

**ADRIANA KATERINE NIÑO VARGAS**

**Modelagem e Otimização de Sistemas de Eletrodialise**

**São Paulo  
2010**

ADRIANA KATERINE NIÑO VARGAS

Modelagem e Otimização de Sistemas de Eletrodialise

Dissertação apresentada à Escola  
Politécnica, Departamento de Engenharia  
Química da Universidade de São Paulo para  
obtenção do título de Mestre em Engenharia  
Química

Área de concentração:  
Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Roberto Guardani

São Paulo  
2010

***Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.***

***São Paulo, de outubro de 2010.***

***Assinatura do autor*** \_\_\_\_\_

***Assinatura do orientador*** \_\_\_\_\_

## **FICHA CATALOGRÁFICA**

***Niño Vargas, Adriana Katerine***  
***Modelagem e otimização de processos de eletrodialise / A.K.***  
***Niño Vargas. -- ed.rev. -- São Paulo, 2010.***  
***88 p.***

***Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.***

***1. Processos de separação 2. Eletrodialise 3. Modelos matemáticos 4. Otimização restrita I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II. t.***

A Deus pela presença constante.

À minha família: Alicia, Manuel, Angel, Paola e Juan David pelo apoio incondicional e o grande amor.

Ao meu Orientador a quem admiro, Prof. Dr. Roberto Guardani pela ajuda e esforço no direcionamento do meu trabalho.

Aos professores Dr. José Carlos Mierzwa, Dr. Antônio Carlos Silva Costa Teixeira, Dr. José Luís de Paiva, Dra. Idalina Vieira Aoki e Dr. Jorge A.W.Gut, pelos valiosos conselhos nos seminários e na qualificação.

Aos demais professores do PQI que contribuíram na minha aprendizagem.

Aos colegas do LSCP e Semi-industrial especialmente ao Thales e ao William pelos conhecimentos transmitidos.

Aos futuros engenheiros Túlio e Carolina pela constante ajuda e dedicação.

Aos meus amigos: Jorge, Moni, Dani e Carol pelo incentivo e torcida.

À CNPQ, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo suporte financeiro.

E a todos aqueles que estiveram comigo durante meu mestrado.

## RESUMO

Este estudo apresenta um modelo matemático fenomenológico para um sistema convencional de Eletrodialise (ED) para dessalinização de água, com operação contínua em estágios. O modelo, elaborado a partir de balanços materiais em cada compartimento de um estágio genérico, foi aplicado para separação dos seguintes sais em solução aquosa: NaCl, KCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e MgCl<sub>2</sub>.

A restrição operacional de sistemas de ED devida à densidade de corrente limite é particular para cada sistema e depende da configuração geométrica do equipamento, características das membranas seletivas e das propriedades do soluto. Para sua determinação, foram realizados experimentos em uma unidade de ED em escala laboratório, construída no Departamento de Engenharia Química da EPUSP. Essa unidade experimental foi utilizada para validação do modelo. A sensibilidade do modelo foi analisada para diferentes solutos em relação às seguintes variáveis: resistência elétrica da membrana, temperatura, vazão do fluido na célula, espessura da célula e concentração da alimentação, visando estabelecer seu efeito nos custos totais do sistema. O modelo foi aplicado em simulações para sistemas de ED operando em diferentes configurações: em contracorrente, com reciclo e em batelada. A partir de um caso base, foi elaborado um algoritmo de otimização pelo método de busca direta para determinar a configuração geométrica e potencial elétrico ótimo que minimizem os custos operacionais e de investimento do processo.

A melhor configuração do ponto de vista econômico corresponde a um sistema em concorrente com reciclo. Os estudos de sensibilidade indicaram que o custo de remoção de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> foi maior do que o custo de remoção de NaCl e KCl, aparentemente devido ao fato de se tratar de íons divalentes. Finalmente, apesar de haver diminuição do custo com o aumento da velocidade do fluido através das membranas, esse custo passa a aumentar para altas velocidades, devido ao maior efeito do custo de bombeamento.

## ABSTRACT

This study presents a phenomenological mathematical model for an electro dialysis system (ED) for water desalination, operating continuously in stages. The model is based on material balances for the species in each compartment of a generic stage, and was applied to the separation of the following salts from water solutions: NaCl, KCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, and MgCl<sub>2</sub>.

One major operational restriction in ED systems is the limiting current density, which is specific for each system and depends on the equipment configuration, membrane characteristics, and solute properties. The limiting current density was determined by means of a series of laboratory scale experiments in an ED unit designed and assembled in the Chemical Engineering Department, University of São Paulo. This same experimental unit was used to validate the model.

A sensitivity analysis was carried out for solutions containing different solutes, with relation to the following variables: membrane electrical resistance, temperature, fluid flow rate in the cell, cell thickness, and feed concentration, aiming at evaluating their effect on the total cost. The model was applied to simulate ED systems with different configurations: countercurrent, with recycle stream, or operating in batch mode. Based on a reference configuration, a direct search algorithm was used to estimate optimal values of design variables and electrical potential that minimize the investment and operational costs of an ED plant.

The most feasible process configuration from the economic point of view corresponds to a co-current system with recycle, which has minimum membrane area. No effect of the temperature on the processing cost was detected. The desalination cost is larger for Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> than for NaCl or KCl, possibly due to the fact that these are monovalent ions. The increase in the velocity of the solution in the cell compartments causes a decrease in the processing cost due to the increase in the transfer rates, but large velocities result in high pumping costs, which contribute to the increase in processing costs.

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	1
2. OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS .....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	4
3.1 Sistemas de Separação por Membranas: Eletrodialise .....	4
3.1.1 Processo de eletrodialise .....	4
3.1.2 Propriedades das membranas de troca iônica .....	6
3.1.3 Transferência de massa em ED .....	7
3.1.4 Polarização da concentração e corrente limite.....	14
3.1.5 Conseqüências da Polarização da concentração.....	16
3.1.6 Dissociação da água .....	17
3.1.7 Eletrodialise Reversa .....	19
3.2 Estudos feitos sobre sistemas de ED.....	20
4. MODELAGEM MATEMÁTICA DO SISTEMA .....	22
4.1 Primeiro caso: Modelo para um Sistema Sem Recirculação em Concorrente (SSRC) .....	22
4.1.1 Desenvolvimento do Modelo .....	22
4.1.2 Balanço de Massa .....	24
4.1.3 Restrições do Modelo.....	28
4.1.4 Solução do modelo.....	29
4.2 Segundo Caso: Sistema Com Recirculação em Concorrente (SCRC) .....	32
4.2.1 Solução do modelo com reciclo.....	34
4.3 Terceiro Caso: Sistema Sem Recirculação em Contracorrente (SSRCC) .....	35
4.3.1 Solução do modelo.....	36
4.4 Quarto Caso: Sistema Com Recirculação em Batelada (SCRB) .....	37
5. PARTE EXPERIMENTAL. DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE DE CORRENTE LIMITE .....	39
5.1 Equipamento .....	39
5.2 Descrição do processo.....	41
5.3 Planejamento experimental.....	42
6. RESULTADOS DA PARTE EXPERIMENTAL E MODELAGEM .....	44

6.1	Resultados da parte Experimental .....	44
6.1.1	Determinação das correntes limites .....	44
6.1.2	Determinação dos parâmetros da equação da densidade de corrente limite 48	
6.2	Resultados da Modelagem .....	50
6.2.1	Validação do modelo para um sistema de eletrodialise .....	50
6.2.2	Efeito da Condutância molar .....	52
6.2.3	Simulação do Sistema em Contracorrente .....	53
7.	OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA DE ELETRODIÁLISE .....	55
7.1	Função objetivo .....	55
7.2	Custo de investimento .....	55
7.3	Custo de operação .....	56
7.4	Restrições do modelo de otimização .....	58
7.5	Resultados da Otimização .....	58
7.5.1	Efeito do soluto .....	59
7.5.2	Efeito da concentração inicial .....	60
7.5.3	Efeito da Temperatura .....	61
7.5.4	Efeito do Reciclo .....	61
7.5.5	Efeito da espessura do espaçador no custo total .....	63
7.5.6	Efeito da velocidade linear .....	63
8	CONCLUSÕES .....	65
9	BIBLIOGRAFIA .....	67
	ANEXO A .....	70
	ANEXO B .....	72



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Sistema de eletrodialise. ....	5
Figura 2. Matriz de uma membrana trocadora de cátions com ânions fixos.....	7
Figura 3. Diagrama esquemático que mostra o transporte de massa em um par de celas devido à convecção e à difusão na direção x e à migração e à difusão na direção z.....	8
Figura 4. Gradientes de potencial elétrico e de concentração em um par de celas de eletrodialise conformada por dois compartimentos geometricamente idênticos.....	9
Figura 5. Fluxos na camada limite. Membrana de troca catiônica.....	10
Figura 6. Densidade de corrente em função do potencial aplicado sobre o sistema ED .....	17
Figura 7. Formação e transporte de íons $H^+$ e $OH^-$ na camada de dissociação de água .....	18
Figura 8. Remoção de depósitos na membrana de troca aniônica por EDR.....	19
Figura 9. Sistema de eletrodialise em série.....	22
Figura 10. Sistema de eletrodialise. Um estágio em concorrente .....	23
Figura 11. Volume diferencial no compartimento de diluído.....	24
Figura 12. Fluxograma para solução do modelo do sistema SSRC .....	30
Figura 13. Fluxograma para solução do modelo do sistema SSRC (continuação) ...	31
Figura 14. Sistema de eletrodialise em série com recirculação.....	32
Figura 15. Representação de um estágio com reciclo.....	33
Figura 16. Sistema de eletrodialise em contracorrente .....	35
Figura 17. Representação de um estágio em contracorrente.....	36
Figura 18. Sistema de Eletrodialise com reciclo .....	37
Figura 19. Fluxograma de processo do equipamento de ED (Galuchi, 2010 p. 26) ..	39
Figura 20. Unidade de laboratório .....	40
Figura 21. Configuração do sistema de ED para a determinação de $I_{lim}$ .....	42
Figura 22. Princípio da determinação da $I_{lim}$ pelo método de Cowan & Brown (1959) .....	42
Figura 23. Método de Cowan & Brown para determinação da densidade de Corrente limite. (a) $NaCl$ $0,1 \text{ keq m}^{-3}$ , $u=0,056 \text{ m s}^{-1}$ (b) $KCl$ $0,1 \text{ keq m}^{-3}$ , $u=0,056 \text{ m s}^{-1}$ .....	44

Figura 24. Método de Cowan & Brown para determinação de $I_{lim}$ para NaCl 0,03 keq $m^{-3}$ .(a) $u=0,028 m s^{-1}$ (b) $u=0,056 m s^{-1}$ (c) $u=0,069 m s^{-1}$ .....	45
Figura 25. Método de Cowan & Brown para determinação de $I_{lim}$ para KCl 0,03 keq $m^{-3}$ .(a) $u=0,028 m s^{-1}$ (b) $u=0,056 m s^{-1}$ (c) $u=0,069 m s^{-1}$ .....	46
Figura 26. Método de Cowan & Brown para determinação de $I_{lim}$ para $Na_2SO_4$ 0,03 keq $m^{-3}$ . (a) $u=0,028 m s^{-1}$ (b) $u=0,056 m s^{-1}$ (c) $u=0,069 m s^{-1}$ .....	46
Figura 27. Método de Cowan & Brown para determinação de $I_{lim}$ $MgCl_2$ 0,03 keq $m^{-3}$ . (a) $u=0,028 m s^{-1}$ (b) $u=0,056 m s^{-1}$ (c) $u=0,069 m s^{-1}$ .....	47
Figura 28. Imagem ilustrativa de depósito de hidróxido de magnésio na superfície da membrana pelo excesso da corrente limite. ....	48
Figura 29. Densidade de corrente limite experimental vs. calculada para sais monovalentes. ....	49
Figura 30. Densidade de corrente limite experimental vs. calculada para sais divalentes. ....	49
Figura 31. Resultados da validação do modelo para separação de NaCl 0,026 e 0,1 keq $m^{-3}$ .....	51
Figura 32. Resultados da validação do modelo para separação de $Na_2SO_4$ 0,03 e 0,1 keq $m^{-3}$ .....	52
Figura 33. Comparação do comportamento da condutância do diluído simulando diferentes correlações empíricas.....	53
Figura 34. Simulação da concentração e densidade de corrente em função do comprimento para um sistema de eletrodíálise em contracorrente .....	54
Figura 35. Efeito da concentração inicial do diluído no custo total de um sistema de ED .....	60
Figura 36. Efeito da temperatura no custo total de um sistema de ED .....	61
Figura 37. Efeito do reciclo no custo total do sistema de ED .....	62
Figura 38. Efeito da espessura do espaçador no custo total do sistema de ED.....	63
Figura 39. Efeito da velocidade linear no custo total do sistema de ED .....	64

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Características físico-químicas das membranas usadas (Galuchi, 2010 p. 26) .....	40
Tabela 2. Componentes da unidade experimental de ED. (Galuchi, 2010 p. 27) .....	41
Tabela 3. Níveis das variáveis independentes para cálculo da densidade de corrente limite .....	43
Tabela 4. Níveis de concentração de solutos ajustados para cálculo da densidade de corrente limite .....	44
Tabela 5. Parâmetros para determinação da corrente limite .....	48
Tabela 6. Condições de operação do sistema de ED para validação do modelo proposto .....	50
Tabela 7. Comparação do modelo com os dados experimentais .....	51
Tabela 8. Comparação das equações empíricas para cálculo de condutância equivalente com respeito a dados experimentais .....	53
Tabela 9. Dados de entrada para um sistema em contracorrente .....	53
Tabela 10. Comparação do modelo em concorrente e contracorrente .....	54
Tabela 11. Caso base para analisar um sistema de ED .....	58
Tabela 12. Otimização a partir do caso base para separação de NaCl, KCl, Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e MgCl <sub>2</sub> em um sistema de ED .....	60
Tabela 13. Resultados da Otimização para sistemas SSRC, SCRC e SSRCC .....	62
Tabela A 2. Dados Experimentais para determinação da corrente limite. NaCl .....	70
Tabela A 3. Dados Experimentais para determinação da corrente limite. KCl .....	70
Tabela A 4. Dados Experimentais para determinação da corrente limite. Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	71
Tabela A 5. Dados Experimentais para determinação da corrente limite. Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	71

## SÍMBOLOS

$a$	Constante para determinar corrente limite
$a^o$	Distância de interação entre moléculas
$A$	Constante da equação de Davies
$A_1$	Constante da equação de Onsager
$A_{ef}$	Área efetiva de membrana, $m^2$
$b$	Constante para determinar corrente limite
$b_1, b_2, b_3$	Constantes da equação de Stokes
$B$	Constante da equação de Davies
$B_1$	Constante da equação de Onsager
$C$	Constante da equação de Davies
$C_{BombT}$	Custo de bombeamento total, $US\$ m^{-3}$
$C_s^c$	Concentração do soluto no concentrado, $keq m^{-3}$
${}^b C_s^c$	Concentração do soluto no concentrado na solução bulk, $keq m^{-3}$
${}^m C_s^c$	Concentração do soluto no concentrado na membrana, $keq m^{-3}$
$C_s^d$	Concentração do soluto no diluído, $keq m^{-3}$
${}^b C_s^d$	Concentração do soluto no diluído na solução bulk, $keq m^{-3}$
${}^m C_s^d$	Concentração do soluto no diluído na membrana, $keq m^{-3}$
$C_{sext}^d$	Concentração exata do soluto no diluído, $keq m^{-3}$
$C_{scal}^d$	Concentração calculada do soluto no diluído, $keq m^{-3}$
$C_{ED}$	Custo de energia pelo processo de ED, $US\$ m^{-3}$
$C_{en}$	Custo de energia por kWh, $US\$ kWh^{-1}$
$C_s^{fd}$	Concentração de alimentação do soluto no diluído, $keq m^{-3}$
$C_s^{fc}$	Concentração de alimentação do soluto no concentrado, $keq m^{-3}$
$C_{inv}$	Custo de investimento por metro cúbico de água tratada, $US\$ m^{-3}$
$C_m$	Custo de membrana por $m^2$ , $US\$ m^{-2}$
$C_{op}$	Custo operacional, $US\$ m^{-3}$
$C_T$	Custo total, $US\$ m^{-3}$
$C_{Teórico}$	Custo teórico, $US\$ m^{-3}$
$D_s$	Coefficiente de difusão, $cm^2 s^{-1}$

E	Potencial Elétrico, V
F	Constante de Faraday, C kmol <sup>-1</sup>
h	Espessura do espaçador, m
H <sub>Bomb</sub>	Perda de carga, Pa
i	Densidade de corrente, A m <sup>-2</sup>
i <sub>cal</sub>	Densidade de corrente calculada, A m <sup>-2</sup>
i <sub>lim</sub>	Densidade de corrente limite, A m <sup>-2</sup>
i <sub>prac</sub>	Densidade de corrente limite experimental, A m <sup>-2</sup>
I	Corrente elétrica, A
I <sub>M</sub>	Força Iônica, kmol m <sup>-3</sup>
J <sub>a</sub> <sup>mig</sup>	Fluxo por migração do anion, keq m <sup>-2</sup>
J <sub>c</sub> <sup>mig</sup>	Fluxo por migração do cátion, keq m <sup>-2</sup>
J <sub>s</sub> <sup>diff</sup>	Fluxo do soluto por difusão, keq m <sup>-2</sup>
J <sub>H<sup>+</sup></sub>	Fluxo do íon hidronio, kmol m <sup>-2</sup>
J <sub>OH<sup>-</sup></sub>	Fluxo do íon hidroxilo, kmol m <sup>-2</sup>
k	Condutância específica Ω <sup>-1</sup> m
k <sub>s</sub> <sup>s</sup>	Coefficiente de transferência de massa, m s <sup>-1</sup>
L <sub>E</sub>	Comprimento da membrana por estágio, m
L <sub>T</sub>	Comprimento total, m
M	Membrana
M&S <sub>2002</sub>	Índice econômico de Marshall ano 2002
M&S <sub>2009</sub>	Índice econômico de Marshall ano 2009
n	Constante para determinar corrente limite
n <sub>rep</sub>	Número de trocas da membrana no tempo t <sub>max</sub>
N	Normalidade, keq m <sup>-3</sup>
N <sub>cela</sub>	Número de pares de membranas
P <sub>Bomb</sub>	Potencia Elétrica das bombas, kW
P <sub>ED</sub>	Potencia Elétrica, VA
Q	Vazão através de cada compartimento m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup>
Q <sup>c</sup>	Vazão do concentrado m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup>
Q <sup>d</sup>	Vazão do diluído m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup>
Q <sub>P</sub>	Capacidade de produção da planta m dia <sup>-1</sup>
r	Resistência, Ω

$R^{am}$	Resistência da membrana de troca aniônica, $\Omega \text{ m}^{-2}$
Rec	Razão de reciclo
$R^c$	Resistência do concentrado, $\Omega \text{ m}^{-2}$
$R^{cm}$	Resistência da membrana de troca catiônica, $\Omega \text{ m}^{-2}$
$R^d$	Resistência do diluído, $\Omega \text{ m}^{-2}$
t	Tempo
$t_{ano}$	Tempo de operação por ano, dias
$t_{máx}$	Número de anos de exploração do ED
T	Temperatura, K
u	Velocidade linear $\text{m s}^{-1}$
$v_a$	Coeficiente estequiométrico do ânion
$v_c$	Coeficiente estequiométrico do cátion
$V^d$	Volume no compartimento do diluído, $\text{m}^3$
$V_T^c$	Volume do tanque do concentrado, $\text{m}^3$
$V_T^d$	Volume do tanque do diluído, $\text{m}^3$
w	Largura da membrana, m
$Z_a$	Valência do ânion
$Z_c$	Valência do cátion

## LETRAS GREGAS

$\Lambda_e$	Condutância equivalente do eletrólito, $\Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ kmol}^{-1}$
$\Lambda_\infty$	Condutância equivalente do eletrólito em solução infinitamente diluída, $\Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ kmol}^{-1}$
$\Lambda_M$	Condutância molar do eletrólito, $\Omega^{-1} \text{ m kmol}^{-1}$
$\lambda_a$	Condutividade equivalente do ânion, $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$
$\lambda_c$	Condutividade equivalente do cátion, $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$
$\varepsilon$	Constante dielétrica da água pura
$\xi$	Eficiência da corrente
$\eta$	Eficiência das bombas
$\alpha$	Fator de segurança
$\beta$	Fator de segurança
$\Delta P_{el}$	Perda de carga no sistema de ED, Pa
$\Delta P_{val}$	Perda de carga através das válvulas, Pa
$\sigma_H$	Velocidade de produção de $\text{H}^+$ , $\text{kmol m}^{-3} \text{ s}^{-1}$
$\sigma_{OH}$	Velocidade de produção de $\text{OH}^-$ , $\text{kmol m}^{-3} \text{ s}^{-1}$

## INDICES

alim	Alimentação
c	Concentrado
cela	Cela
d	Diluído
e	Entrada
Rec	Reciclo
s	Saída
s	Soluto
T	Total



## 1. INTRODUÇÃO

Os sistemas de eletrodialise (ED) são utilizados em distintas áreas da engenharia há mais de 50 anos para separação de compostos iônicos através de membranas devida a uma diferença de potencial elétrico aplicado.

Sistemas de ED são considerados altamente eficientes em comparação com outros sistemas convencionais de separação por membranas. O principal obstáculo para sua implementação reside no alto custo de operação, devido principalmente ao seu consumo energético. Por essa razão, torna-se importante estudar formas de diminuir o custo de investimento e de operação, investigando-se o efeito de distintas configurações de processo e condições operacionais sobre esses custos. No presente estudo, diferentes configurações de processos de dessalinização por ED foram analisadas: concorrente, contracorrente e com reciclo. Tais alternativas são usadas em diversos casos de aplicações industriais.

Atualmente uma das principais aplicações de ED refere-se à dessalinização da água, tanto para fins de produção de água para consumo humano, como no tratamento de águas efluentes industriais, visando seu reaproveitamento. Diferentes pesquisas têm centralizado seus estudos na separação de NaCl, por ser este o sal com maior concentração na água do mar e mais comumente separado em processos de dessalinização. Existe, ainda, pouca informação referente à aplicação de ED a outros tipos de sais presentes em efluentes industriais.

Embora a literatura dedicada ao tema apresente textos com conteúdo abrangente e relativamente atualizado (por exemplo, Strathmann, 2004), são raros os estudos com uma abordagem baseada na síntese de processos, que apresentem resultados de desempenho de diferentes configurações de processo a partir de modelos dos mesmos. Assim, há uma deficiência de estudos abordando modelos para projeto de processos de separação por ED, o que torna difícil a tarefa de se estimar e comparar a viabilidade de processos com diferentes configurações para casos de interesse.

Visando contribuir para suprir tal deficiência, o presente estudo apresenta um modelo para sistemas de separação por ED, formulado para diferentes configurações de processo, o qual foi utilizado em simulações voltadas a avaliar o

custo de separação dos seguintes sais monovalentes e divalentes, a partir de soluções aquosas: NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KCl e MgCl<sub>2</sub>.

O modelo teve seus parâmetros estimados a partir do ajuste de dados experimentais obtidos em uma unidade de separação por ED em escala de laboratório.

Com base no modelo, foi elaborado um algoritmo de otimização que permite fazer uma análise de sensibilidade de variáveis de projeto, como: temperatura das soluções, razão de reciclo, espessura dos espaçadores e velocidade linear.

## 2. OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS

O presente trabalho objetiva realizar um estudo de modelagem matemática e otimização de sistemas de separação por eletrodialise, com base na minimização do custo de dessalinização por unidade de volume de solução aquosa processada. Especificamente, o estudo tem os seguintes objetivos:

- Desenvolver e validar um modelo fenomenológico para separação de sais mono e divalentes em soluções aquosas, em um sistema de eletrodialise.
- Comparar diferentes configurações do sistema: contracorrente, concorrente e com reciclo, para estabelecer o melhor arranjo do ponto de vista técnico e econômico.
- Realizar estudo de otimização do potencial elétrico aplicado e área de membranas em um sistema de eletrodialise visando minimizar os custos fixos e operacionais por unidade de volume de água dessalinizada.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

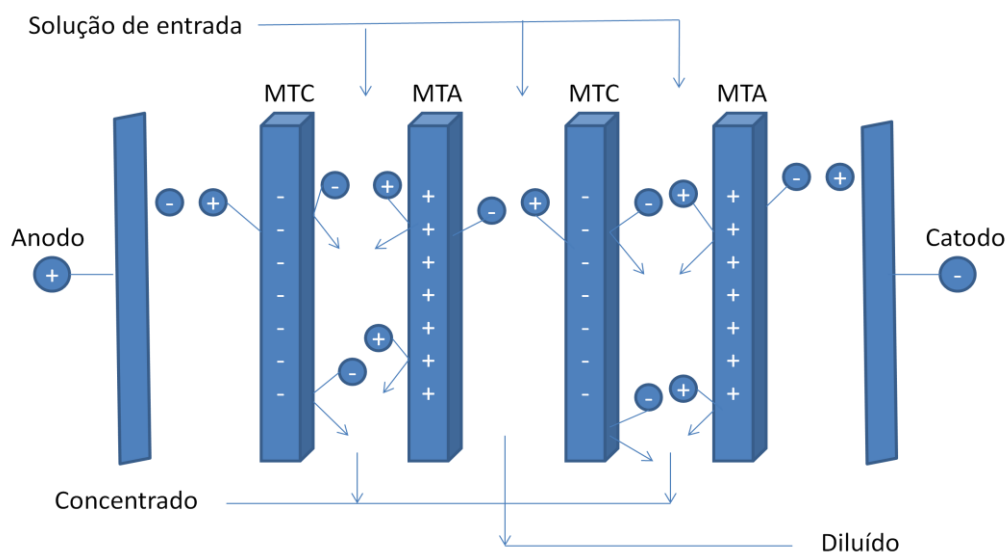
#### 3.1 Sistemas de Separação por Membranas: Eletrodiálise

A Eletrodiálise (ED) é um processo de separação de troca iônica no qual a aplicação de um potencial elétrico induz um gradiente de atividade provocando o transporte de íons de uma solução de eletrólitos a outra, através de uma membrana ou superfície do eletrodo (Strathmann, 2004). Os sistemas de eletrodiálise foram comercialmente introduzidos a partir da década de 1960 por se mostrarem eficientes para a dessalinização das águas salobras, usando-se membranas altamente seletivas. Algumas aplicações da ED incluem:

- Produção de sal
- Produção de água potável
- Reuso de águas
- Tratamento de efluentes
- Produção de alimentos
- Processos agrícolas (hidropônicos, irrigação)
- Purificação de glicerina

##### 3.1.1 Processo de eletrodiálise

A Figura 1 ilustra um esquema de um sistema típico de eletrodiálise composto por uma série de membranas catiônicas e aniônicas arranjadas alternadamente em celas individuais entre um cátodo e um ânodo.



**Figura 1.** Sistema de eletrodialise.

Uma cela consiste em um volume entre duas membranas. Se a solução iônica é bombeada através dessas celas e um potencial elétrico é estabelecido entre o cátodo e o ânodo, os cátions passam facilmente através da membrana de troca catiônica (MTC) carregada negativamente, mas são retidos pela membrana de troca aniônica (MTA). De forma análoga, os ânions que passam através da MTA são retidos pela MTC. O resultado final é o incremento da concentração de íons em compartimentos alternados, enquanto nos outros compartimentos diminui a concentração de sal. A solução que perde íons é comumente chamada de diluído e a solução que aumenta sua concentração de sal é chamada de concentrado. A força motriz para o transporte de íon na ED é o gradiente de potencial elétrico aplicado entre o cátodo e o ânodo.

Para fins ilustrativos, a Figura 1 mostra apenas duas membranas de troca catiônica e duas membranas de troca aniônica. Na realidade um sistema de ED pode ser composto por muitos pares de celas. O espaço total ocupado pela solução do diluído entre duas membranas adjacentes, a solução do concentrado entre as duas membranas perto do compartimento do diluído, os espaçadores que separam as membranas junto com as membranas de troca iônica fazem parte de um par de celas.

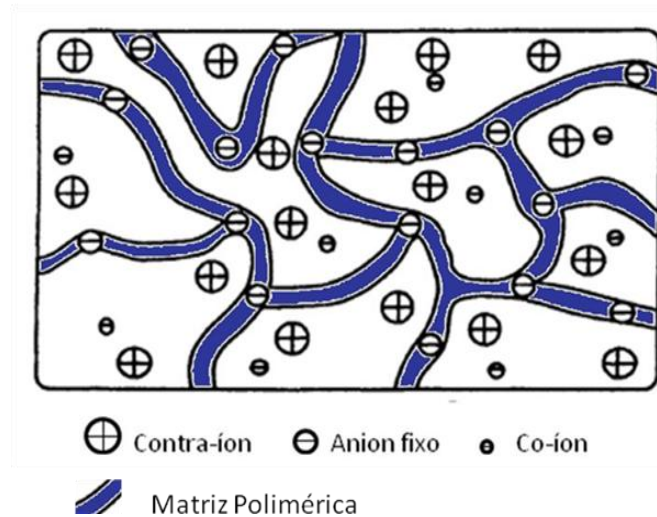
A viabilidade técnica do sistema de ED como um processo para separar certos íons é determinada principalmente pelas propriedades de suas membranas. A viabilidade econômica depende dos custos operacionais (principalmente consumo energético) e do investimento. Ambos, além de serem dependentes das propriedades das membranas, são afetados por vários parâmetros de projeto como velocidade linear do escoamento, densidade de corrente elétrica e dimensões da cela.

### *3.1.2 Propriedades das membranas de troca iônica*

As membranas de troca iônica são resinas tipo filme. Existem dois tipos diferentes:

- (1) Membranas de troca catiônica que contêm grupos negativamente carregados fixos numa matriz polimérica.
- (2) Membranas de troca aniônica as quais contêm grupos positivamente carregados fixos numa matriz polimérica.

Em uma membrana de troca catiônica, os ânions fixos estão em equilíbrio químico com os cátions deslocando-se nas interseções do polímero. A Figura 2 mostra esquematicamente a matriz de uma membrana trocadora de cátions com ânions fixos e cátions móveis chamados de contra-íons. Os ânions móveis, chamados de co-íons, são excluídos da matriz polimérica porque sua carga elétrica é idêntica à dos ânions fixos. Devido à exclusão dos co-íons, uma membrana ideal trocadora de cátions permite a passagem somente de cátions, assim como uma membrana ideal trocadora de ânions carregada de cargas positivas fixas na matriz do polímero exclui cátions sendo permeável apenas a ânions. Este mecanismo é denominado exclusão de Donnan (Strathmann, 2004).



**Figura 2.** Matriz de uma membrana trocadora de cátions com ânions fixos.

A exclusão de Donnan determina a seletividade da membrana, expressa pelo número de transporte da espécie  $i$  ( $T_i$ ), que é a fração da corrente transportada por cada espécie iônica. As espécies iônicas presentes na solução contribuem diferentemente para o transporte da corrente elétrica através dela. Por definição, o somatório dos números de transporte das espécies é igual a um. O número de transporte está definido como:

$$T_i = \frac{v_i z_i C_i}{\sum v_i z_i C_i} \quad (1)$$

Onde:

$v_i$  = Mobilidade eletroforética do íon  $i$  [ $m^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$ ];

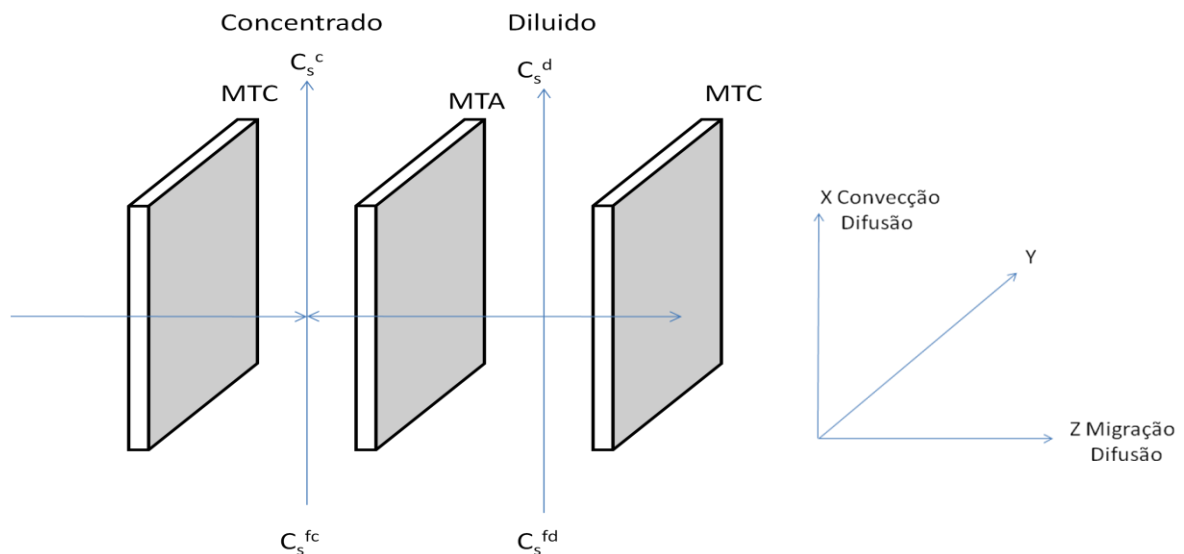
$z_i$  = Carga do íon  $i$ ;

$C_i$  = Concentração do íon na solução ou na membrana  $i$  [ $keq \cdot m^{-3}$ ]

### 3.1.3 Transferência de massa em ED

A transferência de massa num par de células é ilustrada na figura 3. Esta é a configuração mais comum nas plantas de eletrodialise. Neste caso o sistema

encontra-se em co-corrente, mas em casos especiais podem-se ter sistemas em contracorrente e com velocidades diferentes no concentrado e no diluído.

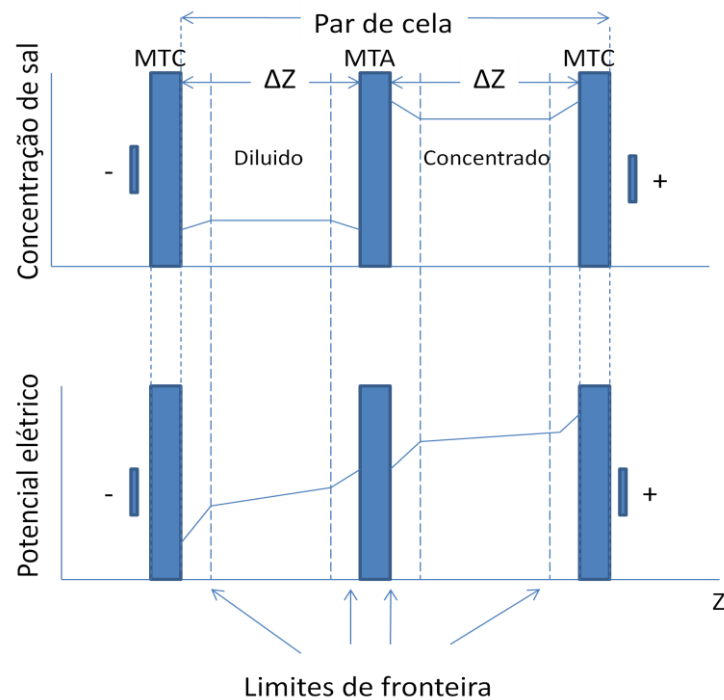


**Figura 3.** Diagrama esquemático que mostra o transporte de massa em um par de células devido à convecção e à difusão na direção x e à migração e à difusão na direção z.

Dois vazões de alimentação com concentrações  $C_s^{fc}$  e  $C_s^{fd}$  entram em dois compartimentos desde a parte inferior, atravessam o sistema e saem com concentrações de  $C_s^c$  e  $C_s^d$  devido a uma corrente elétrica perpendicular à superfície da membrana, em direção da coordenada z, enquanto a vazão das soluções nos compartimentos na direção da coordenada x desenvolve um gradiente também nesta direção. O fluxo na direção x é determinado por convecção devido ao gradiente de pressão hidrostática; o fluxo difusivo nesta direção pode ser desprezível (Lee, Sarfert et al., 2002). O fluxo na direção z é determinado por migração e difusão devido a um gradiente de potencial elétrico e diferenças de concentração entre as soluções de diluído e concentrado. Os gradientes de concentração nas condições de contorno e na superfície da membrana também geram fluxos difusivos para a membrana no diluído e para a solução no concentrado. Nas condições de estado estacionário todos os fluxos são constantes e em qualquer ponto na direção x, o fluxo na direção z, i.e perpendicular à superfície da membrana, pode ser descrito por balanços de massa considerando todos os fluxos na solução de diluído, na solução de concentrado, e nas membranas de troca aniônica e catiônica.

O potencial elétrico e os gradientes de concentração na direção z são mostrados na Figura 4:

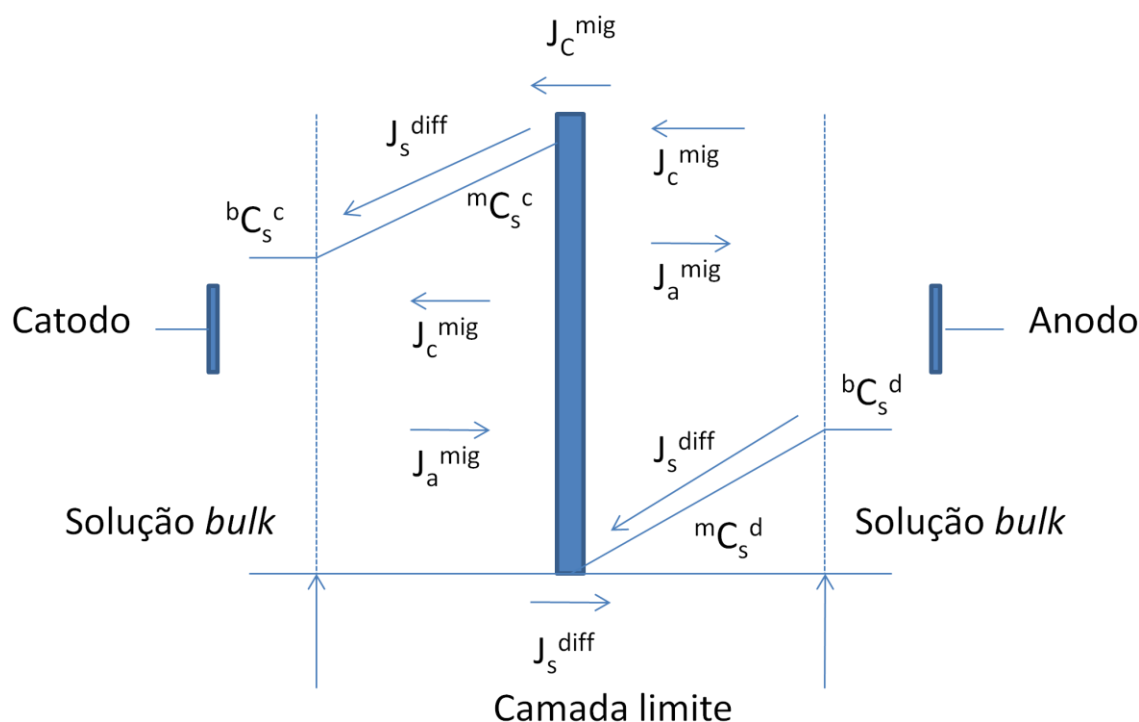




**Figura 4.** Gradientes de potencial elétrico e de concentração em um par de células de eletrodialise conformada por dois compartimentos geometricamente idênticos.

A Figura 4 mostra uma seção transversal de um par de células a certa distância  $x$  da entrada das células. Nesse ponto é assumido que as soluções nas células têm mistura perfeita e, por tanto, as concentrações são idênticas em toda a seção transversal da célula menos nas condições de contorno da superfície da membrana, considerando regime laminar. Devido a que o fluxo dos íons móveis é mais alto na membrana que na solução, a concentração na fronteira decrescerá no diluído e aumentará na direção da membrana na solução do concentrado.

Em membranas altamente perme-seletivas a concentração dos íons móveis na membrana é aproximadamente a mesma dos íons fixos. Para uma MTC, tanto na membrana como na solução os íons são transportados por migração devido ao gradiente de potencial elétrico. Na camada limite, o fluxo dos íons é o resultado da difusão  $J_s^{diff}$  e migração ( $J_c^{mig}$ ,  $J_a^{mig}$ ) causada pelo gradiente de concentração como representado na Figura 5:



**Figura 5.** Fluxos na camada limite. Membrana de troca catiônica

O transporte de cátions e ânions na solução bulk está relacionado com a fração de corrente transportada pelas diferentes espécies quando uma corrente elétrica passa através da solução. Em condições normais, o transporte nas soluções eletrolíticas obedece à lei de Ohm. Assim a relação entre a densidade de corrente ( $I$ ) e a resistência ( $r$ ) é dada por:

$$I = \frac{E}{r} \quad (2)$$

Em que  $r$  corresponde à soma de todas as resistências presentes no sistema (associadas em série), que equivalem às resistências das membranas e da solução. A resistência elétrica em cada compartimento é principalmente determinada pela condutividade das soluções do diluído e do concentrado.

Em soluções eletrolíticas aquosas a concentração do eletrólito tem importante impacto na condutividade ou condutância específica, a qual é inversamente proporcional à resistência do meio (Horvath, 1985). A condutividade de uma solução eletrolítica é definida em termos dos íons produzidos por um mol de um eletrólito que

passa entre dois eletrodos separados por 1,00 cm de distância. Essa é a condutância equivalente em qualquer concentração e pode ser expressa em termos da normalidade:

$$\Lambda_e = 1000 \frac{k}{N} \quad (3)$$

Onde:

$k$  = Condutância específica ou condutividade,  $cm^{-1} \Omega^{-1}$

$N$  = Normalidade do eletrólito eq  $L^{-1}$

$\Lambda_e$  = Condutância equivalente,  $cm^2 \Omega^{-1} mol^{-1}$

A condutância molar é usualmente expressa em função da concentração molar ( $C$ ):

$$\Lambda_M = 1000 \frac{k}{C} (cm^2 \Omega^{-1} mol^{-1}) \quad (4)$$

A relação entre a normalidade  $N$  e a concentração  $C$  é dada por:

$$N = ZC \quad (5)$$

Onde  $Z$  é a carga do íon.

As expressões geralmente utilizadas para a representação da condutância equivalente são baseadas nas relações de concentração, Horvath (1985), apresenta as equações empíricas de Osanger e Stokes para calcular a condutância em função da concentração:

Equação de Onsager (1927):

$$\Lambda_e = \Lambda_\infty - A_1 (C_s^d)^{0,5} + B_1 C_s^d \quad (6)$$

Onde:

$$\Lambda_{\infty} = \nu_a \lambda_a + \nu_c \lambda_c$$

$$A_1 = \text{Constante de Onsager} = 89,21$$

$$B_1 = \text{Constante de Onsager} = 82,07$$

Equação de Stokes (1953):

$$\Lambda_e = \Lambda_{\infty} - \frac{(b_1 \Lambda_{\infty} + b_2)(C_s^d)^{0,5}}{1 + b_3 a^{\circ} (C_s^d)^{0,5}} \quad (7)$$

Onde:

$$\Lambda_{\infty} = \nu_a \lambda_a + \nu_c \lambda_c$$

$$b_1 = 8,20 \cdot 10^5 / (\epsilon T)^{3/2}$$

$$b_2 = 82,5 / (\epsilon T)^{1/2}$$

$$b_3 = 50,29 / (\epsilon T)^{1/2}$$

$$a^{\circ} = \text{Distanciade iteração entre moléculas} = 3,0 - 5,5 \text{ \AA}$$

Considerando a valência dos íons também é apresentada a equação de Davies em função da força iônica da solução ( $I_m$ ).

Equação de Davies (1957):

$$\Lambda_e = \Lambda_{\infty} - \left[ \frac{A \Lambda_{\infty}}{1 + B a^{\circ} I_m^{1/2}} + C \right] \frac{I_m^{1/2}}{1 + B a^{\circ} I_m^{1/2}} \quad (8)$$

Onde:

$$I_{md} = \frac{1}{2} (C_s^{fd} - \Delta C_s) \sum v_i Z_i^2$$

$$I_{mc} = \frac{1}{2} (\Delta C_s + C_s^{fc}) \sum v_i Z_i^2$$

$$\Lambda_{\infty} = v_a \lambda_a + v_c \lambda_c$$

$$a = \text{Distanciade iteração entre moléculas} = 3,0 - 5,5 \text{ \AA}$$

Essa equação foi usada por Fisher (1962), para a representação da condutância em uma solução aquosa de  $\text{MgSO}_4$  para pressões de até 2000 atm.

Os coeficientes A, B e C têm seus valores estimados a partir das seguintes equações:

$$A = \frac{2,801 \cdot 10^6 |Z_c| |Z_a| q}{(\epsilon T)^{3/2} (1 + q^{1/2})}$$

$$B = \frac{5,209 \cdot 10^9}{(\epsilon T)^{1/2}}$$

$$C = \frac{41,25 (|Z_c| + |Z_a|) (|Z_c| T_c^0 + |Z_a| T_a^0)}{\eta (\epsilon T)^{1/2}}$$

Onde:

$$q = \frac{Z_c Z_a}{(|Z_c| + |Z_a|) (|Z_c| T_1^0 + |Z_a| T_2^0)}$$

$T$  = Temperatura da solução (K)

$T_1^0, T_2^0$  = Números de transporte numa solução infinitamente diluída

$\epsilon$  = Constante dielétrica da água

Para este estudo, foi utilizada a equação de Davies no cálculo da condutância equivalente devido a sua consideração da valência dos íons.

### 3.1.4 Polarização da concentração e corrente limite

A acumulação de íons na superfície da membrana pelo excesso da corrente elétrica é conhecida como polarização da concentração. O fenômeno da polarização da concentração pode ser tratado a partir do balanço de massa de cátions na camada limite.

Em condições ideais o fluxo dos contra-íons através da membrana perme-seletiva pode ser expresso como:

$$J_c^m = J_c^{diff} + J_c^{mig} \quad (9)$$

Onde  $J_c^m$  é o fluxo total dos contra-íons através da membrana e  $J_c^{diff}$ ,  $J_c^{mig}$  são os fluxos por difusão e migração na camada limite.

O fluxo total dos contra-íons através da membrana é dado por:

$$J_c^m = T_c^m \frac{i}{|Z_c| F} \quad (10)$$

Sendo  $T_c^m$  o número de transporte dos contra-íons na membrana.

O fluxo difusivo e por migração na camada limite são definidos como:

$$J_c^{diff} + J_c^{mig} = -D_s \frac{dC_c^d}{dz} + T_c \frac{i}{|Z_c| F} \quad (11)$$

Substituindo (10) em (11) é obtida uma expressão para a densidade de corrente:

$$i = \frac{FD_s}{Z_c(T_c^m - T_c)} \frac{dC_c^d}{dz} \quad (12)$$

A integração dessa equação ao longo da espessura da camada limite  $\delta$ , permite determinar o gradiente de concentração nesta camada, descrito por:

$$i = \frac{FD_s}{Z_c(T_c^m - T_c)} \frac{{}^b C_c^d - {}^m C_c^d}{\delta} \quad (13)$$

Considerando que a concentração é expressa em termos de equivalentes, o fluxo de cátions é igual ao fluxo de ânions (Strathmann, 2004):

$$i = \frac{FD_s}{Z_a v_a (T_a^m - T_a)} \frac{{}^b C_s^d - {}^m C_s^d}{\delta} = \frac{FD_s}{Z_c (T_c^m - T_c)} \frac{{}^b C_s^d - {}^m C_s^d}{\delta} \quad (14)$$

A equação (14) descreve a densidade de corrente limite em função dos números de transporte  $T^m$ , na membrana e na solução, o coeficiente de difusividade  $D_s$ , e das concentrações do diluído na membrana e na solução bulk  ${}^m C_s^d$ ,  ${}^b C_s^d$ . Quando é atingida a densidade de corrente limite, a concentração de sal do diluído na superfície da membrana tende a zero. Então  $i=i_{lim}$  para  ${}^m C_s^d \rightarrow 0$ :

$$i_{lim} = \frac{FD_s}{Z_c (T_c^m - T_c)} \frac{{}^b C_c^d}{\delta} \quad (15)$$

Devido à dificuldade de determinar a espessura da camada limite, o coeficiente de difusividade e a espessura da camada podem ser expressos em função do coeficiente de transporte de massa,  $K_s^s$ , o qual depende da velocidade da solução, configuração dos espaçadores, geometria das celas e do coeficiente de difusão do sal:

$$K_s^s = \frac{D_s}{\delta} \quad (16)$$

Substituindo (16) em (15) obtém-se:

$$i_{lim} = \frac{Fk_s^s}{Z_c(T_c^m - T_c)} {}^b C_c^d \quad (17)$$

O coeficiente de transferência de massa  $K_s^s$  é uma função dos números de Reynolds e Schmidt (Bird, et al., 2007). Considerando que a espessura da camada limite é pequena em relação à espessura do compartimento, pode-se aproximar uma mesma concentração em todo o compartimento, então  ${}^b C_c^d \approx C_c^d$ .

Como a hidrodinâmica através dos espaçadores é complexa e difícil de calcular, é proposta uma equação empírica para a determinação da corrente limite (Brauns, De Wilde et al., 2009):

$$i_{lim} = a(C_s^d)^n u^b \quad (18)$$

Observa-se que a densidade de corrente limite é expressa em função da concentração da solução no compartimento do diluído,  $C_s^d$ , da velocidade linear  $u$ , e das constantes  $a$ ,  $b$ , e  $n$  características da configuração geométrica do sistema de ED.

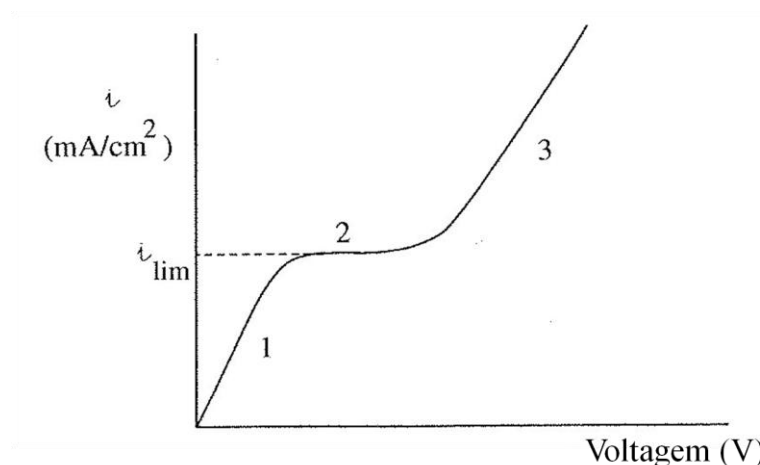
### 3.1.5 Conseqüências da Polarização da concentração

A polarização da concentração gera importantes problemas num sistema de ED. No compartimento que contém o diluído, a concentração na superfície da membrana decresce e no concentrado aumenta. Ambos efeitos afetam o desempenho das membranas e a viabilidade econômica do processo. Devido à polarização, a concentração do sal no concentrado excede os limites de solubilidade dos constituintes da solução e precipitações de sais podem acontecer, gerando resistências elétricas adicionais e eventualmente danos na membrana. Devido à polarização da concentração na cela do diluído, a concentração do sal na superfície da membrana é reduzida a zero, não tendo íons de sal disponíveis para transportar a corrente elétrica. Então reações como a dissociação da água acontecem, resultando em alto consumo de energia e alteração de pH.

A figura 6 mostra as três regiões características no processo de eletrodialise. Na primeira região (1) a densidade de corrente varia quase linearmente com a voltagem



aplicada segundo a lei de Ohm. Na segunda região (2), a densidade de corrente limite é atingida e a resistência da cela aumenta. Neste ponto grandes variações do potencial elétrico geram variações insignificantes da densidade de corrente. Finalmente, na terceira região (3), a variação da densidade de corrente versus potencial é uma função crescente. Nesta região há escassez de íons na superfície das membranas. O consumo de energia para aproximar os íons da superfície da membrana é maior que o usado para atravessá-la. Qualquer aumento de potencial sobre o empilhamento não resultará em aumento de fluxo iônico. Para compensar a falta de íons, ocorrem reações paralelas, entre elas a dissociação da água.



**Figura 6.** Densidade de corrente em função do potencial aplicado sobre o sistema ED (Borges, 2009)

### 3.1.6 Dissociação da água

A dissociação da água ocorre numa camada de dissociação formada entre a superfície da membrana e a camada limite (Tanaka, 2010).

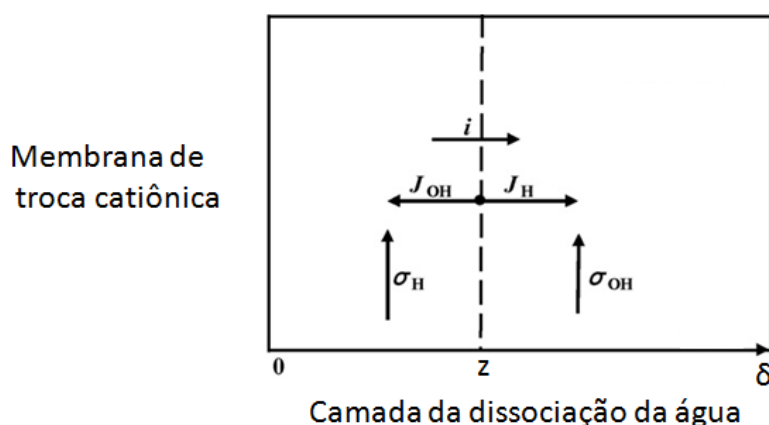
Quando um potencial elétrico não é aplicado, a reação da dissociação da água está em equilíbrio, como representado na equação (19):



Onde  $k_1$  e  $k_2$  representam as constantes de equilíbrio da velocidade de reação para dissociação da água e vice-versa. Se o equilíbrio estiver perturbado, neste caso

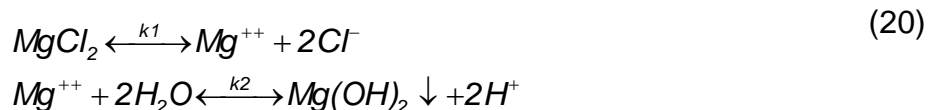
por um potencial elétrico aplicado,  $k_1$  aumenta e  $k_2$  se mantém constante. O aumento de  $k_1$  causa a dissociação da água.

Assumindo que  $H^+$  e  $OH^-$  são gerados pela equação (19), quando o sistema encontra-se acima da densidade de corrente limite, os íons  $H^+$  e  $OH^-$  são transportados na camada limite como se apresenta na Figura 7 onde  $\sigma_H$  é a velocidade de formação de íons  $H^+$  em  $0 \sim z$ ;  $\sigma_{OH}$  é a velocidade de formação em  $z \sim \delta$  e  $z$  é uma linha imaginária na camada de dissociação da água (Tanaka, 2002).



**Figura 7.** Formação e transporte de íons  $H^+$  e  $OH^-$  na camada de dissociação de água

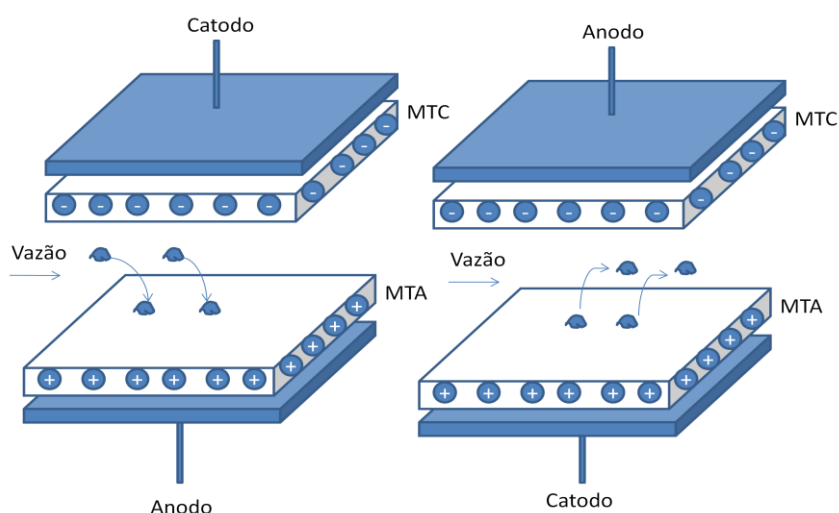
Oda e Yawataya (1968), investigaram a dissociação da água na membrana de troca catiônica submersa em soluções de  $NaCl$  e  $MgCl_2$ , e detectaram a ocorrência de dissociação de água quando a membrana está submersa na solução de  $MgCl_2$ . Estima-se que esse fenômeno é causado pela hidrólise catalítica do  $Mg(OH)_2$  precipitado na membrana de troca catiônica. Segundo esses autores, os íons  $Mg^{2+}$  são receptores de  $OH^-$ , acelerando o processo de dissociação.



A precipitação de hidróxido de magnésio,  $Mg(OH)_2$ , na membrana de troca catiônica gera uma resistência adicional com danos irreversíveis na membrana.

### 3.1.7 Eletrodialise Reversa

Compostos orgânicos, matéria coloidal e sais perto do nível de saturação geram múltiplos problemas na eletrodialise devido à precipitação de sais na superfície da membrana, depósitos na estrutura polimérica ou interações químicas com a membrana. Limpezas mecânicas e tratamentos com bases e ácidos diluídos podem alterar as propriedades das membranas. Um método simples e efetivo de prevenção é a eletrodialise reversa (EDR). Na EDR a polaridade do campo elétrico aplicado no sistema de eletrodialise é invertida periodicamente. O princípio da Eletrodialise reversa é mostrado na Figura 8 que mostra uma cela típica de eletrodialise formada por uma membrana de troca aniônica e uma membrana de troca catiônica entre dois eletrodos. Se um campo elétrico é aplicado a uma alimentação de uma solução que contém compostos orgânicos ou partículas carregadas negativamente, estas migram à membrana de troca aniônica (MTA) e são depositadas na superfície. Se a polaridade é invertida, as cargas negativas migram em sentido contrário à membrana de troca aniônica e são reincorporadas na solução. No mesmo processo, os íons em excesso na superfície na membrana devido à polarização também são deslocados à solução, destruindo a camada de polarização (Chao e Liang, 2008).



**Figura 8.** Remoção de depósitos na membrana de troca aniônica por EDR (Strathmann, 2004)

Esse mecanismo se apresenta como um método eficiente para prevenção e eliminação da polarização de concentração, com a finalidade de minimizar possíveis danos nas membranas.

### 3.2 Estudos feitos sobre sistemas de ED

Alguns dos estudos mais reconhecidos na área de dessalinização de água são:

- Lee, Sarfert et al., (2002): desenvolveram um programa de simulação para descrever um processo contínuo para separação de NaCl em águas salobras, estimando custos de investimento e operação. O modelo está baseado num balanço de massa no compartimento do diluído, mas pelo fato de se aplicar para soluções de baixas concentrações, no equacionamento, a condutividade é mantida constante.
- Gnusin, (2004): elaborou um modelo semi-empírico de transferência de massa considerando o fluxo de água. O balanço foi feito em volumes de controle no compartimento do diluído e do concentrado. Este modelo considera efeitos de transporte do solvente por fenômenos como solvatação e eletro-ósmose. Os experimentos foram feitos em um ED tipo batelada. O fluxo de água foi determinado pela diferença do volume nos tanques de armazenamento das soluções ao longo do processo. Os resultados mostram que o transporte de água não tem efeito na dinâmica da dessalinização, embora, no comportamento do concentrado a concentração muda significativamente. Como neste trabalho a solução de interesse é a solução do diluído este efeito foi desconsiderado.
- Ortiz, Sotoca et al., (2005): formularam um modelo matemático de um sistema em batelada para NaCl. O balanço de massa foi feito tanto no compartimento do concentrado como no diluído. Esse modelo se caracteriza por ser mais rigoroso no sentido que considera o transporte de massa por difusão, mas no cálculo da condutividade usa uma equação empírica que desconsidera o efeito da valência do íon.
- Kabay, Ipek et al., (2006): analisaram o efeito da valência dos íons:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  no processo de separação de sais em sistemas binários (água+sal) e ternários (água+sal+sal). Esse trabalho não propõe um modelo matemático

para o sistema separação por eletrodialise, embora, a través de um conjunto de experimentos, mostra como a valência do íon e sua concentração afeta o consumo energético e a eficiência de separação dos sais.

- Sadrzadeh, Mohammadi et al., (2008): modelaram um sistema em contínuo de dessalinização de NaCl a partir do balanço de massa no compartimento do diluído. Esse modelo desconsidera as resistências das membranas, além do efeito da valência do íon.

## 4. MODELAGEM MATEMÁTICA DO SISTEMA

### 4.1 Primeiro caso: Modelo para um Sistema Sem Recirculação em Concorrente (SSRC)

#### 4.1.1 Desenvolvimento do Modelo

O equacionamento base foi feito considerando um sistema em série, concorrente sem reciclo:

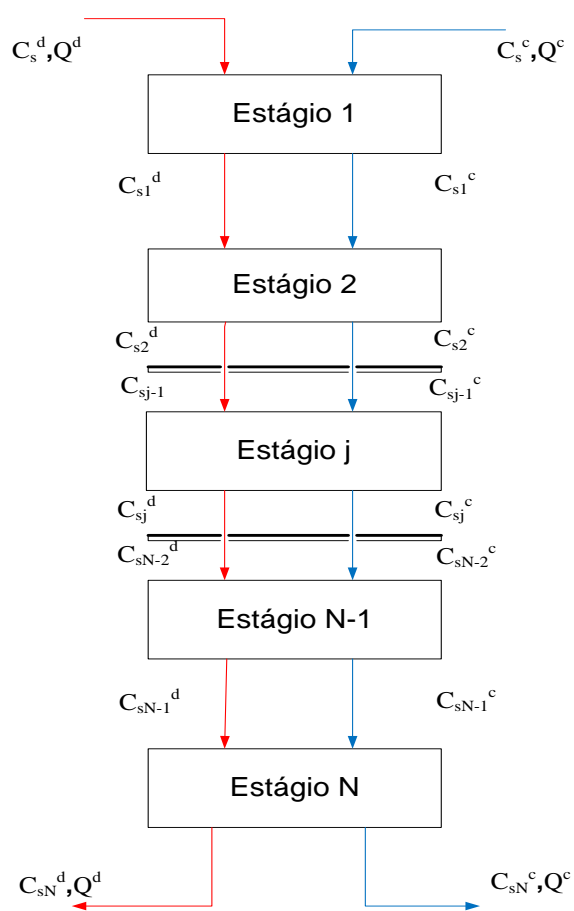
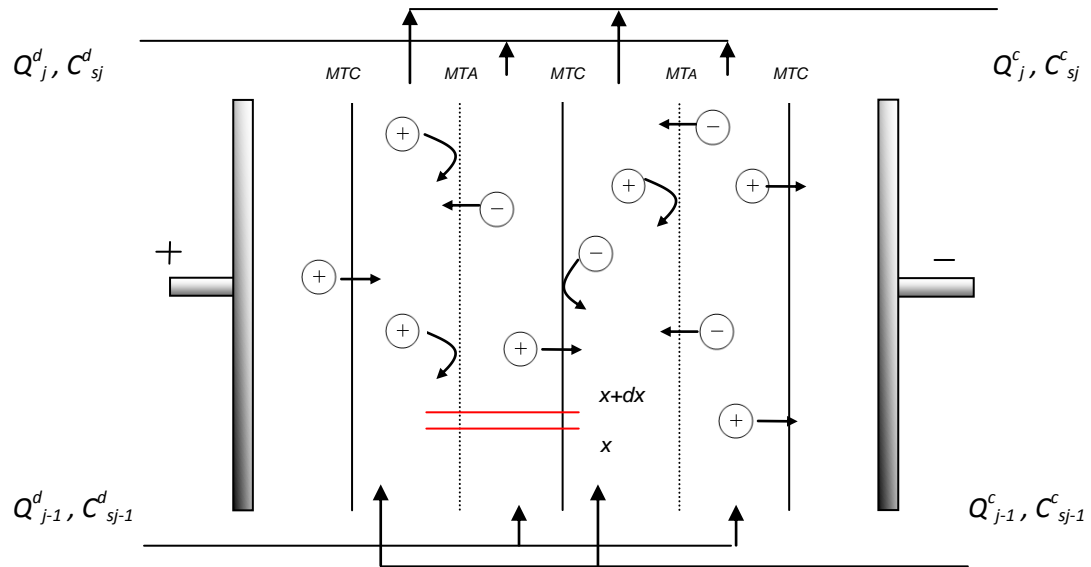


Figura 9. Sistema de eletrodialise em série

Tomando como volume de controle o estágio  $j$ , o modelo é elaborado a partir do balanço de cátions num dos compartimentos do diluído (Strathmann, 2004):



**Figura 10.** Sistema de eletrodialise. Um estágio em concorrente

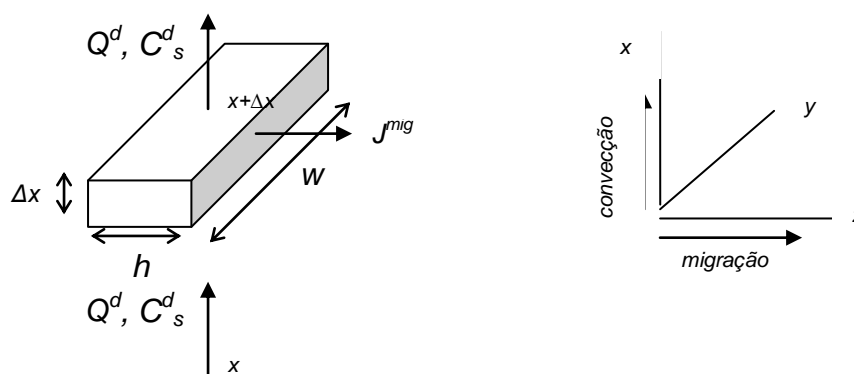
O balanço de massa para encontrar a concentração de saída do diluído e concentrado foi feito considerando as seguintes hipóteses:

- Os compartimentos do concentrado e do diluído têm as mesmas geometrias: A razão de ter os compartimentos de concentrado e diluído com idênticas geometrias é obter uma mesma queda de pressão e evitar diferenças de pressão entre a solução do diluído e do concentrado. Estas diferenças podem formar fluxos através dos defeitos das membranas e espaços entre as uniões. O fluxo da solução a partir do concentrado para a solução do diluído é particularmente ruim, pois reduz a eficiência da corrente quando a diferença de concentração entre as duas soluções é alta (Strathmann, 2004).
- Regime permanente.
- O fluxo dos cátions é igual ao fluxo dos ânions na membrana: supõe-se assumido que a membrana é estritamente perme-seletiva, ou seja, que o número de transporte  $T$  tanto na MTA como na MTC é igual a 1. Portanto os fluxos, desde que sejam em concentração equivalente, são idênticos e proporcionais ao total do fluxo de sal através das membranas.  $J_a^{mig} = J_c^{mig} = J_s^{mig}$

- O fluxo devido a diferenças de concentração entre o concentrado e o diluído é desprezível comparado com o fluxo por migração (Lee, Sarfert et al., 2002)
- As diferenças de concentração no concentrado e no diluído devido à difusão de íons e ao transporte osmótico e eletro-osmótico da água são expressos na eficiência da corrente (Strathmann, 2004).
- A espessura da membrana não é considerada nos balanços de massa.
- Os balanços são expressos em vazões volumétricas considerando a densidade das soluções contaste.
- Viscosidade do concentrado e do diluído é constante: O solvente de análise é água à temperatura constante (Lee, Sarfert et al., 2002).

#### 4.1.2 Balanço de Massa

O esquema ampliado do volume diferencial (V.D), no compartimento do diluído é mostrado na Figura 11.



**Figura 11.** Volume diferencial no compartimento de diluído.

Pode-se observar que a transferência de massa no compartimento é o resultado dos fluxos causados pela migração na direção  $z$  e por convecção na direção  $x$  da entrada até a saída do compartimento. A difusão dos íons no sentido  $x$  é muito menor que o fluxo convectivo; portanto é desprezível.

A diferença de concentração tanto no diluído como no concentrado ao longo do compartimento na direção  $x$  é dada por:



$$\frac{\partial(V^d C_S^d)}{\partial t} = Q^d C_S^d \Big|_x - Q^d C_S^d \Big|_{x+\Delta x} - J_S^{mig} \Delta x w \quad (21)$$

Onde:

$$(Q^d C_S^d)_{x+dx} = (Q^d C_S^d)_x + \frac{\partial(Q^d C_S^d)}{\partial x} dx = (Q^d C_S^d)_x + \left( Q^d \frac{dC_S^d}{dx} + C_S^d \frac{dQ^d}{dx} \right) dx \quad (22)$$

Substituindo (22) em (21):

$$\frac{\partial(V^d C_S^d)}{\partial t} = - \left( Q^d \frac{dC_S^d}{dx} + C_S^d \frac{dQ^d}{dx} \right) dx - J_S^{mig} dx w \quad (23)$$

Em estado estacionário, vale a relação  $\frac{\partial(V^d C_S^d)}{\partial t} = 0$ .

Considerando que a vazão de água não muda ao longo do compartimento então:

$$Q^d dC_S^d = -J_S^{mig} dx w \quad (24)$$

Ou;

$$dC_S^d = - \frac{J_S^{mig} dx w}{Q^d} \quad (25)$$

A equação (25) descreve a diferença de concentração  $dC_S^d$  no compartimento do diluído em condições de estado estacionário em função do fluxo através da membrana  $J_S^{mig}$ , do comprimento  $dx$  e da vazão  $Q^d$ .

Por estrita perme-seletividade das membranas, o fluxo através da membrana é proporcional à corrente elétrica (Sadrzadeh, Mohammadi et al., 2008):

$$J_S^{mig} = J_c^{mig} = J_a^{mig} = \frac{\xi I}{|Z_c| F A_{ef}} \quad (26)$$

Substituindo (26) em (25) obtém-se:

$$dC_S^d = -\frac{\xi I}{|Z_c| F Q^d A_{ef}} dx w \quad (27)$$

$$dC_S^c = \frac{\xi I}{|Z_c| F Q^c A_{ef}} dx w \quad (28)$$

Em muitos sistemas de eletrodialise, os compartimentos do concentrado e do diluído têm a mesma geometria (Figura 10) mantendo as mesmas vazões nos compartimentos,  $\Delta^d = \Delta^c = \Delta$  e  $Q^c = Q^d = Q$ . Combinando as equações (27) e (28):

$$-dC_S^d = dC_S^c = d^\Delta C_S = \frac{\xi I}{Z_c V_c F Q A_{ef}} dx w \quad (29)$$

Onde  $d^\Delta C_S$  representa a diferença de concentração entre o ponto de entrada e qualquer ponto ao longo do sistema devido ao fluxo de sal através da membrana quando a solução escoar ao longo do compartimento. A transferência de sal do diluído ao concentrado é dada por um balanço de massa aplicado ao sal:

$$C_S^c - C_S^{fc} = C_S^{fd} - C_S^d = \Delta C_S \quad (30)$$

Expressando a lei de Ohm em termos de densidade de corrente (Sadzadeh, Mohammadi et al., 2008) obtém-se:

$$i = \frac{I}{A_{ef}} = \frac{E_{cela}}{R} \quad (31)$$

Substituindo (31) em (29):

$$d^{\Delta}C_S = \frac{\xi E_{cela} W}{Z_c V_c R F Q} dx \quad (32)$$

Onde a resistência total  $R$  é a contribuição das resistências das membranas ( $R^{am}$ ,  $R^{cm}$ ) e das resistências das soluções ( $R^d$ ,  $R^c$ ) em cada compartimento :

$$R = \sum R_i = R^{am} + R^{cm} + R^d + R^c \quad (33)$$

As resistências das soluções estão associadas com a espessura do compartimento do concentrado ou diluído equivalente à espessura do espaçador e o inverso da condutância específica (Sadrzadeh, Mohammadi et al., 2008):

$$R^c = \frac{h}{\kappa^c} \quad R^d = \frac{h}{\kappa^d} \quad (34)$$

Portanto a resistência total é expressa como:

$$R = \frac{h}{\kappa^c} + \frac{h}{\kappa^d} + R^{am} + R^{cm} \quad (35)$$

Substituindo (35) em (32):

$$d^{\Delta}C = \frac{\xi E_{cela} W}{Z_c V_c \left( \frac{h}{\kappa^c} + \frac{h}{\kappa^d} + R^{am} + R^{cm} \right) F Q} dx \quad (36)$$

Existe uma relação entre a condutância específica  $\kappa$  da solução e a concentração do soluto (Horvath, 1985):

$$\kappa = \Lambda_e C_S^i \quad \text{com } i = d \text{ ou } c \quad (37)$$

Substituindo (30) em (37) e (37) em (36) obtém-se:

$$d\Delta C = \frac{\xi E_{cela} W}{Z_c V_c \left[ \frac{h}{\Lambda_e [\Delta C_S + C_S^{fc}] + R^{am} + R^{cm}} + \frac{h}{\Lambda_e [C_S^{fd} - \Delta C_S] + R^{am} + R^{cm}} \right]} dx \quad (38)$$

A condutância molar  $\Lambda_e$  é calculada pela equação (8). As condições de contorno para esse sistema são:

$$x = 0; \quad \Delta C_S = 0 \quad (39)$$

$$x = L_E; \quad \Delta C_S = C_S^{fd} - C_{js}^d \quad (40)$$

Onde  $L_E$  é o comprimento do estágio j.

A vazão  $Q$  que passa através de cada compartimento e o número de compartimentos  $N_{cela}$  são calculados a partir das dimensões da cela:

$$Q = \frac{h w u \alpha}{\beta} \quad (41)$$

$$N_{cela} = \frac{Q_p}{h w u \alpha} \quad (42)$$

Onde  $h$  é a espessura do compartimento equivalente,  $w$  largura da membrana,  $u$  velocidade linear,  $Q_p$  capacidade de produção da planta,  $\alpha$  e  $\beta$  fatores de correção (Lee, Sarfert et al., 2002).

#### 4.1.3 Restrições do Modelo

A partir da lei de Ohm (31) sabe-se que a densidade de corrente do sistema corresponde a:

$$i_{cal} = \frac{E_{cela}}{R}$$

Substituindo (35) em (31):

$$i_{cal} = \frac{E_{cela}}{\frac{h}{K^c} + \frac{h}{K^d} + R^{am} + R^{cm}} \quad (43)$$

A densidade de corrente máxima que pode ser aplicada é definida na equação (18). Para garantir que não seja excedida a densidade de corrente limite é adicionado um fator de segurança  $s$  (Lee, Sarfert et al., 2002):

$$i_{prac} = sa(C_s^d)^n u^b \quad (44)$$

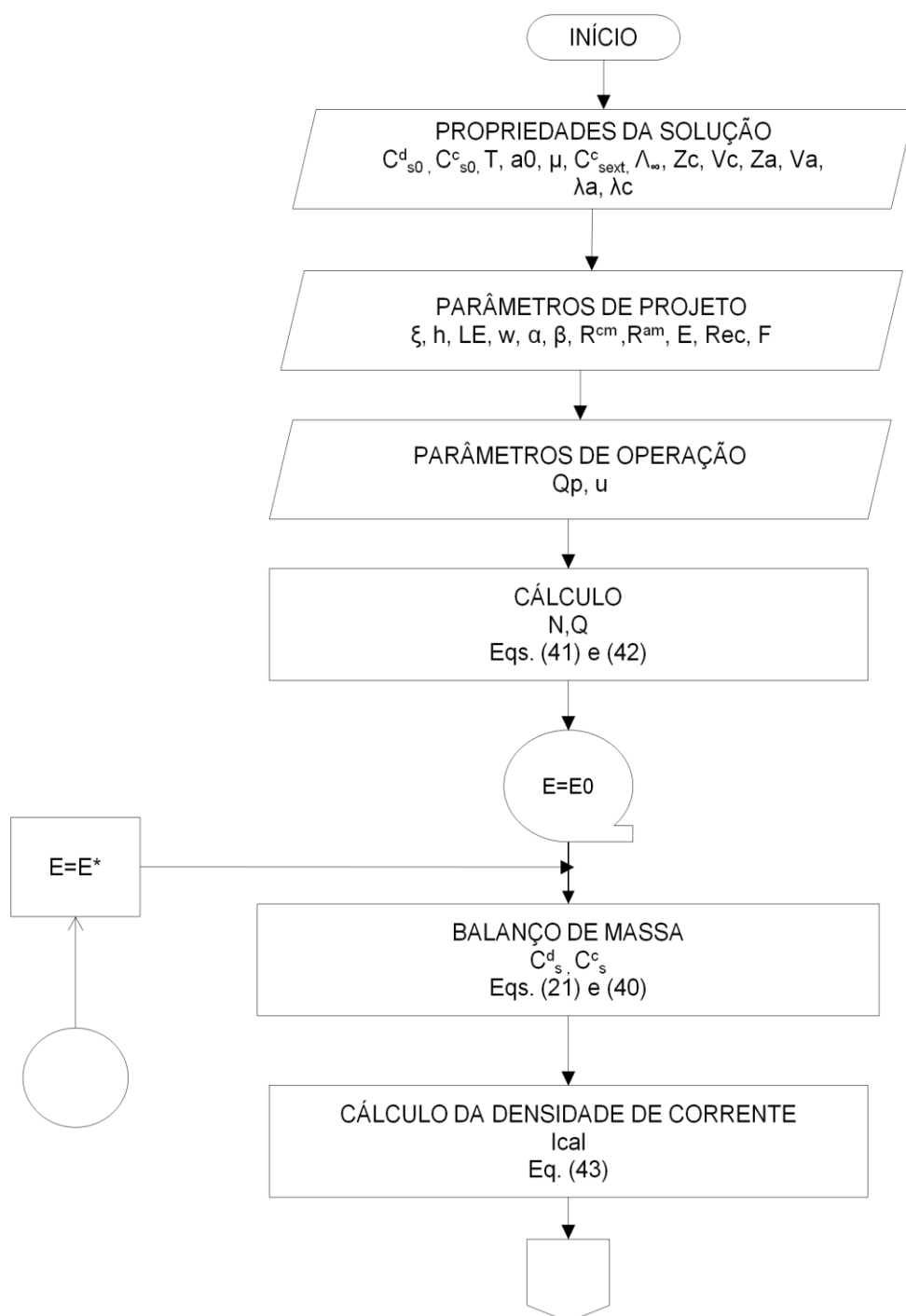
Como o sistema não deve exceder a corrente limite a restrição do modelo é:

$$\frac{E_{cela}}{\frac{h}{K^c} + \frac{h}{K^d} + R^{am} + R^{cm}} \leq sa(C_s^d)^n u^b \quad (45)$$

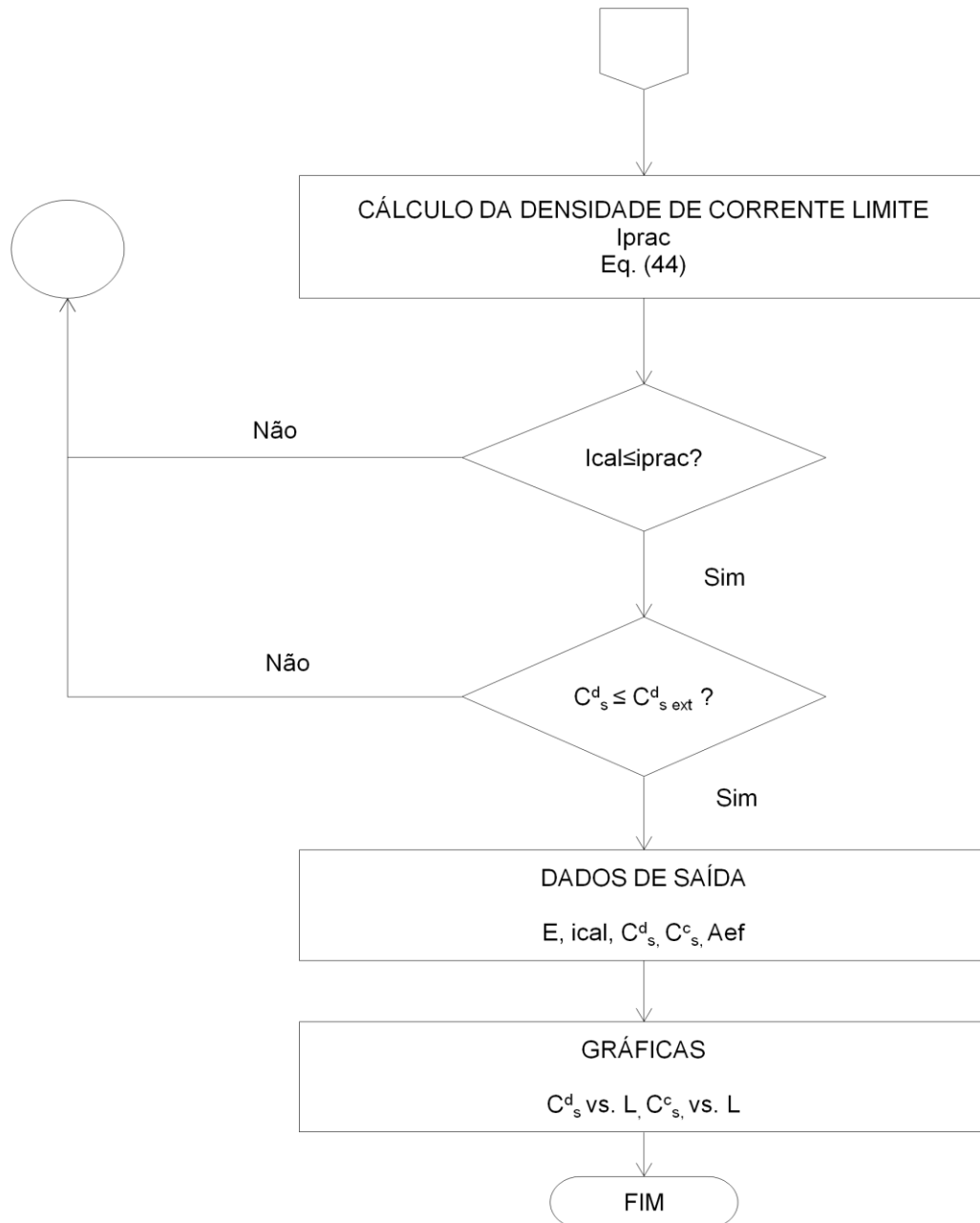
#### 4.1.4 Solução do modelo

O algoritmo para solução do modelo de SSRC é mostrado nas Figuras 12 e 13. A simulação é feita em MATLAB e consiste em determinar o potencial elétrico aplicado a  $N$  estágios com uma geometria estabelecida até satisfazer a condição no ultimo estágio de que a concentração da corrente do diluído seja igual ao valor especificado,  $C_{sext}^d$ :

$$\left( \frac{C_{sext}^d - C_{scal}^d}{C_{sext}^d} \right)^2 \approx 0 \quad (46)$$



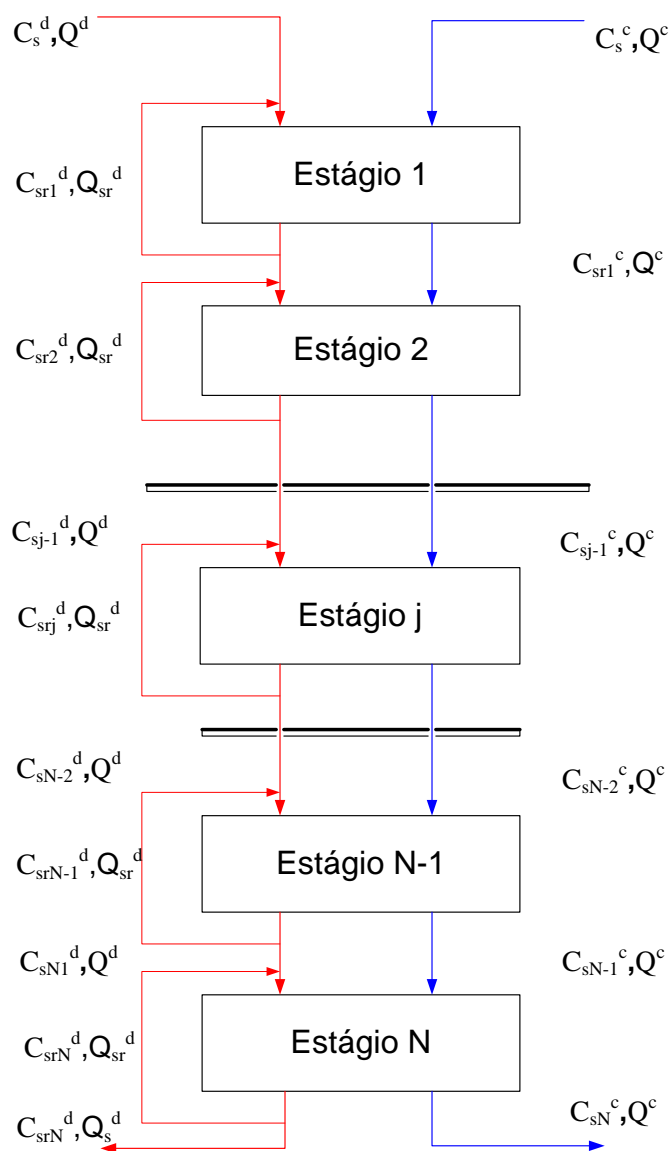
**Figura 12.** Fluxograma para solução do modelo do sistema SSRC



**Figura 13.** Fluxograma para solução do modelo do sistema SSRC (continuação)

## 4.2 Segundo Caso: Sistema Com Recirculação em Concorrente (SCRC)

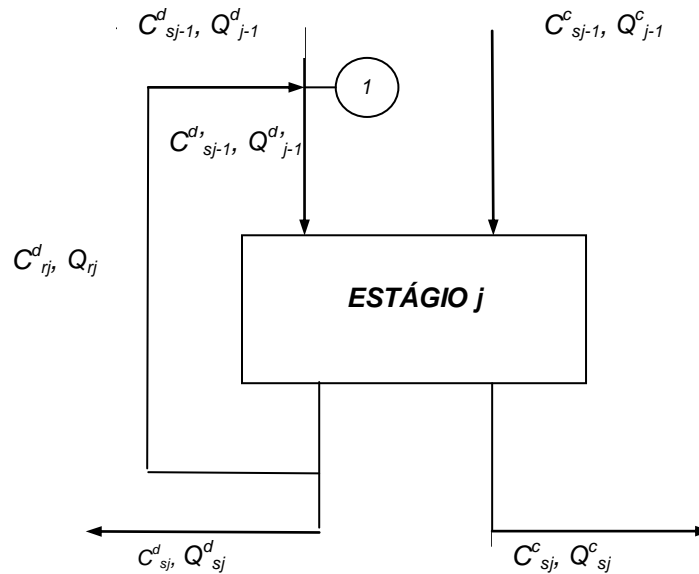
O esquema do sistema de eletrodialise em série com  $N$  estágios e recirculação é representado na figura 14:



**Figura 14.** Sistema de eletrodialise em série com recirculação.



Tomando como volume de controle o estágio  $j$ , tem-se:



**Figura 15.** Representação de um estágio com reciclo.

Supondo densidade constante das soluções, o balanço material global no ponto de mistura 1 pode ser expresso em termos das vazões volumétricas:

$$Q_{j-1}^{d'} = Q_{j-1}^d + Q_{rj} \quad (47)$$

Balanço molar por componente:

$$Q_{j-1}^{d'} C_{sj-1}^{d'} = Q_{j-1}^d C_{sj-1}^d + Q_{rj} C_{srj}^d \quad (48)$$

A razão de reciclo é dada por:

$$Rec = \frac{Q_{rj}}{Q_{j-1}^{d'}} \quad (49)$$

Ou seja;

$$\begin{aligned} Q_{rj} &= Rec Q_{j-1}^{d'} \\ Q_{dj-1} &= (1 - Rec) Q_{j-1}^{d'} \end{aligned} \quad (50)$$

Substituindo (50) em (48) temos:

$$C_{sj-1}^{d'} = \frac{[(1 - Rec)Q_{d'j-1}C_{sj-1}^d] + RecQ_{d'j-1}C_{sj}^d}{Q_{d'j-1}} \quad (51)$$

Onde  $C_{sj}^d = C_{sj}^d$

#### 4.2.1 Solução do modelo com reciclo

Como a concentração de entrada depende da concentração final em cada estágio, resolve-se o sistema com um método iterativo de convergência (implementado em MATLAB). O balanço através do estágio é formulado como um SSRC.

### 4.3 Terceiro Caso: Sistema Sem Recirculação em Contracorrente (SSRCC)

O esquema do sistema de eletrodialise em contracorrente com  $N$  estágios e sem recirculação é representado na Figura 16:

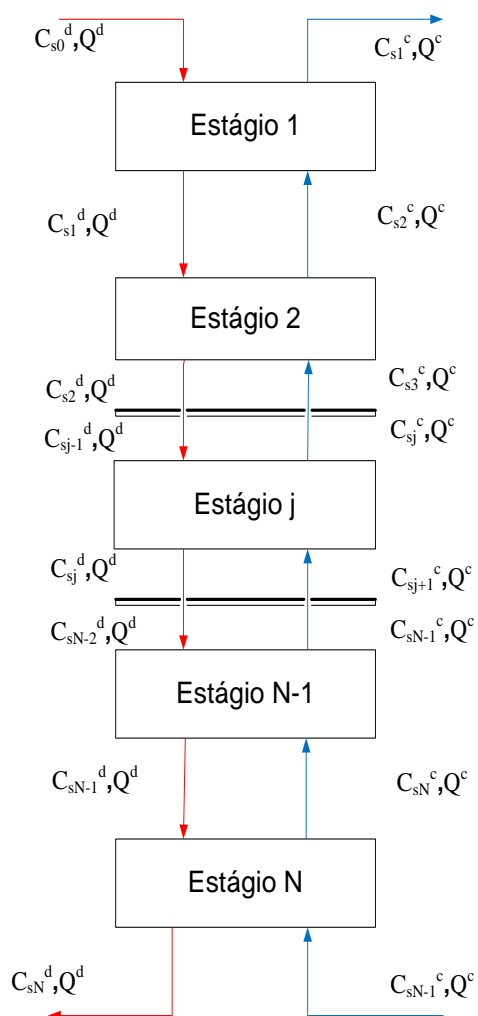
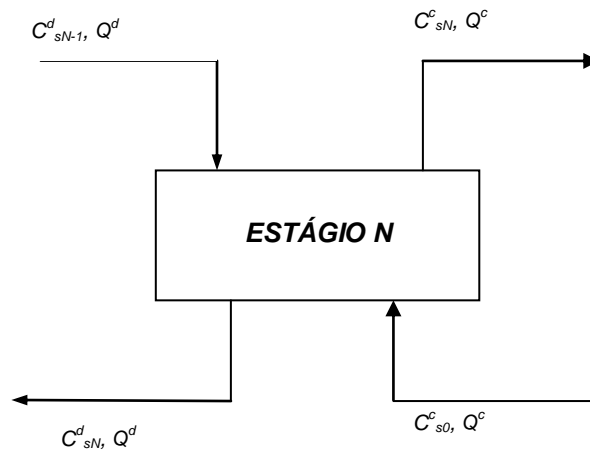


Figura 16. Sistema de eletrodialise em contracorrente



**Figura 17.** Representação de um estágio em contracorrente.

Para resolver o sistema em contracorrente foi feito o balanço no último estágio, onde são conhecidas as condições iniciais (concentração final do diluído e concentração inicial do concentrado). A variação ao longo do compartimento é definida por:

$$\begin{aligned} C_s^c - C_{s0}^c &= \Delta C \\ C_s^d - C_{sN}^d &= \Delta C \end{aligned} \quad (52)$$

Portanto;

$$\begin{aligned} C_s^c &= \Delta C + C_{s0}^c \\ C_s^d &= \Delta C + C_{sN}^d \end{aligned} \quad (53)$$

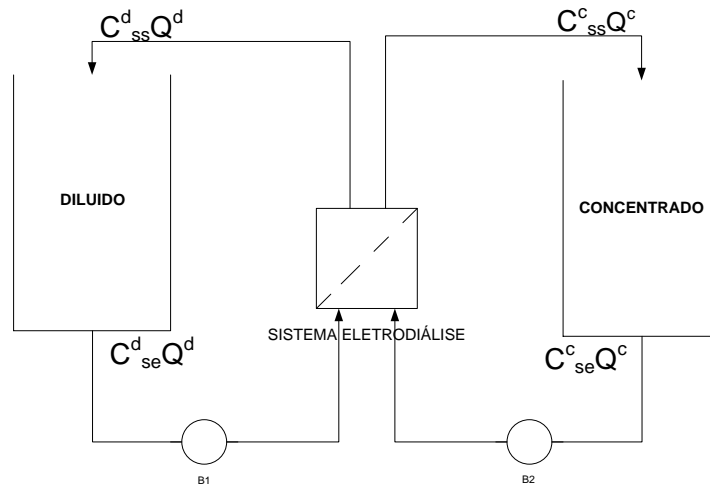
#### 4.3.1 Solução do modelo

Conhecidas as condições finais do sistema é feito um algoritmo iterando a concentração do diluído ao longo do sistema até convergir com a condição de entrada. O critério de convergência é definido na equação (54) para o estágio 1 :

$$\left( \frac{C_{s0ext}^d - C_{s0cal}^d}{C_{s0ext}^d} \right)^2 \approx 0 \quad (54)$$

#### 4.4 Quarto Caso: Sistema Com Recirculação em Batelada (SCRB)

Para validar o modelo proposto é feito um balanço sobre o sistema de eletrodialise em batelada baseado nas características do equipamento do laboratório. A Figura 18 mostra a configuração do sistema.



**Figura 18.** Sistema de Eletrodialise com reciclo

O balanço de massa no tanque do diluído é apresentado nas equações (55) e (56):

$$C_{se}^d Q^d - C_s^d Q^d = -\frac{d(C_s^d V_T^d)}{dt} \quad (55)$$

$$Q^d (C_{se}^d - C_s^d) = -\left( V_T^d \frac{dC_s^d}{dt} + C_s^d \frac{dV_T^d}{dt} \right) \quad (56)$$

Considerando o volume do tanque e a vazão de recirculação constante:

$$C_s^d \frac{dV_T^d}{dt} = 0 \quad (57)$$

$$\frac{dC_s^d}{dt} = -\frac{Q^d}{V_T^d} (C_{se}^d - C_s^d) \quad (58)$$

$$\int_{C_{s0}^d}^{C_s^d} \frac{dC_s^d}{(C_{se}^d - C_s^d)} = -\frac{Q^d}{V_T^d} \int_0^t dt \quad (59)$$

Resolvendo a integral:

$$C_s^d = C_{se}^d - e^{-\left(\frac{Q^d t}{V_T^d}\right)} (C_{se}^d - C_{s0}^d) \quad (60)$$

Fazendo o balanço no tanque do concentrado obtém-se:

$$C_s^c = C_{se}^c - e^{-\left(\frac{Q^c t}{V_T^c}\right)} (C_{se}^c - C_{s0}^c) \quad (61)$$

Com as condições iniciais:

$$t=0$$

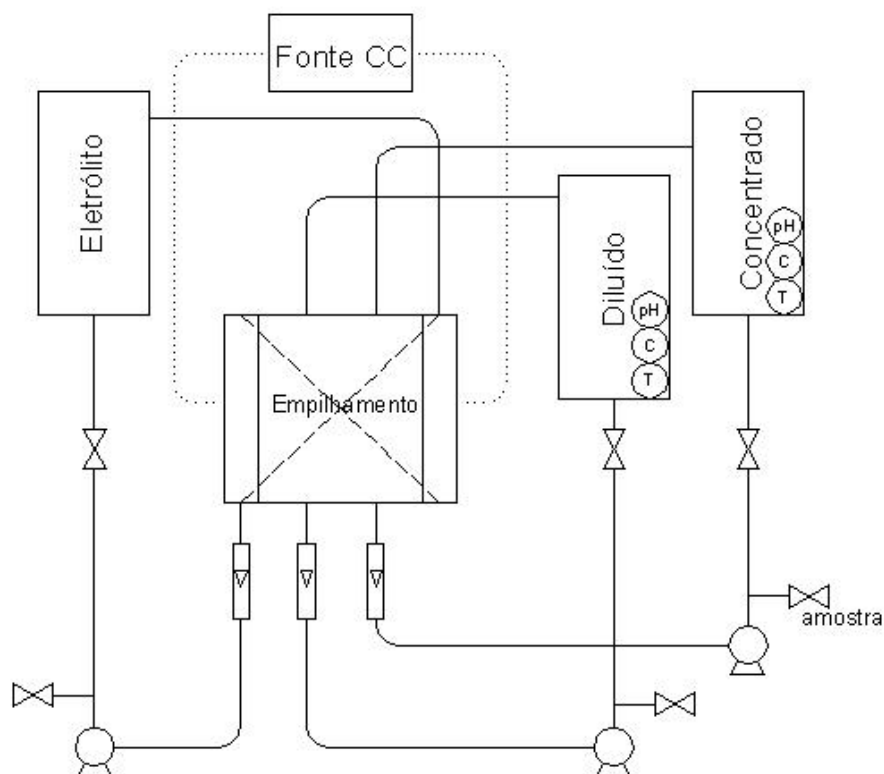
$$C_s^d = C_{s0}^d ; C_s^c = C_{s0}^c \quad (62)$$

Devido a que o volume do sistema de ED é muito menor que o volume dos tanques, é desconsiderado o tempo de atraso devido ao escoamento da solução através das membranas.

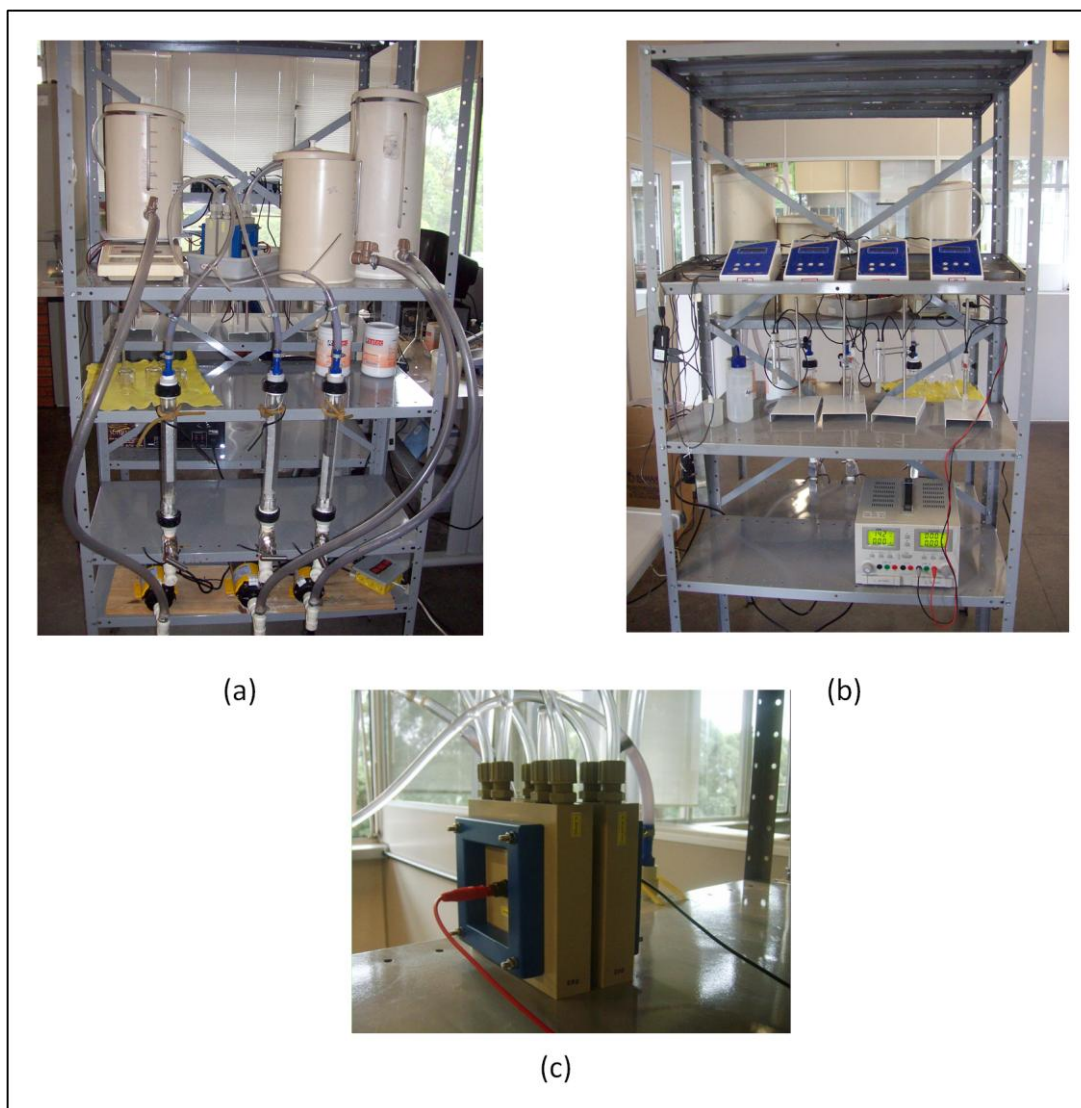
## 5. PARTE EXPERIMENTAL. DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE DE CORRENTE LIMITE

### 5.1 Equipamento

Os experimentos foram feitos em um equipamento de eletrodialise escala de laboratório (Figuras 19 e 20). As características das membranas e do sistema são apresentadas nas tabelas 1 e 2:



**Figura 19.** Fluxograma de processo do equipamento de ED (Galuchi, 2010 p. 26)



**Figura 20.** Unidade de laboratório

- (a) Imagem frontal: tanques de armazenamento, medidores de vazão e empilhamento de membranas  
 (b) Imagem traseira: Potenciômetros, condutivímetros e fonte elétrica (c) empilhamento de membranas

**Tabela 1.** Características físico-químicas das membranas usadas (Galuchi, 2010 p. 26)

Membrana	Espessura ( $\mu\text{m}$ )	Capacidade de troca ( $\text{meq.g}^{-1}$ )	Estabilidade química (pH)	Seletividade	Grupo funcional
PC-SK	130	$\sim 1$	0-11	$>0.93$	$-\text{SO}_3^-$
PC-SA	90-130	$\sim 1.5$	0-9	$>0.96$	$-\text{NR}_4^+$

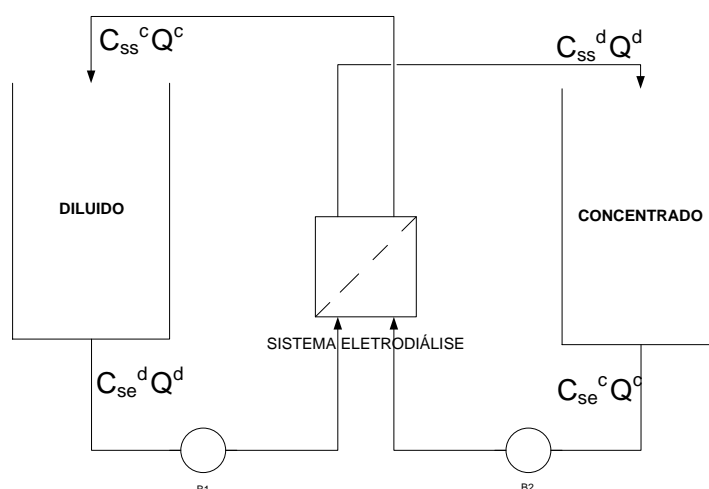


**Tabela 2.** Componentes da unidade experimental de ED. (Galuchi, 2010 p. 27)

Equipamento	Descrição
Fonte ajustável de energia elétrica em corrente contínua	Com possibilidade de controle de corrente ou tensão, na faixa de 0 a 6 A, 0 a 30 V.
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
Rotâmetros (Água e Alimentação)	Applitech Série AP 300, corpo externo de policarbonato e flutuador de teflon. Faixa de operação: 0 a 80 l/h.
Rotâmetros (Eletrodos)	Applitech Série AP 300, corpo externo de policarbonato e flutuador de aço inox 316. Faixa de operação: 0 a 300 l/h.
Tanques (barriletes)	Mogiglass, capacidade de 10L, em PVC, com visor de nível, válvulas de dreno e tampa.
Medidores de pH (pHmetro)	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.
Cabos de transmissão de dados	Cabos para transmissão e conversão de dados RS232 - USB, conectados entre o computador e os medidores.

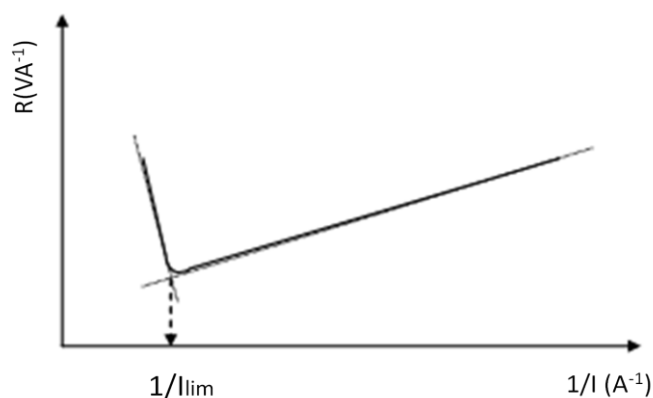
## 5.2 Descrição do processo

O experimento consiste em aplicar um potencial elétrico no sistema de eletrodiálise enquanto as soluções do concentrado e diluído escoam através das membranas. A saída do concentrado é conectada ao tanque do diluído e a saída do diluído é conectada ao tanque de concentrado para manter a concentração constante (Figura 21). A vazão das correntes também é mantida constante e igual nos dois circuitos. O potencial elétrico é aumentado gradualmente em intervalos de tempo de um minuto aproximadamente, monitorando-se a corrente elétrica.



**Figura 21.** Configuração do sistema de ED para a determinação de  $I_{lim}$

Usando o método de Cowan e Brown (1959), é feito um gráfico da resistência,  $E/I$ , em função do inverso da intensidade de corrente,  $1/I$ , obtendo-se a corrente limite  $I_{lim}$  pelo ponto de inflexão da curva obtida a partir da intersecção das duas tangentes, como é indicado na Figura 22. (Borges, 2009)



**Figura 22.** Princípio da determinação da  $I_{lim}$  pelo método de Cowan & Brown (1959)

### 5.3 Planejamento experimental

Os solutos utilizados foram: NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KCl ou MgCl<sub>2</sub>. Neste caso, a variável dependente é a densidade de corrente limite e as variáveis independentes são a concentração do diluído e a velocidade linear. O procedimento experimental escolhido é o fatorial em três níveis:  $3^n$  onde  $n$  é o número de variáveis independentes.

O número de experimentos para cada sal é:  $3^2=9$  mais uma repetição no ponto central, totalizando 10 experimentos por sal, conforme indicado na Tabela 3.

**Tabela 3.** Níveis das variáveis independentes para cálculo da densidade de corrente limite

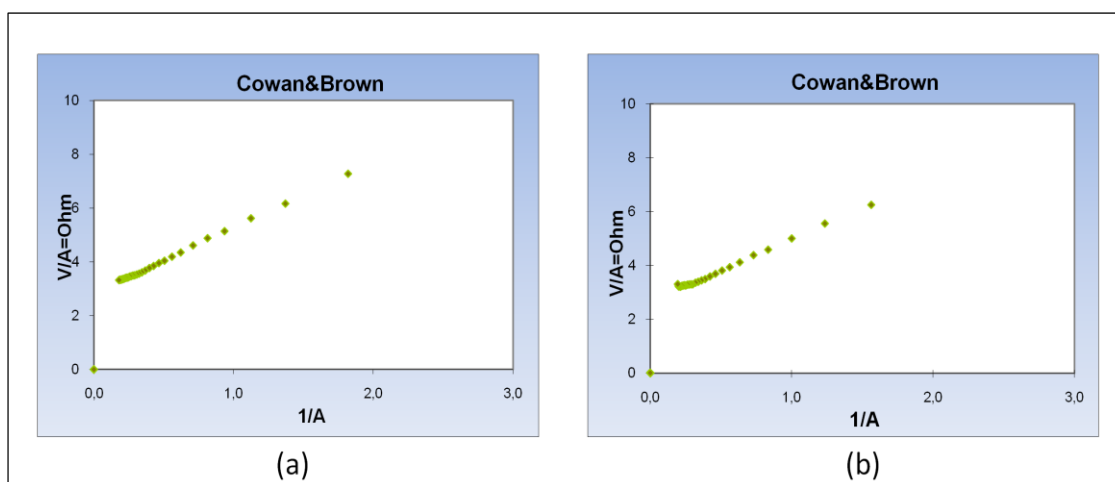
Nível	Limite	$C_s^d$ (keq/m <sup>3</sup> )	u (m/s)
+	Superior	0,100	0,069
0	Médio	0,050	0,056
-	Inferior	0,005	0,028

## 6. RESULTADOS DA PARTE EXPERIMENTAL E MODELAGEM

### 6.1 Resultados da parte Experimental

#### 6.1.1 Determinação das correntes limites

A Figura 23 mostra resultados de experimentos realizados com NaCl e KCl em concentração de  $0,1 \text{ keq m}^{-3}$ . Observa-se que há dificuldade para determinar os pontos de inflexão. Por essa razão os experimentos foram refeitos com novos valores dos níveis de concentração, substituindo-se o nível superior por  $0,05 \text{ keq m}^{-3}$  e o nível intermediário por  $0,03 \text{ keq m}^{-3}$  (Tabela 4). Os resultados são relatados a seguir, nas Figuras 24 a 27.

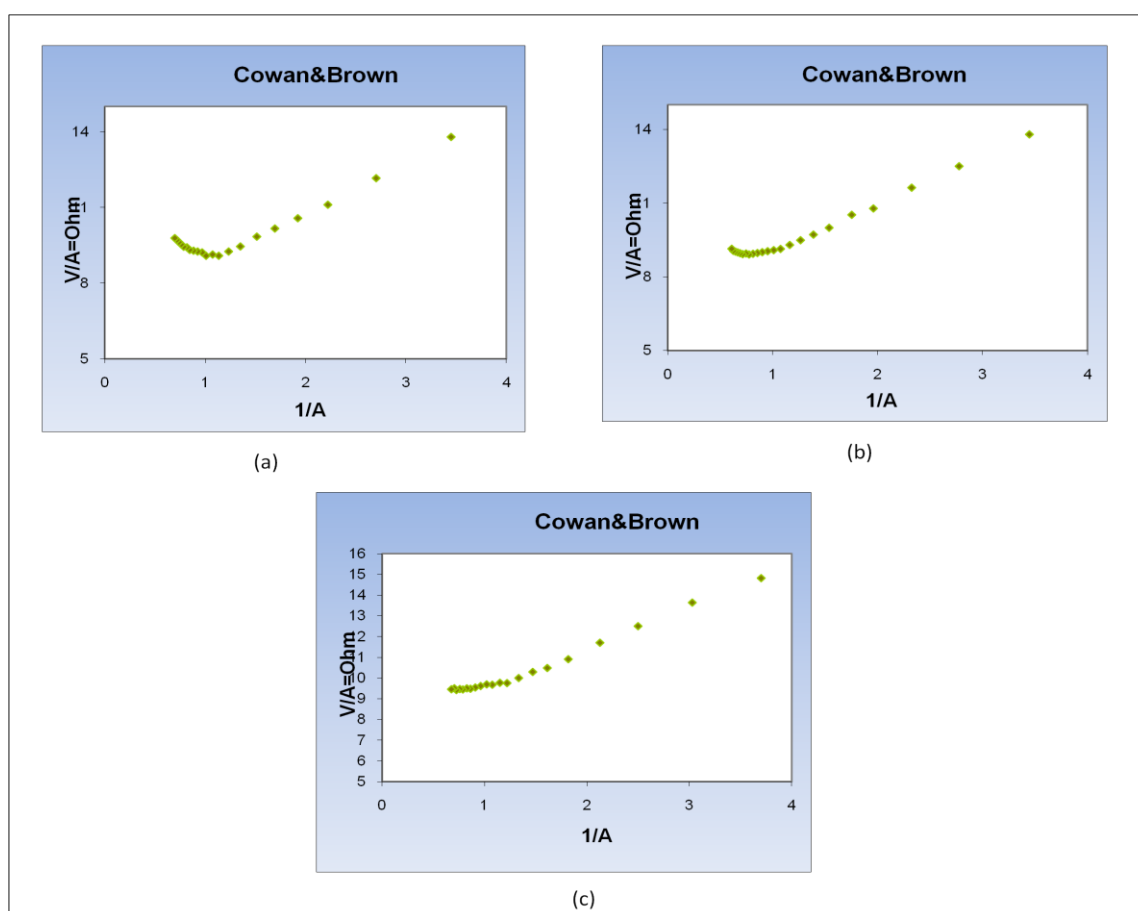


**Figura 23.** Método de Cowan & Brown para determinação da densidade de Corrente limite. (a) NaCl  $0,1 \text{ keq m}^{-3}$ ,  $u=0,056 \text{ m s}^{-1}$  (b) KCl  $0,1 \text{ keq m}^{-3}$ ,  $u=0,056 \text{ m s}^{-1}$

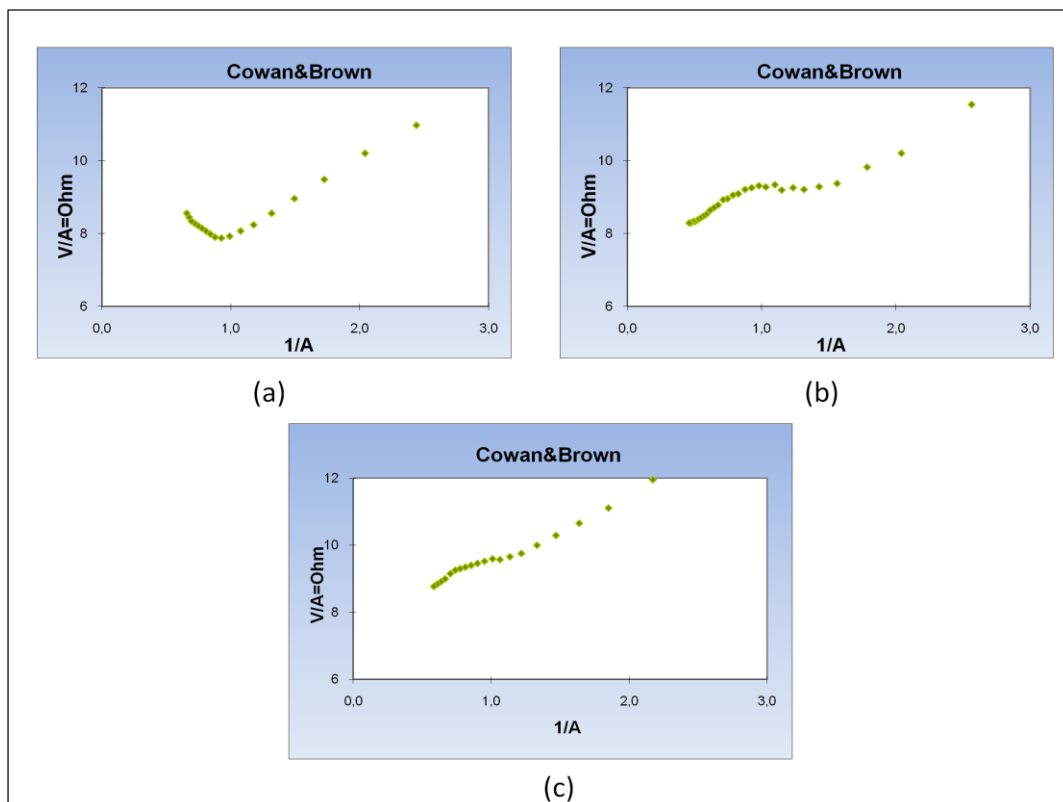
**Tabela 4.** Níveis de concentração de solutos ajustados para cálculo da densidade de corrente limite

Nível	Limite	$C_s^d \text{ (keq m}^{-3}\text{)}$	$u \text{ (m s}^{-1}\text{)}$
+	Superior	0,050	0,069
0	Médio	0,030	0,056
-	Inferior	0,005	0,028

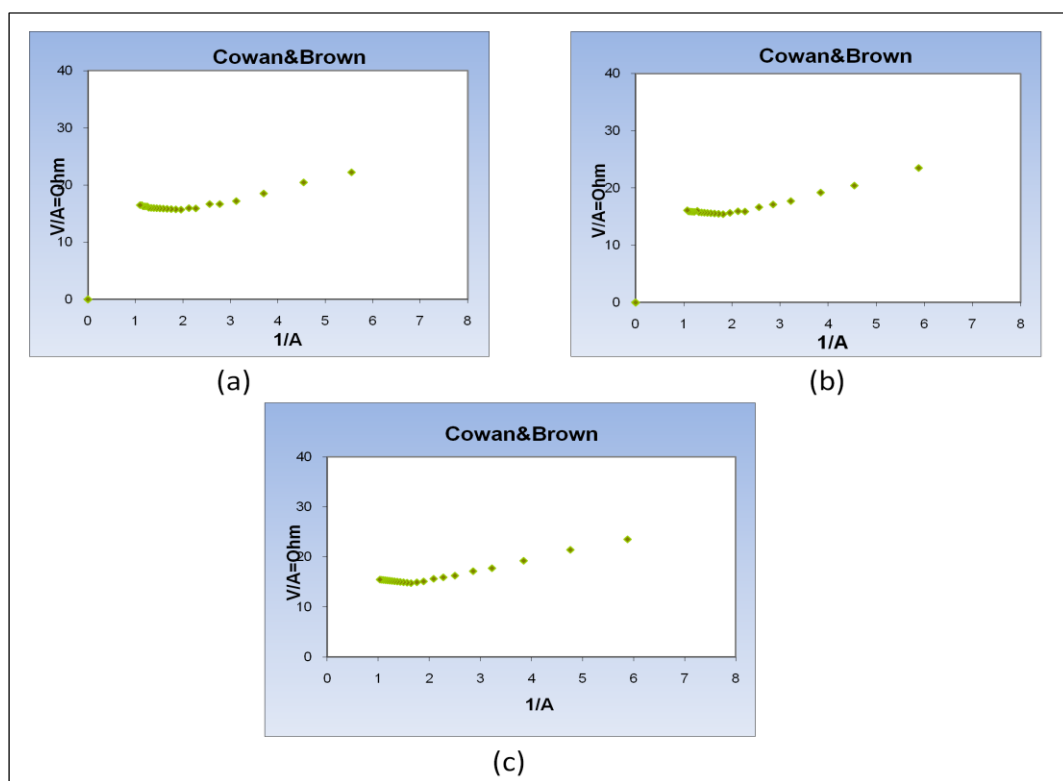
A Figura 24 mostra claramente o ponto de inflexão para uma solução de NaCl, no entanto para o KCl (Figura 25) o comportamento é diferente; uma teoria sobre este fenômeno é que quando é excedida a densidade de corrente limite a polarização da concentração e a dissociação da água não ocorrem simultaneamente (Meng, Deng et al., 2005), como conseqüência é possível ter varios pontos de inflexão. Neste trabalho foi escolhido o primeiro, onde a corrente é menor, como ponto da corrente limite considerando que a partir dele já podem acontecer efeitos que diminuem a eficiência do processo. No caso do  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  os pontos de inflexão foram claramente identificados em cada velocidade (Figura 26)



**Figura 24.** Método de Cowan & Brown para determinação de  $I_{\text{lim}}$  para NaCl  $0,03 \text{ keq m}^{-3}$ . (a)  $u=0,028 \text{ m s}^{-1}$  (b)  $u=0,056 \text{ m s}^{-1}$  (c)  $u=0,069 \text{ m s}^{-1}$

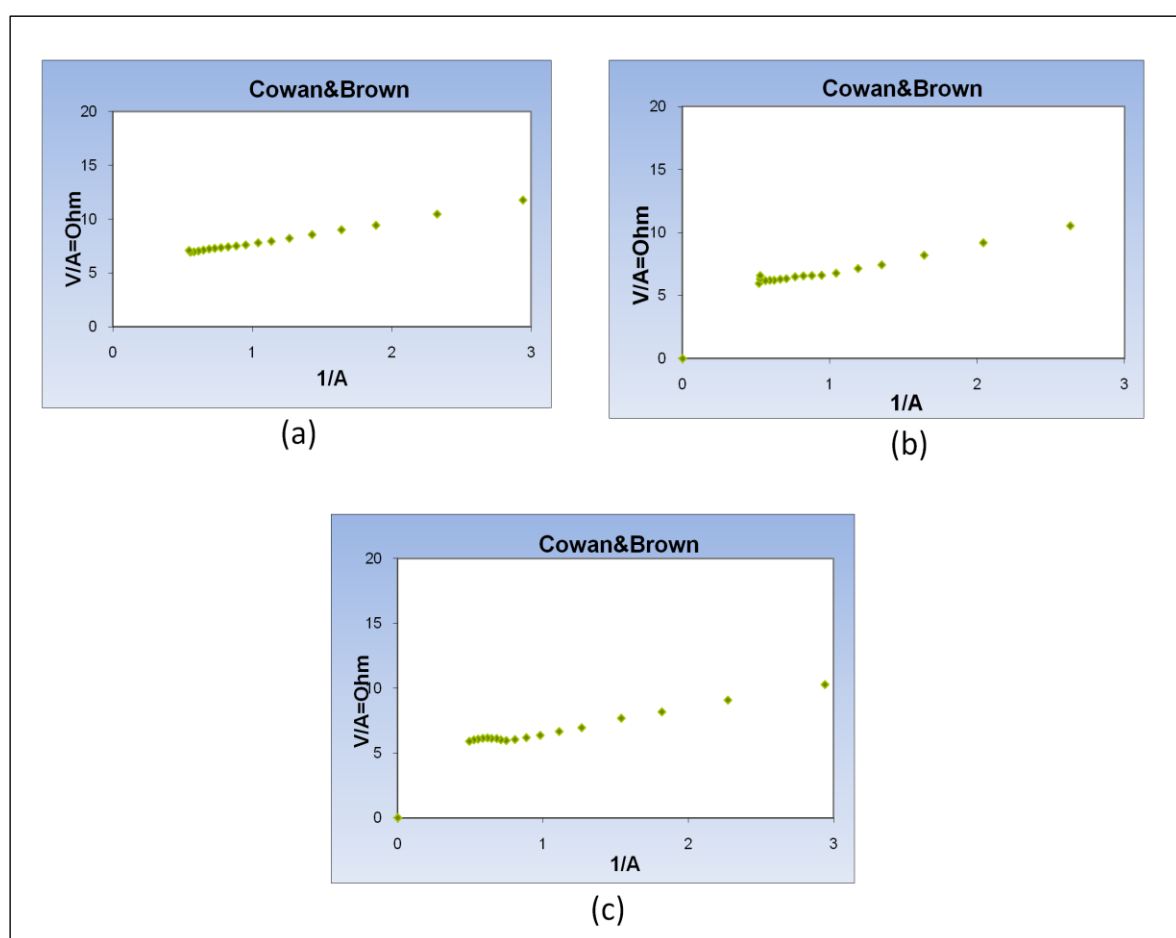


**Figura 25.** Método de Cowan & Brown para determinação de  $I_{lim}$  para KCl  $0,03 \text{ kg m}^{-3}$ . (a)  $u=0,028 \text{ m s}^{-1}$  (b)  $u=0,056 \text{ m s}^{-1}$  (c)  $u=0,069 \text{ m s}^{-1}$



**Figura 26.** Método de Cowan & Brown para determinação de  $I_{lim}$  para  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,03 \text{ kg m}^{-3}$ . (a)  $u=0,028 \text{ m s}^{-1}$  (b)  $u=0,056 \text{ m s}^{-1}$  (c)  $u=0,069 \text{ m s}^{-1}$

Para o cloreto de magnésio, os pontos de inflexão não foram tão claros como nos os outros sais (Figura 27). A formação de uma camada de hidróxido de magnésio na superfície da membrana (Figura 28) gerou uma resistência adicional principalmente quando o experimento foi feito à maior concentração ( $0,05 \text{ keq m}^{-3}$ ). Isto faz com que, apesar de aumentar drasticamente a voltagem, a corrente se mantêm constante. O consumo de energia é maior que para outros sais além de gerar entupimentos na membrana, devido a ter ocorrido precipitação de hidróxido de magnésio. Quando esse comportamento foi observado, o experimento era suspenso.



**Figura 27.** Método de Cowan & Brown para determinação de  $I_{\text{lim}}$   $\text{MgCl}_2$   $0,03 \text{ keq m}^{-3}$ . (a)  $u=0,028 \text{ m s}^{-1}$   
(b)  $u=0,056 \text{ m s}^{-1}$  (c)  $u=0,069 \text{ m s}^{-1}$



**Figura 28.** Imagem ilustrativa de depósito de hidróxido de magnésio na superfície da membrana pelo excesso da corrente limite.

### 6.1.2 Determinação dos parâmetros da equação da densidade de corrente limite

A densidade de corrente limite é calculada a partir da equação (18). Os parâmetros  $a$ ,  $n$  e  $b$  foram estimados por mínimos quadrados (Anexo B) a partir da seguinte linearização:

$$\log(i_{lim}) = \log(a) + n \log(C_s^d) + b \log(u) \quad (63)$$

Os resultados são apresentados na tabela 5:

**Tabela 5.** Parâmetros para determinação da corrente limite

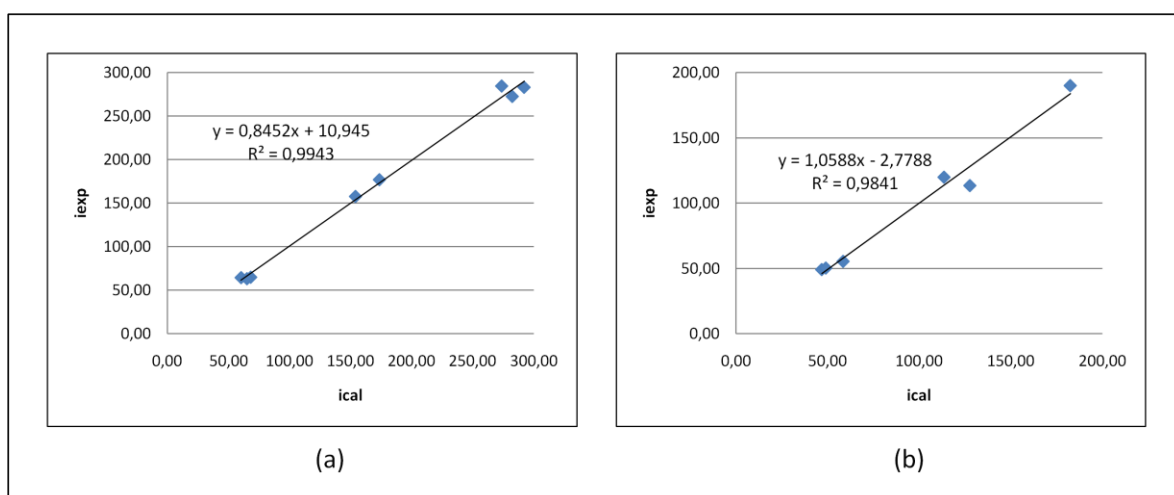
SAL	a	N	b	RMSEP %
NaCl	4792,00	0,9201	0,0252	3,94
KCl	1203,00	0,7810	-0,1480	6,20
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2991,00	0,9907	-0,0403	8,80
MgCl <sub>2</sub>	1093,50	0,9864	-0,5873	18,42

Onde RMSEP corresponde ao desvio quadrático médio:

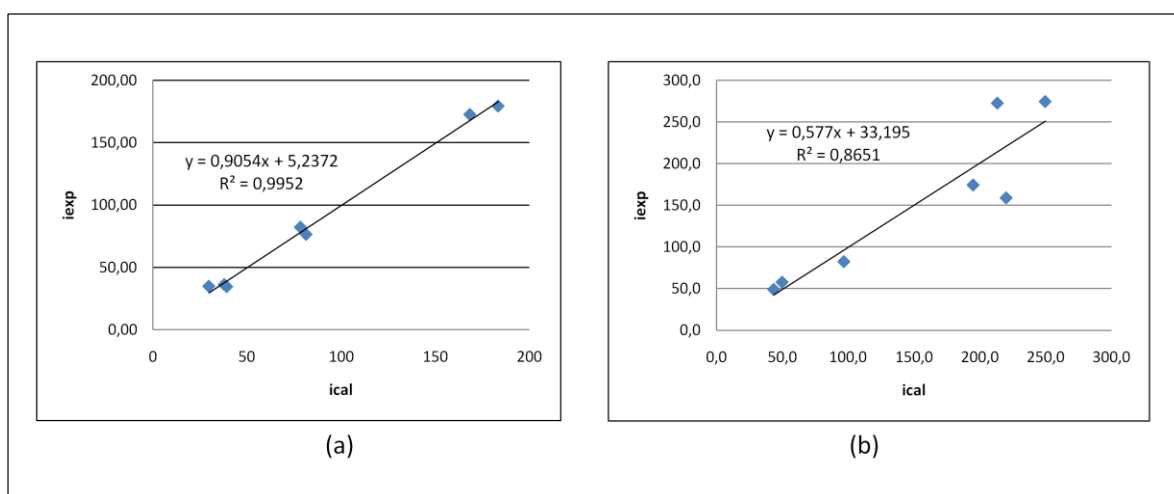


$$\text{RMSEP}(\%) = 100 \cdot \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^k \left( \frac{(i_{\text{lim}j} - i_{\text{exp}j})}{i_{\text{exp}j}} \right)^2}{k}} \quad (64)$$

O ajuste de dados (Figura 29 e 30) apresenta boas correlações da equação linear com respeito aos dados experimentais em todos os sais exceto no  $\text{MgCl}_2$  cujos resultados mostram um coeficiente de correlação menor a 0,90 e um desvio quadrático médio de quase 19%. Essa diferença com relação aos outros sais é justificada pela dificuldade de encontrar experimentalmente os pontos de inflexão, além das interferências no método pela precipitação de sais.



**Figura 29.** Densidade de corrente limite experimental vs. calculada para sais monovalentes. (a) NaCl (b) KCl



**Figura 30.** Densidade de corrente limite experimental vs. calculada para sais divalentes. (a)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (b)  $\text{MgCl}_2$

## 6.2 Resultados da Modelagem

### 6.2.1 Validação do modelo para um sistema de eletrodialise

Para validar o modelo foram analisados quatro cenários: (1) Sal monovalente, baixa concentração; (2) Sal monovalente, alta concentração; (3) Sal divalente, baixa concentração; (3) Sal divalente, alta concentração:

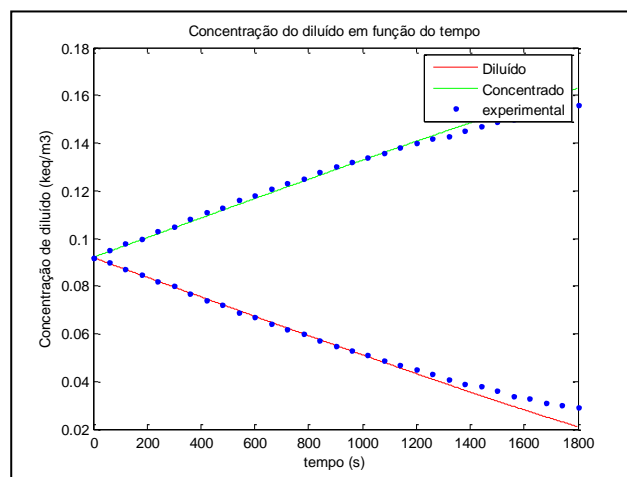
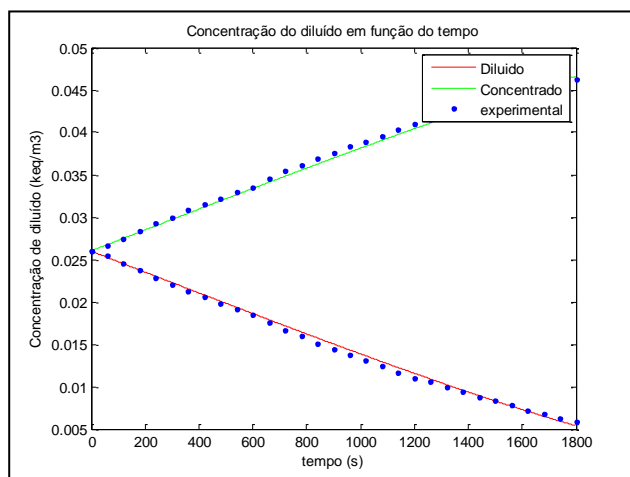
**Tabela 6.** Condições de operação do sistema de ED para validação do modelo proposto

Variável	Símbolo	Unidade	Cenário 1	Cenário 2	Cenário 3	Cenário 4
<b>Soluto</b>	S		NaCl	NaCl	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
<b>Vazão do diluído</b>	Q <sup>d</sup>	L h <sup>-1</sup>	42,54	40,00	37,88	39,02
<b>Concentração inicial do diluído</b>	C <sub>s0</sub> <sup>d</sup>	keq m <sup>-3</sup>	0,026	0,10	0,03	0,10
<b>Concentração inicial do concentrado</b>	C <sub>s0</sub> <sup>d</sup>	keq m <sup>-3</sup>	0,026	0,10	0,03	0,10
<b>Potencial elétrico por compartimento</b>	E <sub>cela</sub>	V	1,30	2,00	0,80	2,00
<b>Temperatura</b>	T	K	292,71	292,80	295,34	295,85
<b>Resistência das membranas</b>	R <sup>m</sup>	Ω m <sup>2</sup>	0,014	0,007	0,014	0,007
<b>Volume tanque Concentrado</b>	V <sub>T</sub> <sup>c</sup>	L	2,00	2,00	2,00	2,00
<b>Volume tanque Diluído</b>	V <sub>T</sub> <sup>d</sup>	L	2,00	2,00	2,00	2,00
<b>Tempo de operação</b>	t	s	1800	1800	1800	1800

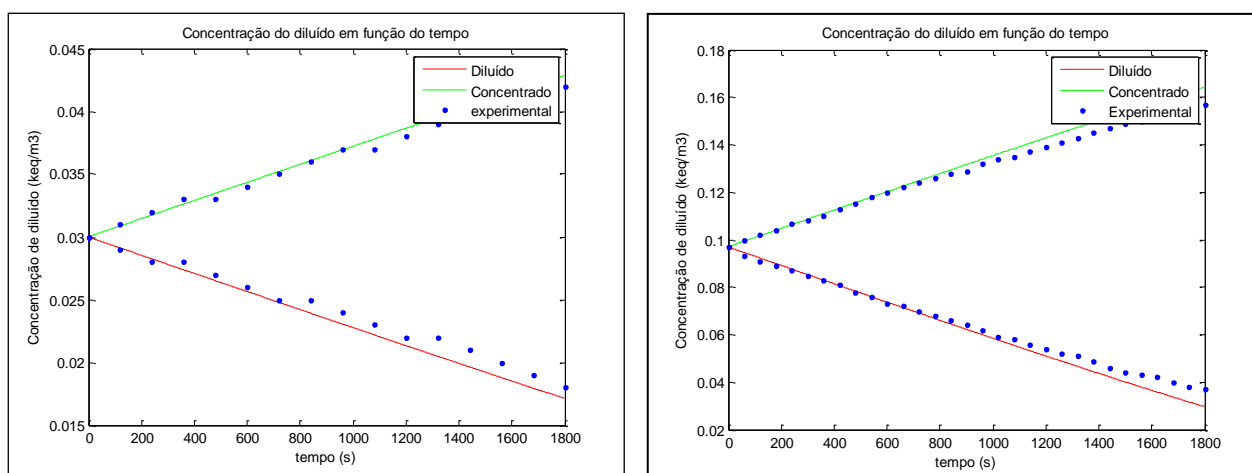
A tabela 7 apresenta os resultados da validação do modelo para um sal monovalente (NaCl) e um sal divalente ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) em concentrações diferentes. O erro quadrático máximo em termos de porcentagem é de 7,45%. A partir de estes resultados é possível concluir que a restrição do modelo foi satisfeita e corresponde ao valor encontrado experimentalmente. As saídas das simulações mostram a boa aproximação do modelo para prever concentrações finais de soluções processadas num sistema de eletrodialise. As Figuras 31 e 32 expõem a alta correlação ponto a ponto dos dados experimentais com respeito ao modelo proposto ao longo do processo.

**Tabela 7.** Comparação do modelo com os dados experimentais

Cenário	Concentração final do Diluído Teórica	Concentração final do Diluído Experimental	Erro quadrático médio (%)
1	0,006	0,006	3,12
2	0,027	0,029	3,45
3	0,016	0,018	3,69
4	0,030	0,037	7,45



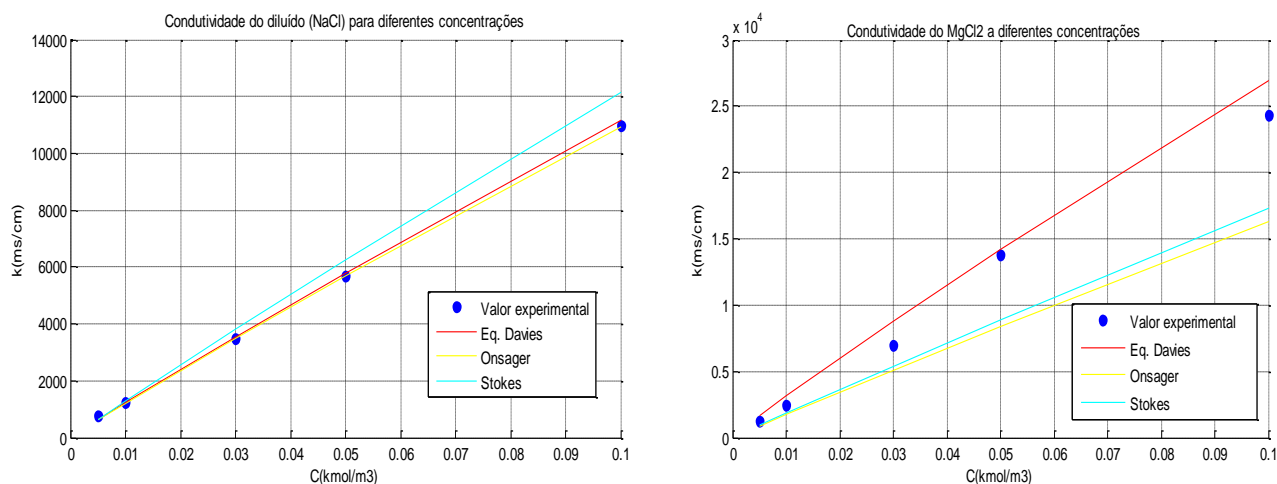
**Figura 31.** Resultados da validação do modelo para separação de NaCl  $0,026$  e  $0,1 \text{ keq m}^{-3}$



**Figura 32.** Resultados da validação do modelo para separação de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,03 e 0,1  $\text{kg m}^{-3}$

### 6.2.2 Efeito da Condutância molar

Uma das considerações feita no modelo é a variação da condutância das soluções ao longo do sistema tanto para espécies monovalentes e divalentes. A partir das equações (6), (7) e (8) foi calculada a condutividade das soluções (Eq. 3) e comparada com dados experimentais obtidos no laboratório. A Figura 33 mostra que para um sal monovalente ( $\text{NaCl}$ ) as condutividades calculadas apresentam um comportamento similar com respeito aos valores experimentais com um erro quadrático médio (RMSEP) de até 10,2%, enquanto para o caso do sal divalente ( $\text{MgCl}_2$ ) o erro aumenta em até um 31,4% (Tabela 8). A partir destes resultados foi usada a equação de Davies no modelo matemático por ter a melhor correlação para o sal monovalente e divalente.



**Figura 33.** Condutividade do diluído simulando diferentes correlações empíricas de condutância.

**Tabela 8.** Comparação das equações empíricas para cálculo de condutância equivalente com respeito a dados experimentais

<b>Equação</b>	<b>RMSEP % NaCl</b>	<b>RMSEP % MgCl<sub>2</sub></b>
Davies (Eq. 8)	8,13	23,8
Onsager (Eq. 6)	8,16	31,4
Stokes (Eq. 7)	10,18	27,8

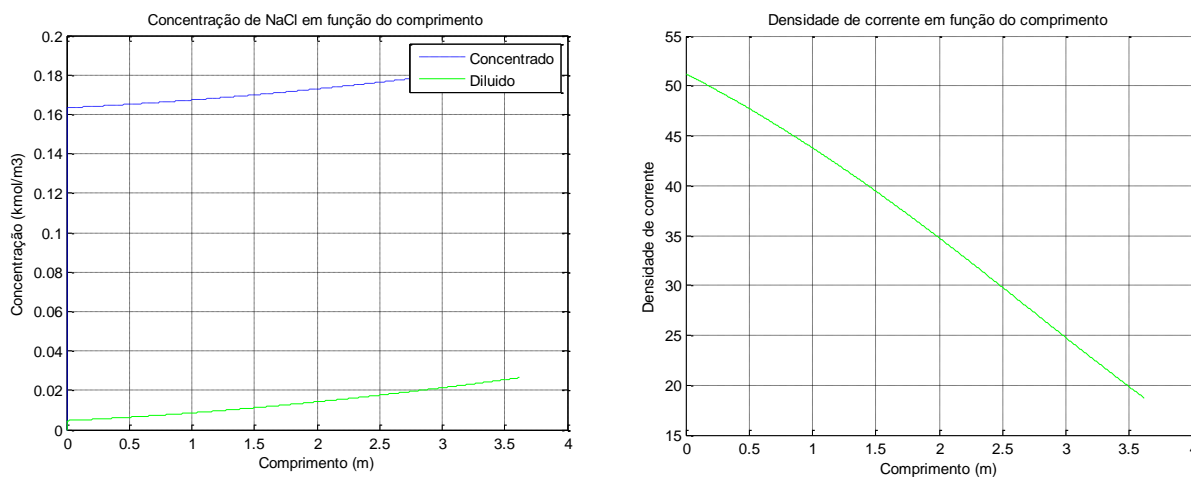
### 6.2.3 Simulação do sistema em contracorrente

A Figura 34 mostra a simulação para um sistema em contracorrente baseada nos dados de entrada (Tabela 9) apresentados por Lee, Sarfert et al, (2002) para um sistema em concorrente:

**Tabela 9.** Dados de entrada para um sistema em contracorrente

<b>Variável</b>	<b>Símbolo</b>	<b>Unidade</b>	<b>Cenário 1</b>
<b>Soluto</b>	S		NaCl
<b>Capacidade de produção da planta</b>	$Q_T$	$m^3 d^{-1}$	350
<b>Velocidade linear</b>	U	$m s^{-1}$	0,075
<b>Concentração inicial do diluído</b>	$C_{s0}^d$	$keq m^{-3}$	0,0583
<b>Concentração inicial do concentrado</b>	$C_{s0}^c$	$keq m^{-3}$	0,1633
<b>Concentração final do diluído</b>	$C_{s_{ext}}^d$	$keq m^{-3}$	0,0046
<b>Fator de segurança s</b>	S		0,7
<b>Resistência das membranas</b>	$R^m$	$\Omega m^2$	0,0007

Variável	Símbolo	Unidade	Cenário 1
Comprimento de cada estágio	$L_E$	m	0,725
Altura da membrana	W	m	0,420
Espessura dos espaçadores	h	mm	6,50



**Figura 34.** Simulação da concentração e densidade de corrente em função do comprimento para um sistema de eletrodialise em contracorrente

A simulação é comparada com um sistema em concorrente. Observa-se que para atingir a uma concentração de  $0,0046 \text{ keq m}^{-3}$ , tem-se uma diferença de potencial elétrico por compartimento de  $0,003 \text{ V}$  entre os dois modelos (Tabela 10). Isso ocorre, porque uma das premissas adotadas é que o transporte de massa pelo gradiente de concentração entre o diluído e o concentrado é desprezível com respeito ao transporte de massa pelo potencial elétrico aplicado; premissa validada com os resultados experimentais.

A diferença entre os dois modelos é pouco significativa em termos de custos energéticos, portanto, arranjar o sistema em contracorrente não melhora o transporte de massa como acontece com outros processos químicos (Brunner, 2009).

**Tabela 10.** Comparação do modelo em concorrente e contracorrente

	Modelo Concorrente	Modelo Contracorrente
Concentração final do diluído ( $\text{keq/m}^3$ )	0,0046	0,0046
Densidade de corrente ( $\text{A m}^{-2}$ )	25,67	25,19
Potencial elétrico por compartimento (V)	0,3243	0,3212

## 7. OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA DE ELETRODIÁLISE

### 7.1 Função objetivo

A função objetivo busca minimizar o custo total por metro cúbico de água tratada em um sistema de eletrodiálise, minimizando os custos operacionais e os custos de investimento:

$$\min C_{T\left(\frac{\$}{m^3}\right)} = C_{op} + C_{inv} \quad (65)$$

Baseado no projeto de uma planta de eletrodiálise feito por Lee, Sarfert et al., (2002), são feitas as seguintes considerações:

- Vida útil das membranas: 5 anos.
- Tempo de operação por ano: 330 d.
- Número de anos de exploração do ED: 5 anos.
- Comprimento mínimo de cada estágio: 0,725 m.
- Indicadores econômicos: Marshall & Swift Equipment Cost Index (Chemical Engineering, 2002 e 2009).

$$M \& S_{2002} = 1104,2$$

$$M \& S_{2009} = 1468,6$$

### 7.2 Custo de investimento

O custo de investimento está relacionado principalmente com o custo da membrana associado a sua área efetiva (Nikonenko, Istoshin et al., 1999):

$$C_{inv} = C_m \left[ \frac{A_{eff} [n_{rep} + 1]}{Q_p t_{ano} t_{max}} \right] \quad (66)$$

Onde:

$A_{eff}$  = Área total efetiva de membrana ( $m^2$ )

$C_m$  = Custo da membrana (US\$  $m^{-2}$ )

$n_{rep}$  = Número de trocas das membranas

$Q_p$  = Capacidade da planta ( $m^3 d^{-1}$ )

$t_{ano}$  = tempo de operação por ano (d)

$t_{max}$  = tempo máximo de operação da unidade de eletrodialise (anos)

A área total da membrana é calculada a partir da somatória das áreas efetivas em cada estágio:

$$A_{effT} = \sum_i^N A_{ef_i} = \sum_{i=1}^N N_{cela} w L_{E_i} \quad ; \text{ com } N = \text{Número de Estágios} \quad (67)$$

A literatura (Lee, Sarfert et al., 2002) apresenta custos das membranas  $C_m$ . Para atualizar essa informação são utilizados os indicadores econômicos:

$$C_m = C_{Teórico} \left( \frac{M\&S_{2009}}{M\&S_{2002}} \right) \quad (68)$$

### 7.3 Custo de operação

Corresponde ao consumo de energia tanto no processo como no sistema de bombeamento:

$$C_{op} = C_{ED} + C_{BombT} \quad (69)$$

O consumo de energia elétrica pelo processo corresponde à potência elétrica dividida pela vazão que passa através do equipamento:

$$C_{ED} = C_{en} \left[ \frac{P_{ED}}{Q} \right] = C_{en} \left[ \frac{EI}{Q} \right] \quad (70)$$

Onde:



$P_{ED}$  = Potencia Elétrica (VA)

$E$  = Potencial Elétrico (V)

$I$  = Corrente Elétrica (A)

$Q$  = Vazão que passa a través do equipamento ( $m^3s^{-1}$ )

O consumo por bombeamento é calculado a partir da potência da bomba:

$$C_{Bomb_i} = C_{en} P_{Bomb_i} \quad (71)$$

$$P_{Bomb_i} = \frac{H_{Bomb} Q_i}{\eta} \quad \text{Com } i=d, c, \text{ Rec e alim} \quad (72)$$

A perda de carga  $H_{Bomba}$  expressa em CV, é calculada pela equação (73):

$$H_{Bomb} = \Delta P_{el} + \Delta P_{val} \quad (73)$$

$\Delta P_{el}$  corresponde à queda de pressão devido à passagem da solução através das membranas:

$$\Delta P_{el} = \frac{12 u_i L_T \mu}{h^2} \quad \text{Com } i=d \text{ ou } c \quad (74)$$

Onde  $L_T$  corresponde à somatória dos comprimentos de cada estágio:

$$L_T = \sum_{i=1}^N L_E \quad (75)$$

Foi adicionado o termo  $\Delta P_{val}$  para levar em conta a queda de pressão correspondente à tubulação. Esse valor foi fixado em 1 atm. (Nikonenko, Istoshin et al., 1999):

$$\Delta P_{val} \approx 1 \text{ atm}$$

Tem-se então:

$$C_{BombT} = \sum C_{Bomb_i} \quad (76)$$

## 7.4 Restrições do modelo de otimização

As restrições do modelo estão relacionadas diretamente com os limites máximos que podem adotar as variáveis livres:

$$0 \leq E_{cela} \leq 2 \quad (77)$$

$$0 \leq L_T \leq 10 \quad (78)$$

## 7.5 Resultados da Otimização

A partir de um caso base (Tabela 11) foram analisadas cada uma das seguintes variáveis mantendo as outras constantes para avaliar seu efeito no custo total do sistema: tipo de sal, concentração inicial de sal, razão de reciclo, temperatura, espessura do espaçador e velocidade linear.

Tabela 11. Caso base para analisar um sistema de ED

Variável	Símbolo	Unidade	Cenário Base
<b>Soluto</b>			NaCl
Capacidade de produção da planta	$Q_t$	$m^3 d^{-1}$	350
Tempo de operação por ano	$t_{ano}$	d	330
Concentração inicial do diluído	$C_{s0}^d$	$keq m^{-3}$	0,058
Concentração final do diluído	$C_{sext}^d$	$keq m^{-3}$	0,006
Concentração inicial do concentrado	$C_{s0}^c$	$keq m^{-3}$	0,163
Temperatura	T	K	298,15
Resistência das membranas	$R^m$	$\Omega m^2$	0,007
Custo membrana por metro quadrado	$C_m$	US\$ $m^{-2}$	199,5
Custo de energia por KWh	$C_{en}$	US\$ $kWh^{-1}$	0,16
Número de anos de exploração do ED	$t_{max}$	Ano	5
Vezes que a membrana precisa ser trocada no $t_{max}$	$n_{rep}$		0
Eficiência da membrana	$\varepsilon$		0,9
Constante de Faraday	F	C $kmol^{-1}$	96.485.339,924
Espessura do espaçador	h	mm	6,50
Comprimento do estágio	$L_E$	m	0,725
Largura da membrana em cada estágio	W	m	0,42

Variável	Símbolo	Unidade	Cenário Base
Velocidade Linear	U	m s <sup>-1</sup>	0,075
Fator de segurança	$\alpha$		0,8
Fator de segurança	$\beta$		0,7
Eficiência das bombas	H		0,6
Número de bombas de alimentação	N <sub>bomb</sub>		2

### 7.5.1 Efeito do soluto

A Tabela 12 apresenta os resultados das simulações para os quatro sais de estudo. Neste caso pode-se observar que os custos de tratamento para o NaCl são menores que para os outros sais. A maior diferença é observada no custo de investimento que é quase o dobro com respeito ao sal Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> devido a que o Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> por ser divalente precisa de maior potencial elétrico para se tratar, os resultados da otimização mostram que para minimizar esse custo é melhor aumentar a área da membrana.

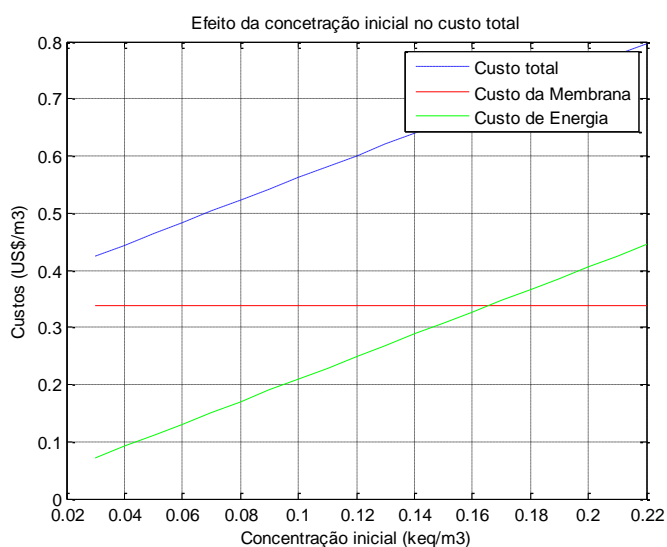
Com respeito ao MgCl<sub>2</sub> observam-se comportamentos anômalos, além de ser poucos coerentes comparados com um sistema real. Uma das possíveis razões é que o algoritmo não atingiu ao ótimo devido a que a restrição do modelo não foi satisfeita. Isto porque possivelmente a densidade de corrente calculada não corresponde à real, aspecto também observado no desvio quadrático médio (Tabela 5). Para avaliar economicamente o tratamento deste soluto é necessário procurar outro método para determinação de  $I_{lim}$  como o proposto por Meng, Deng et al, (2005) e assim recalculer os custos totais.

**Tabela 12.** Otimização a partir do caso base para separação de NaCl, KCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e MgCl<sub>2</sub> em um sistema de ED

Variável	Símbolo	Unidade	NaCl	KCl	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	MgCl <sub>2</sub>
Potencial Elétrico por compartimento	$E_{cela}$	V	0,584	0,403	0,359	0,300
Área Total de Membrana	$A_{eff}$	m <sup>2</sup>	1203,4	1654,6	2105,9	7069,9
Número de Estágios	N		8	11	14	47
Custo de investimento	$C_{inv}$	US\$ m <sup>-3</sup>	0,41	0,55	0,73	2,45
Custo Operacional	$C_{op}$	US\$ m <sup>-3</sup>	0,18	0,15	0,15	0,35
Custo Total	$C_T$	US\$ m <sup>-3</sup>	0,59	0,70	0,88	2,80

### 7.5.2 Efeito da concentração inicial

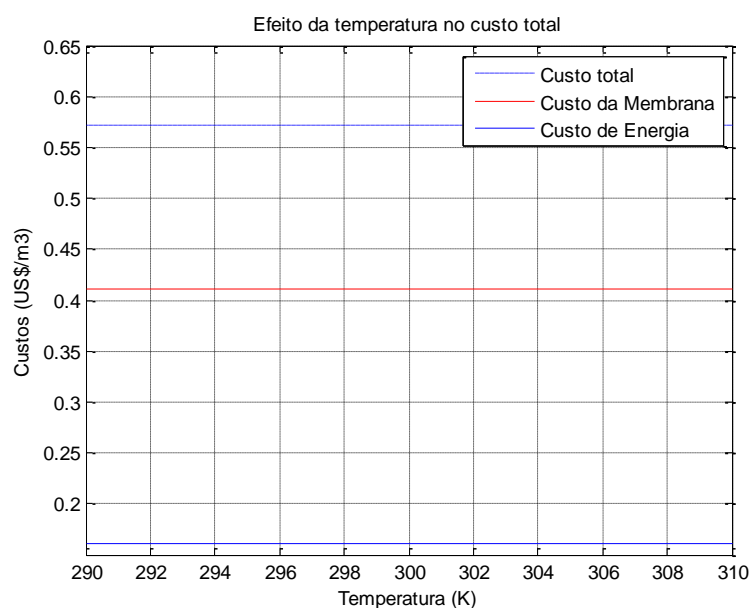
Um dos casos analisados foi a variação dos custos quando é aumentada a concentração inicial do diluído (solução alimentada ao sistema). Apesar de que este aspecto é próprio de cada sistema e muitas vezes não pode ser modificado, a Figura 35 mostra que para concentrações menores que 0,165 keq m<sup>-3</sup> o custo total é afetado principalmente pelo custo de investimento enquanto para maiores concentrações ocorre o contrário.



**Figura 35.** Efeito da concentração inicial do diluído no custo total de um sistema de ED

### 7.5.3 Efeito da Temperatura

Devido a que a condutividade das soluções é função da temperatura e seu controle gera um custo adicional no processo, foi avaliado seu efeito, encontrando-se que em uma faixa de 17 a 37°C (condições ambientais) a variação da temperatura não incide nos custos totais (Figura 36), portanto pode-se desconsiderar o investimento em um sistema de controle para esta variável.



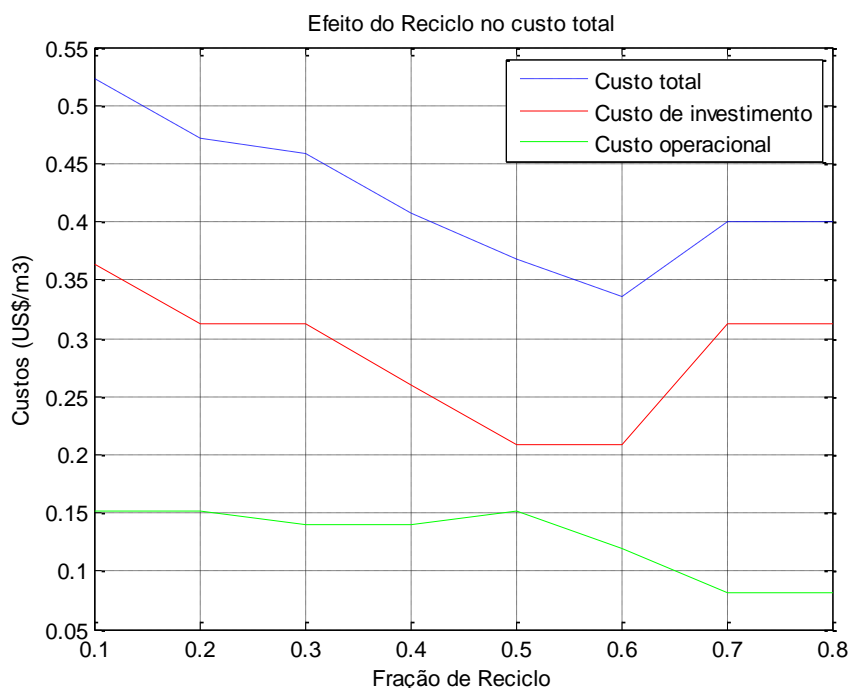
**Figura 36.** Efeito da temperatura no custo total de um sistema de ED

### 7.5.4 Efeito do Reciclo

Um das variáveis de maior interesse é a taxa de reciclo. A Figura 37 mostra seu efeito no custo total do sistema: À medida que é aumentada a taxa de reciclo, se minimiza a área de membrana e o custo de investimento cai. Isto ocorre até um limite de reciclo de 0,6; após de esse valor, o custo de energia aumenta devido ao sistema de bombeamento, apesar da diminuição do potencial elétrico, pela restrição do modelo. Para compensar esse efeito, é aumentada a área de membrana, incrementando o custo total.

O comportamento do custo de investimento apresenta valores iguais em algumas faixas de reciclo devido à aproximação que faz o programa de otimização

no número de estágios para garantir que na saída do processo a concentração do diluído seja menor ou igual que a concentração final estabelecida.



**Figura 37.** Efeito do reciclo no custo total do sistema de ED

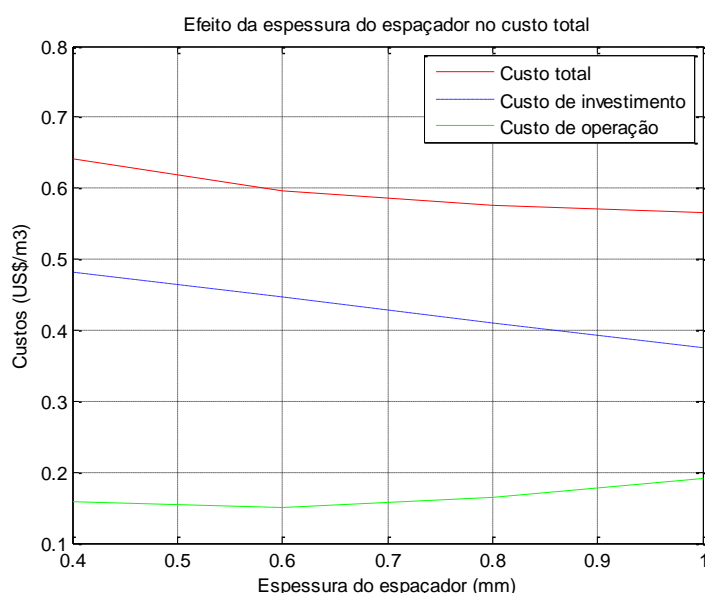
O sistema SCRC é comparado com o SSRC e o SSRCC (Tabela 13). Observa-se que o sistema de ED com reciclo se apresenta como uma boa alternativa para minimizar custos. Tomando como exemplo o caso base, observa-se que o custo total para separação de NaCl diminui em quase 50% quando o sistema é operado com uma razão de reciclo de 0,6.

**Tabela 13.** Resultados da Otimização para sistemas SSRC, SCRC e SSRCC

Variável	Símbolo	Unidade	SSRC	SCRC	SSRCC
Potencial Elétrico por compartimento	$E_{cela}$	V	0,589	0,454	0,587
Área Total de Membrana	$A_{eff}$	$m^2$	1189,3	602,4	1187,8
Número de Estágios	N		8	4	8
Razão de Reciclo	Rec		0,0	0,6	0,0
Custo de investimento	$C_{inv}$	US\$ $m^{-3}$	0,411	0,208	0,411
Custo Operacional	$C_{op}$	US\$ $m^{-3}$	0,177	0,127	0,179
Custo Total	$C_T$	US\$ $m^{-3}$	0,588	0,335	0,590

### 7.5.5 Efeito da espessura do espaçador no custo total

A espessura do espaçador é parte da configuração da membrana que pode ser ajustada com os fornecedores. A Figura 38 mostra que o aumento da espessura do espaçador diminui o custo de investimento. Isso acontece devido a que o aumento do volume entre as membranas, mantendo a vazão da solução constante, amplia o tempo de residência e diminui a área de membrana. Por outro lado, a maior espessura, maior é o valor da resistência da solução e por tanto maior é o custo energético, ou seja, o custo operacional. Como consequência destes dois efeitos tem-se uma leve diminuição no custo total. O máximo valor adotado para esta variável depende das espessuras disponíveis no mercado.

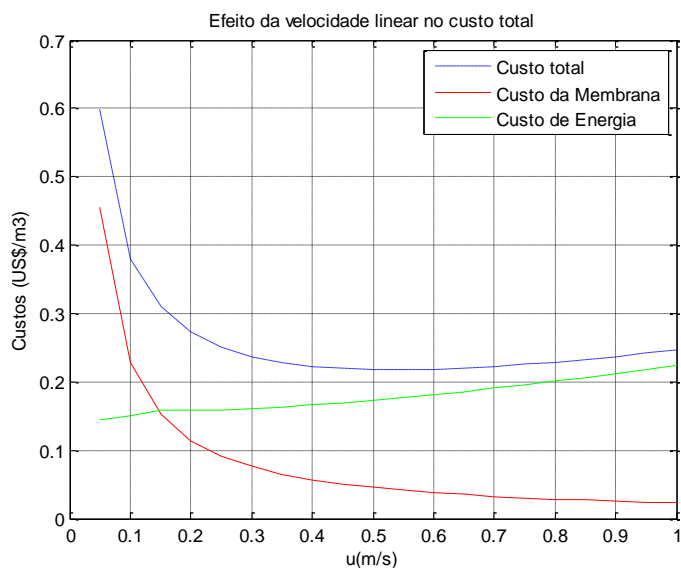


**Figura 38.** Efeito da espessura do espaçador no custo total do sistema de ED

### 7.5.6 Efeito da velocidade linear

A velocidade linear através dos compartimentos é outra variável de interesse no projeto de ED. A Figura 39 mostra a diminuição do custo de investimento devido a que, para uma mesma capacidade de produção, o número de pares de membranas é menor. No caso do custo operacional o comportamento é inverso porque o incremento da velocidade linear aumenta o custo de bombeamento, além

de diminuir o tempo de residência, o que é compensado com um incremento de potencial elétrico aplicado. Pode-se observar que o custo total diminui à medida que aumenta a velocidade linear até velocidade de  $0,55 \text{ m s}^{-1}$ , após esta velocidade o custo total aumenta novamente.



**Figura 39.** Efeito da velocidade linear no custo total do sistema de ED



## 8 CONCLUSÕES

O modelo proposto para um sistema de separação por eletrodialise (ED) foi validado com dados experimentais e observou-se uma boa correlação em cada ponto tanto para um sal monovalente como um divalente em baixa e alta concentração. A restrição do modelo, ou seja, a densidade de corrente limite, foi determinada para cada sal. No entanto, para o caso de  $MgCl_2$ , o método de Cowan & Brown não permitiu identificar claramente os parâmetros para o cálculo da densidade de corrente limite. Este fato inviabilizou a imposição dessa restrição na etapa de otimização, pois a restrição calculada é satisfeita com valores de área não coerentes com a realidade.

A análise do efeito da condutância molar mostra que, para sais divalentes, é necessário usar uma equação que considere a valência dos íons devido a sua influência no cálculo do potencial elétrico.

Com respeito ao arranjo do sistema, foram avaliadas diferentes configurações: concorrente, contracorrente e com reciclo. O sistema em contracorrente foi comparado com o sistema em concorrente obtendo-se respostas similares. Isto é devido à premissa adotada de que, no processo de separação de ED, o fluxo predominante deve-se à migração e não ao gradiente de concentração entre o concentrado e o diluído.

A melhor configuração do ponto de vista econômico corresponde a um sistema em concorrente com reciclo, que, apesar do maior custo de bombeamento, apresenta menor área efetiva de membrana e potencial elétrico. No entanto, não é recomendável operar o sistema acima de uma taxa de reciclo de 0,6.

Apesar da concentração inicial não ser uma condição que dependa do processo, pode-se observar que o custo do tratamento de soluções de NaCl com concentrações menores que  $0,165 \text{ keq m}^{-3}$  é afetado principalmente pelos custos de

investimento. Por outro lado, para valores maiores dessa concentração, o custo de tratamento é influenciado pelos custos operacionais.

A análise de sensibilidade mostra que a variação de temperatura não afeta o custo do sistema.

Com respeito ao soluto, o custo de remoção de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  foi maior do que o custo de remoção de  $\text{NaCl}$  e  $\text{KCl}$ , aparentemente devido ao fato de se tratar de íons divalentes.

Finalmente, a análise da velocidade linear e da espessura dos espaçadores mostra que o aumento dessas variáveis diminui os custos totais. No caso da velocidade linear, a diminuição chega até um ponto máximo, a partir do qual o custo energético passa a ser mais influente sobre o custo total.

O presente estudo baseou-se em um modelo matemático simplificado do processo, elaborado com base em hipóteses que viabilizaram as simulações e otimização, enfatizando aspectos principais de sistemas de separação por ED com diferentes configurações. Tal estudo deve representar a base para estudos mais detalhados, com modelos mais rigorosos do processo, aplicados a situações específicas. Assim, propõe-se que outros estudos em continuação a este sejam dedicados à elaboração de modelos mais rigorosos e abrangentes, considerando aspectos fundamentais do escoamento de fluidos, eletroquímica e projeto de equipamentos.

## 9 BIBLIOGRAFIA

BORGES, F. J. **Integração dos processos de eletrodialise e de degradação fotoquímica para o tratamento de efluentes salinos contendo fenol.** 2009. 134 p. Tese de (Doutorado) - Engenharia Química Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2009.

BIRD, R.B; STEWART, W. E; LIGTHFOOT, E. N. **Transport phenomena.** Revised 2nd ed.. New York [etc.]: John Wiley, 2007.

BRAUNS, E. et al. On the experimental verification of an electro dialysis simulation model for optimal stack configuration design through solver software. **Desalination: international journal on the science and technology of water desalting.** Amsterdam, v. 249, n. 3, p. 1030-1038, 2009.

BRUNNER, G. Counter-current separations. **The Journal of Supercritical Fluids.** Netherlands, v. 47, n. 3, p. 574-582, 2009.

CHAO, Y.-M.; LIANG, T. M. A feasibility study of industrial wastewater recovery using electro dialysis reversal. **Desalination: international journal on the science and technology of water desalting.** Amsterdam, v. 221, n. 1-3, p. 433-439, 2008.

DAS, C.; DE, S. Steady state modeling for membrane separation of pretreated liming effluent under cross-flow mode. **Journal of Membrane Science.** Amsterdam. v. 338, n. 1-2, p. 175-181, 2009.

FISHER, F. H. Effect Of pressure on equilibrium of magnesium sulfate. **Journal of Physical Chemistry.** Baltimore. v. 66, n. 9, p. 1607-1611, 1962.

GNUSIN, N. P. Modeling of mass electrotransfer in an electro dialysis cell. **Theoretical Foundations of Chemical Engineering.** Moscow. v. 38, n. 3, p. 296-300, 2004.

HORVATH, A. L. **Handbook of aqueous electrolyte solutions : physical properties, estimation and correlation methods.** Chichester New York,: John Wiley & Sons, 1985. 631 p. (Ellis Horwood series in physical chemistry).

KABAY, N. et al. Effect of salt combination on separation of monovalent and divalent salts by electrodialysis. **Desalination: international journal on the science and technology of water desalting**. Amsterdam, v. 198, n. 1-3, p. 84-91, 2006.

LEE, H. J. et al. Designing of an electrodialysis desalination plant. **Desalination: international journal on the science and technology of water desalting**. Amsterdam. v. 142, n. 3, p. 267-286, 2002.

MENG, H. et al. A new method to determine the optimal operating current (I<sub>lim'</sub>) in the electrodialysis process. **Desalination: international journal on the science and technology of water desalting**. Amsterdam. v. 181, n. 1-3, p. 101-108, 2005.

NIKONENKO, V. V. et al. Analysis of electrodialysis water desalination costs by convective-diffusion model. **Desalination: international journal on the science and technology of water desalting**. Amsterdam. v. 126, n. 1-3, p. 207-211, 1999.

NOBLE, R. D.; STERN, S. A. **Membrane separations technology : principles and applications**. Amsterdam: Elsevier, 1995. 718p. (Membrane science and technology series, 2).

ODA, Y.; YAWATAYA, T. Neutrality-disturbance phenomenon of membrane-solution systems. **Desalination: international journal on the science and technology of water desalting**. Amsterdam. v. 5, n. 2, p. 129-138, 1968.

ORTIZ, J. M. et al. Brackish water desalination by electrodialysis: batch recirculation operation modeling. **Journal of Membrane Science**. Amsterdam v. 252, n. 1-2, p. 65-75, 2005.

PALATÝ, Z.; BENDOÁ, H. Modeling and numerical analysis of counter-current dialyzer at steady state. **Chemical Engineering and Processing**. Amsterdam, v. 49, n. 1, p. 29-34, 2010.

GALUCHI, T. P. D. **Montagem e caracterização de unidade de eletrodialise em escala de laboratório para tratamento de soluções salinas**. 2010, 56 p. Dissertação de (Mestrado) - Engenharia Química Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2010.

SADRZADEH, M. et al. Separation of lead ions from wastewater using electrodialysis: Comparing mathematical and neural network modeling. **Chemical Engineering Journal**. Lausanne, v. 144, n. 3, p. 431-441, 2008.

STRATHMANN, H. Ion-exchange membrane separation processes. Amsterdam: Elsevier, 2004. 360 p. (Membrane Science and Technology Series, 9).

TANAKA, Y. Water dissociation in ion-exchange membrane electro dialysis. *Journal of Membrane Science*. Amsterdam. v. 203, n. 1-2, p. 227-244, 2002.

\_\_\_\_\_. A computer simulation of continuous ion exchange membrane electro dialysis for desalination of saline water. *Desalination: international journal on the science and technology of water desalting*. Amsterdam. v. 249. n. 2, p. 809-821, 2009.

\_\_\_\_\_. Water dissociation reaction generated in an ion exchange membrane. *Journal of Membrane Science*. Amsterdam. v. 350, n. 1-2, p. 347-360, 2010.

TUREK, M. Optimization of electro dialytic desalination in diluted solutions. *Desalination: international journal on the science and technology of water desalting*. Amsterdam. v. 153, n. 1-3, p. 383-387, 2003.

TUREK, M; DYDO, P; KRZAKALA, A. Optimum membrane length in electro dialytic desalination of diluted solutions. ***Desalination: international journal on the science and technology of water desalting***. Amsterdam. v. 167, p. 411-415, 2004.

VAN DER ENT, E. M. et al. Multistage electro dialysis for large-scale separation of racemic mixtures. ***Journal of Membrane Science***. Amsterdam. v. 204, n. 1-2, p. 173-184, 2002.

## ANEXO A

Tabela A 1. Dados Experimentais para determinação da corrente limite. NaCl

$C_s^d$ Teórica (keq m <sup>-3</sup> )	$C_s^d$ Experimental (keq m <sup>-3</sup> )	Q Teórica (L h <sup>-1</sup> )	Q Experimental (L h <sup>-1</sup> )	u (m s <sup>-1</sup> )	$I_{lim}$ Experimental (A m <sup>-2</sup> )	$I_{lim}$ Teórica (A m <sup>-2</sup> )
0,01	0,010	50	57,1	0,0793	68,17	65,39
0,01	0,010	40	42,6	0,0591	60,35	64,39
0,01	0,010	20	20,0	0,0278	65,16	61,89
0,03	0,028	50	54,3	0,0754	125,90	155,93
0,03	0,030	40	40,8	0,0567	173,57	162,86
0,03	0,027	20	20,0	0,0278	154,00	143,50
0,05	0,050	50	50,0	0,0694	273,70	253,67
0,05	0,050	40	40,8	0,0567	292,08	250,98
0,05	0,050	20	20,4	0,0283	203,01	242,03
0,05	0,048	40	40,5	0,0563	282,40	242,36

Tabela A 2. Dados Experimentais para determinação da corrente limite. KCl

$C_s^d$ Teórica (keq m <sup>-3</sup> )	$C_s^d$ Experimental (keq m <sup>-3</sup> )	Q Teórica (L h <sup>-1</sup> )	Q Experimental (L h <sup>-1</sup> )	u (m s <sup>-1</sup> )	$I_{lim}$ Experimental (A m <sup>-2</sup> )	$I_{lim}$ Teórica (A m <sup>-2</sup> )
0,01	0,010	50	48,8	0,0678	46,81	51,03
0,01	0,010	40	41,6	0,0578	49,06	51,66
0,01	0,010	20	21,6	0,0300	58,49	54,29
0,03	0,030	50	56,3	0,0782	127,70	119,72
0,03	0,030	40	38,8	0,0539	113,60	123,15
0,03	0,030	20	20,7	0,0288	166,53	129,15
0,05	0,049	50	46,0	0,0639	219,10	178,77
0,05	0,048	40	41,1	0,0571	146,40	177,41
0,05	0,045	20	19,7	0,0274	138,50	178,30
0,05	0,054	40	38,4	0,0533	182,50	195,62

Tabela A 3. Dados Experimentais para determinação da corrente limite. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

$C_s^d$ Teórica (keq m <sup>-3</sup> )	$C_s^d$ Experimental (keq m <sup>-3</sup> )	Q Teórica (L h <sup>-1</sup> )	Q Experimental (L h <sup>-1</sup> )	u (m s <sup>-1</sup> )	$I_{lim}$ Experimental (A m <sup>-2</sup> )	$I_{lim}$ Teórica (A m <sup>-2</sup> )
0,01	0,01	50	48,9	0,0679	39,2	35,90
0,01	0,01	40	40,0	0,0556	29,69	36,32
0,01	0,01	20	15,9	0,0221	37,89	38,36
0,03	0,022	50	48,0	0,0667	92,09	74,36
0,03	0,022	40	40,0	0,0556	81,35	75,17
0,03	0,023	20	20,0	0,0278	78,35	81,59
0,05	0,049	50	44,0	0,0611	120,9	156,43
0,05	0,05	40	41,6	0,0578	168,4	159,90
0,05	0,05	20	16,0	0,0222	183,4	169,19

Tabela A 4. Dados Experimentais para determinação da corrente limite. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

$C_s^d$ Teórica (keq m <sup>-3</sup> )	$C_s^d$ Experimental (keq m <sup>-3</sup> )	Q Teórica (L h <sup>-1</sup> )	Q Experimental (L h <sup>-1</sup> )	u (m s <sup>-1</sup> )	$I_{lim}$ Experimental (A m <sup>-2</sup> )	$I_{lim}$ Teórica (A m <sup>-2</sup> )
0,01	0,009	50	52,4	0,0728	43,5	61,6
0,01	0,009	40	39,6	0,0550	49,9	65,8
0,01	0,009	20	21,6	0,0300	96,8	75,8
0,03	0,031	50	56,2	0,0781	220,0	138,6
0,03	0,029	40	42,9	0,0596	194,9	141,2
0,03	0,029	20	19,8	0,0275	249,6	169,2
0,05	0,050	50	50,0	0,0694	213,3	196,2
0,05	0,055	40	37,9	0,0526	146,8	223,1
0,05	0,052	20	20,0	0,0278	159,2	249,5
0,05	0,051	40	41,1	0,0571	134,0	208,1

## ANEXO B

A partir da equação (62) é implementado o método de mínimos quadrados para determinação dos parâmetros da densidade de corrente limite onde:

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

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

$$\alpha_{1,i} = \log(a) ; \alpha_{2,i} = \log(n)_i ; \alpha_{3,i} = \log(b)_i$$

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

Por tanto:

$$y_i = \alpha_{1,i}x_{1,i} + \alpha_{2,i}x_{2,i} + \alpha_{3,i}x_{3,i}$$

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

O conjunto de equações corresponde a um sistema linear  $Ax=B$  onde:

$$A = \begin{bmatrix} \alpha_{1,1} & \alpha_{1,2} & \alpha_{1,3} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \alpha_{k,1} & \alpha_{k,2} & \alpha_{k,3} \end{bmatrix}$$

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