

XIX ENMC
ENCONTRO NACIONAL DE
MODELAGEM COMPUTACIONAL

VII ECTM
ENCONTRO DE CIÊNCIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS



08 a 11 de Outubro de 2018
Instituto Federal Fluminense
Búzios - RJ

Difusão em uma membrana cilíndrica imersa em um campo radial

Karina Takai Pereira¹ - karinatp97@gmail.com

Paola Brito de Paula² - paolakta@hotmail.com

Adécio Carlos de Oliveira² - adelcio@ufs.br

Universidade Federal de São João Del - Rei, Campus Alto Paraopeba - Ouro Branco, MG, Brazil

¹Discente de Engenharia Química - Campus Alto Paraopeba da UFSJ

²Departamento de Física e Matemática

Resumo. *No presente trabalho é apresentado um modelo tridimensional em coordenadas cilíndricas de difusão aplicada à eletrodialise fundamentado no trabalho de Oliveira e colaboradores (Oliveira et al., 2013). O modelo tem como objetivo a aplicação em sistemas industriais de eletrodialise. A eletrodialise é o processo de separação eletroquímico baseado em membranas de troca iônica mais amplamente empregado no tratamento de efluentes de origem industrial. Utilizando-se da aproximação de Campo Médio, o modelo matemático proposto neste trabalho apresenta solução analítica, possibilitando uma análise detalhada do comportamento da difusão no processo industrial e abrindo a possibilidade de uma futura otimização do processo de separação a partir de possíveis alterações nas propriedades físicas e químicas das membranas.*

Palavras-Chave: *Difusão, Eletrodialise, Modelo Tridimensional, Regime Estacionário, Separação por Membranas, aproximação de campo médio.*

1. INTRODUÇÃO

Grande parte dos processos de separação de membranas se baseiam no fenômeno de difusão envolvendo uma barreira seletiva no meio, que propõe a purificação e separação de substâncias (Baker, 2012). Uma operação muito usada no ramo industrial dentre esses processos de separação é a eletrodialise, que trabalha com a difusão em uma solução iônica quando se aplica um campo elétrico, tendo assim a indução de íons no meio. Essa operação unitária vem sendo amplamente aplicada em diversos sistemas, como o tratamento de efluentes industriais e a dessalinização da água, devido à eficiência seletiva das membranas. Estudos envolvendo a eletrodialise iniciaram-se em 1890 (Baker, 2012).

Para analisar o fenômeno de difusão e as equações que regem esse movimento, pode-se considerar o transporte de íons no estado estacionário, ou seja, fazer a consideração de que a concentração de uma determinada substância não vai depender do tempo - a concentração do meio será apenas vinculada à posição do meio (Scott, 1995).

Quando se analisa a difusão no regime estacionário através de um cilindro, considera-se a relação entre a concentração e a posição no meio descrito pelo modelo de difusão em três dimensões. Ao aplicar um campo radial e fazendo a ponderação de que a concentração não será variável com a posição angular, pode-se observar o comportamento das partículas iônicas no âmbito axial e radial do meio cilíndrico.

Por fim, o princípio deste artigo é analisar esse fenômeno de difusão através de membranas catiônicas e aniônicas quando se aplicado um campo elétrico e assim como, observar o comportamento da concentração no meio cilíndrico para prever o modelo de difusão quando operado um campo radial na solução iônica.

2. O TRANSPORTE IÔNICO NO REGIME ESTACIONÁRIO

O transporte de materia é acontece de varias formas, o caso anômalo requer tratamento especial (Almeida & Oliveira, 2018). O modelo estudado baseia-se no modelo proposto em (Sistat & Pourcelly, 1999) e aprimorado por Oliveira et al. (2013); Vieira & Oliveira (2017). O transporte iônico de uma membrana em regime estacionário em três dimensões através de uma membrana é representada pela seguinte equação diferencial (Vieira & Oliveira, 2017)

$$\nabla^2 C_K - Z_K \frac{F}{RT} \vec{E}_0 \cdot \vec{\nabla} C_K = 0. \quad (1)$$

O laplaciano em coordenadas cilíndricas é dado por

$$\nabla^2 f = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial f}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 f}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial z^2}, \quad (2)$$

substituindo o laplaciano (eq. 2) na equação de transporte iônico (eq. 1), tem-se

$$\frac{\partial^2}{\partial r^2} C_K + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} C_K + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} C_K - Z_K \frac{F}{RT} \vec{E}_0 \cdot \vec{\nabla} C_K = 0 \quad (3)$$

Desconsiderando-se efeitos gravitacionais, e considerando-se um campo (\vec{E}) com direção em \vec{r} (campo radial). Para solução faz-se o uso da aproximação de campo médio Oliveira et al. (2013), assim para uma dada corrente o campo é considerado constante, $E_0 = \text{constante}$. O esquema da membrana pode ser visto na figura (1), assim temos que

$$\vec{E}_0 \cdot \vec{\nabla} C_K = E_0 \frac{\partial}{\partial r} C_K \quad (4)$$

Portanto, a equação de transporte será dada por

$$\frac{\partial^2}{\partial r^2} C_K + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} C_K + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} C_K - Z_K \frac{F}{RT} E_0 \frac{\partial}{\partial r} C_K = 0 \quad (5)$$

A solução da eq. (5) pode ser encontrada supondo que

$$C_K(r, z) = R(r)Z(z)S(\theta). \quad (6)$$

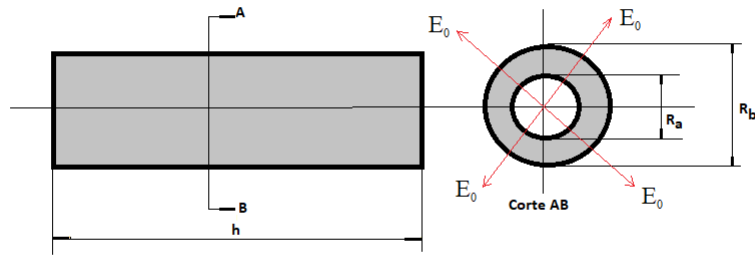


Figura 1- Modelo geométrico da membrana.

Uma vez que a gravidade é desconsiderada, então a concentração não deve depender de θ , assim $S(\theta) = 1$, logo temos que $C_K(r, z) = R(r)Z(z)$. Através do método de separação de variáveis para a equação parcial linear de segunda ordem (Boyce & Di Prima, 2010) têm-se que

$$\frac{1}{R} \frac{d^2}{dr^2} R + \frac{1}{R} \left(\frac{1}{r} - Z_K \frac{F}{RT} E_0 \right) \frac{d}{dr} R = \frac{-1}{Z} \frac{d^2}{dz^2} Z \quad (7)$$

Ambos lados da equação 7 devem ser constantes, neste caso, nomeada λ

$$\frac{1}{R} \frac{d^2}{dr^2} R + \frac{1}{R} \left(\frac{1}{r} - Z_K \frac{F}{RT} E_0 \right) \frac{d}{dr} R = \frac{-1}{Z} \frac{d^2}{dz^2} Z = \lambda \quad (8)$$

2.1 Solução Axial

Na direção axial temos

$$\frac{-1}{Z} \frac{d^2}{dz^2} Z = \lambda. \quad (9)$$

Sabe-se que a solução para $\lambda < 0$ implica em funções não limitadas, e que para $\lambda > 0$ temos como solução a base de senos e cossenos. Assim, escolhemos $\lambda > 0 \implies \lambda = \lambda_m^2$. Portanto temos como solução

$$Z(z) = A_1 \cos(\lambda_m z) + A_2 \text{sen}(\lambda_m z) \quad (10)$$

2.2 Solução Radial

$$\frac{1}{R} \frac{d^2}{dr^2} R + \frac{1}{R} \left(\frac{1}{r} - Z_K \frac{F}{RT} E_0 \right) \frac{d}{dr} R = \lambda \quad (11)$$

Como $\lambda > 0 \implies \lambda = \lambda_m^2$ então

$$\frac{1}{R} \frac{d^2}{dr^2} R + \frac{1}{R} \left(\frac{1}{r} - Z_K \frac{F}{RT} E_0 \right) \frac{d}{dr} R = \lambda_m^2 \quad (12)$$

Considerando a parte constante da equação com uma constante, $\alpha_K = Z_K \frac{F}{RT} E_0$, tem-se:

$$\frac{d^2}{dr^2} R + \left(\frac{1}{r} - \alpha_K \right) \frac{d}{dr} R - \lambda_m^2 R = 0 \quad (13)$$

A solução pode ser escrita na forma $R_{m,n} = \sum_{n=0}^{\infty} a_{m,n} r^n$, tem-se como coeficientes da série

$$a_{m,(n+1)} = \frac{\alpha_K n a_{m,n} + \lambda_m^2 a_{m,(n-1)}}{(n+1)^2} \quad (14)$$

3. CONDIÇÕES DE CONTORNO

A concentração é dada por

$$C(r, z) = \sum_{m=1}^{\infty} B_{m,n} C_{m,n}(r, z) \quad (15)$$

Onde temos que $C_{m,n}(r, z) = R_m(r) Z_m(z)$.

As condições de contorno para uma membrana cilíndrica são:

$$C_K(r_a, z) = C_1 f(z) \text{ de forma tal que } C_K(r_a, z) = C_1$$

$$C_K(r_b, z) = \mu z, \text{ de forma tal que } C_K(r_b, z) = C_2,$$

$$C_K(r, h) = 0$$

$$C_K(r, 0) = 0$$

Essas condições podem ser facilmente reproduzidas definindo uma nova variável, $\tilde{C}_K(r, z) = \frac{C_K(r, z)}{\mu h}$. Onde r_a representa o raio interno e r_b representa o raio externo do cilindro.

3.1 Direção axial

Dado as condições de contorno, tem-se que

$$\lambda_m h = \sin^{-1}(0) \therefore \lambda_m = \frac{m\pi}{h} \quad (16)$$

Portanto, a solução para a direção axial é

$$Z_m(z) = A_m \sin\left(\frac{m\pi}{h} z\right) \quad (17)$$

3.2 Direção radial

A solução geral deve obedecer as condições de contorno, portanto

$$C_K(a, z) = \sum_{m=1}^{\infty} B_m C_m(a, z) = C_1. \quad (18)$$

Essa condição é automaticamente satisfeita usando-se $\tilde{C}_K(a, z) = 0$, para isso devemos ter $a_{m,0} \neq 0$. Para $r = b$, temos que $\tilde{C}_K^1(r_b, z) = \frac{z}{h}$, logo

$$\tilde{C}_k(r_b, z) = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} (r_b)^n a_{m,n} A_m \sin\left(\frac{m\pi}{h} z\right) = \frac{z}{h} \quad (19)$$

Pode-se considerar a unidade na forma de uma série Icropera & DeWitt (2012), onde temos que

$$z = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{2(-1)^{m-1}}{m} \sin\left(\frac{m\pi z}{h}\right) \quad (20)$$

então podemos concluir que

$$\sum_{n=0}^{\infty} (r_b)^n a_{m,n} A_m = \frac{2(-1)^{m-1}}{mh}. \quad (21)$$

Assim, a expressão geral para A_m é dada por

$$A_m = \frac{2(-1)^{m-1}}{hm \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} (r_b)^n a_{m,n} \right\}}. \quad (22)$$

A concentração média no raio interno é

$$med(\tilde{C}_1) = \frac{1}{h} \int_0^h \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} (r_a)^n a_{m,n} A_m \sin\left(\frac{m\pi}{h} z\right) \quad (23)$$

portanto

$$C_1 = \mu h \frac{2}{\pi} \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(r_a)^n a_{m,n}}{m^2} \frac{(-1)^{m-1}}{\left\{ \sum_{n=0}^{\infty} a_{m,n} (r_b)^n \right\}} [1 - (-1)^m]. \quad (24)$$

Assim, a escolha de $a_{0,0}$ determina C_1 , já que os demais valores de $a_{m,n}$ são funções do campo externo representado por α e das demais condições de contorno, representadas por λ_m .

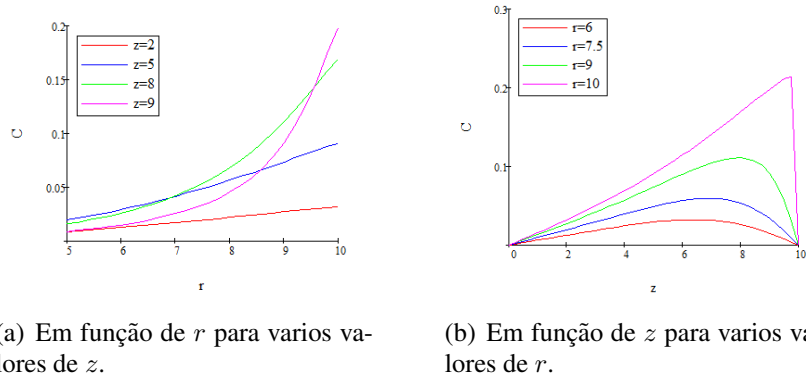


Figura 2- $\tilde{C}_1(z, r)$ para $r_a = 5$, $r_b = 10$, $h = 10$, $\alpha = 10^{-2}$, $a_{m,0} = \frac{1}{3}$.

3.3 Resultados Numéricos

Na figura (2) temos a concentração $\tilde{C}_1(z, r)$ em função do raio r e da altura z . Para os parâmetros da figura, observa-se que $\tilde{C}_1(z, r)$ tem um comportamento monotônico em relação ao á variação do raio mas o mesmo não ocorre em relação a variação de z .

Nas figuras (3) a (5) tem-se os valores médios da $\tilde{C}_1(z, r)$ em função do raio r e da altura z (média em z e r espectivamente). Para os parâmetros das figuras, nota-se que $med(\tilde{C}_1(z, r))$ em z fica mais concentrado na vizinhança de $r = r_b$ na medida que a razão $\frac{r_b}{h}$ cresce. Já a $med(\tilde{C}_1(z, r))$ em r fica mais concentrado na vizinhança de $z = h$ na medida que a razão $\frac{r_b}{h}$ diminui. Na figura (6) vemos a representação gráfica de $\tilde{C}_1(z, r)$ em \mathbb{R}^3 .

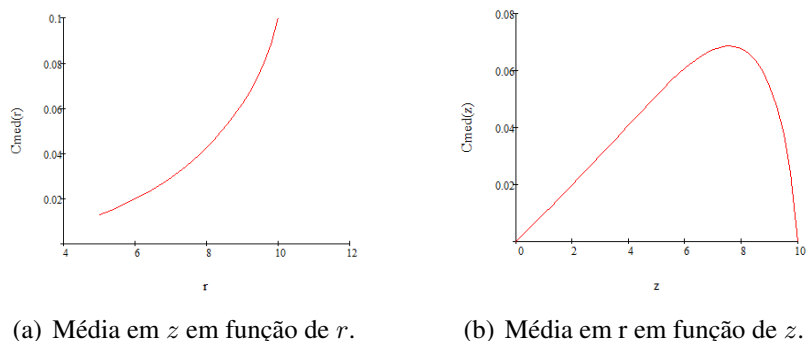


Figura 3- Valor médio de $\tilde{C}_1(z, r)$ para $r_a = 5$, $r_b = 10$, $h = 10$, $\alpha = 10^{-2}$, $a_{m,0} = \frac{1}{3}$.

4. CONCLUSÃO

Neste trabalho, é apresentada uma generalização do procedimento apresentado em (Oliveira et al., 2013) para três dimensões em coordenadas cilíndricas no caso de campo radial. Foi Encontrada analiticamente a solução do modelo de difusão através de uma membrana de troca catiônica, na aproximação de campo médio. A geometria estudada permite uma associação direta com equipamentos industriais. Para uma condição de contorno específica e para uma dada geometria, é possível estudar a variação da concentração para qualquer parâmetro e assim tentar estabelecer uma conexão entre modelo e experimentos.

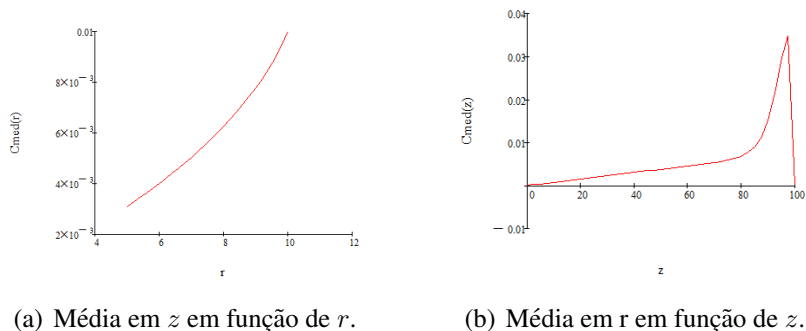


Figura 4- Valor médio de $\tilde{C}_1(z, r)$ para $r_a = 5$, $r_b = 10$, $h = 100$, $\alpha = 10^{-2}$, $a_{m,0} = \frac{1}{3}$.

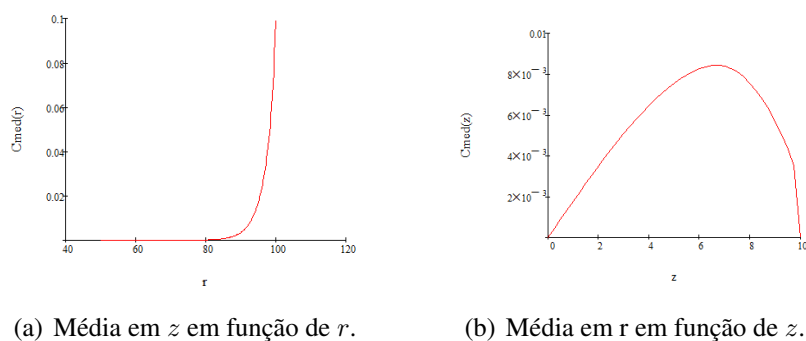


Figura 5- Valor médio de $\tilde{C}_1(z, r)$ para $r_a = 50$, $r_b = 100$, $h = 10$, $\alpha = 10^{-2}$, $a_{m,0} = \frac{1}{3}$.

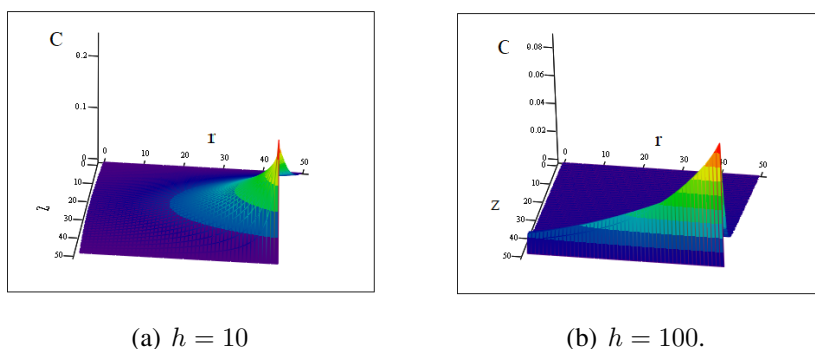


Figura 6- $\tilde{C}_1(z, r)$ como função de r e z para $r_a = 5$, $r_b = 10$, $h = 10$, $\alpha = 10^{-2}$, $a_{m,0} = \frac{1}{3}$.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), através do termo APQ-01366-16.

Referências

- Almeida, A. C. L. ; Oliveira, Adélcio C. .Diffusion processes modeled with higher order differential terms. Far East Journal of Applied Mathematics, v. 100, p. 1-10, 2018.
Baker, R.W., Membrane Technology and Research, Newark, California, 2012.
Boyce, W. E. & Di Prima, R. C., Equações Diferenciais Elementares e Problemas de Valores de Contorno, ed. Rio de Janeiro: LTC, 2010.

- Machado, M.B., Avaliação do Processo de Eletrodialise Reversa no Tratamento de Efluentes de Refinaria de Petróleo, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.
- Marella, C., Muthukumarappan, K., Metzger, L.E., Application of Membrane Separation Technology for Developing Novel Dairy Food Ingredients. J Food Process Technol 4: 269, 2013.
- Incropera, F. P. and DeWitt, D. P. (2002). Fundamentals of heat and mass transfer. New York: J. Wiley.
- Oliveira, A. C.; Amado, F. D. R. and Moura, R. C. A. Steady state of ion transport in homopolar ion-exchange membrane: a theoretical study Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering, (2016),38, 1165-1170.
- Rodrigues, M.A.S., Dalla Costa,R.F., Bernardes, A.M., Zoppas Ferreira, J., 2001. Influence of ligand exchange on the treatment of trivalent chromium solutions by electro dialysis, Electrochimica Acta, 47, 2001.
- Scott, K., Handbook of Industrial Membranes, Elsevier Advanced Technology, Oxford, UK, 1995.
- Sistat, P. and Pourcelly, G., (1999). Jour. Elec Chem., **460**, 53.
- Strathmann, H., Electro dialysis and related processes, in R.D Noble and Stern (ED), Membrane Separations Technology – Principles and Applications, Elsevier, New York, NY, 2005.
- Valero F., Barceló A., Arbós R., Electro dialysis Technology. Theory and Applications, Aigues Ter Llobregat (ATLL), 2007.
- Vieira, I. P. & Oliveira, A. C. Study of diffusion applied to electro dialysis: three-dimensional model in cylindrical coordinates. Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering, 2017, 39, 1429-1439.

Diffusion on a cylindrical membrane within a radial field

Abstract. *The present work presents a three-dimensional model in cylindrical coordinates of diffusion applied to the electro dialysis based on the work of Oliveira et al. (Oliveira et al., 2013). The model aims at the application in industrial systems of electro dialysis. Electro dialysis and the electrochemical separation process based on ion exchange membranes more widely used in the treatment of effluents of industrial origin. Using of the Mean Field Approximation, the mathematical model proposed in this paper presents analytic solution, making possible a detailed analysis of the diffusion behavior in the and opening up the possibility of further optimization of the separation process from possible alterations in the physical and chemical properties of the membranes.*

Keywords: Diffusion, Electro dialysis, Three-dimensional Model, Stationary Regime, Separation by Membranes, Mean Field Approximation.