

Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

Departamento de Engenharia Química

PQI 2000 – Trabalho de Conclusão de curso II

MARCELO DUTRA DA SILVA

Estudo do efeito de soluções supersaturadas na separação de sais por
eletrodialise

Orientador: Prof. Dr. Roberto Guardani

Co-orientador: Prof. Dr. Marcelo Seckler

Co-orientadora: Cristhiane Assenhaimer

São Paulo

2014

MARCELO DUTRA DA SILVA

Estudo do efeito de soluções supersaturadas na separação de sais por eletrodiálise

Relatório apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do diploma de graduação.

Área de concentração: Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Roberto Guardani

Co-orientador: Prof. Dr. Marcelo Seckler

Co-orientadora: Cristhiane Assenhaimer

São Paulo

2014

Oração Antes do Estudo

Criador de todas as coisas, verdadeira fonte de luz e sabedoria:

Que um raio do teu esplendor penetre minha mente,

e tire de mim a dupla escuridão do pecado e da ignorância.

Dá-me uma compreensão clara, uma memória aguçada

e a capacidade de captar a essência das coisas de maneira correta.

Concede-me o talento de ser preciso nas minhas explicações, com esmero e graça.

Indica-me por onde começar, guia-me no caminho e ajuda-me a terminar.

Por Cristo nosso Senhor. Amém.

[Tomás de Aquino]

Agradecimentos

A Deus, pela presença e amor constantes.

Aos meus pais Clóvis e Cássia, pelo ensino de sempre e apoio em todas as situações.

Aos queridos amigos da Aliança Bíblica Universitária, pela amizade e convívio inesquecíveis durante esses anos na universidade.

Aos amigos de turma do curso de engenharia química, pelos anos que companheirismo no aprendizado em engenharia.

Aos amigos, João e Elvis, e irmãos, Paulo e Guilherme, amigos de alma.

Ao professores Dr. Roberto Guardani e Dr. Marcelo Seckler, pela orientação e apoio no desenvolvimento desse projeto.

À Cristhiane Assenhaimer e ao Paulo Firmino Moreira, pelo ajuda na construção da unidade de eletrodialise.

A Flávia Marini Ronquim e a Yuri Nariyoshi, pela grande ajuda nos últimos meses em que convivemos bastante juntos no bloco 22 do PQI.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura da membrana trocadora de cátions.....	14
Figura 2. Empilhamento de membranas no sistema de eletrodialise.....	16
Figura 3. Perfil de concentração de sal e de potencial elétrico ao longo de um par de celas em um sistema de eletrodialise.....	18
Figura 4. Perfil de concentração de sal e fluxos referentes ao transporte de massa na membrana e na solução.....	19
Figura 5. Densidade de corrente em função do potencial elétrico aplicado.....	21
Figura 6. Esquema de um empilhamento de eletrodialise.....	23
Figura 7. Solubilidade do carbonato de cálcio variando com o pH da solução.....	26
Figura 8. Fluxograma de processo do equipamento de eletrodialise.....	29
Figura 9. Unidade de eletrodialise (esquerda) e módulo de eletrodialise (direita).....	31
Figura 10. Configuração do sistema de eletrodialise para a determinação da corrente limite.....	32
Figura 11. Princípio da determinação da corrente limite pelo método de Cowan e Brown (1959).....	32
Figura 12. Curva para determinação da corrente limite para solução de 0,25% em massa de NaCl a 20L/h.....	34
Figura 13. Curva para determinação da corrente limite para solução de 0,25% em massa de NaCl a 30L/h.....	34
Figura 14. Curva para determinação da corrente limite para solução de 0,25% em massa de NaCl a 40L/h.....	35
Figura 15. Curva para determinação da corrente limite para solução de 0,5% em massa de NaCl a 20L/h.....	35
Figura 16. Curva para determinação da corrente limite para solução de 0,5% em massa de NaCl a 40L/h.....	35
Figura 17. Dados experimentais para o cloreto de sódio 1,0%.....	36
Figura 18. Dados experimentais para o cloreto de sódio 1,5%.....	36
Figura 19. Dados experimentais para o cloreto de sódio 2,0%.....	37
Figura 20. Corrente limite calculada versus experimental para o NaCl.....	38

Figura 21. Solução turva de carbonato de cálcio (10 mmol/L).....	40
Figura 22. Curva para determinação da corrente limite para solução Teste 1.....	41
Figura 23. Curva para determinação da corrente limite para solução Teste 2.....	42
Figura 24. Curva para determinação da corrente limite para solução Teste 3.....	42
Figura 25. Curva para determinação da corrente limite para solução Teste 4.....	42
Figura 26. Curva para determinação da corrente limite para solução Teste 5.....	43
Figura 27. Parâmetros analisados ao longo do tempo de separação por eletrodialise. Teste 1.....	45
Figura 28. Parâmetros analisados ao longo do tempo de separação por eletrodialise. Teste 2.....	46
Figura 29. Parâmetros analisados ao longo do tempo de separação por eletrodialise. Teste 3.....	46
Figura 30. Parâmetros analisados ao longo do tempo de separação por eletrodialise. Teste 4.....	47
Figura 31. Parâmetros analisados ao longo do tempo de separação por eletrodialise. Teste 5.....	47
Figura 32. Variação do pH ao longo do tempo de separação por eletrodialise. Teste 3.....	49
Figura 33. Variação do pH ao longo do tempo de separação por eletrodialise. Teste 5.....	50
Figura 34. Superfície de uma membrana com deposição de sal após um experimento.....	50
Figura 35. Calibração da condutividade da solução supersaturada de carbonato de cálcio, com presença de íons de sódio e cloreto.....	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Equações de equilíbrio do sistema $\text{CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$	27
Tabela 2. Características físico-químicas das membranas usadas.....	30
Tabela 3. Componentes da unidade experimental de eletrodialise.....	30
Tabela 4. Valores de corrente limite e parâmetros para aplicação no modelo.....	37
Tabela 5. Valores dos parâmetros obtidos através do modelo da corrente limite.....	38
Tabela 6. Valores de vazão e concentração das soluções utilizados nos testes.....	41
Tabela 7. Valores de corrente limite, velocidade superficial e concentração nos testes.....	43
Tabela 8. Parâmetros obtidos para o modelo de corrente limite.....	43
Tabela 9. Condições de operação da unidade de eletrodialise.....	45

SUMÁRIO

RESUMO.....	10
ABSTRACT.....	11
1. INTRODUÇÃO.....	12
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	13
2.1 Processos de Separação por Membranas.....	13
2.2 Membranas Trocadoras de Íons.....	14
2.3 Eletrodialise.....	16
2.3.1 Definição.....	16
2.3.2 Transferência de Massa.....	17
2.3.3 Polarização.....	20
2.3.4 Densidade de Corrente Limite.....	21
2.3.5 Unidade de Eletrodialise.....	23
2.3.6 Análise de Parâmetros.....	25
2.3.6.1 Resistência.....	25
2.3.6.2 Fluxo de sal.....	26
2.4 Preparo de Soluções Supersaturadas de Carbonato de Cálcio.....	26
2.5 Estudo da Condutividade.....	28
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
3.1 Equipamento.....	29
3.2 Determinação da Corrente Limite.....	31

3.3 Planejamento Experimental.....	33
3.3.1 Determinação da Corrente Limite para o NaCl.....	33
3.3.2 Preparação de solução supersaturada de CaCO ₃	33
3.3.3 Determinação da corrente limite e análise da separação de uma solução supersaturada por eletrodialise.....	33
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	34
4.1 Determinação da corrente limite para o cloreto de sódio.....	34
4.2 Preparação de solução supersaturada de carbonato de cálcio.....	39
4.3 Comportamento da solução supersaturada de carbonato de cálcio em eletrodialise.....	40
4.3.1 Determinação da Corrente Limite.....	41
4.3.2 Análise da separação de uma solução supersaturada de carbonato de cálcio por eletrodialise.....	44
5. CONCLUSÕES.....	51
6. REFERÊNCIAS.....	53
ANEXO A.....	54
ANEXO B.....	55

RESUMO

O processo de eletrodialise foi analisado para diferentes condições de operação e para diferentes soluções, especialmente no caso de solução supersaturada de carbonato de cálcio. Valores de corrente limite foram obtidos através do método de Cowan e Brown (1959) e discutidos segundo a modelagem teórica considerada. Os dados de corrente limite para cloreto de sódio, obtidos de um trabalho prévio de iniciação científica, foram tratados e apresentaram consistência com os valores calculados da equação empírica obtida. Já os valores de corrente limite para a solução complexa de carbonato não se mostraram consistentes com a equação empírica obtida, apresentando um erro quadrático bem elevado. Tal diferença de comportamento das soluções deve-se a presença de íons de sódio e cloreto na solução de carbonato, tornando inapropriada a equação empírica no modelo utilizado, ou a possível deposição de sal ao longo dos experimentos. O efeito da solução supersaturada no processo de eletrodialise foi analisado e considerado inconclusivo, devido à baixa concentração de sal utilizada nos experimentos, que proporcionou a deposição de pequena quantidade de sal nas membranas.

ABSTRACT

The electro dialysis process was analyzed for different conditions and solutions, especially in the case of a supersaturated solution of calcium carbonate. Results of limiting current were obtained by the Cowan-Brown methodology and were used to the calculation of empirical modeling parameters. The limiting current data of sodium chloride, obtained from a previous research project, were analyzed and showed a good consistency with the calculated values from the empirical modeling. However the limiting current results of the complex solution of calcium carbonate were not consistent with the calculated values from the empirical equation. The solutions behavior difference must be by the presence of sodium and chloride ions in the carbonate solution, making the empirical modeling inappropriate, or by the salt deposition in the membrane surface during the experiments. The effect of the supersaturated solution in the electro dialysis was analyzed and considered not conclusive, because of the low salt concentration used in the experiments, leading to only a small quantity of salt deposition in the membranes.

1. INTRODUÇÃO

Um dos grandes desafios da engenharia química hoje, além de melhorar a eficiência de produção e as condições de operação dos processos industriais, é desenvolver um destino apropriado para os efluentes produzidos, que satisfaça as atuais necessidades econômicas e ambientais. Dessa maneira, o tratamento de efluentes é essencial tanto para obedecer aos limites ambientais para o despejo no meio como para atender as condições necessárias para a reutilização do efluente no processo.

No contexto de tratamento de efluentes, o processo de eletrodialise tem sua importância na remoção de sais através da passagem do efluente por membranas e a aplicação de uma diferença de potencial. Tal método é uma operação unitária recentemente desenvolvida e que vem sendo estudada no meio científico e utilizada na indústria. Sendo assim, há uma gama de sais a serem estudados, quanto aos efeitos de serem utilizados pelo presente método e à avaliação de suas eficiências de separação, e uma gama de problemas a serem resolvidos ou aperfeiçoados, diante da aplicação no dia a dia da indústria.

A deposição de sais nas membranas é prejudicial para o processo, visto que corre o risco de entupir parcialmente as membranas e diminuir consideravelmente a eficiência de separação. Com o objetivo de evitar que isso ocorra, muitas indústrias optam por inserir aditivos químicos que impossibilitam a deposição de sais na membrana. No entanto, a utilização de aditivos químicos é um custo a mais a ser considerado no processo e que pode tornar-se bastante significativo caso seja grande a quantidade de aditivo necessário, implicando em possível prejuízo. Assim, conhecer melhor as condições do processo, como determinados sais se comportam em um sistema de eletrodialise, pode ser valioso para não operar em situações em que há necessidade do uso de aditivos. Logo, a deposição de sais na superfície das membranas durante o processo de separação por eletrodialise é uma situação a ser estudada para diferentes sais.

Para o presente trabalho, portanto, optou-se pelo estudo de como soluções supersaturadas de carbonato de cálcio afetam o processo de eletrodialise,

analisando os diferentes parâmetros do processo de forma a avaliar a influência ou não da deposição de sais nas membranas.

Diversos experimentos foram conduzidos em uma unidade piloto de eletrodialise, presente no laboratório de Separações do Departamento de Engenharia Química da Universidade de São Paulo, construída há dois anos em um projeto de iniciação científica, cujos resultados de análise do efeito em soluções de cloreto de sódio serão também analisados, de forma a apresentar o trabalho como um todo desenvolvido.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

Membranas são superfícies que separam uma fase de efluente da outra, são permeáveis a determinados componentes dos efluentes e não permeáveis a outros, de forma que, ao provocar um distúrbio no sistema, ocorre o transporte dos componentes permeáveis desejados de uma fase à outra. O distúrbio provocado é essencial para a ação de uma força motriz no processo, tal força pode ser diferença de fugacidade, atividade, potencial químico, concentração ou pressão parcial dos componentes, diferença de pressão nas fases, diferença de pressão de vapor dos componentes ou diferença de potencial aplicado ao sistema, que é o caso da eletrodialise. No entanto, nem sempre uma determinada força motriz é vantajosa para o processo, por exemplo, a diferença de pressão entre as membranas pode provocar o transporte do solvente do fluido, geralmente indesejável em alguns métodos de separação.

Dessa maneira, a seletividade, a permeabilidade, a porosidade, a estabilidade, as características físicas, químicas e mecânicas das membranas bem como o tipo força motriz atuante são fundamentais para se atingir o objetivo de separação. Há diversos tipos de membranas, utilizadas para diferentes métodos de separação. Membranas porosas são utilizadas em processos como microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração ou eletrodialise. Membranas não porosas (densas) são

predominantemente utilizadas em processos como osmose reversa, permeação gasosa ou pervaporação.

O processo de eletrodialise requer um tipo específico de membrana, denominada membrana trocadora de íons, que é seletiva a compostos carregados eletricamente. Tal característica é muito importante para a separação de sais através da aplicação de uma diferença de potencial, conforme ocorre em eletrodialise. O princípio de funcionamento desse tipo de membrana será mais detalhado no próximo tópico desta seção.

2.2 MEMBRANAS TROCADORAS DE ÍONS

Membranas trocadoras de íons podem ser especificamente, seletivas a cátions ou a ânions. As membranas trocadoras de cátions são resinas tipo filme que contêm grupos negativamente carregados fixos numa matriz polimérica. Analogamente, as membranas trocadoras de ânions são resinas tipo filme que contêm grupos positivamente carregados fixos numa matriz polimérica. Então, as membranas trocadoras de cátions são permissivas para a passagem somente de cátions, assim como as trocadoras de ânions para a passagem somente de ânions da solução. A configuração da estrutura de uma membrana de troca de cátions encontra-se melhor representada na figura a seguir. Sendo, íon fixo, aquele presente na matriz polimérica da membrana, contra-íon, aquele com alta seletividade para passagem pela membrana, co-íon, aquele com baixa seletividade para passagem na membrana.

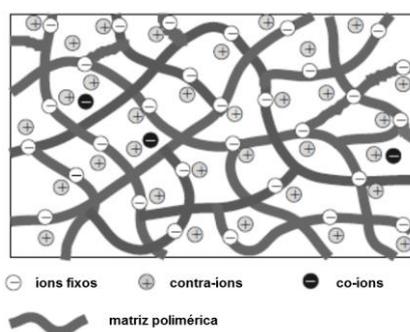


Figura 1. Estrutura da membrana trocadora de cátions.

A análise do equilíbrio de cargas no meio é importante para entender a disposição dos íons na solução e na membrana. O equilíbrio eletroquímico ao longo da solução e da membrana é denominado Equilíbrio de Donnan. Sabe-se que ao longo da membrana há altas concentrações do contra-íon e baixas concentrações do co-íon. Sendo que a concentração de contra-íon e co-íon ao longo da solução é igual, há uma diferença de concentrações desses íons ao longo da superfície da membrana. Dessa maneira, pelo gradiente de concentrações agindo como força motriz, há uma tendência de que ocorra transporte do excesso de contra-íons da membrana para a solução e de co-íons da solução para a membrana. Mas, como a solução e a membrana estão em equilíbrio, não há transporte de íons entre elas. Isso significa que a força motriz do gradiente de concentração é contra balanceada por uma força motriz na direção oposta, representada por uma diferença de potencial existente entre a solução e a membrana, conhecida como o Potencial de Donnan.

Tal mecanismo de funcionamento das membranas trocadoras de íons denomina-se Exclusão de Donnan, em que os co-íons são excluídos das membranas de forma a garantir a seletividade das membranas.

Conforme especifica Strathmann em [3], as propriedades de membranas trocadoras de íons são determinadas por diferentes parâmetros, como a densidade da cadeia de polímero, a característica hidrofílica ou hidrofóbica da matriz polimérica, o tipo e a concentração das cargas (íons fixos) no polímero e a morfologia da própria membrana. As propriedades mais desejáveis de membranas trocadoras de íons são:

- Alta permeabilidade seletiva;
- Baixa resistência elétrica;
- Boa estabilidade mecânica;
- Alta estabilidade térmica e química.

Sendo que as membranas atualmente disponíveis para uso cumprem a maioria desses requerimentos.

2.3 ELETRODIÁLISE

2.3.1 Definição

É um processo de separação de sais de efluentes através da passagem por membranas e da aplicação de diferença de potencial externa. As membranas, que separam duas fases diferentes, e a diferença de potencial aplicada garantem a seletividade do processo quanto à remoção dos sais de algum efluente.

Assim, para ser eficiente, em um módulo de eletrodiálise concentra um empilhamento alternado de dois tipos de membranas: trocadoras de cátions e trocadoras de ânions.

O empilhamento de membranas, a maneira como os dois tipos dispõem-se entre si e como o fluido passa pelo sistema, é bem representado na Figura 2.

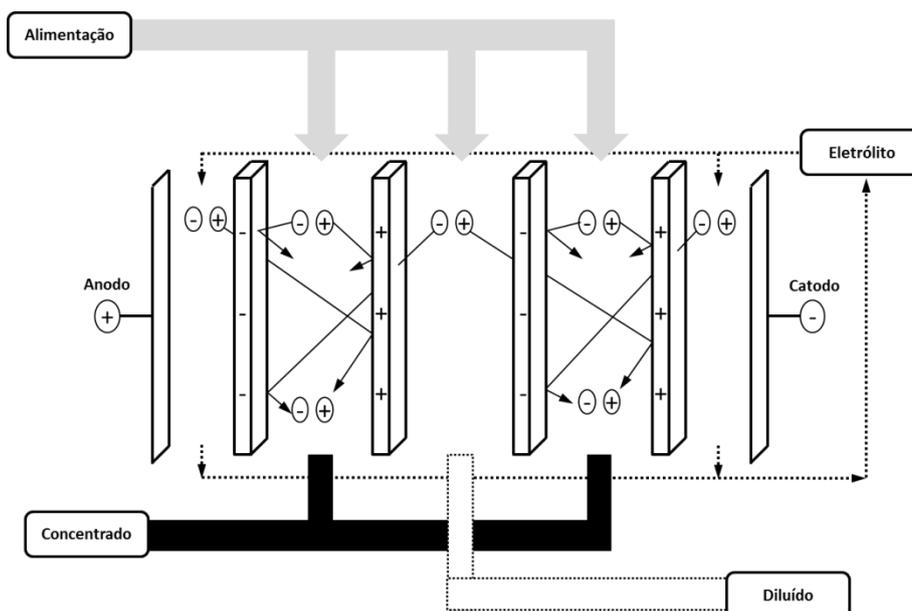


Figura 2. Empilhamento de membranas no sistema de eletrodiálise.

Por meio da aplicação da diferença de potencial (força motriz), os ânions tendem a se dirigir para o ânodo (polo negativo) e os cátions para o cátodo (polo positivo). Assim, pela diferença de seletividade das membranas, os cátions passam pelas membranas trocadoras de cátions (MTC) e os ânions pelas membranas

trocadoras de ânions (MTA). Como as membranas catiônicas e aniônicas são dispostas alternadamente, é inevitável que, conforme demonstrado na Figura 2, formem-se compartimentos entre duas membranas com excesso e falta de íons. Após a passagem da solução salina na unidade de eletrodialise, tem-se uma corrente de solução concentrada (excesso de íons) e outra corrente de solução diluída (falta de íons). Esse é o princípio geral de funcionamento da unidade.

Em um sistema de eletrodialise, um par de células é representado pelo conjunto de três membranas trocadoras de íons, intercaladas entre si quanto as suas seletividades iônicas, em que entre elas há um compartimento que passa fluido diluído e outro compartimento que passa fluido concentrado. Um módulo ou empilhamento de membranas possui uma quantidade diversa de pares de células, dependendo da aplicação estabelecida. Tal nomenclatura, portanto, além de importante na especificação do sistema, será importante quando forem tratados aspectos mais microscópicos de um conjunto de membranas em funcionamento.

2.3.2 Transferência de Massa

O transporte de massa em sistemas do tipo eletrodialise é definido pelas forças atuantes em cada componente nas soluções e pela dificuldade que esses componentes têm para serem transportados na solução e nas membranas. As forças atuantes sobre os componentes resultam do gradiente de potencial eletroquímico presente e a resistência dos componentes para serem transportados pode ser expressa pela mobilidade, isto é, o coeficiente de difusão ou a resistência elétrica da solução e das membranas.

Equações que fornecem modelos para o transporte de massa em sistemas de eletrodialise, em geral, consideram três modos de transporte: difusão, migração e convecção. A difusão é devido ao gradiente de concentração presente no sistema. A migração é devido ao gradiente de potencial elétrico aplicado no sistema. A convecção é devido ao gradiente de pressão que possivelmente pode ser considerável no sistema. No entanto, usualmente considera-se que o fator da

convecção não é importante para a modelagem do sistema, sendo desprezado em cálculos.

Sendo a diferença de potencial aplicada e o gradiente de concentração responsáveis pelo transporte de massa nas membranas trocadoras de íons, segue a figura abaixo que demonstra o perfil do potencial elétrico e o perfil de concentração ao longo de um par de cela (direção z):

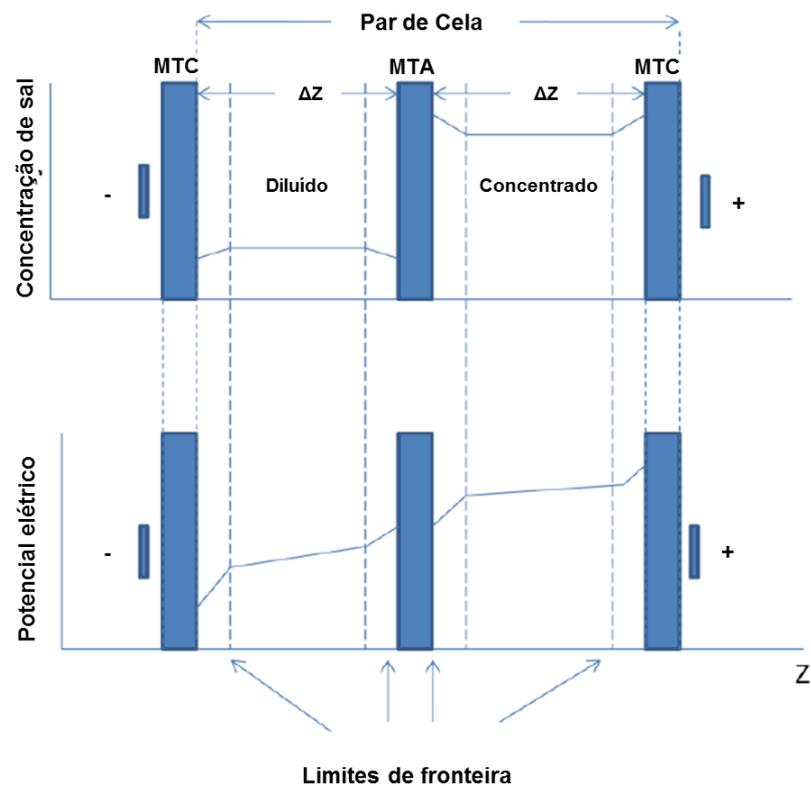


Figura 3. Perfil de concentração de sal e de potencial elétrico ao longo de um par de células em um sistema de eletrodialise.

Na figura acima, assume-se que as soluções estão bem misturadas e que as concentrações são idênticas ao longo da cela, exceto para as duas camadas limites de fronteira, formadas nas regiões próximas das superfícies das membranas. Como o fluxo de contra-íons na membrana é maior que o fluxo na solução no compartimento diluído, ocorre uma diminuição da concentração de íon nas regiões próximas à membrana e, no compartimento concentrado, um aumento dessa concentração de íon. Portanto, na membrana e na solução, os íons são transportados por migração pela ação da força motriz do gradiente de potencial elétrico e, na camada limite de fronteira, o fluxo de íons é resultado da migração e

difusão, esta última é causada pelo gradiente de concentração. Os fluxos na solução e nas membranas são iguais, visto que são processos consecutivos, os íons recebidos na membrana são enviados, por exemplo, são enviados para a solução. No entanto, as forças motrizes para esses fluxos são diferentes, devido à resistência de transporte, ou seja, a resistência elétrica é diferente nas membranas e na solução.

Na figura 4, ainda, há o perfil do potencial elétrico ao longo do par de células. A diferença de potencial total ao longo de uma célula é a soma do potencial de Donnan nas superfícies das membranas com a diferença de potencial elétrico devido à resistência elétrica das membranas e da solução. A diferença de potencial devido ao potencial de Donnan representa uma força eletromotriz que não atua como força motriz para a transferência de massa, logo, tal diferença deve ser superada pela diferença de potencial elétrico aplicada no sistema.

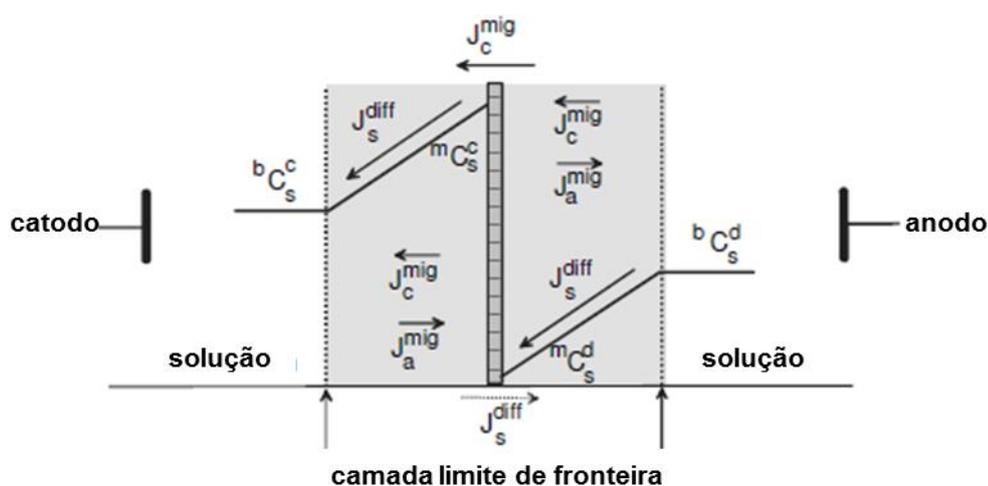


Figura 4. Perfil de concentração de sal e fluxos referentes ao transporte de massa na membrana e na solução.

Na figura 4, é possível observar o esquema de transporte de massa explicado. Sendo, respectivamente, J e C , o fluxo e a concentração, os sobrescritos mig e diff, migração e difusão, o subscritos d e c, solução diluída e concentrada, os sobrescritos b e m, fase da solução ('bulk') e a superfície da membrana, os subscritos a e c, ânion e cátion.

Um balanço de massa que leva em conta a difusão e migração dos íons na camada limite de fronteira é dado por:

$$J_i^{\text{diff}} + J_i^{\text{mig}} = J_i^m = T_i^m \frac{i}{|z_i|F} = -D_i \frac{dC_i^d}{dz} + T_i^s \frac{i}{|z_i|F} \quad (1)$$

Sendo que, i é a densidade de corrente através do sistema de membranas; T é o número de transporte, variável que representa a fração do total da corrente que é carregada pelo íon i ; z_i é a valência do íon i ; dz é a direção de coordenada do sistema (conforme indicado na figura 4). Rearranjando a equação (1), determina-se a densidade de corrente:

$$i = \frac{z_i F D_i}{(T_i - T_i^m)} \frac{dC_i^d}{dz} = \frac{z_i F D_i}{(T_i^s - T_i^m)} \frac{C_i^{\text{bd}} - C_i^{\text{md}}}{\Delta z} \quad (2)$$

Sendo que Δz é a espessura da camada limite de fronteira.

2.3.3 Polarização

O fenômeno descrito no último ponto, ao explicar os mecanismos de transporte de massa em um par de celas, mostra que nas regiões perto da superfície das membranas há ou um aumento (concentrado) ou uma diminuição (diluído) da concentração de sal e chama-se polarização.

A polarização da concentração nas regiões de camada limite é um fator que, além de evidenciar a existência de um fluxo de íons por difusão, pode causar outros efeitos na dinâmica do processo de eletrodialise. Caso haja superação do valor da solubilidade do sal com aumento de concentração na camada limite do compartimento do concentrado, ocorrerá precipitação de sal na superfície da membrana, aumentando a resistência do sistema e dificultando a separação. Caso, com a diminuição de concentração na camada limite do compartimento do diluído, faça com que a concentração de sal nessa região tenda a zero, começará a ocorrer a dissociação da água (solvente) de forma a suprir o déficit de íon na região. Isso leva a alterações significativas do pH da solução e torna o processo ineficiente energeticamente, visto que parte da energia está sendo utilizada para a dissociação da água e transporte de íons indesejáveis no processo de separação.

O primeiro caso citado é de profunda importância tendo em vista a situação analisada neste trabalho. Deve-se, portanto, estudar as diferentes condições de operação de um sistema de eletrodialise para o determinado sal de modo a evitar a precipitação do sal nas membranas. O segundo caso citado é essencial para qualquer estudo em eletrodialise, sendo na verdade um cuidado primordial a ser tomado antes de se operar qualquer sistema de eletrodialise. Nesse caso, há estudos bem desenvolvidos para evitar determinada condição, esses estudos dizem respeito ao máximo de corrente elétrica que pode ser utilizada no sistema, a corrente limite.

2.3.4 Densidade de Corrente Limite

Na figura abaixo, tem-se o comportamento geral de uma unidade de eletrodialise quanto à diferença de potencial aplicada e à densidade de corrente medida.

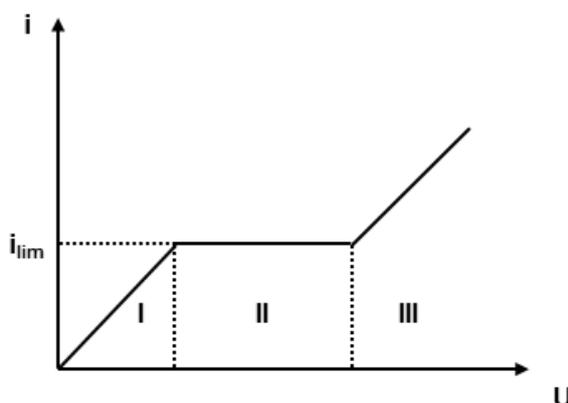


Figura 5. Densidade de corrente em função do potencial elétrico aplicado.

Na região I, há o acúmulo de íons na superfície da membrana, representação de um comportamento ôhmico, ou seja, densidade de corrente varia quase linearmente com a voltagem. Na região II, atinge-se o que chamamos de corrente limite, ou seja, a concentração de íons na superfície da membrana do lado da alimentação tende a zero e, assim, a resistência do compartimento entre membranas aumenta e grandes variações do potencial elétrico geram insignificantes

variações de densidade de corrente. Na região III, como consequência de ultrapassar a corrente limite, faltam íons nas superfícies das membranas e reações paralelas como a dissociação da água passam a ocorrer de forma a suprir essa escassez de íons. Porém, o aumento de potencial não exprime em aumento do fluxo iônico, mas na hidrólise, consumindo mais energia para aproximar os íons da membrana do que para atravessá-la.

Assim, ultrapassar a corrente limite pode provocar sérios danos ao processo de eletrodialise, visto que há um excesso de consumo de energia e uma considerável alteração do pH da solução. Então, recomenda-se que a região 1 seja a de operação de uma planta de eletrodialise e, para isso, aplica-se no máximo 80% da corrente limite no sistema.

Portanto, da equação (2), para mC_s tendendo a zero, tem-se:

$$i_{lim} = \frac{z_c F D_s}{(T_c^s - T_c^m)} \frac{C_s^{bd}}{\Delta z} \quad (3)$$

Como é difícil medir experimentalmente a espessura da camada limite de fronteira, usualmente utiliza-se uma expressão empírica para descrever a densidade de corrente limite como função da velocidade da corrente de alimentação em um empilhamento de eletrodialise. Logo, a corrente limite pode ser expressa por:

$$i_{lim} = a u^b (C_s^d)^n \quad (4)$$

Nesta equação, C_s^d é a concentração da solução em um compartimento diluído, u é a velocidade linear de escoamento da solução através das celas, a , b e n são constantes características para um dado empilhamento de membranas e devem ser determinadas experimentalmente. Como primeira aproximação, é justificável assumir que a concentração de sal na cela de diluído é igual à concentração de sal “bulk” nessa cela, tendo em vista que a espessura da camada limite de fronteira é muito pequena.

Medindo-se a densidade de corrente limite em um dado empilhamento de membranas e a concentração de diluído, as constantes a e b podem ser determinadas através da inclinação da curva obtida dos dados de densidade de corrente limite versus a velocidade linear de escoamento da solução.

Como a fase de transição (referente à corrente limite), região II, nem sempre é muito bem observada através de experimentos em uma empilhamento com muitas células, outros métodos de análise devem ser utilizados. Assim, Cowan e Brown (1959) desenvolveram um procedimento analítico para determinação da densidade de corrente limite, através da curva da resistência total versus o inverso da densidade de corrente. Esse método de determinação da densidade de corrente limite será detalhado posteriormente.

2.3.5 Unidade de eletrodialise

A figura abaixo mostra o esquema de um empilhamento de eletrodialise, especificando como as correntes de fluidos são conduzidas por entre as membranas:

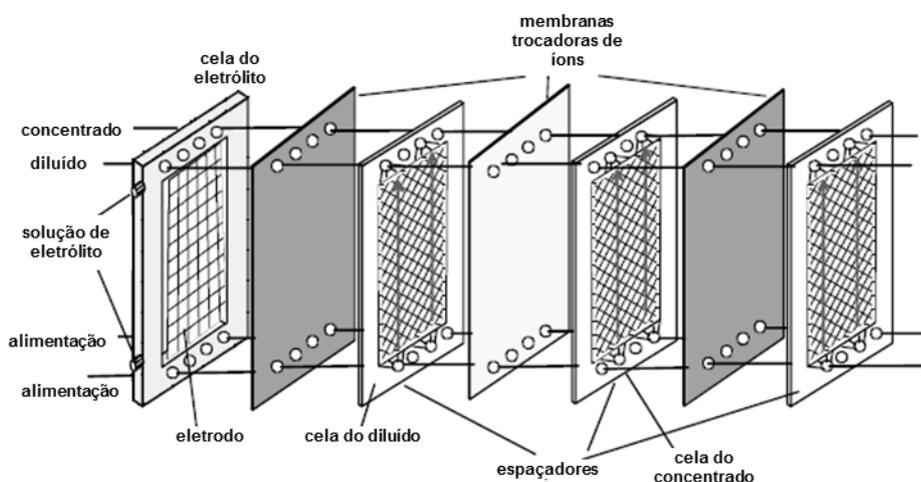


Figura 6. Esquema de um empilhamento de eletrodialise.

Os espaçadores têm fundamental importância no funcionamento do empilhamento de membranas. Eles direcionam o caminho percorrido pela solução, garantindo que a corrente de concentrado percorra a cela do concentrado e que a corrente de diluído percorra a cela do diluído. Além disso, são importantes para gerar soluções bem misturadas nas superfícies das membranas, através da turbulência provocada; para dar suporte de sustentação às membranas e para causar um mínimo de perda de carga no sistema. A cela de eletrólito indicada na

figura 7, por onde passa uma solução de eletrólito que circula a parte das correntes de diluído e concentrado, serve para provocar o contato elétrico entre os eletrodos e o restante do sistema, tornando a passagem de corrente elétrica (e, conseqüentemente, o transporte de íons) possível no empilhamento.

A espessura de uma cela deve ser a mínima possível de modo que a energia consumida devido a resistência elétrica da solução seja da mesma maneira mínima. A área das membranas disponível para troca deve ser a maior possível para que a eficiência de separação seja maior. O escoamento entre as membranas é co-corrente de forma a evitar grande diferença de pressão e, conseqüentemente, o transporte aquoso significativo entre as membranas. Além disso, distúrbios como bolhas de ar e impurezas, ocasionalmente presentes no fluido, devem ser evitados.

Assim, condições de escoamento, dispositivos de controle e monitoramento do processo, composição da alimentação e requerimentos de produto podem levar a operação de uma unidade no modo batelada, contínuo, ou semi-batelada, com reciclo.

Independentemente do modo de operação, há dois princípios básicos para utilização de eletrodialise em escalas maiores: eletrodialise unidirecional e eletrodialise reversa. No primeiro tipo, um campo elétrico é aplicado sempre na mesma direção, fazendo com que compartimentos de concentrado e diluído sejam permanentemente fixados ao longo do período de operação. Sistemas operados dessa maneira são sensíveis à incrustação de sais nas membranas, requerendo um devido pré-tratamento da alimentação e um mecanismo de limpeza das membranas com ácido ou detergente. No segundo tipo, a polaridade do campo elétrico aplicado ao empilhamento de membranas é invertida após certo intervalo de tempo. Isso leva à inversão também das correntes, o compartimento de concentrado se torna de diluído e vice-versa. Dessa maneira, o sal precipitado na superfície da membrana será dissolvido e removido pelo fluido que passa pela cela.

Na unidade em que foram conduzidos experimentos, o sistema foi operado pelo princípio de eletrodialise unidirecional. Tendo em vista que a motivação deste estudo, em parte, é analisar a precipitação de sal nas membranas, sugere-se que

futuramente o princípio de eletrodialise reversa seja estudado para o caso em questão.

2.3.6 Análise de Parâmetros

2.3.6.1 Resistência

Ao operar uma unidade de eletrodialise, trabalha-se na região I indicada na figura 5, ou seja, o empilhamento de membranas apresenta um comportamento ôhmico.

Então, a resistência elétrica do empilhamento é a soma da resistência das membranas e das soluções. Pela Lei de Ohm, ao aplicar-se uma diferença de potencial elétrico, obtém-se uma densidade de corrente, conforme a equação abaixo:

$$R_{\text{empilhamento}} = \frac{U}{\frac{I}{A_{\text{membrana}}}} = \frac{U}{i} = R_{\text{membranas}} + R_{\text{solução}} \quad (5)$$

$$R_{\text{solução}} = \frac{1}{\kappa_d N_d e} + \frac{1}{\kappa_c N_c e} \quad (6)$$

Em que, R é a resistência, U, o potencial, I, a corrente elétrica, i, a densidade de corrente elétrica. A_{membrana} é a área da secção transversal do empilhamento, κ , a condutividade da solução, e, a espessura dos espaçadores (equivalente à espessura de um compartimento) e N, a quantidade de espaçadores.

Ao longo do processo em batelada analisado, há uma diminuição de concentração no diluído e um aumento no concentrado. Isso afeta a resistência do sistema de modo que, para uma diferença de potencial aplicada constante, a corrente elétrica varia ao longo do tempo.

Sabendo-se os dados de condutividade e de corrente elétrica, é possível calcular os valores de resistência das membranas ao longo do tempo e avaliar se há aumento desses valores devido ao depósito de sal nas membranas.

2.3.6.2 Fluxo de sal

O fluxo de sal que é transportado através das membranas durante a separação pode ser estimado indiretamente através dos dados de condutividade nos tanques, admitindo-se que os volumes dos tanques não variam ao longo do experimento. Assim, tem-se:

$$J_s = \frac{V_T (C_{t+1} - C_t)}{\Delta t N A_{\text{membrana}}} \quad (7)$$

Sendo que, J_s é um fluxo molar de sal, C é a concentração de sal na água em determinado instante, V_T é o volume nos tanques, Δt é o intervalo de tempo, N é o número de pares de membranas e A_{membrana} é a área de uma membrana.

2.4 PREPARO DE SOLUÇÕES SUPERSATURADAS DE CÁLCIO

Soluções supersaturadas caracterizam-se por estarem concentradas além da solubilidade do sal e não apresentarem precipitação. O objetivo é a preparação efetiva de sal supersaturado de modo a obterem-se altos níveis de supersaturação.

Segundo o gráfico abaixo, observa-se que a solubilidade do íon $[Ca^{2+}]$ varia com o pH da solução, parâmetro que será utilizado para atingir o objetivo requerido.

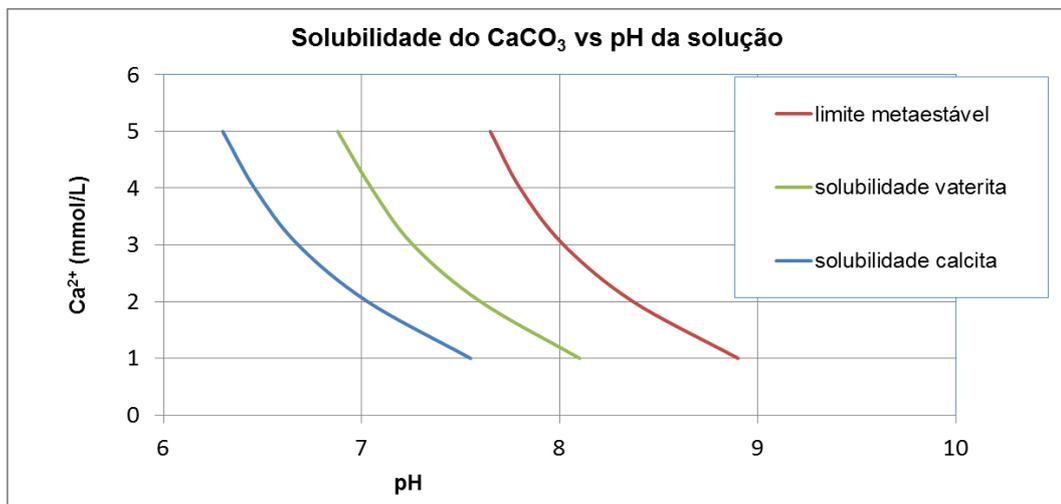


Figura 7. Solubilidade do carbonato de cálcio variando com o pH da solução [1]

Sabe-se que o carbonato de cálcio tem diferentes formas estáveis de cristais, por exemplo, a calcita e vaterita, cada uma possui sua curva de solubilidade. A região de supersaturação encontra-se entre as curvas de solubilidade e a curva do limite metaestável, para além desta curva ocorre a precipitação de sal.

O sistema de equilíbrio $\text{CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$, de [1], é bastante complexo e caracteriza-se pelas equações da tabela abaixo:

Tabela 1. Equações de equilíbrio do sistema $\text{CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$

Fase	Variáveis	Equações de equilíbrio	
Gás/Líquida	$p_{\text{CO}_2}, (\text{CO}_2)$	$p_{\text{CO}_2} = K_H \cdot (\text{CO}_2)$	(9)
Líquida	$(\text{HCO}_3^-), (\text{H}^+)$	$K_1 = -\log[(\text{HCO}_3^-) \cdot (\text{H}^+) / (\text{CO}_2)]$	(10)
	(CO_3^{2-})	$K_2 = -\log[(\text{CO}_3^{2-}) \cdot (\text{H}^+) / (\text{HCO}_3^-)]$	(11)
	(OH^-)	$K_w = -\log[(\text{H}^+) \cdot (\text{OH}^-)]$	(12)
	Neutralidade elétrica da solução	$2[\text{Ca}^{2+}] = [\text{H}^+] + [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]$	(13)
Líquida/sólida	(Ca^{2+})	$(\text{Ca}^{2+}) \cdot (\text{CO}_3^{2-}) = K_s$	(14)

Sendo que $(i) = \gamma_i C_i$ e, C_i é a concentração do íon i e γ_i , o coeficiente de atividade. Para o cálculo do coeficiente de atividade de um íon, usa-se o modelo de Truesdell-Jones (1974). Tal modelo é utilizado para soluções não concentradas com força iônica menor que 0,2.

$$\log(\gamma_i) = \frac{A z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + B a_i \sqrt{\mu}} + b_i \mu \quad (15)$$

A força iônica da solução pode ser calculada através da equação abaixo:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2 \quad (16)$$

O índice de supersaturação de uma solução de carbonato de cálcio pode ser calculado da seguinte maneira:

$$\Omega = \frac{(\text{Ca}^{2+})(\text{CO}_3^{2-})}{K_s} \quad (17)$$

Da equação (13), pode-se dizer:

$$(\text{CO}_3^{2-}) = \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} C_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{1}{2} (2C_{\text{Ca}^{2+}} + C_{\text{H}^+} - C_{\text{OH}^-} - C_{\text{HCO}_3^-}) \quad (18)$$

De (18) e de (10) e (11), tem-se:

$$(\text{CO}_3^{2-}) = (\text{HCO}_3^-) 10^{\text{pH} - K_2} = (\text{CO}_2) 10^{2\text{pH} - K_1 - K_2} \quad (19)$$

2.5 ESTUDO DA CONDUTIVIDADE

A análise dos dados de condutividade de uma solução é importante para avaliar a efetividade da separação, visto que dessa maneira é possível acompanhar os perfis de concentração das correntes de diluído e concentrado do processo.

Assim, para uma solução, tem-se que a sua condutividade é dada por:

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \sum_i |z_i| C_i \lambda_i \quad (20)$$

Sendo, κ , a condutividade da solução, C , a concentração do íon, λ , condutividade equivalente e ρ , a resistividade da solução. Tal equação pressupõe a neutralidade elétrica da solução, logo:

$$\sum_i z_i C_i = 0 \quad (21)$$

Caso os valores de condutividade equivalente e concentração dos íons na solução sejam próximos, pode-se aproximar a equação (20) em função de uma condutividade equivalente média da solução, conforme abaixo:

$$\kappa = \lambda_{\text{médio}} \sum_i C_i \quad (22)$$

Com isso, é possível calcular a concentração total de uma solução a partir do valor de sua condutividade. Tal raciocínio será base da análise das soluções supersaturadas no processo de eletrodialise.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 EQUIPAMENTO

O equipamento montado em escala de laboratório segue a disposição do empilhamento de membranas, juntamente com as diferentes correntes do diluído e concentrado, conforme a figura abaixo:

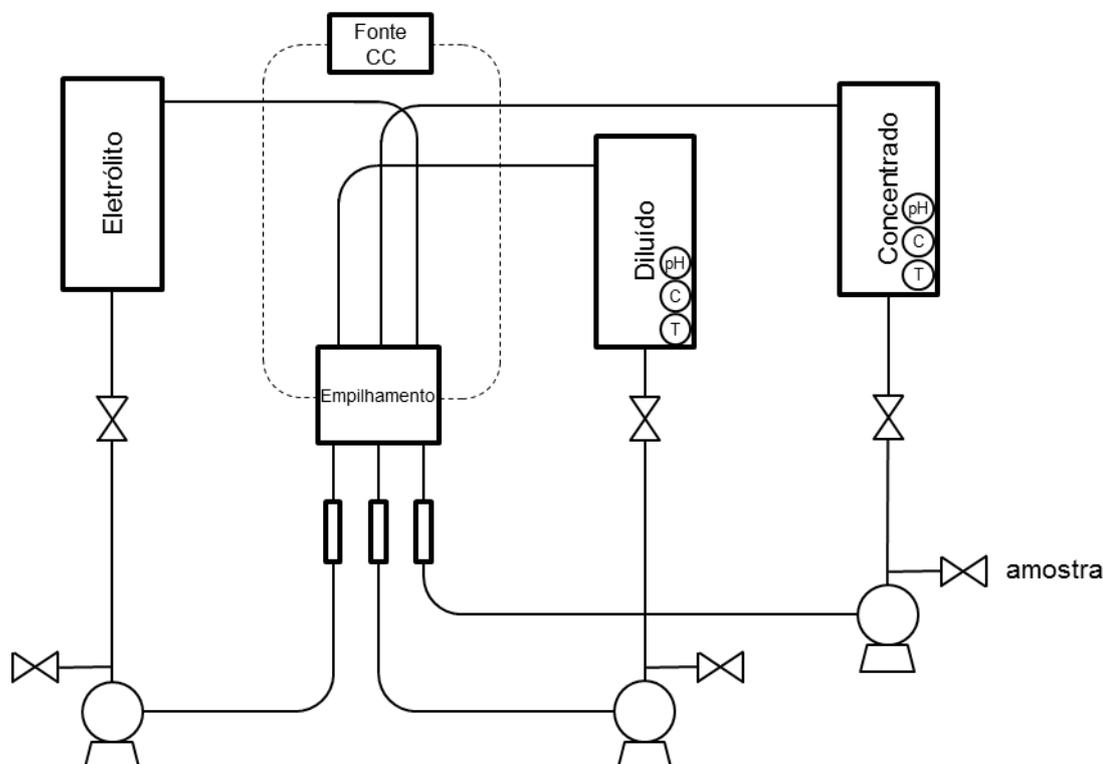


Figura 8. Fluxograma de processo do equipamento de eletrodialise.

No sistema acima, são retiradas correntes de fluidos de cada tanque, sendo direcionadas ao empilhamento de membranas e, então, encaminhadas de volta para o tanque de origem. Assim, o sistema pode ser classificado como batelada com recirculação. Utilizam-se três tanques, dois para a circulação das soluções de diluído e concentrado e outro para a circulação de uma solução de algum eletrólito, que faz o contato elétrico entre os eletrodos do módulo de eletrodialise com o restante do empilhamento das membranas. Geralmente, utiliza-se sulfato de sódio 0,1~0,25M como eletrólito, indicado pelo manual do fabricante do módulo. Seguem abaixo as especificações das membranas utilizadas e outros componentes da unidade experimental de eletrodialise.

Tabela 2. Características físico-químicas das membranas usadas.

Membrana	Espessura (μm)	Capacidade de troca (meq.g^{-1})	Estabilidade química (pH)	Seletividade	Grupo funcional
PC-SK	130	≈ 1	0-11	> 0.93	SO_3^-
PC-AS	90-130	≈ 1.5	0-9	> 0.96	NR_4^+

Tabela 3. Componentes da unidade experimental de eletrodialise.

Equipamento	Descrição
Fonte ajustável de energia elétrica em contínua	Com possibilidade de controle de corrente ou tensão, na faixa de 0 a 6 A, 0 a 30V.
Bombas de circulação	Bomax PX50 Centrífugas magnéticas, vazão nominal de até 200 L/h sem desnível.
Válvulas	Tipo agulha com internos feitos de aço inox 316.
Rotômetros (Água e Alimentação)	Applitech Série AP 300, corpo externo de policarbonato e flutuador de teflon. Faixa de operação: 0 a 80 L/h.
Rotômetros (Eletrodos)	Applitech Série AP 300, corpo externo de policarbonato e flutuador de aço inox 316. Faixa de operação: 0 a 300 L/h.
Tanques	Mogiglass, capacidade de 6L, em PVC, com visor de nível, válvulas de dreno e tampa.
Medidores de pH (pH-metro)	Medidor de bancada Tecnal, com ajuste automático de temperatura e saída para computador.
Medidores de Condutividade Elétrica (condutivímetro)	Medidor de bancada Tecnal, com ajuste automático de temperatura e saída para computador.

É possível retirar amostras das correntes ao longo do sistema, com a finalidade de medir os valores de pH, condutividade e temperatura. Segundo Galuchi (2010), as medidas de condutividade e pH feitas diretamente nos tanques não são tão precisas quanto feitas por meio da retirada de amostras, visto que provavelmente o condutivímetro afeta a medida do pH-metro. Seguem abaixo duas fotos da unidade experimental que foi operada para os testes realizados.



Figura 9. Unidade de eletrodialise (esquerda) e módulo de eletrodialise (direita).

Apesar de a unidade experimental ter apresentado desempenho satisfatório durante os testes, algumas melhorias podem ser realizadas, como a realização de um controle de temperatura do sistema e a troca das válvulas de aço-inox por válvulas de plástico, de modo a evitar que a corrosão das válvulas ao longo do tempo venha a dificultar o controle das vazões das correntes.

3.2 DETERMINAÇÃO DA CORRENTE LIMITE

O valor da corrente limite é um parâmetro importante para a operação do sistema de eletrodialise, já que fornece uma referência para a corrente a ser utilizada durante a separação. Assim, determinar a corrente limite é um experimento anterior ao de separação de fato. Para isso, conduz-se um experimento segundo o procedimento abaixo.

Varia-se o potencial elétrico no sistema enquanto as soluções de concentrado e diluído escoam através das membranas. A saída do concentrado é conectada ao tanque do diluído e a saída do diluído conectada ao tanque do concentrado de maneira a manter a concentração nos dois tanques constantes. As vazões das correntes também são mantidas constantes e iguais nos dois circuitos. O potencial elétrico é aumentado gradualmente em intervalos de tempo de um minuto aproximadamente, monitorando-se a corrente elétrica.

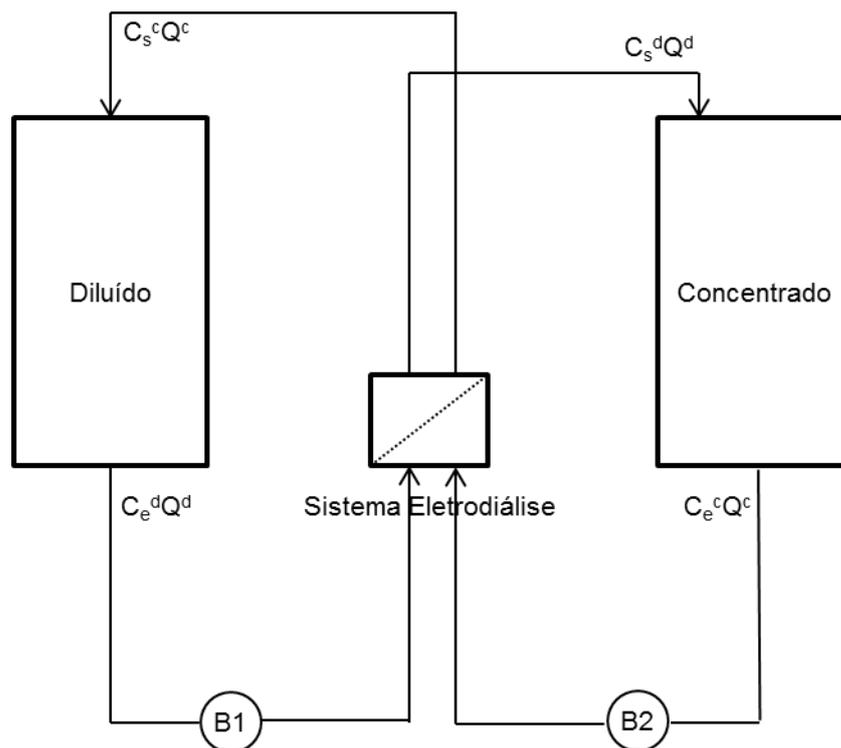


Figura 10. Configuração do sistema de eletrodialise para a determinação da corrente limite.

Para a determinação experimental da corrente limite, usa-se o método de Cowan e Brown (1959); com os dados da corrente elétrica obtidos pela variação do potencial é feito um gráfico de resistência, V/i , em função do inverso da corrente, $1/i$, obtendo a corrente limite pelo ponto de inflexão da curva originada a partir da intersecção das duas tangentes, como é ilustrado na figura a seguir:

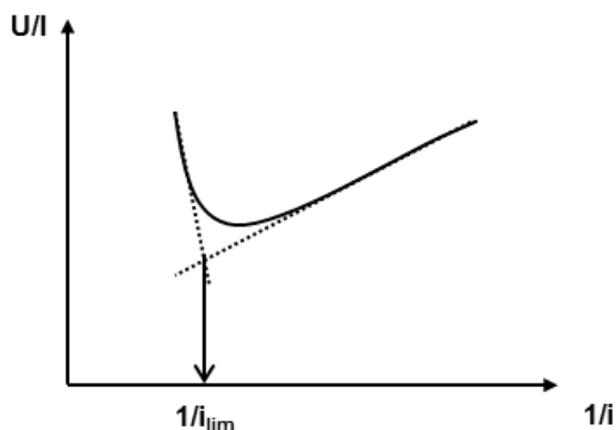


Figura 11. Princípio da determinação da corrente limite pelo método de Cowan e Brown (1959).

3.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

3.3.1 **Determinação da Corrente Limite para o NaCl**

Foram realizados experimentos de determinação da corrente limite para o cloreto de sódio, ao longo da faixa de 0,25%-2,0% em massa de concentração e da faixa de 20-40 L/h de vazão. A tabela abaixo resume os experimentos feitos durante trabalho de iniciação científica e que serão aqui tratados no modelo da equação (4).

3.3.2 **Preparação de solução supersaturada de CaCO₃**

Conforme a figura 8, uma solução supersaturada de carbonato de cálcio encontra-se na região entre as curvas de solubilidade e a curva do limite metaestável para esse sal.

De maneira a conseguir preparar uma solução supersaturada de carbonato, o gráfico da figura 8 tentou ser reproduzido em experimentos de bancada de laboratório para ser tomado como base na preparação de soluções para a separação.

3.3.3 **Determinação da corrente limite e análise da separação de uma solução supersaturada por eletrodialise**

Para cada solução preparada, foi realizado um teste para determinação da corrente limite e um teste de separação para análise do comportamento da solução em um sistema de eletrodialise.

Os tanques de concentrado, diluído e eletrólito são completados até 2L e foram realizados experimentos na faixa de vazão de 10-20 L/h. A separação é feita durante aproximadamente uma hora com o intervalo de 5 minutos entre a retirada de amostras para tomada de medidas.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 DETERMINAÇÃO DA CORRENTE LIMITE PARA O CLORETO DE SÓDIO

Experimentos foram conduzidos ao longo da faixa estabelecida na tabela 4. Os dados recolhidos mostram a formação de uma curva, conforme prevista por Cowan e Brown (1959), somente a concentrações mais baixas (0,25 e 0,5% de sal em massa). Tais curvas estão apresentadas abaixo:

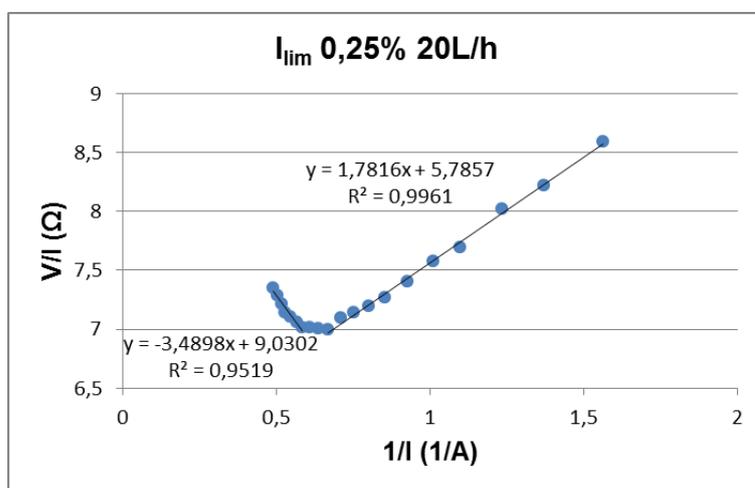


Figura 12. Curva para determinação da corrente limite para solução de 0,25% em massa de NaCl a 20L/h.

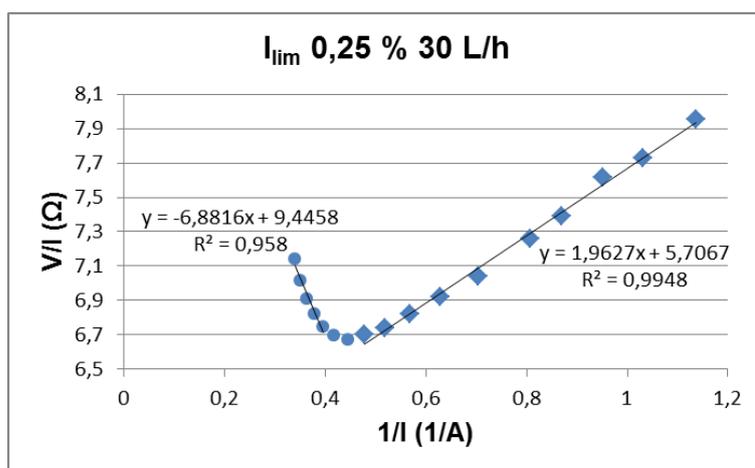


Figura 13. Curva para determinação da corrente limite para solução de 0,25% em massa de NaCl a 30L/h.

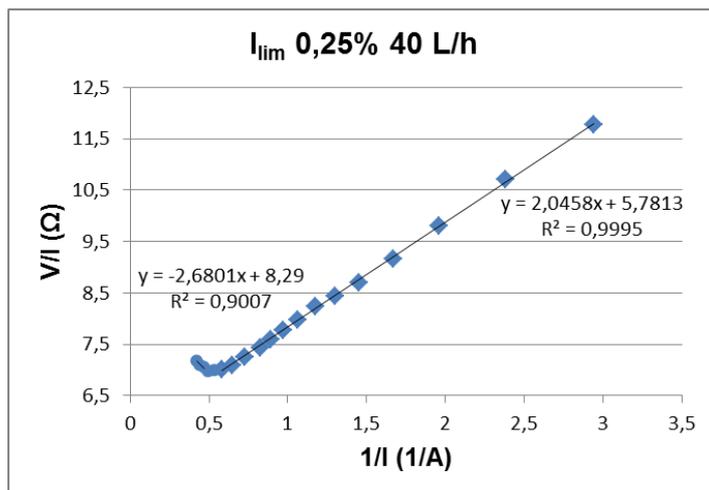


Figura 14. Curva para determinação da corrente limite para solução de 0,25% em massa de NaCl a 40L/h.

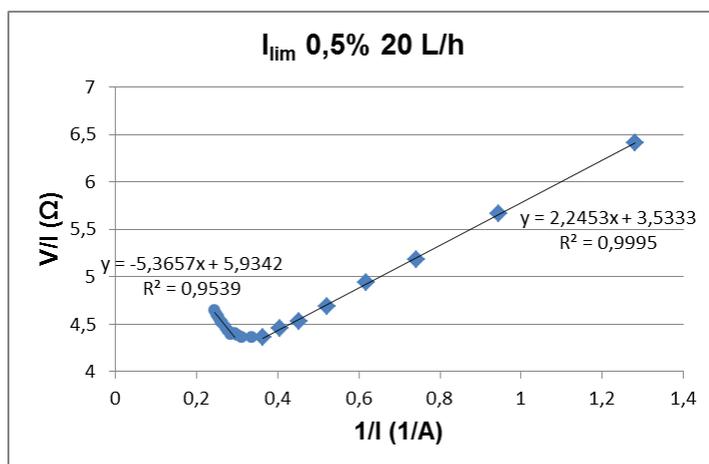


Figura 15. Curva para determinação da corrente limite para solução de 0,5% em massa de NaCl a 20L/h.

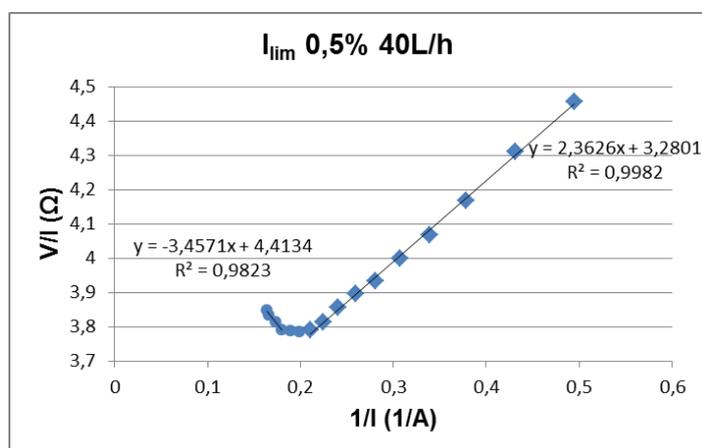


Figura 16. Curva para determinação da corrente limite para solução de 0,5% em massa de NaCl a 40L/h.

Para as concentrações de 1,0% a 2,0% em massa de NaCl não foi possível observar a inflexão da curva para a determinação da corrente limite. Como pode ser visto nas figuras abaixo, as curvas apresentam comportamento linear durante toda a faixa de diferença de potencial que a fonte elétrica utilizada pode fornecer (0-30 V e 0-6 A). Portanto, conclui-se que a inflexão da curva não foi obtida devido a limitação apresentada pela aparelhagem do sistema experimental.

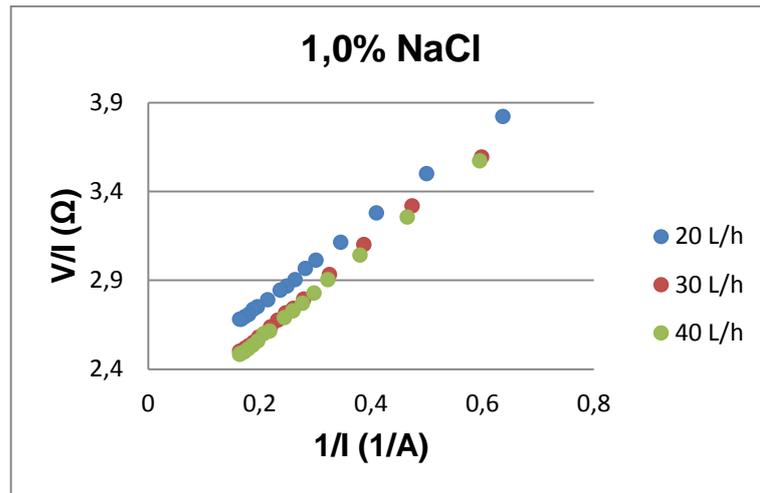


Figura 17. Dados experimentais para o cloreto de sódio 1,0%.

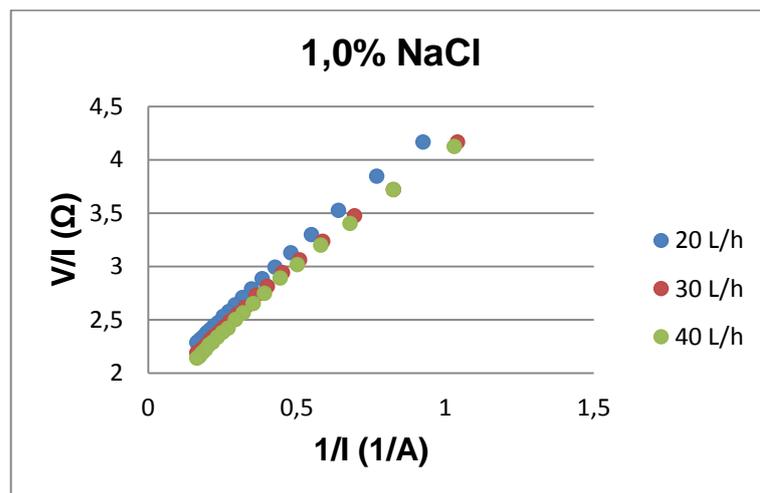


Figura 18. Dados experimentais para o cloreto de sódio 1,5%.

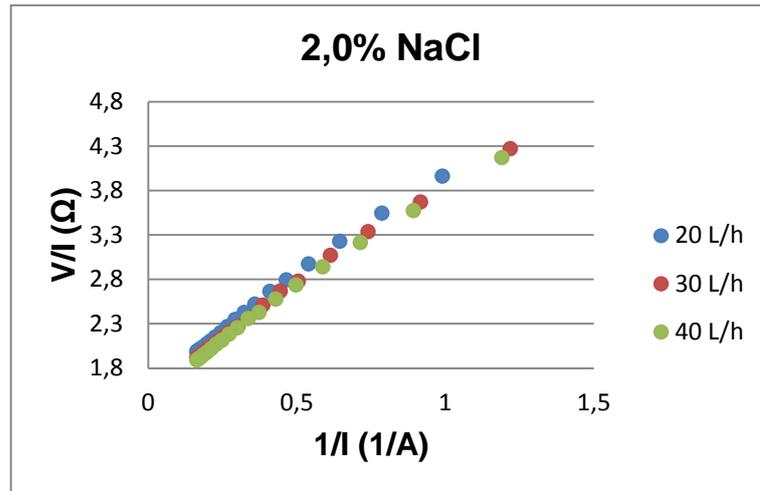


Figura 19. Dados experimentais para o cloreto de sódio 2,0%.

Assim, para o cálculo da corrente limite nas curvas observadas, foi calculado o cruzamento das retas aproximadas à curva antes e após a inflexão. Esse ponto foi considerado o da corrente limite do determinado sal para as condições especificadas. Os valores obtidos foram listados na tabela abaixo, bem como os cálculos de concentração e velocidade superficial para a aplicação no modelo da equação 4.

Tabela 4. Valores de corrente limite e parâmetros para aplicação no modelo.

NaCl	0,25	0,25	0,25	0,50	0,50	% em massa
C_s^d	5,7	5,7	5,7	11,4	11,4	meq/m ³
vazão	20	30	40	20	40	(L/h)
u	0,185	0,278	0,370	0,185	0,370	m/s
i_{lim}	253,9	320,5	294,3	495,3	802,4	A/m ²

Para o cálculos da densidade da corrente limite através da equação 4, os parâmetros a , n e b dessa equação devem ser estimados pelo método dos mínimos quadrados (Anexo B), a partir da linearização abaixo:

$$\log(i_{lim}) = \log(a) + n\log(C_s^d) + b\log(u) \quad (23)$$

O resultado obtido, bem como o seu desvio quadrático médio (RMSEP) e coeficiente de determinação (R^2), são listados abaixo:

Tabela 5. Valores dos parâmetros obtidos através do modelo da corrente limite.

a	n	b	R ²	RMSEP(%)
72,99	1,142	0,465	0,955	9,093

Sendo que, RMSEP, de [4], pode ser calculado pela equação abaixo:

$$\text{RMSEP}(\%) = 100 \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^k \left(\frac{(i_{\text{lim}j} - i_{\text{exp}j})}{i_{\text{exp}j}} \right)^2}{k}} \quad (24)$$

O modelo poderia ser melhorado através de uma faixa maior de concentração para análise, percebe-se que a determinação da corrente limite somente para concentrações mais baixas de sal limita a aplicação do modelo para além dessa faixa. Mesmo assim, pode-se notar que os dados apresentados encaixam-se bem no modelo da determinação teórica da corrente limite, tendo um desvio quadrático por volta de 9%. A figura abaixo mostra a correlação entre os valores calculados e experimentais:

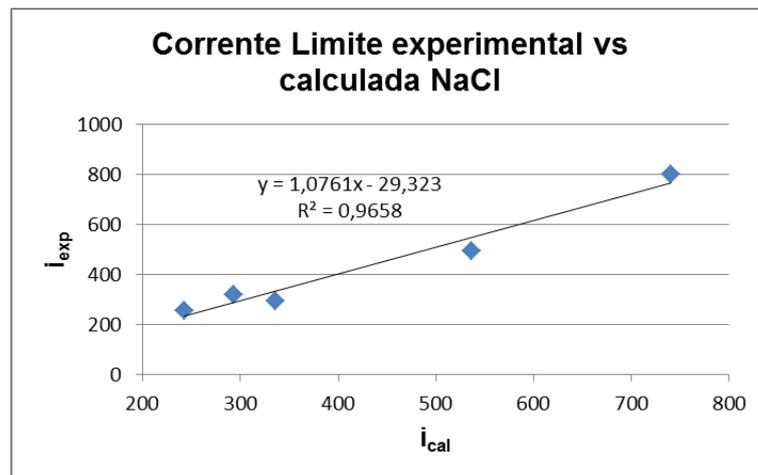


Figura 20. Corrente limite calculada versus experimental para o NaCl.

4.2 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO SUPERSATURADA DE CARBONATO DE CÁLCIO

Conforme evidenciado pela figura 7, a solubilidade do carbonato de cálcio varia com o pH da solução. Esse princípio foi utilizado para atingir o ponto de máxima supersaturação em solução, que corresponde ao imediatamente antes da curva do limite metaestável. Sabe-se que em uma condição além desse limite, o sal começa a precipitar.

Portanto, o objetivo era reprodução da curva do limite metaestável em bancada de laboratório. Isso seria obtido através da variação do pH de uma solução de carbonato de cálcio até o ponto em que a solução atingisse o caráter turvo (início de precipitação), indicando o ponto do limite metaestável para determinada concentração.

No entanto, dentro da faixa de concentração indicada na figura 7, 1 a 6 mmolL, não foi possível determinar o ponto em que a solução torna-se turva, atingindo limite da região de precipitação. Após deixar a solução com um pH alto descansar por algumas horas era possível notar a precipitação de sal, mas talvez pela baixa concentração de sal não era possível notar a solução ficando turva.

O gráfico da figura 7 fornece dados da termodinâmica da solução, ou seja, indica se ela vai precipitar ou não naquela condição, mas não diz nada sobre a cinética desse processo de precipitação. Assim, para a faixa de concentração da figura 8, a velocidade do processo mostrou-se muito lenta para análise em bancada de laboratório.

Dessa maneira, optou-se analisar a solução para maiores concentrações de sal, a partir de 10 mmolL. Assim, foi possível determinar um ponto que caracterizava a turbidez da solução. A figura abaixo mostra a solução turva encontrada. A ideia é operar a unidade de eletrodialise com soluções que se encontram imediatamente antes do ponto de turbidez, sendo, portanto, supersaturada.



Figura 21. Solução turva de carbonato de cálcio (10 mmol/L).

Como muito tempo foi tomado na análise da primeira faixa de concentrações, optou-se por prosseguir para os experimentos de eletrodialise, sabendo a condição para somente um ponto de concentração do carbonato de cálcio que, a 10 mmol/L, atingia a turbidez no valor de pH igual a aproximadamente 8,48.

O ácido e a base utilizados para a mudança do pH da solução foram, respectivamente, HCl e NaOH. Nota-se que a quantidade de ácido e base adicionados para atingir o ponto requerido de supersaturação do carbonato de cálcio é relevante diante da quantidade de solução, de modo que as concentrações de carbonato de cálcio, íons Na^+ e Cl^- são da mesma grandeza.

Logo, os experimentos em eletrodialise foram feitos com soluções de mesma concentração de carbonato de cálcio (10 mmol/L), porém, com diferentes concentrações de íons Na^+ e Cl^- , visto que a complicada preparação da solução requereu diferentes quantidade de ácido e de base.

4.3 COMPORTAMENTO DA SOLUÇÃO SUPERSATURADA DE CARBONATO DE CÁLCIO EM ELETRODIÁLISE

Foram conduzidos testes com cinco soluções diferentes, a vazões diferentes, segundo a tabela abaixo:

Tabela 6. Valores de vazão e concentração das soluções utilizados nos testes.

Teste	Volume (L por tanque)	2
	Vazão (L/h)	C_s (eq/L)
1	15	0,087
2	10	0,092
3	10	0,108
4	20	0,118
5	20	0,122

4.3.1 Determinação da corrente limite

Diferentemente do primeiro caso, de uma solução simples de cloreto de sódio, nesta seção analisa-se os valores de corrente limite de uma solução complexa, com mais de um sal em solução, sendo que um desses sais é bastante insolúvel e a solução é supersaturada para o referido sal. Assim, com os dados de corrente limite dos testes feitos, o mesmo procedimento da determinação de parâmetros de um modelo para a corrente limite será realizado neste tópico.

Seguem abaixo as curvas segundo o método de Cowan e Brown (1959) para os testes realizados.

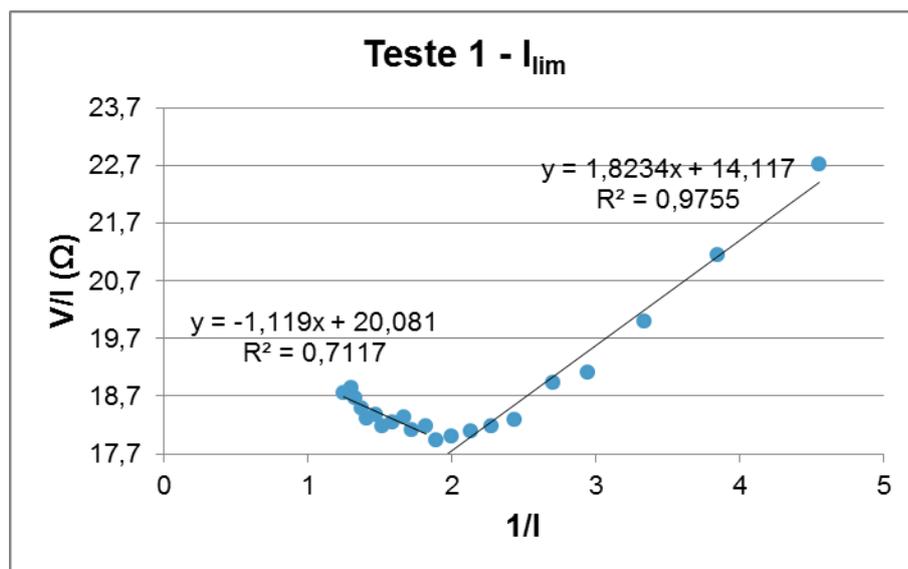


Figura 22. Curva para determinação da corrente limite para solução Teste 1.

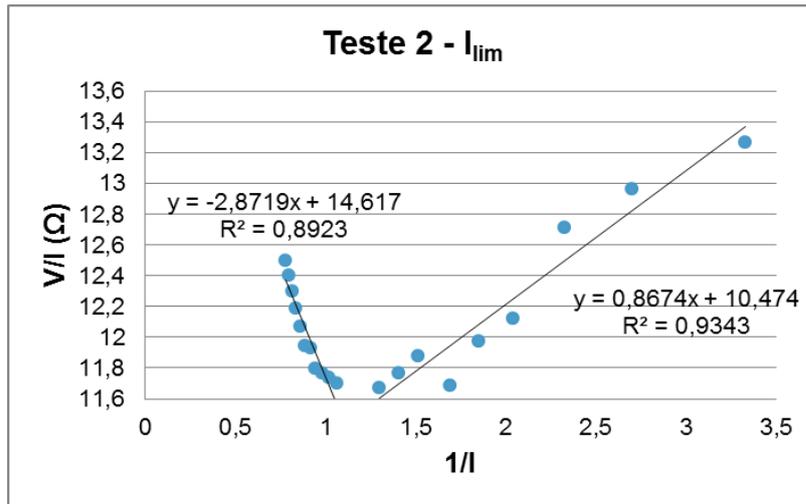


Figura 23. Curva para determinação da corrente limite para solução Teste 2.

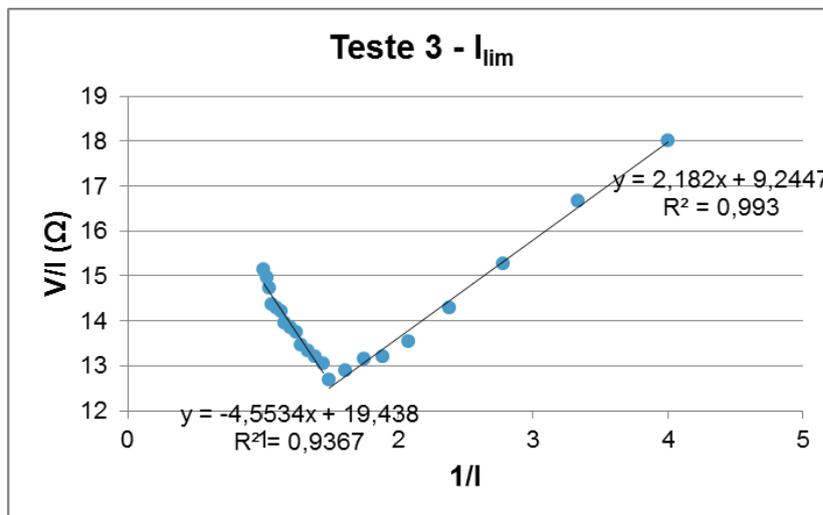


Figura 23. Curva para determinação da corrente limite para solução Teste 3.

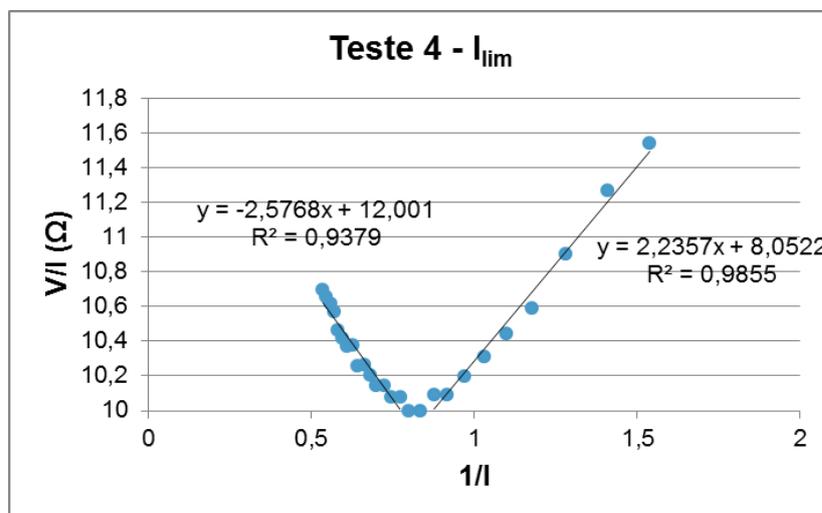


Figura 25. Curva para determinação da corrente limite para solução Teste 4.

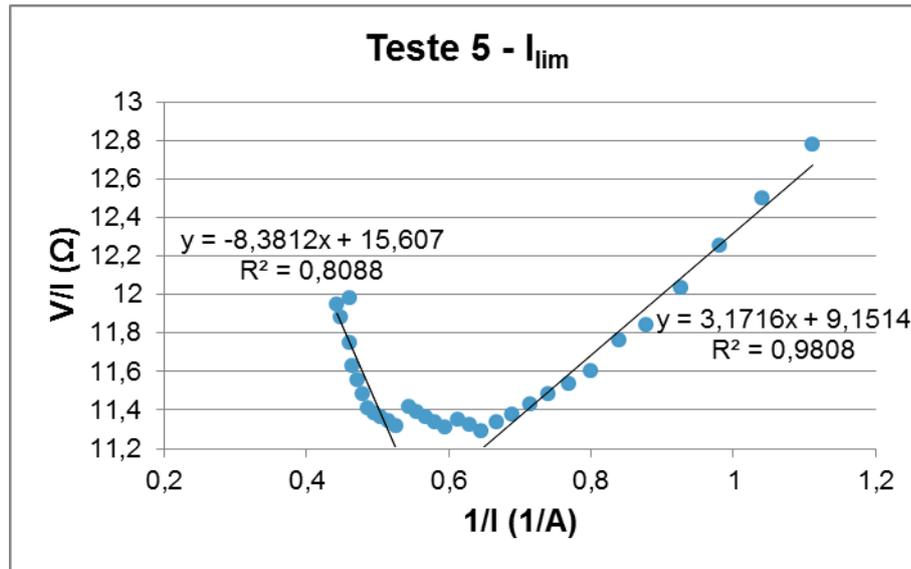


Figura 26. Curva para determinação da corrente limite para solução Teste 5.

Assim, os valores de densidade de corrente limite encontrados estão listados na tabela abaixo, já com as outras variáveis necessárias para o cálculo dos parâmetros do modelo.

Tabela 7. Valores de corrente limite, velocidade superficial e concentração nos testes.

Teste	1	2	3	4	5	
C_s^d	0,087	0,092	0,108	0,118	0,122	meq/m ³
vazão	15	10	10	20	20	(L/h)
u	0,139	0,093	0,093	0,185	0,185	m/s
I_{lim}	77,1	141,0	103,2	190,4	279,6	A/m ²

Assim, na equação 23, pelo método dos mínimos quadrados (Anexo X), calcula-se as constantes a , n e b do modelo da equação 4. A tabela abaixo mostra os valores obtidos, bem como o desvio quadrático médio e o coeficiente de determinação dos valores experimentais ao modelo.

Tabela 8. Parâmetros obtidos para o modelo de corrente limite.

a	n	b	R^2	RMSEP(%)
48149,2	2,30	0,31	0,671	25,5

A partir dos resultados acima, percebe-se que a aplicação do modelo da equação 4 para os valores experimentais de corrente limite não é satisfatória, devido ao elevado erro quadrático e o baixo coeficiente de determinação apresentados.

Tal resultado deve-se a presença em solução de mais de um tipo de sal, indicando que ou a equação 4 não valida-se para mais de um sal em solução ou que a maneira utilizada no presente trabalho para a quantificação da concentração da solução não é apropriada para o modelo em questão. Outra possibilidade é a ocorrência de deposição do carbonato de cálcio ao longo do experimento, comprometendo o resultado da determinação da real corrente limite do processo.

Observou-se que, após o experimento, as condutividades nos tanques de concentrado e diluído não eram as mesmas, apesar da vazão constante nos dois circuitos ao longo do tempo, podendo ser uma evidência para a deposição de carbonato nas membranas. Isso certamente prejudicou os resultados dos experimentos, já que a concentração nos tanques deve ser constante ao longo do tempo.

4.3.2 Análise da separação de uma solução supersaturada de carbonato de cálcio por eletrodialise

Com o valor de corrente limite, cada teste foi reproduzido para a separação de sais logo em seguida, sendo que, as condições de início de um teste dizem respeito às condições do fim do teste de corrente limite. Tal procedimento de análise não é recomendável, visto que, conforme relatado no último ponto, pode ocorrer precipitação de carbonato logo no teste de determinação da corrente limite. No entanto, como o formato das curvas de corrente limite estavam de acordo com a explicitada na teoria, descartou-se a hipótese de deposição no teste prévio ao da separação.

Dessa maneira, a unidade foi operada nas mesmas vazões que a utilizada no procedimento anterior, porém, a uma diferença de potencial que proporcionasse ao sistema uma corrente menor que a corrente limite calculada. Em geral, foi feito o cálculo para que a corrente ao início da operação fosse no máximo 70% da corrente limite calculada. Tais condições encontram-se sistematizadas na figura abaixo.

Tabela 9. Condições de operação da unidade de eletrodialise.

Teste	Volume (L por tanque)		2		
	Vazão (L/h)	$C_{s(\text{início})}^c$ (eq/L)	$C_{s(\text{início})}^d$ (eq/L)	i_{inicial} (A/m ²)	U (V)
1	15	0,080	0,089	50,0	6,5
2	10	0,073	0,111	100,0	8
3	10	0,093	0,123	67,2	6,5
4	20	0,108	0,128	120,3	9
5	20	0,116	0,128	171,9	13

Segue abaixo a sequência de figuras com gráficos resultantes de cada teste feito. Cada figura apresenta gráficos de concentração, fluxo de sal e resistência média de uma membrana ao longo do tempo. Os valores de concentração apresentados são resultantes de calibração do condutivímetro utilizado. Os valores de fluxo de sal procedem da equação (7), desprezando o efeito de possíveis vazamentos que ocorrem ao longo dos experimentos. Os valores de resistência média de uma membrana ao longo do tempo são obtidos através das equações (5) e (6). Logo:

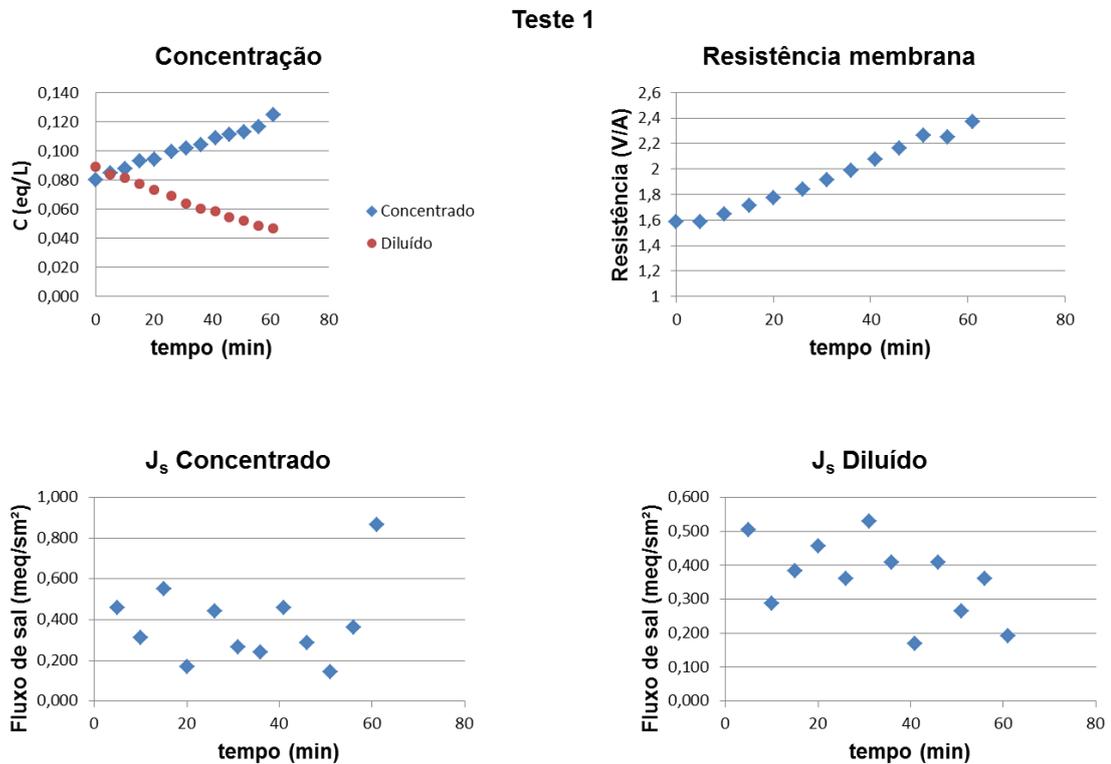


Figura 27. Parâmetros analisados ao longo do tempo de separação por eletrodialise. Teste 1.

Teste 2

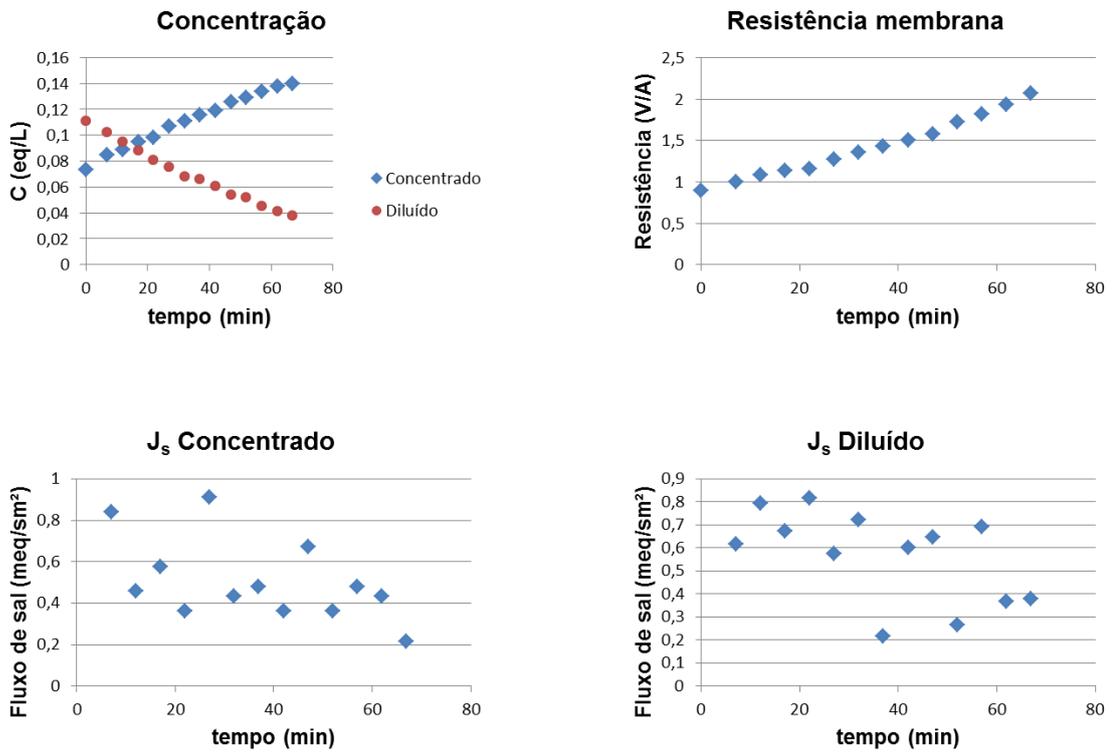


Figura 28. Parâmetros analisados ao longo do tempo de separação por eletrodialise. Teste 2

Teste 3

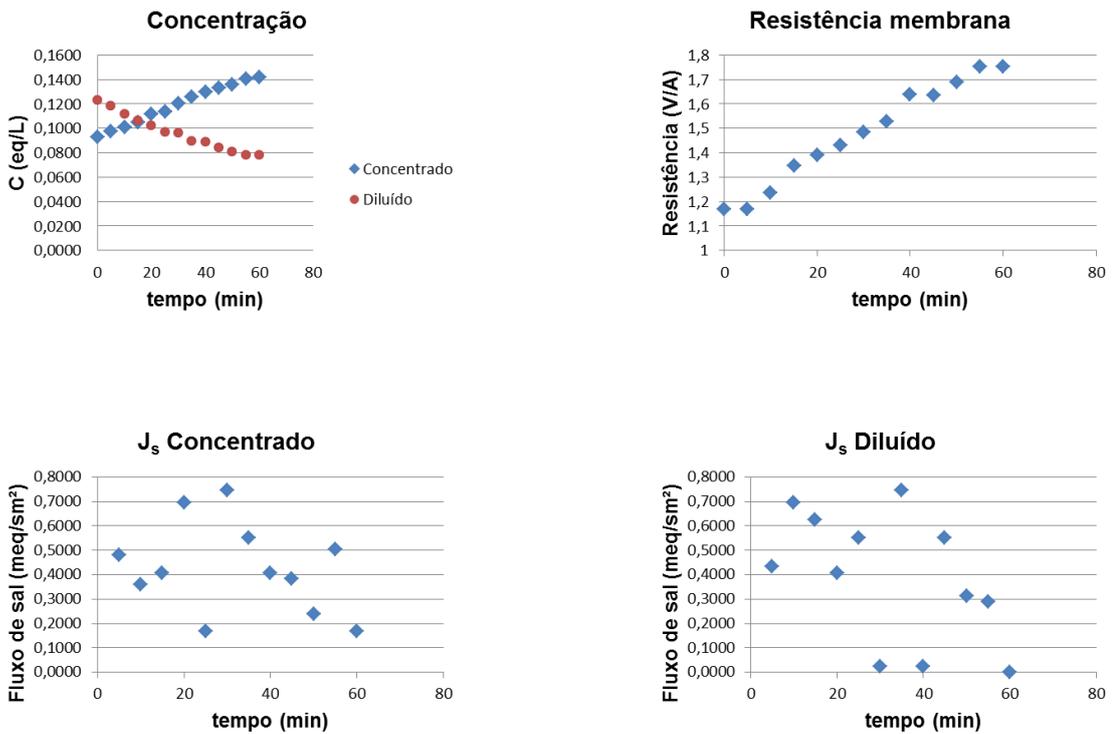


Figura 29. Parâmetros analisados ao longo do tempo de separação por eletrodialise. Teste 3.

Teste 4

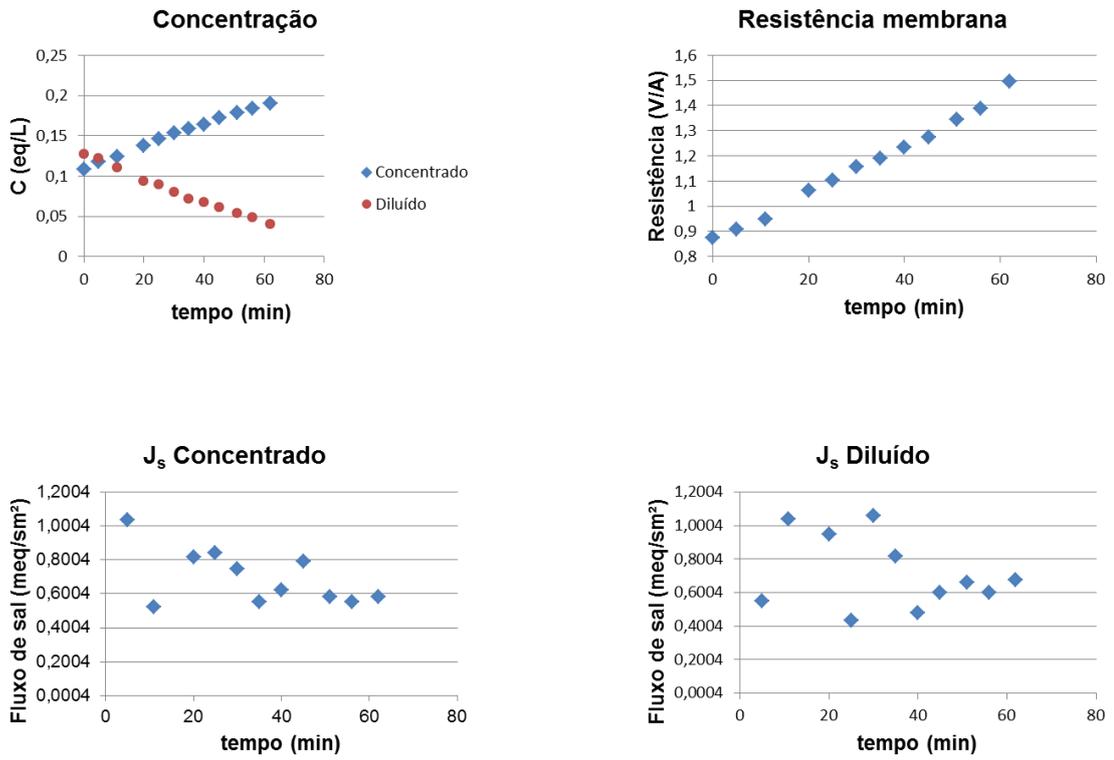


Figura 30. Parâmetros analisados ao longo do tempo de separação por eletrodialise. Teste 4

Teste 5

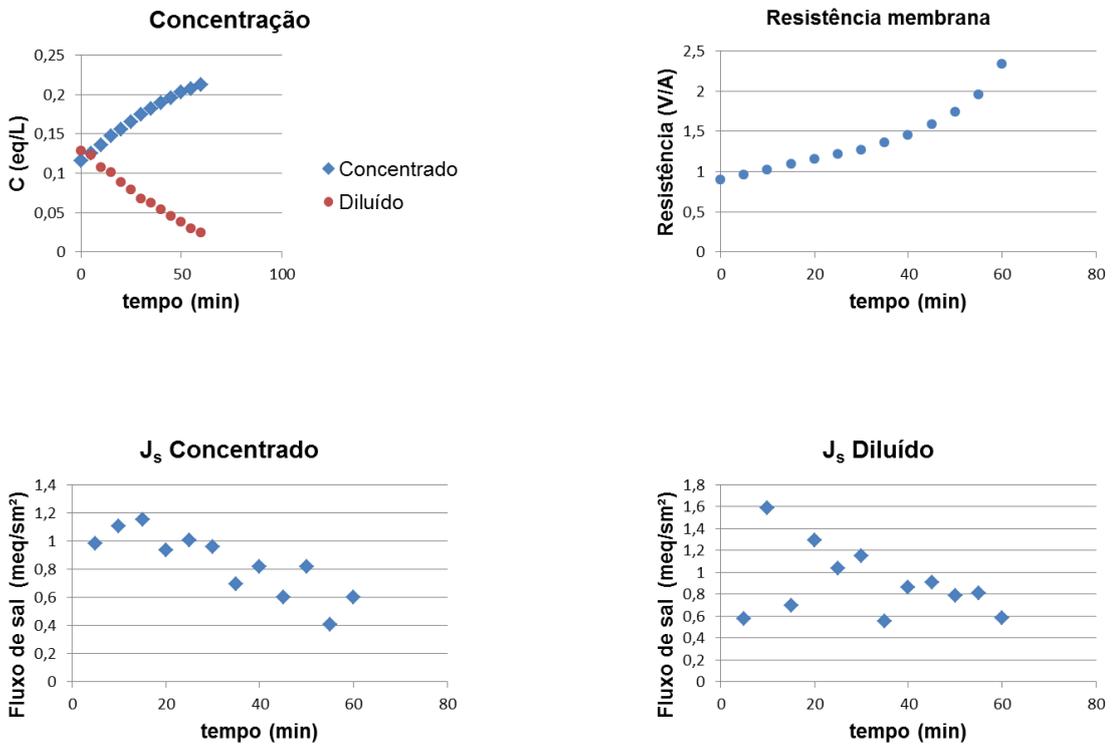


Figura 31. Parâmetros analisados ao longo do tempo de separação por eletrodialise. Teste 5

Os dados acima mostram que o sistema de eletrodialise opera normalmente com a solução salina supersaturada, os gráficos de concentração dos tanques ao longo do tempo demonstram caráter parecido a diversos trabalhos já desenvolvido em eletrodialise.

O objetivo era evidenciar e talvez quantificar a deposição de sal nas membranas durante a separação. Três variáveis analisadas poderiam confirmação a hipótese de que há precipitação, que são: fluxo de sal através das membranas, resistência elétrica das membranas, medida do pH nas soluções.

Para o fluxo de sal, se ocorresse uma visível diminuição do valor dessa variável com o tempo, a hipótese seria confirmada. Para a resistência elétrica das membranas, se fosse observado um aumento do valor dessa variável com o tempo, poderia concluir-se que a deposição de sal provocou aumento da resistência das membranas. Para o valor medido de pH, sabe-se que, segundo a equação (11) da tabela 1, quando há deposição de carbonato de cálcio em solução ocorre um aumento do pH. Isso, pois, em solução há presença do íon bicarbonato e, para ocorrer precipitação, tal íon converte-se em carbonato. Segundo o equilíbrio da equação (11), o excesso de íon carbonato provocará a falta de íons H^+ (consequentemente, excesso de íons OH^-), segundo o Princípio de Le Châtelier, provocando o aumento do valor do pH.

No entanto, segundo pode-se observar nas figuras de 28 a 32, com base nos parâmetros individualmente analisados, não é possível confirmar que ocorre deposição de sal ao longo da separação. Com relação ao fluxo de sal, os dados tendem a mostrar uma diminuição no seu valor ao longo do tempo, mas, conforme os gráficos evidenciam tal tendência não é clara. Aliás, o método de análise do fluxo de sal utilizado mostrou-se demasiadamente frágil e revelou diversas incongruências de uns dados com outros, já que se esperava que o fluxo de sal do diluído fosse igual ao fluxo de sal do concentrado em módulo ao longo do tempo. Logo, talvez pela não confirmação da hipótese feita de que a variação de volume nos tanques não é expressiva, ou talvez pela quantidade pequena de pontos retirada por experimento, os dados não aparentam ser confiáveis e conclusivos.

Com relação ao valor da resistência das membranas ao longo do tempo, é possível sim observar um aumento da resistência, que pode indicar sim a deposição de sal. Porém, sabe-se que o valor da resistência altera-se com a temperatura e, como a unidade utilizada não possui um mecanismo de controle de temperatura, é possível que a variação da resistência observada seja devido a variação de temperatura durante o experimento, que foi cerca de 2° C. Não houve tempo hábil para pesquisar melhor a influência da temperatura na resistência das membranas, portanto, recomenda-se fortemente que em trabalhos futuros haja um foco nessa questão ou que equipe a unidade experimental com um eficiente mecanismo de controle de temperatura.

Com relação ao valor do pH, dados revelaram-se novamente inconclusivos. Primeiramente, porque o pH-metro utilizado falhou em dois dos cinco testes, de modo que esse parâmetro não foi analisado em todos testes realizados. A figura abaixo mostra a variação do pH nos tanques de diluído e concentrado ao longo do tempo para o teste 3.

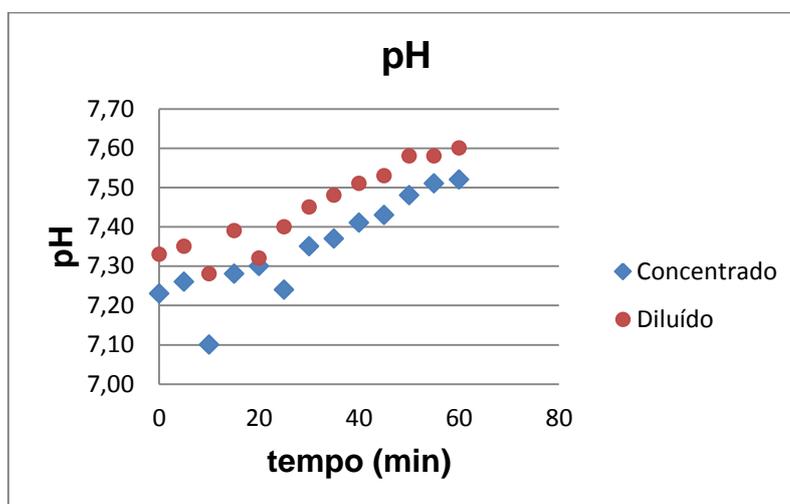


Figura 32. Variação do pH ao longo do tempo de separação por eletrodialise. Teste 3.

Pode-se notar, apesar de determinados pontos fora da curva, uma tendência nos dados acima de um aumento do pH ao longo do tempo, conforme o esperado. No entanto tal tendência não é clara em todos os testes realizados, conforme mostra a figura abaixo sobre a variação de pH durante teste 5.

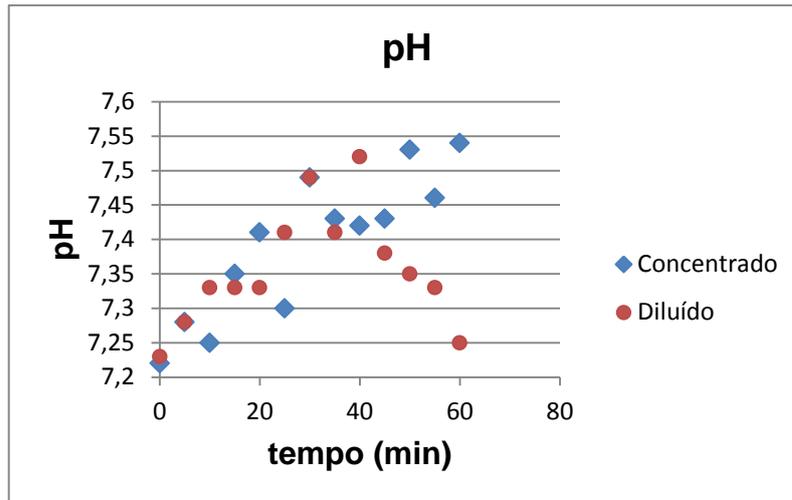


Figura 33. Variação do pH ao longo do tempo de separação por eletrodialise. Teste 5.

Além disso, nos experimentos de bancada, realizados para preparação de soluções supersaturadas, o aumento de pH com a precipitação de sal mostra-se muito mais brusca e evidente do que a observada nos experimentos.

A parte dessas análises, outra evidência da precipitação de sal durante a separação por eletrodialise pode ser a análise ocular das membranas após os experimentos. Abrindo-se o módulo de membranas, pode-se notar pequena quantidade de sal presente na superfície de algumas membranas. A figura abaixo exemplifica o que foi possível enxergar em uma das vistorias.



Figura 34. Superfície de uma membrana com deposição de sal após um experimento.

5. CONCLUSÕES

Nesse trabalho o processo de eletrodialise foi analisado para duas diferentes situações: solução com sal simples, cloreto de sódio, com comportamento bastante conhecido e explorado pela literatura; solução supersaturada de carbonato de cálcio, com comportamento mais complexo e pouco explorado pela literatura, com a complicação da presença de íons de sódio e cloreto, remanescentes da manipulação do pH da solução para atingir a condição supersaturada.

Os dados obtidos em uma pesquisa anterior de iniciação científica para a determinação da corrente limite de soluções de cloreto de sódio mostraram-se consistentes com o modelo teórico estudado. Os parâmetros do modelo foram determinados pelo método dos mínimos quadrados e os valores de corrente limite obtido pela equação do modelo foram comparados com os experimentais. A diferença quadrática obtida foi considerada satisfatória, com a ressalva de que o modelo pode ser melhorado, abrangendo-se a faixa de concentração e de vazão estudada.

O estudo do efeito da supersaturação de uma solução de carbonato de cálcio no processo de eletrodialise foi dificultado devido a alguns imprevistos que o trabalho científico impõe, como por exemplo, a limitação de tempo para análise. No período de estudo do preparo de soluções supersaturadas para o carbonato de cálcio, foi necessária a escolha de uma condição de supersaturação para dar prosseguimento às análises de separação por eletrodialise.

Os experimentos de determinação de corrente limite para a solução preparada mostraram-se com grande defasagem ao novo modelo calculado, indicando a ineficiência do modelo para soluções com diversos tipos de íons ou a possível deposição prévia de sal nas membranas, o que prejudicaria a consistência dos dados obtidos. Os experimentos de separação mostraram-se em grande parte inconclusivos com relação à hipótese de que ocorria deposição de carbonato de cálcio na superfície das membranas. Diante das três variáveis analisadas para verificação, o método utilizado para estimar o fluxo de sal ao longo do tempo foi ineficiente, não apresentando dados seguros que revelassem uma queda do fluxo ao longo do tempo; a variação da resistência elétrica das membranas, apesar de indicar

um aumento, não se pode concluir que é devido à deposição de sal, visto que pela ausência de um controle de temperatura no sistema, esta varia ao longo dos experimentos; a variação de pH nos tanques não foi expressiva, conforme observado em experimentos de bancada de laboratório, e nem conclusiva, por causa das diferenças de tendência observadas em diferentes testes.

De certa forma, a observação de sal na superfície de algumas membranas ao abrir o módulo com o empilhamento é a maior evidência de que ocorre deposição de carbonato de cálcio ao longo da separação. A presença de sal indica também que os dados experimentais não se mostraram conclusivos por causa da pequena quantidade de sal encontrado, não tendo a influência necessária para um indício da precipitação de sal, sendo mais relevante que alguns parâmetros não controlados, como variação de temperatura.

Dessa maneira, recomenda-se que futuros trabalhos venham a analisar melhor as condições de supersaturação no sistema de eletrodialise para concentrações maiores que 10 mmol/L, de maneira que a quantidade de sal precipitada nas membranas aumente e seus efeitos sejam mais visíveis. Recomenda-se, também, a obtenção de um mecanismo de controle de temperatura na unidade de eletrodialise, minimizando o efeito desse parâmetro em futuras pesquisas.

6. REFERÊNCIAS

- [1] ELFIL, H.; ROQUES, H. Prediction of the Limit of the Metastable Zone in the “CaCO₃-CO₂-H₂O” System. 2004
- [2] GALUCHI, T. Montagem e caracterização de unidades de eletrodialise em escala de laboratório para tratamento de soluções salinas. 2009.
- [3] STRATHMAN, H. Ion-exchange membrane separation processes. Membrane Science and Technology Series, v. 9, 2004.
- [4] VARGAS, A. Modelagem e sistemas de otimização de sistemas de eletrodialise. 2010.
- [5] GRANITO, N. G. Tratamento de efluente salino através de eletrodialise: projeto, montagem e start-up de uma planta piloto. 2008.
- [6] BRITO, C. P.; CAMARGO, M. T. T. Estudo e modelagem do processo de transferência de massa durante a dessalinização de água por eletrodialise. 2010.

ANEXO A

Os dados de condutividade obtidos ao longo dos experimentos foram convertidos a valores de concentração de sal na solução através da calibração abaixo.

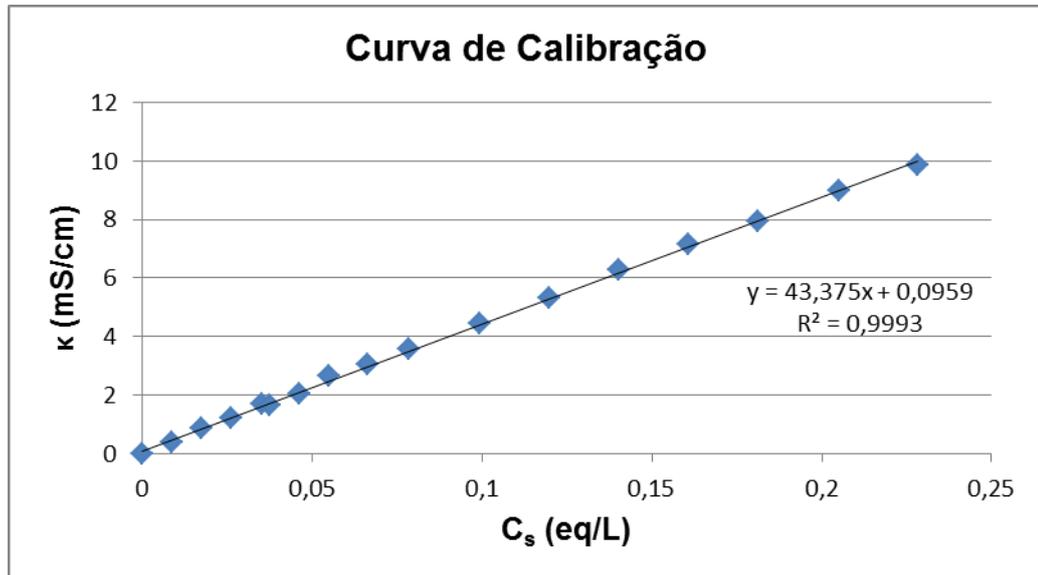


Figura 35. Calibração da condutividade da solução supersaturada de carbonato de cálcio, com presença de íons de sódio e cloreto.

ANEXO B

A partir da equação (23) é implementado o método dos mínimos quadrados, de forma a determinar os parâmetros da densidade de corrente limite, onde:

$$y_i = \log(i_{lim})_i$$

$$\alpha_{i,1} = 1 ; \alpha_{i,2} = \log(C_s^d)_i ; \alpha_{i,3} = \log(u)_i$$

$$x_1 = \log(a) ; x_2 = n ; x_3 = b$$

Para $i=1 \dots k$, sendo k =número de experimentos por sal.

Logo:

$$y_i = \alpha_{i,1}x_1 + \alpha_{i,2}x_2 + \alpha_{i,3}x_3$$

$$y_i = \sum_{j=1}^3 \alpha_{j,i}x_j$$

O conjunto de equações corresponde a um sistema linear $y=Ax$, em que:

$$A = \begin{bmatrix} \alpha_{1,1} & \cdots & \alpha_{1,3} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \alpha_{k,1} & \cdots & \alpha_{k,3} \end{bmatrix}$$

$$y = \begin{bmatrix} y_1 \\ \vdots \\ y_k \end{bmatrix}$$

$$x = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{bmatrix}$$

Assim, através de um programa simples na plataforma do *Scilab* é possível a resolução do sistema indicado.