

**Escola Politécnica da Universidade de São Paulo**  
**Departamento de Engenharia Química**  
**PQI 2000 – Trabalho de Conclusão de Curso II**



**CAROLINA PIMENTA BRITO**

**MARCO TÚLIO TERRELL DE CAMARGO**

---

**Estudo e modelagem do processo de transferência de massa  
durante a dessalinização de água por eletrodialise**

---

**Orientador: Prof. Dr. Roberto Guardani**

**São Paulo**

**2010**

**CAROLINA PIMENTA BRITO**

**MARCO TÚLIO TERRELL DE CAMARGO**

---

**Estudo e modelagem do processo de transferência de massa  
durante a dessalinização de água por eletrodialise**

---

Tese 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

**São Paulo**

**2010**

## Dedicatória

Aos alunos de mestrado Adriana Katerine Niño Vargas e Thales Pires Dias Galuchi, pela atenção e incansável apoio ao longo do período de elaboração deste trabalho.

## Agradecimentos

Aos alunos de mestrado Adriana Katerine Niño Vargas e Thales Pires Dias Galuchi, que sempre tiveram paciência e disposição para nos orientar.

Aos alunos e funcionários do laboratório Semi-Industrial pela colaboração e auxílio.

Aos nossos parentes por terem acompanhado nossa trajetória e nos apoiado nos momentos difíceis.

Ao nosso orientador, professor doutor Roberto Guardani, pela sua confiança, amizade e, principalmente, pelo seu suporte na realização desse trabalho.

## Índice de Figuras

Figura 1 - Representação esquemática de uma membrana trocadora de cátions .....	12
Figura 2 - Representação esquemática de uma célula de eletrodialise com os respectivos perfis de concentração dos cátions e ânions .....	13
Figura 3 - Polarização de concentração para uma membrana trocadora de cátions ....	15
Figura 4 - Curva de intensidade de corrente em função do potencial elétrico .....	16
Figura 5 - Determinação da corrente limite experimentalmente .....	17
Figura 6 - Volume diferencial no compartimento de diluído .....	20
Figura 7 – Planta piloto de eletrodialise e empilhamento de membranas PCCell.....	22
Figura 8 - Esquema representativo da planta piloto de eletrodialise .....	23
Figura 9 - Dados experimentais para cloreto de sódio 0,01M .....	25
Figura 10 - Dados experimentais para cloreto de sódio 0,03M .....	25
Figura 11 - Dados experimentais para cloreto de sódio 0,05M .....	26
Figura 12 - Dados experimentais para cloreto de potássio 0,01M .....	26
Figura 13 - Dados experimentais para cloreto de potássio 0,03M .....	27
Figura 14 - Dados experimentais para cloreto de potássio 0,05M .....	27
Figura 15 - Dados experimentais para sulfato de sódio 0,01M .....	28
Figura 16 - Dados experimentais para sulfato de sódio 0,03M .....	28
Figura 17 - Dados experimentais para sulfato de sódio 0,05M .....	29
Figura 18 - Dados experimentais para cloreto de magnésio 0,01M .....	29
Figura 19 - Dados experimentais para cloreto de magnésio 0,03M .....	30
Figura 20 - Dados experimentais para cloreto de magnésio 0,05M .....	30
Figura 21 - Determinação da corrente limite a partir dos dados experimentais.....	31
Figura 22 - Gráfico da correlação entre as densidades de corrente limite teóricas e experimentais para cloreto de sódio antes do tratamento estatístico.....	33
Figura 23 - Gráfico da correlação entre as densidades de corrente limite teóricas e experimentais para cloreto de sódio após o tratamento estatístico .....	33
Figura 24 - Densidade de corrente limite em função da vazão teórica de escoamento para cloreto de sódio.....	34
Figura 25 - Gráfico da correlação entre as densidades de corrente limite teóricas e experimentais para cloreto de sódio antes do tratamento estatístico.....	35

Figura 26 - Gráfico da correlação entre as densidades de corrente limite teóricas e experimentais para cloreto de sódio após o tratamento estatístico .....	36
Figura 27 - Densidade de corrente limite em função da vazão teórica de escoamento para cloreto de potássio .....	37
Figura 28 - Gráfico da correlação entre as densidades de corrente limite teóricas e experimentais para cloreto de potássio antes do tratamento estatístico.....	38
Figura 29 - Gráfico da correlação entre as densidades de corrente limite teóricas e experimentais para cloreto de potássio após o tratamento estatístico. ....	39
Figura 30 - Densidade de corrente limite em função da vazão teórica de escoamento para sulfato de sódio .....	40
Figura 31 - Gráfico da correlação entre as densidades de corrente limite teóricas e experimentais para sulfato de sódio antes do tratamento estatístico .....	41
Figura 32 - Gráfico da correlação entre as densidades de corrente limite teóricas e experimentais para sulfato de sódio após o tratamento estatístico .....	42
Figura 33 - Densidade de corrente limite em função da vazão teórica de escoamento para cloreto de magnésio .....	43
Figura 34 - Gráfico da correlação entre as densidades de corrente limite teóricas e experimentais para cloreto de magnésio antes do tratamento estatístico.....	44
Figura 35 - Membrana catiônica com precipitado de $Mg(OH)_2$ .....	45
Figura 36 - Gráfico da correlação entre as densidades de corrente limite teóricas e experimentais para cloreto de magnésio após o tratamento estatístico .....	46
Figura 37. Resultados da validação do modelo para separação de NaCl 0,026 e 0,1 Keq/m <sup>3</sup> .....	48
Figura 38. Resultados da validação do modelo para separação de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,03 e 0,1 Keq/m <sup>3</sup> .....	48
Figura 39 – Planejamento das atividades.....	49

## Índice de Tabelas

Tabela 1 - Informações técnicas das membranas .....	22
Tabela 2 - Informações da rede hidráulica .....	23
Tabela 3 –Níveis das variáveis independentes para o cálculo da densidade de corrente limite.....	24
Tabela 5 - Parâmetros a, b e n antes do tratamento estatístico para cloreto de sódio	35
Tabela 6 - Parâmetros a, b e n após o tratamento estatístico para cloreto de sódio....	35
Tabela 7 - Parâmetros a, b e n antes do tratamento estatístico para cloreto de potássio .....	37
Tabela 8 - Parâmetros a, b e n após o tratamento estatístico para cloreto de potássio	38
Tabela 9 - Parâmetros a, b e n antes do tratamento estatístico para sulfato de sódio.	40
Tabela 10 - Parâmetros a, b e n após o tratamento estatístico para cloreto de sódio..	41
Tabela 11 - Parâmetros a, b e n antes do tratamento estatístico para cloreto de magnésio .....	43
Tabela 12 - Parâmetros a, b e n após o tratamento estatístico para cloreto de sódio..	45
Tabela 13 - Condições de operação do sistema de ED para validação do modelo proposto .....	46
Tabela 14 - Comparação do modelo com os dados experimentais .....	47

## Sumário

<b>1. Resumo .....</b>	<b>7</b>
<b>2. Abstract.....</b>	<b>8</b>
<b>3. Introdução.....</b>	<b>9</b>
<b>4. Revisão Bibliográfica.....</b>	<b>11</b>
4.1. Processos de Separação por Membranas .....	11
4.2. Membranas Trocadoras de Íons.....	11
4.3. Eletrodialise .....	13
4.4. Mecanismos de transporte .....	14
4.4.1. Exclusão de Donnan.....	14
4.4.2. Polarização de concentração e corrente limite .....	14
4.4.3. Rendimento de Faraday .....	17
4.4.4. Transporte sem migração .....	18
4.4.5. Transporte com migração.....	18
4.5. Modelo Matemático do Sistema de Eletrodialise .....	19
<b>5. Dados Experimentais .....</b>	<b>22</b>
5.1. Equipamentos.....	22
5.2. Procedimento Experimental .....	23
5.3. Planejamento Experimental .....	24
5.4. Resultados Experimentais .....	24
5.4.1. Cloreto de Sódio .....	24
5.4.2. Cloreto de Potássio.....	26
5.4.3. Sulfato de Sódio.....	27
5.4.4. Cloreto de Magnésio .....	29
5.5. Tratamento dos Dados.....	30
<b>6. Resultados e Discussões.....</b>	<b>34</b>
6.1. Cloreto de Sódio .....	34
6.2. Cloreto de Potássio .....	36
6.3. Sulfato de Sódio.....	39
6.4. Cloreto de Magnésio .....	42
6.5. Validação do modelo para um sistema de eletrodialise .....	46
<b>7. Planejamento de Atividades .....</b>	<b>49</b>



<b>8. Conclusões .....</b>	<b>50</b>
<b>9. Referências.....</b>	<b>52</b>

## 1. Resumo

O processo de separação por eletrodialise é baseado nas propriedades das membranas trocadoras de íons, as quais permitem o transporte seletivo de espécies carregadas. A aplicação de corrente elétrica na célula de eletrodialise resulta no fluxo de solvente e soluto através das membranas, permitindo a formação de dois tipos de compartimentos distintos: diluído (solução que perde íons) e concentrado (solução receptora de íons). O transporte de sal e água pelas membranas é dependente principalmente da concentração de sal inicial do diluído e da densidade de corrente elétrica aplicada, sendo que os ensaios realizados em laboratório permitiram quantificar como esses parâmetros irão influenciar a transferência do soluto. O presente trabalho visa validar a modelagem matemática proposta para a transferência de massa no sistema de eletrodialise através da obtenção de parâmetros que permitam o cálculo da densidade de corrente limite.

## 2. Abstract

The electrodialysis separation process is based on the properties of ion exchange membranes, which allow the selective transport of charged species. The application of electric current in the electrodialysis cell results in the flow of solvent and solute through membranes, allowing the formation of two distinct compartments: diluate (which loses ions) and concentrate (which receive ions). The transport of salt and water through membranes is mainly dependent on the initial concentration of salt in the diluate and on the current density. The tests performed in laboratory allowed the quantification of how these parameters will influence the transfer of the solute. The present work aims to validate the mathematical model proposed for the mass transfer in electrodialysis system by obtaining parameters related to the limiting current density.

### 3. Introdução

A água é o recurso natural mais importante para o desenvolvimento da vida. Enquanto os animais utilizam os recursos hídricos para funções puramente vitais, os humanos utilizam estes recursos como insumos para o funcionamento e crescimento da sociedade. Dentre as formas de emprego da água pelos seres humanos, pode-se destacar a utilização pessoal (higiene pessoal, preparo de alimentos, lavagens em geral), na agricultura (irrigação) e na industrial (matéria-prima ou como produtos auxiliares), sendo a qualidade da água definida de acordo com a aplicação.

O acelerado crescimento da população mundial, principalmente no século XX, gerou uma demanda excessiva pelos recursos hídricos, sobretudo nas áreas urbanas. Conseqüentemente, este fato trouxe grandes problemas de abastecimento e poluição das águas, tais como a necessidade de buscar mananciais cada vez mais distantes, o comprometimento dos recursos disponíveis pelos esgotos domésticos e efluentes industriais e os riscos potenciais à população em decorrência do uso da água de mananciais degradados.

O problema da degradação ambiental e da escassez da água é um ciclo vicioso, que ocorre em dois momentos distintos: na busca por recursos naturais e na disposição de resíduos na natureza. É importante destacar que a água está presente nas duas situações, sendo que o homem capta a água no mesmo local em que outro lançou seus resíduos.

Para evitar a degradação das fontes de água limpa é necessária uma série de esforços coletivos, dentre eles, o uso racional da água, o reúso da água e o tratamento dos efluentes industriais e domésticos. Como o uso racional e o reúso da água fogem do escopo deste trabalho, será abordado, a seguir, o processo de tratamento dos efluentes.

Em geral, os efluentes gerados nas grandes cidades são captados através de uma rede coletora, que os leva até uma estação de tratamento de esgoto (ETE). O tratamento de esgoto inclui processos físicos, químicos e biológicos para a remoção dos contaminantes, permitindo sua volta para o meio ambiente.

Por outro lado, pelo fato de terem diferentes compostos químicos em sua composição, os efluentes industriais requerem um pré-tratamento interno antes de

serem lançados ao meio ambiente. Uma vez que efluentes com menores concentrações iônicas podem ser mais facilmente tratados, como é o caso do fenol, um dos possíveis pré-tratamentos de efluentes industriais é a eletrodialise (ED).

A eletrodialise é utilizada para remover compostos iônicos presentes em um fluido através da aplicação de um campo elétrico em um conjunto de membranas trocadoras de íons (ânions e cátions). Verifica-se, portanto, que a eletrodialise pode adequar-se como pré-tratamento no processo de tratamento de efluentes, e por este motivo, será estudada em detalhes no presente trabalho.

## 4. Revisão Bibliográfica

### 4.1. Processos de Separação por Membranas

Membrana é uma camada de um material específico que possui a função de criar uma barreira seletiva entre duas fases, permanecendo impermeável à passagem de partículas específicas quando o sistema é exposto a uma perturbação. Devido à essa propriedade, as membranas são utilizadas em processos de separação, purificação e fracionamento de misturas.

As principais características de uma membrana estão relacionadas com sua seletividade, permeabilidade, estabilidade química e mecânica, espessura e tamanho dos poros. Essas características, aliadas às propriedades químicas da membrana, determinam a gama de processos que podem empregar a membrana em questão. Em geral, os processos industriais baseados em separação por membranas mais comuns são a microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (UF), osmose reversa (OR), pervaporação (PV) e eletrodialise (ED).

As membranas utilizadas nos processos de MF, UF, OR e PV têm como principal característica o tamanho dos poros, sendo a força motriz desses processos a diferença de pressão hidrostática aplicada. A PV é um sistema mais complexo uma vez que a separação é efetuada devido à diferença de pressão de vapor dos compostos envolvidos.

Já o processo de separação por eletrodialise requer um tipo especial de membranas, denominadas membranas trocadoras de íons. Estas membranas permitem a passagem seletiva de espécies carregadas eletricamente, sendo, portanto, fundamentais ao processo de dessalinização de água por eletrodialise. O próximo tópico irá abordar mais detalhadamente o princípio de funcionamento deste tipo de membranas.

### 4.2. Membranas Trocadoras de Íons

Como já mencionado, as membranas trocadoras de íons permitem o transporte seletivo de espécies carregadas. Esta transferência é dependente do sinal da carga da

espécie, sendo as membranas trocadoras de cátion (MTC) responsáveis pela passagem de cátions, e as membranas trocadoras de ânions (MTA) responsáveis pela passagem de ânions.

A transferência seletiva de íons é regida por um mecanismo eletrostático, ou seja, uma membrana trocadora de cátions permite a passagem de cátions (contra-íons) e repele os ânions (co-íons) por possuir grupos funcionais com carga negativa em sua matriz polimérica (íons fixos). A Figura 1 apresenta um esquema de uma membrana trocadora de cátions:

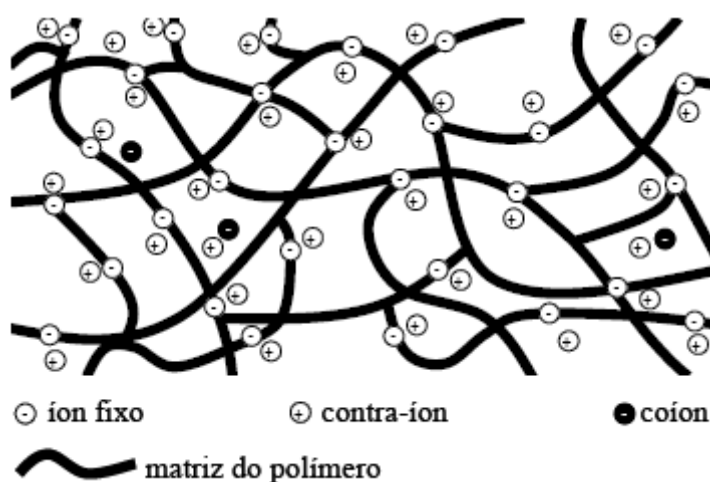


Figura 1 - Representação esquemática de uma membrana trocadora de cátions

As membranas trocadoras de íons podem ser homogêneas ou heterogêneas. As membranas homogêneas são obtidas por polimerização direta de monômeros funcionais por via química ou radioquímica, enquanto as membranas heterogêneas são elaboradas a partir de partículas coloidais trocadoras de íons incorporadas em uma resina fenólica ou um polímero.

As propriedades das membranas trocadoras de íons são determinadas por diferentes parâmetros, tais como a densidade da rede polimérica, o comportamento hidrofílico ou hidrofóbico da matriz, o tipo e concentração das cargas no polímero e a morfologia da membrana. As propriedades de uma MTI que irão definir suas aplicações são a taxa de hidratação, resistência elétrica, estabilidade mecânica, capacidade de troca e a seletividade.

### 4.3. Eletrodialise

Uma célula típica de eletrodialise consiste em uma série de membranas trocadoras de cátions e ânions dispostas alternadamente em paralelo entre o ânodo e o cátodo. Quando aplicado um potencial elétrico nas duas extremidades do arranjo, as células individuais entre duas membranas consecutivas alimentadas por soluções iônicas irão permitir a migração dos cátions em direção ao cátodo, e dos ânions em direção ao ânodo. A figura a seguir representa esquematicamente uma célula de eletrodialise com os respectivos perfis de concentração dos cátions e ânions:

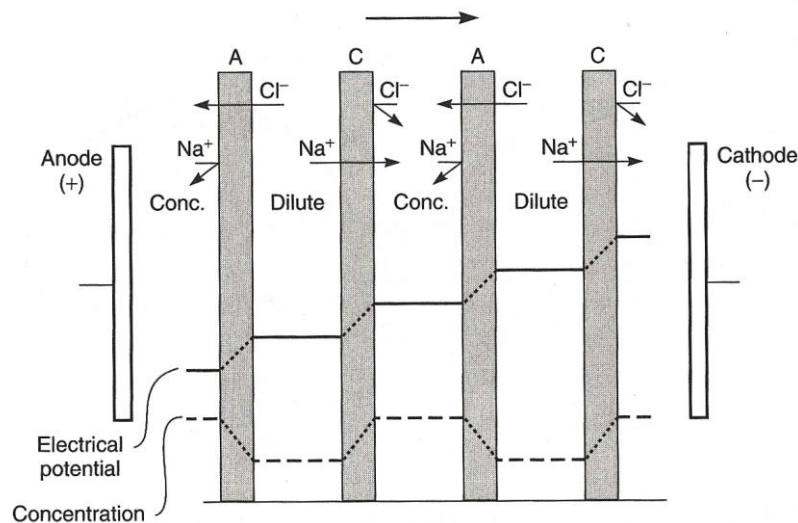


Figura 2 - Representação esquemática de uma célula de eletrodialise com os respectivos perfis de concentração dos cátions e ânions

Observa-se no esquema apresentado acima a formação de dois tipos de compartimentos distintos, o do diluído e o do concentrado. O diluído corresponde à solução iônica que irá perder seus íons, enquanto o concentrado corresponde à solução que irá receber estes íons. É importante destacar que esta transferência é possível devido ao arranjo alternado das membranas, uma vez que o cátion que sai do diluído atravessa facilmente a membrana trocadora de cátions e é barrado pela membrana trocadora de ânions disposta na sequência, enquanto o inverso é verificado para os ânions.

Atualmente, a eletrodialise é utilizada principalmente no processo de dessalinização de soluções salinas, tanto para produzir soluções salinas específicas, quanto para produzir água potável a partir da água do mar. Além disso, estimulada pelo desenvolvimento de novas membranas trocadoras de íons, outros usos da



eletrodiálise têm ganhado maior interesse, principalmente nas indústrias alimentícias, farmacêuticas, de biotecnologia, de tratamentos de resíduos, entre outras.

#### 4.4. Mecanismos de transporte

##### 4.4.1. Exclusão de Donnan

A transferência de massa nos processos de eletrodiálise pode ser descrita a partir de modelos termodinâmicos baseados na descrição de equilíbrio de fases e modelos cinéticos. Uma membrana trocadora de íons irá impedir a passagem das espécies carregadas com carga de mesmo sinal que os íons fixos à sua matriz, sendo este efeito denominado exclusão de Donnan.

A exclusão de Donnan pode ser descrita por um equilíbrio termodinâmico que permite o cálculo do potencial químico de um componente iônico nas duas fases presentes quando uma solução iônica está em equilíbrio com uma membrana trocadora de íons.

Para uma membrana trocadora de ânions de carga  $R^+$  imersa em uma solução eletrolítica contendo os íons  $A^+$  e  $B^-$ , o sistema de equações obtido a partir da igualdade dos potenciais químicos e da eletroneutralidade em cada uma das fases resulta na seguinte expressão da concentração da espécie A ( $C_A$ ) dentro da membrana:

$$\bar{C}_A = \frac{z_R \bar{C}_R}{2} \left( \sqrt{1 + \left( \frac{2C_A}{z_R \bar{C}_R} \right)^2} - 1 \right) \quad (1)$$

onde:

$C_A$  = concentração da espécie A dentro da membrana [ $\text{mol.m}^{-3}$ ];

$z_R$  = valência do íon R;

$C_R$  = capacidade de troca do material [ $\text{mol.m}^{-3}$ ];

##### 4.4.2. Polarização de concentração e corrente limite

O fenômeno de polarização de concentração, descrito pela teoria da camada limite, é comum aos sistemas operando uma transferência de matéria seletiva através

de uma interface. Na eletrodialise, este fenômeno ocorre devido à diferença de mobilidade dos íons existentes na solução eletrolítica e na membrana trocadora de íons. A Figura 3 representa o fenômeno de polarização de concentração para uma membrana trocadora de cátions:

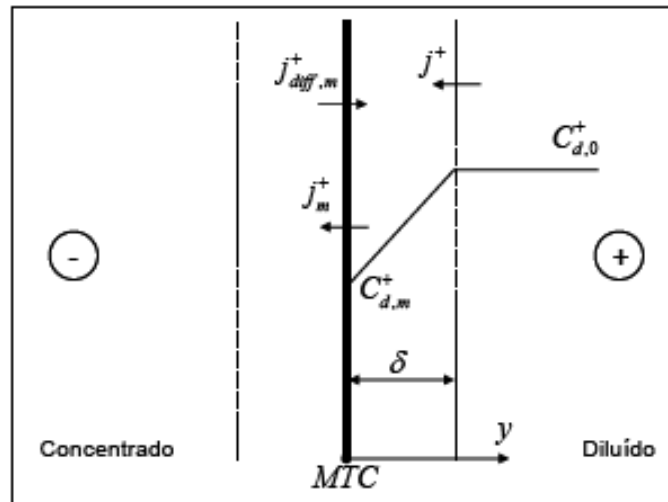


Figura 3 - Polarização de concentração para uma membrana trocadora de cátions

onde:

$j^+$  = fluxo de cátions na solução [ $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ];

$j_m^+$  = densidade de fluxo de cátions através da membrana [ $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ];

$C_{d,m}^+$  = concentração de cátions no diluído na superfície da membrana [ $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ];

$C_{d,0}^+$  = concentração de cátions no diluído fora da camada limite [ $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ];

$j_{diff,m}^+$  = fluxo difusivo através da membrana [ $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ];

$\delta$  = espessura da camada limite.

A densidade de corrente limite é definida como sendo o valor em que a concentração de um determinado íon na membrana tende a zero. Este parâmetro depende da concentração e das características da espécie iônica em solução, tais como o coeficiente de difusão e o número de transporte, das propriedades de seletividade da membrana e das condições hidrodinâmica dentro dos compartimentos.

A densidade de corrente em função do potencial aplicado entre os eletrodos é apresentada na Figura 4:

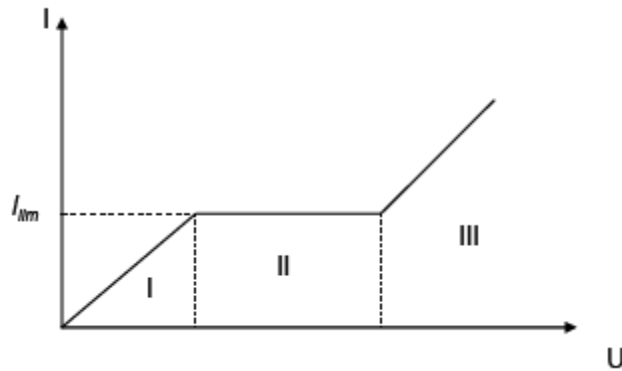


Figura 4 - Curva de intensidade de corrente em função do potencial elétrico

Verifica-se a existência de três zonas distintas de acordo com o aumento do potencial elétrico. Em um primeiro momento, a intensidade de corrente varia linearmente com o potencial elétrico, ou seja, o sistema segue a lei de Ohm e, portanto, a resistência elétrica é igual ao inverso da inclinação da reta. Na segunda zona, a intensidade de corrente permanece constante apesar do aumento do potencial, sendo o valor da corrente igual ao valor da corrente limite. Finalmente, na terceira zona a intensidade de corrente volta a crescer com o potencial, fenômeno este associado ao transporte de corrente pelos íons  $H^+$  e  $OH^-$  produzidos pela dissociação da água.

Dessa forma, tratando-se de concentração e/ou desmineralização de soluções, é indispensável trabalhar com uma intensidade de corrente inferior à intensidade limite. No entanto, quando se espera atingir a dissociação da água para produzir os íons  $H^+$  e  $OH^-$ , a intensidade deve ser superior à intensidade de corrente limite, o que ocorre, por exemplo, no caso da eletrodialise com membranas bipolares.

Experimentalmente, pode-se determinar a densidade de corrente limite traçando-se a curva de polarização e determinando-se o valor da intensidade correspondente ao patamar. Por outro lado, o método usualmente empregado, que fornece uma melhor precisão, consiste em plotar a resistência ( $U/I$ ) em função do inverso da corrente ( $1/I$ ). O ponto de inflexão dessa curva será a corrente limite (Figura 5).

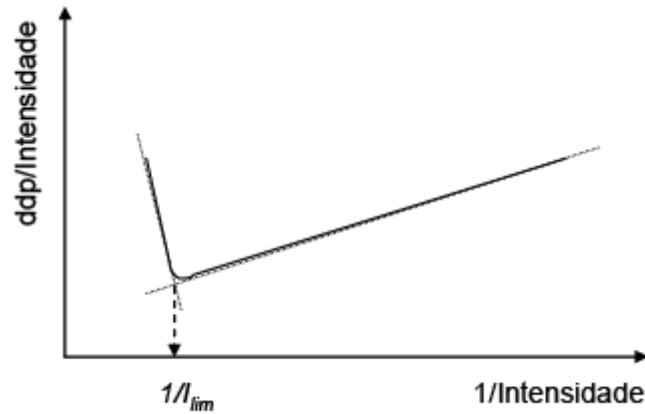


Figura 5 - Determinação da corrente limite experimentalmente

A equação empírica para determinar a densidade de corrente limite proposta por [5] é apresentada abaixo:

$$i_{lim} = a(C_s^d)^n u^b \quad (2)$$

onde:

$i_{lim}$  = densidade de corrente limite [ $A/m^2$ ];

$a, b$  = constantes dependentes da geometria

$n$  = constante;

$C_s^d$  = concentração da solução no compartimento do diluído [ $Keq/m^3$ ];

$u$  = velocidade linear de escoamento no compartimento [ $m/s$ ].

#### 4.4.3. Rendimento de Faraday

A eficácia de uma eletrodialise pode ser determinada pelo rendimento de Faraday, que é definido como a fração de corrente efetivamente transportada pelos íons migrando do diluído em direção ao concentrado. Este rendimento é obtido pela razão entre o número de íons realmente transportado pelo número de equivalentes teóricos, que numericamente é dado por:

$$\eta = \frac{J_s}{i/F} \quad (3)$$

onde:

$J_s$  = fluxo molar do íon [ $eq.s^{-1}.cm^{-2}$ ];

$i$  = densidade de corrente aplicada [ $C.s^{-1}.cm^{-2}$ ];

$F$  = constante de Faraday [96480  $C.eq^{-1}$ ].

#### 4.4.4. Transporte sem migração

Na ausência de um potencial elétrico, o fluxo volumétrico do solvente ( $m^3.m^{-2}.s^{-1}$ ) e o fluxo molar dos solutos ( $mol.m^{-3}.s^{-1}$ ) devidos à osmose através de uma membrana semipermeável podem ser descritos pelas seguintes equações:

$$J_v = L_p \sigma \Delta \Pi_i \quad (4)$$

$$J_i = P_i \Delta \Pi_i + \bar{C}_i (1 - \sigma) J_v \quad (5)$$

onde:

$J_v$  = fluxo volumétrico do solvente;

$L_p$  = permeabilidade da membrana ao solvente;

$\sigma$  = coeficiente de reflexão;

$\Delta \Pi_i$  = gradiente de pressão osmótica através da membrana;

$J_i$  = fluxo molar dos solutos;

$P_i$  = coeficiente de permeabilidade;

$C_i$  = concentração média dos solutos nos dois lados da membrana.

#### 4.4.5. Transporte com migração

Quando se aplica corrente elétrica na célula de eletrodialise, o fluxo de solvente ( $J_w$ ) será resultado da contribuição osmótica e eletro-osmótica, enquanto o fluxo de soluto ( $J_s$ ) será expresso pela soma das contribuições da difusão, migração e convecção:

$$J_w = L_p \sigma \Delta \Pi_i + \frac{t_w i}{F} \quad (6)$$

$$J_s = P_s \Delta C_s + \frac{t_s i}{F} + \bar{C}_s (1 - \sigma) J_w \quad (7)$$

onde:

$L_p$  = permeabilidade da membrana ao solvente;

$\sigma$  = coeficiente de reflexão;

$\Delta \Pi_i$  = gradiente de pressão osmótica através da membrana;

$t_w$  = número de transporte da água;

$i$  = corrente elétrica aplicada;

$F$  = constante de Faraday;

$P_s$  = coeficiente de permeabilidade do soluto;

$\Delta C_s$  = diferença de concentração do soluto através das membranas;

$t_s$  = número de transferência do sal;

$C_s$  = concentração média do sal nos dois lados da membrana.

Normalmente, a contribuição osmótica é desprezível para o fluxo de solvente, enquanto para o soluto, a contribuição da migração é preponderante à difusão e à convecção. Com estas simplificações, as equações (8) e (9) podem ser reescritas da seguinte forma:

$$J_w = \frac{t_w i}{F} \quad (8)$$

$$J_s = \frac{t_s i}{F} \quad (9)$$

#### 4.5. Modelo Matemático do Sistema de Eletrodialise

O modelo matemático proposto por [11] é baseado no equacionamento de um sistema de eletrodialise em série, co-corrente e sem reciclo. Neste modelo, considera-se o balanço de cátions nos compartimentos do diluído, sendo as principais variáveis de análise relativas à área efetiva de troca das membranas ( $A_{ef}$ ) e à densidade de corrente ( $i$ ). Os balanços para encontrar as concentrações de saída em função destas duas variáveis foram feitos considerando as seguintes hipóteses:

- compartimentos do concentrado e do diluído de mesma geometria;
- regime permanente ( $dC_s/dt=0$ );
- fluxo dos cátions igual ao fluxo dos ânions nas membranas;
- potencial de concentração devido a diferenças de concentração entre o concentrado e o diluído desprezível quando comparado à queda de voltagem devido à resistência ôhmica das soluções (Lee, Sarfert *et al.*, 2002);

- diferenças de concentração no concentrado e no diluído devido à difusão de íons e ao transporte osmótico e eletro-osmótico da água expressos na corrente de utilização (Strathmann *et al.*, 2004);
- espessura das membranas desconsideradas nos balanços de massa;
- densidade e viscosidade do concentrado e diluído constantes.

O esquema ampliado do volume de controle diferencial no compartimento do diluído é apresentado na Figura 6.

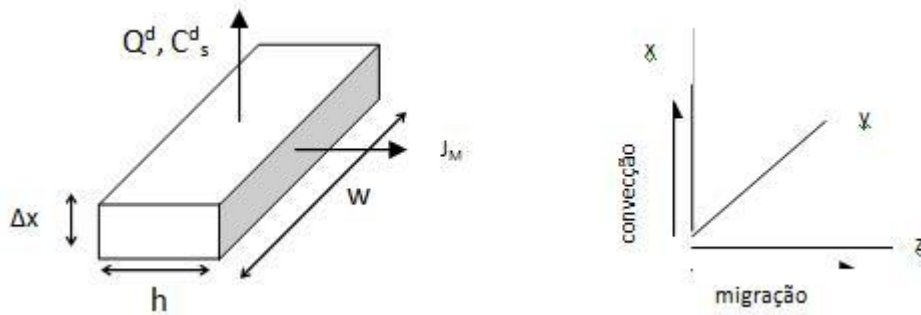


Figura 6 - Volume diferencial no compartimento de diluído

Pode-se observar que a transferência de massa no compartimento é resultado dos fluxos devido à migração na direção z e à convecção na direção x. A difusão dos íons no sentido x é muito inferior ao fluxo convectivo e, portanto, é desprezível.

Desenvolvendo o balanço de massa e realizando as manipulações necessárias, a diferença de concentração tanto do diluído como no concentrado ao longo do compartimento na direção x é dada por:

$$d^{\Delta}C = \frac{\xi E w}{Z_c v_c \left( \frac{h}{\Lambda_M [\Delta C_s + C_s^{fc}]} + \frac{h}{\Lambda_M [C_s^{fd} - \Delta C_s]} + R^{am} + R^{cm} \right) l} \quad (10)$$

onde:

$dC$  = diferencial da concentração do sal entre o ponto de entrada e qualquer ponto ao longo do compartimento [Keq/m<sup>3</sup>];

$\Delta C_s$  = diferença de concentração do sal entre o ponto de entrada e qualquer ponto ao longo do compartimento [Keq/m<sup>3</sup>];

$C_s^{fc}$  = concentração de sal no fundo do compartimento concentrado [Keq/m<sup>3</sup>];

$C_s^{fd}$  = concentração de sal no fundo do compartimento diluído [Keq/m<sup>3</sup>];

$h$  = espessura do compartimento [m];  
 $w$  = comprimento da membrana [m];  
 $dx$  = diferencial da altura do compartimento [m];  
 $Q$  = vazão da solução salina no compartimento [ $m^3/s$ ];  
 $\xi$  = utilização de corrente;  
 $E$  = diferença de potencial aplicada ao empilhamento [V];  
 $Z_c$  = valência eletroquímica;  
 $\nu_c$  = número de cátions por molécula de sal;  
 $\Lambda_M$  = condutância molar da solução salina [ $Sm^2/K_{eq}$ ];  
 $R^{am}$  = resistência das membranas aniônicas [ $\Omega$ ];  
 $R^{cm}$  = resistência das membranas catiônicas [ $\Omega$ ];  
 $F$  = constante de Faraday [96480 C/eq];

É importante destacar que a diferença de potencial aplicada ao empilhamento ( $E$ ) pode ser calculada através da densidade de corrente limite, sendo, portanto, de interesse, uma correlação que permita a obtenção deste parâmetro para uma gama de sais variados.



## 5. Dados Experimentais

### 5.1. Equipamentos

A planta piloto de eletrodialise em processo batelada (Figura 7) é constituída por um conjunto de membranas do tipo PCCell 64 0 02, cuja ddp é regulada através de uma fonte galvanicamente isolada com corrente contínua ICEL PS-6100, sendo as amperagens e voltagens máximas permitidas de 5A e 30V, respectivamente. As informações técnicas a respeito das membranas estão listadas na tabela a seguir:

Tabela 1 - Informações técnicas das membranas	
Dimensões	
Largura e comprimento da membrana	110 x 110 mm
Área ativa da membrana	64 cm <sup>2</sup> /membrana
Comprimento de processo	80 mm
Espessura da célula	0,5 mm
Número de pares de célula	5
Materiais	
Ânodo	Pt/Ir revestido de Titânio
Cátodo	Aço V4A
Compartimento dos eletrodos	Polipropileno

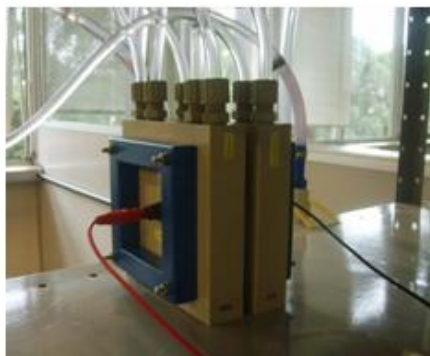


Figura 7 – Planta piloto de eletrodialise e empilhamento de membranas PCCell

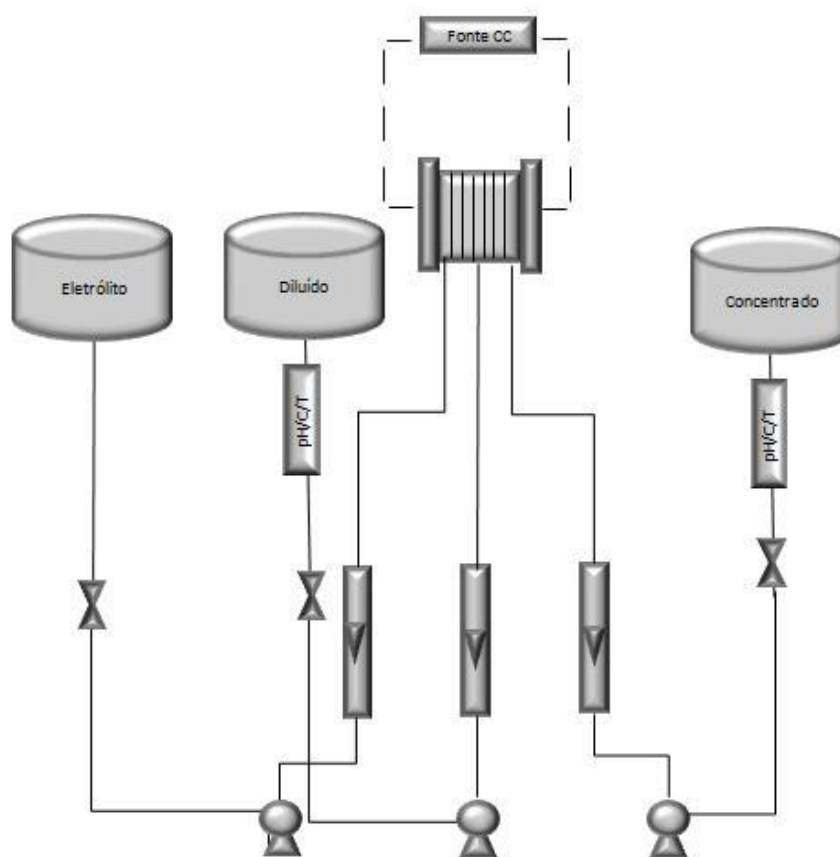
As soluções utilizadas no experimento são mantidas em três tanques distintos (diluído, concentrado e eletrólito), onde as vazões são reguladas por bombas magnéticas do tipo BOMAX NH-50PX-T e medidas por rotâmetros de plástico Applitech localizados na linha de alimentação.

Para as análises de condutividade, utiliza-se o condutímetro Tecnal para a realização de medidas on-line.

As informações relativas ao sistema hidráulico são apresentadas abaixo:

Diâmetro interno do tubo de conexão à membrana	8 mm
Vazão através dos eletrodos	150 l/h
Vazão através das células de diluído e concentrado	4 a 10 l/h (por par de célula)
Máxima queda de pressão permitida na membrana	0,5 bar

O fluxograma abaixo representa esquematicamente o arranjo experimental do empilhamento de membranas, do sistema hidráulico e elétrico de alimentação, além do sistema de aquisição de dados de condutividade:



**Figura 8 - Esquema representativo da planta piloto de eletrodialise**

## 5.2. Procedimento Experimental

As soluções do concentrado e diluído atravessam os compartimentos do empilhamento de membranas ao mesmo tempo em que é aplicado um potencial elétrico no sistema de eletrodialise. Para a determinação da densidade de corrente

limite, a saída do tanque do concentrado é conectada ao tanque do diluído e a saída do tanque do diluído é conectada ao tanque concentrado para que a concentração se mantenha constante. A velocidade das correntes também é mantida constante durante o experimento. Aumenta-se o potencial elétrico gradativamente, em intervalos de um minuto, e realizam-se leituras da corrente. Finalmente, plotam-se os dados da resistência em função do inverso da corrente para se determinar a densidade de corrente limite.

Para a validação do modelo, o experimento foi conduzido da mesma forma que o descrito anteriormente, porém com a saída dos compartimentos concentrado e diluído conectadas aos seus próprios tanques.

Analisou-se os seguinte solutos: cloreto de sódio (NaCl), sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), cloreto de potássio (KCl) e cloreto de magnésio ( $\text{MgCl}_2$ ).

### 5.3. Planejamento Experimental

Para o planejamento experimental em questão, usou-se o procedimento fatorial em três níveis:  $3^n$ , onde n é o número de variáveis independentes. Para esse experimento, a densidade de corrente limite é a variável dependente e a concentração do diluído e a velocidade linear são as variáveis independentes.

Os níveis para cada variável são apresentados abaixo:

Tabela 3 – Níveis das variáveis independentes para o cálculo da densidade de corrente limite

Limite	$C_s^d$ ( $\text{K}_{\text{eq}}/\text{m}^3$ )	u (m/s)
Superior	0,05	0,069
Médio	0,03	0,042
Inferior	0,01	0,014

### 5.4. Resultados Experimentais

#### 5.4.1. Cloreto de Sódio

Os resultados experimentais da resistência da célula (V/I) em função do inverso da corrente elétrica aplicada (1/I) para o cloreto de sódio são apresentados nas figuras a seguir:

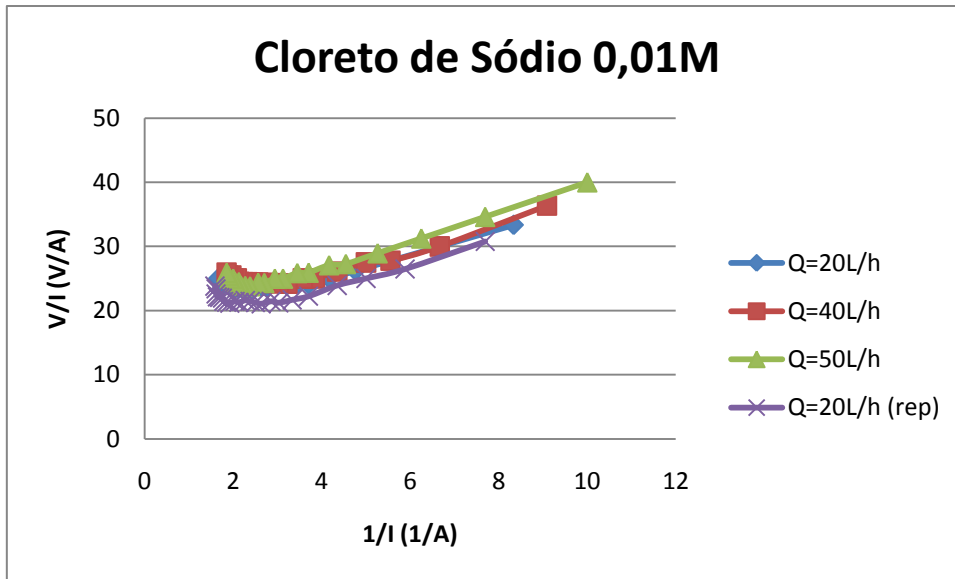


Figura 9 - Dados experimentais para cloreto de sódio 0,01M

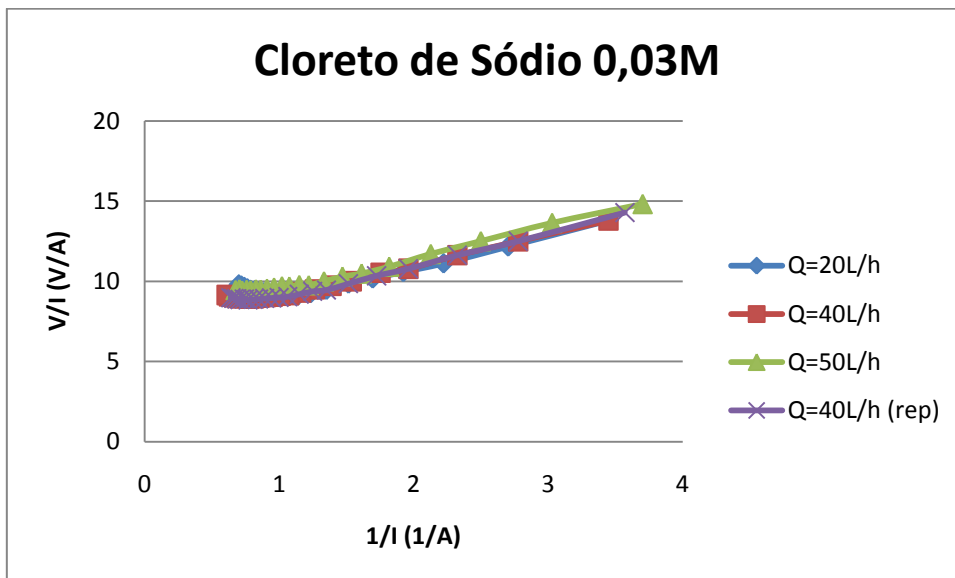


Figura 10 - Dados experimentais para cloreto de sódio 0,03M

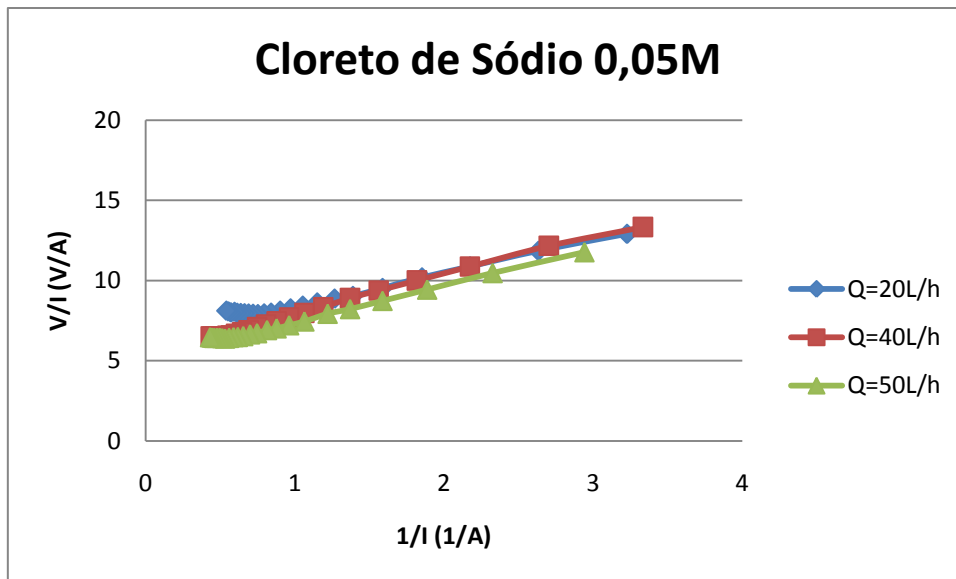


Figura 11 - Dados experimentais para cloreto de sódio 0,05M

#### 5.4.2. Cloreto de Potássio

Os resultados experimentais da resistência da célula ( $V/I$ ) em função do inverso da corrente elétrica aplicada ( $1/I$ ) para o cloreto de potássio são apresentados nas figuras a seguir:

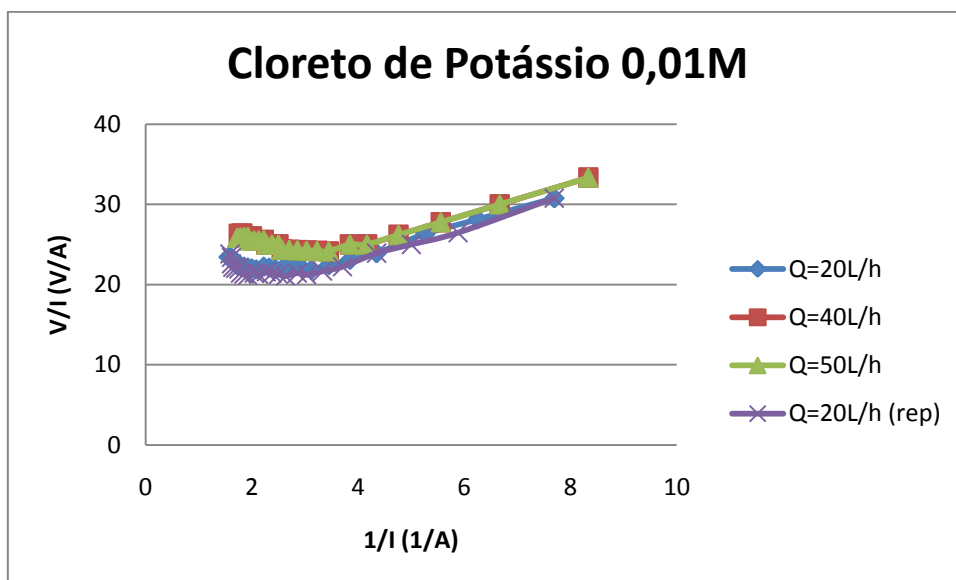


Figura 12 - Dados experimentais para cloreto de potássio 0,01M

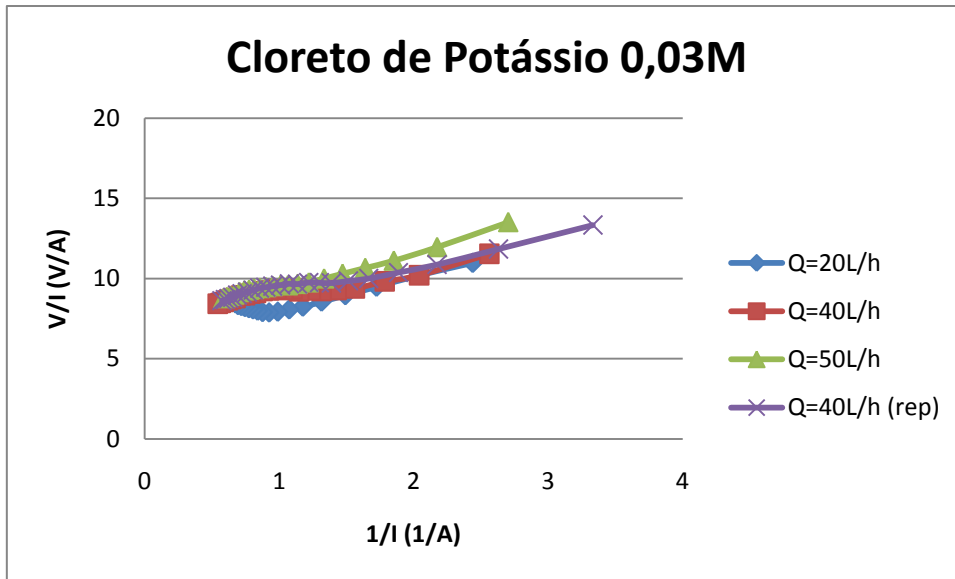


Figura 13 - Dados experimentais para cloreto de potássio 0,03M

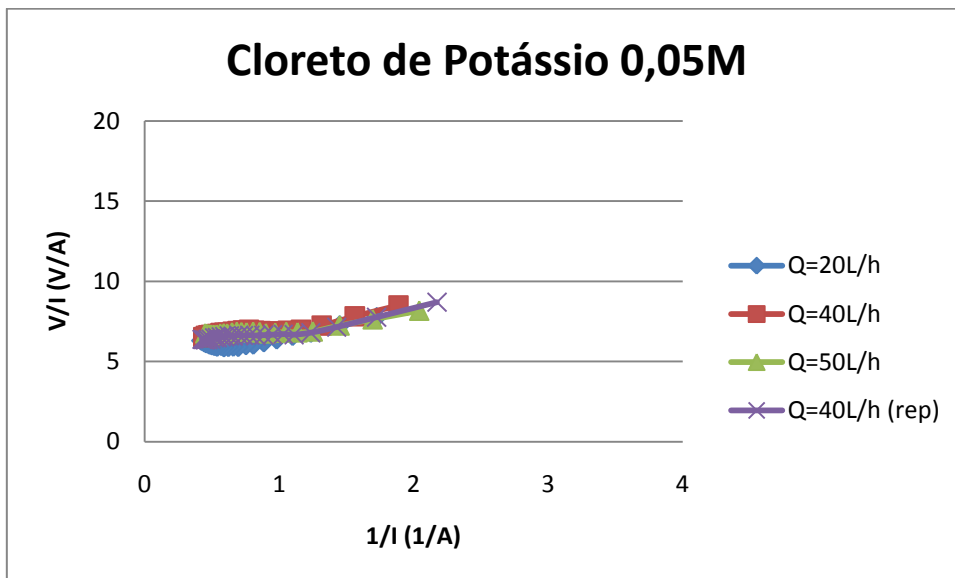


Figura 14 - Dados experimentais para cloreto de potássio 0,05M

### 5.4.3. Sulfato de Sódio

Os resultados experimentais da resistência da célula ( $V/I$ ) em função do inverso da corrente elétrica aplicada ( $1/I$ ) para o sulfato de sódio são apresentados nas figuras a seguir:

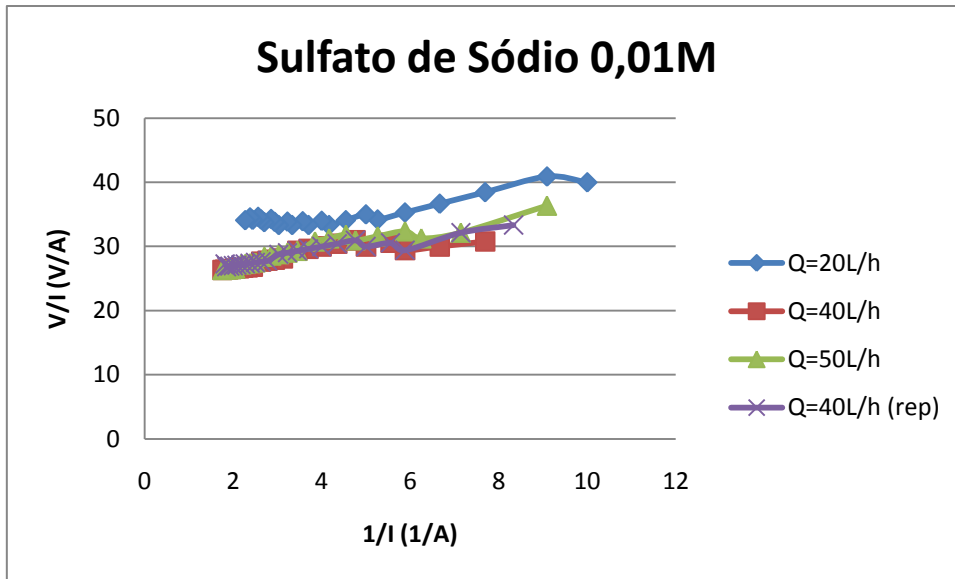


Figura 15 - Dados experimentais para sulfato de sódio 0,01M

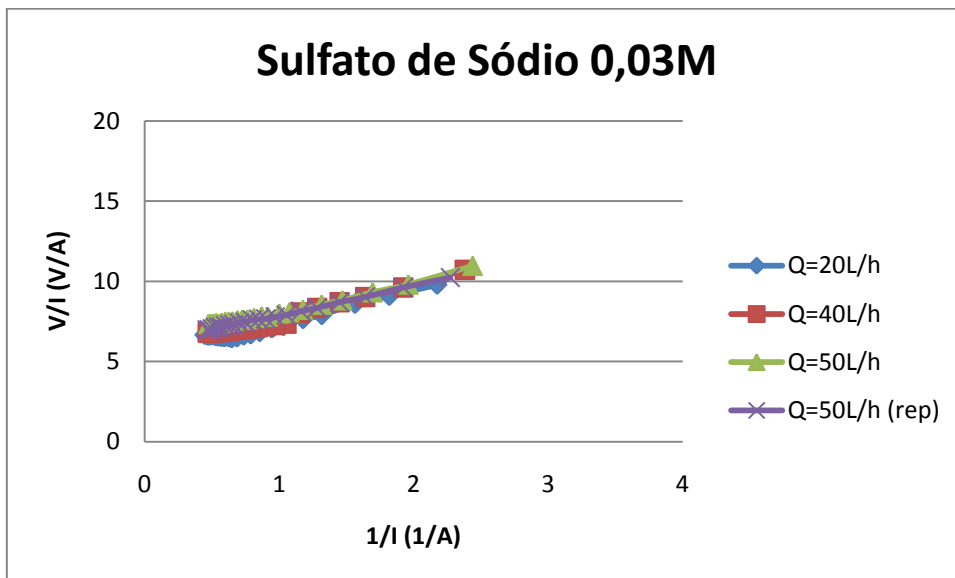


Figura 16 - Dados experimentais para sulfato de sódio 0,03M

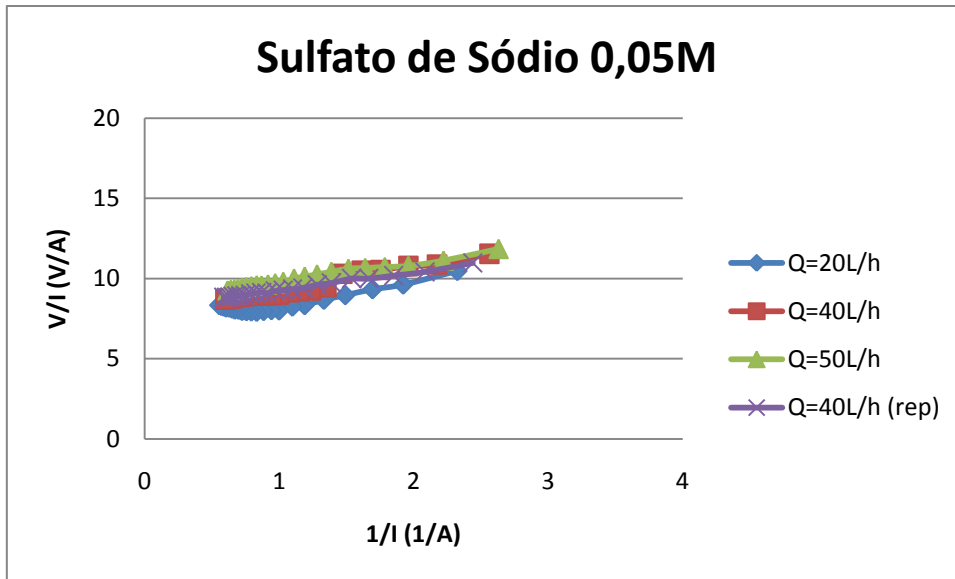


Figura 17 - Dados experimentais para sulfato de sódio 0,05M

#### 5.4.4. Cloreto de Magnésio

Os resultados experimentais da resistência da célula ( $V/I$ ) em função do inverso da corrente elétrica aplicada ( $1/I$ ) para o cloreto de magnésio são apresentados nas figuras a seguir:

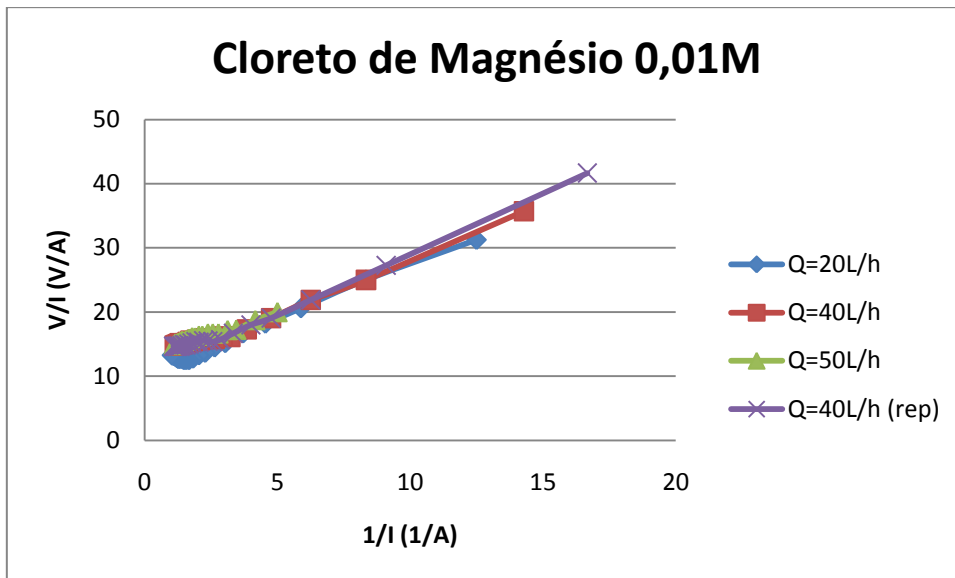


Figura 18 - Dados experimentais para cloreto de magnésio 0,01M



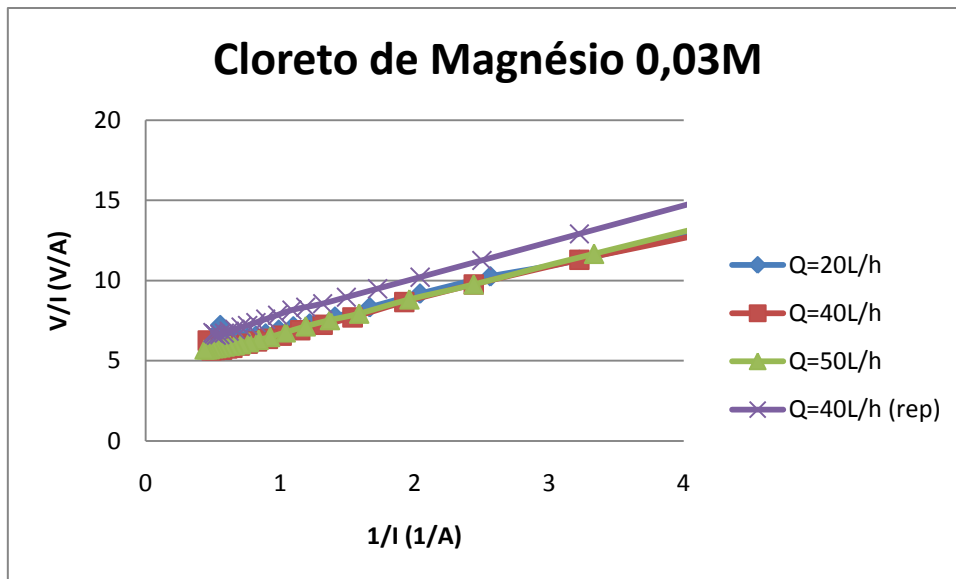


Figura 19 - Dados experimentais para cloreto de magnésio 0,03M

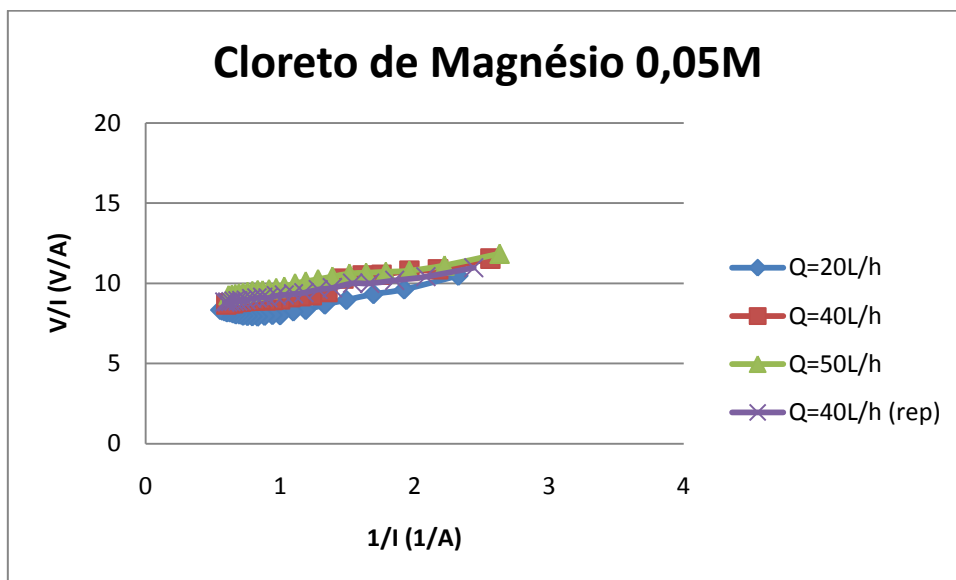


Figura 20 - Dados experimentais para cloreto de magnésio 0,05M

### 5.5. Tratamento dos Dados

Através dos experimentos descritos na seção 5.2, determinou-se a densidade de corrente limite em diferentes condições experimentais para os sais analisados. Para obter este parâmetro, utilizam-se as curvas de resistência ( $U/I$ ) em função do inverso da corrente ( $1/I$ ), nos quais o ponto de inflexão corresponde ao valor da corrente limite (Figura 21). O valor obtido graficamente é então dividido pela área de troca das membranas para se obter a densidade de corrente limite.

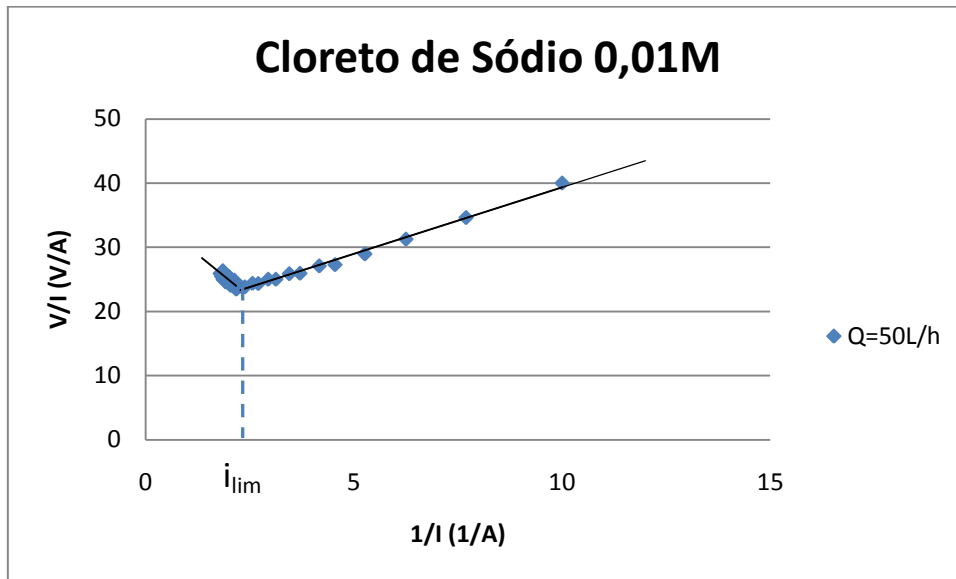


Figura 21 - Determinação da corrente limite a partir dos dados experimentais

Uma vez que a densidade de corrente limite pode ser relacionada à concentração de sal no compartimento e à velocidade da solução escoando por ele através da expressão (2), é possível obter os parâmetros  $a$ ,  $b$  e  $n$  da equação através da forma linearizada desta equação e dos resultados experimentais de cada sal. A equação da densidade de corrente linearizada é apresentada a seguir:

$$\log(i_{lim}) = \log(a) + n \log(C_s^d) + b \log(u) \quad (11)$$

Os parâmetros  $a$ ,  $b$  e  $n$  são então obtidos resolvendo-se o sistema linear indicado na equação (12), já que para a mesma concentração  $C_s^d$ , realizaram-se três experimentos variando-se a velocidade de escoamento ( $u$ ), resultando em um sistema de três equações e três incógnitas.

$$[A] \times [X] = [b] \quad (12)$$

onde:

$$[A] = \begin{bmatrix} 1 \\ \log(C_s^d) \\ \log(u) \end{bmatrix}^T ;$$

$$[X] = \begin{bmatrix} \log(a) \\ n \\ b \end{bmatrix};$$

$$[b] = [\log(i_{lim})].$$

Finalmente, realizou-se a média desses parâmetros para cada sal e calculou-se a densidade de corrente limite teórica (equação (2)) para comparação com o valor experimental. Essa comparação foi feita através das curvas de densidade de corrente limite teórica em função dos valores obtidos experimentalmente. Para efetuar o refinamento dos dados, realizou-se um tratamento estatístico para excluir os dados não compreendidos entre os limites inferior e superior da curva média obtida. Optou-se por utilizar a medida de um desvio padrão como limite superior e inferior, o qual foi obtido a partir da equação:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (i_{lim} - i_{lim}^*)^2}{n-2}} \quad (13)$$

onde:

$\sigma$  = desvio padrão;

$i_{lim}$  = densidade de corrente limite experimental [A/m<sup>2</sup>];

$i_{lim}^*$  = densidade de corrente limite calculada [A/m<sup>2</sup>];

$n$  = número de dados experimentais;

Dessa forma, os parâmetros  $a$ ,  $b$  e  $n$  foram recalculados após o descarte dos pontos, sendo estes os valores utilizados para o cálculo da densidade de corrente limite no modelo teórico. As figuras 22 e 23 ilustram o descarte dos dados localizados fora dos limites calculados para o caso do cloreto de sódio:

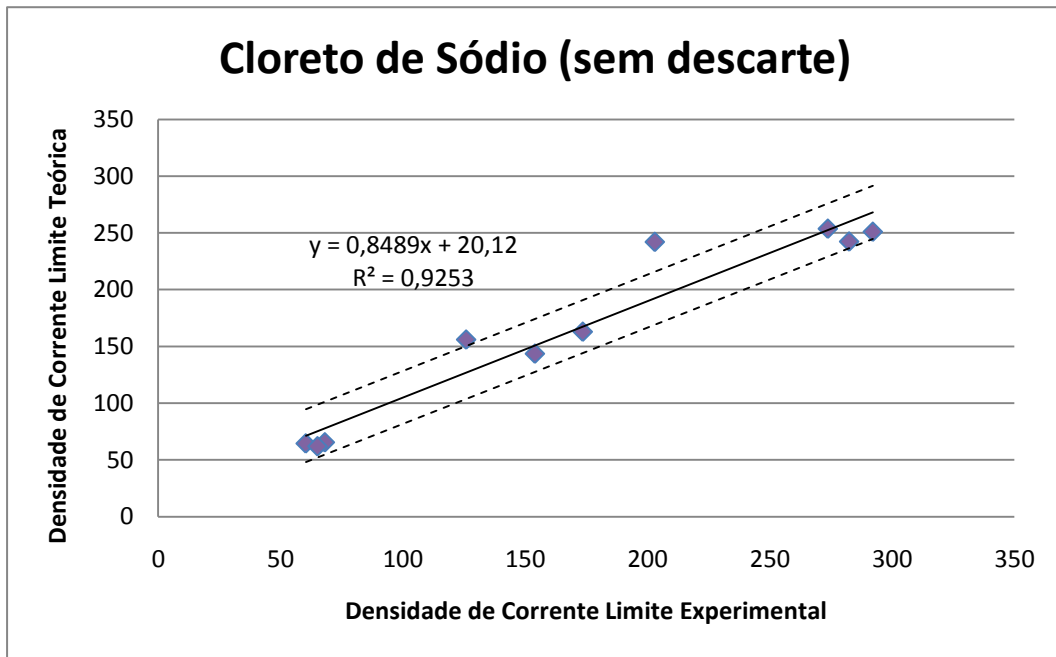


Figura 22 - Gráfico da correlação entre as densidades de corrente limite teóricas e experimentais para cloreto de sódio antes do tratamento estatístico

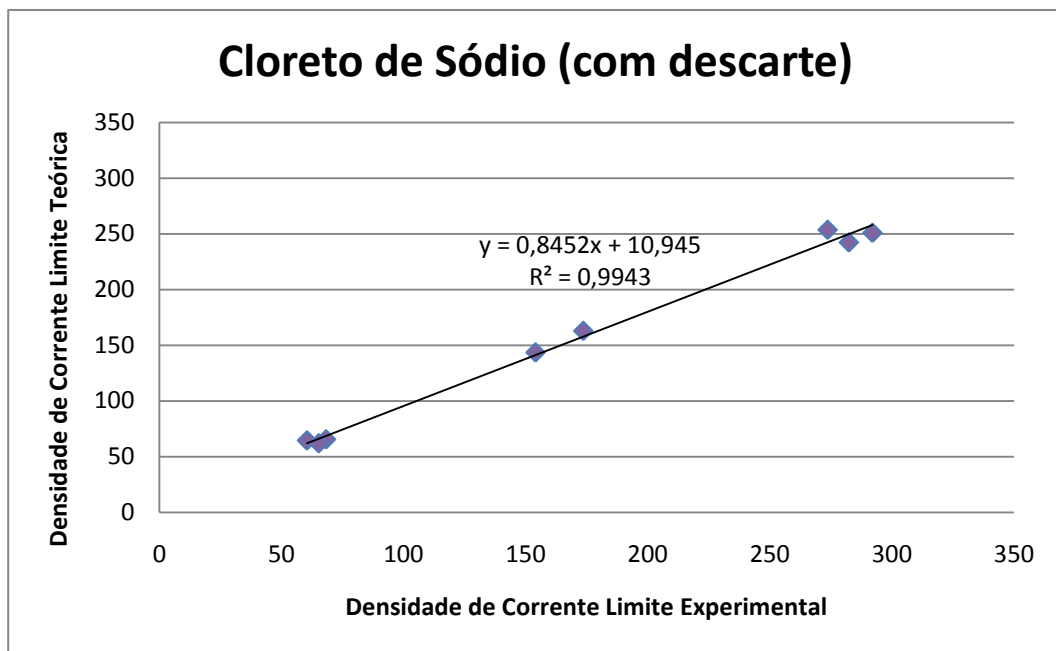


Figura 23 - Gráfico da correlação entre as densidades de corrente limite teóricas e experimentais para cloreto de sódio após o tratamento estatístico

## 6. Resultados e Discussões

### 6.1. Cloreto de Sódio

Os valores da densidade de corrente limite obtidos experimentalmente em função das vazões teóricas de escoamento são apresentados na Figura 24:

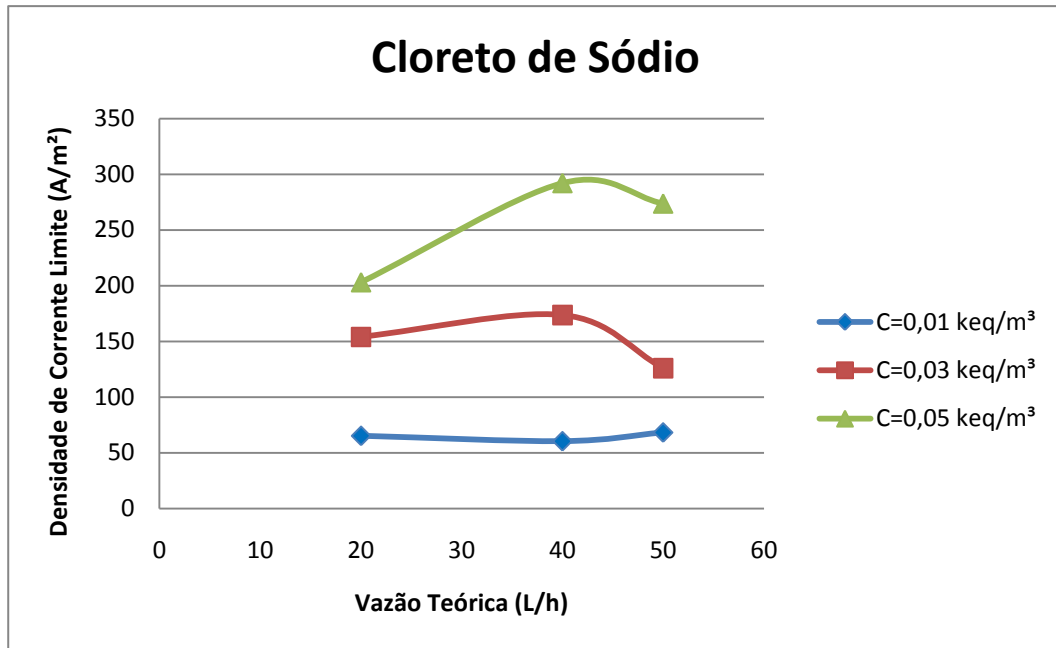


Figura 24 - Densidade de corrente limite em função da vazão teórica de escoamento para cloreto de sódio

Observa-se que o aumento da concentração do sal resulta em considerável aumento da densidade de corrente limite. Esse fato pode ser verificado pela comparação entre a densidade de corrente limite obtida para a concentração de 0,05 Keq /m<sup>3</sup> em relação ao valor obtido para a concentração de 0,01 Keq/m<sup>3</sup>, na qual conclui-se que houve um aumento de aproximadamente 32% para a vazão de 20 L/h, 21% para a vazão de 40L/h e 25% para 50L/h.

Também se verifica, a partir da curva acima, que a tendência das curvas para as concentrações mais altas (0,03 e 0,05 Keq /m<sup>3</sup>) são próximas, sendo observado um aumento da densidade de corrente limite entre as vazões de 20 L/h e 40 L/h, e um decréscimo entre as vazões de 40 L/h e 50 L/h.

Para a concentração de 0,01 Keq /m<sup>3</sup>, a tendência observada se diferenciou das demais, uma vez que o menor valor foi registrado para a vazão de 40 L/h e os desvios entre os três dados são menores.

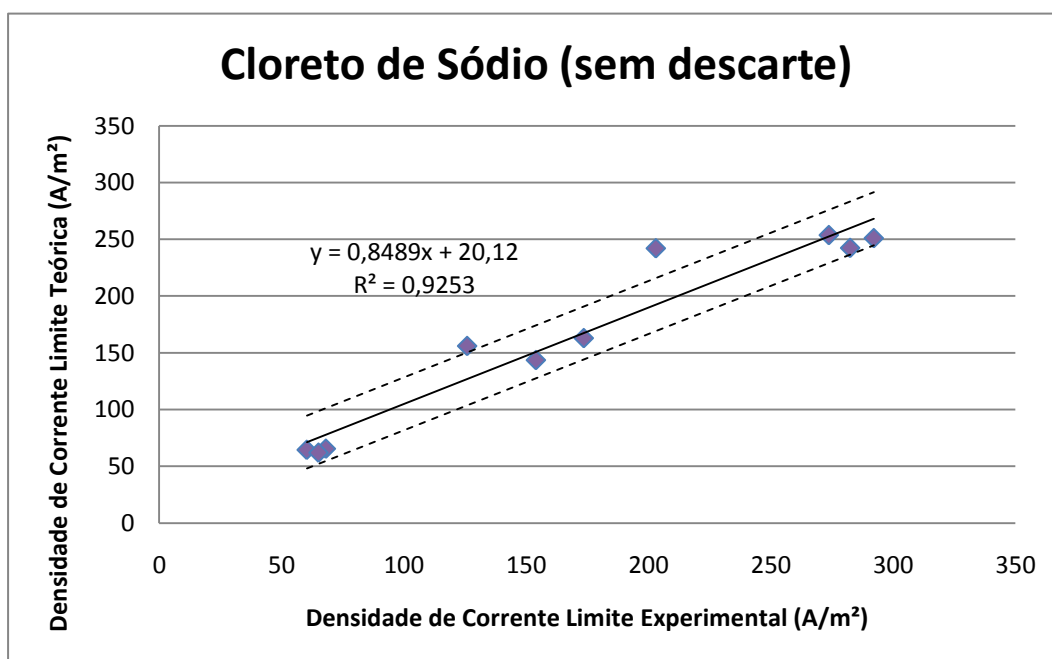
A resolução do sistema linear indicado na equação (12) resultou nos seguintes valores dos parâmetros a, b e n:

**Tabela 4 - Parâmetros a, b e n antes do tratamento estatístico para cloreto de sódio**

a	b	n
3686	0,847	0,0524

Verifica-se que as ordens de grandeza desses parâmetros são bem distintas, o que é reflexo da contribuição de cada termo no resultado da corrente limite teórica.

A partir destes dados é possível obter o gráfico da densidade de corrente limite teórica em função da densidade de corrente limite experimental. A Figura 25 apresenta este gráfico com os limites superior e inferior descritos na seção 5.5:



**Figura 25 - Gráfico da correlação entre as densidades de corrente limite teóricas e experimentais para cloreto de sódio antes do tratamento estatístico**

Observa-se que dois pontos encontram-se fora dos limites definidos, sendo necessário, portanto, descartá-los. Destaca-se que esses pontos correspondem às condições da concentração mais elevada (0,05 Keq/m<sup>3</sup>) e às vazões de 40 e 50 L/h. Uma vez excluídos, os dados remanescentes são utilizados para o refinamento dos parâmetros a, b e n, os quais são apresentados na tabela abaixo:

**Tabela 5 - Parâmetros a, b e n após o tratamento estatístico para cloreto de sódio**

a	b	n
4792	0,920	0,0250

Os parâmetros obtidos após a exclusão dos pontos apresentam desvios consideráveis em relação aos valores obtidos inicialmente, o que justifica a utilização dos limites de confiança de apenas um desvio padrão.

A figura abaixo apresenta a correlação entre os valores da densidade de corrente limite teórica em função da densidade de corrente limite experimental após o tratamento estatístico:

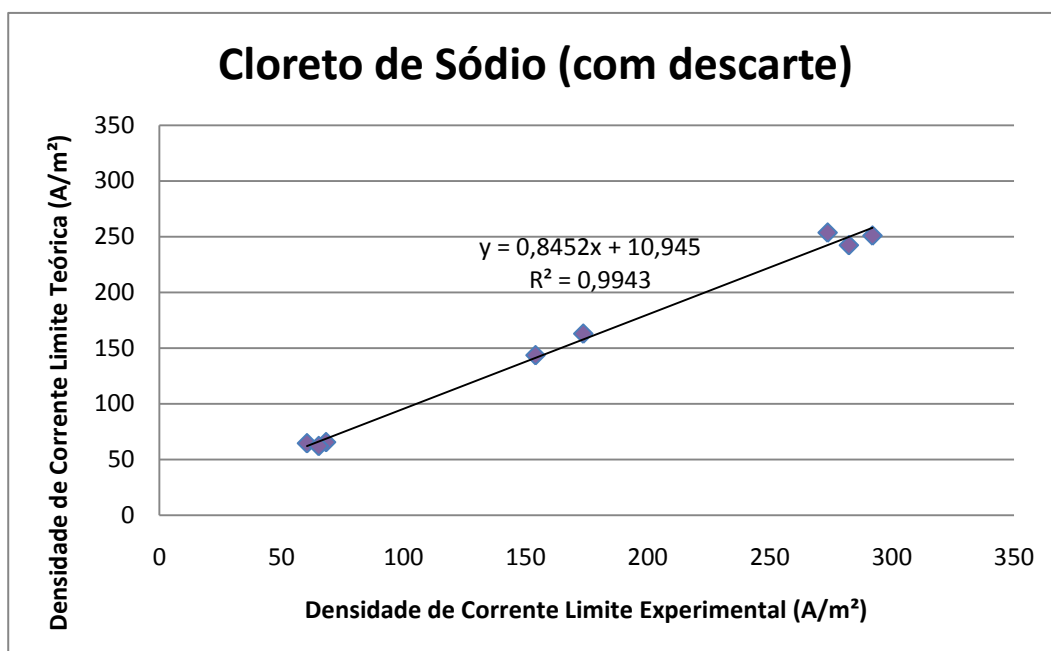


Figura 26 - Gráfico da correlação entre as densidades de corrente limite teóricas e experimentais para cloreto de sódio após o tratamento estatístico

Conclui-se que os dados teóricos e experimentais apresentam boa correlação para o intervalo de concentrações e velocidades estudado, o que pode ser avaliado pelo parâmetro R2 obtido. Dessa forma, pode-se dizer que a correlação teórica da densidade de corrente limite é adequada para a implementação do modelo matemático do sistema de eletrodialise para o cloreto de sódio.

## 6.2. Cloreto de Potássio

A Figura 27 apresenta os valores da densidade de corrente limite obtidos experimentalmente para o cloreto de potássio em função das vazões teóricas de escoamento:

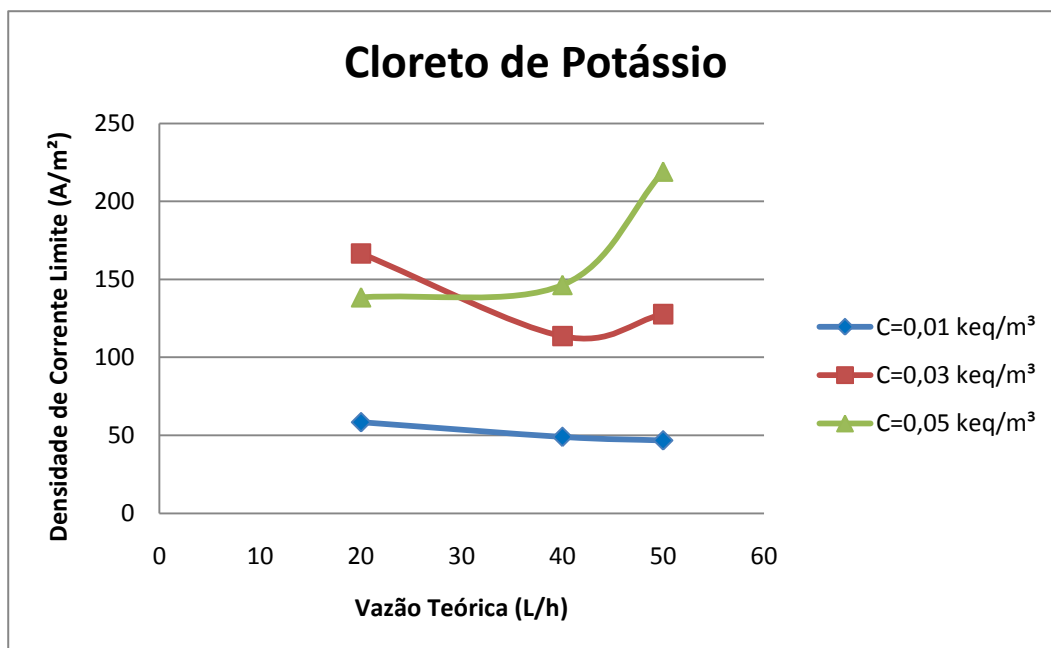


Figura 27 - Densidade de corrente limite em função da vazão teórica de escoamento para cloreto de potássio

Para concentrações baixas ( $0,01 \text{ Keq/m}^3$ ) a curva pode ser aproximada por uma reta decrescente no intervalo de vazões avaliado. Já para as concentrações mais altas ( $0,03$  e  $0,05 \text{ Keq/m}^3$ ), as curvas podem ser aproximadas por um polinômio de segundo grau com concavidade para cima, apresentando, portanto, um ponto mínimo de densidade de corrente limite. É importante destacar que as concentrações mais altas também apresentam maiores valores de densidade de corrente limite.

O sistema linear indicado na equação (12) foi utilizado para calcular os valores dos parâmetros a, b e n:

Tabela 6 - Parâmetros a, b e n antes do tratamento estatístico para cloreto de potássio

a	b	n
1553	0,786	-0,0758

Mais uma vez, as ordens de grandeza dos parâmetros mostraram-se distintas, indicando que a contribuição de cada termo no cálculo da densidade de corrente limite teórica é diferente.

A partir destes dados, plota-se o gráfico da densidade de corrente limite teórica em função da densidade de corrente limite experimental:



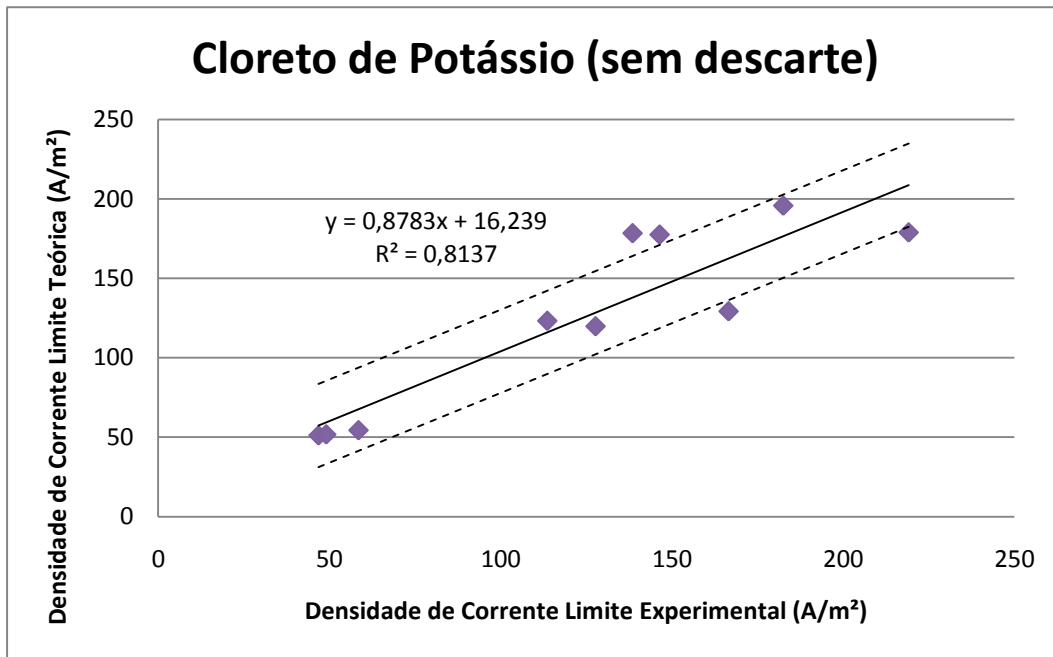


Figura 28 - Gráfico da correlação entre as densidades de corrente limite teóricas e experimentais para cloreto de potássio antes do tratamento estatístico

Observa-se que para este sal, a quantidade de pontos fora dos limites estabelecidos é maior quando comparado ao cloreto de sódio, sendo necessário descartar quatro pontos. Os pontos descartados correspondem às condições de concentrações mais elevadas (0,03 e 0,05 Keq/m<sup>3</sup>), sugerindo que a correlação é menos satisfatória para concentrações em torno de 0,05 Keq/m<sup>3</sup>. Os parâmetros a, b e n recalculados são apresentados na tabela abaixo:

Tabela 7 - Parâmetros a, b e n após o tratamento estatístico para cloreto de potássio

a	b	n
1204	0,781	-0,148

A Figura 29 apresenta a correlação entre os valores da densidade de corrente limite teórica em função da densidade de corrente limite experimental após o tratamento estatístico:

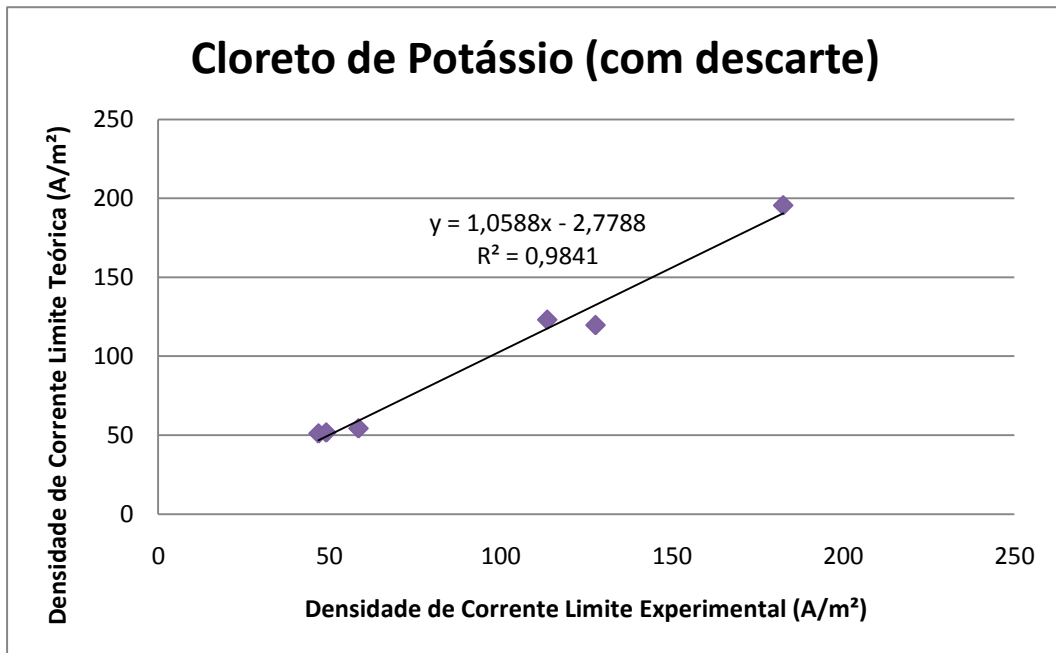


Figura 29 - Gráfico da correlação entre as densidades de corrente limite teóricas e experimentais para cloreto de potássio após o tratamento estatístico.

Conclui-se que os dados teóricos e experimentais para o cloreto de potássio apresentam boa correlação para o intervalo entre 0,01 e 0,03 Keq/m<sup>3</sup>, e correlação menos satisfatória para valores superiores a 0,03 Keq/m<sup>3</sup>. Espera-se, portanto, que o modelo seja capaz de calcular a concentração das soluções no sistema de eletrodialise a partir desses parâmetros com algumas limitações em concentrações mais elevadas.

### 6.3. Sulfato de Sódio

Na figura abaixo são apresentados os valores da densidade de corrente limite obtidos experimentalmente em função das vazões teóricas de escoamento:

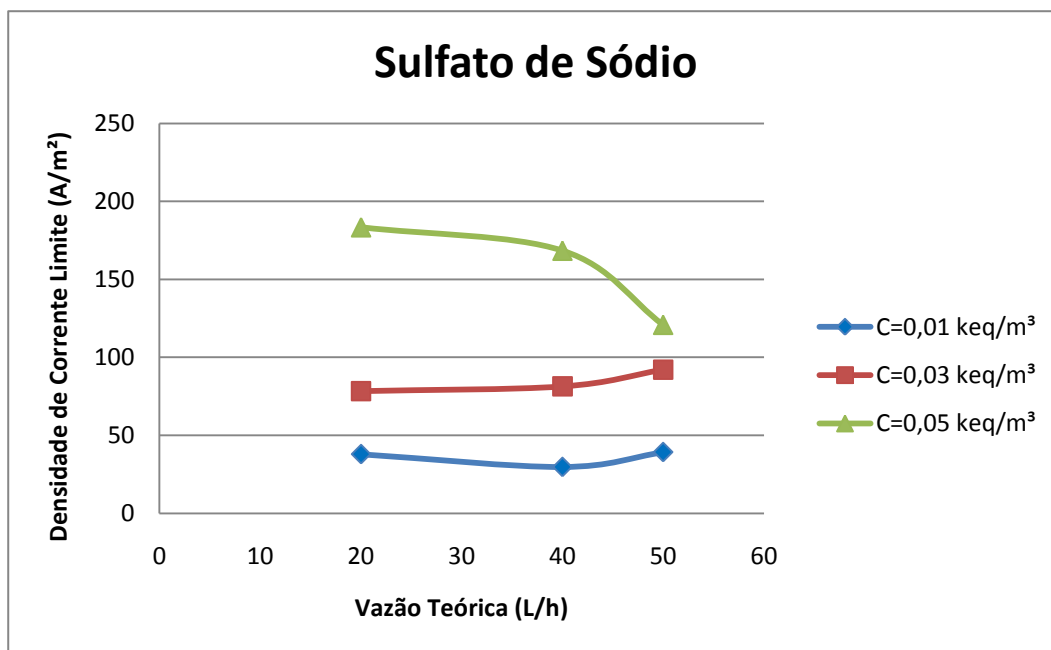


Figura 30 - Densidade de corrente limite em função da vazão teórica de escoamento para sulfato de sódio

Observa-se que o aumento da concentração do sulfato de sódio resulta no aumento do valor da densidade de corrente limite, assim como nos outros dois sais analisados.

As curvas para as concentrações de 0,01 e 0,03 Keq/m<sup>3</sup> apresentaram comportamentos semelhantes, uma vez que ambas possuem uma região praticamente constante até 40 L/h, e para vazões acima deste valor, um aumento da densidade de corrente limite. Já para a concentração de 0,05 Keq/m<sup>3</sup>, verifica-se um decréscimo acentuado da densidade de corrente limite para toda a faixa de vazões estudada.

Destaca-se que o sulfato de sódio apresentou valores de densidade de corrente limite inferiores ao cloreto de sódio, o que pode estar relacionado com o fato do sulfato de sódio ser um sal bivalente, ao passo que o cloreto de sódio é monovalente.

A resolução do sistema linear indicado na equação (12) resultou nos seguintes valores dos parâmetros a, b e n:

Tabela 8 - Parâmetros a, b e n antes do tratamento estatístico para sulfato de sódio

a	b	n
2141	0,922	-0,0591

As ordens de grandeza distintas indicam que a contribuição de cada termo no resultado da corrente limite teórica é diferente.

O gráfico da densidade de corrente limite teórica em função da densidade de corrente limite experimental para o sulfato de sódio é apresentado na figura abaixo:

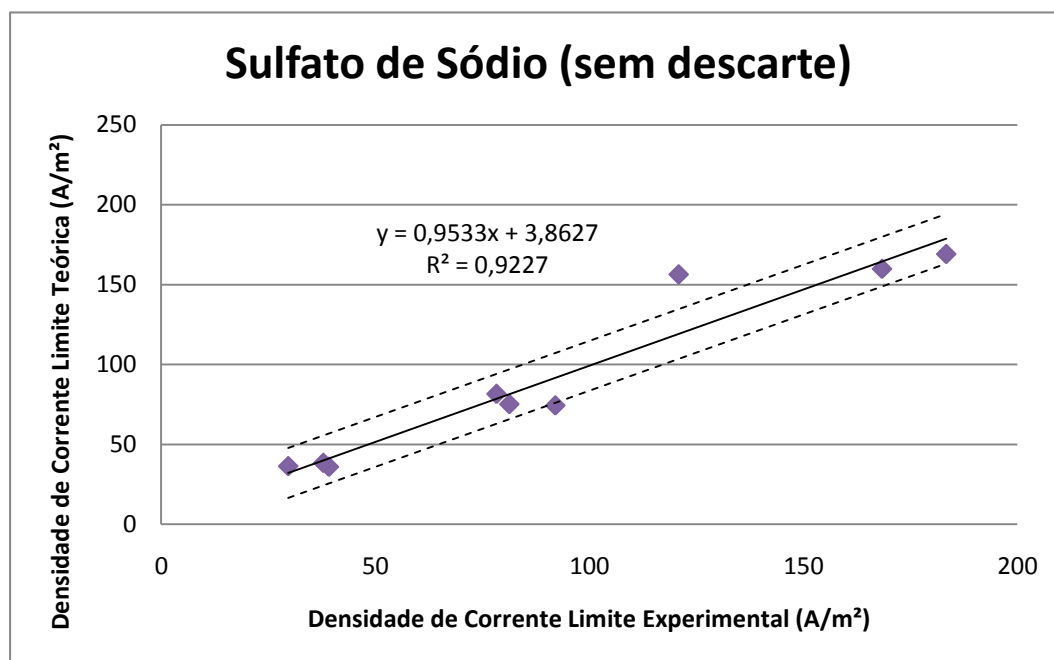


Figura 31 - Gráfico da correlação entre as densidades de corrente limite teóricas e experimentais para sulfato de sódio antes do tratamento estatístico

Assim como o cloreto de sódio, observa-se que dois pontos encontram-se fora dos limites definidos. Os pontos a serem descartados correspondem aos resultados obtidos para as concentrações de 0,05 e 0,03 Keq/m<sup>3</sup> para a vazão de 50 L/h. Os dados remanescentes são utilizados para o refinamento dos parâmetros a, b e n, os quais são apresentados na tabela abaixo:

Tabela 9 - Parâmetros a, b e n após o tratamento estatístico para cloreto de sódio

a	b	n
2991	0,991	-0,0403

A figura abaixo apresenta a correlação entre os valores da densidade de corrente limite teórica em função da densidade de corrente limite experimental após o tratamento estatístico:

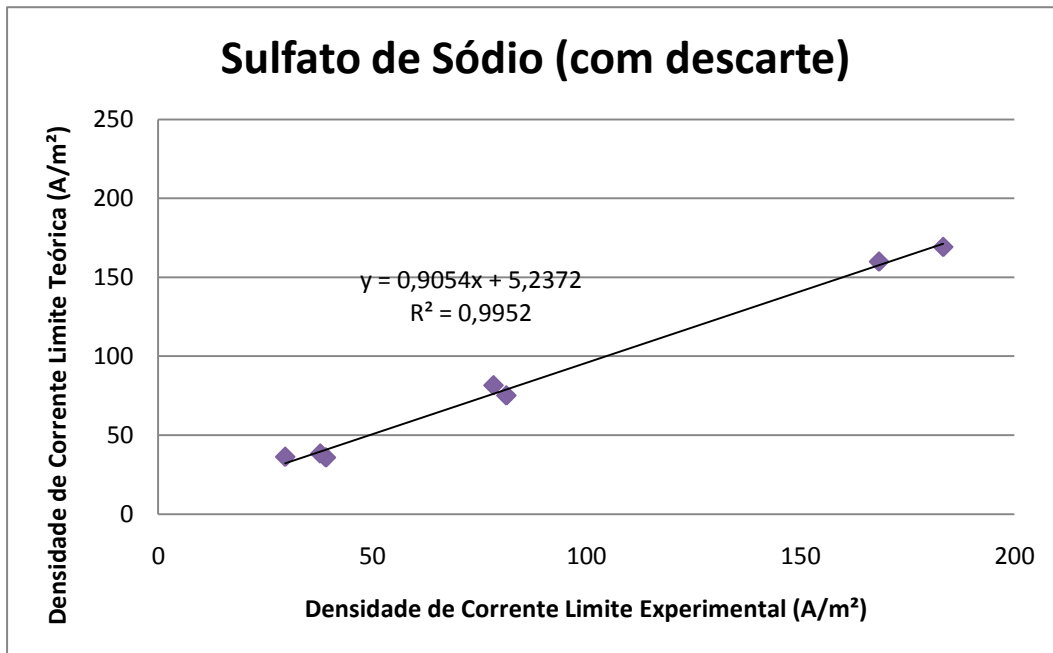


Figura 32 - Gráfico da correlação entre as densidades de corrente limite teóricas e experimentais para sulfato de sódio após o tratamento estatístico

Conclui-se que os dados teóricos e experimentais apresentam boa correlação para o intervalo de concentrações estudado, embora velocidades mais altas possam apresentar resultados menos satisfatórios, conforme se verificou durante a realização do tratamento estatístico. Destaca-se também, que os resultados obtidos para este sal são inferiores aos valores do cloreto de sódio, indicando a influência do caráter bivalente dos sais. De qualquer forma, a correlação teórica da densidade de corrente limite é adequada para a implementação do modelo matemático do sistema de eletrodialise para o sulfato de sódio.

#### 6.4. Cloreto de Magnésio

Os valores da densidade de corrente limite obtidos experimentalmente em função das vazões teóricas de escoamento para o cloreto de magnésio são apresentados na Figura 33:

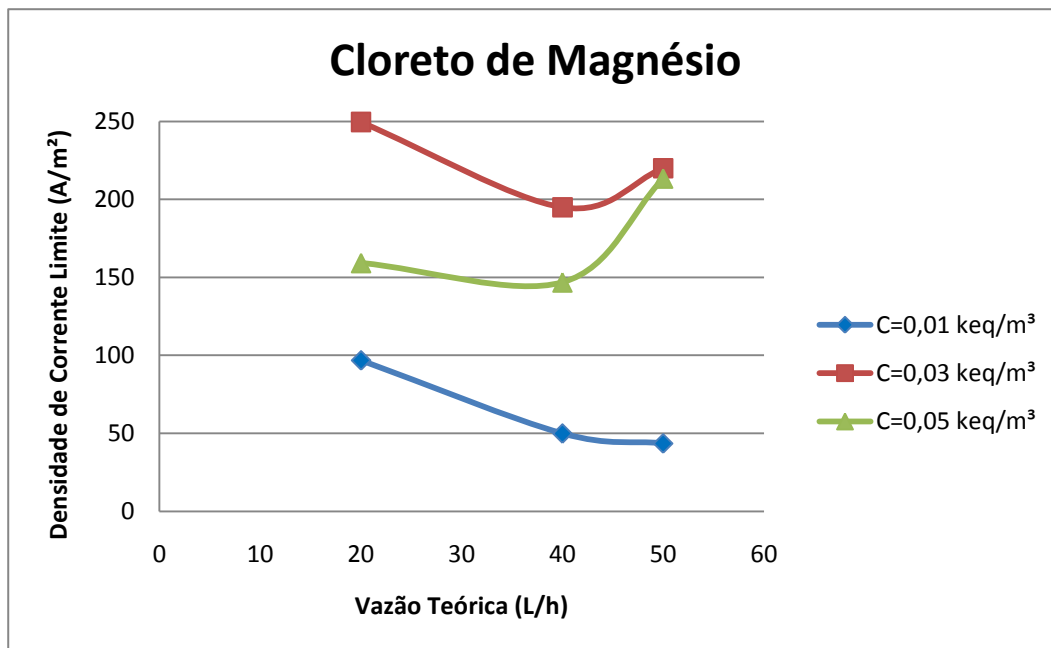


Figura 33 - Densidade de corrente limite em função da vazão teórica de escoamento para cloreto de magnésio

A partir das curvas acima, verifica-se que o cloreto de magnésio apresenta os maiores valores da densidade de corrente limite para a concentração intermediária de 0,03 Keq/m<sup>3</sup>. Observa-se também que o formato das curvas para as concentrações mais altas se assemelha a uma parábola com concavidade para cima, sendo o ponto mínimo observado para a vazão de 40 L/h.

A curva obtida para a concentração de 0,01 Keq/m<sup>3</sup> apresenta um decréscimo acentuado da densidade de corrente limite entre o intervalo de 20 e 40 L/h, e um decréscimo suave entre 40 e 50 L/h.

A resolução do sistema linear indicado na equação (12) resultou nos valores dos parâmetros a, b e n indicados abaixo:

Tabela 10 - Parâmetros a, b e n antes do tratamento estatístico para cloreto de magnésio

a	b	n
779	0,669	-0,234

As ordens de grandeza distintas indicam que a contribuição de cada termo no resultado da corrente limite teórica é diferente.

O gráfico da densidade de corrente limite teórica em função da densidade de corrente limite experimental para o cloreto de magnésio é apresentado na figura abaixo:

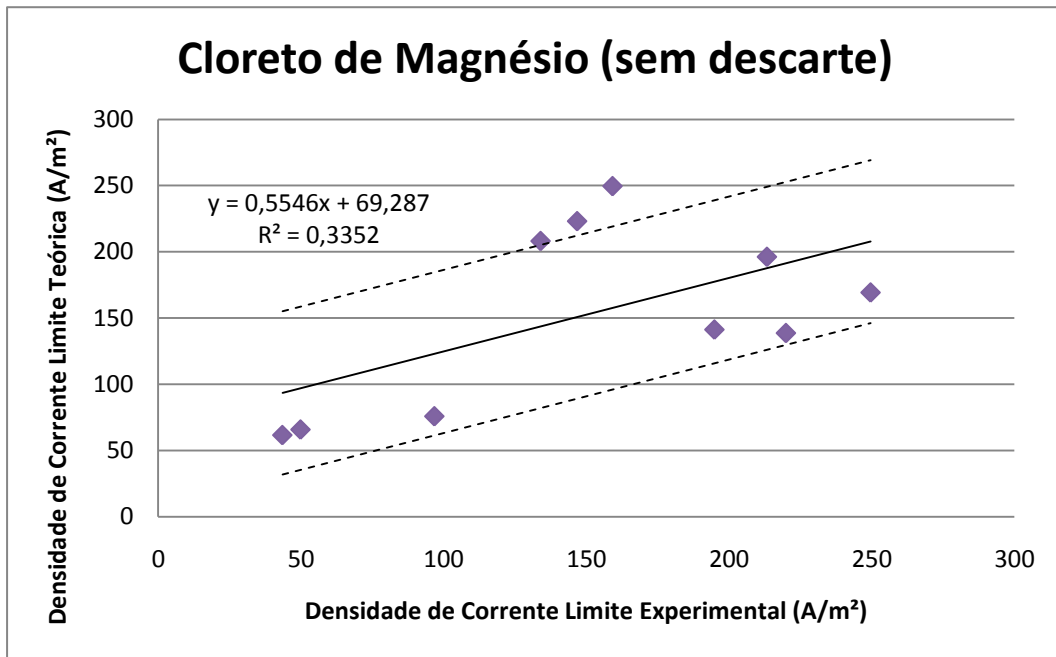
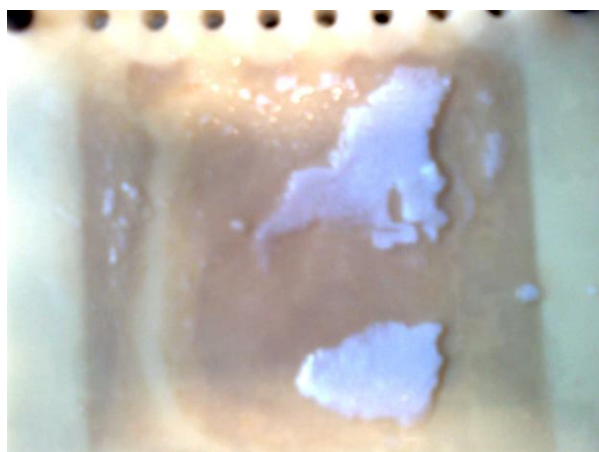


Figura 34 - Gráfico da correlação entre as densidades de corrente limite teóricas e experimentais para cloreto de magnésio antes do tratamento estatístico

Os dados obtidos para o cloreto de magnésio apresentaram a maior dispersão dentre os sais analisados, o que indica que a correlação aproxima a densidade de corrente limite de forma insatisfatória. Esta dispersão dos dados pode ser resultado do fato de que o cloreto de magnésio precipita nas membranas catiônicas devido à mudança de pH que ocorre durante a realização do experimento. A Figura 35 evidencia a formação de hidróxido de magnésio nas membranas catiônicas após o experimento.

Dessa forma, é necessário o descarte de três pontos do conjunto de dados experimentais, os quais estão relacionados à concentração de 0,05 Keq/m<sup>3</sup>.



**Figura 35 - Membrana catiônica com precipitado de  $Mg(OH)_2$**

Os dados remanescentes são utilizados para o refinamento dos parâmetros  $a$ ,  $b$  e  $n$ , os quais são apresentados na tabela abaixo:

**Tabela 11 - Parâmetros  $a$ ,  $b$  e  $n$  após o tratamento estatístico para cloreto de sódio**

$a$	$b$	$n$
1094	0,986	-0,587

A figura a seguir apresenta a correlação entre os valores da densidade de corrente limite teórica em função da densidade de corrente limite experimental após o tratamento estatístico. Destaca-se, que apesar do tratamento estatístico, os dados apresentam baixa linearidade, conforme indicado na Figura 36.



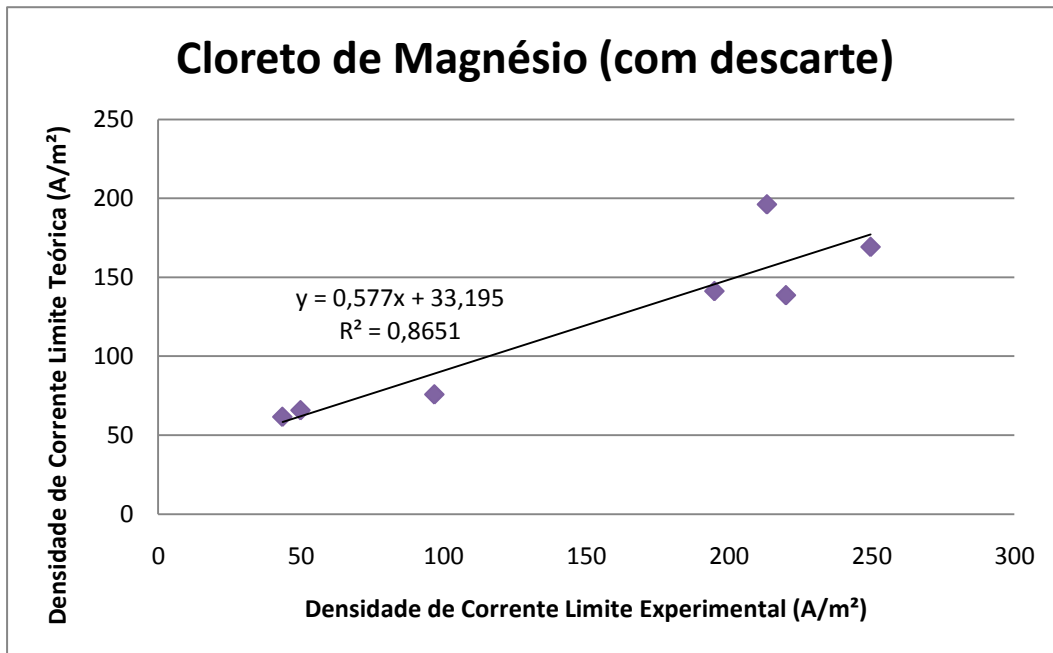


Figura 36 - Gráfico da correlação entre as densidades de corrente limite teóricas e experimentais para cloreto de magnésio após o tratamento estatístico

Verifica-se que o cloreto de magnésio apresenta os resultados menos lineares, o que irá afetar o cálculo da corrente de densidade limite através da correlação utilizada na modelagem matemática. Conforme mencionado acima, este fato pode estar relacionado com a precipitação de hidróxido de magnésio nas membranas catiônicas durante a realização do experimento.

### 6.5. Validação do modelo para um sistema de eletrodialise

Para a validação do modelo analisou-se quatros casos:

- sal monovalente, baixa concentração;
- sal monovalente, alta concentração;
- sal divalente, baixa concentração;
- sal divalente, alta concentração.

Tabela 12 - Condições de operação do sistema de ED para validação do modelo proposto

Variável	Símbolo	Unidade	Caso 1	Caso 2	Caso 3	Caso 4
Soluto	S		NaCl	NaCl	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>

Variável	Símbolo	Unidade	Caso 1	Caso 2	Caso 3	Caso 4
Vazão do diluído	$Q_d$	$L h^{-1}$	42,54	40,00	37,88	39,02
Concentração inicial do diluído	$C_{ds}^0$	$Keq m^{-3}$	0,026	0,100	0,030	0,100
Concentração inicial do concentrado	$C_{ds}^0$	$Keq m^{-3}$	0,03	0,10	0,03	0,10
Potencial Elétrico por compartimento	E	V	1,30	2,00	0,80	2,00
Temperatura	T	K	292,71	292,80	295,34	295,85
Resistência das membranas	$R_m$	$\Omega m^2$	0,014	0,007	0,014	0,007
Volume Tanque Concentrado	$VT_c$	L	2,00	2,00	2,00	2,00
Volume Tanque Diluído	$VT_d$	L	2,00	2,00	2,00	2,00
Tempo de operação	t	s	1800	1800	1800	1800

**Tabela 13 - Comparação do modelo com os dados experimentais**

Cenário	Concentração final do Diluído Teórica	Concentração final do Diluído Experimental	Erro quadrático médio (%)
1	0,0055	0,0058	3,12
2	0,027	0,029	3,45
3	0,018	0,018	1,71
4	0,030	0,030	7,45

Os resultados da validação do modelo para o NaCl (monovalente) e o  $Na_2SO_4$  (divalente), para diferentes concentrações são apresentados na Tabela 13 e o erro quadrático máximo encontrado, em termos de porcentagem, é de 7,45%. Conclui-se que a restrição do modelo foi satisfeita e corresponde ao valor encontrado

experimentalmente. As saídas das simulações mostram a boa aproximação do modelo para estimar concentrações finais de soluções processadas num sistema de eletrodialise.

A partir das Figuras 37 e 38 nota-se a alta correlação ponto a ponto dos dados experimentais com respeito ao modelo proposto ao longo do processo.

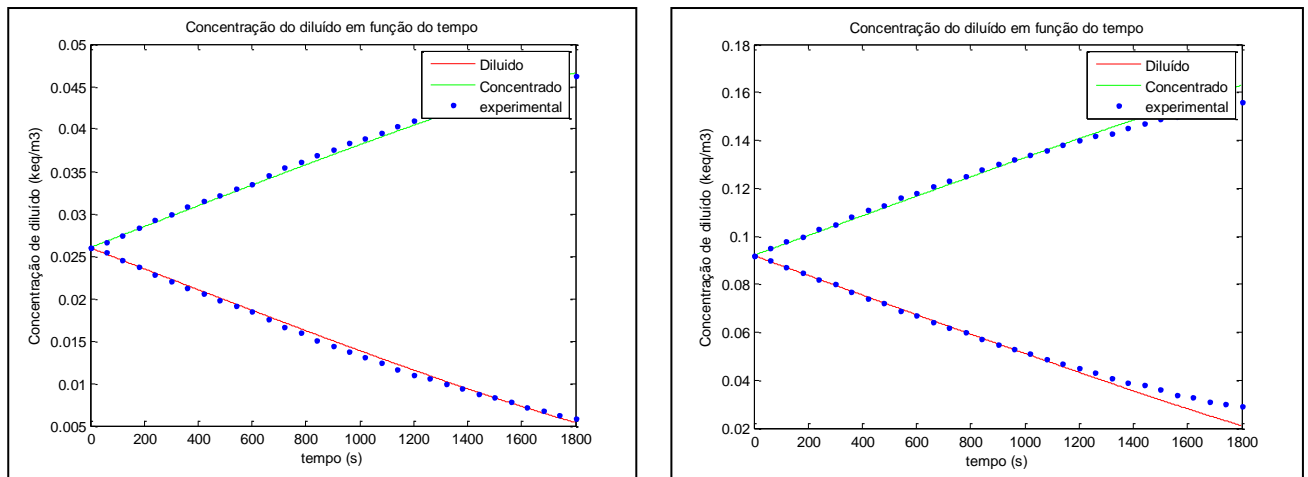


Figura 37. Resultados da validação do modelo para separação de NaCl 0,026 e 0,1 Keq/m<sup>3</sup>

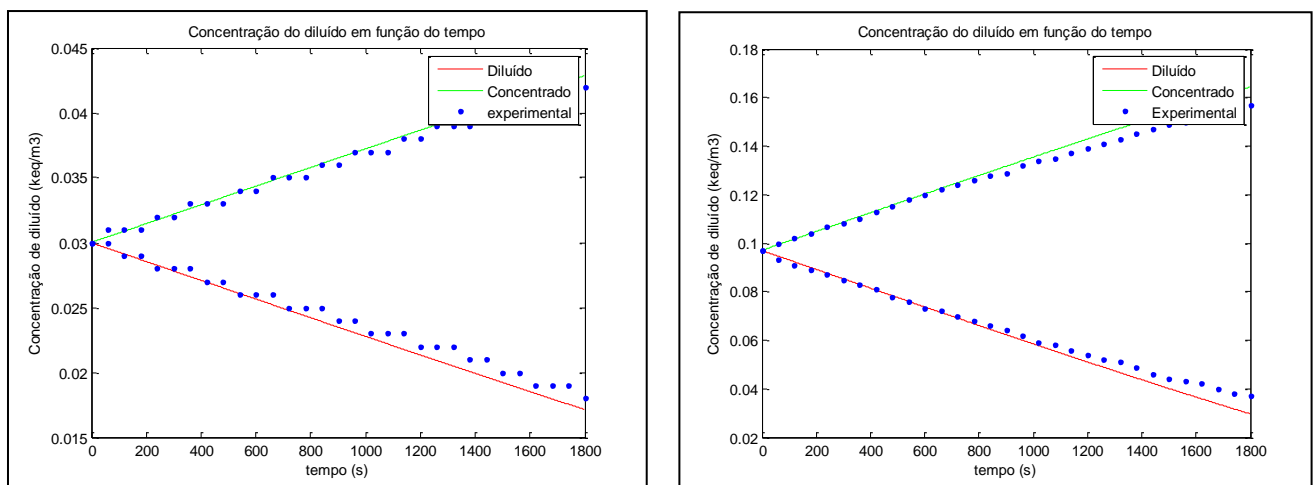


Figura 38. Resultados da validação do modelo para separação de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,03 e 0,1 Keq/m<sup>3</sup>

## 7. Planejamento de Atividades

A realização deste trabalho compreendeu as etapas de revisão bibliográfica, estudo do modelo matemático, planejamento experimental, realização dos experimentos, análise dos resultados e preparação do relatório e apresentação. A figura abaixo apresenta a distribuição dessas atividades ao longo dos meses que constituem o quinto módulo de aula (MA-5):

		Maio				Junho				Julho				Agosto	
Atividade	Semana														
Revisão Bibliográfica		■													
Estudo do Modelo Matemático			■												
Planejamento Experimental			■												
Realização dos Experimentos			■	■	■	■	■	■	■	■	■				
Análise dos Resultados								■	■	■	■	■	■		
Preparação do Relatório														■	■
Preparação da Apresentação														■	■

Figura 39 – Planejamento das atividades

É importante destacar que as atividades realizadas foram diferentes do planejamento proposto durante a realização do Trabalho de Conclusão de Curso I, uma vez que o trabalho sofreu modificações de escopo, seguindo sugestões do professor orientador Roberto Guardani.

## 8. Conclusões

O processo de eletrodialise é utilizado no processo de dessalinização de soluções salinas. Estimulada pelo desenvolvimento de novas membranas trocadoras de íons, outros usos da eletrodialise têm ganhado maior interesse, principalmente nas indústrias alimentícias, farmacêuticas, de biotecnologia e de tratamentos de resíduos.

A aplicação de corrente elétrica na célula de eletrodialise resulta no fluxo de solvente ( $J_w$ ) e soluto ( $J_s$ ) através das membranas, sendo o fluxo de solvente resultado da contribuição osmótica e eletro-osmótica, enquanto o fluxo de soluto expresso pela soma das contribuições da difusão, migração e convecção. Verifica-se neste processo, a formação de dois tipos de compartimentos distintos, o do diluído e o do concentrado. O diluído corresponde à solução iônica que irá perder seus íons, enquanto o concentrado corresponde à solução que irá receber estes íons.

O transporte de sal e água pelas membranas é dependente principalmente da concentração de sal inicial do diluído ( $\Delta C_s$ ) e da densidade de corrente elétrica aplicada (i). Os ensaios realizados em laboratório visaram validar a modelagem matemática proposta para a transferência de massa no sistema de eletrodialise através da obtenção de parâmetros que permitam o cálculo da densidade de corrente limite.

Para o cloreto de sódio, conclui-se que os dados teóricos e experimentais da densidade de corrente limite apresentam boa correlação para o intervalo de concentrações e velocidades estudado, sendo possível, portanto, a implementação do modelo matemático do sistema de eletrodialise para este sal.

Em relação ao cloreto de potássio, observou-se que os dados teóricos e experimentais da densidade de corrente limite apresentam boa correlação para o intervalo entre 0,01 e 0,03 Keq/m<sup>3</sup>, e correlação menos satisfatória para valores superiores a 0,03 Keq/m<sup>3</sup>. Espera-se, portanto, que o modelo seja capaz de calcular a concentração das soluções no sistema de eletrodialise a partir desses parâmetros com algumas limitações em concentrações mais elevadas.

Os dados teóricos e experimentais para o caso do sulfato de sódio, apresentam boa correlação para o intervalo de concentrações estudado, embora velocidades mais altas possam apresentar resultados menos satisfatórios. Destaca-se também, que os resultados obtidos para este sal são inferiores aos valores do cloreto de sódio,

indicando a influência do caráter bivalente dos sais. A correlação teórica da densidade de corrente limite é adequada para a implementação do modelo matemático do sistema de eletrodialise para o sulfato de sódio.

Finalmente, os resultados verificados para o cloreto de magnésio são menos lineares, indicando que o cálculo da corrente de densidade limite através da correlação utilizada na modelagem matemática apresentará limitações. Este fato pode estar relacionado com a precipitação de hidróxido de magnésio nas membranas catiônicas durante a realização do experimento.

No que se refere à modelagem matemática do sistema de eletrodialise, conclui-se que a restrição do modelo foi satisfeita e corresponde ao valor encontrado experimentalmente. As saídas das simulações mostram a boa aproximação do modelo para estimar concentrações finais de soluções processadas num sistema de eletrodialise.

## 9. Referências

- [1] BORGES, F.J.; ROUX-DE BALMANN, H.; GUARDANI, R. Investigation of the mass transfer processes during the desalination of water containing phenol and sodium chloride by electrodialysis. *Journal of Membrane Science*, Brasil, 325, p. 130–138, 2008.
- [2] BORGES, F. J. Integração dos processos de eletrodialise e de degradação fotoquímica para o tratamento de efluentes salinos contendo fenol. 2009.
- [3] BRAUNS, E. *et al.* On the experimental verification of an electrodialysis simulation model for optimal stack configuration design through solver software. *Desalination* [S.I.], v. 249, n. 3, p. 1030-1038, 2009.
- [4] GALUCHI, T. Montagem e caracterização de unidades de eletrodialise em escala de laboratório para tratamento de soluções salinas. 2009.
- [5] LEE, H. J. *et al.* Designing of an electrodialysis desalination plant. *Desalination* [S.I.], v. 142, n. 3, p. 267-286, Mar 2002.
- [6] ROUX-DE BALMANN, H.; CASADEMONT, E. Electrodialyse. *Techniques de l'ingénieur*. J 2 840, 2006.
- [7] SADRZADEH, M. *et al.* Separation of lead ions from wastewater using electrodialysis: Comparing mathematical and neural network modeling. *Chemical Engineering Journal* [S.I.], v. 144, n. 3, p. 431-441, 2008.
- [8] SADRZADEH, M.; KAVIANI, A.; MOHAMMADI, T.; Mathematical modeling of desalination by electrodialysis. *Desalination*, Irã, 206, p. 538–546, 2007.
- [9] STRATHMAN, H. Ion-exchange membrane separation processes. *Membrane Science and Technology Series*, v. 9, 2004.
- [10] TANAKA, Y. A computer simulation of continuous ion exchange membrane electrodialysis for desalination of saline water. *Desalination* [S.I.], v. 249, n. 2, p. 809-821, 2009.
- [11] VARGAS, A. Modelagem e sistemas de otimização de sistemas de eletrodialise. 2010.