VETOR

Medida da solubilização de cloreto de magnésio em solução aquosa por condutividade do eletrólito

Magnesium chloride solubility measurement in aqueous solution via electrolyte conductivity

Alexandre Melhorance Barboza[1,†], Lucas Correia da Silva Jardim[1], Luis César Rodríguez Aliaga[1], Ivan Napoleão Bastos[1], Leôncio Diógenes Tavares Câmara[1]

[1]*Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, Brasil*

[†]**Autor correspondente:** abarboza@iprj.uerj.br

Resumo

Neste trabalho estudou-se a solubilização e a difusão do cloreto de magnésio em água. Para isso, foram realizados ensaios de condutividade elétrica com diferentes posicionamentos do sensor de condutividade e da pastilha de $MgCl_2$. Independentemente do posicionamento da localização da pastilha e dos sensores, todos os ensaios seguiram a mesma metodologia: uma pastilha, previamente prensada, de $MgCl_2$ foi posicionada em uma determinada localização do recipiente contendo água deionizada e, a partir daí, mediu-se a condutividade do eletrólito ao longo do tempo. Para minimizar a interferência de outros fenômenos, como a convecção, os ensaios foram realizados de forma estática. Entretanto, observou-se que, mesmo sem agitação do recipiente, a convecção ainda ocorreu na maioria dos ensaios devido à liberação de gases aprisionados nos poros da pastilha prensada ou por desprendimento de partículas devido à gravidade.

Palavras-chave

Solubilização • Cloreto de magnésio • Condutividade do eletrólito

Abstract

In this work, the solubilization and diffusion of magnesium chloride in aqueous medium was studied. For this goal, electrical conductivity tests with different electrical probe and $MgCl_2$ tablet positions. Regardless of the probe and tablet localization, all tests followed the same methodology: an $MgCl_2$ tablet, previously pressed, was placed in a container in a given location with deionized water, and the electrolyte conductivity was measured versus time. The tests were performed without stirring, i.e., under static conditions to avoid interference from other phenomena, such as convection. However, even without stirring, the convection occurred due to gas liberation from formed tablet porous or by liberation of particles due to the gravity.

Keywords

Solubilization • Magnesium chloride • Electrolyte conductivity

1 Introdução

A difusão, em líquidos, ocorre quando existe uma diferença de concentração de uma substância entre duas regiões. A espécie química move-se da região de alta concentração para a região de baixa concentração [1], podendo a difusão ser descrita pela lei de Fick [2]. Um sal ioniza-se no meio aquoso, e mesmo sem agitação do meio, difunde-se. No caso da solubilização do permanganato de potássio em água, e a mudança da cor é um indício deste processo. Muitas aplicações têm a cinética afetada pela solubilização e a difusão, e ter meios práticos de se avaliar a cinética apresenta grande interesse tecnológico [3].

A difusão é geralmente um processo lento. Em gases, a velocidade de difusão é cerca de 5 cm/min; em líquidos cerca de 0,05 cm/min; em sólidos cerca de 0,00001 cm/min [4]. A difusão dificilmente ocorre de modo isolado, sendo normalmente acompanhada de outros fenômenos de transporte de massa, como a convecção e a migração [1].

Existem muitas aplicações práticas em que a difusão se torna importante. Por exemplo, a eficiência de destilações e taxas de reações em industriais usando catalisadores porosos são frequentemente limitadas devido à difusão. A taxa de corrosão do aço também é bastante afetada pela difusão [5].

A convecção pode ocorrer devido à variação de pressão ou de diferença de temperatura. Porém, mesmo em um sistema isotérmico e isobárico, a própria difusão pode causar convecção. Em termos mais estritos, qualquer fluxo de massa envolve convecção e difusão. Alguns fenômenos ocorrem sem convecção, por exemplo, a condução térmica [4]. Para a maioria dos estudos, o transporte total de massa é avaliado separando-se as contribuições da difusão e convecção. O modo mais simples de fazer esta separação é considerar que esses dois efeitos são aditivos e desacoplados.

Sais, como os cloretos de sódio ou magnésio, ionizam-se no meio aquoso e difundem-se como íon, o que altera a condutividade elétrica do meio. Os coeficientes de difusão de íons do cloreto de magnésio dissolvidos em água a 25 °C [4] são $Cl^- = 2{,}03 \times 10^{-5}$ cm^2/s e do $Mg^{2+} = 0{,}71 \times 10^{-5}$ cm^2/s. O processo de difusão é muito comum, no entanto, os coeficientes de difusão são difíceis de serem medidos. Porém, para soluções eletrolíticas, a condutividade elétrica pode ser obtida com o uso de condutivímetros. A condutância está relacionada com a mobilidade dos íons e a concentração iônica [4], porém depende se o eletrólito tem natureza fraca ou forte.

O estudo da solubilização ao longo do tempo sob efeito da cinética de solubilidade, da difusão e da convecção é interessante pois assemelha-se a muitos processos industriais. Neste trabalho, investigamos a solubilização de uma pastilha prensada de cloreto de magnésio usando a condutividade elétrica do eletrólito por até 2,5 horas para detectar o espalhamento das espécies químicas, e testamos três configurações geométricas para minimizar o efeito da convecção de diversas origens.

2 Materiais e Métodos

Produção das pastilhas

Cloreto de magnésio hexahidratado ($MgCl_2.6H_2O$, M = 203,30 g/mol, marca Synth) foi mantido em estufa a 100 °C por uma hora para perder a umidade absorvida. A produção da pastilha foi feita em uma prensa hidráulica e uma matriz com diâmetro de 10 mm. A massa de 0,810 g à temperatura ambiente foi prensada sob carga uniaxial com carga de 3 tonf por quatro minutos. As pastilhas foram mantidas em recipientes fechados para evitar a reabsorção de umidade do ar.

Curva de calibração

O método escolhido para estudar a solubilização dos íons de magnésio e de cloreto foi utilizar a relação entre concentração e condutividade elétrica existente em uma solução aquosa a 25,0 °C. Para o levantamento da curva de calibração da relação condutividade elétrica versus concentração foram realizados oito ensaios com diferentes concentrações de $MgCl_2$, com três repetições para cada concentração, a fim de se obter média e desvio-padrão. A Fig. 1 apresenta a curva de calibração obtida, com média e desvio-padrão. Alguns desvios são muito pequenos e por isto indistinguíveis das médias. Esta curva de calibração permite converter condutividade em concentração molar por litro. A água utilizada no preparo das soluções e nas medidas de condutividade elétrica foi na condição deionizada.

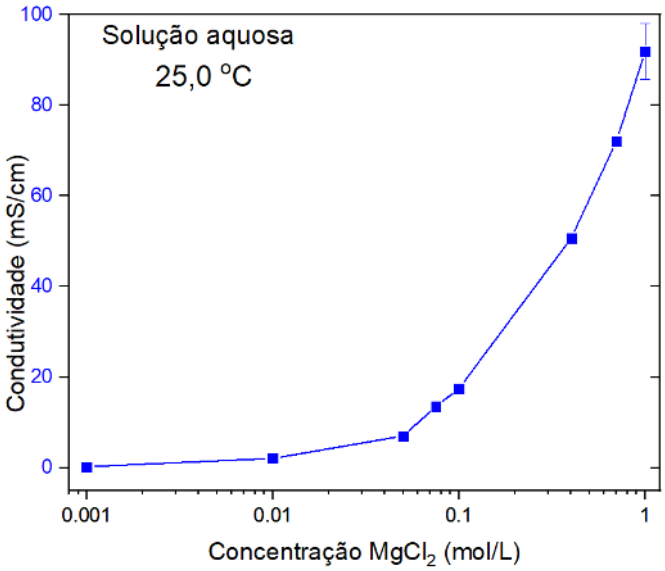


Figura 1: Condutividade elétrica do eletrólito versus concentração de cloreto de magnésio a 25,0 °C.

A balança analítica utilizada nas pesagens foi a AS200 da marca Ohaus, com precisão de 0,1 mg. O condutivímetro usado foi o de modelo bancada microprocessado CG2000, da marca Gehaka. O condutivímetro possui três eletrodos de medição, com constantes de célula (K) de 0,1; 1,0 e 10 cm^{-1}, com limites de escala de até 200,0 µS/cm, 2000 µS/cm, e 20,00 mS/cm, respectivamente. O sistema de controle de temperatura do eletrólito foi da marca Tecnal. Para a completa dissolução da massa da pastilha no volume da célula usada nas medidas, encontra-se uma condutividade do eletrólito final de 1413 µS/cm para o volume usado.

Configurações das pastilhas e da célula

Para o estudo do comportamento de difusão foram utilizados três tipos de configurações do ensaio. A diferença entre as configurações, vista na Fig. 2, reside apenas na posição da pastilha e do sensor de condutividade dentro da célula (recipiente): no fundo (plana), na lateral vertical e no topo do recipiente, doravante sobrecabeça. A expressão sobrecabeça vem de posições usadas em soldagem. Além disto, a distância relativa entre o sensor do condutivímetro e a pastilha de sal, L, correspondeu a 30, 50, 70 e 90 mm a partir do centro da pastilha, conforme mostrado na Fig. 3 para a posição da pastilha no fundo e com o sensor em L = 90 mm. Cada ensaio foi monitorado por até 2,5 horas.

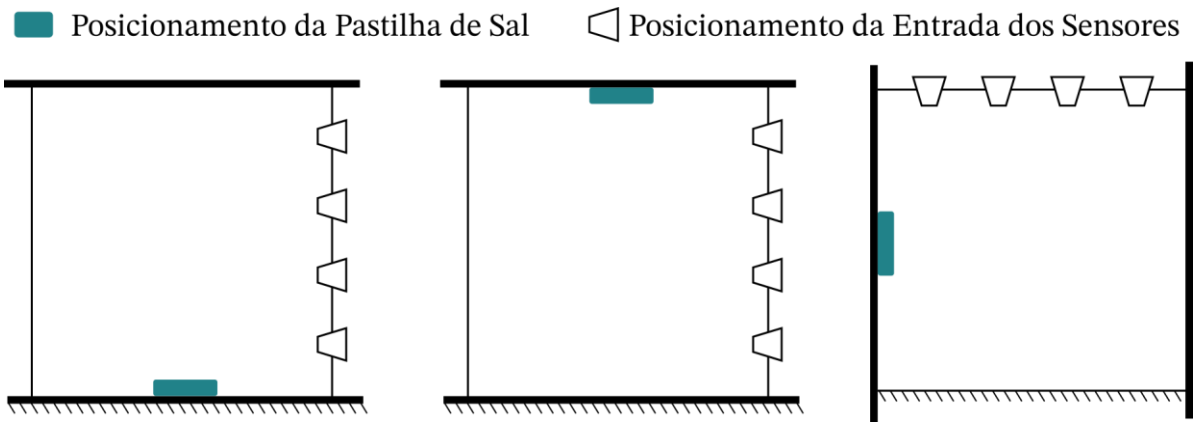


Figura 2: Da esquerda para direita: pastilha na posição plana, sobrecabeça e vertical.

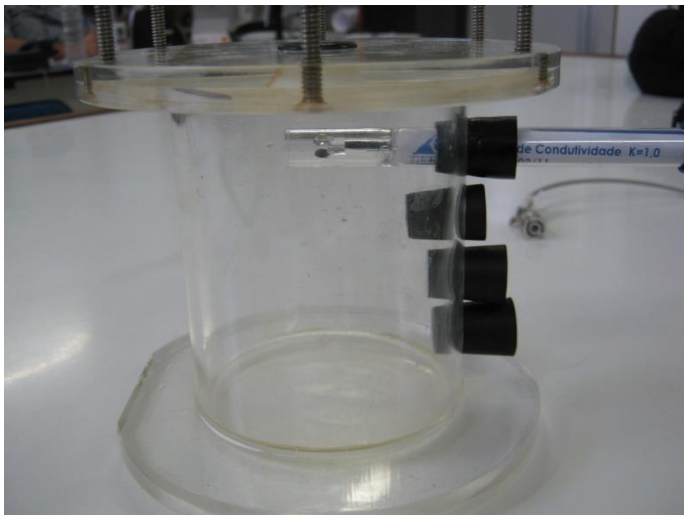


Figura 3: Posicionamento do eletrodo do condutivímetro em L = 90 mm para pastilha na posição plana.

3 Resultados e discussão

Pastilha na posição plana

A dissolução do cloreto de magnésio gera íons Cl^- e Mg^{2+} que aumentam a condutividade elétrica do meio aquoso, sendo a concentração de cloreto o dobro da de íons metálicos. Na Fig. 4 é possível observar um comportamento interessante na dissolução e difusão do $MgCl_2$: a concentração aumenta rapidamente até atingir um pico, e em seguida diminui de modo amortecido até aumentar novamente, mas mais lentamente do que no início, sendo mais intenso para a distância L = 30 mm.

Se observarmos o período inicial em que a pastilha se dissolve, que dura cerca de cinco minutos, pode-se identificar que a dissolução não se processa de modo simples. De fato, ocorre um fluxo em direção ascendente, devido à liberação física de ar aprisionado nas porosidades da pastilha. Entretanto, essa liberação de ar não é a efervescência típica de liberação gasosa, seja oxigênio ou gás carbono, devido a alguma reação química. Na prensagem, os grãos de sal não ocupam todo o volume, assim a pastilha é constituída por uma fração sólida e de espaços vazios, os poros. A maior parte dos poros é fechada, ou seja, os poros não estão conectados com a superfície da pastilha [6], no entanto, existem alguns que são abertos e, com isso, possuem conexão com a superfície.

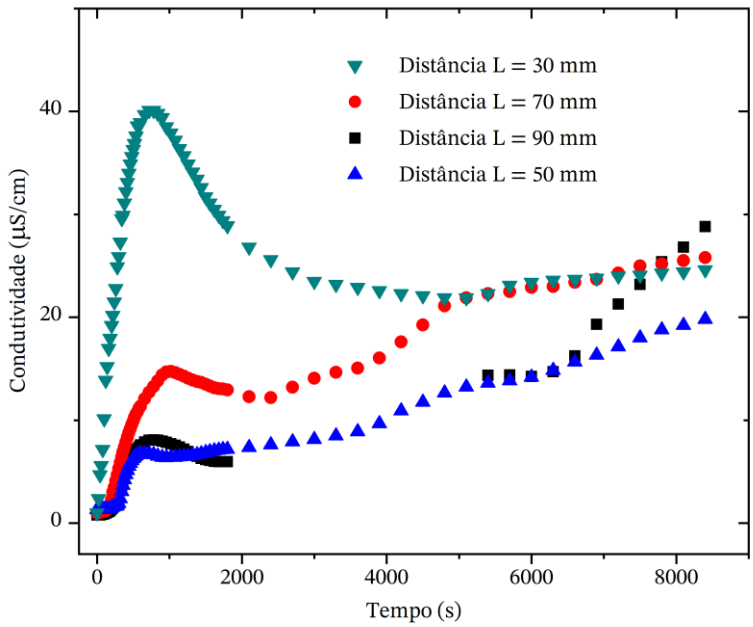


Figura 4: Condutividade elétrica para a pastilha na posição plana em relação ao tempo.

Ao começar o processo de dissolução as camadas mais externas de sal, que estavam impedindo que o ar aprisionado dentro dos poros saísse, se dissolvem liberando gradativamente bolhas, que por sua vez, agitam o meio. Este fenômeno faz com que os íons criados cheguem mais rapidamente à célula do condutivímetro, pois eles são também carreados pelo movimento ascendente das bolhas. Portanto, o aumento abrupto inicial da condutividade é devido às bolhas que promovem convecção nas proximidades do sensor do condutivímetro. O aumento da condutividade, devido à difusão, só é evidenciado após cerca de trinta minutos (posteriormente ao pico de condutividade). Ressalta-se que antes deste tempo também ocorre a difusão, mas a intensidade com que a difusão ocorre é desprezível se comparada à da convecção, sendo mais intenso para a distância L = 30 mm. Para as outras distâncias, o fenômeno de convecção não é tão relevante porque, nesses casos, o sensor do condutivímetro está mais afastado em relação à pastilha de sal. Quanto mais distante do ponto de dissolução do sal a célula estiver, menor será o impacto detectado, pois os íons se espalham radialmente como ilustra a Fig. 5.

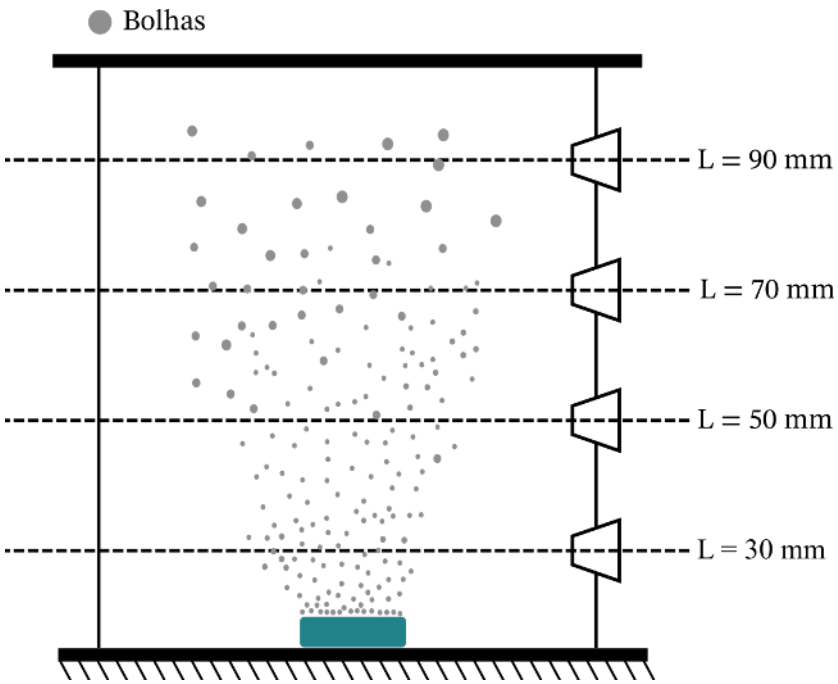


Figura 5: Espalhamento axial e radial das bolhas e, consequentemente, dos íons.

Pastilha na posição sobrecabeça

Nesta configuração, o objetivo foi eliminar ou, pelo menos, reduzir os efeitos de convecção devido a bolhas, Figs. 6 e 7. Mesmo mudando a pastilha de posição, ainda ocorre um pico de condutividade e, consequentemente, de concentração para distâncias L = 30 e 50 mm. O decaimento da condutividade, a partir do pico, não se comporta de modo tão amortecido quanto no do ensaio da pastilha na posição plana. Nesta posição, o pico de condutividade não é mais causado pela convecção pelas bolhas devido à configuração do ensaio. Contudo, ao mudar a pastilha de posição, a diferença de densidade das fases sólidas pouco aglomerada na pastilha de cloreto de magnésio causa o desprendimento de partículas sólidas que movimentam-se rumo ao fundo do recipiente.

O soluto ainda não solubilizado possui uma densidade mais elevada que a água, portanto, ele tende a submergir, por gravidade, para o fundo do cilindro. A Fig. 7 mostra esquematicamente o soluto se deslocando para o fundo do recipiente. Durante a descida, as partículas se solubilizam, aumentando consideravelmente a condutividade elétrica do eletrólito. Como pode se observar na Fig. 7, para chegar ao fundo do recipiente, o soluto aproxima-se do sensor. Este fluxo de soluto explica o aumento na condutividade elétrica durante o estágio inicial do ensaio. Quando o processo de dissolução termina, ocorre um decaimento da condutividade de forma mais abrupta do que a do ensaio na posição plana.

Uma vez que, na posição sobrecabeça, o soluto se precipita, é de se esperar que para a distância L = 90 mm a condutividade fosse muito maior do que a do ensaio anterior. Como o sensor se encontra próximo ao fundo do recipiente, ele mede toda a condutividade do sal que foi dissolvido e que agora está precipitado no fundo da célula.

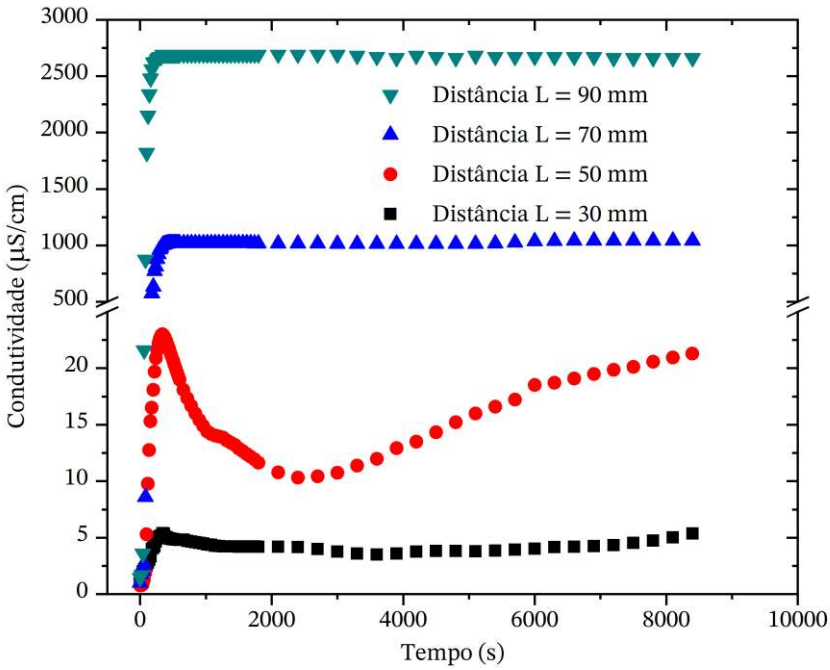


Figura 6: Condutividade elétrica ao longo do tempo para as pastilhas na posição sobrecabeça. Observar a quebra na escala de condutividade.

O modo com que o soluto, ainda sólido, desce ao longo do recipiente é de grande importância para entender este processo. Como pode ser visto na Fig. 7, quando o soluto se choca com o fundo do recipiente, ele se espalha radialmente e sobe até certa altura. Observações visuais, não apresentadas, mostram a turbidez causada pela mudança do índice de reflexão e permite supor este movimento do fluxo. É possível identificar, pelos resultados de condutividade elétrica obtidos, que a altura atinge pouco acima da entrada do sensor em L = 70 mm. De fato, os resultados nesta distância apresentam comportamento similar ao do sensor posicionado em L = 90 mm, porém, com valores menores de condutividade elétrica. Portanto, a concentração de sal com a pastilha na posição sobrecabeça com distância L = 90 e 70 mm é muito maior do que na posição plana. Além disto, como a difusão do sal é um processo lento, não é possível identificar durante o tempo do ensaio (2,5 h) a variação na condutividade devido à difusão para a pastilha na posição sobrecabeça na distância L = 90 e 70 mm.

Para a pastilha na posição sobrecabeça e distância L = 50 mm, os fenômenos de espalhamento radial e subida do soluto já não são mais observados. Por esse motivo, o comportamento nessas distâncias se assemelha com o da distância L = 30 mm: a variação da condutividade inicial é afetada pelo fluxo descendente do soluto que passa pelo sensor. A diferença é que os valores de condutividades, para a pastilha à distância L = 50 mm, são maiores. Pode parecer estranho o fato de a condutividade do meio líquido ser mais elevada com a pastilha distando-se 50 mm que 30 mm, que é mais próxima do ponto de dissolução do sal. Entretanto, existe um pequeno espalhamento radial durante a descida do soluto que é suficiente para que promova o aumento de condutividade observado.

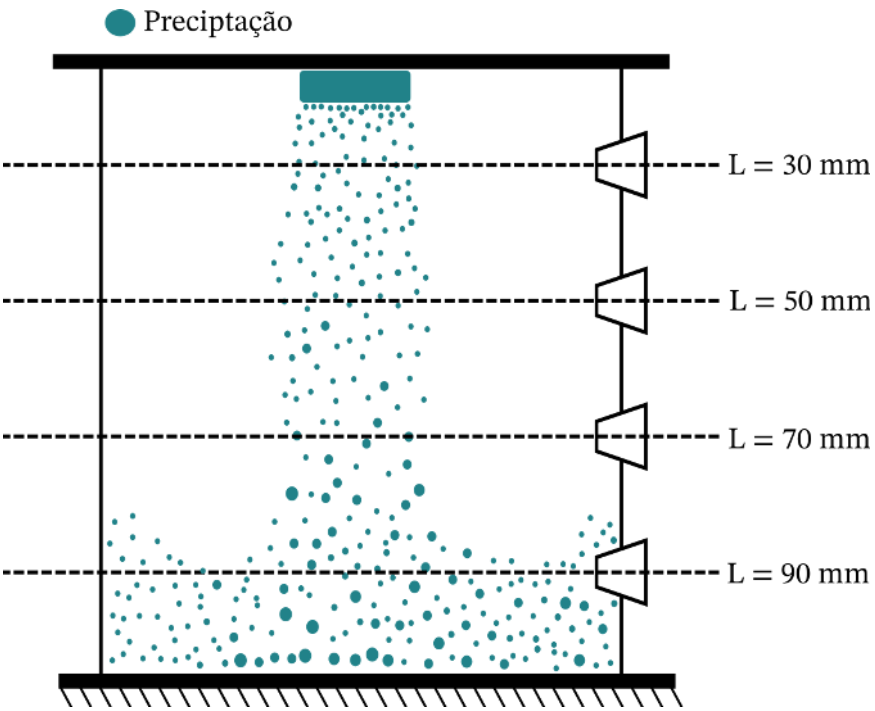


Figura 7: Caminho percorrido pelo soluto.

Pastilha na posição vertical

Os ensaios nas configurações sobrecabeça e plana não foram eficazes para excluir o efeito da convecção causada pelo desprendimento de ar ou por queda de partículas. Por esse motivo, efetuou-se o ensaio com a pastilha na posição vertical, Figs. 8 e 9.

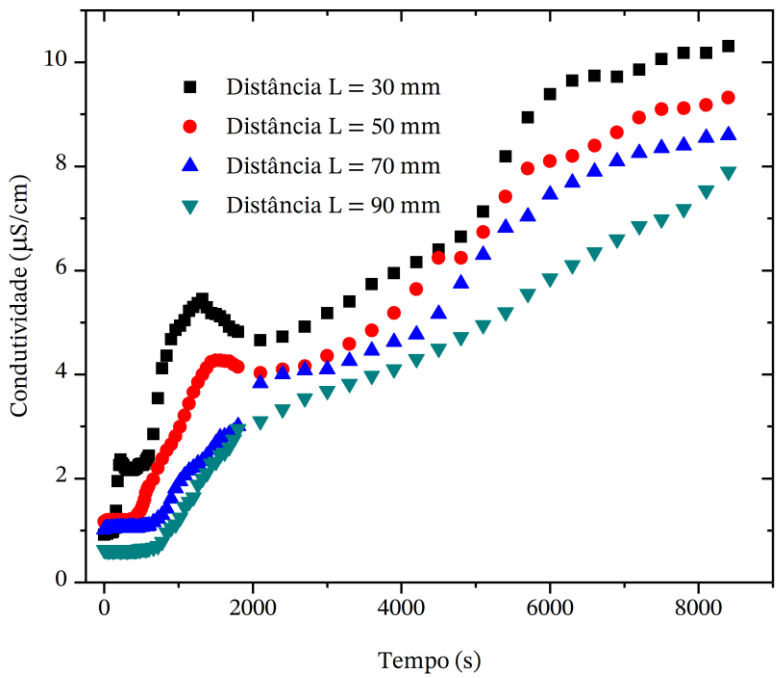


Figura 8: Condutividade elétrica, para a pastilha na posição vertical, em relação ao tempo.

Para as pastilhas na configuração vertical às distâncias L = 30 e 50 mm, ainda é possível identificar o comportamento característico da convecção devido a dissolução do sal. Contudo, para as pastilhas nas distâncias

L = 70 e 90 mm, o efeito da convecção não é mais percebido; ocorre um aumento gradativo da condutividade sem que ocorram picos acentuados de concentração.

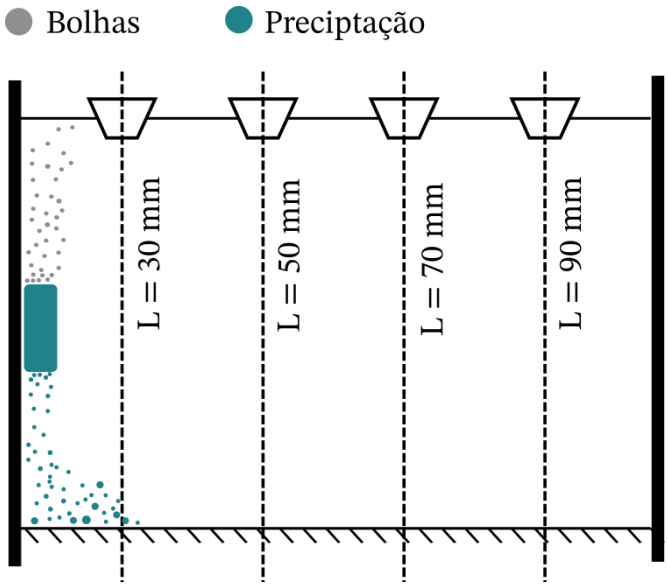


Figura 9: Pastilha na configuração posição vertical.

É possível prever o comportamento da difusão com os dados obtidos nas três configurações. A Fig. 10 ilustra o comportamento global de todas as três configurações de posição da pastilha: sobrecabeça, plana e vertical. É importante observar que, ao longo do processo existem três etapas – inicial, intermediária e final. A etapa inicial é quando os fenômenos de convecção, devido ao desprendimento das bolhas ou à queda por densidade do soluto ainda não dissolvido, prevalecem. Na etapa intermediária já temos uma zona mista, quando coexistem convecção e difusão. Na etapa final, a variação de concentração ocorre apenas pela difusão. A configuração de pastilha na posição plana atinge mais rapidamente a concentração final, aqui representada pela condutividade final. Nesta configuração, o soluto está mais bem distribuído pelo volume do recipiente se comparado com as configurações de pastilha na posição sobrecabeça e vertical, cujo soluto se encontra preferencialmente no fundo do recipiente.

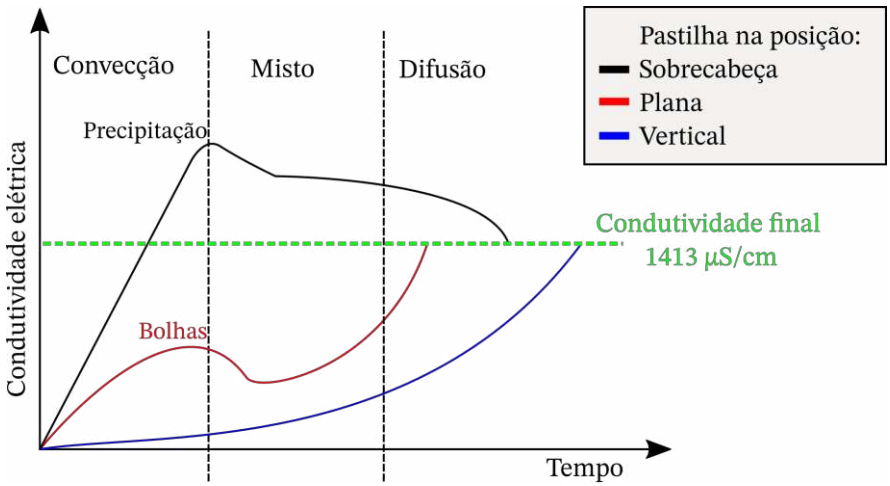


Figura 10: Esboço do comportamento dos três tipos de configuração. A condição sobrecabeça atinge um máximo que supera a concentração final do balanço de massa, provavelmente há desprendimento de partículas que caem próximo do eletrodo.

4 Conclusões

A solubilização e a difusão do cloreto de magnésio de pastilhas prensadas são processos complexos. A convecção não controlada está sempre presente e afeta a condutividade do eletrólito. Três configurações de posicionamento da pastilha de sal e do sensor de condutividade foram investigadas para minimizar o efeito convectivo.

A célula usada para os ensaios apresentados aqui neste projeto possui um volume relativamente grande, ou seja, existe uma difusão radial elevada. Isto significa que o tempo necessário para se atingir a condutividade final (todos os pontos do recipiente com mesma concentração) seja muito grande. Assim, os valores de condutividade elétrica obtidos devido à difusão chegaram em torno de 20 μS/cm após duas horas e meia de ensaio, e o valor final é de 1413 μS/cm. Percebe-se que seriam necessários dias para que esta condição estacionária fosse atingida. Conclui-se que o tempo de duas horas e meia não é suficiente para que se tenha dados estacionários sobre o comportamento da difusão. A influência causada pela convecção, seja por bolha ou por densidade, impacta significativamente os dados obtidos. Quanto maior o tempo de ensaio, menor será o impacto na condutividade devido à convecção.

A configuração “pastilha no fundo” que inicialmente parecia apresentar os piores resultados, devido ao efeito de convecção das bolhas, apresentou resultados bem sensíveis à difusão. A configuração “pastilha sobrecabeça” apresenta bons resultados para distâncias mais próximas à pastilha, porém para as posições mais afastadas o efeito da gravidade causa grande distorção nos resultados. Este fato se deve ao processo reverso; sendo medido um valor muito alto de concentração e, em seguida, ocorre o decaimento devido à difusão até a homogeneização final ser alcançada.

Por fim, a configuração que obteve os melhores resultados foi a “pastilha na posição vertical” com o eletrodo do condutivímetro em posições mais afastadas da pastilha. Nesta configuração, o efeito da convecção é praticamente nulo. É importante notar que cada configuração é sensível a diversos efeitos envolvidos, devendo o experimentador estar atento para estas sutis diferenças. Em resumo, para se medir preponderantemente o aumento da concentração causado apenas pela difusão, a configuração “pastilha na posição vertical” foi a que apresentou a condutividade elétrica mais dependente da difusão preponderante.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. Adicionalmente, houve também o apoio financeiro da Faperj e do CNPq a esta pesquisa.

Referências

[1] R.B. Bird, W.E. Stewart, e E.N. Lightfoot, *Transport phenomena*, 2ª ed. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2002. Disponível em: https://aiche.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aic.690070245

[2] E.A. Ticianelli, e E.R. Gonzalez, *Eletroquímica: Princípios e aplicações*, Vol. 17, 2ª ed., São Paulo, SP: Edusp. 2005. Disponível em: https://www.edusp.com.br/livros/eletroquimica/

[3] T.B. Pintor, F.S. Gabriel, e R.M. Ribeiro, “Hydrogen effect on Zr-Nb-Mn alloys for nuclear reactor application”, *Materials Research*, vol. 22, pp. e20190182, 2019. Disponível em: https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2019-0182

[4] E.L. Cussler, *Diffusion: Mass transfer in fluid systems*, 3ª ed. Cambridge, UK: Cambridge University Press. 2007. Disponível em: https://www.cambridge.org

[5] V.A. Nguyen, e R.C. Newman, “A comprehensive modelling and experimental approach to study the diffusion-controlled dissolution in pitting corrosion”, *Corrosion Science*, vol. 186, pp. 109461, 2021. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109461

[6] E. Hanning, H.R. Gualberto, K.M.A. Simões, L.C. Bertolino, E. Poiate, M.C. Andrade, “Glass-ceramic produced with recycled glass”, *Matéria*, vol. 24, no. 4, pp. e-12505, 2019. Disponível em: https://doi.org/10.1590/S1517-707620190004.0830