro contínuo de tambor rotatório.

2.3 Centrifugação

A centrifugação consiste na operação de separação que permite separar partículas sólidas suspensas em um fluido, ou dois fluidos imiscíveis, pela ação de uma força centrífuga.

Esta operação é usada quando a força gravitacional não é suficiente para a decantação dos sólidos e é substituída pela força centrífuga de maior intensidade, podendo esta ser modificada ao nosso favor, aumentando ou diminuindo a rotação [10].

O sistema de centrifugação provoca a queda da fase mais pesada através da fase mais leve, na direção radial afastando-se do eixo rotacional [11].

Em comparação à decantação, nesta técnica, o peso das partículas é multiplicado por um fator maior do que um, de modo que pode ser tão rápida conforme se deseja [10].

As paredes do recipiente giratória em que se situa a mistura a separar podem ser de dois tipos, dando lugar aos correspondentes tipos de centrífugas:

- Impermeáveis: sedimentação centrífuga.
- Permeáveis: filtração centrífuga.

As centrífugas são equipamentos caros em que o rotor gira a alta velocidade e deve se encontrar perfeitamente equilibrado. Isto traz uma

vantagem intrínseca ao processo, sua rapidez, resultando em processos caros. Como contraponto, se encontram as operações de sedimentação e filtração, que são mais econômicas, porém, mais lentas, sendo necessário chegar a um ótimo econômico para decidir a opção mais adequada.

O processo de centrifugação será adequado quando:

- Propõe-se o tratamento de partículas muito pequenas.
- Quando a diferença de densidades entre as duas fases for muito pequena.
- Quando se trabalha com substâncias coloidais que formam géis e entopem os poros dos meios filtrantes.
- Quando se dispõe de espaço limitado em função de serem equipamentos compactos.
- Necessidade de condições estéreis, mais facilmente alcançáveis nos menores volumes destes equipamentos.

2.3.1 Tipos de operação e de centrifugadores.

As centrífugas se classificam em dois grandes grupos: sedimentadores centrífugos e centrífugas filtrantes, em função das paredes do equipamento tal como mencionado acima. No entanto, existem outras classificações em função da forma de operação, em contínuo ou em batelada, em função da velocidade de giro (centrífugas para velocidades de giro menor que 8.000 rpm, supercentrífugas para velocidades de até 15.000 rpm, e ultracentrífugas para velocidades acima de 15.000 rpm).

Outra classificação é realizada em função da forma física da centrífuga:

- *Sedimentação centrífuga*
 - De tambor não perfurado.
 - De discos.
 - Tubular
- Filtração centrífuga: de tambor perfurado.

O foco fundamental deste estudo serão as *centrífugas de tambor*, consistentes em uma cesta ou tambor cilíndrico que gira ao redor de um eixo

de giro que pode ser vertical ou horizontal. O tamanho do equipamento normalmente oscila entre os 0,6 e 1,2 metros de diâmetro e 0,3 a 0,6 metros de altura. São equipamentos apropriados para tratamento de baixa concentração de sólidos, de 1 a 2% em peso. Um esquema deste tipo de centrífugas é apresentado na Figura 16.

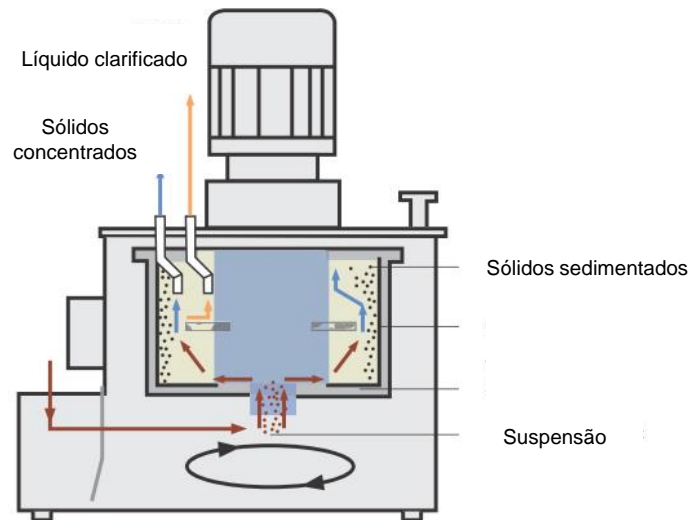


Figura 16. Esquema básico de um processo de centrifugação de tambor, adaptado de [12].

As equações básicas que definem o projeto de um sedimentador se baseiam em definir, em primeiro lugar, uma comparativa da velocidade de sedimentação de uma partícula sólida em um fluido. A velocidade terminal de um processo de sedimentação (V_t^g) vem definida pela equação 38, onde d_p é o diâmetro da partícula, ρ_s é a densidade do sólido, ρ é a densidade do fluido, g a constante da gravidade e μ a viscosidade dinâmica.

$$V_t^g = \frac{d_p^2(\rho_s - \rho)g}{18\mu} \quad (38)$$

No caso de termos um processo controlado pela ação da força centrífuga (velocidade de giro ω em um raio r), a equação anterior resultará modificada tal como mostrado na equação 39:

$$V_t^c = \frac{d_p^2(\rho_s - \rho)\omega^2 r}{18\mu} \quad (39)$$

As centrífugas são projetadas para garantir que as partículas sólidas quando entram no interior destas são projetadas contra as paredes da mesma pela ação da força centrífuga. Para isto é necessário garantir um tempo de detenção que garanta este processo, o qual sai da integração da equação 40 onde aparece a velocidade terminal de centrifugação V_t^c .

$$V_t^c = \frac{dr}{dt} = \frac{d_p^2(\rho_s - \rho)\omega^2 r}{18\mu} \quad (40)$$

Se a equação 40 é integrada entre os limites da centrífuga marcados pelo r_1 que estabelece a posição radial de entrada da suspensão e r_2 , o máximo percurso que seguirá um sólido até a parede, obtém-se a equação 41.

$$t_R = \frac{g}{V_t^c \omega^2} \ln \frac{r_2}{r_1} \quad (41)$$

Por outro lado, este tempo de detenção pode correlacionar-se com o volume da centrífuga (V), parâmetro de projeto e com a vazão de alimentação (Q) através da equação 42, onde Σ_C é o parâmetro sigma da centrífuga, que é definido como a área equivalente de um sedimentador gravitacional que fosse capaz de tratar Q com o mesmo grau de separação que a centrífuga.

$$Q = \frac{V}{t_R} = V_t^c \frac{\omega^2 V}{g \cdot \ln \frac{r_2}{r_1}} = V_t^c \Sigma_C \quad (42)$$

Para cada tipo de centrífuga existe uma equação de Σ_C diferente. No caso de uma centrífuga de tambor não perfurado, o valor de Σ_C vem definido pela equação 43.

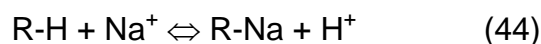
$$\Sigma_c = \frac{\pi \cdot (r_2^2 - r_1^2) \cdot H \cdot \omega}{g \cdot \ln \frac{r_2}{r_1}} \quad (43)$$

A equação 43 será a que definirá o projeto de uma centrífuga do tipo mencionado, fixando as características geométrica a partir dos valores de r_1 e r_2 e a altura (H).

2.4 Troca Iônica

2.4.1 Fundamentos da Troca Iônica

A troca iônica é uma operação básica fundamentada na transferência de massa, que se realiza mediante contato de um sólido iônico (trocador) com uma mistura líquida que contém íons em solução (eletrólito), produzindo-se assim a troca entre os grupos iônicos do sólido e os íons presentes na solução até equilíbrio dinâmico, pelo que a distribuição de íons entre o sólido e o líquido permanece constante. O processo pode ser representado pela equação 44. Este processo de troca ocorre dentro de uma resina, a qual é formada por inúmeras cadeias hidrocarbônicas, ligadas entre si, que possuem grupos iônicos imóveis, os quais se ligam aos íons (com carga oposta) em solução a fim de equilibrar sua carga [10]. Em geral estes materiais de base orgânica apresentam maior estabilidade mecânica e química, maior capacidade e velocidade de troca e maior versatilidade.



As resinas de troca iônica podem ser classificadas em função dos contraíons usados para compensar à carga do polieletrólito:

- Trocadores catiônicos: os contraíons são cátions.
- Trocadores aniônicos: os contraíons são ânions.
- Trocadores de íon anfóteros: trocam tanto ânions quanto cátions.

Para “fornecer” essa capacidade de troca as resinas possuem grupos funcionais, os quais também permitem realizar uma classificação das resinas de troca em:

- Resinas fortemente ácidas: $R-SO_3^-$
- Resinas debilmente ácidas: $R-COO^-$
- Resinas debilmente básicas: $R-NH_2$
- Resinas fortemente básicas: $R-NH_3^+$

É possível considerar a troca iônica como um caso especial de adsorção, no qual a resina serve de adsorvente e remove íons específicos. As aplicações convencionais da troca iônica são os processos de purificação de água, dessalinização de água salobra, separação de terras raras, recuperação de metais pesados de soluções de lixiviação, entre outras [11].

2.4.2 Formas de operação da troca iônica

No que diz respeito ao procedimento operativo, a troca iônica pode ser realizada em batelada, operação menos comumente encontrada na indústria e mais para obtenção de dados de equilíbrio em laboratório. Uma forma de operação mais comum é em modo semicontínuo, no qual a resina permanece fixa em um leito e é tratado o efluente poluído até saturação da resina, momento no qual esta entra no processo de regeneração para preparação para o seguinte ciclo. Normalmente, nestes processos se opera com dois leitos em paralelo com um sistema de instrumentação e controle acoplado para realizar a troca de leitos no instante em que o efluente do processo deixa de cumprir o objetivo prefixado. Na Figura 17 é apresentado um esquema básico de um processo desta natureza.

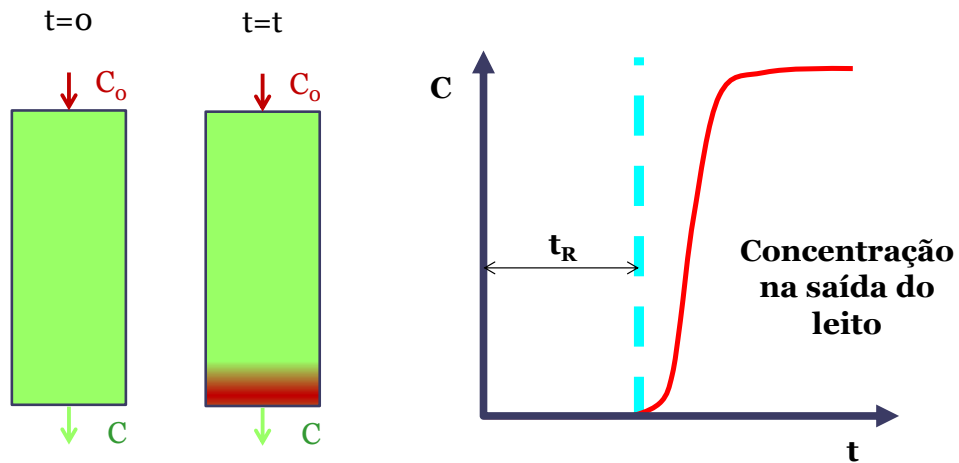


Figura 17. Esquema do processo de troca iônica operando em semicontínuo (em vermelho se mostra o frente criado pelo soluto avançado com o decorrer do tempo ao longo da coluna. O gráfico da direita mostra a evolução da concentração do soluto no efluente do processo com o tempo).

Um parâmetro característico dos processos de troca iônica é o chamado tempo de ruptura, sendo definido como o tempo em que a concentração de soluto excede o valor limite estabelecido. Este tempo depende da capacidade da resina, fixada a partir de experimentos em laboratório em batelada e das condições de operação, especialmente da vazão volumétrica utilizada no processo.

3 Objetivos

O processo de obtenção do óxido de grafeno através do grafite é realizado em um meio fortemente oxidante, onde é gerado um resíduo inicial ácido que deve ser separado da mistura do grafite não reagido e óxido de grafeno. Seguidamente, o processo de obtenção do óxido de grafeno requer de um processo de lavagem que conduz à separação do grafite e o óxido de grafeno pela suspensão deste na solução (estado coloidal) e um refinamento para remoção dos íons provenientes da oxidação.

O objetivo principal deste trabalho é sugerir possíveis rotas de separação e purificação do produto da síntese do óxido de grafeno até o produto final puro. Para alcançar este objetivo final são necessários atingir os seguintes objetivos parciais:

- Estudos ao nível de laboratório dos processos de separação mecânica sólido-líquido: sedimentação, filtração e centrifugação.
- Avaliação das diferentes alternativas e pré-projeto de equipamento em função dos dados obtidos em laboratório.
- Estudo do processo de remoção de íons mediante troca iônica.
- Pré-projeto de equipamento de troca iônica.

4 Material e métodos

4.1 Síntese de GO

O GO pode ser sintetizado a partir da oxidação de grafite para Óxido de Grafite que logo deve passar por esfoliação para converter-se em Óxido de Grafeno [5].

O método utilizado foi uma reação adaptada ao método de Hummers na qual realiza-se uma nitração com NaNO_3 , a fim de separar o grafite em folhas, também é empregado KMnO_4 como agente oxidante, e o ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) como solvente.

Basicamente 1 g de grafite foi dissolvido em 22,5 mL de H_2SO_4 , 98% e à mistura foi adicionado 0,5 g de NaNO_3 por 2 h em banho de gelo. Após isso, colocou-se 3 g de KMnO_4 e o meio reacional permaneceu em banho de gelo por mais 2 h. Após isso 5 mL de H_2O_2 (30%) e 75 mL de água destilada. O sólido foi decantado e o sobrenadante removido. O sólido foi tratado com HCl (5%) [5]. A Figura 18 apresenta os pontos onde as operações unitárias foram utilizadas para o tratamento da suspensão de GO.

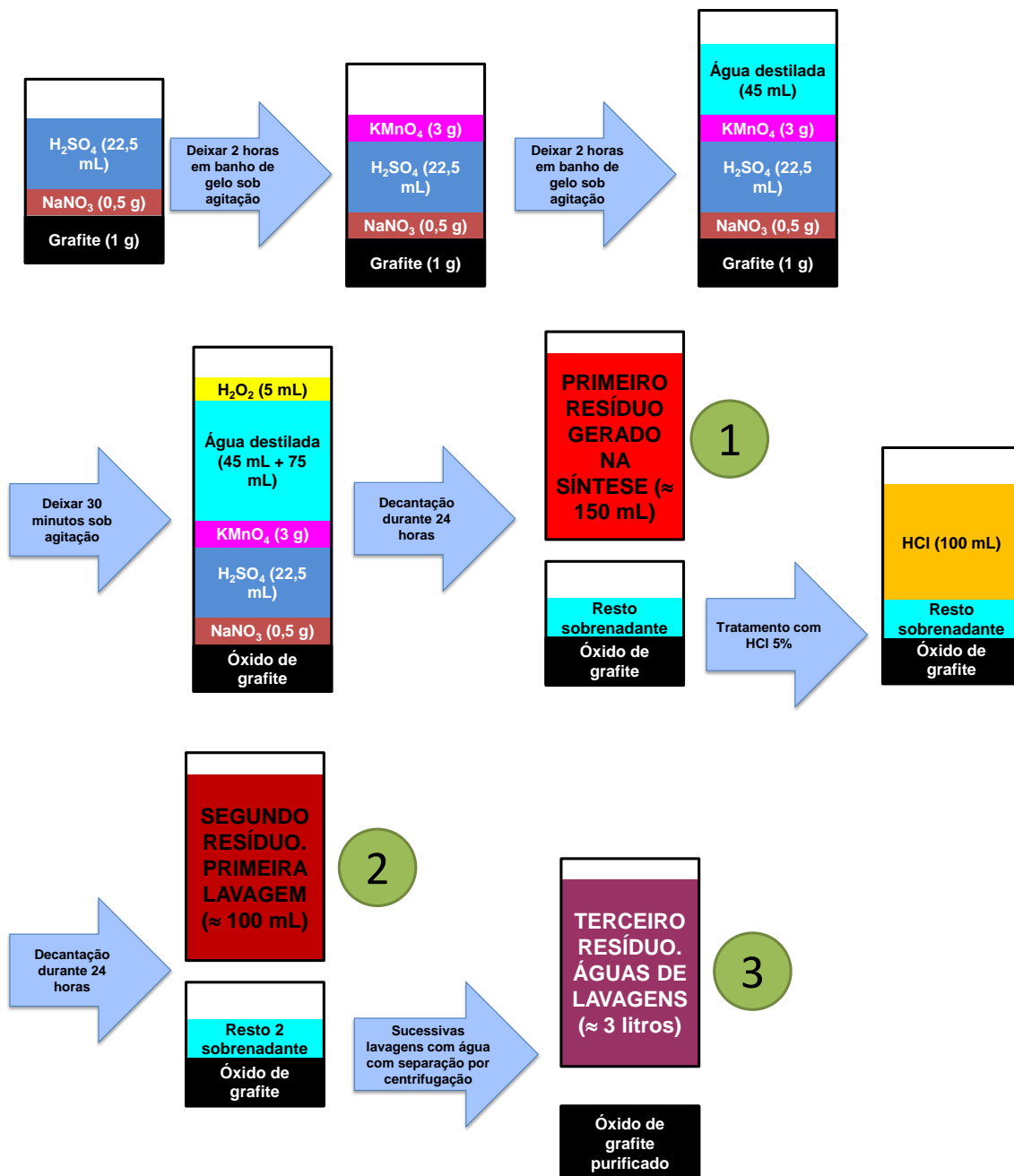


Figura 18. Processo de síntese do óxido de grafeno. Os números 1, 2 e 3 representam pontos onde são gerados resíduos de diferente natureza que devem ser tratados ou reaproveitados.

4.2 Materiais e procedimentos para o estudo da sedimentação.

Para o estudo da sedimentação, foi utilizada uma proveta de 250 mL com uma escala de altura em cm, à qual se verteu aproximadamente 170 mL da suspensão de GO e um cronômetro. Durante o processo, mediram-se as

alturas da frente de sedimentação, para cada intervalo de tempo, até o tempo infinito (24 horas). A vazão utilizada para o projeto do sedimentador foi de $0,1 \text{ m}^3/\text{h}$. A vazão escolhida foi baixa, pois foi um valor estimado que pudesse ser utilizado para o tratamento deste tipo de sólido, já que não havia nenhum valor definido na literatura.

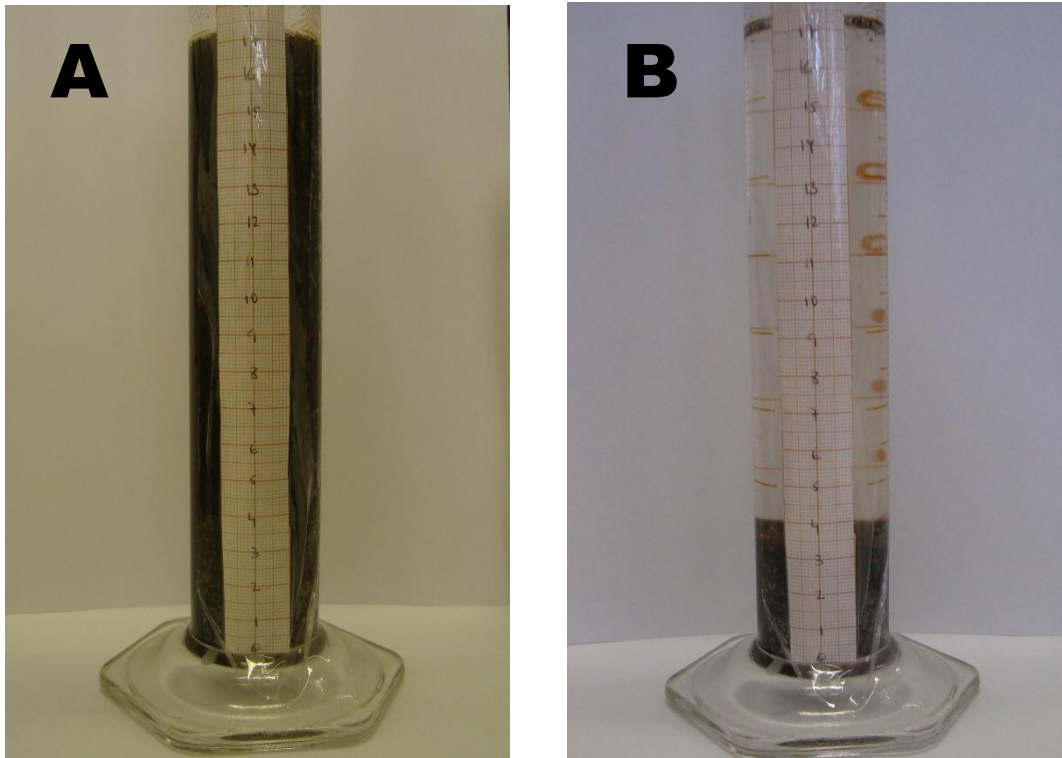


Figura 19. Imagens do processo de sedimentação, a imagem A apresenta o início (suspensão sem decantar), enquanto a B, o estado final com tempo infinito.

4.3 Materiais e procedimentos para o estudo da filtração.

O ensaio de filtração foi realizado perante um filtro com placa sinterizada, de 5,5 cm de diâmetro, um cronômetro, uma proveta graduada conectada a um sistema de vácuo e a um medidor de pressão (no caso um manômetro de mercúrio). O esquema do processo está representado na Figura 20. Primeiramente, foi feito um estudo da filtração do meio filtrante, no qual o solvente (água) foi filtrado e mediram-se os intervalos de tempo em que o filtrado atingia cada volume determinado (25 mL, 50 mL, 75 mL, 100 mL e 125

mL). Este procedimento foi realizado 4 vezes mantendo aproximadamente a mesma pressão. Logo, o mesmo procedimento foi feito com a suspensão de GO, só que desta vez a pressão foi variada.

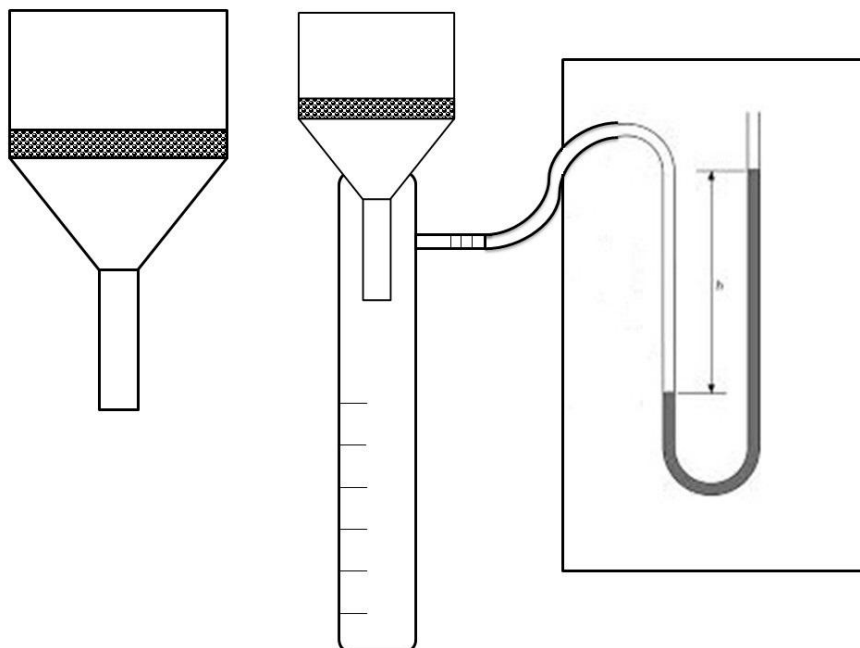


Figura 20. Esquema do ensaio de filtração.

4.4 Materiais e procedimentos para o estudo da centrifugação.

A centrifugação foi realizada a partir de uma centrífuga de 3.500 rpm (Celm Combate), na qual foram inseridos tubos falcon de 15 mL, contendo a suspensão. O equipamento foi programado para funcionar por 5 minutos e logo, o sobrenadante foi retirado.

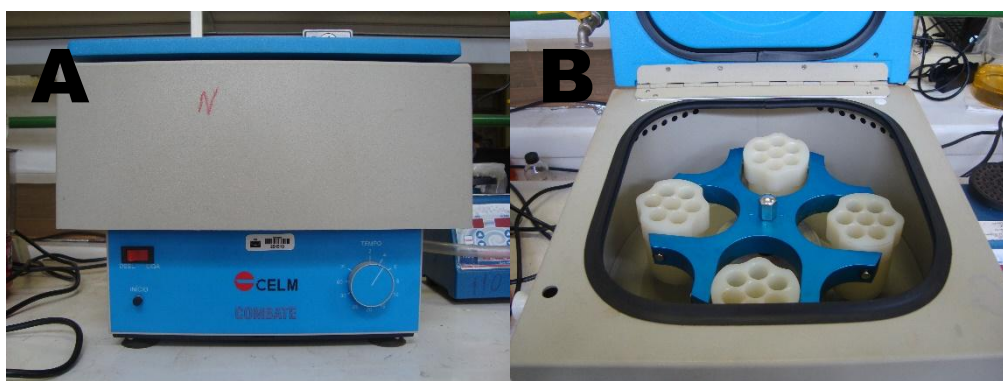


Figura 21. Imagens digitais da centrífuga utilizada, a imagem A mostra seu exterior, enquanto a B, seu interior, com os compartimentos para acomodar os tubos falcons.

4.5 Materiais e procedimentos para o estudo da troca iônica.

Para o ensaio de troca iônica, utilizou-se uma resina catiônica (Amberlite resin IR-120 BDH laboratory reagents, Chemical Ltd Poole England) e uma aniônica (Dowex-1 Sigma Chemical Co.). A solução obtida da centrifugação, foi utilizada para fazer a troca. O ensaio foi feito com adições intercaladas de 2 g de cada resina e depois de 0,5 g (valores estimados). A propriedade física que pôde descrever a troca foi a condutividade, o esperado era que esta diminuísse com o aumento de massa de resina na solução.

5 Resultados e discussão

5.1 Sedimentação

5.1.1 Sedimentação descontínua laboratorial

O primeiro estudo que foi realizado foi a análise do processo de sedimentação em descontínuo em proveta. Na Figura 22 foram apresentados os resultados correspondentes a este processo.

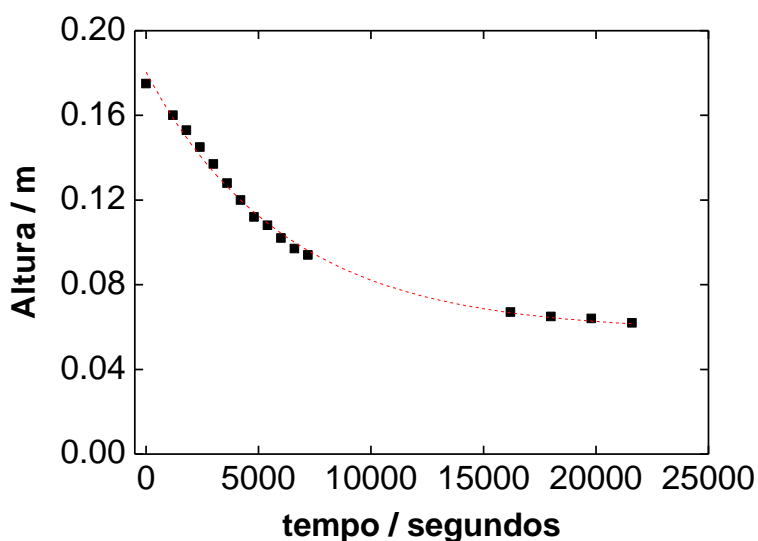


Figura 22. Evolução do frente de sedimentação com o tempo.

Outro parâmetro de interesse a ser avaliado no processo de filtração é a velocidade de sedimentação do sólido com relação à superfície que se desloca do líquido (j_{SF}) frente à fração volumétrica ocupada pelo sólido $(1-\epsilon)$ (a partir da aplicação e metodologia descrita na seção 2.1.1, equação 10). Na Figura 23 é apresentada a velocidade de sedimentação frente a $(1-\epsilon)$. O valor de $(1-\epsilon)_0$ pode ser estimado a partir do quociente entre a concentração inicial de sólidos e a densidade deste (densidade do grafite 2267 kg/m^3), com um valor 0,0056. O valor de $(1-\epsilon)$ se estimará como $h_0(1-\epsilon)_0/h$.

Como pode ser observado, a velocidade de sedimentação diminui no decorrer do processo, o que é devido ao aumento na concentração de sólidos (também observado na Figura. 22 com o tempo), o que supõe um impedimento ao processo de sedimentação.

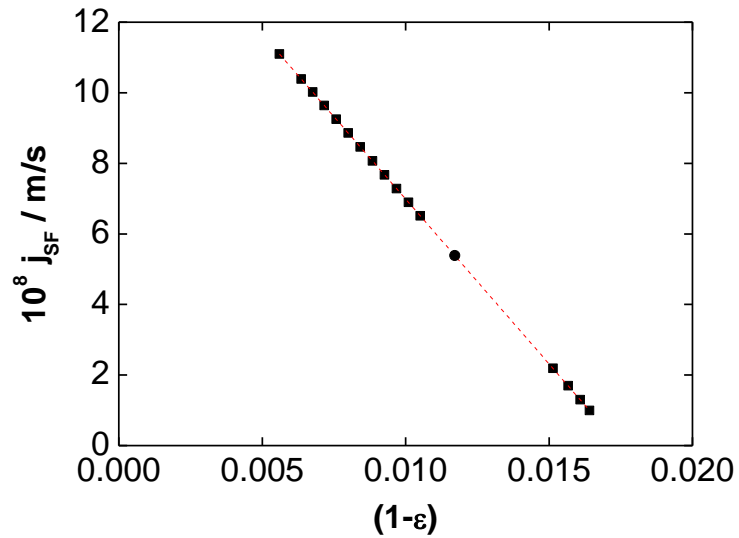


Figura 23. Velocidade de sedimentação em função da concentração de sólidos na fração onde estes ficam retidos.

O gráfico final de interesse para o processo de sedimentação será o correspondente $\epsilon/(1-\epsilon)$ vs. tempo (Figura 24), necessário para a estimação da altura do sedimentador.

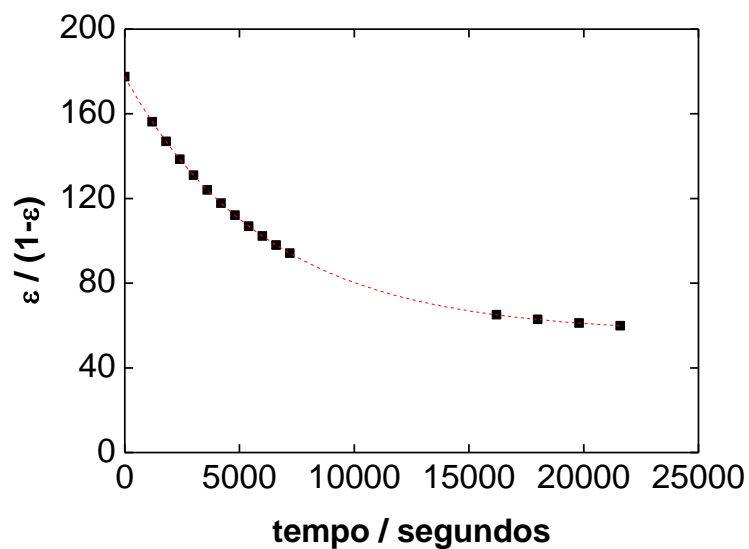


Figura 24. Evolução do parâmetro $\epsilon/(1-\epsilon)$ com o tempo

5.1.2 Projeto de um sedimentador

Tal como mencionado na parte de material e métodos, foi considerado um caso de um sistema que operasse com uma vazão de $0,1 \text{ m}^3/\text{h}$ e uma concentração inicial de sólidos de $12,7 \text{ kg/m}^3$. Escolheu-se uma concentração final de 25 kg/m^3 $[(1-\varepsilon) = 0,011]$, suficientemente concentrado para passar à próxima etapa de suspensão do óxido de grafeno. Os dois parâmetros básicos que definem um sistema de sedimentação são o diâmetro do sedimentador e altura deste. Para estimar o valor da seção circular do sedimentador é necessário conhecer a velocidade de sedimentação dos sólidos (j_s) para a condição limite de concentração de sólidos na saída de 25 kg/m^3 . Para determinar este parâmetro se traça a tangente à curva de sedimentação desde o ponto representativo da concentração do sólido na saída no eixo de abscissas. Além disto, para estimar a altura do sedimentador, será necessário estimar o valor do tempo de detenção hidráulico necessário, e realizar a integral de $\varepsilon/(1-\varepsilon)$ sobre t até o tempo t_D do sedimentador. A representação gráfica junto com os valores das integrais se encontram recolhidos na Figura 25.

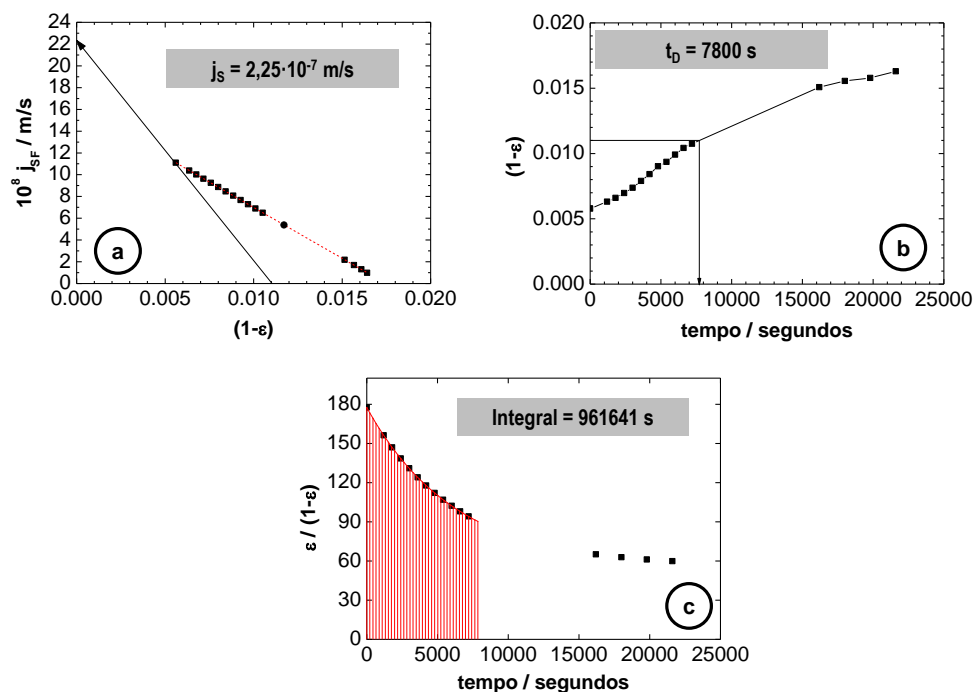


Figura 25. Cálculos necessários para o projeto de um sedimentador contínuo: (a) Velocidade de sedimentação; (b) tempo de detenção no sedimentador; (c) integral necessária para calcular a altura do sedimentador.

A área transversal do sedimentador se calcula aplicando a equação 16:

$$S = \frac{Q_0(1 - \varepsilon)_0}{j_s} = \frac{\left(\frac{0,1\text{m}^3/\text{h}}{3600\text{s}/\text{h}}\right) \cdot 0,0056}{2,25 \cdot 10^{-7}} = 0,691\text{m}^2$$

Supondo geometria circular do sedimentador, ter-se-ia um equipamento com um diâmetro aproximado de 0,94 metros.

A altura do sedimentador foi estimada a partir da equação 22:

$$h = \frac{Q_0}{S} (1 - \varepsilon)_0 \left(t_D + \int_0^{t_D} \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} dt \right) \frac{\left(\frac{0,1\text{m}^3/\text{h}}{3600\text{s}/\text{h}}\right)}{0,691\text{m}^2} \cdot 0,0056 \cdot (7800 + 961641) = 0,21\text{m}$$

Portanto, as dimensões do sedimentador serão de 0,94 metros de diâmetro e 0,21 metros da altura de sedimentação, mais 1 metro adicional correspondente à seção tronco-cônica e ao escoadouro, dando um total de 1,21 metros de equipamento, tal como mostrado na Figura 9.

5.2 Filtração

5.2.1 Experimentos de laboratório de filtração

5.2.1.1 Determinação da resistência do meio filtrante

Para determinar a resistência do meio filtrante foi feito um experimento branco de filtração apenas usando como solvente água. Foi fixada uma pressão e avaliado, em quatro experimentos consecutivos, os valores da vazão. Os resultados correspondentes são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Resultados obtidos do processo de determinação da resistência do meio filtrante.

N. de experimento	Pressão / Pa	Q / m ³ /s
1	19.731,656	6,93454*10 ⁻⁷
2	19.731,656	5,52572*10 ⁻⁷
3	19.864,978	5,56097*10 ⁻⁷
4	20.531,588	5,48724*10 ⁻⁷
\bar{x}	19.964,9695	5,87712*10⁻⁷

A partir da equação 31 será possível estimar o valor correspondente da resistência do meio filtrante (R_{mf}).

$$\frac{Q}{A} = \frac{\Delta P}{R_{mf}} \Rightarrow R_{mf} = \frac{19964,7 \text{ Pa} \cdot \left(\frac{\pi}{4} \cdot 0,04^2 \right) \text{ m}^2}{5,877 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}} = 4,27 \cdot 10^7 \frac{\text{Pa} \cdot \text{s}}{\text{m}}$$

5.2.1.2 Experimento de filtração com suspensão de óxido de grafeno. Medida da resistência específica da torta formada

Para avaliação da resistência específica foram realizados experimentos a diferentes pressões (ΔP), sendo monitorada a vazão para diferentes instantes de tempo em que se forma a torta de filtração. Os resultados obtidos se apresentam na Figura 26 (t/V vs. V da equação 36).

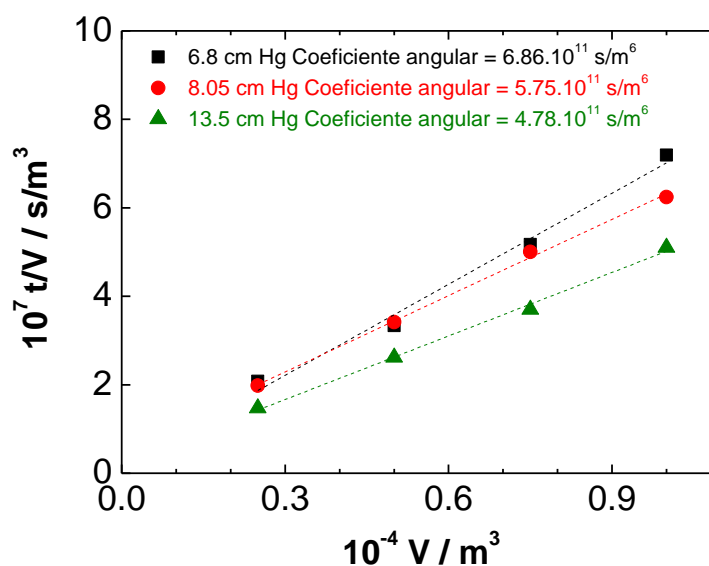


Figura 26. Representação gráfica do processo de filtração do GO a diferentes pressões.

Os valores do coeficiente angular permitem a estimativa da resistência específica da torta (Equação 36).

$$\text{coeficiente angular}(n) = \frac{\alpha \mu W}{2A^2 \Delta P} V \Rightarrow \alpha = \frac{2A^2 \Delta P n}{\mu W}$$

$$\alpha = \frac{2A^2 \Delta P n}{\mu W}$$

Para calcular α é necessário conhecer as propriedades do fluido junto com a concentração da suspensão.

Tabela 2. Propriedades necessárias para avaliação da resistência da torta de GO.

Parâmetro	Valor
A / m ²	0,00126
W / kg/m ³	12,7
μ / kg/(m·s)	0,001

A área do filtro e a concentração de sólidos foram medidas, e a viscosidade da suspensão foi considerada como igual a da água, já que se tratava de uma solução.

Para uma pressão de $\Delta P = 9072$ Pa (6,8 cm Hg), o valor da resistência específica correspondente é:

$$\alpha = \frac{2A^2 \Delta P n}{\mu W} = \frac{2 \cdot (0,00126)^2 \cdot 9072 \cdot 6,81 \cdot 10^{11}}{0,001 \cdot 12,7} = 1,54 \cdot 10^{12} \text{ m/kg}$$

Da mesma forma é possível estimar o valor da resistência específica para as outras pressões. Os resultados são recolhidos na Tabela 2 e apresentado na Figura 27.

Tabela 3. Valores da resistência específica da torta de GO para cada pressão.

Pressão / Pa	$10^{12} \alpha$ / m/kg
9.072	1,54
10.740	1,56
18.011	2,15

Para avaliar a compressibilidade da torta é utilizada a equação $\alpha = \alpha_0 \cdot (\Delta P)^s$, onde s é o fator de compressibilidade, que assume um valor de 0 para uma torta incompressível e um valor entre 0,1 e 0,8 para tortas compressíveis. Na Figura 27 se apresentam os resultados correspondentes do ajuste matemático.

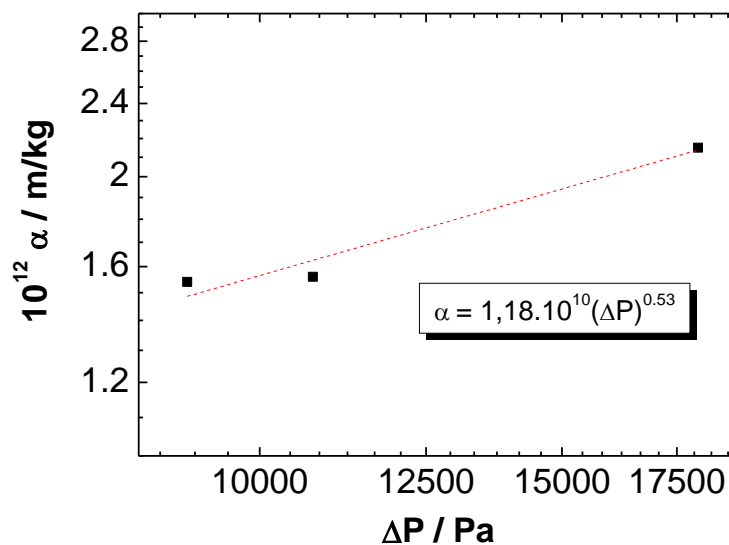


Figura 27. Gráfico para estimativa dos parâmetros característicos da torta de óxido de grafeno.

Como pode ser observado na Figura 27, o valor do fator de compressibilidade é 0,53, correspondente a um valor típico de uma torta compressível, com um valor hipotético da resistência específica a pressão zero de $1,18 \cdot 10^{10}$ m/kg.

5.2.2 Projeto de um filtro de tambor rotatório

Para realizar o projeto de um filtro de tambor rotatório será necessário aplicar a equação 37, considerando novamente a vazão anteriormente definida e um tempo de ciclo do processo de filtro de tambor rotatório de 5 minutos e uma fração de filtro mergulhada no equipamento do 33%. Será considerada a pressão máxima de operação.

$$A = Q \left[\frac{t_c \mu \alpha c_s}{2f(-\Delta P)} \right]^{1/2} = \left(\frac{0,1 \text{ m}^3/\text{h}}{3600 \text{ s/h}} \right)$$

$$\left[\frac{300 \text{ s} \cdot 0,001 \text{ Pa} \cdot \text{s} \cdot 1,18 \cdot 10^{10} \cdot (18011)^{0,53} \text{ m/kg} \cdot 12,7 \text{ kg/m}^3}{2 \cdot 0,33 \cdot 18011 \text{ Pa}} \right]^{1/2} = 7,22 \text{ m}^2$$

Considerando um filtro de tambor rotatório a área estimada do equipamento será de $7,22 \text{ m}^2$.

5.3 Centrifugação

A diferença de nos outros casos, os ensaios em laboratório foram simples, sendo avaliado ao olho nu a separação da fase sólida e do líquido sobrenadante. Foi observado que um tempo de 5 minutos e uma velocidade de rotação de 3.500 rpm é possível separar as duas fases satisfatoriamente. Outra vantagem da centrifugação foi a separação eficiente do GO suspenso que foi formando-se durante os sucessivos processos de lavagem do sólido após a retirada das primeiras “águas” do processo de síntese. Na base destes resultados, foi realizado o projeto de uma centrífuga simples do tipo vaso tubular de laboratório, adequado para tratar vazões pequenas como as consideradas neste trabalho, segundo é mostrado na Figura 28.

O primeiro passo no projeto de uma centrífuga é o cálculo da velocidade de sedimentação terminal em função do tamanho das partículas sólidas (equação 38), sabendo que o tamanho estimado das partículas de grafite são $0,154 \mu\text{m}$ (sendo este valor obtido pela análise de raio hidrodinâmico a partir do equipamento Zeta Size), com uma densidade de 2.267 kg/m^3 .

$$V_t^g = \frac{d_p^2(\rho_s - \rho)g}{18\mu} = \frac{(0,154 \cdot 10^{-6} \text{ m})(2267 - 1000) \text{ kg/m}^3 9,81 \text{ m/s}^2}{18 \cdot 0,001 \text{ kg/(m} \cdot \text{s)}} = 1,55 \cdot 10^{-8} \text{ m/s}$$

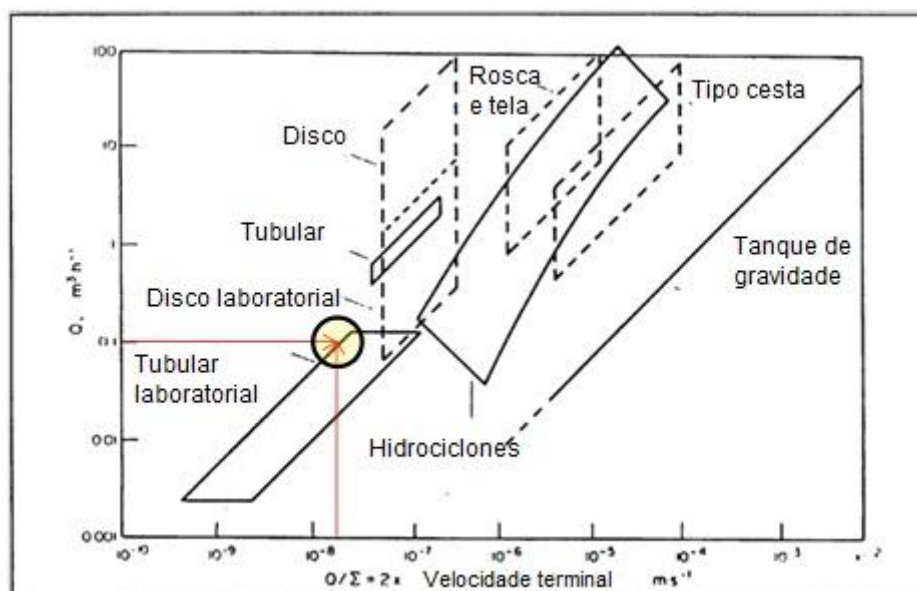


Figura 28. Gráfico de seleção de equipamento para separação de fases sólidas e líquidas por métodos de separação mecânicos [13].

A partir do dado da velocidade de sedimentação terminal, calcula-se, a seguir, o fator de melhora do campo gravitacional que introduz a força centrífuga, em função do parâmetro Σ_C , definido para o tempo de centrífuga selecionado pela equação 43. O valor de Σ_C é primeiramente estimado a partir da equação 42 em função da vazão a tratar, no caso, $0,1 \text{ m}^3/\text{h}$.

$$\Sigma_C = \frac{Q}{V_t^g} = \frac{\left(\frac{0,1 \text{ m}^3/\text{h}}{3600 \text{ s/h}}\right)}{1,55 \cdot 10^{-8} \text{ m/s}} = 1792,4 \text{ m}^2$$

De outro lado, para o tempo de operação considerado, precisa-se de um equipamento com o seguinte volume (V_{cent}):

$$V_{\text{cent}} = Q \cdot t = \left(\frac{0,1 \text{ m}^3/\text{h}}{3600 \text{ s/h}}\right) \cdot 300 \text{ s} = 8,3 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

Para o dimensionamento completo da centrífuga é necessário calcular os valores de r_1 , r_2 e a altura da centrífuga. Este parâmetro pode ser fixado em um valor de 0,45 metros. Fixado este valor dispomos de duas equações de utilidade, a própria equação 43 e a definição do volume da centrífuga.

$$\Sigma_C = \frac{\pi \cdot (r_2^2 - r_1^2) \cdot H \cdot \omega}{g \cdot \ln \frac{r_2}{r_1}} = \frac{\pi \cdot (r_2^2 - r_1^2) \cdot 0,45 \cdot \left(\frac{3500 \text{ rpm} \cdot 2\pi \text{ rad/rpm}}{60 \text{ s}}\right)}{9,81 \ln \left(\frac{r_2}{r_1}\right)} = 1792,4$$

$$V_{\text{cent}} = \pi(r_2^2 - r_1^2)H = \pi(r_2^2 - r_1^2)0,45 \text{ m} = 8,3 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

Através da divisão das duas equações é possível estimar a relação existente entre os dois raios, sendo obtido o valor a seguir.

$$r_2 = 1,065r_1$$

A partir deste valor é possível estimar os valores dos raios correspondentes substituindo a relação entre ambos na equação do volume. Os valores finais dos raios são mostrados nas equações a seguir.

$$r_1 = 0,284 \text{ m} ; r_2 = 0,302 \text{ m}$$

As dimensões finais da centrífuga de vaso tubular de laboratório proposta são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4. Dimensões da centrífuga para tratamento do GO.

Dimensão	Valor
Diâmetro externo / cm	60,4
Diâmetro interno / cm	56,8
Altura / cm	50
Capacidade / L	8,34

5.4 Troca iônica

5.4.1 Experimento de troca iônica em batelada a escala de laboratório

Após a realização do processo de centrifugação e as subsequentes lavagens para suspender ao GO (formação de suspensão coloidal), foi realizado um tratamento final para remoção de íons presentes em solução, remanescentes do processo de síntese daquele através da oxidação do grafite. A condutividade de todas as águas de lavagem juntas (aproximadamente 200 mL) deu um valor de 1350 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Na Figura 29 são apresentados os resultados da variação da condutividade, segundo vai sendo realizada a adição das sucessivas quantidades de resina de troca catiônica e aniônica, tal como descrito no procedimento experimental.

Os resultados apresentados na Figura 29 mostram tendências interessantes. Em primeiro lugar, a adição da resina de troca catiônica não supôs ganho algum em termos de redução de condutividade. Dado o estado

“regenerado” da resina (forma R-H), isto é um sinal de que a maioria dos cátions presentes na solução provém dos ácidos adicionados no processo de oxidação do grafite. Já no caso da resina aniônica, esta se mostrou eficiente para abater a condutividade (até $5 \mu\text{S}/\text{cm}$), pelo que muito provavelmente os íons remanescentes na suspensão coloidal de óxido de grafeno eram os ânions dos correspondentes ácidos. Portanto, para o projeto do sistema de troca iônica apenas será considerada a resina de troca aniônica, cuja capacidade pode ser estimada a partir da área embaixo da curva da Figura 30.

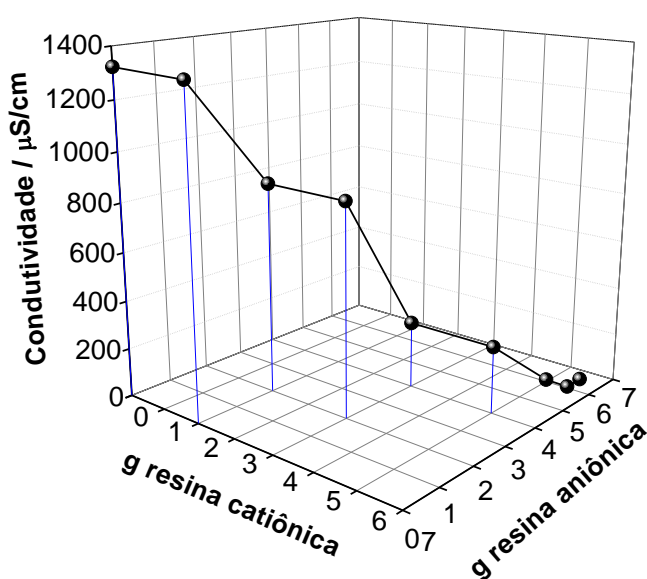


Figura 29. Evolução da condutividade em função da adição de cada uma das resinas.

Esta quantidade deve ser normalizada com relação ao volume tratado de efluente, que como indicado acima, foi de 200 mL, conduzindo a um valor final da capacidade da resina de $18.087 \text{ g} \cdot (\mu\text{S}/\text{cm})/\text{L}$. Com esta capacidade será possível projetar o sistema de troca iônica.

5.4.2 Projeto de um sistema de troca iônica

A primeira consideração a fazer é a forma de operação do sistema, neste caso, em semicontínuo, modo operativo amplamente usado nos sistemas de troca iônica como descrito acima. Um dos leitos se encontra operando em processo de remoção dos íons em solução do óxido de grafeno, enquanto o

outro se encontra em regeneração, sendo usada para isto uma solução regenerante (não foi objeto de estudo deste trabalho de conclusão de curso). Será estimado o valor da quantidade de resina de troca aniônica a colocar no leito de troca. Para realizar o dimensionamento dos equipamentos será utilizada a mesma vazão que nos casos anteriores, $0,1 \text{ m}^3/\text{h}$ de efluente a tratar, com um tempo de operação do ciclo de 4 horas. Com isto, foi possível estimar a quantidade de líquido que deve passar pelo leito:

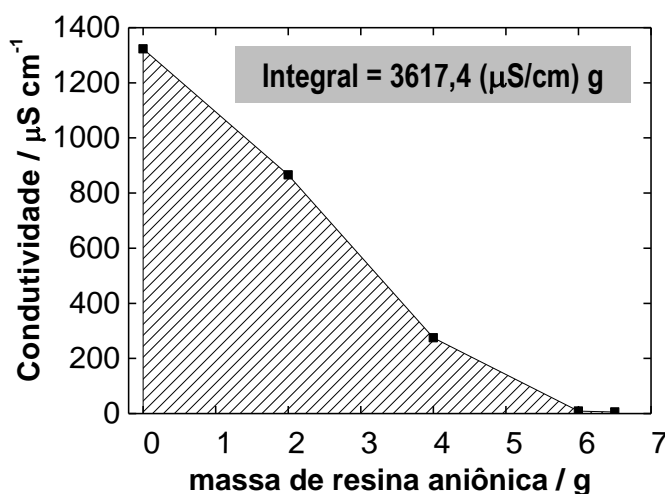


Figura 30. Determinação da capacidade de troca da resina aniônica usada para refinamento final do GO

$$V = Q \cdot t = \left[\frac{0,1 \text{ m}^3/\text{h}}{3600 \text{ s/h}} \right] \cdot 4 \text{ h} \cdot 3600 \text{ s/h} = 0,4 \text{ m}^3$$

Para estimar a quantidade de resina será necessário utilizar a capacidade anteriormente calculada desta, supondo a mesma remoção que no caso do ensaio realizado em laboratório.

$$\text{Massa de resina (g)} = \frac{\text{capacidade (g (} \mu\text{S/cm)/L)}}{\Delta \text{condutividade (} \mu\text{S/cm)}} \cdot V(\text{L})$$

$$\text{Massa} = \frac{18087}{1345} \cdot 400 = 5380 \text{ g} \langle \rangle 5 \text{ kg}$$

Desta forma, será necessário preparar um leito que contenha 5 kg de resina de troca aniônica como a utilizada neste estudo.

5.5 Resumo das técnicas de tratamento propostas

Na Figura 31 se resume, de forma esquemática, como seria o processo de tratamento do óxido de grafeno proposto neste trabalho com os principais parâmetros de projeto de cada uma das operações de separação propostas, com o intuito final de obter um óxido de grafeno puro para poder ser empregado nas futuras aplicações.

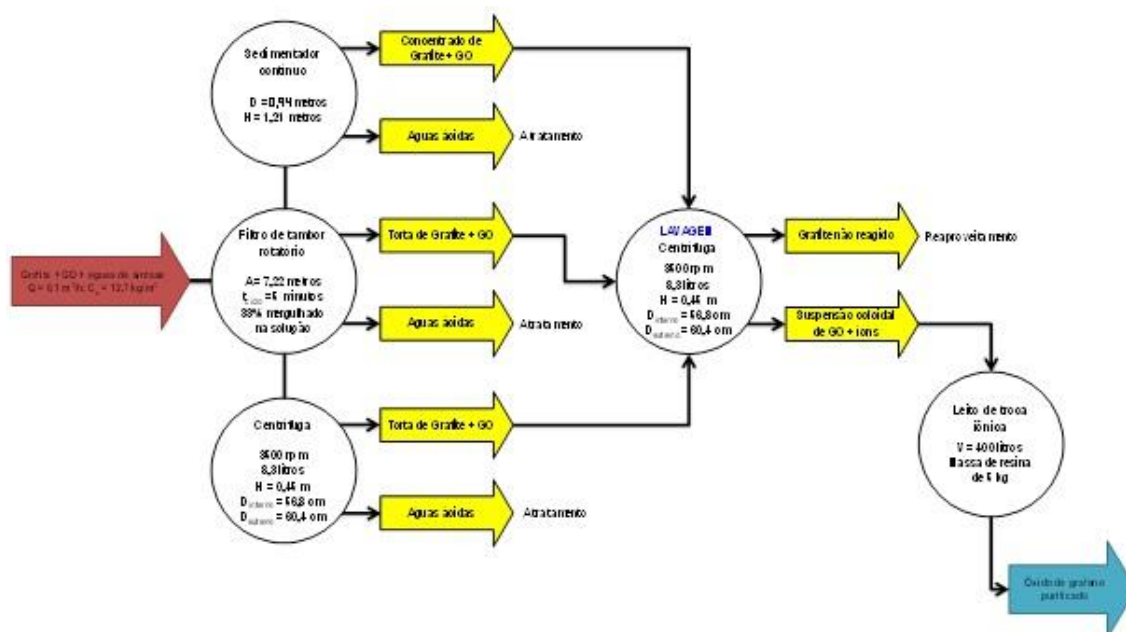


Figura 31. Esquema global do processo proposto para purificação do GO obtido da síntese com grafite.

6 Conclusões.

O desenvolvimento deste trabalho demonstrou que é possível tratar o produto da síntese de GO através de operações unitárias, de forma que as sugestões apresentadas possam ser implementadas numa indústria. Como mencionado anteriormente, a operação de separação mecânica de sedimentação possui a grande vantagem de apresentar baixo custo, e a de filtração possui a facilidade de automatização e de operar em contínuo, além de proporcionar baixo custo de mão de obra.

Por outro lado, a centrifugação é uma operação que oferece uma separação mais aprimorada da suspensão de GO, apresentando como desvantagem o custo maior do equipamento. No entanto, esta resultou mais rentável e produtiva, principalmente porque a filtração com filtro contínuo de tambor rotatório também apresenta um investimento inicial elevado. Assim, com a centrifugação, o processo de remoção de íons a partir da troca iônica foi eficiente e proporcionou alta purificação da suspensão de GO de forma que esta pudesse ser utilizada para as mais diversas aplicações.

Por fim, o estudo das diferentes operações unitárias de separação e também a troca iônica, permitiu que fosse possível obter resultados úteis para o projeto de diferentes equipamentos que tratassem a suspensão de GO, assim como designar entre estas técnicas as mais eficientes para serem utilizadas em larga escala.

7 Referências Bibliográficas.

- [1] Hummers WS, Offeman RE. *Preparation of graphitic oxide*. J Am Chem Soc 80 (1958); 1339-49.
- [2] Singh V., Joung D., Zhai L., Das S., Khondaker S., Seal S. *Graphene based materials: Past, presente and future*. Progress in Materials Science 56 (2011); 1178–1271.
- [3] L. Jaber-Ansari, M. C. Hersam. *Solution-Processed Graphene Materials And Composites*. MRS Bulletin 37(12) (2012) 1167.
- [4] Kungl. Vetenskapsakademien. The Royal Swedish Academy of Sciences – Scientific Background on the Nobel Prize in Physics 2010, Graphene – 5 october 2010.
- [5] Zhu Y., Murali S., Cai W., Li X., Suk J. W., Potts J. R., Ruoff R. S. *Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications*. Ad. Mater. 2010, 22, 3906-3924.
- [6] Krishnamoorthy K., Veerapandian M., Yun K., Kim S.J., *The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation*. Carbon 2012, vol 52, pag 38-49, (March 2013) (5.868).
- [7] Ping-Ping Zuo, Hua-Feng Feng, Zhi-Zhen Xu, Ling-Fan Zhang, Yu-Long Zhang, Wei Xia, Wen-Qing Zhang, *Fabrication of biocompatible and mechanically reinforced graphene oxide-chitosan nanocomposite films*, Chemistry Central Journal, 7 (2013); 39.
- [8]http://lqes.iqm.unicamp.br/canal_cientifico/lqes_news/lqes_news_cit/lqes_news_2012/lqes_news_novidades_1675.html acessado dia 20/12/14.
- [9] McCabe Warren L.; Smith Julian C. *Unit Operations of Chemical Engineering*. Fifth Edition. McGraw-Hill, Inc. 1993.
- [10] Gomide Reynaldo; *Operações Unitárias. 3º Volume: Separações Mecânicas*. São Paulo. 1980.
- [11] Foust Alan S.; Wenzel Leonard A.; Clump Curtis W.; Maus Luis; Andersen Laird B. *Princípios das operações unitárias*. 2º Edição. Editora Guanabara Dois S.A., 1982
- [12] <http://www.mkr-metzger.de/index.php/en/Products/Centrifuges/Drum-Centrifuges> acessado dia 3/12/14.
- [13]http://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:Rw_-uDTSnzwJ:learnche.mcmaster.ca/wiki_4M3/images/c/c5/Kevin-Dunn-UCT-report-Centrifuges.pdf+&cd=12&hl=pt-BR&ct=clnk&gl=br acessado dia 19/11/14.