

EFEITO DO PH E DA FORÇA IÓNICA NA DEPOSIÇÃO DE PARTÍCULAS DE CAULINO DE UMA SUSPENSÃO AQUOSA.

D. R. Oliveira, L. Melo e J. D. Pinheiro

Universidade do Minho - C.Q.P.A./INIC, 4700 Braga

RESUMO

A formação de depósitos em tubagens e, em particular, nos equipamentos de transferência de calor, é um fenómeno indesejável que acarreta custos muito elevados.

Existem diferentes métodos para prevenir de forma mais ou menos eficaz ou destruir alguns tipos de depósitos. Contudo, se forem conhecidos os mecanismos que conduzem à formação dos depósitos e a sua dependência das condições físico-químicas e hidrodinâmicas do fluido, poder-se-á melhorar e alargar o combate ao sujamento. Nesta perspectiva, os fenómenos de adesão e coesão dos depósitos constituem uma das questões-chave cuja compreensão interessa desenvolver.

A força de adesão entre partículas, ou entre estas e outras superfícies sólidas, é resultante de diferentes interações em que predominam as forças de London-van der Waals e as forças da dupla camada eléctrica. O número de factores que afectam a intensidade destas forças é muito vasto; de entre eles seleccionaram-se para estudo o efeito do pH e da força iônica do meio.

Realizaram-se ensaios com suspensões aquosas de caulino para valores de pH na gama 7-11, bem como ensaios onde, para o mesmo valor de pH, o meio foi controlado com substâncias diferentes (NaOH e Na_2CO_3), conseguindo-se assim um aumento da força iônica para um mesmo pH. Mediram-se as espessuras dos depósitos obtidos, tendo os resultados sido interpretados com base na teoria das forças de adesão.

INTRODUÇÃO

A formação de depósitos sólidos nas superfícies que contactam com fluidos pode ocorrer através de uma multiplicidade de processos que dependem, em grande parte, do tipo de substâncias em presença no sistema fluido-superfície de deposição.

Este fenómeno, globalmente designado por "fouling" ou, em Português, "Sujamento", assume particular importância quando ocorre em superfícies de transferência de calor, pois os depósitos introduzem uma resistência térmica adicional, originando aumentos nos custos de capital (sobredimensionamento de permutadores de calor, equipamento de tratamento de fluidos) e nos custos de operação (energéticos, paragens na produção, aditivos, etc.).

ADESÃO DE PARTÍCULAS

Um dos tipos mais comuns de sujamento é o provocado por pequenas partículas suspensas em fluidos. No caso da água de arrefecimento, aquelas podem ter origem no exterior do equipamento industrial (como sejam partículas argilosas captadas com a água), ou no seu interior (como partículas de corrosão de superfícies metálicas, ou como núcleos de cristalização de sais inorgânicos no seio do fluido).

Uma vez existindo partículas em suspensão, a formação dos depósitos pode ser esquematizada com base nos seguintes processos:

- Transporte de partículas para a superfície, seguido de adesão.
- Remoção e reintegração de partículas do depósito no seio de fluido.

O transporte das partículas para a superfície está directamente relacionado com as condições hidrodinâmicas do fluido e pode ser regido por diferentes mecanismos (difusão, inércia, etc.) [1].

Apesar dos mecanismos de transporte fornecerem uma explicação para a forma como as partículas atingem a superfície, não possibilitam uma previsão do número de partículas que poderá aderir à superfície, nem da força (coesão) com que ocorrerá essa adesão. Para tal, será necessário conseguir um maior conhecimento dos

fenómenos físico-químicos que afectam a interacção entre as partículas no depósito, e entre estas e a superfície de deposição. Recorde-se que, após a formação da primeira camada de sólido, esta superfície passa a ser constituída por material idêntico ao das partículas depositantes, pelo que as forças partícula-partícula são mais relevantes no estudo do sujamento.

As partículas cuja adesão é mais provável têm dimensões muitas vezes suficientemente pequenas para que se possam considerar como partículas coloidais.

Em química coloidal [2] considera-se que as forças de atracção são essencialmente forças de London-van der Waals, muito embora possam ocorrer outros tipos de forças principalmente em meio aquoso, onde as pontes de hidrogénio, a hidratação das superfícies e as forças electrostáticas podem dar a sua contribuição.

As forças electrostáticas, designadas por forças da dupla camada eléctrica, são o resultado da interacção das duplas camadas eléctricas que se formam em torno de partículas carregadas quando imersas num dado meio.

De forma independente, Deryagin e Landau [3] e Verwey e Overbeek [4] desenvolveram uma teoria sobre a interacção das duplas camadas eléctricas de duas partículas coloidais da mesma espécie, que hoje é conhecida por teoria DLVO. Segundo esta teoria, duas partículas da mesma natureza, num dado meio, têm a mesma densidade de carga e o mesmo sinal, o que se traduz numa força de dupla camada com efeitos repulsivos.

Assim, a força global de coesão é frequentemente considerada como resultante de dois tipos de interacções com características opostas: as forças de van der Waals, com natureza atractiva, e as forças da dupla camada eléctrica, com uma acção repulsiva.

Desde que a distância entre partículas seja pequena, a energia potencial de interacção devida às forças de van der Waals é dada por (convencionando como positiva a energia repulsiva):

$$V_A = - \frac{AR}{6H} \quad \text{para} \quad H \ll R \quad (\text{Eq. 1})$$

sendo R o raio da partícula, H a distância entre partículas e A a constante de Hamaker.

Para a interação de duas partículas do mesmo material 1, imersas num meio 3, a constante de Hamaker (A_{131}) pode ser calculada, com aproximação aceitável, por [5]:

$$A_{131} = A_{11} + A_{33} - 2 \sqrt{A_{11} \cdot A_{33}} \quad [\text{Eq. 2}]$$

podendo A_{ii} ser calculada a partir de :

$$A_{ii} = \frac{3}{4} \pi^2 N_i^2 I_i \alpha_i^2 \quad [\text{Eq. 3}]$$

$$\alpha_i = \frac{3}{4 \pi N_i} \frac{n_i^2 - 1}{n_i^2 + 2} \quad [\text{Eq. 4}]$$

em que α_i é a polarizabilidade, N_i é o número de moléculas por unidade de volume, I_i é o potencial de ionização por molécula e n_i é o índice de refracção, todos relativos à substância i.

A constante de Hamaker pode ser ainda determinada por outros métodos [5], destacando-se, pela sua relativa facilidade e boa fiabilidade, o método baseado na medição de ângulos de contacto e no cálculo de tensões superficiais.

O cálculo da energia potencial devida à dupla camada eléctrica depende do facto de as superfícies apresentarem densidade de carga ou potencial electrostático de superfície constantes [5]. Sendo mais comuns os casos em que se pode supor que o potencial permanece constante, e admitindo que este tem um valor não superior a 50 mv, a energia desta interacção electrostática pode ser obtida com razoável aproximação por:

$$V_R^\psi = \frac{\epsilon R_1 R_2 (\psi_{01}^2 + \psi_{02}^2)}{4(R_1 + R_2)} \left(\frac{2\psi_{01} \psi_{02}}{(\psi_{01}^2 + \psi_{02}^2)} \ln \frac{1 + \exp(-kH)}{1 - \exp(-kH)} + \ln(1 - \exp(-2kH)) \right)$$

(Eq. 5)

em que ϵ é a constante dielétrica do meio, R_1 e R_2 são os raios das partículas, ψ_{01} e ψ_{02} são os respectivos potenciais eléctricos, k é o inverso da espessura da dupla camada, dado por:

$$k^2 = \frac{4 \pi c^2}{\epsilon K_B T} \sum (Z_i^2 \cdot n_{io}) \quad (\text{Eq. 6})$$

onde c é a carga eléctrica do electrão, K_B é a constante de Boltzman, T a temperatura absoluta, Z_i a valência do ião i e n_{io} é o número de iões i por unidade de volume.

Os valores do potencial ψ_0 podem ser considerados como sendo os valores do potencial electrocinético de superfície, mais vulgarmente designado por potencial Zeta (determinável experimentalmente).

Em termos da teoria DLVO, usando as equações 1 a 6, pode representar-se o balanço entre as interacções de van der Waals e as da dupla camada na forma de um diagrama de energia potencial (V) em função da distância (H), como o representado na Figura 1.

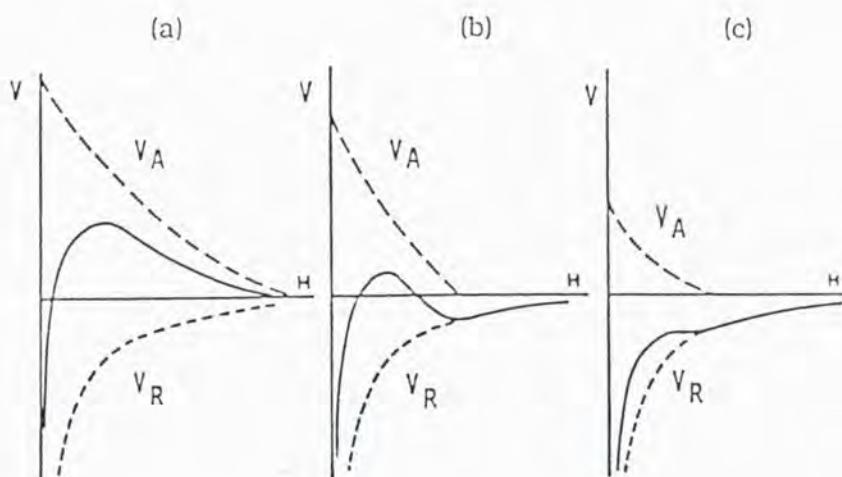


Fig. 1 - Energia potencial de interacção entre duas superfícies (V) em função da distância (H).

(a) - força iônica baixa; (b) - força iônica intermédia; (c) - força iônica elevada.

elevada

A força de adesão entre partículas é fortemente influenciada por um grande número de factores [6] e, no caso de uma suspensão aquosa, podem indicar-se, como mais relevantes, para além da distância de separação, os seguintes:

- força iônica e pH do meio;
- morfologia da superfície;
- tamanho e forma das partículas.

No presente trabalho pretendeu-se estudar alguns efeitos que a força iônica, o pH do meio e o tipo de iões podem exercer na formação de depósitos a partir de partículas de caulino em suspensão aquosa, sobre superfícies de cobre.

EQUIPAMENTOS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Recorrendo a um sistema de tubos concéntricos efectuaram-se "ensaços de sujamento" onde se obtiveram depósitos de caulino na parede externa do tubo de menor diâmetro.

O equipamento usado nestes ensaios tem 2 metros de comprimento, sendo formado por um tubo exterior de perspex e um tubo interior de cobre, com diâmetros de 32 mm e 15 mm, respectivamente. Na secção anular fez-se circular água ($Nº$ de Reynolds = 6500) a $18-20^{\circ}\text{C}$, contendo 1,5 g/l de caulino, tendo o pH, em cada ensaio, sido mantido constante por meio de um sistema automático de medição e controle. Realizaram-se testes a diversos valores de pH, tendo o meio sido controlado, para cada valor de pH, com duas substâncias químicas diferentes (Na_2CO_3 e NaOH).

No final de cada ensaio (com duração de 20 dias), as espessuras dos depósitos foram medidas com um micrómetro acoplado a um circuito eléctrico [7].

Com o objectivo de calcular a energia da dupla-camada eléctrica, determinou-se experimentalmente o potencial Zeta do caulino a diversos pH por via electroforética, recorrendo a um aparelho tipo "zetameter" [8].

As partículas de caulino, estudadas com recurso ao microscópio electrónico de varrimento e a um granulómetro "laser" de fluxo, apresentam formas grosseiramente semelhantes a discos, com espessura de cerca de $1\mu\text{m}$ e diâmetro médio da base de cerca de $12\mu\text{m}$.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados dos ensaios de sujamento encontram-se resumidos na Figura 2, tendo-se encontrado diferenças, por vezes acentuadas, nas espessuras dos depósitos, em função do pH e do tipo de composto utilizado no controle do pH.

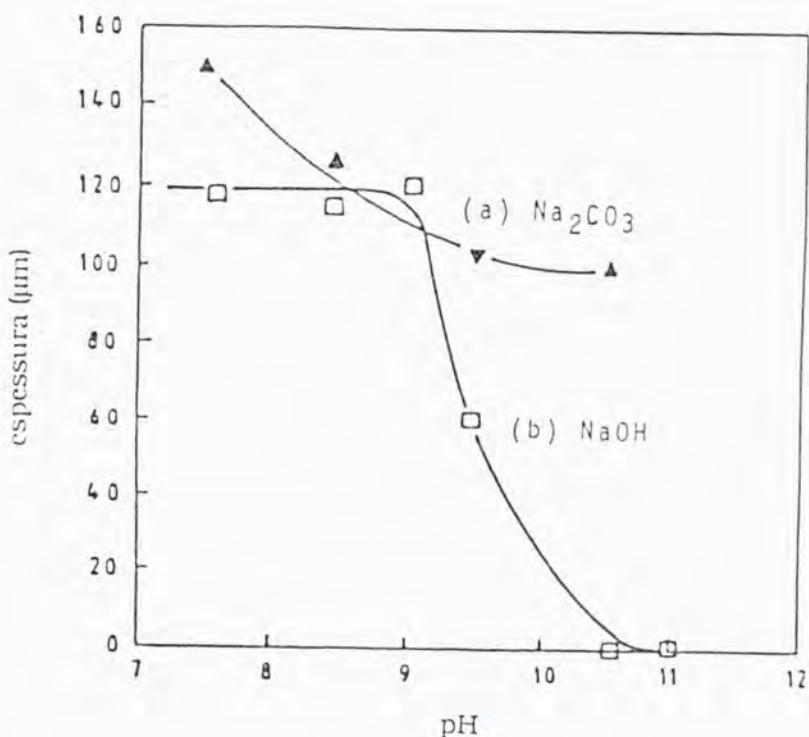


Fig. 2 - Efeito do pH na espessura dos depósitos.

Controlo do pH com (a) Na_2CO_3 ; (b) NaOH

Não foi possível, com o carbonato de sódio, efectuar ensaios a valores de pH superiores aos indicados, dado o seu relativamente fraco grau de alcalinidade.

Recorde-se que os ensaios tiveram todos a mesma duração e foram realizados nas mesmas condições de temperatura e de velocidade da água. O aumento do pH originou uma diminuição da espessura dos depósitos, muito mais acentuada quando o controle do pH foi efectuado com NaOH .

Admite-se, por analogia com trabalhos anteriores [9], que o passo limitante da deposição das partículas de caulino, nas presentes condições, seja a adesão. As curvas de energia potencial de interacção (do tipo das da Fig. 1) poderão, então, fornecer contributos importantes para a interpretação dos fenómenos observados, embora tais curvas não reflectam a globalidade dos processos que intervêm na adesão.

Para o traçado destas curvas utilizaram-se as seguintes propriedades do caulino: peso molecular = 242; índice de refração = 1,56; massa volémica = 2600 kg/m³; N₁ = 6.47 x 10²⁷ moléculas/m³; I₁ = 9.58 x 10¹⁹ J/molécula (potencial de ionização do alumínio). Por sua vez, a polarizabilidade da água é α₃ = 1.44 x 10⁻¹⁰ m³ e o seu potencial de ionização é I₃ = 1.84 x 10⁻¹⁸ J/molécula [10]. Das equações 2 a 4 obteve-se: A₁₃₁ = 7.78 x 10⁻²² J (const. Hamaker para a interacção de 2 partículas de caulino em água). Se se considerar que, dada a irregularidade da superfície das partículas de caulino, as 2 partículas só contactam em um ponto, poder-se-á admitir que a interacção é do tipo esfera-esfera, sendo o diâmetro da esfera igual à espessura da partícula (≈ 1 μm).

A expressão da energia de van der Waals para este caso será:

$$V_A = - \frac{6.48 \times 10^{-29}}{H} \quad (\text{Eq. 7})$$

Por sua vez, o cálculo da energia da dupla-camada foi efectuado considerando o valor de - 50 mv para o potencial Zeta do caulino (aproximadamente constante para pH > 7,5) e determinando as concentrações dos diversos iões presentes na água nos diferentes ensaios (a fim de obter um valor correcto da espessura da dupla camada eléctrica em cada caso). A expressão obtida é:

$$V_R^\Psi = 2.24 \times 10^{-10} \left(\ln \frac{1 + \exp(-kH)}{1 - \exp(-kH)} + \ln (1 - \exp(-2kH)) \right) \quad (\text{Eq. 8})$$

A energia potencial de interação total é dada por:

$$V = V_A + V_R^\Psi \quad (\text{Eq. 9})$$

encontrando-se representada, em função da distância, nas figuras 3-6, para quatro situações diferentes, a título exemplificativo.

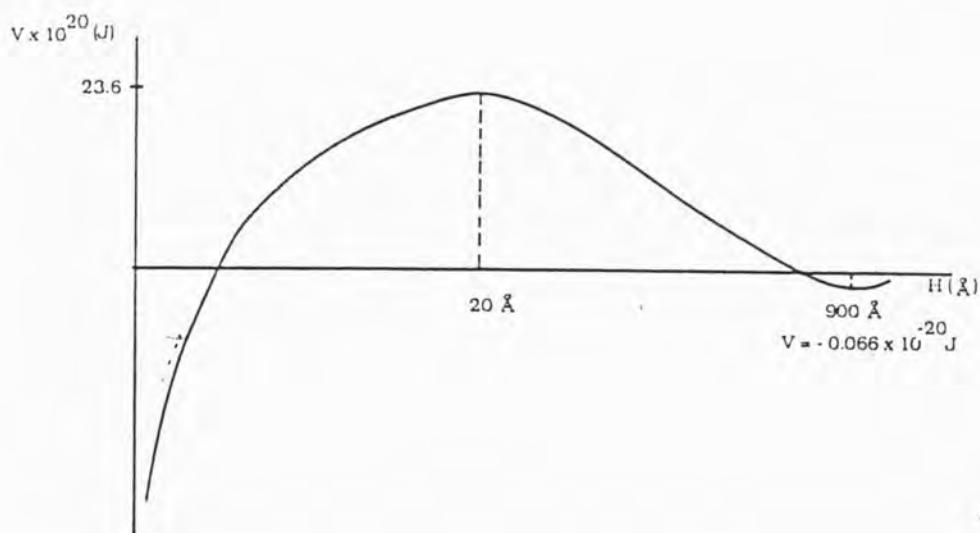


Fig. 3 - Energia de interacção (V) versus distância (H). pH = 8.5, controlado com NaOH.

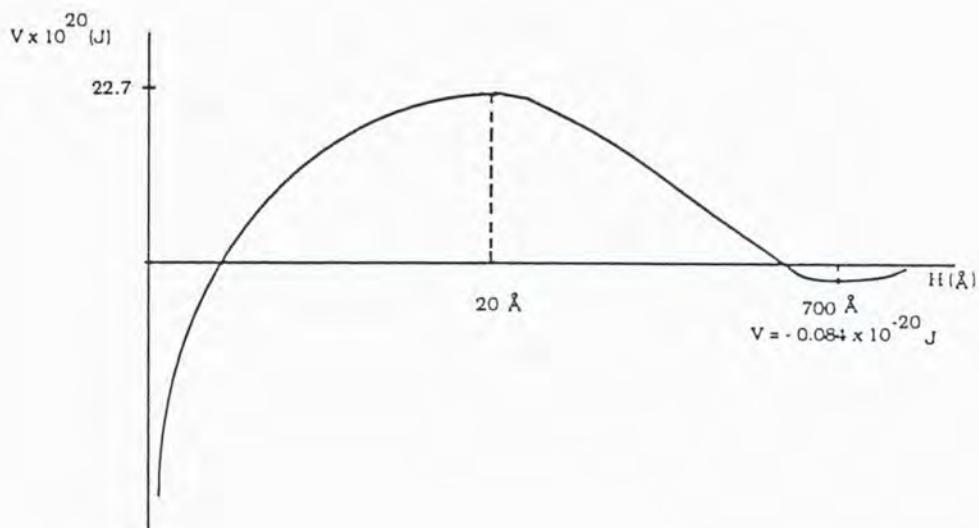


Fig. 4 - Energia de interacção (V) versus distância (H). pH = 8.5, controlado com Na_2CO_3 .

Verifica-se que, para pH = 8.5, as curvas correspondentes ao uso de NaOH e de Na_2CO_3 no controlo do pH (Figuras 3 e 4) são quase idênticas, o que está de acordo com os valores também semelhantes das espessuras dos depósitos obtidos (ver Figura 2).

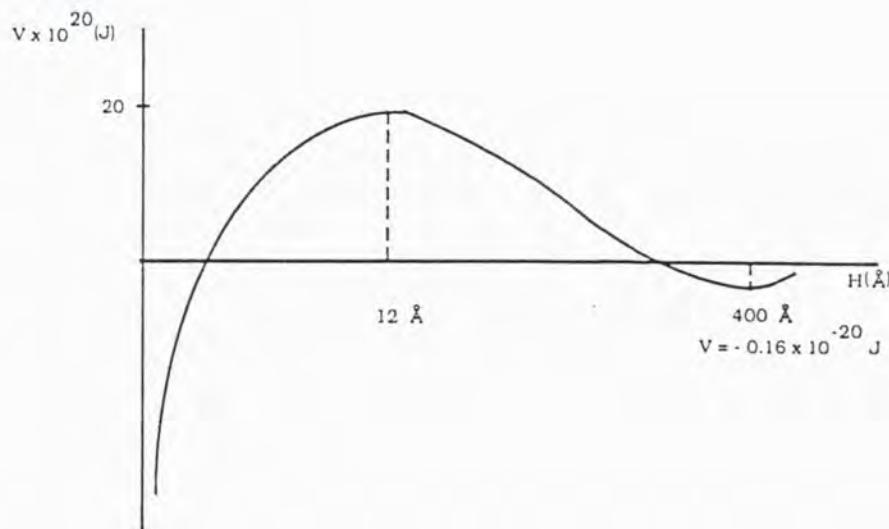


Fig. 5 - Energia de interacção (V) versus distância (H). pH = 10,5, controlado com NaOH.

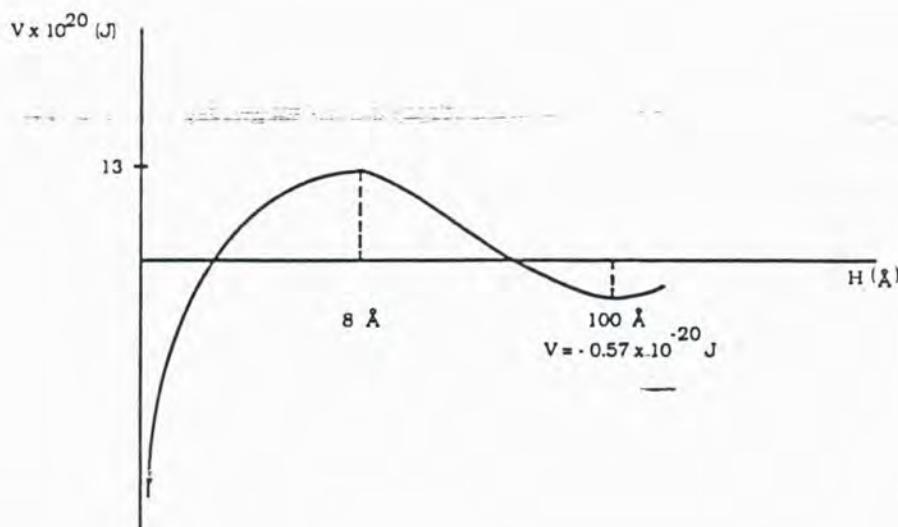


Fig. 6 - Energia de interacção (V) versus distância (H). pH = 10,5, controlado com Na_2CO_3 .

Para pH = 10,5 (Figuras 5 e 6), a barreira de energia, no caso do Na_2CO_3 , é significativamente menor (adesão mais fácil) do que no caso do NaOH, o que pode justificar o facto de a espessura no primeiro caso ser maior do que no segundo (ver Figura 2). Aliás, dado o Na_2CO_3 ser uma base bem mais fraca do que o NaOH, tal

implicará uma maior força iônica em solução (para um mesmo pH), podendo por isso prever-se uma menor barreira de energia (ver também Figura 1) que beneficiará o processo de adesão.

Torna-se, porém, mais problemático interpretar, com base nas curvas de energia de interacção, a diminuição da espessura dos depósitos com o aumento do pH.

É possível também que fenómenos não analisados, no caso em estudo, como a eventual formação de complexos contendo iões do caulino (Al^{3+} , K^+), venham alterar a estrutura química do sistema em estudo e, consequentemente, as próprias características das curvas de interacção (em particular no caso das Figuras 5 e 6, em que a concentração de iões é mais elevada).

CONCLUSÕES

O estudo preliminar efectuado permitiu confirmar a redução da formação de depósitos de partículas com o aumento do pH. Além disso, foram evidenciadas diferenças acentuadas no comportamento do sistema em função do tipo de substância utilizada no controlo do pH: a prevenção do sujamento foi muito mais pronunciada quando o produto usado foi NaOH , do que no caso do Na_2CO_3 . Procurou-se interpretar estes resultados com base na análise das curvas de energia potencial de interacção entre partículas, obtidas por cálculo, tendo sido possível explicar parte dos fenómenos observados.

Julga-se, pois, que o desenvolvimento da teoria da adesão entre superfícies (que está na base do traçado daquelas curvas) poderá vir a contribuir, de forma relevante, para um melhor conhecimento dos fenómenos de sujamento e, eventualmente, para o aperfeiçoamento de metodologias de previsão da deposição.

SÍMBOLOGIA

- A_{11} - constante de Hamaker para duas superfícies da substância i no vácuo, J.
- e - carga eléctrica do electrão, coulomb.
- H - distância de separação entre 2 superfícies, m.

- I_i - potencial de ionização da substância i, V.
 K - inverso da espessura da dupla-camada eléctrica, m^{-1} .
 K_B - constante de Boltzmann, J/K.
 N_i - nº de moléculas da substância i por unidade de volume, m^{-3} .
 n_i - índice de refracção da substância i.
 n_{io} - nº de iões i por unidade de volume, m^{-3} .
 R_i - raio da partícula i, m.
 T - temperatura absoluta, K.
 V - energia potencial total de interacção, J.
 V_A - energia potencial de interacção devida de forças de London-van der Waals, J.
 V_R^Ψ - energia potencial de interacção da dupla-camada eléctrica, J.
 Z_i - valência do ião i.
 α_i - polarizabilidade da substância i, m^3 .
 ϵ - constante dielétrica da água, $(coulomb)^2 / N.m^2$.
 Ψ_{oi} - potencial zeta da substância i, V.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Melo, L. e J.D. Pinheiro: "Particle Transport in Fouling Caused by Kaolin - Water Suspensions on Copper Tubes", Can. J. Chem. Eng., 66, 36-41, Fev. 1988.
- [2] Lyklema, J.; Proc. Study Week Intermolecular Forces, Vatican City, 181-191, 1966.
- [3] Deryagin B.V., Landau L.O., Acta Phys. Chim. USSR, 14, 633 (1941).
- [4] Verwey E.Y.W., Overbeek J.Th.G., Theory of Stability of Lyophobic Colloids, 1948, Elsevier, Amsterdam.

- [5] Visser, J.; "The Adhesion of Colloidal Particles to a Planar Surface in Aqueous Solutions". Tese de Doutoramento, Londres, 1973.
- [6] Ruckenstein, E. e D. Prieve; "Absorption and Desorption of Particles and their Chromatographic Separation", A.I.Ch.E.J., 22 (2), 276-283. 1976.
- [7] Melo, L.: "Sujamento de Superfícies de Transferência de Calor por Suspensões Aquosas em Circulação Forçada", Tese de Doutoramento, Univ. Minho, 1985.
- [8] Pinheiro, M., Melo, L., Bott, T.R., Pinheiro, J.D. e Leitão L.; "Surface Phenomena and Hydrodynamic Effects on the Deposition of *Pseudomonas fluorescens*", Can. J. Chem. Eng., 66, 63-67, Fev. 1988.
- [9] Melo, L. e J.D. Pinheiro; "Particulate Fouling: Controlling Processes and Deposit Structure", Proceed. 8th Intern. Heat Transfer Confer., Vol. 6, 2786, S. Francisco, U.S.A. 1986.
- [10] Barrow, G.M.; "Physical Chemistry", 2^a Ed., McGraw-Hill, 1966.