CARLOS EDUARDO PANTOJA

**Cristalização assistida por destilação por membranas aplicada ao reuso de
água: comparação com outros métodos de reuso, análise do processo e
projeto hierárquico de processo**

**São Paulo
2015**

CARLOS EDUARDO PANTOJA

**Cristalização assistida por destilação por membranas aplicada ao reuso de
água: comparação com outros métodos de reuso, análise do processo e
projeto hierárquico de processo**

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo referente à
obtenção do título de Doutor em Ciências

**São Paulo
2015**

CARLOS EDUARDO PANTOJA

**Cristalização assistida por destilação por membranas aplicada ao reuso de
água: comparação com outros métodos de reuso, análise do processo e
projeto hierárquico de processo**

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo referente à
obtenção do título de Doutor em Ciências

Área de Concentração: Engenharia
Química

Orientador: Prof. Dr. Marcelo M. Seckler

**São Paulo
2015**

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

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Pantoja, Carlos Eduardo

Cristalização assistida por destilação por membranas aplicada ao reuso de água: comparação com outros métodos de reuso, análise do processo e projeto hierárquico de processo / C. E. Pantoja -- versão corr. -- São Paulo, 2015.

162 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1. OPERAÇÕES UNITÁRIAS 2. MEMBRANAS DE SEPARAÇÃO
3. CRISTALIZAÇÃO INDUSTRIAL I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II. t.

*Para Cereja, Tita e Mirtilo
... e Caqui*

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Marcelo Seckler pela generosa acolhida em seu grupo de pesquisa e pela orientação precisa e objetiva, que ajudou a dar forma e propósito a este trabalho.

À minha esposa Isa Verônica pelo apoio incondicional e infinita paciência.

Ao meu pai Oswaldo (*in memoriam*) e à minha mãe Mary por terem mostrado o caminho.

The worthwhile problems are the ones you can really solve or help solve, the ones you can really contribute something to. No problem is too small or too trivial if we can really do something about it.

(Richard Feynman)

RESUMO

No presente trabalho foram avaliados processos alternativos de dessalinização visando a recuperação e reuso da água contida em salmouras concentradas, sendo o processo de cristalização assistida por destilação por membranas (MDC) investigado com profundidade. Foi desenvolvido um modelo diferencial para o processo de destilação por membranas por contato direto (DCMD), contemplando métodos termodinâmicos rigorosos para sistemas aquosos de eletrólitos fortes, bem como mecanismos de transferência de calor e massa e efeitos de polarização de temperatura e concentração característicos deste processo de separação. Com base em simulações realizadas a partir do modelo matemático assim desenvolvido, foram investigados os principais parâmetros que influenciam o projeto de um módulo de membranas para DCMD. O modelo foi posteriormente estendido com equações de balanço de massa e energia adicionais para incluir a operação de cristalização e desta forma representar o processo de MDC. De posse dos resultados das simulações e do modelo estendido, foi desenvolvido um método hierárquico para o projeto de processos de MDC, com o objetivo de conferir características de rastreabilidade e repetibilidade a esta atividade. Ainda a partir do modelo MDC foram discutidos aspectos importantes em MDC como a possibilidade de nucleação e crescimento de cristais sobre a superfície das membranas, bem como o comportamento do processo com sais com diferentes características de solubilidade e largura da zona metaestável. Verificou-se que para sais cuja solubilidade varia muito pouco com a temperatura e que possuem zona metaestável com pequena largura, caso do NaCl, a operação com resfriamento no cristizador não é viável pois aumenta excessivamente o consumo energético do processo, sendo nesses casos preferível a operação “isotérmica” – sem resfriamento no cristizador – e o convívio com a possibilidade de nucleação no interior do módulo. No extremo oposto, observou-se que para sais com grande variabilidade da solubilidade com a temperatura, um pequeno resfriamento no cristizador é suficiente para garantir condições de subsaturação no interior do módulo, sem grande ônus energético para o processo. No caso de sais com pequena variabilidade da solubilidade com a temperatura, mas com largura da zona metaestável elevada, existe certo ônus energético para a operação com resfriamento do cristizador, porém não tão acentuado como no caso de sais com zona metaestável estreita. Foi proposto um fluxograma alternativo para o processo de MDC, onde foi introduzido um circuito de pré-concentração da alimentação antes do circuito de cristalização, para o caso de alimentação com soluções muito diluídas. Este esquema proporcionou um aumento do fluxo permeado global do processo e consequentemente uma redução na área total de membrana requerida. Verificou-se que através do processo com pré-concentração da alimentação de 5% até 10% em massa – no caso de dessalinização de uma solução de NaCl – foi possível reduzir-se a área total da membrana em 27,1% e o consumo energético específico do processo em 10,6%, quando comparado ao processo sem pré-concentração. Foram desenvolvidas ferramentas úteis para o projeto de processos de dessalinização por MDC em escala industrial.

Palavras-chave: Destilação por membranas. Cristalização. Dessalinização. Síntese de processos. Processos de separação.

ABSTRACT

Alternative desalination processes aiming at the recovery and reuse of the water contained in concentrated brines were evaluated, being the membrane distillation crystallization (MDC) process investigated in depth. A differential model for the direct contact membrane distillation (DCMD) process was developed for that matter, comprising rigorous thermodynamic methods for strong electrolytes, heat and mass transfer mechanisms and temperature and concentration polarization effects. Based on simulations from the mathematical model thus developed, the main parameters that influence the design of DCMD membrane modules were investigated. The model was further extended with mass and energy balance equations in order to consider the crystallization unit operation and thus suitably represent the MDC process. Based on the simulations results and the extended model, a hierarchical method was developed for the MDC process design, adding traceability and repeatability characteristics to the design activity. Important aspects of the MDC process such as the possibility of nucleation and crystal growth on the membrane surface, as well as the behavior of the process with salts presenting different solubility characteristics and metastable zone widths were further discussed. It was observed that salts presenting negligible temperature dependence regarding their solubility and small metastable zone widths (i.e. NaCl) do not favor the operation with cooling in the crystallizer due to excessive increase in energy consumption, being the isothermal operation more indicated in such cases even at the risk of nucleation inside the membrane module. On the other hand, it was noticed that for salts whose solubility is highly temperature dependent a slight cooling in the crystallizer is enough to assure subsaturated conditions inside the membrane module with minimal energy consumption increase. In the case of salts with low temperature dependence regarding solubility but with large metastable zone widths, the operating strategy of applying cooling in the crystallizer may increase energy consumption but not as significantly as in the case of salts with small metastable zone widths. An alternative flowsheet for the MDC process was proposed, where a pre-concentration loop was introduced before the crystallization loop, showing good results for dilute feeds since it takes advantage of the higher water activity and consequently higher transmembrane fluxes due to the lower concentration. It was perceived a 27.1% reduction in the required membrane surface and a 10.6% energy consumption reduction for the modified flowsheet with the pre-concentration loop, for a feed comprised of 5% of NaCl. Useful tools aimed for the design of industrial scale processes based on MDC were developed.

Keywords: Membrane distillation. Crystallization. Desalination. Process synthesis. Separation processes.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Dessalinização via osmose inversa – Perfil de concentração e pressão osmótica do retentato	29
Figura 2 – Dessalinização via osmose inversa – Concentração do permeado na saída do módulo.....	29
Figura 3 – Diagrama esquemático do processo de eletrodialise (Fonte: Strathmann, 2010).....	31
Figura 4 – Diagrama de fases água-sal. O ponto D é o ponto de trabalho da cristalização eutética (Fonte: van der Ham et al., 1998).	32
Figura 5 – Diagrama de blocos: o processo de cristalização eutética (Fonte: van der Ham et al., 1998).	32
Figura 6 – Cooling Disk Column Crystallizer (CDCC) (Fonte: van der Ham et al., 1999)	33
Figura 7 – Trocador de calor multi-tubular a leito fluido para cristalização eutética (Fonte: Pronk, Ferreira e Witkamp, 2008).	35
Figura 8 – Fluxograma do processo de EFC por contato direto (Fonte: Barduhn e Manudhane, 1979).....	37
Figura 9 – Fluxograma para o processo EFC considerado na análise de ciclo de vida (LCA) (Fonte: Fernández-Torres <i>et al.</i> , 2012).	38
Figura 10 – Fluxograma para o processo EC considerado na análise de ciclo de vida (LCA) (Fonte: Fernández-Torres <i>et al.</i> , 2012).	38
Figura 11 – <i>Milestones</i> no desenvolvimento da destilação por membranas (Fonte: Susanto, 2011).....	39
Figura 12 – Esquema geral do processo MD (Fonte: Curcio e Drioli, 2005).	40
Figura 13 – Exemplo comparativo de fluxos transmembrana versus concentração do retentato (solução de NaCl) para os processos OI e MD. OI conduzida a 69 bar e temperatura ambiente em membrana Dow-Filmtec modelo SW30. MD conduzida a 60-25°C (retentato-destilado), em configuração DCMD, ambas as correntes em regime de escoamento turbulento	41
Figura 14 – Comparação de fluxos por MD e OI para concentração de suco de laranja (Fonte: Drioli, Jiao e Calabrò, 1992).	42
Figura 15 – Resistências à transferência de massa em processos de MD (Fonte: Alkhudhiri, Darwish e Hilal, 2012).	43

Figura 16 – Resistências à transferência de calor em processos de MD (Fonte: Curcio e Drioli, 2005).	44
Figura 17 – Perfis de temperatura e concentração nas interfaces de uma membrana em DCMD, onde T indica temperatura, m concentração molal, N fluxo de massa, q fluxo de calor e p pressão de vapor. Os subscritos 1 e 0 indicam respectivamente a interface quente (membrana-solução) e fria (membrana-destilado). T_H e T_C são as temperaturas <i>bulk</i> dos fluidos em circulação, e m^* é a concentração na interface do retentato	45
Figura 18 – Fluxograma do processo de MDC (Fonte: Curcio, Criscuoli e Drioli, 2001).	50
Figura 19 – Diagrama esquemático de um aparato de laboratório para FO (Fonte: Tang e Ng, 2008).	52
Figura 20 – Diagrama de blocos do processo MBC (Fonte: McGinnis et al., 2013).	54
Figura 21 – Diagrama esquemático de sistema combinado de FO e OI em escala de bancada (Fonte: Martinetti, Childress e Cath, 2009).	55
Figura 22 – Perfis de pressão de vapor e temperatura durante processo de destilação osmótica por membranas, onde p_{w1} , p_{w2} , p_{wm1} e p_{wm2} são as pressões de vapor <i>bulk</i> e nas interfaces da membrana, k_1 , k_2 e k_m , são os coeficientes de transferência de massa, e h_1 , h_2 e h_m são os coeficientes de transferência de calor (Fonte: Babu, Rastogi e Raghavarao, 2008).	56
Figura 23 – Módulo tipo <i>disc-tube</i> para HPRO (Fonte: Günther et al., 1996).	57
Figura 24 – Tratamento de chorume (superior: tecnologia atual com evaporadores; inferior: processo proposto com HPRO) (Fonte: Rautenbach e Linn, 1996).	57
Figura 25 – Resultados da simulação para o processo de Cristalização Evaporativa em único estágio	62
Figura 26 – Resultados da simulação para o processo de Cristalização Evaporativa em três estágios	64
Figura 27 – Resultados da simulação para o processo de Cristalização Eutética	66
Figura 28 – Resultados da simulação para o processo de Cristalização Assistida por Destilação por Membranas	68
Figura 29 – Aparato experimental para cristalização assistida por destilação por membranas. Imagem cedida pelo doutorando Yuri Nariyoshi, do grupo de pesquisa do Prof. Marcelo Seckler (Escola Politécnica da Universidade de São Paulo).	82

Figura 30 – Fluxo transmembrana para várias temperaturas, concentrações e velocidades de escoamento do retentato (solução de NaCl). As linhas sólidas representam resultados do modelo. Condições operacionais e características do módulo de membranas utilizados nos experimentos conforme indicado na Tabela 9	84
Figura 31 – Fluxograma do processo de cristalização assistida por destilação por membranas	85
Figura 32 – Efeito da temperatura sobre o fluxo de (a) retentato, para temperatura de entrada do destilado constante igual a 30°C, e (b) destilado, para temperatura de entrada do retentato constante igual a 70°C. Módulo de membranas com características descritas na Tabela 8. Solução de NaCl com fração mássica igual a 0,26 alimentada no lado dos tubos. Casco e tubos (fibras) com regime de escoamento turbulento	92
Figura 33 – Eficiência térmica do processo MDC em função da temperatura de entrada do retentato no módulo de membranas. Módulo de membranas com características descritas na Tabela 8. Solução de NaCl com fração mássica igual a 0,26 alimentada no lado dos tubos. Casco e tubos com regime de escoamento turbulento. Temperatura de entrada do destilado igual a 30°C	93
Figura 34 – Efeito do número de Reynolds do lado do retentato sobre o fluxo médio de permeado. Módulo de membranas com características descritas na Tabela 8. Solução de NaCl com fração mássica igual a 0,26 alimentada no lado dos tubos. Temperaturas de entrada do retentato e destilado no módulo respectivamente iguais a 70°C e 30°C.....	94
Figura 35 – Número de Reynolds correspondente ao mínimo consumo específico de energia em função da temperatura de entrada do retentato. Módulo de membranas com características descritas na Tabela 8. Solução de NaCl com fração mássica igual a 0,26 alimentada no lado dos tubos. Temperatura de entrada do destilado igual a 30°C	95
Figura 36 – Efeito do número de Reynolds do lado do destilado sobre o fluxo médio de permeado para várias temperaturas de entrada do retentato. Módulo de membranas com características descritas na Tabela 8. Solução de NaCl com fração mássica igual a 0,26 alimentada no lado dos tubos. Temperatura de entrada do destilado igual a 30°C	96
Figura 37 – Perfil do fluxo transmembrana ao longo do comprimento do módulo casco-tubular. Módulo de membranas com características descritas na Tabela 8. Solução de NaCl com fração mássica igual a 0,26 alimentada no lado dos tubos. Temperaturas de entrada do retentato e destilado iguais a 70°C e 30°C respectivamente. Regime de escoamento turbulento no lado do retentato e no lado do destilado	97
Figura 38 – Incremento do fluxo médio devido à alocação em contra-corrente, para várias temperaturas de entrada de retentato. Módulo de membranas com características descritas na Tabela 8. Solução de NaCl	

com fração mássica igual a 0,26 alimentada no lado dos tubos. Temperatura de entrada de destilado igual a 30°C. Regime de escoamento turbulento no lado do retentato e no lado do destilado.....97

Figura 39 – Efeito da espessura da membrana sobre o fluxo médio e consumo específico de energia. Módulo de membranas com características descritas na Tabela 8. Solução de NaCl com fração mássica igual a 0,26 alimentada no lado dos tubos. Temperaturas de entrada do retentato e destilado respectivamente iguais a 70°C e 30°C. Regime de escoamento turbulento no lado do retentato e no lado do destilado99

Figura 40 – Efeito do tamanho dos poros da membrana sobre o fluxo médio e LEP. Módulo de membranas com características descritas na Tabela 8. Solução de NaCl com fração mássica igual a 0,26 alimentada no lado dos tubos. Temperaturas de entrada do retentato e destilado respectivamente iguais a 70°C e 30°C. Regime de escoamento turbulento no lado do retentato e no lado do destilado100

Figura 41 – Efeito da relação L/d_{To} sobre o fluxo médio. Membranas em polipropileno com poros de 0,2 μm e espessura de 100 μm . Solução de NaCl com fração mássica igual a 0,26 alimentada no lado dos tubos. Temperatura de entrada do destilado igual a 30°C. $Re = 10000$ no lado do retentato e $Re = 4000$ no lado do destilado).101

Figura 42 – Diferença de temperatura entre entrada e saída do retentato em função da relação L/d_{To} . Membranas em polipropileno com poros de 0,2 μm e espessura de 100 μm . Solução de NaCl com fração mássica igual a 0,26 alimentada no lado dos tubos. Temperatura de entrada do destilado igual a 30°C. $Re = 10000$ no lado do retentato e $Re = 4000$ no lado do destilado).101

Figura 43 – Taxa de recirculação de retentato em função do grau de supersaturação na saída do módulo de membranas. Salmoura de NaCl com fração mássica igual a 0,05 alimentada a um processo MDC (Corrente 1 na Figura 31). Operação isotérmica, temperatura de entrada do retentato e do destilado no módulo respectivamente iguais a 70°C e 30°C.....108

Figura 44 – Taxa de recirculação de retentato em função da temperatura do cristalizador para várias temperaturas de saída de retentato e vários graus de supersaturação na saída do módulo. Salmoura de NaCl com fração mássica igual a 0,05 alimentada a um processo MDC (Corrente 1 na Figura 31). Operação não-isotérmica. Temperatura de entrada do destilado no módulo igual a 30°C.....109

Figura 45 – Taxa de crescimento versus supersaturação relativa para vários cristais. Adaptado de Mersmann e Kind (1988) pelo autor.....113

Figura 46 – Perfis de concentração ao longo do módulo de membranas. Temperaturas de entrada do retentato e destilado 70°C e 30°C,

membrana em polipropileno c/ espessura 100µm e diâmetro de poros 0,2µm	118
Figura 47 – Coeficientes de polarização ao longo do módulo de membranas para o caso ilustrado na Figura 46	119
Figura 48 – Perfis de concentração ao longo do módulo de membranas para o caso de resfriamento no cristizador. Demais condições operacionais e propriedades do módulo de membrana iguais às da Figura 46	121
Figura 49 – Solubilidade em função da temperatura (Fonte: Mullin, 2001).....	123
Figura 50 – Fluxo transmembrana ao longo do módulo para as soluções de NaCl, KNO ₃ e K ₂ SO ₄ , para as condições de operação descritas nesta seção	126
Figura 51 – Perfis de concentração do retentato (solução de KNO ₃) ao longo do módulo de destilação por membranas, para as condições operacionais descritas nesta seção (modo isotérmico).	127
Figura 52 – Perfis de concentração do retentato (solução de K ₂ SO ₄) ao longo do módulo de destilação por membranas, para as condições operacionais descritas nesta seção (modo isotérmico).	128
Figura 53 – Perfis de concentração do retentato (solução de KNO ₃) ao longo do módulo de destilação por membranas, para as condições operacionais descritas nesta seção (modo resfriamento).....	129
Figura 54 – Perfis de concentração do retentato (solução de K ₂ SO ₄) ao longo do módulo de destilação por membranas, para as condições operacionais descritas nesta seção (modo resfriamento).....	129
Figura 55 – Resultados para o projeto do circuito de pré-concentração, 1000 kg/h de alimentação de solução NaCl a 5% em massa. Entrada do retentato 70°C, entrada do destilado 30°C, Reynolds igual a 8000 lado retentato, membrana em polipropileno, espessura de 100 µm, diâmetro de poros de 0,2 µm e porosidade igual a 0,8. Concentração na saída do módulo igual a 10% em massa	135
Figura 56 – Resultados do balanço de massa e energia para o projeto do processo MDC sem pré-concentração da alimentação, para as condições operacionais anteriormente descritas neste capítulo	137
Figura 57 – Resultados do balanço de massa e energia para o projeto do processo MDC com pré-concentração da alimentação até 10% em massa, para as condições operacionais anteriormente descritas neste capítulo	138

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Geração de efluentes hídricos em refinarias brasileiras (ano 2002).	22
Tabela 2 – Composições típicas de efluentes aquosos de sistemas de tratamento terciário em refinarias de petróleo, antes de qualquer processo de dessalinização.	24
Tabela 3 – Dados de entrada: exemplo de recuperação de água de solução aquosa concentrada via osmose inversa.	30
Tabela 4 – Temperaturas e composições eutéticas para algumas soluções aquosas.	34
Tabela 5 – Composição da corrente de rejeito efluente de sistema de dessalinização de efluentes aquosos por eletrodialise reversa, instalado na Refinaria Gabriel Passos (REGAP) da Petrobras.	60
Tabela 6 – Quadro-resumo: Desempenho energético de processos de dessalinização de salmouras.	67
Tabela 7 – Quadro comparativo: dados experimentais versus resultados calculados pelo modelo. Experimentos conduzidos com soluções de NaCl no aparato ilustrado na Figura 29, em módulo de membranas com as características descritas na Tabela 8.	83
Tabela 8 – Características construtivas do módulo de membranas marca Microdyn modelo MD020CP2N.	83
Tabela 9 – Características do módulo de membranas e condições operacionais utilizadas nos experimentos de Schofield, Fane e Macoum (1990).	84
Tabela 10 – Níveis hierárquicos para o projeto de processos de MDC.	105
Tabela 11 – Padrão de qualidade para a água de reposição de torres de resfriamento (Fonte: The Japan Refrigeration and Air Conditioning Industry Association).	107
Tabela 12 – Estudo de caso: especificações e resultados em cada nível de projeto.	114
Tabela 13 – Máximo subresfriamento admissível para soluções aquosas de sais comuns a 25°C, medido na presença de cristais sob condições de baixa taxa de resfriamento (~5°C/h) e agitação moderada.	123
Tabela 14 – Propriedades físicas (sais e suas soluções aquosas saturadas).	123

Tabela 15 – Resultados para o projeto do processo MDC com soluções aquosas de NaCl. KNO ₃ e K ₂ SO ₄	125
Tabela 16 – TPC, CPC e atividade da água locais, na entrada do módulo de membranas, para as condições de operação descritas nesta seção.	126
Tabela 17 – Resultados para o projeto do circuito de pré-concentração, 1000 kg/h de alimentação de solução NaCl a 5% em massa. Entrada do retentato 70°C, entrada do destilado 30°C, Reynolds igual a 8000 lado retentato, membrana em polipropileno, espessura de 100 µm, diâmetro de poros de 0,2 µm e porosidade igual a 0,8. Concentração na saída do módulo igual a 10% em massa.	133
Tabela 18 – Dois projetos de processo MDC com e sem pré-concentração, 1000 kg/h de alimentação de solução NaCl a 5% em massa. Entrada do retentato 70°C, entrada do destilado 30°C, Reynolds igual a 8000 lado retentato, membrana em polipropileno, espessura de 100 µm, diâmetro de poros de 0,2 µm e porosidade igual a 0,8. Processo isotérmico (sem resfriamento no cristalizador).....	134

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BDF	Backward Differentiation Formula
CDCC	Cooling Disk Column Crystallizer
CFC	Compostos Clorofluorcarbonos
COP	Coeficiente de Desempenho
CPC	Concentration Polarization Coefficient
DCMD	Direct Contact Membrane Distillation
EC	Evaporative Crystallization
ED	Eletrodíálise
EDR	Eletrodíálise Reversa
EFC	Eutectic Freeze Crystallization
FO	Forward Osmosis
GWP	Global Warming Potential
HPRO	High Pressure Reverse Osmosis
LCA	Life Cycle Analysis
LEP	Liquid Entry Pressure
MBC	Membrane Brine Concentrator
MD	Membrane Distillation
MDC	Membrane Distillation Crystallization
MSMPR	Mixed-Suspension, Mixed-Product Removal
OI	Osmose Inversa
OMD	Osmotic Membrane Distillation
PCV	Policloreto de Vinila
PP	Polipropileno
PTFE	Poli Tetrafluoretileno
PVDF	Fluoreto de Polivinilideno
RECAP	Refinaria de Capuava
REGAP	Refinaria Gabriel Passos
REPLAN	Refinaria de Paulínia
SCWC	Scrapped Cooled Wall Crystallizer
SCWC-2	Scrapped Cooled Wall Crystallizer de Segunda Geração
SRK	Soave-Redlich-Kwong
TPC	Temperature Polarization Coefficient

VC..... Vapor Recompression
VMD..... Vacuum Membrane Distillation
ZLD..... Zero Liquid Discharge

LISTA DE SÍMBOLOS

A.....	parâmetro da equação de Antoine
a_w	atividade da água
B.....	parâmetro da equação de Antoine
C.....	parâmetro da equação de Antoine
c_p	calor específico [J/(kg·K)]
D.....	difusividade (m ² /s)
d.....	diâmetro (m)
F.....	vazão mássica (kg/s)
G.....	taxa de crescimento do cristal (m/s)
h.....	coeficiente de transferência de calor [W/(m ² ·K)]
K.....	coeficiente de transferência de massa [kg/(m ² ·s·Pa)]
k_{gas}	condutividade térmica da mistura ar-vapor [W/(m·K)]
k_m	condutividade térmica do material da membrana [W/(m·K)]
$k_{m,eff}$	condutividade térmica efetiva [W/(m·K)]
K_{sp}	produto de solubilidade
L.....	comprimento dos tubos (m)
L_m	tamanho médio dos cristais (m)
M.....	massa molecular (kg/mol)
m.....	molalidade (mols de soluto/100 kg de solvente)
M_T	concentração de cristais na suspensão (kg/m ³)
N.....	fluxo de massa [kg/(m ² ·s)]
n_T	número de tubos
Nu.....	número de Nusselt
P.....	pressão (Pa)
p.....	pressão parcial (Pa)
Pr.....	número de Prandtl
Q.....	carga térmica (W)
q.....	fluxo de calor (W/m ²)
R.....	constante dos gases ideais [J/(K·mol)]
r.....	raio do poro (m)
Re.....	número de Reynolds
Sc.....	número de Schmidt

S_i grau de supersaturação da corrente i
 T temperatura (K)
 V volume da suspensão (m^3)
 v velocidade (m/s)
 x_i fração mássica da corrente i
 x_i^{SAT} fração mássica de saturação da corrente i
 Y fração molar de ar
 z dimensão axial

Letras gregas:

γ coeficiente de atividade iônica
 δ espessura da membrana (m)
 ΔH_{cr} entalpia de cristalização (J/kg)
 ε porosidade da membrana
 η eficiência térmica
 λ entalpia de vaporização (J/kg)
 μ viscosidade (Pa·s)
 ρ densidade (kg/m^3)
 σ supersaturação relativa
 τ tempo de residência (s)
 ϕ coeficiente osmótico
 χ tortuosidade da membrana

Subscritos:

0 interface fluido-membrana, lado quente
 1 interface fluido-membrana, lado frio
 a água
 C frio (seio do líquido)
 c condutivo
 D difusivo
 H quente (seio do líquido)
 in na entrada do módulo, inicial
 K Knudsen
 ln logarítmica

m média
P permeado
R retentato
S casco
T tubos
v latente

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	21
2 OBJETIVO	26
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	27
2.1 Osmose Inversa e Eletrodialise	27
2.2 Cristalização Eutética	31
2.3 Cristalização Assistida por Destilação por Membranas.....	39
2.4 Osmose Direta	51
2.5 Osmose Inversa a Alta Pressão	56
3 COMPARAÇÃO ENTRE PROCESSOS DE DESSALINIZAÇÃO	59
3.1 Introdução	59
3.2 Metodologia	59
3.3 Resultados e Discussão	61
3.3.1 Cristalização Evaporativa – Único Estágio.....	61
3.3.2 Cristalização Evaporativa – Múltiplos Estágios.....	62
3.3.3 Cristalização Eutética.....	63
3.3.4 Cristalização Assistida por Destilação por Membranas	65
3.4 Conclusão	67
4 DESENVOLVIMENTO DE MODELO MATEMÁTICO: CRISTALIZAÇÃO ASSISTIDA POR DESTILAÇÃO POR MEMBRANAS.....	72
4.1. Modelo Diferencial: Módulo de Destilação por Membranas por Contato Direto (DCMD)	72
4.2 Validação do Modelo para o Módulo de DCMD	81
4.3 Modelo: Cristalização Assistida por Destilação por Membranas (MDC).....	83
5 ANÁLISE DO PROCESSO DE DCMD	90
5.1 Introdução	90
5.2 Metodologia	90
5.3 Resultados e Discussão	91
5.3.1 Condições Operacionais	91
5.3.1.1 Temperatura do Retentato e do Destilado	91
5.3.1.2 Fluidodinâmica	93
5.3.1.3 Alocação das Correntes	96
5.3.2 Características do Módulo de Membranas.....	98

5.3.2.1 Espessura da Membrana	98
5.3.2.2 Tamanho dos Poros	98
5.3.2.3 Comprimento do Módulo	99
5.4 Conclusão	102
6 PROCEDIMENTO HIERÁRQUICO PARA PROJETO DE PROCESSO DE MDC	104
6.1 Introdução	104
6.2 Metodologia	104
6.3 Desenvolvimento	105
6.3.1 Nível de Projeto 0: Especificações Iniciais	105
6.3.2 Nível de Projeto I: Especificação dos Produtos	106
6.3.3 Nível de Projeto II: <i>Flowsheet Design</i>	107
6.3.4 Nível de Projeto III: Projeto do Módulo de Membranas.....	110
6.3.5 Nível de Projeto IV: Projeto do Cristalizador	111
6.3.6 Exemplo de Aplicação	114
6.4 Conclusão	115
7 CRITÉRIOS DE PROJETO ADICIONAIS	116
7.1 Introdução	116
7.2 Possibilidade de Bloqueio da Membrana por Cristais	117
7.3 Outros Sais	120
7.4 Pré-Concentração da Alimentação	132
7.5 Conclusão	135
8 CONCLUSÃO	140
REFERÊNCIAS	145
APÊNDICE	153

1 INTRODUÇÃO

A água é um recurso natural fundamental para a indústria química. Sua utilização em uma unidade de processamento está associada a diversas funções: matéria prima, dessalgação de petróleo, lavagem de gases, meio refrigerante, meio de aquecimento (geração de vapor), fluido de serviço (limpeza de piso, teste hidrostático de equipamentos), combate a incêndio, uso sanitário etc. De acordo com dados do Ministério do Meio Ambiente (2006), em uma típica refinaria de petróleo a razão de utilização de água é de 760 m³ por 1000 m³ de petróleo processado. A Tabela 1 ilustra de forma mais detalhada esta relação para refinarias brasileiras.

Cerca de 70% de toda a água doce atualmente retirada dos recursos hídricos do planeta é destinada à agricultura (UNESCO, 2012). Este fato, aliado ao crescimento da população mundial – que até o ano de 2050 deverá aumentar em mais de 2,5 bilhões de indivíduos (UNITED NATIONS, 2007) – deverá pressionar cada vez mais as indústrias quanto à disponibilidade de água para manutenção de suas operações. A preocupação com a demanda de recursos hídricos para o desenvolvimento de municípios, estados e nações é cada vez mais acentuada. No Brasil, um exemplo claro é a afirmação contida na Lei nº 11.605/2003 do Estado de São Paulo, que aprovou o Plano Plurianual 2004/2007: “[...] a disponibilidade de água é uma das limitações ao desenvolvimento do Estado, dada a competição por sua utilização para diferentes finalidades” (GOVERNO DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2003). Os planos plurianuais subsequentes (2008/2011 e 2012/2015) mantiveram e enfatizaram programas que abordam o controle do consumo de água, fato digno de nota uma vez que o Estado de São Paulo é considerado um dos mais ricos da União em recursos hídricos. De fato, duas refinarias instaladas em solo paulista apresentam há tempos sérios problemas de escassez de água: a refinaria de Paulínia (REPLAN) tem tido dificuldades para expansão de sua capacidade produtiva em função da escassez de água na região, existindo até mesmo a possibilidade de redução de sua quota de outorga. Ainda, a Refinaria de Capuava (RECAP) instalada no município de Mauá, na região do ABC Paulista e usuária da Bacia Hidrográfica do Alto Tietê, capta parte da água que utiliza em suas operações do Rio Tamanduateí, que por sua vez apresenta alto grau de poluição (COLLARES, 2004).

Projetos para minimização da geração de efluentes aquosos, viabilização do reuso de água e outras medidas mitigadoras da necessidade de captação de água doce de fontes naturais deverão ser cada vez mais perseguidos pela indústria química e petroquímica no futuro próximo. De fato, refinarias de petróleo e complexos petroquímicos modernos possuem atualmente projetos piloto para avaliar a incorporação, a suas estações de tratamento terciário, de processos complementares que propiciem a reutilização da água, através da remoção de materiais orgânicos recalcitrantes e da remoção de sais dissolvidos. Para este último objetivo, processos tradicionais de separação por membranas, tais como a osmose inversa (OI) e a eletrodíálise reversa (EDR), têm sido preferencialmente aplicados (FORNARI; GODOI, 2012; SANTIAGO, 2010).

Tabela 1 – Geração de efluentes hídricos em refinarias brasileiras (ano 2002).

Refinaria	Óleo Processado [m ³ /dia]	Efluente Gerado [m ³ /dia]	Efluente/Óleo [m ³ /1000m ³]
Replan	51.461	12.995	253
Rlam	32.138	13.834	430
Revap	30.933	10.970	355
Reduc	30.634	25.749	841
Repar	30.393	8.064	265
Rpbc	24.297	25.918	1.067
Regap	19.845	7.585	382
Refap	16.749	7.149	427
Reman	7.139	3.543	496
Recap	6.840	2.787	407
Lubnor	930	749	805

Fonte: Collares (2004)

Os processos tradicionais de separação por membranas acima mencionados, apesar de eficientes e tecnologicamente maduros, possuem como característica a geração de 20-30% de solução aquosa salina¹ não permeada (retentato), podendo este valor chegar a mais de 50% no caso de tratamento de correntes de alimentação concentradas (BAKER, 2004). Considerando uma refinaria brasileira de porte médio, como por exemplo a REGAP, o potencial de geração de retentato salino concentrado de OI ou EDR para dessalinização do efluente aquoso terciário será, no

¹ De acordo com a Resolução CONAMA nº 357 de 17/03/2005, a classificação quanto à salinidade dos corpos de água em território nacional obedece ao seguinte critério: águas doces (salinidade igual ou inferior a 0,05%), águas salobras (salinidade superior a 0,05% e inferior a 3%) e águas salinas (salinidade igual ou superior a 3%).

mínimo, de cerca de 1.500 m³/dia. Apesar da redução de 80% na necessidade de captação de água resultante no caso em tela, graças à possibilidade de reuso do efluente tratado, o descarte de água é ainda bastante significativo. Além disso, é previsto que o descarte de efluentes salinos seja cada vez mais restrito pelas agências ambientais: estudos recentes indicam impactos deletérios aos corpos aquíferos receptores de descartes de soluções salinas concentradas, tais como eutrofização, variações bruscas de pH e acúmulo de metais pesados (PÉREZ-GONZÁLES *et al.*, 2012).

Em um sistema terciário de tratamento de efluentes em que se pretenda obter o reuso total da água, o chamado *zero liquid discharge (ZLD)*, a água contida no retentato oriundo de sistemas de OI e ED/EDR deve ser separada dos sais dissolvidos através de processos capazes de concentrar a solução salina até a completa remoção do solvente, com consequente cristalização das espécies iônicas. Isto implica em se atingir concentrações salinas extremas, para as quais os processos tradicionais de separação por membranas são técnica e/ou economicamente inviáveis. Segundo van der Ham *et al.* (1998) e Randall; Nathoo e Lewis (2011), processos térmicos tradicionais baseados em cristalização evaporativa têm sido aplicados quase que exclusivamente na abordagem deste problema de separação, principalmente para soluções aquosas de sais altamente solúveis como o NaCl, como é o caso de efluentes aquosos de refinarias de petróleo – de fato, na composição do efluente aquoso salino após o tratamento terciário (polimento) em uma refinaria de petróleo, tipicamente mais de 60% da concentração total de sólidos dissolvidos é representado pelos íons Cloro e Sódio, conforme ilustra a Tabela 2.

Ocorre que processos de cristalização evaporativa tradicionalmente empregados na dessalinização de salmouras de OI e ER/EDR requerem grandes quantidades de energia, devido ao elevado calor latente de vaporização da água. Apesar de representarem tecnologias maduras devido à sua vasta aplicação na indústria de dessalinização de água do mar, e possuírem diversas variantes criadas com o objetivo de otimizar o consumo de energia – como a evaporação em múltiplo efeito, *flash* em múltiplos estágios e a recompressão de vapor (VC) – os processos evaporativos tradicionais ainda são grandes consumidores de energia (MEZHER *et al.*, 2011), sendo conduzidos em equipamentos mecânicos do tipo evaporadores a filme descendente e evaporadores a circulação forçada, que utilizam materiais de

construção nobres devido ao caráter extremamente corrosivo das soluções salinas concentradas, principalmente quando íons Cloreto (Cl^-) estão presentes (NATIONAL RESEARCH COUNCIL, 2004). Ainda, tais processos requerem meios de aquecimento a temperaturas relativamente elevadas, uma vez que a evaporação ocorre na temperatura de ebulição da solução salina, e apesar de a operação a vácuo ser eventualmente utilizada para diminuir a temperatura de ebulição, cristalizadores evaporativos operam normalmente a temperaturas superiores a 70°C . Além disso, a operação a vácuo requer equipamentos mecanicamente robustos, o que onera ainda mais o custo de investimento destes processos.

Tabela 2 – Composições típicas de efluentes aquosos de sistemas de tratamento terciário em refinarias de petróleo, antes de qualquer processo de dessalinização.

Sólido Dissolvido	REGAP [mg/litro]	Refinaria Típica dos Emirados Árabes [mg/litro]
Cloreto (Cl^-)	311 (35,3%)	954 (43,5%)
Sódio (Na^+)	246 (27,9%)	624 (28,4%)
Sulfato (SO_4^{-2})	130	245
Bicarbonato (HCO_3^-)	117	195
Cálcio (Ca^{+2})	38	95
Nitrato (NO_3^-)	12	15
Potássio (K^+)	6	25
Magnésio (Mg^{+2})	4	35
Sílica (SiO_2)	7	5
Outros	11	-
Total	882	2.193

Fonte: Petrobras (2011) e Madwar e Tarazi (2002)

A cristalização assistida por destilação por membranas, conhecida pela abreviação MDC (*membrane distillation crystallization*), é um processo alternativo que integra duas operações unitárias – a destilação por membranas (MD) e a cristalização – capaz de tratar salmouras altamente concentradas, impossíveis de serem concentradas ainda mais em processos de OI ou ER/EDR. Uma grande área de contato provida por uma membrana microporosa hidrofóbica proporciona fluxos evaporativos razoáveis a temperaturas brandas ($50\text{-}80^\circ\text{C}$) e pressão atmosférica, permitindo a utilização de fontes de calor residuais de baixo custo, como correntes “quentes” recicladas de processos adjacentes (integração energética) – prontamente disponíveis em refinarias de petróleo e complexos petroquímicos – ou mesmo fontes naturais como a energia solar (JI *et al.*, 2010). Apesar de os princípios fundamentais

do processo de destilação por membranas serem conhecidos desde o final dos anos 1960, esta tecnologia não obteve sucesso comercial à época em função dos altos custos associados à fabricação das membranas hidrofóbicas microporosas (ALKLAIBI; LIOR, 2004). A partir da segunda metade dos anos 1990, entretanto, com o desenvolvimento das técnicas de manufatura de membranas e consequente redução no seu custo, o processo de destilação por membranas voltou a receber atenção de diversos pesquisadores (como será demonstrado mais adiante no presente trabalho), sendo estudados aspectos como mecanismos de transferência de calor e massa, materiais poliméricos para fabricação de membranas, configuração de módulos, incrustação, assim como a associação da destilação por membranas à cristalização. É possível afirmar com alguma segurança que atualmente os processos de destilação por membranas estão no limiar de serem utilizados comercialmente.

2 OBJETIVO

O presente trabalho tem os seguintes objetivos:

- Desenvolvimento de um modelo matemático rigoroso para representação do processo de cristalização assistida por destilação por membranas.
- Análise criteriosa do processo de cristalização assistida por destilação por membranas, através de simulações realizadas a partir do modelo matemático.
- Concepção de um método hierárquico para projeto de processos de cristalização assistida por destilação por membranas, com base nas conclusões decorrentes da análise do processo.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

São apresentados a seguir processos alternativos aos processos de cristalização evaporativa atualmente predominantes para tratamento de rejeitos salinos concentrados oriundos de sistemas de osmose inversa (OI) e eletrodíálise (ED) existentes em plantas de tratamento terciário (polimento) de efluentes aquosos em refinarias de petróleo.

Cabe observar que diversas estratégias para disposição final de concentrados de OI/ED podem ser encontradas na literatura, como por exemplo a evaporação solar (*Solar Evaporation, Solar Ponds*), evaporação intensificada por vento (*Wind Aided Intensified Evaporation*), injeção em poços profundos de petróleo (*Deep Well Disposal*), irrigação por aspersão em culturas tolerantes a alta salinidade (*Spray Irrigation*), descarte em sistemas de esgoto sanitário (*Sewer Disposal*), dentre outros (PÉREZ-GONZÁLEZ et al., 2012; CHELME-AYALA; SMITH; EL-DIN, 2009). Apesar de algumas destas estratégias eventualmente atenderem ao quesito de descarte zero de líquido, não permitem, entretanto, a recuperação da água contida nos retentatos da OI e ED, e por este motivo não serão objeto de análise no presente trabalho.

3.1 Osmose Inversa e Eletrodíálise

Antes de introduzir os processos alternativos supramencionados, vale a pena discorrer um pouco mais profundamente sobre a OI e ED como tecnologias tradicionalmente empregadas em processos de dessalinização. A alta taxa de geração de material não-permeado (retentato) e a limitação da aplicabilidade da osmose inversa para a dessalinização de soluções concentradas devem-se ao pronunciado aumento da pressão osmótica ao longo do processo, e a consequente perda de força-motriz, já que na osmose inversa o fluxo de permeado é proporcional à diferença entre a pressão de alimentação da solução salina e a pressão osmótica líquida (retentato menos permeado). É possível verificar este fato através da análise de um modelo matemático simples para um módulo de OI. O modelo, adaptado de Baker (2004), possui as seguintes equações:

$$J_i = k_1(p - \Delta\pi) \quad \text{Fluxo de água pela membrana [kg/h.m}^2\text{]}$$

$$\Delta\pi = \pi_R - \pi_P \quad \text{Diferença de pressão osmótica [bar]}$$

$$J_j = k_2 \left(\frac{C_R - C_P}{1000} \right) \quad \text{Fluxo de sal pela membrana [kg/h.m}^2\text{]}$$

$$\pi_R = i \cdot m_R \cdot 0,0831 \cdot (273,15 + t) \quad \text{Pressão osmótica do retentato [bar]}$$

$$\pi_P = i \cdot m_P \cdot 0,0831 \cdot (273,15 + t) \quad \text{Pressão osmótica do permeado [bar]}$$

$$m_R = \frac{C_R}{1000 \cdot M_W} \quad \text{Molaridade do retentato [mol/l]}$$

$$m_P = \frac{C_P}{1000 \cdot M_W} \quad \text{Molaridade do permeado [mol/l]}$$

$$\mathbb{R} = \left[1 - \frac{1000 \cdot k_2}{k_1(p - \Delta\pi)} \right] \cdot 100 \quad \text{Coeficiente de rejeição do sal [-]}$$

$$C_P = \frac{J_j}{J_i} \cdot 10^6 \quad \text{Concentração do permeado [mg/l]}$$

Os fluxos, concentrações e pressões osmóticas calculadas pelas equações acima são locais. Em um sistema de dessalinização por OI, a concentração do retentato aumenta ao longo da extensão do módulo e, portanto, a pressão osmótica, concentração, fluxos etc. vão se alterando. Assim, para calcular essas grandezas ao longo do módulo de OI deve-se realizar um balanço diferencial em cada elemento de área da membrana. Considerando, para efeito de simplificação, que o módulo de membranas é constituído de um feixe de tubos encapsulados em uma carcaça, onde a solução é alimentada pelos tubos (membranas) e o permeado é coletado na carcaça (casco), o balanço material para um elemento de área de um tubo produz as seguintes equações adicionais:

$$\frac{dC}{dz} = \frac{10 \cdot M_W \cdot J_j}{v \cdot D_T \cdot 9} \quad \text{Variação da concentração do retentato ao longo da membrana}$$

$$\frac{dW_P}{dz} = J_i \cdot \pi \cdot D_T \quad \text{Vazão mássica de permeado ao longo da membrana}$$

$$W_F = W_P + W_R \quad \text{Balanço material total}$$

Aplicando-se o modelo acima para um caso prático de dessalinização de uma solução aquosa de um sal solúvel como o NaCl, conforme dados de entrada reproduzidos na Tabela 3, através de um módulo de OI indicado para dessalinização de água do mar como o produzido pela empresa *Dow-Filmtec*, modelo SW-30 (THE DOW CHEMICAL CO., 2012), obtêm-se os resultados ilustrados a seguir. Considerando-se que a membrana em questão – representativa para aplicações de OI em dessalinização – opera a uma pressão da ordem de 800 psi (55,2 bar), no seu

limite operacional prático, no caso exemplificado é possível concentrar-se a solução salina apenas até o valor de 56.000 mg/l, conforme se observa na Figura 1.

Figura 1 – Dessalinização via osmose inversa – Perfil de concentração e pressão osmótica do retentado.

A vazão de água recuperada resultante, a partir da vazão de alimentação de 50 kg/h, é da ordem de 2 kg/h, caracterizando uma taxa de recuperação de apenas 4%, esperado para a membrana em questão de acordo com os dados nominais do fabricante a partir das condições de entrada descritas. Além disso, deve-se ressaltar que o permeado (água recuperada) em processos de OI também apresenta certo teor salino, já que o coeficiente de rejeição do sal diminui com o aumento da concentração, como ilustram os resultados reproduzidos na Figura 2. É clara, portanto, a limitação da osmose inversa para a recuperação da água contida em efluentes salinos concentrados.

Figura 2 – Dessalinização via osmose inversa – Concentração do permeado na saída do módulo.

Tabela 3 – Dados de entrada: exemplo de recuperação de água de solução aquosa concentrada por osmose inversa.

Concentração da alimentação:	32.000 mg/l
Sal dissolvido:	Cloreto de Sódio (NaCl)
Pressão hidráulica da alimentação:	55,2 bar (man.)
Vazão de alimentação:	50 kg/h
Membrana:	
Fabricante/modelo:	Dow Filmitec SW30
Material:	Compósito de poliamida
Pressão máxima de operação:	1000 psi (69 bar) (man.)

Também no caso da eletrodialise (ER) e da eletrodialise reversa (EDR) – onde esta última é uma variação da ER tradicional, com reversão periódica de polaridade para minimização de incrustações – a eficiência do processo de recuperação da água contida na solução salina decresce dramaticamente à medida que a concentração da solução aumenta, conforme pode-se observar nas equações a seguir, onde os fluxos de íons (J_S) e de solução (J_V) através de um dado par de membranas são proporcionais à densidade de corrente (I/S) e à diferença entre a concentração da solução salina na células concentradora (C'') e dessalinizadora (C') (TANAKA, 2013).

$$J_S = \lambda \left(\frac{I}{S} \right) - \mu(C'' - C')$$

Fluxo de íons através de um par de membranas

$$J_V = \phi \left(\frac{I}{S} \right) - \rho(C'' - C')$$

Fluxo de solução através de um par de membranas

O alto consumo energético devido à alta densidade de corrente requerida para dessalinização de soluções concentradas torna a ER/EDR economicamente inviável para tais aplicações (STRATHMANN, 2010). De fato, esta tecnologia é predominantemente utilizada para dessalinização de soluções salinas com concentrações baixas, entre 2.000 e 10.000 mg/litro. Apenas no Japão, através de subsídios governamentais, a ER é utilizada para concentração de água do mar a até 18-20% em sólidos dissolvidos (a partir da concentração inicial típica de 3,5-4,0%), sendo o concentrado assim produzido utilizado como matéria-prima na produção de sal de cozinha em processo de cristalização evaporativa (BAKER, 2004).

Figura 3 – Diagrama esquemático do processo de eletrodialise (Fonte: Strathmann, 2010).

3.2 Cristalização Eutética

O princípio da cristalização eutética, ou, do inglês, *Eutectic Freeze Crystallization (EFC)*, pode ser compreendido através da análise de um diagrama de fases típico para um sistema água-sal, conforme o ilustrado na Figura 4. Se uma solução (ponto A) é resfriada a uma temperatura inferior a 266 K, gelo (cristal de água) começa a se formar no ponto B. Continuando o resfriamento, mais gelo se forma e a solução fica mais concentrada, com sua composição movendo-se do ponto B ao ponto C e finalmente atingindo o ponto D. Neste ponto, chamado de ponto eutético, a solução encontra-se saturada de sal, e caso mais calor seja removido do sistema, cristais de sal são formados sem alteração da composição e temperatura do sistema. Como as densidades dos cristais de sal e gelo diferem bastante, à ordem de 1000 kg/m^3 , é possível separar sólidos formados por gravidade. Um diagrama de blocos para o processo completo é ilustrado na Figura 5 (van der HAM et al., 1998).

Em uma de suas possíveis configurações, a cristalização eutética é conduzida em cristalizadores do tipo Coluna de Discos Resfriados (*Cooling Disk Column Crystallizer, CDCC*). Neste equipamento, ilustrado na Figura 6, discos em cujo interior flui um fluido de refrigeração adequado são empilhados em forma de coluna, proporcionando uma superfície de troca térmica indireta. O gelo e o sal formados separam-se naturalmente devido à diferença de densidades, migrando para o topo (gelo) e o fundo (sal) do cristalizador, já que os discos de resfriamento possuem orifícios que permitem a movimentação dos cristais formados através da solução saturada. Raspadores são normalmente empregados para remover a incrustação de

gelo que se forma na superfície dos discos de resfriamento (van der HAM et al., 1999; van der HAM; SECKLER; WITKAMP, 2004).

Figura 4 – Diagrama de fases água-sal. O ponto D é o ponto de trabalho da cristalização eutética (Fonte: van der Ham et al., 1998).

Figura 5 – Diagrama de blocos: o processo de cristalização eutética (Fonte: van der Ham et al., 1998).

É constante a preocupação em otimizar a eficiência de troca térmica no chamado CDCC. Uma variante do CDCC, chamada de Cristalizador de Paredes Resfriadas com Raspadores (*Scrapped Cooled Wall Crystallizer, SCWC*), equipado com quatro raspadores para cada disco de resfriamento e com uma maior área de troca térmica por unidade de volume, foi proposta por Vaessen et al. (2003), apresentando coeficientes globais de troca térmica superiores aos observados na configuração convencional do CDCC. Da mesma forma, Genceli, Gärtner e Witkamp (2005) propuseram uma configuração alternativa ao CDCC, chamando-a de CDCC de segunda geração (CDCC-2), onde foram otimizados o sistema de raspadores e a eficiência de separação gravitacional entre os cristais de gelo e sal. Também a configuração SCWC tem sido objeto de recentes otimizações, como as propostas

por Pascual et al. (2010), onde uma melhor separação gravitacional dos cristais e uma remoção mais eficiente de incrustações de gelo foram obtidas, motivando-os a chamar o novo equipamento de SCWC de segunda geração, ou SCWC-2.

Figura 6 – Cristalizador de Coluna de Discos Resfriados (CDCC)
(Fonte: van der Ham et al., 1999).

Pelo fato de o calor de fusão da água (6,01 kJ/mol) ser aproximadamente seis vezes menor que o seu calor de vaporização (40,65 kJ/mol), a energia requerida para separar água na forma de gelo é significativamente menor do que aquela necessária para a separação via vaporização. Por outro lado, há de se observar que os custos associados ao resfriamento às baixas temperaturas eutéticas características da EFC são maiores que os custos associados ao aquecimento (LEWIS et al., 2010). De fato, a viabilidade econômica da EFC depende fortemente da temperatura eutética requerida para separação entre sal e água. Quando esta temperatura situa-se abaixo de -23 a -25°C , os custos de energia sobem pronunciadamente. A Tabela 4 ilustra a temperatura e composição eutética de algumas soluções salinas (BARDUHN; MANUDHANE, 1979). A utilização da EFC para tratamento de salmouras de retentados de osmose inversa tem sido objeto de estudo por diversos pesquisadores. Reddy et al. (2010) estudaram a recuperação de $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ de um retentado de osmose inversa típico da indústria da mineração da África do Sul, tendo conseguido boa separação a uma temperatura eutética de $-1,24^{\circ}\text{C}$, sendo a composição da solução sólida eutética obtida constituída de 4% em massa de $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, com uma taxa de recuperação de sal superior a 90%.

Tabela 4 – Temperaturas e composições eutéticas para algumas soluções aquosas.

Sais Dissolvidos em Água	Temperatura Eutética [°C]	Composição da Solução Eutética [% em massa]
NaCl	-21,2	23,3% NaCl
NaCl + KCl	-22,9	20,2% NaCl 5,8% KCl
NaCl + Na ₂ SO ₄	-21,7	22,8% NaCl 0,3% Na ₂ SO ₄
CaCl ₂	-49,8	30,22% CaCl ₂
MgCl ₂	-33,6	21,0% MgCl ₂
CaCl ₂ + MgCl ₂	-55	26,0% CaCl ₂ 5,0% MgCl ₂
CaCl ₂ + NaCl	-52	30,0% CaCl ₂ 1,6% NaCl
MgCl ₂ + NaCl	-35	22,7% MgCl ₂ 1,56% NaCl

Fonte: Barduhn e Manudhane (1979)

Randall, Nathoo e Lewis (2011), também pesquisadores da África do Sul ligados à Universidade de da Cidade do Cabo, estudaram a aplicação da EFC para separação do retentado oriundo de uma planta de tratamento de efluentes localizada na região de Emalahleni, onde aplicaram um esquema de processamento em estágios em que foram capazes de fracionar os sais recuperados, obtendo sulfato de cálcio (98,0% de pureza) e sulfato de sódio (96,4% de pureza), além de uma recuperação de 99,9% de água pura. Ainda, van Spronsen et al. (2010) conceberam uma planta piloto baseada na tecnologia EFC (e utilizando um cristalizador tipo SCWC-2) para recuperação de uma corrente de rejeito rica em carbonatos e bicarbonatos oriunda de um sistema de pós-tratamento (lavagem ácida) de um incinerador de efluentes industriais, tendo conseguido a partir de uma temperatura de operação de -3,8°C cristalizar com boa eficiência carbonato de sódio decahidratado, e, a -4,0°C, bicarbonato de sódio. Estudos na área de modelagem e simulação de processos também têm sido realizados na área da EFC, podendo-se citar como exemplo os trabalhos de Himawan et al. (2002) para a simulação dinâmica deste processo, com o objetivo de verificar seu comportamento durante o *start-up*. A simulação de três tipos de alimentação diferentes a partir do modelo dinâmico criado mostrou que o sistema atinge o regime permanente após aproximadamente dez tempos de residência no cristalizador.

Conforme mencionado anteriormente, a incrustação de gelo nas superfícies de troca térmica é um problema inerente à EFC, e vimos que boa parte das atividades de pesquisa nesta área visa criar cristalizadores que minimizem este problema, com configurações diversas de raspadores (*scrapers*). Neste sentido, Pronk, Ferreira e Witkamp (2008) propuseram um cristalizador alternativo ao tipo coluna de discos com raspadores (CDCC, SCWC), tendo testado em bancada uma configuração baseada em um trocador de calor multi-tubular a leito fluidizado, como ilustra a Figura 7, tendo conseguido resultados promissores quanto à minimização de incrustações de gelo e também de sais nas superfícies de troca térmica.

Figura 7 – Trocador de calor multi-tubular a leito fluido para cristalização eutética (Fonte: Pronk, Ferreira e Witkamp, 2008).

Visando a redução da energia necessária para gerar as baixas temperaturas eutéticas requeridas da EFC, Vaessen, van der Ham e Witkamp (2000) pesquisaram uma técnica bastante peculiar baseada na utilização dos chamados clatratos de CO_2 (CO_2 *clathrates*). Conforme verificado anteriormente, a posição do ponto eutético de uma dada solução é fixo, dependendo do soluto. Entretanto, se o processo for conduzido sob pressão na presença de uma molécula “convidada”, podem ser criadas condições para a formação de clatratos. O ponto eutético é então determinado pelo ponto de intersecção entre a curva de equilíbrio do clatrato e a curva de solubilidade do sal. Este ponto eutético “deslocado” é normalmente situado a uma temperatura superior àquela observada a pressão atmosférica, minimizando portanto a energia requerida para o resfriamento – para uma solução de NaCl, por exemplo, a temperatura eutética de $-21,2^\circ\text{C}$ a pressão atmosférica pode ser

reduzida para -11°C com a introdução de CO_2 à pressão de 21,5 bar. De acordo com os autores, apesar do investimento superior em equipamentos de processo devido à operação sob pressão, esta tecnologia pode ser economicamente viável para soluções que apresentam temperaturas eutéticas inferiores a -15°C a pressão atmosférica.

Apesar de o interesse em pesquisa na área de cristalização eutética ser aparentemente recente, com a publicação constante de artigos acadêmicos a partir do final dos anos 1990, esta tecnologia é na verdade bem mais antiga. No início dos anos 1970, Stepakoff et al. (1974) desenvolveram um processo de cristalização eutética justamente para abordar o problema do descarte final de salmouras concentradas, que já naquela época preocupava as indústrias de processo. Neste processo, um fluido refrigerante liquefeito entra em contato direto com a solução a ser resfriada, sendo vaporizado devido à troca térmica, saindo pelo topo do cristizador e sendo recomprimido e condensado em um ciclo de refrigeração convencional, conforme ilustra a Figura 8. Os autores utilizaram como fluidos refrigerantes o n-butano e o Freon (R-114, $\text{CClF}_2\text{-CClF}_2$), tendo porém selecionado o Freon como o refrigerante mais adequado ao processo, por ser atóxico e não inflamável, além de permitir a condução do processo à pressão atmosférica. À época, este processo de “cristalização eutética por contato direto” chegou a ser comercializado pela empresa americana *Avco Systems Division*, sob o nome de *Avco Eutectic Freezing Process*. Entretanto, no início dos anos 1980 surgiu a teoria de que os chamados CFC (caso do Freon) podem tornar-se instáveis quando na estratosfera terrestre devido à sensibilidade do cloro aos raios ultravioleta, e em seu processo de decomposição podem atacar as moléculas de ozônio ali presentes. Aparentemente, o hiato observado entre o final dos anos 1970 e o início dos anos 1990 nas publicações acadêmicas sobre EFC indicam que o banimento gradual da utilização industrial do R-114 pode ter sido responsável pelo “esquecimento” da EFC como tecnologia viável para dessalinização. De fato, todos os artigos publicados a partir de 1998 consideram apenas o processo indireto, onde o fluido refrigerante circula em um sistema fechado e não entra em contato com a solução a ser tratada.

Figura 8 – Fluxograma do processo de EFC por contato direto (Fonte: Barduhn e Manudhane, 1979).

Entretanto, muito recentemente uma equipe multidisciplinar composta de cientistas do *Certer for International Climate & Environment Research*, localizado em Oslo, Noruega, concebeu modelos mais refinados e realistas para a classificação de gases quanto ao seu potencial de aquecimento global, ou *Global-Warming Potential (GWP)*. De acordo com a nova classificação, muitos gases refrigerantes da família dos CFC, principalmente os desenvolvidos mais recentemente, modificados através da substituição do cloro e bromo por átomos de hidrogênio (chamados de HCFC), apresentam baixo GWP (RITTER, 2013). Assim, caso a nova classificação seja aceita pela comunidade científica e, mais importante, pelos legisladores da área ambiental, a EFC por contato direto poderá experimentar um renascimento nos próximos anos.

Fernández-Torres et al. (2012) realizaram uma análise comparativa entre os ciclos de vida do processo de cristalização evaporativa (EC, processo convencional, tecnologicamente maduro) e do processo de cristalização eutética (EFC, processo em desenvolvimento), para o tratamento de efluentes aquosos salinos. Para uma comparação uniforme entre os processos os autores definiram um caso-base hipotético e simplificado (com apenas um sal dissolvido), porém representativo de salmouras geradas no tratamento de efluentes de mineradoras, sendo os fluxogramas de ambos os processos considerados ilustrados nas figuras 9 e 10.

Vários cenários foram formulados e comparados, considerando aspectos como o efeito da integração energética, o tipo de suprimento de energia em diferentes localizações geográficas, a eficiência energética do sistema gerador de “frio” (para o caso da EFC) etc. Os resultados da LCA mostraram que o processo via cristalização eutética é fortemente superior, do ponto de vista ambiental, ao processo evaporativo tradicional, uma vez que emprega de 6 a 7 vezes menos energia não-renovável para produzir os mesmos produtos. Ainda, observou-se que a utilização do processo EFC ao invés da EC proporciona uma redução de 70% a 95% no impacto de “aquecimento global”. O único ponto em que a EFC mostrou-se inferior à EC foi quanto ao quesito “radiação ionizante”, que pode ser 15% maior na EFC se a fonte geradora de energia elétrica no local em questão for baseada em energia nuclear.

Figura 9 – Fluxograma para o processo EFC considerado na análise de ciclo de vida (LCA) (Fonte: Fernández-Torres *et al.*, 2012).

Figura 10 – Fluxograma para o processo EC considerado na análise de ciclo de vida (LCA) (Fonte: Fernández-Torres *et al.*, 2012).

3.3 Cristalização Assistida por Destilação por Membranas

A destilação por membranas, ou *Membrane Distillation (MD)*, é um processo relativamente antigo – a primeira patente de um processo de MD foi depositada nos EUA em 1963 por Bodell – e que vem sendo mundialmente investigado como uma alternativa aos processos tradicionais de dessalinização, sejam evaporativos ou baseados em membranas como a osmose inversa (OI) e a eletrodialise (ED), mas também como uma solução ao problema de recuperação de água em salmouras concentradas, neste caso constituindo-se como alternativa apenas aos processos evaporativos, já que a OI e a ED não são técnica e/ou economicamente viáveis a partir de determinadas concentrações salinas. Entretanto, apenas a partir dos anos 1980 observou-se um interesse renovado nesta tecnologia, graças aos avanços nos processos de fabricação de membranas, que permitiram a obtenção de membranas com alta porosidade – da ordem de 80% – e espessura reduzida – da ordem de apenas 50 μm , e a custos aceitáveis (LAWSON; LLOYD, 1997). A Figura 11 ilustra de forma bastante interessante uma linha do tempo com os principais marcos no desenvolvimento da tecnologia de destilação por membranas, desde sua invenção no início dos anos 1960 até os dias de hoje.

Figura 11 – *Milestones* no desenvolvimento da destilação por membranas (Fonte: Susanto, 2011).

No processo de MD, uma membrana hidrofóbica microporosa, normalmente feita de material polimérico, é mantida em contato com uma solução salina aquecida

(alimentação, ou retentato) em uma de suas interfaces, sendo a interface oposta mantida em contato com o solvente puro (água) a uma temperatura inferior à da solução salina. O caráter hidrofóbico da membrana evita que líquido flua de uma fase para outra através dos poros, criando nestes uma interface líquido-vapor em cada lado da membrana. A diferença de temperaturas entre os fluidos em contato com as interfaces da membrana origina um gradiente de pressão de vapor, provocando a evaporação e difusão de moléculas de vapor de água através dos poros cheios de ar. Assim que as moléculas de vapor de água entram em contato com a interface oposta (fria) são imediatamente condensadas e incorporadas ao solvente puro, denominado normalmente em MD como “destilado” ou “permeado” (CURCIO; DRIOLI, 2005). A Figura 12 mostra o princípio de funcionamento da MD.

Figura 12 – Esquema geral do processo MD (Fonte: Curcio e Drioli, 2005).

Na MD, a natureza da força-motriz em sinergia com o caráter hidro-repelente da membrana permite uma completa rejeição dos solutos não voláteis – macromoléculas, espécies coloidais, íons etc. Pressões e temperaturas bem inferiores às utilizadas em processos de destilação tradicionais são geralmente suficientes para proporcionar fluxos permeados razoáveis, com consequente redução dos custos de energia e requisitos mecânicos da membrana. Temperaturas típicas de alimentação em MD variam de 30 a 80°C, permitindo boas possibilidades de integração energética com correntes de reciclo de baixa entalpia (*low-grade, waste heat streams*) comuns em complexos petroquímicos e refinarias de petróleo, além da possibilidade de utilização de fontes alternativas como a energia solar (CHARCOSSET, 2009; KOSCHIKOWSKI; WIEGHAUS; ROMMEL, 2009; CHEN; HO, 2010; MERICQ; LABORIE; CABASSUD, 2011; SAFFARINI et al, 2012). Ainda, as baixas pressões e temperaturas em que são conduzidos os processos em MD permitem a utilização de materiais de construção baratos (PVC, polietileno etc.) para os módulos de membranas, essas últimas também bem menos exigidas

mecanicamente quando comparadas às membranas utilizadas em processos de osmose inversa, onde as pressões de operação podem ser superiores a 60 bar, conforme já descrito. Outro aspecto positivo desta tecnologia, quando comparada à OI e ED, é que em MD não existem limitações quanto à concentração dos retentatos processados (CURCIO; DRIOLI, 2005). O gráfico ilustrado na Figura 13 mostra claramente que a partir de determinada concentração de retentato (solução de NaCl) a OI torna-se impossível de ser conduzida, pois o fluxo tende a zero. Por outro lado, o fluxo observado na MD manteve-se praticamente constante praticamente até a concentração de saturação do NaCl. Comportamento semelhante ao verificado na Figura 14 pode ser observado em aplicações distintas da dessalinização, como por exemplo na concentração de suco de laranja, onde também a OI deixa de ser efetiva a partir de certa concentração do retentato, enquanto que a MD produz fluxos aceitáveis (apesar de inferiores aos produzidos pela OI em baixas concentrações) mesmo em concentrações bastante elevadas, como se verifica na Figura 14 (DRIOLI; JIAO; CALABRÒ, 1992).

Figura 13 – Exemplo comparativo de fluxos transmembrana versus concentração do retentato (solução de NaCl) para os processos OI e MD. OI conduzida a 69 bar e temperatura ambiente em membrana Dow-Filmtec modelo SW30. MD conduzida a 60-25°C (retentato-destilado), em configuração DCMD, ambas as correntes em regime de escoamento turbulento.

Figura 14 – Comparação de fluxos por MD e OI para concentração de suco de laranja (Fonte: Drioli, Jiao e Calabrò, 1992).

O fluxo de vapor de solvente através de uma membrana hidrofóbica microporosa em MD é um processo de transferência simultânea de calor e massa, como é possível ser inferido pelo exposto até este ponto, onde a força-motriz é a diferença de pressão de vapor do solvente entre as interfaces líquido-vapor nos dois lados do poro da membrana. Assim, resistências à transferência de massa e calor de diversas naturezas influenciam o fluxo permeado. Diversos autores têm analisado estes fatores, geralmente utilizando modelos baseados em analogias com o comportamento da corrente elétrica através de resistências associadas em série e em paralelo.

O transporte de massa através de uma membrana hidrofóbica microporosa em um processo típico MD está sujeito às resistências ilustradas pela Figura 15. As resistências devidas às camadas-limite de transferência de massa existentes em ambas as interfaces fluido-vapor geralmente têm menor influência na resistência total resultante, enquanto que as resistências à difusão das moléculas de vapor de solvente dentro dos poros que atravessam a membrana constituem a etapa controladora deste processo. Tais resistências internas à membrana estão associadas à difusão molecular ordinária (vapor de solvente que se difunde no ar estagnado dentro dos poros), à chamada difusão de Knudsen (choques das moléculas de vapor contra as paredes dos poros), e ao transporte convectivo

(viscoso) do vapor que flui pelos poros da membrana. Ainda uma resistência adicional relacionada com a difusão superficial é normalmente citada, sendo porém desconsiderada para efeito prático devido à sua insignificância, já que a área superficial da membrana é pequena quando comparada à área dos poros (CURCIO; DRIOLI, 2005; ALKHUdhIRI; DARWISH; HILAL, 2012). A influência da difusão de Knudsen no transporte de vapor de solvente pelos poros de membranas utilizadas em MD pode ser explicada pelo tamanho típico dos poros, normalmente com diâmetros entre 0,1 e 0,5 μm , a mesma ordem de grandeza do caminho livre médio de uma molécula de vapor de água a 60°C, que é aproximadamente igual a 0,3 μm . Por sua vez, a resistência convectiva relacionada ao fluxo viscoso através de um capilar, conforme o chamado modelo de Poiseuille, só é significativa em situações onde o diâmetro dos poros é maior do que o caminho livre médio de uma molécula de vapor de água, restando, portanto, como principais resistências à transferência de massa em MD, apenas aquelas devidas à difusão molecular e à difusão de Knudsen (SHOFIELD; FANE; FELL, 1987). Observe-se ainda que em aplicações que utilizam a configuração a vácuo apenas a difusão de Knudsen é importante, já que nestes casos não existe a camada de ar estagnado dentro dos poros.

Figura 15 – Resistências à transferência de massa em processos de MD (Fonte: Alkhudhiri, Darwish e Hilal, 2012).

No que diz respeito à transferência de calor em processos de MD, as diversas resistências envolvidas são geralmente analisadas por diversos autores também sob a ótica da analogia com resistências elétricas, como mostra a Figura 16 para o caso mais geral, proporcionado pela configuração DCMD. O transporte de calor através da membrana, por sua vez, ocorre de acordo com dois mecanismos distintos: condução através do material polimérico da membrana (e do ar estagnado nos poros) e difusão do calor latente do solvente vaporizado que flui pelos poros (CURCIO; DRIOLI, 2005).

Figura 16 – Resistências à transferência de calor em processos de MD (Fonte: Curcio e Drioli, 2005).

A presença das camadas-limite convectivas externas – maiores resistências à transferência de calor em MD, conforme já mencionado – faz com que as temperaturas do seio dos líquidos (*bulk*) em contato com ambos os lados da membrana (retentato e destilado) sejam diferentes das temperaturas das interfaces líquido-membrana. Este fenômeno, denominado de “polarização de temperaturas”, é prejudicial ao processo, pois provoca perda da força-motriz, já que as temperaturas reais das interfaces – e consequentemente as pressões de vapor do solvente em ambos os lados da membrana – serão menores do que as temperaturas *bulk* do retentato e do destilado, conforme Figura 17 (MARTÍNEZ-DÍEZ; VÁZQUEZ-GONZÁLEZ, 1999). As resistências associadas às camadas-limite térmicas devidas aos líquidos em contato com ambos os lados da membrana – retentato de um lado e destilado do outro – são reconhecidamente o fator limitante da eficiência do transporte de calor, e diversas medidas são empregadas em MD para minimização destas resistências externas, como o uso de espaçadores, promotores de turbulência e o próprio fluxo turbulento.

É comum em MD a quantificação da magnitude das resistências provocadas pelas camadas-limite térmicas acima descritas através do chamado “coeficiente de polarização de temperaturas”, ou, do inglês, *Temperature Polarization Coefficient (TPC)*. O TPC é definido como a relação entre a diferença de temperaturas das interfaces e a diferença entre as temperaturas *bulk* dos líquidos que circulam em ambos os lados da membrana, ou
$$TPC = \frac{T_1 - T_0}{T_H - T_C}.$$

Assim, um TPC próximo à unidade indica nenhuma resistência imposta pelas camadas-limite térmicas, enquanto que um TPC próximo de zero é indicador de

excessiva resistência. Uma grande variedade de correlações empíricas para coeficientes convectivos de transferência de calor nas camadas-limite está disponível na literatura, tanto para regime de escoamento laminar quanto turbulento, baseados em números adimensionais como os números de Nusselt, Reynolds, Prandtl e Grashof (CURCIO; DRIOLI, 2005). O TPC é frequentemente utilizado como uma medida indireta da eficiência de um processo de MD, onde valores entre 0,4 e 0,7 são considerados indicativos de um projeto adequado (LAWSON; LLOYD, 1997; MARTÍNEZ-DÍEZ; VÁZQUEZ-GONZÁLEZ, 1999; CURCIO; DRIOLI, 2005). Como veremos mais adiante, valores superiores a estes são factíveis mediante um projeto adequado do processo.

Outro tipo de polarização, típica em outros processos de separação por membranas, ocorre também na MD: uma vez que apenas o vapor do solvente permeia a membrana, ocorre um acúmulo local de soluto nas proximidades da interface com o vapor, fazendo com que a concentração nesta região seja superior à concentração *bulk* da solução, como ilustra a Figura 17. Também neste caso define-se em MD um coeficiente para mensurar tal polarização, o chamado Coeficiente de Polarização de Concentrações (CPC), que relaciona a concentração na interface da membrana com a concentração *bulk*, sendo portanto maior do que a unidade (YUN et al., 2006).

Figura 17 – Perfis de temperatura e concentração nas interfaces de uma membrana em DCMD, onde T indica temperatura, m concentração molar, N fluxo de massa, q fluxo de calor e p pressão de vapor. Os subscritos 1 e 0 indicam respectivamente a interface quente (membrana-solução) e fria (membrana-destilado). T_H e T_C são as temperaturas *bulk* dos fluidos em circulação, e m^* é a concentração na interface do retentato.

A exemplo da polarização de temperaturas, a polarização de concentrações é prejudicial ao processo de MD, pois também é responsável por uma diminuição da força-motriz disponível para o transporte de vapor através da membrana. Conforme descrito anteriormente, a força-motriz em um processo de MD é a diferença de pressões de vapor entre as interfaces da membrana. No lado “quente” do processo (solução salina), existe um abaixamento da pressão de vapor do solvente devido à presença do soluto, em relação àquela do solvente puro a uma mesma temperatura. Assim, quanto mais concentrada a solução, maior o abaixamento da pressão de vapor e, conseqüentemente, menor o fluxo transmembrana. Claramente, o fenômeno de polarização de concentrações acentua este efeito, já que nas imediações da interface da membrana a concentração é maior do que no seio da solução (MARTÍNEZ-DÍEZ; VÁZQUEZ-GONZÁLEZ, 1998). Desta forma, a consideração da atividade da água na predição do fluxo transmembrana é fundamental, principalmente no caso de soluções concentradas. Para tal, existem dados empíricos disponíveis na literatura para algumas soluções simples de eletrólitos. Outra abordagem, mais sofisticada, é a determinação da atividade através de modelos termodinâmicos como os de Debye-Hückel, Pitzer, Meissner e Bromley, entre outros. Entretanto, mesmo nestes casos, diversos parâmetros experimentais devem ser obtidos (ZEMAITIS et al, 1986; MARIAH et al, 2006).

Assim como em processos convencionais de separação por membranas, o problema de incrustações (*fouling*) é também presente em aplicações de MD, porém em intensidade significativamente menor (ALKHUDHIRI; DARWISH; HILAL, 2012). Incrustações por deposição de sais inorgânicos estão relacionadas com as propriedades da membrana, geometria do módulo, características da alimentação (solução salina) e condições operacionais (SHIRAZI; LIN; CHEN, 2010). O *fouling* pode vir a provocar o bloqueio dos poros da membrana, reduzindo o fluxo permeado, aumentando a polarização de temperaturas e reduzindo a hidrofobicidade da membrana (KULLAB, A.; MARTIN, A., 2011). Em grande parte das aplicações de dessalinização por MD, as incrustações são devidas à presença de bicarbonatos dissolvidos na solução a ser tratada, que quando de seu aquecimento precipitam na forma de carbonatos na superfície da membrana. Tal precipitação alcalina, normalmente na forma de carbonato de cálcio, pode ser limitada através do aumento da vazão de alimentação, através de etapas de pré-

tratamento químico (abrandamento) ou pelo uso de processos convencionais de separação por membranas como a microfiltração (GRYTA, 2012).

Uma característica importante a ser considerada em membranas para aplicações em MD é a chamada pressão de penetração de líquido, ou *Liquid Entry Pressure (LEP)*. A hidrofobicidade, conforme anteriormente descrito, é a propriedade responsável pelo fato de apenas vapor de água permear uma membrana de MD. Existe, entretanto, uma determinada pressão-limite, proporcional ao ângulo de contato líquido-membrana, à tensão superficial do líquido e ao raio dos poros, a partir da qual a penetração de líquido é provável de ocorrer através dos poros, constituindo o que em MD se convencionou chamar de molhamento (*wetting*) da membrana. Assim, em aplicações de MD, a pressão hidráulica necessária à circulação do retentato em um módulo de membranas jamais deve exceder a chamada LEP para que não se observe o molhamento, que pode resultar em contaminação do destilado produzido. Regra geral, membranas com materiais com ângulo de contato elevado (alta hidrofobicidade), pequeno tamanho de poros e soluções com alta tensão superficial apresentam elevadas LEP (ALKLAIBI; LIOR, 2004). Recomenda-se que em aplicações em MD o tamanho máximo dos poros não exceda a 0,6 μm , como forma de minimizar-se a possibilidade de molhamento (SCHNEIDER et al., 1988). Além disso, a possibilidade de penetração de líquido é mais pronunciada na configuração de destilação por membranas a vácuo (VMD), onde poros menores são indicados (KHAYET; KHULBE; MATSUURA, 2004).

É notório o fato de que praticamente toda a pesquisa até então realizada em MD, seja em escala de bancada ou em escala piloto, tenha sido realizada com módulos de membranas fabricados para outros processos de separação (microfiltração principalmente). Apesar de tais módulos comercialmente disponíveis possuírem boa parte dos requisitos necessários ao processo de MD, como hidrofobicidade, porosidade, espessura e tamanho de poros, a necessidade do desenvolvimento de novas membranas e módulos especialmente para aplicações em MD é largamente reconhecida por pesquisadores da área (BOURAWI et al., 2006). Neste sentido, Khayet et al. (2006) desenvolveram interessante trabalho onde elencaram os requisitos desejados para membranas aplicáveis em processos de DCMD:

- *Liquid entry pressure (LEP) elevada:* uma alta LEP pode ser obtida através de materiais com alta hidrofobicidade e pequenos tamanhos de poros.

Entretanto, a diminuição do tamanho dos poros diminui a permeabilidade da membrana;

- *Alta permeabilidade:* o fluxo em DCMD tende a aumentar com o aumento do tamanho dos poros da membrana e de sua porosidade, bem como com a redução da espessura e da tortuosidade da membrana;
- *Baixa condutividade térmica:* em DCMD calor é perdido por condução através dos poros e do material da membrana, sendo que tal perda de calor é mais pronunciada quanto menor a espessura da membrana. Várias possibilidades podem ser vislumbradas para diminuir tal perda de calor:
 - membranas feitas de materiais com baixa condutividade térmica;
 - membranas com alta porosidade, já que o ar aprisionado nos poros possui condutividade uma ordem de grandeza inferior à do material polimérico;
 - membranas com maior espessura, apesar desta possibilidade ser conflitante com a alta de permeabilidade mencionada acima;
 - membranas porosas hidrofóbicas/hidrofílicas compósitas, com uma camada hidrofóbica muito fina, responsável pela transferência de massa, e uma camada hidrofílica mais grossa, cujos poros são cheios de água, para minimizar a perda de calor global da membrana.

Após a determinação das características desejadas para uma membrana ideal para aplicações de dessalinização via DCMD, conforme descrito acima, os pesquisadores realizaram uma série de experimentos com a membrana compósita hidrofóbica/hidrofílica proposta pelos mesmos, tendo obtido resultados bastante promissores quando comparados a membranas comerciais em PTFE (politetrafluoretileno) com dimensão de poros, espessura e porosidade semelhantes. Pode-se ainda mencionar o trabalho de Yang et al. (2011), que buscaram a melhoria de desempenho de um módulo convencional de microfiltração – do tipo fibra oca, com membrana em PVDF (fluoreto de polivinilideno) – através de modificações das características superficiais da membrana visando aumento de sua hidrofobicidade, redução dos tamanhos de poros originais e, além disso, melhoria na distribuição de tamanho de poros (tornando-a mais “estreita”). Obtiveram um módulo modificado menos sensível a problemas de molhamento (maior LEP) e que foi capaz de manter fluxos razoavelmente altos durante um tempo maior, quando comparado ao módulo

original. Também digno de nota é o trabalho de Gethard, Sae-Khow e Mitra (2011), que conceberam um tipo de membrana microporosa em PVDF para aplicações em MD onde foram imobilizados nanotubos de carbono nos poros da mesma. Resultados promissores com relação ao aumento do fluxo permeado foram obtidos, graças à redução da tortuosidade natural dos poros em membranas poliméricas.

Conforme visto anteriormente, o processo de destilação por membranas em aplicações de dessalinização é efetivo mesmo em concentrações elevadas, já que não sofre das limitações da osmose inversa – que a partir de certa concentração salina torna-se impraticável graças à elevadíssima pressão osmótica – ou mesmo da eletrodialise, que requer intensidades de corrente muito altas, tornando o processo economicamente inviável em tais casos. Assim, a extensão da MD para aplicações extremas de dessalinização que visam o descarte zero de líquido ocorreu naturalmente. De fato, no início dos anos 2000, Curcio, Criscuoli e Drioli (2001) propuseram um processo de cristalização onde o promotor da supersaturação da solução salina é um módulo de destilação por membranas, tendo denominado o processo assim concebido de Cristalização Assistida por Destilação por Membranas, ou, do inglês, *Membrane Distillation Crystallization (MDC)*. Neste processo, cujo fluxograma simplificado é apresentado na Figura 19, a alimentação – solução salina a ser tratada – é introduzida em uma linha de recirculação por onde também flui a solução sobrenadante saturada efluente do cristalizador, sendo a corrente total bombeada através de um trocador de calor tipo casco e tubos, onde é aquecida antes de entrar no módulo de destilação por membranas. O solvente (água) removido que permeia a membrana é condensado quando em contato com o destilado mais frio (configuração DCMD) que também circula via bombeamento pelo módulo de membranas. No *loop* de destilado existe ainda um trocador de calor responsável pelo resfriamento do destilado antes de sua entrada no módulo de membranas, já que, como visto anteriormente, a perda de calor por condução pela membrana inerente à configuração DCMD provoca o aquecimento do destilado (e resfriamento do retentato), sendo portanto tal resfriamento necessário para que se restabeleça a diferença de temperaturas original entre retentato e destilado, força-motriz do processo. Cristais de sal são retirados pelo cristalizador e água pura é retirada pelo tanque de destilado. Um requisito crucial em MDC é que se evite a deposição de cristais dentro do módulo de membranas – o que causaria

entupimento dos poros e dramática redução do fluxo permeado, além de maior probabilidade de molhamento, conforme já discutido. Assim, é importante controlar-se a temperatura e concentração do retentato ao longo do módulo de tal forma que este esteja sempre em condições subsaturadas (CURCIO; CRISCUOLI; DRIOLI, 2001). Na experiência com cristalização de NaCl reportada pelos referidos pesquisadores, a alimentação do módulo de membranas (solução a ser tratada mais solução saturada efluente do cristalizador) foi aquecida a 29°C, enquanto que destilado foi alimentado ao módulo a 9°C. A supersaturação e consequente cristalização foi obtida no corpo do cristalizador através de ligeiro resfriamento, já que este foi mantido a 25°C e pressão atmosférica (lembrando que a solubilidade do NaCl decresce ligeiramente com a diminuição da temperatura). Nesta mesma linha de raciocínio, Cresen *et al.* (2012) observaram que o grande desafio no processo MDC é o controle da cristalização de forma a prevenir-se a formação de cristais na superfície das membranas, uma vez que este fato é agravado pelos efeitos de polarização de temperatura e concentração. Também Susanto (2011) observou que parâmetros chave para o sucesso da tecnologia MDC são a minimização da deposição de cristais na superfície da membrana e a maximização da produção e remoção de cristais do cristalizador.

Figura 18 – Fluxograma do processo de MDC (Fonte: Curcio, Criscuoli e Drioli, 2001).

Ji et al. (2010), em uma aplicação de tratamento de salmouras de OI oriundas da dessalinização de água marinha, obtiveram uma taxa de recuperação de água superior a 90%, além de em experimentos realizados em modo batelada terem obtido aproximadamente 17 kg/m^3 de cristais de NaCl. Observaram ainda que o pequeno teor de matéria orgânica encontrada no retentado de OI utilizado, da ordem de $2,1 \text{ mg/l}$, afetou significativamente a cinética de cristalização, concluindo pela necessidade de tratamento preliminar antes do estágio de OI para redução da matéria orgânica como forma de minimização do impacto negativo desta na performance da MDC.

Tun et al. (2005) pesquisaram os fatores que influenciam o fluxo em concentrações próximas da saturação, bem como a formação de cristais de sais, tendo realizado experimentos com soluções de Na_2SO_4 e NaCl. Concluíram que (como já destacado anteriormente) a MD pode operar com fluxos razoavelmente altos mesmo em concentrações salinas extremas. Observaram que os efeitos de polarização de concentração e temperatura, assim como o abaixamento da pressão de vapor devido ao aumento da concentração do soluto, causaram uma gradual redução do fluxo de permeado, até que um valor de supersaturação tivesse sido atingido. Após esta chamada supersaturação crítica, a redução de fluxo tornou-se abrupta graças ao crescimento rápido dos cristais e sua deposição na superfície da membrana, provocando sua total perda de permeabilidade. A condição crítica observada ocorre em um grau de supersaturação ligeiramente menor para sais com coeficiente de solubilidade-temperatura positivos, sendo que até a supersaturação crítica ser atingida, o fluxo pode ser previsto através de um modelo de transferência de calor e massa, ou simplesmente através de uma correlação empírica que incorpora o grau de supersaturação. Foram obtidos cristais com distribuição granulométrica estreita, com tamanhos médios entre $60\text{-}70 \text{ }\mu\text{m}$. Concluíram, enfim, a exemplo dos pesquisadores mencionados anteriormente, que o controle da temperatura e da concentração representam estratégias críticas para o desenvolvimento de um processo de MDC para operação em regime permanente.

3.4 Osmose Direta

Na osmose direta, ou *Forward Osmosis (FO)*, uma solução com concentração consideravelmente alta (chamada de solução de arraste, ou *draw solution*) é

utilizada para gerar um gradiente de pressão osmótica através de uma membrana semi-permeável de forma a extrair a água contida na solução de alimentação introduzida do lado oposto da membrana. A FO começou a ser pesquisada a partir de 1965, mas poucos trabalhos foram publicados até recentemente, quando a FO passou a ser melhor entendida e desenvolvida. Aplicações recentemente reportadas para a FO incluem dessalinização (em escala de bancada), tratamento de efluentes industriais (em escala de bancada), concentração de chorumes de aterros industriais (em escala piloto e industrial) e produção de alimentos líquidos (TANG; NG, 2008).

Até o presente, boa parte dos processos baseados em FO têm utilizado membranas densas comerciais de OI, porém já existem membranas especificamente desenvolvidas para FO em materiais como triacetato de celulose, acetato de celulose, polibenzimidazole e poliamida aromático (CHUNG et al., 2012). Um aparato de bancada para o processo de FO é ilustrado na Figura 19.

Figura 19 – Diagrama esquemático de um aparato de laboratório para FO (Fonte: Tang e Ng, 2008).

Visando verificar a aplicabilidade da FO para o tratamento de salmouras, Tang e Ng (2008) realizaram experiências com soluções de NaCl com concentrações semelhantes a salmouras reais de OI, tendo utilizado como solução de arraste uma solução de frutose devido a sua elevadíssima pressão osmótica quando em altas concentrações. De forma a manter a força-motriz do processo (diferença de pressões osmóticas) constante ao longo dos experimentos, a concentração da

solução de arraste foi mantida constante através da adição periódica de frutose, de acordo com a quantidade de água permeada através da membrana. Através desta estratégia conseguiram uma redução de 76% do volume original de uma salmoura sintética de NaCl com concentração inicial igual a 1 molar. Ainda, de acordo com os autores, em uma aplicação prática a solução de frutose diluída poderia ser utilizada em processos de manufatura.

Fica claro pela descrição do experimento acima que o principal desafio da FO é a recuperação da água permeada para a solução de arraste. Na opinião deste autor, a solução dada pelos autores acima quanto à utilização da solução de frutose diluída em outros processos não é aceitável. De fato, de acordo com American Institute of Chemical Engineers (2011), para que a FO possa ser utilizada de forma viável em aplicações de dessalinização, a água permeada para a solução de arraste deve ser convenientemente recuperada, e a solução de arraste deve ser passível de reutilização. Neste sentido, McGinnis et al. (2013) desenvolveram um processo piloto de FO para dessalinização de salmouras com alta salinidade – oriundas do processo de extração de gás de xisto (*shale gas*), com concentrações entre 70.000 e 250.000 mg/l – que utiliza como solução de arraste uma solução aquosa de carbonato de amônio com concentração entre 5,5 e 6,0 M, cujo fluxograma é ilustrado pela Figura 20. Neste processo, uma solução de arraste diluída é enviada para uma coluna para *stripping* dos solutos. A solução concentrada efluente do módulo de membranas é enviada para outra coluna, para *stripping* de eventual contaminação de solutos da solução de arraste devido a fluxo reverso de sais na matriz de membranas. Os solutos vaporizados nas duas colunas (NH_3 , CO_2 e vapor de água) são direcionados para condensadores, sendo a solução de arraste assim reconcentrada reciclada para o processo. A água permeada recuperada no fundo da coluna de destilação de solução de arraste diluída é enviada para um sistema convencional de osmose inversa, para garantir que uma especificação de 500 mg/l de salinidade máxima seja atingida. Uma taxa de recuperação de água da ordem de 60% foi obtida em uma planta piloto para demonstração do novo processo (batizado de *MBC*, *Membrane Brine Concentrator*), tendo apresentado um consumo energético (já convertido em energia térmica) da ordem de 275 kW.h/m³ de água produzida, aproximadamente 57% menor que a energia estimada para um evaporador convencional, operando em um único estágio.

Martinetti, Childress e Cath (2009) estudaram um processo de FO em escala de bancada para recuperação de água de salmouras com salinidade de 7.500 e 17.500 mg/l, utilizando membranas densas de triacetato de celulose e como *draw solution* uma solução com 50 g/l de NaCl, sendo que a água permeada foi recuperada da *draw solution* diluída através de uma membrana de OI, conforme ilustrado na Figura 21. Uma taxa de recuperação de 86% foi obtida no tratamento da salmoura com concentração de 7.500 mg/l, enquanto que a alta pressão osmótica da salmoura mais concentrado de 17.500 mg/l permitiu uma taxa de recuperação de apenas 60%.

Figura 20 – Diagrama de blocos do processo MBC (Fonte: McGinnis et al., 2013).

Outra técnica para concentração de soluções aquosas, ainda em fase embrionária de pesquisa, e que reúne características da osmose direta (FO) e da destilação por membranas (MD), é a chamada Destilação Osmótica por Membranas, ou Osmotic Membrane Distillation (OMD). Neste processo, água é removida da solução de alimentação através de uma solução hipertônica que flui do lado oposto de uma membrana hidrofóbica microporosa. Vapor de água difunde-se através da membrana graças à força-motriz provocada pela diferença de pressão de vapor entre os fluidos de ambos os lados da membrana, sendo tal diferença relacionada com a atividade da água dos fluidos em questão.

Figura 21 – Diagrama esquemático de sistema combinado de FO e OI em escala de bancada (Fonte: Martinetti, Childress e Cath, 2009).

A OMD não é uma operação puramente de transferência de massa: o transporte de água pela membrana implica em evaporação no lado da alimentação e condensação no lado da solução hipertônica (também chamado de *extrato*), e uma diferença de temperaturas se estabelece nas interfaces da membrana mesmo que as temperaturas *bulk* de ambos os líquidos seja a mesma. Sais tipicamente utilizados em OMD como promotores de pressão osmótica são o NaCl (devido ao seu baixo custo), $MgCl_2$, $CaCl_2$ e $MgSO_4$. Processos de OMD conduzidos a temperatura ambiente geralmente apresentam fluxos transmembrana da ordem de 0,2 a 0,4 litros/ m^2 .h (CURCIO; DRIOLI, 2005). A Figura 22 ilustra esquematicamente as resistências e fluxos envolvidos em um processo de OMD. Apesar de aplicações em dessalinização serem teoricamente possíveis através da OMD, os baixos fluxos observados (em relação à MD, por exemplo) têm limitado as pesquisas nesta área em aplicações típicas da indústria alimentícia e farmacêutica, devido à característica da OMD em poder ser conduzida a temperatura ambiente e pressão atmosférica, não degradando, portanto, as moléculas responsáveis por aroma, coloração, princípios ativos de interesse etc. (CELERE; GOSTOLI, 2002; GRYTA, 2005; BABU; RASTOGI; RAGHAVARAO, 2008).

Figura 22 – Perfis de pressão de vapor e temperatura durante processo de destilação osmótica por membranas, onde p_{w1} , p_{w2} , p_{wm1} e p_{wm2} são as pressões de vapor *bulk* e nas interfaces da membrana, k_1 , k_2 e k_m , são os coeficientes de transferência de massa, e h_1 , h_2 e h_m são os coeficientes de transferência de calor (Fonte: Babu, Rastogi e Raghavarao, 2008).

3.5 Osmose Inversa a Alta Pressão

Conforme já visto, a osmose inversa não é indicada para dessalinização de salmouras concentradas devido à alta pressão osmótica dos mesmos, que extrapola as pressões de trabalho dos módulos de membrana tradicionais de OI, da ordem de 69 bar. Acima desta pressão, a compactação das membranas experimentada pelos módulos tradicionais de OI é extremamente severa, impossibilitando sua utilização (JOHANSEN; KARLAPUDI; REINHOLD, 2006). De forma a abordar este problema, desde o final da década de 1980 têm sido desenvolvidos módulos de OI do tipo disco-e-tubo (*disc-tube-module*), que permitem pressões de trabalho superiores a 100 bar, constituindo o que se convencionou denominar de Osmose Inversa a Alta Pressão, ou *High Pressure Reverse Osmosis (HPRO)*. Neste tipo de módulo, ilustrado na Figura 23, duas membranas e um espaçador são selados ultrassonicamente na forma de um octaedro, constituindo um elemento de membranas. Tais elementos são montados sobre placas de suporte e empilhados ao longo de um tubo coletor central, sendo os lados da alimentação e do permeado separados por anéis de vedação. Experimentos em planta-piloto realizados com solução aquosa de NaCl com concentração de 200 g/l e pressões de alimentação até 200 bar, em módulos com 7,66 m² de área de membrana, foram capazes de processar de forma otimizada vazões de alimentação da ordem de 800 l/h (GÜNTHER et al., 1996).

Figura 23 – Módulo tipo *disc-tube* para HPRO (Fonte: Günther et al., 1996).

Uma combinação de osmose inversa e osmose inversa a alta pressão (OI/HPRO) foi aplicada com sucesso no tratamento de chorume – oriundo da percolação de água de chuva e com teor salino variando entre 800 e 10.000 mg/l, contendo íons HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ e Ca^{+2} – em aterro sanitário localizado na Alemanha, em um esquema de *zero liquid discharge* (ZLD). Através da introdução de um módulo de HPRO do tipo disco-e-tubo trabalhando à pressão de 200 bar, foi possível eliminar-se do processo o evaporador (EV), responsável pelo tratamento da salmoura efluente do sistema de OI tradicional, conforme ilustrado na Figura 24 (RAUTENBACH; LINN, 1996).

Figura 24 – Tratamento de chorume (superior: tecnologia atual com evaporadores; inferior: processo proposto com HPRO) (Fonte: Rautenbach e Linn, 1996).

No processo apresentado, entretanto, não é reportada a concentração ou a composição do retentado de OI tratado no módulo de HPRO. Como a pressão de operação informada para a etapa de HPRO é de 200 bar, e o teor de água residual do processo da ordem de 10%, certamente a concentração de sais muito solúveis como o NaCl não deve ser muito elevada, pois a pressão osmótica de uma solução saturada de NaCl a, por exemplo, 40°C, é superior a 427 bar. Isto não invalida, de qualquer forma, a aplicação da HPRO em processos extremos de tratamento de salmouras com alto teor de sais solúveis como o NaCl, se não substituindo totalmente as tecnologias evaporativas tradicionais (ou as tecnologias alternativas apresentadas no presente trabalho), mas incorporada a processos combinados, como uma etapa de pré-tratamento da salmoura. A evolução esperada para os módulos tipo *disc-and-tube* prevê a possibilidade de pressões de operação de até 350 bar (GÜNTHER et al., 1996).

4 COMPARAÇÃO ENTRE PROCESSOS DE DESSALINIZAÇÃO

4.1 Introdução

É cada vez mais comum a presença de sistemas de tratamento terciário de efluentes aquosos em unidades de processamento químico e petroquímico, visando a maior taxa de recuperação de água possível ou, no limite, o chamado “descarte zero de água” (ZLD – *zero liquid discharge*). Tais sistemas são normalmente baseados em processos de separação por membranas, como a Osmose Inversa (OI) e a Eletrodialise/Eletrodialise Reversa (ED/EDR). Tais processos geram como subproduto uma corrente aquosa concentrada em sais (retentato) cujo descarte é cada vez mais restrito pelas agências ambientais. Estudos recentes indicam impactos deletérios aos corpos aquíferos receptores de descartes de soluções salinas concentradas, como eutrofização, variações bruscas de pH, acúmulo de metais pesados etc. (PÉREZ-GONZÁLES *et al.*, 2012). Ainda, pela própria característica dos processos de separação por membranas, o retentato gerado nestes processos pode representar 20-30% do volume da corrente de alimentação – podendo chegar a mais de 50% em casos de soluções muito concentradas, com pressões osmóticas elevadas (BAKER, 2004) – constituindo importante perda de água em caso de descarte. Processos tradicionais para dessalinização de salmouras concentradas baseiam-se em cristalização evaporativa, sendo processos térmicos como Evaporação por Múltiplo Efeito, Flash em Múltiplos Estágios e suas variações com Recompressão de Vapor as tecnologias mais comumente empregadas para tal aplicação (MICALE *et al.*, 2009; RANDALL *et al.*, 2011). Conforme verificado no capítulo anterior, dentre as tecnologias alternativas para recuperação total da água contida em salmouras concentradas descartadas de sistemas de OI e ED/EDR, as que se encontram atualmente em estágio mais maduro de desenvolvimento são a Cristalização Assistida por Destilação por Membranas (MDC) e a Cristalização Eutética (EFC), ambas tendo sido objeto de pesquisas recentes em escala piloto.

4.2 Metodologia

De forma a analisar as tecnologias alternativas de dessalinização comparativamente aos processos evaporativos tradicionais, foram realizados balanços de massa e energia a partir de fluxogramas típicos para cada processo. Para que as tecnologias pudessem ser comparadas entre si, um caso-base foi estabelecido: uma corrente

com vazão mássica de 1.000 kg/h, efluente (rejeito) de um sistema de dessalinização via EDR, com teor salino total igual a 0,5% em massa, alimenta um sistema de recuperação total de água (ZLD) baseado na tecnologia em análise (MDC, EFC ou cristalização evaporativa). A concentração de 0,5% em massa foi selecionada por representar um caso real de uma refinaria de petróleo brasileira, conforme ilustrado na Tabela 5. Além disso, todo o teor salino do referido caso-base foi simplificaradamente expresso em termos de NaCl, primeiro devido ao caráter extremamente solúvel deste sal em meio aquoso – o que requer que uma grande quantidade de água seja removida da solução de alimentação até que tenha início a cristalização, exigindo o máximo da tecnologia em análise – e segundo devido ao fato de o NaCl ser a principal espécie salina presente na composição de efluentes aquosos de refinarias de petróleo, conforme já discutido anteriormente.

Tabela 5 – Composição da corrente de rejeito efluente de sistema de dessalinização de efluentes aquosos por eletrodíálise reversa, instalado uma refinaria de petróleo.

Sólido Dissolvido	Concentração [mg/litro]
Cloreto (Cl^-)	1.681
Sódio (Na^+)	1.364
Sulfato (SO_4^{2-})	967
Bicarbonato (HCO_3^-)	576
Cálcio (Ca^{+2})	283
Nitrato (NO_3^-)	71
Potássio (K^+)	50
Magnésio (Mg^{+2})	30
Sílica (SiO_2)	14
Outros	67
Total	5.103

Fonte: Petrobras (2011)

Os balanços de massa e energia a seguir apresentados foram realizados com o auxílio de ferramentas de simulação de processos, tendo sido criados modelos com o auxílio de softwares comerciais como *Aspen Hysys v7.2* e *Aspen Plus v7.2*, ambos da empresa *Aspen Technology, Inc.* Para predição das propriedades físicas e termodinâmicas e para realização dos necessários cálculos de equilíbrio dos sistemas aquosos de eletrólitos envolvidos nas simulações, o pacote *OLI*, da empresa *OLI Systems, Inc.* foi utilizado de forma acoplada aos simuladores supramencionados, já que ambos permitem esta integração.

O pacote *OLI* baseia-se na equação de estado de Helgeson modificada para predição das propriedades termodinâmicas das espécies iônicas em água, na abordagem de Bromley-Zemaitis para predição das propriedades termodinâmicas de excesso necessárias ao cálculo dos coeficientes de atividade das espécies iônicas em água, na formulação de Pitzer e Setschenow para predição das propriedades de excesso das espécies moleculares, e utiliza uma equação de estado do tipo SRK (*Soave-Redlich-Kwong*) modificada para predição do equilíbrio líquido-vapor de espécies não-aquosas (OLI SYSTEMS INC., 2010).

4.3 Resultados e Discussão

4.3.1 Cristalização Evaporativa – Único Estágio

O fluxograma ilustrado na Figura 25 apresenta os resultados para a simulação do processo de Cristalização Evaporativa em um único estágio, onde um cristalizador por circulação forçada opera a pressão atmosférica com alimentação a temperatura ambiente (25°C). A carga térmica necessária para recuperação da água contida na salmoura alimentada resultou em $0,62 \times 10^6$ kcal/h, ou 722 kW.h/m³ de destilado produzido, onde a temperatura de operação do cristalizador, igual à temperatura de ebulição da solução salina saturada a pressão atmosférica, foi igual a 108,9°C. Caso vapor de água saturado fosse utilizado como fonte de calor para este processo, à pressão manométrica de, por exemplo, 3 bar (temperatura de saturação igual a 144°C e calor latente de vaporização igual a 509,5 kcal/kg), um consumo de 1.217 kg/h de vapor seria necessário, ou 1,22 ton/m³ de destilado produzido. Um *slurry* com 70% em massa de cristais de NaCl é retirado pelo fundo do cristalizador.

4.3.2 Cristalização Evaporativa – Múltiplos Estágios

Na prática, processos de cristalização por evaporação são conduzidos em sistemas com múltiplos estágios, como forma de melhorar sua eficiência energética. Neste tipo de configuração, o vapor gerado em um estágio é utilizado como meio de aquecimento no estágio subsequente, sendo comum encontrar-se em aplicações industriais sistemas com 3 a 6 estágios (LEWIS *et al.*, 2015; MULLIN, 2001). Assim, para comparação entre os processos alternativos objeto do presente trabalho foi realizada uma simulação para um processo com 3 estágios, cujos resultados são apresentados de forma esquemática no fluxograma de processo ilustrado na Figura

26. Foi selecionado o modo de alimentação em paralelo, que segundo Mullin (2001) é o arranjo mais utilizado em aplicações onde a matéria-prima é uma solução concentrada, sendo largamente empregado na indústria do sal de cozinha.

Figura 25 – Resultados da simulação para o processo de Cristalização Evaporativa em único estágio.

Assim, no caso em questão, 1/3 da vazão total de 1.000 kg/h foi alimentada a cada cristalizador. Como o vapor gerado no primeiro estágio deve ser utilizado como meio de aquecimento no segundo estágio, e da mesma forma o vapor gerado no segundo estágio é o meio de aquecimento do terceiro estágio, a temperatura de ebulição da

solução do cristalizador subsequente deve ser sempre inferior à temperatura de ebulição do cristalizador predecessor. Isto foi obtido fazendo-se o primeiro estágio a uma pressão ligeiramente superior à atmosférica (1,18 atm), o segundo estágio sob vácuo de 0,39 atm e o último estágio sob um vácuo ainda menor, de 0,09 atm. Nestas condições, as temperaturas de operação de cada estágio resultaram respectivamente em 117,2°C, 83,1°C e 49,3°C. Com esta configuração, foi possível obter uma taxa de recuperação de água superior a 99% – semelhante à obtida no caso anterior, em um único estágio – com uma carga térmica de apenas $0,21 \times 10^6$ kcal/h (244 kW.h/m³ de água recuperada), praticamente 1/3 da carga térmica requerida pelo processo em um único estágio. Observe-se ainda que a água da solução salina alimentada ao sistema é recuperada na forma de condensado nos aquecedores do segundo e terceiro estágios, bem como no condensador do terceiro estágio.

4.3.3 Cristalização Eutética

O processo de Cristalização Eutética em sua modalidade indireta, conduzido em um cristalizador de coluna a discos resfriados (CDCC) conforme proposto por van der Ham et al. (1998) e descrito anteriormente no Capítulo 2, foi analisado quanto à sua performance energética, sendo os resultados obtidos apresentados de forma resumida no fluxograma ilustrado pela Figura 27. A salmoura alimentada ao processo a temperatura ambiente é pré-resfriado via troca térmica com o gelo efluente do topo do cristalizador a discos (integração energética), entrando no CDCC a aproximadamente 13°C. Um fluido refrigerante adequado, como por exemplo uma solução aquosa de etileno glicol (50% em massa, ponto de congelamento -34°C), mantido à temperatura de -27°C através de um ciclo de refrigeração por amônia, alimenta os discos de refrigeração do CDCC e mantém uma temperatura de operação de -23°C no interior do cristalizador (temperatura ligeiramente inferior à temperatura eutética do sistema NaCl-H₂O, igual a -21,2°C conforme discutido anteriormente). Uma diferença máxima de aproximadamente 4°C entre os discos de resfriamento e o conteúdo do cristalizador – força-motriz do processo de cristalização – é recomendada para que se minimizem incrustações sobre as superfícies dos discos e para evitar a formação de cristais com tamanhos e formas irregulares.

Figura 26 – Resultados da simulação para o processo de Cristalização Evaporativa em três estágios.

Os cristais de gelo e de NaCl formados simultaneamente no interior do cristalizador separam-se por diferença de densidades, sendo gelo retirado pelo topo e NaCl na sua forma bi-hidratada ($\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ é o cristal formado na temperatura eutética) retirado pelo fundo da coluna. A carga térmica resultante para o cristalizador, já considerando a integração energética acima mencionada, foi igual a $-1,16 \times 10^5$ kcal/h, ou -136 kW.h/m^3 de água pura produzida, sendo suprida pelo ciclo de refrigeração às custas de uma potência absorvida de 61,8 kW no compressor de amônia (ou $62,2 \text{ kW.h/ m}^3$ de água pura produzida). É comum em sistemas de refrigeração definir-se o chamado Coeficiente de Desempenho (COP) como sendo o quociente entre a capacidade requerida de resfriamento e a potência elétrica consumida, tendo este coeficiente na presente simulação resultado em $\text{COP} = 135,6 \text{ kW} \div 61,8 \text{ kW} = 2,2$. Este resultado é semelhante ao observado por van der Ham et al. (1998) em experiências com EFC em cristalizadores tipo CDCC para o sistema $\text{NaNO}_3\text{-H}_2\text{O}$, cuja temperatura eutética de -18°C é próxima à do sistema $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ aqui analisado.

4.3.4 Cristalização Assistida por Destilação por Membranas

Os resultados para o balanço de massa e energia realizado para o processo de Cristalização Assistida por Destilação por Membranas (MDC) são apresentados na Figura 28. Algumas hipóteses adicionais foram consideradas para a realização do referido balanço, a saber: (a) a solução salina (retentato) deixa o módulo de membranas ligeiramente supersaturada; (b) uma corrente de um fluido qualquer com temperatura de 85°C , reciclada de um processo existente no *site* hipotético onde o sistema de MDC está instalado, é utilizada como fluido de aquecimento no aquecedor de retentato, permitindo que a solução salina seja aquecida a 70°C antes de entrar no módulo de membranas; (c) água de torre de resfriamento é disponível no *site* em questão, permitindo que o destilado seja resfriado a 30°C no resfriador instalado a montante do módulo de membranas, e; (d) o módulo de membranas é do tipo contato direto (DCMD), indicado para processos de dessalinização.

Figura 27 – Resultados da simulação para o processo de Cristalização Eutética.

De acordo com o ilustrado pela Figura 28, em função da concentração e temperatura da alimentação e das condições de saturação da solução salina na saída do módulo de membranas e no retorno do cristalizador, a vazão de circulação de retentato resultou em aproximadamente 88,5 m³/h. As temperaturas de saída do retentato e do destilado do módulo de membranas foram estimadas a partir de um modelo matemático especificamente construído para o projeto de módulos de destilação por membranas (tal modelo será apresentado mais adiante no presente trabalho). De fato, para simular o módulo de membranas, foi utilizado um simples bloco de separação de componentes, onde foi estabelecida a taxa de permeação de água desejada. Uma carga térmica de $1,22 \times 10^6$ kcal/h para o aquecedor de retentato (alimentação do módulo de membranas) foi necessária para recuperação da água contida na salmoura alimentada ao processo, resultando em um consumo energético específico de 1.415 kW.h/m³ de água recuperada. Caso vapor de água saturado fosse utilizado como fonte de calor para este processo, à pressão manométrica de 3 bar, um consumo de vapor igual a 2,18 ton/m³ de água recuperada seria necessário.

4.4 Conclusão

Os resultados obtidos na análise energética preliminar dos processos de dessalinização são resumidos do quadro a seguir:

Tabela 6 – Quadro-resumo: Desempenho energético de processos de dessalinização de salmouras.

Processo	Carga Térmica Específica [kW.h/m ³]	Consumo Específico de Vapor Saturado [ton/m ³]	Consumo Específico de Energia Elétrica [kW.h/m ³]	Custo Energético Específico [R\$/m ³]
Cristalização Evaporativa (1 estágio)	722 (aquecimento)	1,22	-	39,45
Cristalização Evaporativa (3 estágios)	244 (aquecimento)	0,41	-	13,26
Cristalização Eutética (EFC)	136 (resfriamento)	-	62,2	9,33
Cristalização Assistida por Destilação por Membranas (MDC)	1415 (aquecimento)	2,18	-	70,50

Os valores específicos apresentados na Tabela 6 referem-se a gastos energéticos para produção de 1 m³ de água pura. Os custos específicos expressos na última coluna da tabela foram calculados a partir de custos estimados para o vapor saturado e para a energia elétrica, iguais a 32,34 R\$/ton e 0,15 R\$/kW.h.

Figura 28 – Resultados da simulação para o processo de Cristalização Assistida por Destilação por Membranas.

Tais custos foram baseados em Sinnott (2004), expressos pelo autor em dólares norte-americanos de meados de 2004, tendo sido atualizados para dezembro de 2012 através do *Plant Cost Index* divulgado mensalmente pela revista *Chemical Engineering* (CHEM. ENG. MAGAZINE, 2013), e convertidos para reais através da taxa de câmbio do dia 31/12/2012, igual a 2,048 R\$/US\$. De acordo com os resultados obtidos, a carga térmica requerida para o processo MDC é aproximadamente 50% maior que aquela requerida para a cristalização evaporativa em um único estágio. Isto se deve à perda de energia devida à transferência de calor por condução através da membrana, característica da configuração por contato direto e que será discutida mais adiante neste trabalho. Observou-se também que a carga térmica de resfriamento requerida pelo processo EFC é aproximadamente 1/5,3 vezes da carga térmica de aquecimento requerida pelo processo evaporativo em um único estágio, sendo esta diferença consistente com a diferença existente entre as entalpias de fusão e de vaporização da água. No que diz respeito ao custo específico da energia para os processos alternativos analisados, quando comparados aos processos evaporativos tradicionais, observou-se que a EFC apresenta um custo aproximadamente 30% inferior ao da cristalização evaporativa de três estágios, enquanto que o custo energético do processo MDC seria quase 80% superior ao da cristalização evaporativa em um estágio caso fosse utilizado como fonte de calor o vapor saturado. Entretanto, a própria concepção do processo MDC se baseia na utilização de fontes de calor residuais como correntes de reciclo de processos adjacentes ou fontes de energia alternativas, como a energia solar ou energia eólica, cujo acoplamento ao processo de destilação por membranas é perfeitamente factível conforme demonstrado no Capítulo 2, e sendo assim o custo energético deste processo pode ser significativamente reduzido. Observe-se ainda que para a presente análise preliminar dos processos apenas os principais consumidores de energia foram considerados. Não foram considerados, por exemplo, consumos energéticos em bombas para transporte e recirculação dos fluidos (necessárias em todos os processos apresentados), devido à sua pouca relevância quando comparada às cargas térmicas dos processos.

Apesar de não terem sido quantificados nas análises acima apresentadas, quando se consideram os custos de investimento, os processos alternativos estudados podem tornar-se interessantes quando comparados aos processos evaporativos

tradicionais. Na cristalização evaporativa, as temperaturas e concentrações salinas envolvidas requerem a utilização de materiais de construção nobres (e caros) para os equipamentos de processo: aços inoxidáveis com adição de molibdênio (como o AISI 316, que contém 2-3% de Mo) e ligas de titânio são comumente empregados nestes casos (GENTIL, 2007). Além disto, o fato de se conduzir os processos em múltiplos estágios sob vácuo – o que permite a redução do consumo de energia e a operação a temperaturas mais brandas em alguns estágios, graças ao efeito de abaixamento da temperatura de ebulição da solução salina a pressões reduzidas – exige que os vasos que constituem os cristalizadores (e os equipamentos periféricos atrelados aos mesmos, como os trocadores casco-tubos para aquecimento por circulação forçada) tenham que ser mecanicamente mais robustos. Mesmo que não tenham sido avaliados os custos de investimento, é possível inferir heurísticamente que o processo EFC pode eventualmente apresentar um custo de investimento menor do que a cristalização evaporativa em três estágios, mesmo considerando-se que as baixas temperaturas características da EFC exijam espessuras mais elevadas para os aços inoxidáveis empregados na construção dos equipamentos (SILVA TELLES, 1986), bem como considerando-se os sistemas auxiliares de resfriamento necessários para geração das baixas temperaturas (unidades de resfriamento a amônia, por exemplo).

O processo MDC, entretanto, merece atenção especial. Conforme demonstrado, este processo pode apresentar-se extremamente promissor quanto ao custo energético, pois se por um lado apresentou carga térmica mais elevada que a da cristalização evaporativa, por outro lado, caso se utilize como fonte de aquecimento uma corrente de baixa entalpia reciclada de algum processo existente na planta onde o processo MDC está instalado (o que pode ser bastante comum em complexos petroquímicos e refinarias), ou mesmo fontes renováveis como a energia solar ou eólica, conforme descrito anteriormente neste trabalho, pode ter seu custo energético praticamente eliminado. Isto se deve, conforme explanado no Capítulo 2, às temperaturas brandas nas quais a destilação por membranas é tecnicamente factível, além de ser conduzido a pressão atmosférica. Isto permite a utilização de materiais de construção poliméricos para tubulações e equipamentos. De fato, materiais como o polipropileno e o PVDF (fluoreto de polivinilideno), resistentes quimicamente às altas concentrações salinas e às temperaturas e pressões

envolvidas na MDC, já são comumente utilizados na construção dos módulos de membranas de microfiltração atualmente empregados em destilação por membranas. As tubulações e os tanques auxiliares de um processo de MDC como o ilustrado na Figura 18 podem, por sua vez, ser construídos em PVC (policloreto de vinila) e polietileno. Assim, tanto o custo operacional quanto o custo de investimento do processo MDC podem ser bastante inferiores aos comumente observados nos processos tradicionais de dessalinização por cristalização evaporativa.

5 DESENVOLVIMENTO DE MODELO MATEMÁTICO: CRISTALIZAÇÃO ASSISTIDA POR DESTILAÇÃO POR MEMBRANAS

No capítulo anterior foi verificado que o processo de cristalização assistida por destilação por membranas (MDC) apresenta-se como uma alternativa viável aos processos evaporativos para recuperação da água contida em salmouras concentradas. O fato de poder ser conduzido a temperaturas brandas e pressões próximas à atmosférica possibilita a este processo a utilização de fontes de energia residuais de baixa entalpia, bem como materiais de construção baratos. Também foi discutido no Capítulo 2 deste trabalho que a destilação por membranas apresentou grande desenvolvimento nos anos 1990 e 2000, quando surgiram diversos estudos abordando aspectos como mecanismos de transferência de calor e massa, configurações de módulos, materiais para membranas hidrofóbicas, incrustação (*fouling*) e molhamento (*wetting*) de membranas, entre outros. Diversas aplicações de destilação por membranas em escala piloto existem atualmente, sendo razoável esperar-se o aparecimento de aplicações em escala comercial no futuro próximo. Apesar deste fato, praticamente inexistem estudos que abordem o projeto de processos de destilação por membranas, e visando preencher esta lacuna o presente trabalho dedicou-se a este tema. Assim, foi criado um modelo matemático para representar adequadamente os fenômenos de transferência de massa e energia e a fluidodinâmica de um módulo de destilação por membranas por contato direto (DCMD), o qual foi posteriormente integrado à operação de cristalização, dando origem a um modelo para o processo de MDC. Posteriormente, a partir do modelo, através de extensivas simulações, foram avaliados os aspectos mais relevantes do processo, o que permitiu o desenvolvimento de um procedimento hierárquico para o projeto de processos de cristalização assistida por destilação por membranas.

5.1. Modelo Diferencial: Módulo de Destilação por Membranas por Contato Direto (DCMD)

No processo de DCMD, em um dos lados de uma membrana hidrofóbica microporosa – normalmente feita de materiais poliméricos como o polipropileno (PP), fluoreto de polivinilideno (PVDF) e politetrafluoretileno (PTFE) – circula uma solução salina aquecida (o retentato), enquanto que do outro lado circula solvente puro (o

destilado, normalmente água) frio. Como a membrana é hidrofóbica e seus poros são pequenos o suficiente para evitar penetração de líquido, um gradiente de pressão de vapor se estabelece através dos poros, provocando a evaporação do solvente no lado quente da membrana e seu transporte por difusão para o lado oposto da membrana, onde as moléculas de vapor se condensam assim que entram em contato com o destilado frio. A remoção de solvente assim estabelecida resulta no aumento da concentração do retentato ao longo do módulo de membranas, sendo que quando a concentração extrapola o limite de solubilidade do soluto o retentato pode ser transferido para um vaso de cristalização, onde a supersaturação é aliviada através do crescimento dos cristais. O principal propósito do módulo de membranas é o de proporcionar uma grande área superficial em um pequeno volume para remoção e transferência de solvente, sendo a configuração acima descrita denominada “destilação por membranas por contato direto” (DCMD), uma vez que ambos os fluidos – retentato e destilado – estão em contato com a membrana microporosa. Conforme apresentado anteriormente, outras configurações são possíveis para módulos de destilação por membranas, porém a DCMD é a forma mais simples, econômica e eficiente para a concentração de soluções inorgânicas concentradas (ALKLAIBI, LIOR, 2004; ALKHUDHIRI, DARWISH, HILAL, 2012; CURCIO, CRISCUOLI, DRIOLI, 2001).

No modelo apresentado a seguir é considerado um módulo de membranas casco-tubular² por contato direto, onde a solução aquosa salina é alimentada no lado dos tubos e água pura (destilado) é alimentada pelo lado do casco. O fluxo de vapor de água é calculado para uma seção infinitesimal do módulo a partir de equações de transferência de calor, transferência de massa e termodinâmica. A integração das equações diferenciais de balanço de massa e energia ao longo do comprimento do módulo de membranas fornece a taxa de permeação de vapor de água, bem como a temperatura, composição e vazão mássica da solução salina efluente do módulo (retentato), além da vazão mássica e temperatura do destilado efluente.

O fluxo de vapor de água que se estabelece através de uma membrana hidrofóbica microporosa na configuração DCMD, conforme ilustrado anteriormente pela Figura 17 (reproduzida a seguir), pode ser descrito pela seguinte equação:

² Módulos de fibras ocas também são considerados, para efeito do modelo matemático a seguir apresentado, como módulos casco-tubulares.

$$N = K_M(p_1 - p_0) \quad (1)$$

Na Equação 1 o fluxo é proporcional à diferença entre a pressão de vapor da água nas interfaces opostas da membrana (interfaces membrana-retentato e membrana-destilado), sendo tal diferença normalmente denominada “força-motriz” do processo.

Figura 17 – Perfis de temperatura e concentração nas interfaces de uma membrana em DCMD, onde T indica temperatura, m concentração molal, N fluxo de massa, q fluxo de calor e p pressão de vapor. Os subscritos 1 e 0 indicam respectivamente a interface quente (membrana-solução) e fria (membrana-destilado). T_H e T_C são as temperaturas *bulk* dos fluidos em circulação, e m^* é a concentração na interface do retentato.

Na configuração DCMD, os poros da membrana estão inicialmente cheios de ar. Assim, a resistência à difusão ordinária do vapor de água através da camada de ar estagnado no interior dos poros é considerada. Por outro lado, em função do diâmetro típico dos poros de membranas utilizadas em DCMD ser da ordem de 0,1 – 1,0 μm , e considerando que uma molécula de vapor de água possui um percurso livre médio da ordem de 0,3 μm a 60°C, a chamada resistência difusiva de Knudsen também deve ser considerada na descrição do coeficiente global de transferência de massa (SCHOFIELD; FANE; FELL; 1997; JENSEN *et al.*, 2011). Desta forma, as seguintes relações são aplicáveis:

$$K_K = 1,064 \left(\frac{r\varepsilon}{\chi\delta} \right) \left(\frac{M_a}{RT_m} \right)^{0,5} \quad (2)$$

$$K_D = \frac{1}{Y_{\ln}} \left(\frac{D_a\varepsilon}{\chi\delta} \right) \left(\frac{M_a}{RT_m} \right) \quad (3)$$

$$T_m = \frac{T_1 + T_0}{2} \quad (4)$$

$$Y_{\ln} = \frac{Y_1 - Y_0}{\ln Y_1 - \ln Y_0} \quad (5)$$

$$Y_1 = 1 - \frac{p_1}{P_m} \quad (6)$$

$$Y_0 = 1 - \frac{p_0}{P_m} \quad (7)$$

O coeficiente global de transferência de massa pode então ser definido a partir das contribuições das resistências à difusão ordinária e de Knudsen de acordo com a equação a seguir:

$$K_M = \left(\frac{Y_{\ln}}{K_D} + \frac{1}{K_K} \right)^{-1} \quad (8)$$

A pressão de vapor de água em cada lado da membrana pode ser estimada com boa precisão a partir da equação de Antoine, sem a necessidade de se considerar coeficientes de fugacidade ou a chamada correção de Poynting, devido às pressões moderadas características da destilação por membranas (SANDLER, 2006). No lado do retentato, entretanto, a presença dos íons das espécies salinas dissociadas provoca uma redução da pressão de vapor da solução (quando comparada à pressão de vapor da água pura), sendo tal redução proporcional à atividade da água na solução. Assim, as seguintes equações podem ser escritas:

$$p_1 = a_w 10^{A - \frac{B}{T_1 + C}} \quad (9)$$

$$p_0 = 10^{A - \frac{B}{T_0 + C}} \quad (10)$$

Para determinação das temperaturas interfaciais T_0 e T_1 em cada lado da membrana, o fluxo de calor é descrito através da consideração de dois mecanismos de transporte: uma contribuição convectiva devida ao vapor de água que flui através dos poros e uma contribuição devida à condução de calor através da membrana, considerando tanto o seu material polimérico quanto os poros cheios de ar e vapor

de água, sendo a condutividade térmica efetiva da membrana calculada de acordo com o modelo *isotrain* descrito pela Equação 14 (CURCIO; DRIOLI, 2005).

$$q = q_v + q_c \quad (11)$$

$$q_v = N\lambda \quad (12)$$

$$q_c = \frac{k_{m_{eff}}}{\delta} (T_1 - T_0) \quad (13)$$

$$k_{m_{eff}} = \varepsilon \cdot k_{gas} + (1 - \varepsilon) \cdot k_m \quad (14)$$

O balanço de energia em regime permanente considera que o fluxo de calor através da membrana é igual ao fluxo de calor através dos fluidos que circulam em ambos os lados da membrana: retentato no lado quente e destilado no lado frio.

$$q = h_1 (T_H - T_1) \quad (15)$$

$$q = h_0 (T_0 - T_C) \quad (16)$$

Os coeficientes convectivos de transferência de calor h_0 e h_1 nas equações acima podem ser estimados a partir do número de Nusselt característico para cada lado da membrana (retentato e destilado). Diversas relações empíricas são disponíveis na literatura para esta finalidade, sendo que para o presente modelo foram utilizadas as relações reportadas por Curcio e Drioli (2005) para sistemas de destilação por membranas, conforme equações descritas a seguir:

$$Nu = 0.13 Re^{0.64} Pr^{0.38}, \text{ escoamento laminar} \quad (17a)$$

$$Nu = 0.036 Re^{0.8} Pr^{0.33} \left(\frac{d_T}{L} \right)^{0.055}, \text{ escoamento turbulento} \quad (17b)$$

As temperaturas interfaciais T_0 e T_1 diferem das temperaturas do seio dos fluidos circulantes T_C e T_H devido à presença das camadas-limite térmicas estabelecidas nas interfaces da membrana. Em destilação por membranas é comum definir-se uma grandeza denominada Coeficiente de Polarização de Temperaturas, usualmente expresso pelo seu acrônimo em língua inglesa TPC (*Temperature Polarization Coefficient*), definido de acordo com a Equação 18:

$$TPC = \frac{T_1 - T_0}{T_H - T_C} \quad (18)$$

A vaporização de água que ocorre na interface quente retentato-membrana provoca localmente uma variação da concentração da solução, sendo nesta região maior do que no seio do retentato. Tal fenômeno é denominado polarização de concentração. Também neste caso é definido um Coeficiente de Polarização de Concentração (CPC) de acordo com a Equação 19:

$$CPC = \frac{m_1}{m_H} \quad (19)$$

A Equação 20 pode ser utilizada para uma estimativa do coeficiente de polarização de concentração (JI *et al.*, 2010; TUN *et al.*, 2005).

$$CPC = e^{\left(\frac{N}{\rho_R K_L}\right)} \quad (20)$$

Na Equação 20, o coeficiente de transferência de massa do soluto K_L pode ser calculado através de relações semi-empíricas como as propostas por Dittus-Boelter para regime turbulento e por Levesque para regime laminar (YUN *et al.*, 2006).

$$K_L = 0.023 \cdot \text{Re}_R^{0.8} S_C^{0.33} \frac{D_{NaCl}}{d_T}, \text{ escoamento turbulento} \quad (21a)$$

$$K_L = 1.62 \cdot \left(\frac{d_T v_T}{L}\right)^{1/3} D_{NaCl}^{2/3}, \text{ escoamento laminar} \quad (21b)$$

Conforme discutido anteriormente, a atividade da água a_w deve ser considerada na descrição do equilíbrio líquido-vapor que se estabelece no lado do retentato. Para esta finalidade, um modelo termodinâmico rigoroso (modelo de Pitzer) é utilizado. Para um eletrólito forte, o modelo de Pitzer pode ser descrito pelas equações a seguir:

$$\phi - 1 = |z_c z_a| f^\phi + m \left[\frac{2v_c v_a}{v} B_{ca}^\phi + m^2 \left[\frac{2(v_c v_a)^{3/2}}{v} C_{ca}^\phi \right] \right] \quad (22)$$

$$\phi = \frac{-1000 \ln a_w}{M_W \sum_i v_i m_i} \quad (23)$$

$$I = 1/2 \sum_i m_i z_i^2 \quad (24)$$

$$f^\phi = -A_\phi \frac{\sqrt{I}}{1 + 1.2\sqrt{I}} \quad (25)$$

$$A_\phi = \frac{1}{3} \left(\frac{e}{\sqrt{D_c k_B T_H}} \right)^3 \sqrt{\frac{2\pi d_0 N_A}{1000}} \quad (26)$$

$$B_{ca}^\phi = \beta_0 + \beta_1 \exp(-\alpha_1 \sqrt{I}) \quad (27)$$

Os dados de entrada do modelo de Pitzer acima são a composição e a temperatura da solução salina, produzindo como dado de saída o coeficiente osmótico ϕ conforme Equação 22, sendo que este último se relaciona com a atividade da água de acordo com a Equação 23. As variáveis z_i e v_i representam respectivamente as cargas dos íons e os coeficientes estequiométricos destes nas reações de dissociação. A concentração dos íons na solução é expressa em termos de molalidade m_i , o que permite calcular a força iônica I de acordo com a Equação 24. A constante de Debye-Hückel A_ϕ é uma função da temperatura da solução T_H e da densidade do solvente d_0 e é calculada de acordo com a Equação 26, onde e , D_c , N_A e k_B são respectivamente a carga do elétron, a constante dielétrica do solvente, o número de Avogadro e a constante de Boltzmann. Nas equações 22 e 27, β_0 , β_1 e C^ϕ são os chamados parâmetros de Pitzer, que para o NaCl assumem os valores de 0,0765, 0,2664 e 0,00127 respectivamente, sendo o parâmetro α_1 igual a 2,0 para eletrólitos 1-1 (ZEMAITIS *et al.*, 1986).

Em aplicações industriais de destilação por membranas, módulos do tipo casco-tubular são tipicamente utilizados (CURCIO, DRIOLI, 2005; CURCIO, CRISCUOLI, DRIOLI, 2001), onde normalmente a solução salina é alimentada no lado dos tubos e o destilado puro é alimentado no lado do casco, em uma configuração em contracorrente. Desta forma, a concentração da solução salina aumenta ao longo da extensão dos tubos, a temperatura do retentato (lado quente) diminui e a temperatura do destilado (lado frio) aumenta ao longo da extensão do módulo de membranas. De forma a prever tais variações de concentração e temperaturas ao longo do módulo, as seguintes equações diferenciais de balanço de massa e energia podem ser escritas para uma seção transversal infinitesimal do módulo:

$$\frac{dF_R}{dz} = -N \cdot \pi \cdot d_T \cdot n_T \quad (28)$$

$$\frac{dF_P}{dz} = N \cdot \pi \cdot d_T \cdot n_T \quad (29)$$

$$\frac{dT_T}{dz} = -\frac{q \cdot \pi \cdot d_T \cdot n_T}{F_R \cdot cp_R} \quad (30)$$

$$\frac{dT_S}{dz} = \frac{q \cdot \pi \cdot d_T \cdot n_T}{F_P \cdot cp_S} \quad (31)$$

Ainda, a variação da molalidade no seio do retentato (*bulk*) ao longo do módulo de membranas é dado pelas equações a seguir:

$$F_{SALT} = \frac{m_{in} \cdot M_{SALT}}{(1 + m_{in} \cdot M_{SALT})} \cdot F_{R\ in} \quad (32)$$

$$m_H = \frac{F_{SALT}}{(F_R - F_{SALT})M_{SALT}} \quad (33)$$

As equações 28 e 29 representam respectivamente o balanço material para a água no lado dos tubos e no lado do casco do módulo, enquanto que as equações 30 e 31 representam o balanço de energia. As seguintes condições de contorno são aplicáveis: as vazões mássicas F_i ($i=R, P$), as temperaturas T_i ($i=T, S$), o fluxo de massa N e o fluxo de calor q nas equações 28-31 são funções da posição axial z , sendo que para uma configuração em contra-corrente o retentato é alimentado na posição $z=0$ e deixa o módulo na posição $z=L$, enquanto que o permeado (destilado) entra no módulo em $z=L$ e deixa o mesmo em $z=0$. Será verificado posteriormente neste trabalho que a configuração em contra-corrente maximiza o fluxo permeado. A Equação 33 combinada com as equações 28-31 fornecem a concentração *bulk* do retentato ao longo de cada ponto da extensão do módulo, a qual, combinada com a Equação 19, fornece a concentração na interface retentato-membrana devido à polarização, também em cada ponto do módulo (não são consideradas variações de concentração ou temperatura na direção radial do módulo tubular).

A penetração de líquido pelos poros, fenômeno conhecido como molhamento (*wetting*), é uma preocupação constante na destilação por membranas. Apesar de a natureza hidrofóbica do material polimérico da membrana e o diâmetro reduzido dos poros da mesma tenderem a impedir a penetração de líquido, pressões hidráulicas

superiores a um determinado limite podem favorecer tal penetração, o que pode implicar em contaminação do destilado com a solução salina. Este limite de pressão é denominado por Limite de Penetração de Líquido (LEP), e é uma função da tensão superficial líquido-membrana, podendo ser estimado através da equação de Laplace-Cantor conforme indicado a seguir (EL-BOURAWI *et al.*, 2006):

$$LEP = \frac{-2B\gamma_L \cos \theta}{r} \quad (34)$$

Na Equação 34 o parâmetro B é um fator geométrico determinado pela estrutura do poro, podendo ser considerado igual a 1,0 para poros cilíndricos, γ_L é a tensão superficial e θ é o ângulo de contato entre o líquido e a membrana ($\theta=120^\circ$ para o PP, $\theta=107^\circ$ para o PVDF e $\theta=108-115^\circ$ para o PTFE). As pressões hidráulicas requeridas para garantir a circulação dos fluidos (retentato e destilado) na vazão desejada são uma função da perda de carga respectivamente pelos tubos e pelo casco do módulo de membranas. No presente modelo, estas perdas de carga são estimadas através de equações tipicamente utilizadas no cálculo de trocadores de calor tipo casco-e-tubos, e sua comparação com a LEP calculada pela Equação 34 permite ao projetista verificar a possibilidade de molhamento da membrana para uma dada geometria e uma dada condição operacional.

Para completar o modelo matemático para o módulo de membranas casco-tubular na configuração DCMD, são necessárias relações adicionais para as propriedades termofísicas dos fluidos circulantes (solução salina e água pura). Para esta finalidade estão disponíveis na literatura uma série de equações empíricas e semi-empíricas para predição da densidade, viscosidade, calor específico e suas variações com a temperatura e a concentração da solução salina. Especificamente para o presente modelo, dados disponíveis em Perry e Green (1997) foram utilizados, tendo sido submetidos a regressão linear ou polinomial quando necessário.

O modelo matemático assim resultante é constituído por um sistema de equações diferenciais ordinárias e equações algébricas, onde boa parcela das equações deve ser resolvida simultaneamente. Para a solução do sistema de equações algébrico-diferenciais o método numérico denominado de BDF (*backward differentiation formula*) foi utilizado. Este método está disponível na linguagem MATLAB através da

subrotina ode15s, e em outras linguagens de programação como o FORTRAN através da subrotina DASSL, desenvolvida por Petzold e colaboradores (BEERS, 2007). Para o presente trabalho foi utilizado o MATLAB, porém com a seguinte adaptação: como a rotina ode15s resolve apenas problemas do tipo “valor inicial”, e a natureza do modelo em questão – devido à alocação em contra-corrente das alimentações do módulo de membranas – caracteriza um problema do tipo “condições de contorno”, um procedimento iterativo tipo tentativa e erro teve de ser introduzido para a determinação da temperatura e vazão mássica na saída do módulo para uma das correntes (no caso, o destilado no lado dos tubos alimentado em $z=L$). O modelo descrito pelas equações acima apresentadas codificado na linguagem do MATLAB pode ser verificado no Apêndice (de fato, o modelo codificado apresentado no Apêndice contempla, além das equações relativas ao módulo de membranas, também as equações apresentadas nas seções posteriores deste trabalho, permitindo ao mesmo o projeto completo de um processo de MDC).

5.2 Validação do Modelo para o Módulo de DCMD

Para validação do modelo apresentado no item anterior, foi testada sua aderência a dados experimentais. O aparato experimental ilustrado na Figura 29 foi utilizado para este fim (NARIYOSHI; PANTOJA; SECKLER, 2014). Para os experimentos foi utilizado um módulo de membranas da marca Microdyn modelo MD020CP2N, cujas características são ilustradas na Tabela 8. Os valores dos fluxos apresentados na Tabela 7, tanto experimentais como calculados, referem-se a fluxos médios para o módulo, calculados através da divisão da vazão de água permeada pela área superficial da membrana, uma vez que o fluxo varia localmente ao longo da extensão do módulo devido à troca de calor entre as correntes, conforme discutido anteriormente. As colunas ε_1 , ε_2 e ε_3 na Tabela 7 indicam os desvios relativos do fluxo, temperatura de saída do retentato e temperatura de saída do destilado respectivamente (modelo em relação aos valores experimentais). A porosidade da membrana não foi claramente informada pelo fabricante, tendo sido estimada através do ajuste dos resultados do modelo aos dados experimentais do “caso 1” (água pura) na Tabela 7. Uma porosidade igual a 0,78 foi assim determinada, valor consistente com dados da literatura para membranas microporosas de polipropileno (0,7 a 0,8). A tortuosidade da membrana – também não informada pelo fabricante – foi por sua vez estimada através da correlação sugerida por Macki-Meares conforme

descrita na Equação 35 (SRISURICHAN, JIRARATANANON, FANE, 2006). Desta forma, o único parâmetro de ajuste do modelo aos dados experimentais foi a porosidade da membrana.

Figura 29 – Aparato experimental para cristalização assistida por destilação por membranas. Imagem cedida pelo doutorando Yuri Nariyoshi, do grupo de pesquisa do Prof. Marcelo Seckler (Escola Politécnica da Universidade de São Paulo).

$$\chi = \frac{(2 - \varepsilon)^2}{\varepsilon} \quad (35)$$

Devido a limitações do aparato operacional, a temperatura máxima de entrada do retentato no módulo não ultrapassou a 55°C, e as vazões de circulação (retentato e destilado) foram inferiores a 200 litros/h – o que para o módulo de membranas em questão resultou apenas em fluxos laminares no lado dos tubos. Assim, o modelo foi também validado com dados experimentais obtidos na literatura (SHOFIELD, FANE, MACOUN, 1990), quando temperaturas de entrada do retentato da ordem de 80°C e regimes de escoamento turbulentos no lado dos tubos puderam ser testados.

Também nestes casos o modelo apresentou aderência adequada aos dados experimentais, conforme pode ser observado no gráfico ilustrado na Figura 30.

Tabela 7 – Quadro comparativo: dados experimentais versus resultados calculados pelo modelo. Experimentos conduzidos com soluções de NaCl (lado dos tubos) no aparato ilustrado na Figura 29, em módulo de membranas com as características descritas na Tabela 8.

Caso	Fração Molar Alim..	Vazão [litros/h]		Temp. alim. [°C]		EXPERIMENTAL			MODELO			DESVIO		
		Ret.	Dest.	Ret.	Dest.	Fluxo	Temp. Saída [°C]		Fluxo	Temp. Saída [°C]		ϵ_1	ϵ_2	ϵ_3
						[kg.m ⁻² .h ⁻¹]	Ret.	Dist.	[kg.m ⁻² .h ⁻¹]	Ret.	Dist.			
1	0,000	200	200	54,3	35,3	3,30	52,0	37,3	3,314	52,42	37,30	0,4%	0,8%	0,0%
2	0,050	100	200	49,5	29,6	2,50	46,0	31,0	2,382	46,06	31,30	-4,7%	0,1%	1,0%
3	0,092	200	185	34,9	20,0	0,99	33,2	21,5	1,010	33,74	21,20	2,0%	1,6%	-1,4%
4	0,094	200	50	35,0	20,0	0,90	33,2	23,7	0,929	33,96	24,10	3,2%	2,3%	1,7%
5	0,098	200	185	44,8	27,4	1,85	42,7	29,7	1,790	43,25	29,00	-3,2%	1,3%	-2,4%
6	0,233	200	180	35,3	20,8	0,71	34,0	22,4	0,707	34,15	21,90	-0,5%	0,4%	-2,2%
7	0,252	200	185	45,0	27,5	1,35	43,5	29,0	1,297	43,38	27,90	-3,9%	-0,3%	-3,8%
8	0,261	200	50	45,3	26,4	1,13	43,6	31,2	1,129	43,86	31,50	-0,1%	0,6%	1,0%

Tabela 8 – Características construtivas do módulo de membranas marca Microdyn modelo MD020CP2N.

Diâmetro nominal dos poros	0,2 µm
Material da membrana	Polipropileno
Diâmetro externo dos tubos (fibra oca)	2,7 mm
Diâmetro interno dos tubos (fibra oca)	1,8 mm
Número de tubos	40
Comprimento do módulo	450 mm
Diâmetro interno do casco	21 mm

5.3 Modelo: Cristalização Assistida por Destilação por Membranas (MDC)

O modelo matemático do módulo de DCMD foi estendido para representar adequadamente o processo MDC. Para esta finalidade, o modelo descrito no item anterior foi acoplado a equações de balanço de massa e energia em regime permanente, tomando por base o fluxograma ilustrado na Figura 31, o qual representa o processo MDC conforme proposto por Curcio, Criscuoli e Drioli (2001). De acordo com este fluxograma, a salmoura a ser tratada é alimentada ao circuito de recirculação de retentato, onde é misturada à corrente de solução saturada efluente do cristalizador, sendo aquecida até a temperatura desejada antes de entrar no lado dos tubos do módulo de membranas.

Figura 30 – Fluxo transmembrana para várias temperaturas, concentrações e velocidades de escoamento do retentato (solução de NaCl). As linhas sólidas representam resultados do modelo. Condições operacionais e características do módulo de membranas utilizados nos experimentos conforme indicado na Tabela 9.

Tabela 9 – Características do módulo de membranas e condições operacionais utilizadas nos experimentos de Schofield, Fane e Macoum (1990).

Características do módulo de membranas:	
Diâmetro nominal dos poros	0,40 μm
Material da membrana	PVDF
Espessura da membrana	110 μm
Diâmetro dos tubos (<i>hollow fiber</i>)	2,83 mm
Número de tubos	40
Porosidade	0,775
Comprimento do módulo	0,45 m
Condições operacionais:	
Temp. alimentação destilado	21°C
Velocidade do retentato nos tubos	0,45 a 0,90 m/s
Fração mássica retentato alimentado	0,047 a 0,095 de NaCl
Taxa de troca térmica do destilado em circulação (lado casco)	4000 W/m ²

A remoção de solvente (água) da corrente de retentato e a efeito de resfriamento da solução que têm lugar no interior do módulo (devido à troca térmica com a corrente fria de destilado do outro lado da membrana, conforme já descrito), tem como consequência o aumento de concentração da salmoura e sua supersaturação na saída do módulo. A solução assim supersaturada é então alimentada ao cristalizador, onde a supersaturação é aliviada através da cristalização do sal.

Figura 31 – Fluxograma do processo de cristalização assistida por destilação por membranas.

A corrente de destilado, por sua vez, se aquece à medida em que flui ao longo do lado do casco do módulo, pois além de receber o vapor de água removido da salmoura alimentada e permeado através da membrana, também troca calor sensível com o retentato que circula do lado quente. A água permeada e condensada na corrente de destilado é removida do processo via transbordo pelo tanque de destilado, e a corrente de reciclo de destilado é resfriada em um trocador de calor antes de ser realimentada ao módulo de membranas.

As equações de balanço de massa, de balanço de energia e demais relações constitutivas necessárias à descrição do processo MDC conforme fluxograma da Figura 31 foram estabelecidas sob a consideração das seguintes premissas:

- (i) A solução aquosa alimentada ao processo (corrente 1) é constituída de um único sal.
- (ii) O processo é conduzido em regime permanente e o cristalizador é do tipo suspensão misturada e remoção de produto misturado (MSMPR).
- (iii) Não ocorre cristalização dentro do módulo de membranas. Portanto, a solução deixa o módulo em condição supersaturada.
- (iv) A temperatura de operação do cristalizador é igual à temperatura do retentato supersaturado que deixa o módulo de membranas, ou seja, não existe resfriamento da solução dentro do cristalizador (para efeito deste trabalho, este tipo de operação é denominado de “modo isotérmico”).
- (v) A corrente reciclada do cristalizador (corrente 6) encontra-se saturada.
- (vi) Perdas de calor para o ambiente são negligenciáveis.

Considerando um sistema com dois componentes (sal e água), duas equações de balanço de massa linearmente independentes podem ser escritas para cada nó do fluxograma – módulo de membranas, cristalizador, tanque de destilado e misturador – sendo uma de balanço global e uma de balanço para o sal:

$$\sum_{i=1}^n (\dot{F}_i)_{in} - \sum_{i=1}^n (\dot{F}_i)_{out} = 0 \quad (36)$$

$$\sum_{i=1}^n (\dot{F}_i \cdot x_i)_{in} - \sum_{i=1}^n (\dot{F}_i \cdot x_i)_{out} = 0 \quad (37)$$

Onde $i = 1, 2, \dots, n$, são os números das correntes de acordo com a Figura 31. No que diz respeito ao balanço de energia, as seguintes equações podem ser escritas para o aquecedor, resfriador e cristalizador:

$$Q_h = \dot{F}_2 \cdot cp_2 \cdot (T_3 - T_2) \quad (38)$$

$$Q_c = \dot{F}_9 \cdot cp_9 \cdot (T_{10} - T_9) \quad (39)$$

$$Q_{cr} = -\dot{F}_4 \cdot \left[-\Delta H_{cr} \cdot \frac{x_4 - x_6}{x_4 + 1} + cp_4 \cdot (T_4 - T_6) \right] \quad (40)$$

Para o misturador, a seguinte equação de balanço de energia é aplicável, considerando-se a premissa simplificadora de que os calores específicos das correntes são muito próximos entre si:

$$\sum_{i=1}^n (\dot{F}_i \cdot T_i)_{in} - \sum_{i=1}^n (\dot{F}_i \cdot T_i)_{out} = 0 \quad (41)$$

A Equação 40 representa o balanço de energia para um cristalizador por resfriamento. Como $T_4 = T_6$ de acordo com a premissa (iv) acima descrita, a carga térmica do cristalizador é devida apenas ao calor latente de cristalização, o qual é negligenciável quando comparado às cargas térmicas do aquecedor e do resfriador. Entretanto, esta equação será útil mais adiante neste trabalho quando serão analisados casos onde a premissa (iv) é relaxada. Para completar o modelo, as seguintes relações constitutivas são aplicáveis:

$$x_5 = 1 \quad (42)$$

$$x_7 = 0 \quad (43)$$

$$x_6 = x_6^{SAT} = f(T_6) \quad (44)$$

Na Equação 42, a fração mássica da Corrente 5 é igual a 1, representando os cristais sólidos formados que saem do cristalizador. Por outro lado, apenas vapor de água permeia a membrana e se condensa no lado do destilado e, portanto, água pura deixa o sistema pelo transbordo do tanque de destilado, fazendo com que a fração mássica da Corrente 7 seja igual a zero (Equação 43). Como decorrência da premissa (v) acima descrita, a Equação 44 pode ser escrita, onde x_6^{SAT} depende da curva de solubilidade do sal e é a concentração de equilíbrio da solução na

temperatura da Corrente 6, a qual pode ser determinada pela termodinâmica através do produto de solubilidade do sal e dos coeficientes de atividade dos íons na solução, de acordo com as equações a seguir:

$$K_{SP} = (\gamma_c m_c)^{v_c} \cdot (\gamma_a m_a)^{v_a} \quad (45)$$

$$K_{SP} = \exp\left(\frac{-\Delta G_{KSP}^0}{RT}\right) \quad (46)$$

Na Equação 45, os subscritos *c* e *a* referem-se respectivamente ao cátion e ao ânion. Na Equação 46, a variação da energia livre de Gibbs ΔG_{KSP}^0 devida à dissociação do eletrólito na temperatura de referência de 298K pode ser determinada pelas energias de Gibbs de formação do sal e seus íons, as quais podem ser encontradas em diversos manuais de referência. Para outras temperaturas que não a de referência, o produto de solubilidade pode ser corrigido de acordo com a seguinte expressão:

$$\ln K_{SP} = \left(\frac{-\Delta G_{KSP}^0}{RT^0}\right) - \frac{\Delta H_{KSP}^0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^0}\right) - \frac{\Delta c_p^0}{R} \left(\ln \frac{T}{T^0} - \frac{T^0}{T} + 1\right) \quad (47)$$

Os coeficientes de atividade dos íons na Equação 45 também podem ser determinados pelo modelo de Pitzer, o qual, para eletrólitos do tipo 1-1, assume a seguinte forma:

$$\ln \gamma_{ca} = |z_c z_a| f^\gamma + m \left[2 \frac{v_c v_a}{v} \right] B_{ca}^\gamma + m^2 \left[2 \frac{(v_c v_a)^{1.5}}{v} \right] C_{ca}^\gamma \quad (48)$$

Onde,

$$f^\gamma = -A_\phi \left[\frac{\sqrt{I}}{1 + b\sqrt{I}} + \frac{2}{b} \ln(1 + b\sqrt{I}) \right] \quad (49)$$

$$B_{ca}^\gamma = 2\beta_0 + 2 \frac{\beta_1}{\alpha_1^2 I} [1 - (1 + \alpha_1 \sqrt{I} - 0.5 \alpha_1^2 I) \exp(-\alpha_1 \sqrt{I})] \quad (50)$$

$$C_{ca}^\gamma = \frac{3}{2} C_{ca}^\phi \quad (51)$$

Nas equações acima, A_ϕ é a constante de Debye-Hückel e I é a força iônica conforme definida anteriormente nas equações 24 e 26. Os parâmetros β_0 , β_1 e C^ϕ são os mesmos parâmetros de Pitzer descritos anteriormente para o cálculo da

atividade da água. Para eletrólitos 1-1, o parâmetro α_1 é igual a 2,0 e o parâmetro b é igual a 1,2. Deve-se ressaltar que os parâmetros de Pitzer podem variar ligeiramente para temperaturas diversas da temperatura de referência de 298K, sendo que parâmetros adicionais de correção podem ser utilizados para esta finalidade.

6 ANÁLISE DO PROCESSO DE DCMD

6.1 Introdução

O desempenho do processo de destilação por membranas por contato direto (DCMD), quando de sua aplicação em processos de dessalinização de salmouras concentradas, está sujeito à influência de parâmetros operacionais, das características morfológicas da membrana hidrofóbica microporosa e de atributos construtivos do módulo de membranas. Existem na literatura estudos que visaram avaliar qualitativamente e quantitativamente as variáveis de influência nos mecanismos de transporte de calor e massa em processos de DCMD (ALKHUDHIRI; DARWISH; HILAL, 2001; EL-BOURAWI *et al.*, 2006; SCHOFIELD *et al.*, 1990). Entretanto, apesar de a partir de tais estudos ser possível extrair informações sobre aspectos em particular, outros são negligenciados ou carecem de maior detalhamento, sendo eventualmente até conflitantes entre si. Assim, visando reunir um arcabouço de informações confiáveis e úteis ao projeto de sistemas de dessalinização baseados em DCMD, e valendo-se do modelo matemático rigoroso apresentado no capítulo anterior, a influência dos principais parâmetros que regulam o desempenho deste processo foi analisada através de extensivas simulações. De fato, os resultados obtidos e as conclusões inferidas com base nas simulações ajudaram a nortear um método hierárquico de projeto de processos de cristalização assistida por destilação por membranas, o qual é apresentado em detalhes mais adiante neste trabalho.

6.2 Metodologia

As simulações foram realizadas para um módulo de membranas padrão, típico para aparatos de DCMD em escala de bancada, e cujas características são apresentadas na Tabela 8 reproduzida abaixo. Neste módulo, foi considerada a alimentação pelo lado dos tubos (retentato) de uma solução de cloreto de sódio com concentração igual a 26% em massa (próxima da saturação), sendo pelo lado do casco (destilado) considerada a alimentação de água pura. A concentração do retentato próxima à saturação foi assim imposta para representar com acuidade o que de fato ocorre em processos de dessalinização por DCMD, como na cristalização assistida por destilação por membranas (MDC) descrita em capítulos anteriores, onde solução saturada é reciclada do cristalizador, misturada à corrente de solução salina que se

deseja tratar e alimentada ao módulo de membranas. No que diz respeito às propriedades da membrana e características construtivas do módulo, sempre que a influência de uma variável de interesse foi investigada nas simulações, as demais foram mantidas constantes. Por exemplo: quando se estudou a influência do tamanho dos poros no fluxo transmembrana, todas as demais características (espessura, material, comprimento de tubos etc.) foram mantidas iguais às descritas na Tabela 8. Finalmente, a menos que indicado do contrário, nas simulações foi considerada a alimentação dos fluidos (retentato e destilado) no módulo de membranas na configuração em contra-corrente.

Tabela 8 – Características construtivas do módulo de membranas marca Microdyn modelo MD020CP2N.

Diâmetro nominal dos poros	0,2 μm
Material da membrana	Polipropileno
Diâmetro externo dos tubos (fibra oca)	2,7 mm
Diâmetro interno dos tubos (fibra oca)	1,8 mm
Número de tubos (fibras)	40
Comprimento do módulo	450 mm
Diâmetro interno do casco	21 mm

6.3 Resultados e Discussão

6.3.1 Condições Operacionais

6.3.1.1 *Temperatura do Retentato e do Destilado*

Já foi discutido anteriormente neste trabalho que a chamada “força-motriz” do processo de destilação por membranas é a diferença entre as pressões de vapor do solvente no lado quente (solução salina, retentato) e no lado frio (solvente puro, destilado). Assim, em última análise, a força-motriz depende da diferença de temperatura entre retentato e destilado. Os resultados das simulações apresentadas a seguir na Figura 32 ilustram a influência das temperaturas das correntes no fluxo transmembrana. É possível observar nesta figura que o aumento da temperatura de entrada do retentato provocou um aumento exponencial do fluxo através da membrana (mantendo-se a temperatura de entrada do destilado constante em 30°C em todas as simulações). Por outro lado, quando a temperatura de entrada do retentato foi mantida constante em 70°C e a temperatura de entrada do destilado foi variada, o impacto na variação do fluxo foi pequeno. Constatou-se assim que o fluxo transmembrana é muito mais influenciado pela temperatura do lado quente do que

pela temperatura do lado frio, e estes resultados são consistentes com a natureza exponencial da variação da pressão de vapor de um líquido com a temperatura.

(a)

(b)

Figura 32 – Efeito da temperatura sobre o fluxo de (a) retentato, para temperatura de entrada do destilado constante igual a 30°C, e (b) destilado, para temperatura de entrada do retentato constante igual a 70°C. Módulo de membranas com características descritas na Tabela 8. Solução de NaCl com fração mássica igual a 0,26 alimentada no lado dos tubos. Casco e tubos (fibras) com regime de escoamento turbulento.

É uma característica da destilação por membranas por contato direto que apenas uma parcela do calor fornecido ao retentato é utilizada na vaporização do solvente, sendo o restante “perdido” por condução através da membrana (GUAN *et al.*, 2012).

É possível, portanto, definir a eficiência térmica do processo DCMD através do quociente entre o fluxo de calor transportado pelo vapor e o fluxo de calor total através da membrana:

$$\eta = \frac{N \cdot \lambda}{q} \quad (52)$$

As simulações mostraram, conforme esperado, que a utilização de temperaturas de entrada de retentato mais elevadas melhoraram a eficiência térmica do processo, conforme pode ser verificado na Figura 33.

Figura 33 – Eficiência térmica do processo MDC em função da temperatura de entrada do retentato no módulo de membranas. Módulo de membranas com características descritas na Tabela 8. Solução de NaCl com fração mássica igual a 0,26 alimentada no lado dos tubos. Casco e tubos (fibras) com regime de escoamento turbulento. Temperatura de entrada do destilado igual a 30°C.

6.3.1.2 Fluidodinâmica

O fluxo em módulos de destilação por membranas por contato direto é influenciado pelo regime de escoamento das correntes, principalmente no lado do retentato, devido aos efeitos de polarização de temperatura e de concentração discutidos no desenvolvimento do modelo matemático. Foram realizadas simulações para verificar esta influência, variando a vazão de alimentação das correntes, e os resultados obtidos estão sumarizados na Figura 34. É possível observar que a partir de um determinado valor para o número de Reynolds no lado do retentato, o fluxo tende

assintoticamente a um valor máximo. A Figura 34 também ilustra a variação do consumo específico de energia em função do número de Reynolds no lado do retentato, onde o consumo específico é definido como a energia total fornecida ao processo (carga térmica do aquecedor de retentato mais a energia de bombeamento para circulação dos fluidos no módulo) dividida pela vazão mássica de solvente permeado. Pelos resultados obtidos é possível observar que com o aumento do número de Reynolds o consumo específico de energia decresce rapidamente de início, diminuindo a uma taxa menos elevada posteriormente e tendendo a um valor mínimo (graças à minimização dos coeficientes de polarização CPC e TPC), aumentando a uma taxa bastante suave logo após este ponto de mínimo (graças ao aumento da energia consumida no bombeamento das correntes, sem aumento correspondente no fluxo médio). Na Figura 34 o ponto de mínimo situa-se ao redor de um número de Reynolds igual a 8000, e é difícil sua visualização no gráfico já que a ordem de grandeza da energia de bombeamento requerida é menor que a da energia térmica fornecida ao aquecedor.

Figura 34 – Efeito do número de Reynolds do lado do retentato sobre o fluxo médio de permeado. Módulo de membranas com características descritas na Tabela 8. Solução de NaCl com fração mássica igual a 0,26 alimentada no lado dos tubos. Temperaturas de entrada do retentato e destilado no módulo respectivamente iguais a 70°C e 30°C.

Simulações adicionais mostraram ainda que o ponto de mínimo consumo de energia específica varia com a temperatura de entrada do retentato, conforme se verifica no gráfico ilustrado na Figura 35.

Figura 35 – Número de Reynolds correspondente ao mínimo consumo específico de energia em função da temperatura de entrada do retentato. Módulo de membranas com características descritas na Tabela 8. Solução de NaCl com fração mássica igual a 0,26 alimentada no lado dos tubos. Temperatura de entrada do destilado igual a 30°C.

As simulações mostraram ainda que o regime de escoamento do lado do destilado também afeta o fluxo, porém em uma extensão bem menor que o regime do lado do retentato, uma vez que no lado do destilado apenas existe polarização de temperatura, mas não existe polarização de concentração. O modelo matemático possui correlações para o cálculo do número de Nusselt – o coeficiente adimensional de troca térmica – no lado dos tubos e no lado do casco tanto para o regime laminar quanto para regime turbulento, tendo sido estabelecido como regimes laminares aqueles com números de Reynolds inferiores a 2500, e regimes turbulentos aqueles com Reynolds superiores a 4000. A Figura 36, que resume os resultados obtidos para as simulações onde o regime de escoamento do destilado foi variado (através da variação da vazão de entrada de destilado no módulo de membranas), mostra que regimes turbulentos já são suficientes para garantir fluxos adequados. Números de Reynolds muito maiores que 4000 tiveram impacto praticamente nulo sobre o fluxo médio.

6.3.1.3 Alocação das Correntes

Em DCMD, a entalpia de vaporização removida do retentato às custas de seu calor sensível causa seu resfriamento ao longo da extensão do módulo, ao mesmo tempo em que o destilado se aquece ao longo do módulo devido ao calor transferido por condução através da membrana. Esta perda de diferença de temperaturas entre retentato e destilado provoca, por sua vez, uma diminuição na força-motriz do processo, que tem por consequência uma diminuição do fluxo local ao longo do comprimento do módulo (a Figura 37 ilustra um perfil de fluxo típico em um módulo tipo casco-tubular em DCMD). Devido ao aumento exponencial da pressão de vapor com a temperatura, e uma vez que o processo de destilação por membranas é caracterizado pelo transporte simultâneo de calor e massa, não é possível inferir *a priori* se uma configuração em contra-corrente ou uma configuração com correntes em paralelo produzirá maior fluxo médio para um dado módulo.

Figura 36 – Efeito do número de Reynolds do lado do destilado sobre o fluxo médio de permeado para várias temperaturas de entrada do retentato. Módulo de membranas com características descritas na Tabela 8. Solução de NaCl com fração mássica igual a 0,26 alimentada no lado dos tubos. Temperatura de entrada do destilado igual a 30°C.

Figura 37 – Perfil do fluxo transmembrana ao longo do comprimento do módulo casco-tubular. Módulo de membranas com características descritas na Tabela 8. Solução de NaCl com fração mássica igual a 0,26 alimentada no lado dos tubos. Temperaturas de entrada do retentato e destilado iguais a 70°C e 30°C respectivamente. Regime de escoamento turbulento no lado do retentato e no lado do destilado.

Figura 38 – Incremento do fluxo médio devido à alocação em contra-corrente, para várias temperaturas de entrada de retentato. Módulo de membranas com características descritas na Tabela 8. Solução de NaCl com fração mássica igual a 0,26 alimentada no lado dos tubos. Temperatura de entrada de destilado igual a 30°C. Regime de escoamento turbulento no lado do retentato e no lado do destilado.

Por esta razão, foram realizadas simulações com o objetivo de estudar a alocação das correntes de entrada e saída de retentado e destilado no módulo, sendo os resultados ilustrados na Figura 38. Analisando-se esta figura verifica-se que a alocação em contra-corrente produz fluxos médios ligeiramente superiores, sendo que a vantagem relativa da alocação em contra-corrente quando comparada à alocação em paralelo é mais pronunciada à medida que a relação L/d_T (comprimento dos tubos dividido pelo diâmetro dos tubos) aumenta.

6.3.2 Características do Módulo de Membranas

6.3.2.1 *Espessura da Membrana*

As equações 1 a 3 apresentadas no desenvolvimento do modelo mostram que o fluxo é inversamente proporcional à espessura da membrana. Por outro lado, a Equação 13 indica que quanto maior a espessura da membrana, menor é a transferência de calor por condução pela mesma, e consequentemente menor será a diminuição de força-motriz devido à troca de calor entre as correntes. Estes efeitos antagônicos indicam que existe uma faixa ótima para a espessura da membrana, para a qual o fluxo é máximo. Também neste caso simulações foram realizadas para verificação do efeito da espessura da membrana no comportamento do fluxo. Os resultados ilustrados pela Figura 39 mostram que, para as condições operacionais simuladas, valores adequados para a espessura da membrana situam-se entre 50 e 100 μm , uma vez nesta faixa são obtidos fluxos aceitáveis a um consumo específico de energia relativamente baixo.

6.3.2.2 *Tamanho dos Poros*

As membranas hidrofóbicas microporosas utilizadas em destilação por membranas possuem poros com diâmetros que variam entre 0,1 μm e 1,0 μm , conforme anteriormente discutido. Poros menores implicam em menores taxas de transferência de massa devido à maior resistência à chamada difusão de Knudsen (colisões entre as moléculas de vapor de água e as paredes dos poros são mais frequentes), conforme descreve a Equação 2. Em contrapartida, poros maiores implicam em fluxos maiores, porém aumentam o risco de penetração de líquido (molhamento da membrana) devido à menor LEP (vide Equação 34). Assim, no projeto de um módulo de destilação por membranas, deve existir um compromisso

entre a maximização do fluxo (poros “grandes”) e a minimização da possibilidade de molhamento (poros “pequenos”). Uma vez que é possível durante o projeto prever a perda de pressão em ambos os lados da membrana (e o modelo matemático apresentado no Capítulo 4 possui equações para esta finalidade), é possível ao projetista selecionar o maior tamanho de poros possível para uma dada aplicação. O gráfico ilustrado na Figura 40, construído a partir de simulações realizadas através do modelo matemático, mostra a variação do fluxo transmembrana e da LEP em função do tamanho dos poros, para uma dada condição operacional e um dado módulo de destilação por membranas por contato direto.

Figura 39 – Efeito da espessura da membrana sobre o fluxo médio e consumo específico de energia. Módulo de membranas com características descritas na Tabela 8. Solução de NaCl com fração mássica igual a 0,26 alimentada no lado dos tubos. Temperaturas de entrada do retentato e destilado respectivamente iguais a 70°C e 30°C. Regime de escoamento turbulento no lado do retentato e no lado do destilado.

6.3.2.3 Comprimento do Módulo

Já foi discutido no presente trabalho que o fluxo transmembrana diminui ao longo do módulo tubular, devido ao resfriamento da corrente quente (retentato) e ao aquecimento da corrente fria (destilado). No limite, no caso de módulos muito longos, o fluxo pode diminuir a até praticamente zero. Assim, aumentar o comprimento de um módulo tubular como forma de aumentar a área superficial da membrana e, desta forma, sua capacidade total de permeação de solvente, pode não ser uma boa estratégia.

Figura 40 – Efeito do tamanho dos poros da membrana sobre o fluxo médio e LEP. Módulo de membranas com características descritas na Tabela 8. Solução de NaCl com fração mássica igual a 0,26 alimentada no lado dos tubos. Temperaturas de entrada do retentato e destilado respectivamente iguais a 70°C e 30°C. Regime de escoamento turbulento no lado do retentato e no lado do destilado.

Quanto mais longo o módulo, menor a temperatura de saída do retentato e maior a temperatura de saída do destilado, resultando em menores diferenças médias logarítmicas de temperatura e, conseqüentemente, em fluxos médios menores para um dado módulo (definindo-se fluxo médio como sendo a taxa de permeação total do módulo dividido pela área superficial da membrana). A Figura 41 reúne resultados de simulações onde foram calculados pelo modelo fluxos médios para vários valores da relação entre comprimento e diâmetro externo das fibras (L/d_{To}), para diversas temperaturas de entrada de retentato. Observa-se pelo gráfico que o fluxo médio decresce com o aumento de L/d_{To} , e que tal decréscimo é mais acentuado quanto maior é a diferença de temperaturas entre retentato e destilado. Para as condições simuladas, por exemplo, um módulo com L/d_{To} de 2800 operando com uma temperatura de entrada de retentato igual a 80°C apresenta o mesmo fluxo médio que um módulo com L/d_{To} de 1000 que opera com temperatura de entrada de retentato igual a 70°C. A Figura 42 mostra a diferença de temperatura entre entrada e saída do retentato em função de L/d_{To} para várias temperaturas de entrada de retentato, para as mesmas condições operacionais da Figura 41. O conhecimento do fluxo médio para uma dada temperatura de entrada de retentato e relação L/d_{To} (e a

correspondente temperatura de saída do retentato) pode ser de bastante utilidade no projeto preliminar de um processo MDC, como será verificado mais adiante neste trabalho.

Figura 41 – Efeito da relação L/d_{To} sobre o fluxo médio. Membranas em polipropileno com poros de 0,2 μ m e espessura de 100 μ m. Solução de NaCl com fração mássica igual a 0,26 alimentada no lado dos tubos. Temperatura de entrada do destilado igual a 30°C. $Re = 10000$ no lado do retentato e $Re = 4000$ no lado do destilado).

Figura 42 – Diferença de temperatura entre entrada e saída do retentato em função da relação L/d_{To} . Membranas em polipropileno com poros de 0,2 μ m e espessura de 100 μ m. Solução de NaCl com fração mássica igual a 0,26 alimentada no lado dos tubos. Temperatura de entrada do destilado igual a 30°C. $Re = 10000$ no lado do retentato e $Re = 4000$ no lado do destilado).

6.4 Conclusão

A partir do modelo matemático rigoroso desenvolvido no capítulo anterior para o módulo de destilação por membranas por contato direto (DCMD), foram efetuadas diversas simulações com o objetivo de investigar os principais parâmetros que regulam a operação deste processo, quando aplicado à dessalinização de salmouras concentradas. Verificou-se que a temperatura do retentato tem maior influência sobre o fluxo transmembrana do que a temperatura do destilado, indicando que é vantajoso operar-se à maior temperatura de retentato possível – resultando em maiores fluxos e consequentemente menores áreas superficiais de membrana requeridas para uma dada aplicação – ao passo que a operação com temperaturas de destilado menores que a ambiente não produzem impacto significativo no aumento do fluxo. No que diz respeito à fluidodinâmica, constatou-se que a operação do retentato (lado dos tubos) em regime turbulento minimiza os efeitos de polarização de concentração e temperatura característicos da DCMD, onde números de Reynolds na faixa entre 4000-10000 resultaram em fluxos adequados e minimização do consumo energético (temperaturas de retentato maiores requereram Reynolds maiores para um melhor desempenho do processo). No lado do destilado (casco), entretanto, onde não existe a polarização de concentração, a garantia de regime turbulento (Reynolds ligeiramente superior a 4000) já foi suficiente para a obtenção de fluxos adequados. Verificou-se ainda que a alocação em contracorrente do retentato e do destilado alimentados ao módulo de membranas casco-tubular é mais vantajosa do que a operação em correntes paralelas, uma vez que maximiza o fluxo, e quanto maior a relação comprimento-diâmetro (L/d_T) dos tubos, maior a vantagem da operação em contracorrente. Quanto às dimensões da membrana hidrofóbica microporosa, constatou-se que quanto maior a sua espessura, menor é a transferência de calor por condução pela mesma, e menor a diminuição de força-motriz do processo devido à troca de calor entre as correntes, onde valores adequados para a espessura da membrana situaram-se entre 50 e 100 μm , uma vez nesta faixa foram obtidos fluxos aceitáveis com consumo específico de energia relativamente baixo. No que concerne ao tamanho dos poros, verificou-se que no projeto de um módulo de destilação por membranas deve existir um compromisso entre a maximização do fluxo (poros

“grandes”) e a minimização da possibilidade de molhamento da membrana (poros “pequenos”), sendo necessária uma análise caso a caso para determinação do tamanho de poros mais indicado a uma dada aplicação, onde poros com diâmetro entre 0,1 μm e 1,0 μm são tipicamente utilizados em DCMD. Finalmente, a investigação da geometria mais adequada para um módulo de membranas casco-tubular indicou que o fluxo transmembrana diminui ao longo do módulo tubular, devido ao resfriamento da corrente quente (retentato) e ao aquecimento da corrente fria (destilado), de forma que aumentar o comprimento de um módulo tubular para aumentar a área superficial da membrana e assim sua capacidade total de permeação não é uma boa estratégia. A este respeito, foram levantadas curvas de queda de fluxo e de temperatura do retentato em função do comprimento do módulo, a partir das quais é possível determinar o fluxo médio e a temperatura de saída do retentato para um módulo comum dado L/d_T , parâmetros úteis para o dimensionamento preliminar de um sistema de DCMD.

7 PROCEDIMENTO HIERÁRQUICO PARA PROJETO DE PROCESSO DE MDC

7.1 Introdução

Métodos hierárquicos de projeto têm a vantagem de simplificar o trabalho de concepção de um processo químico, resultando em decisões que podem ser rastreadas posteriormente, e conferindo a esta atividade características de reprodutibilidade. Em tais métodos, a atividade de projeto é dividida em um certo número de níveis, onde cada nível possui um escopo limitado e bem definido. O primeiro método hierárquico de projeto de um processo químico que se tem notícia foi proposto por Douglas (1985), tendo sido desenvolvido para sistemas líquido-vapor – Douglas utilizou como base para o desenvolvimento do método a síntese de um processo de dealquilação de tolueno a benzeno – sendo posteriormente estendido para sistemas sólido-líquido-vapor (RAJAGOPAL, NG, DOUGLAS, 1992). Modificações na hierarquia originalmente proposta nos trabalhos acima mencionados foram sugeridas por outros pesquisadores, de forma a incorporar aspectos ambientais e para melhorar o processo decisório quando estruturas com ciclos se apresentam (CHEN, SHONNARD, 2004; EMETS, HOO, 2006; FISCHER, IRIBARREN, 2011). Métodos hierárquicos de projeto desenvolvidos especificamente para processos de cristalização também foram sugeridos por alguns pesquisadores: Bermingham, Verheijen e Kramer (2003) propuseram um método para projeto de processos de cristalização em solução baseado em modelos preditivos, e Kramer, Bermingham e van Rosmalen (1999) desenvolveram um método de projeto para cristalizadores industriais tendo como ponto de partida as características desejadas para o produto final (cristais). Mais recentemente, Seckler *et al.* (2013) propuseram modificações aos métodos de projeto de processos de cristalização em solução, através da incorporação do uso de heurística e de dados experimentais incompletos (característica de muitos processos de cristalização em solução), tendo tal método sido consolidado e melhorado após sua aplicação a um processo de cristalização evaporativa em escala piloto.

7.2 Metodologia

Com base nos resultados de simulações realizadas a partir de um modelo matemático desenvolvido para um módulo de destilação por membranas por contato

direto (DCMD), o qual foi posteriormente estendido para aplicação no projeto de processos de dessalinização através de cristalização assistida por destilação por membranas (MDC), foi concebido um procedimento hierárquico para o projeto de processos de MDC com cinco níveis de projeto, os quais são resumidos na Tabela 10 apresentada a seguir:

Tabela 10 – Níveis hierárquicos para o projeto de processos de MDC.

Nível de Projeto	Descrição
0	Especificações iniciais
I	Especificação dos produtos
II	Projeto do fluxograma (<i>flowsheet design</i>)
III	Projeto do módulo de destilação por membranas
IV	Projeto do cristizador

7.3 Desenvolvimento

7.3.1 Nível de Projeto 0: Especificações Iniciais

Neste nível são especificadas a capacidade da unidade e as condições da corrente de alimentação ao processo (composição, temperatura, pressão). Considera-se como premissa que contaminantes como sólidos em suspensão e compostos orgânicos dissolvidos tenham sido removidos em etapas de tratamento anteriores, sendo a salmoura alimentada ao processo de MDC (Corrente 1 do fluxograma ilustrado na Figura 31) composta exclusivamente de sais dissolvidos em água. Neste nível são também especificadas as condições das utilidades disponíveis, ou o meio de aquecimento a ser utilizado no aquecedor e o meio de resfriamento a ser utilizado no resfriador ilustrados na Figura 31. Conforme anteriormente discutido neste trabalho, uma vez que a destilação por membranas pode ser conduzida a temperaturas brandas e pressões próximas à atmosférica, sem a necessidade de levar a solução salina até seu ponto de ebulição (como na cristalização evaporativa tradicional), fontes de calor residuais capazes de aquecer a corrente de entrada no módulo de membranas (Corrente 2 na Figura 31) a temperaturas superiores a 50°C já são adequadas para utilização como meio de aquecimento. Assim, correntes quentes recicladas de processos adjacentes, ou mesmo energia solar, podem ser utilizadas para esta finalidade. Ressalte-se, entretanto, que se várias fontes de aquecimento estiverem disponíveis, aquela que proporcionar a temperatura mais elevada à Corrente 2 deverá ser selecionada, uma vez que produzirá maiores fluxos

permeados (resultando em módulos menores) e conferirá maior eficiência térmica ao processo. Como fonte de resfriamento, água de torre de resfriamento a temperaturas da ordem de 25-30°C – prontamente disponível em qualquer refinaria ou unidade petroquímica – é adequada para ser utilizada como meio de resfriamento.

7.3.2 Nível de Projeto I: Especificação dos Produtos

O processo de MDC tem por objetivo principal recuperar a água contida em salmouras concentradas rejeitadas de sistemas de osmose inversa e eletrodialise. Uma vez que apenas vapor de água permeia a membrana hidrofóbica microporosa, este processo tem potencial para produzir água virtualmente pura. Entretanto, embora assumam-se que as salmouras alimentadas ao processo de MDC tenham sido submetidas a etapas preliminares de tratamento, onde sólidos em suspensão e contaminantes orgânicos tenham sido removidos, é provável que em refinarias de petróleo e em plantas petroquímicas as salmouras alimentadas apresentem traços de tais contaminantes em sua composição, além de gases dissolvidos como o dióxido de carbono e a amônia. Existe, assim, a possibilidade de que tais componentes acabem se apresentando na corrente de destilado. Além disso, é sabido que contaminantes orgânicos tendem a diminuir a pressão de penetração de líquido (LEP) causando o molhamento prematuro de parte dos poros da membrana, criando “caminhos” para a contaminação do destilado com a solução salina (retentato). É claro, portanto, que em aplicações industriais de MDC a água recuperada das salmouras alimentadas apresente algum nível de contaminação, sendo que para seu reuso algum tipo de especificação em termos de composição deva ser atingido. Um potencial reuso para a água recuperada em processos de MDC em refinarias e plantas petroquímicas seria, por exemplo, como água de reposição para torres de resfriamento. Uma especificação típica para a água de reposição de torres de resfriamento é apresentada na Tabela 11, e é esperado que um processo de MDC seja capaz de produzir água de reuso que atenda – e mesmo exceda – as especificações da Tabela 11. Apesar de a água ser o “produto principal” para um processo de MDC aplicado ao reuso da água contida em salmouras oriundas de sistemas de tratamento de efluentes, deve ser também dada a devida atenção ao “sub-produto” do processo, ou seja, os cristais dos sais produzidos. Para que exista uma boa separação entre os cristais e o licor-mãe na seção de

cristalização, o tamanho de partícula desejado para os cristais é uma importante especificação para o processo de MDC. Sais muito solúveis como o cloreto de sódio, por exemplo, apresentam normalmente taxas de crescimento elevadas e tendem a formar cristais grandes – da ordem de 10^{-4} a 10^{-3} m – caso o grau de supersaturação no cristalizador seja mantido em níveis baixos.

Tabela 11 – Padrão de qualidade para a água de reposição de torres de resfriamento (Fonte: The Japan Refrigeration and Air Conditioning Industry Association).

Parâmetro	Especificação
pH (25°C)	6.0 – 8.0
Condutividade (mS/m)	≤ 30
Íon cloreto (mg/l)	≤ 50
Íon sulfato (mg/l)	≤ 50
M álcalis (mg/l)	≤ 50
Dureza total (mg/l)	≤ 70
Dureza em cálcio (mg/l)	≤ 50
Sílica ionizada (mg/l)	≤ 30
Ferro (mg/l)	≤ 0.3
Cobre (mg/l)	≤ 1.0
Íon sulfeto (mg/l)	Indetectável
Íon amônio (mg/l)	≤ 0.1
Cloro residual (mg/l)	≤ 0.3
Dióxido de carbono livre (mg/l)	≤ 4.0

7.3.3 Nível de Projeto II: *Flowsheet Design*

As equações de balanço de massa e energia, de equilíbrio de fases e as relações constitutivas apresentadas no desenvolvimento do modelo do processo MDC permitem a determinação das condições operacionais (vazão, temperatura e composição) de cada corrente do fluxograma da Figura 31. Neste ponto do projeto, as condições da corrente de alimentação (Corrente 1) já foram determinadas no Nível de Projeto 0 (F_1 , x_1 , T_1), assim como os meios de aquecimento e resfriamento disponíveis, o que permite definir as temperaturas de entrada do retentato e do destilado no módulo de membranas (T_3 e T_{10}). Para eliminar os graus de liberdade ainda existentes no sistema de equações que define o fluxograma do processo MDC, três variáveis de projeto devem ser definidas. Variáveis de projeto convenientes são a temperatura de saída do retentato T_4 , o grau de supersaturação na saída do módulo S_4 (definido como sendo a fração mássica x_4 dividida pela concentração de equilíbrio na temperatura da Corrente 4, ou x_4^{SAT}), e a temperatura

do cristalizador $T_{CR}=T_6$. Se o processo for conduzido isotermicamente, ou seja, sem diminuição de temperatura da solução no cristalizador, então $T_4=T_{CR}=T_6$ e para que exista cristalização no interior do cristalizador a solução salina deve deixar o módulo de membranas supersaturada, ou $S_4>1$. Se o retentato deixar o módulo de membranas saturado ou mesmo subsaturado, então para que haja cristalização o cristalizador deverá operar a uma temperatura inferior à temperatura do retentato na saída do módulo, ou $T_{CR}<T_4$. É importante ressaltar que a vazão de recirculação de retentato (F_3) é sensível ao grau de supersaturação S_4 imposto pelo projetista. A Figura 43 mostra a variação da taxa de recirculação $R=F_3/F_1$ com o grau de supersaturação na saída do módulo em um processo de MDC em operação isotérmica para tratamento de uma salmoura de NaCl, para diversas temperaturas do retentato na saída do módulo.

Figura 43 – Taxa de recirculação de retentato em função do grau de supersaturação na saída do módulo de membranas. Salmoura de NaCl com fração mássica igual a 0,05 alimentada a um processo MDC (Corrente 1 na Figura 31). Operação isotérmica, temperatura de entrada do retentato e do destilado no módulo respectivamente iguais a 70°C e 30°C.

Observa-se nesta figura que a taxa de recirculação R depende apenas do grau de supersaturação S_4 imposto pelo projetista, independentemente da temperatura de saída do retentato do módulo T_4 , sendo este resultado atribuído à pequena variabilidade da solubilidade do NaCl com a temperatura. Para modo de operação

não-isotérmico para o processo MDC, ou quando o cristalizador opera a uma temperatura inferior àquela de saída do retentato do módulo ($T_{CR} < T_4$), a temperatura do cristalizador tem um efeito pronunciado sobre a taxa de recirculação R , conforme mostra a Figura 44. Neste tipo de operação onde $S_4 < 1$, temperaturas mais baixas no cristalizador implicam em menores taxas de recirculação do retentato. A decisão se o processo será conduzido em modo isotérmico ($T_4 = T_{CR}$, $S_4 > 1$) ou em modo não-isotérmico ($T_4 > T_{CR}$, $S_4 \leq 1$) tem implicações quanto à possibilidade de cristalização dentro do módulo de membranas e quanto ao consumo de energia do processo, sendo abordado com profundidade mais adiante neste trabalho. Neste ponto do projeto, todas as especificações necessárias à definição das condições de todas as correntes do fluxograma do processo MDC (Figura 31) foram informadas, e o próximo nível de projeto – projeto do módulo de membranas – pode ser iniciado.

Figura 44 – Taxa de recirculação de retentato em função da temperatura do cristalizador para várias temperaturas de saída de retentato e vários graus de supersaturação na saída do módulo. Salmoura de NaCl com fração mássica igual a 0,05 alimentada a um processo MDC (Corrente 1 na Figura 31). Operação não-isotérmica. Temperatura de entrada do destilado no módulo igual a 30°C.

7.3.4 Nível de Projeto III: Projeto do Módulo de Membranas

A primeira decisão a ser considerada no projeto do módulo de membranas refere-se às características da membrana hidrofóbica microporosa, ou mais especificamente, ao material, tamanho de poros e espessura da mesma. Conforme já discutido, materiais hidrofóbicos tipicamente utilizados em destilação por membranas incluem o polipropileno (PP) e o fluoreto de polivinilideno (PVDF). O PP é ligeiramente mais hidrofóbico, apresentando um ângulo de contato com a água de 120°, enquanto o ângulo de contato do PVDF é igual a 107°. A Figura 40 pode servir como referência para a escolha de um tamanho de poros que apresente fluxo adequado e pressão de penetração de líquido segura, que de acordo com o gráfico situa-se entre 0,2 µm e 0,3 µm. Quanto à espessura, os resultados das simulações ilustrados na Figura 39 indicam que espessuras situadas na faixa entre 50 µm e 100 µm são adequadas para aplicações de dessalinização por DCMD.

Uma vez estabelecidas as características da membrana, as dimensões do módulo casco-tubular podem ser determinadas. O gráfico ilustrado na Figura 35 pode ser utilizado para estabelecer um número de Reynolds adequado a partir da temperatura de entrada do retentato no módulo determinada no Nível 0, sendo o diâmetro dos tubos determinado pela própria definição do número de Reynolds para dutos circulares:

$$d_T = \frac{Re \mu}{\rho v_T} \quad (53)$$

Para este propósito, uma velocidade de escoamento adequada deve ser antes selecionada. Por analogia com trocadores de calor tipo casco-e-tubos, velocidades de escoamento econômicas no lado dos tubos situam-se na faixa entre 0,9-2,4 m/s. Uma vez determinado o diâmetro interno dos tubos, de posse da vazão da Corrente 3 determinada no Nível II é possível calcular o número de tubos do módulo através da Equação 54:

$$n_T = \frac{F_3}{\rho v_T \frac{\pi}{4} d_T^2} \quad (54)$$

Finalmente, para completar o projeto do módulo de membranas, o comprimento dos tubos pode ser determinado. A taxa de permeação do módulo deve atender ao *flowsheet design* estabelecido no Nível II ou, mais especificamente, à vazão mássica

da Corrente 7, F_7 . Introduzindo as variáveis determinadas acima (espessura da membrana, tamanho dos poros, diâmetro dos tubos e número de tubos) no modelo matemático, o comprimento dos tubos L pode ser variado iterativamente até que a taxa de permeação desejada F_7 seja atingida. É também possível determinar-se o comprimento dos tubos através de um gráfico como o da Figura 42, caso o gráfico tenha sido gerado pelo modelo para uma membrana com as mesmas características desejadas e para uma solução do mesmo sal em questão. Gráficos como o da Figura 42 para vários tipos de membranas e soluções podem ser gerados pelo modelo, constituindo uma ferramenta prática de projeto.

Após a determinação das características do módulo, uma verificação adicional deve ser efetuada. A perda de carga no lado dos tubos do módulo, calculada pelo modelo, deve ser inferior, com alguma margem de segurança, à pressão de penetração LEP também calculada pelo modelo. Caso a perda de carga seja superior à LEP , uma velocidade de escoamento nos tubos inferior deve ser selecionada, e o diâmetro, quantidade e comprimento dos tubos recalculada.

Deve-se ressaltar que nem sempre será possível encontrar disponível no mercado um módulo de membranas com as exatas características determinadas neste item, sendo eventualmente necessária a adequação do projeto a módulos comerciais, inclusive através da associação em paralelo e em série dos mesmos.

7.3.5 Nível de Projeto IV: Projeto do Cristalizador

- A última etapa do projeto do processo de MDC consiste no dimensionamento do cristalizador. Considerando a operação do processo em regime permanente, e considerando que o comportamento do cristalizador se aproxima de um MSMPR, o tempo de residência τ relaciona-se com o tamanho médio dos cristais L_m e a taxa de crescimento dos cristais G de acordo com a seguinte equação (RANDOLPH, LARSON, 1971):

$$\tau = \frac{L_m}{4G} \quad (55)$$

A taxa de crescimento G pode ser determinada experimentalmente, ou estimada através do gráfico ilustrado na Figura 45, onde a supersaturação relativa é definida por:

$$\sigma = \frac{x_i - x_i^{SAT}}{x_i^{SAT}} \quad (56)$$

Onde a supersaturação relativa relaciona-se com o grau de supersaturação S definido anteriormente de acordo com a expressão a seguir:

$$\sigma = S - 1 \quad (57)$$

A taxa de produção volumétrica do cristalizador, $\Phi_{v, prod}$ é derivada da especificação da alimentação estabelecida no Nível 0, que de acordo com as equações de balanço para o processo MDC apresentadas anteriormente pode ser determinada da seguinte forma:

$$F_5 = F_1(1 - x_1) \quad (58)$$

$$\phi_{v, prod} = \frac{F_1(1 - x_1)}{(1 - \psi)\rho_{crystal}} \quad (59)$$

Na Equação 59, $M_T = (1 - \psi)\rho_{crystal}$ é a usualmente utilizada concentração de cristais em suspensão, devendo ser especificada pelo projetista. Um volume elevado de partículas $(1 - \psi)$ na faixa de 10-20% é normalmente utilizado para manter a supersaturação em níveis baixos, evitando assim a nucleação primária no interior do cristalizador. Uma das características do processo MDC é que, apesar de se tratar essencialmente de um processo de cristalização por evaporação, a remoção de solvente e a cristalização ocorrem em locais diferentes. O módulo de membranas é responsável pela supersaturação do retentato através da evaporação do solvente, enquanto a cristalização ocorre no interior do cristalizador, onde a supersaturação produzida no módulo é aliviada. Desta forma, um simples vaso agitado pode ser utilizado como cristalizador. Um grau de agitação suave, suficiente apenas para suspender os cristais, deve ser adotado para reduzir a abrasão e a consequente formação de núcleos secundários, que podem entrar na corrente de recirculação de retentato que sai do cristalizador (Corrente 6) e terminar por bloquear os poros da membrana. Além disso, já foi destacado que pelo fato de o processo ser conduzido a temperaturas brandas, normalmente inferiores a 80°C, e pressão atmosférica no interior do cristalizador, materiais de construção plásticos e de baixo custo, tais

como o polietileno, o polipropileno ou o poliéster reforçado com fibra de vidro, podem ser utilizados para o cristalizador. Se o processo for conduzido em modo isotérmico, como anteriormente definido ($T_4 = T_{CR}$), não é necessário nenhum dispositivo para remoção de calor do cristalizador, já que o calor de cristalização é negligenciável e pode ser facilmente dissipado para o ambiente através das paredes do vaso. Caso seja desejável operar-se o cristalizador a temperaturas inferiores à temperatura de saída do retentato do módulo ($T_{CR} < T_4$, vide próximo capítulo), um dispositivo de resfriamento deve ser considerado (trocador de calor externo, camisa ou serpentina externa de resfriamento etc.).

Figura 45 – Taxa de crescimento versus supersaturação relativa para vários cristais. Adaptado de Mersmann e Kind (1988).

O volume de suspensão no cristalizador pode ser determinado a partir do tempo de residência τ e da taxa de produção volumétrica $\Phi_{v, prod}$:

$$V = \phi_{v,prod} \cdot \tau \quad (60)$$

Para um vaso cilíndrico com uma relação altura cilíndrica pelo diâmetro R_{HD} , o diâmetro do cristalizador pode ser determinado pela seguinte equação:

$$D_{CRYST} = \sqrt[3]{\frac{4V}{\pi R_{HD}}} \quad (61)$$

Na Equação 61, a altura refere-se à altura da suspensão no interior do vaso. Para vasos mecanicamente agitados, um valor adequado para R_{HD} deve ser selecionado

de forma a favorecer uma distribuição uniforme das partículas sólidas de cristal no interior do vaso, sendo o valor de 0,6 recomendado para este fim. É digno de nota que cristalizadores em processos de MDC não necessitam de espaço-vapor sobre o nível do líquido, como requerido em cristalizadores evaporativos tradicionais para permitir a separação do vapor do seio do líquido.

7.3.6 Exemplo de Aplicação

Para ilustrar a aplicação do método hierárquico de projeto acima descrito, é apresentada a seguir a utilização do mesmo para o projeto de um processo de MDC para dessalinização de uma salmoura cuja espécie salina predominante é o NaCl, rejeitada por uma unidade de tratamento terciário de efluentes industriais pelo processo de osmose inversa. A Tabela 12 a seguir apresenta as especificações e principais resultados em cada nível hierárquico de projeto (os símbolos utilizados para as variáveis na Tabela 12 são os mesmos anteriormente utilizados no desenvolvimento do modelo).

Tabela 12 – Estudo de caso: especificações e resultados em cada nível de projeto.

NÍVEL DE PROJETO	ESPECIFICAÇÕES	RESULTADOS PRINCIPAIS
Nível de Projeto 0	$F_1=1000\text{kg/h}$; $x_1=0.05$; $T_1=25^\circ\text{C}$. Meio de aquecimento: corrente de reciclo a 80°C , $T_3=70^\circ\text{C}$. Meio de resfriamento: água de torre de resfriamento, $T_{10}=30^\circ\text{C}$.	
Nível de Projeto I	Especificação da água recuperada: reuso como <i>make-up</i> em torre de resfriamento (vide Tabela 11). Especificação do sal: tamanho médio das partículas para boa filtrabilidade, $L_m=1\text{mm}$.	
Nível de Projeto II	$T_4=55^\circ\text{C}$ (da Figura 42). $S_4=1,0015$ (para o NaCl, $S_{\max}<1,003$ a $T<70^\circ\text{C}$). Operação isotérmica ($T_4=T_{Cr}$).	$F_3=91418\text{ kg/h}$ $F_7=950\text{kg/h}$
Nível de Projeto III	Polipropileno; $r=0.1\mu\text{m}$; $\delta=100\mu\text{m}$ $Re_T=8000$; $v_T=1.5\text{m/s}$	$dt_i=1.95\text{mm}$; $n_i=4791$ $A=52.7\text{m}^2$; $L=1.79\text{m}$
Nível de Projeto IV	Para $\sigma_4=(1-S_4)$ e $L_m=1\text{mm}$, da Figura 45 determina-se G . $(1-\psi)=20\%$; $\rho_{\text{NaCl}}=2170\text{kg/m}^3$ $R_{HD}=0.6$	$G=3\times 10^{-7}\text{m/s}$; $\tau=0.23\text{h}$ $\phi_{v,\text{prod}}=0.12\text{m}^3/\text{h}$ $V=0.027\text{m}^3$; $D_{\text{CRYST}}=0.38\text{m}$

7.4 Conclusão

Foi desenvolvido um modelo matemático para um módulo tubular de destilação por membranas por contato direto, para utilização em aplicações para recuperação de água de salmouras concentradas, tendo apresentado boa aderência a dados experimentais. O modelo foi posteriormente estendido com equações de balanço de massa e energia e equações de equilíbrio sólido-líquido de forma a representar o processo de cristalização assistida por destilação por membranas (MDC). Diversas simulações foram realizadas a partir do modelo assim desenvolvido, com o intuito de estudar os principais parâmetros que influenciam o projeto de um processo de MDC. A partir dos resultados obtidos nas simulações, foi desenvolvido um método hierárquico para o projeto de processos de MDC, onde foram propostos cinco níveis de decisões e recomendações que conferiram ao projeto características de rastreabilidade e repetibilidade. Uma vez que os processos de destilação por membranas encontram-se em um estágio de maturidade onde aplicações comerciais estão na iminência de tornar-se realidade, sendo o processo de MDC um candidato potencial para a recuperação eficiente e barata da água contida em salmouras concentradas descartadas de sistemas de tratamento terciário de efluentes aquosos, o modelo matemático e o método de projeto apresentados neste trabalho podem preencher uma lacuna importante e contribuir para o projeto eficaz de sistemas comerciais de cristalização assistida por destilação por membranas.

8 CRITÉRIOS DE PROJETO ADICIONAIS

8.1 Introdução

O processo de cristalização assistida por destilação por membranas (MDC) apresenta-se como uma alternativa viável para a recuperação virtualmente completa da água contida em salmouras concentradas, conforme discutido em capítulos anteriores. Na presente pesquisa foi apresentado o desenvolvimento de duas ferramentas para o projeto de processos de MDC: (a) um modelo matemático rigoroso que abrange não apenas o projeto do módulo de membranas, mas de todo o processo e, (b) um procedimento hierárquico de projeto, concebido com base no modelo matemático através de diversas simulações, o qual permite a organização e racionalização das decisões de projeto, conferindo ao mesmo características de repetibilidade e rastreabilidade. Entretanto, aspectos importantes do processo de MDC ainda carecem de maior aprofundamento. Um dos aspectos refere-se à possibilidade de bloqueio dos poros da membrana por cristais, principal fator responsável pela deterioração da permeabilidade da membrana em aplicações de MDC (EDWIE; CHUNG, 2012). Os fenômenos de transferência simultânea de calor e massa característicos da destilação por membranas sujeitam este processo aos efeitos de polarização de concentração e temperatura, resultando em concentrações mais elevadas e temperaturas mais baixas na interface membrana-solução do que aquelas apresentadas no seio do líquido, o que aliado ao fato de em MDC a solução salina no interior do módulo de membranas estar sempre em condições próximas (ou mesmo acima) da saturação, aumenta a possibilidade de nucleação e crescimento de cristais na região próxima à superfície da membrana (GRYTA, 2008; YUN *et al.*, 2006). Outro importante aspecto abordado neste capítulo é o comportamento do processo de MDC para sais com diferentes curvas de solubilidade e larguras da zona metaestável, uma vez que em aplicações de recuperação de água de salmouras concentradas oriundas de sistemas de tratamento de efluentes aquosos, diversas espécies salinas estão presentes (LI *et al.*, 2015; GRYTA; TOMASZEWSKA; KARAKULSKI, 2006). Finalmente, é proposta uma configuração alternativa para o processo de MDC para o caso de tratamento de salmouras diluídas, com uma etapa de concentração preliminar à etapa de cristalização propriamente dita, com o objetivo de explorar os fluxos potencialmente maiores das soluções pouco concentradas, devido à maior atividade da água em tais

situações. Assim, o presente capítulo tem por objetivo apresentar critérios de projeto adicionais, desenvolvidos com auxílio do modelo matemático anteriormente apresentado, para abordagem dos aspectos acima mencionados.

8.2 Possibilidade de Bloqueio da Membrana por Cristais

No desenvolvimento do modelo matemático para o projeto do processo de MDC, adotou-se como premissa que a temperatura de operação do cristalizador era igual à temperatura de saída do retentato do módulo de membranas. Esta hipótese implica que, para que exista cristalização, a solução deve sair supersaturada do módulo e desta forma ser alimentada ao cristalizador. Por outro lado, o bloqueio dos poros por cristais formados no seio do líquido ou na superfície da membrana é uma grande preocupação em processos de MDC, uma vez que este fato pode provocar a diminuição do fluxo de vapor de água, além de criar locais propícios à passagem de líquido pelos poros (molhamento da membrana). Uma vez que em parte da extensão do módulo – próximo à saída de retentato – a solução deverá estar necessariamente supersaturada, uma boa estratégia para minimizar-se a possibilidade de nucleação primária no seio do líquido é a de impor-se um grau de supersaturação abaixo do limite da zona metaestável do sal na saída do módulo. Por outro lado, devido ao fenômeno de polarização, a concentração na interface retentato-membrana é maior que no seio do líquido, o que implica que na região onde o seio do líquido está supersaturado é possível que na interface o limite da zona metaestável seja extrapolado, e mesmo regiões próximas à entrada do módulo, onde o retentato encontra-se subsaturado, pode existir supersaturação próximo à interface. Assim, a consideração do limite metaestável do sal e a habilidade de se prever o comportamento da solução na interface retentato-membrana são fundamentais para um projeto adequado. Para tal finalidade, foi implementado no modelo o monitoramento da concentração da solução na interface, ao longo do módulo, comparando-a com a concentração de equilíbrio em cada ponto e com o limite da zona metaestável. A concentração da solução na interface é calculada a partir da concentração no seio do líquido (*bulk*), conjugada com o coeficiente de polarização de concentração (CPC), ambos calculados pelo modelo ponto a ponto ao longo do módulo. Uma vez que a temperatura na interface também é calculada ponto a ponto pelo modelo, conforme anteriormente demonstrado (vide Equação 15), a condição

de saturação na interface é determinada pelo modelo para a concentração e a temperatura nesta região. O limite da zona metaestável, por sua vez, é estimado a partir da concentração de equilíbrio e do máximo subresfriamento admissível (ΔT_{max}) característico de cada espécie salina em questão, a partir da seguinte equação sugerida por Mullin (2001):

$$\Delta x_{max} = \frac{dx^{SAT}}{dT} \Delta T_{max} \quad (61)$$

Na expressão acima, Δx_{max} é o máximo grau de supersaturação admissível e x^{SAT} é a concentração de equilíbrio, ambos expressos em termos de fração mássica. A curva característica do limite da zona metaestável pode então ser calculada através da somatória do máximo grau de supersaturação Δx_{max} com a concentração de equilíbrio x^{SAT} em cada ponto.

$$x^{MSZL} = x^{SAT} + \Delta x_{max} \quad (62)$$

Figura 46 – Perfis de concentração ao longo do módulo de membranas. Temperaturas de entrada do retentato e destilado 70°C e 30°C, membrana em polipropileno c/ espessura 100µm e diâmetro de poros 0,2µm.

De forma a ilustrar o perfil típico de concentrações ao longo do módulo em um processo de MDC projetado de acordo com a metodologia apresentada nos capítulos anteriores, para a recuperação total da água contida em uma solução de NaCl com concentração de 5% em massa, o gráfico ilustrado pela Figura 46 foi

gerado pelo modelo. Neste gráfico é possível observar que a concentração *bulk* do retentato atinge a saturação em um ponto muito próximo da saída do módulo, sendo o grau de supersaturação desejado (variável de projeto) atingido na saída do mesmo. Entretanto, a concentração do retentato na interface com a membrana permanece acima do limite da zona metaestável ao longo de toda a extensão do módulo, indicando possibilidade de nucleação tanto no seio do líquido quanto na superfície da membrana. É interessante ressaltar que isto ocorre mesmo em um sistema adequadamente projetado, onde existiu a preocupação de minimização dos efeitos de polarização de concentração e de temperatura, conforme pode-se verificar pela Figura 47.

Figura 47 – Coeficientes de polarização ao longo do módulo de membranas para o caso ilustrado na Figura 46.

Este comportamento pode ser atribuído à zona metaestável estreita e à pequena variação da solubilidade com a temperatura característicos do NaCl. É também relevante observar na Figura 46 que a concentração de equilíbrio (curva ciano) e o limite da zona metaestável (curva vermelha) decrescem graças ao resfriamento do retentato ao longo do módulo, ao passo que a concentração *bulk* do retentato (curva azul) aumenta graças à remoção de água ao longo do módulo. A concentração na interface (curva verde), é decrescente, e este comportamento decorre do fato de que

o CPC diminui ao longo do módulo, uma vez que é proporcional ao fluxo e este último diminui ao longo do módulo graças à diminuição da temperatura.

Com o intuito de minimizar-se a possibilidade de nucleação e crescimento de cristais no interior do módulo de membranas, alguns autores recomendam a operação do cristalizador a uma temperatura inferior à temperatura de saída do retentato (CREUSEN *et al.*, 2012). Desta forma, o retentato permanece em condições subsaturadas ao longo da extensão do módulo, sendo a supersaturação necessária à cristalização obtida por resfriamento no interior do cristalizador. O problema com esta estratégia híbrida de cristalização por remoção de solvente e por resfriamento é que o consumo energético global do processo aumenta, pois deverá ser fornecida mais energia para reaquecer o retentato antes de seu reciclo ao módulo. Para demonstrar o impacto de tal estratégia, o modelo matemático foi alterado para contemplar o resfriamento da solução no cristalizador, e o caso ilustrado na Figura 46 foi recalculado para esta condição. Para garantir que não apenas o seio do retentato fosse mantido em condições subsaturadas ao longo de todo o módulo, mas também que a interface retentato-membrana não ultrapassasse o limite da zona metaestável, foi necessário operar o cristalizador a 30°C (enquanto a temperatura de saída do retentato do módulo foi de 55°C), o que aumentou o consumo de energia do processo em 160% (vide Figura 48 para perfis de concentração para este caso). Este consumo adicional poderia ser reduzido através de integração energética, porém com a penalidade de investimento adicional. Esta estratégia não é adequada para sais com as características do NaCl, sendo neste caso mais indicada a operação “isotérmica”, sem resfriamento no cristalizador e com supersaturação da solução na saída do módulo, convivendo-se, portanto, com a possibilidade de nucleação no interior do módulo. Mais adiante neste trabalho o impacto da operação isotérmica do processo MDC é discutido com mais profundidade.

8.3 Outros Sais

O presente estudo baseou-se até o momento em uma alimentação que consistia em uma solução aquosa de cloreto de sódio, devido à predominância deste sal nas salmouras efluentes dos processos de osmose inversa e eletrodialise existentes em sistemas terciários de tratamento de indústrias petroquímicas e refinarias de petróleo, conforme já exposto. Além disso, o fato de se trabalhar com uma solução

de um único eletrólito simplificou e tornou mais objetiva a análise das simulações, apesar de o modelo de Pitzer utilizado na modelagem termodinâmica do processo permitir, com pequenas modificações, a abordagem de sistemas multicomponentes mais complexos.

Figura 48 – Perfis de concentração ao longo do módulo de membranas para o caso de resfriamento no cristalizador. Demais condições operacionais e propriedades do módulo de membrana iguais às da Figura 46.

Foi visto anteriormente que devido à pequena variação da solubilidade do NaCl com a temperatura e à estreita largura de sua zona metaestável, a concentração do retentato na interface com a membrana permaneceu acima do limite da zona metaestável ao longo de toda a extensão do módulo tubular, indicando possibilidade de cristalização sobre a superfície da membrana e potencial bloqueio dos poros pelos cristais. Também foi simulada a estratégia – sugerida por vários pesquisadores – de manter-se o cristalizador a uma temperatura inferior à temperatura de saída do retentato do módulo de membranas, como forma de garantir que a solução permanecesse subsaturada dentro do módulo, o que para o caso do NaCl requereu um resfriamento pronunciado no cristalizador (30°C para uma temperatura de saída do módulo de 55°C), aumentando sobremaneira o consumo energético do processo quando comparado ao “modo isotérmico” (sem

resfriamento no cristalizador, retentato saindo supersaturado do módulo de membranas).

Nesta seção o comportamento do processo MDC com soluções de sais com características diversas às do NaCl é analisado. Dois sais foram selecionados para tal: (a) o KNO_3 , cuja solubilidade varia bastante com a temperatura, apesar da largura de sua zona metaestável ser estreita, inferior até à do NaCl, e (b) o K_2SO_4 , que apresenta pequena variação da solubilidade com a temperatura, mas cuja largura da zona metaestável é pronunciada. A variação da solubilidade com a temperatura para os sais analisados pode ser observada comparativamente através da Figura 49, e suas zonas metaestáveis – representadas pelo máximo subresfriamento admissível característico de cada sal – são apresentadas na Tabela 13. Importante ressaltar que tanto o KNO_3 quanto o K_2SO_4 podem estar presentes nas salmouras acima mencionados. As propriedades físicas do KNO_3 e do K_2SO_4 , assim como os parâmetros do modelo de Pitzer para estes sais, são descritos na Tabela 14. O modelo matemático e o procedimento hierárquico de projeto anteriormente descritos neste trabalho foram aplicados para as soluções de KNO_3 e K_2SO_4 , onde as condições operacionais utilizadas para este estudo de caso são descritas a seguir:

- Vazão mássica da alimentação: 1000 kg/h
- Fração mássica da alimentação: 0,05
- Temperatura da alimentação: 25°C
- Temperatura de entrada do retentato no módulo: 70°C
- Temperatura de entrada do destilado no módulo: 30°C
- Número de Reynolds para o retentato nos tubos: 8000
- Velocidade de escoamento do retentato nos tubos: 1,5 m/s

Foram utilizadas as mesmas propriedades para a membrana utilizadas anteriormente: membrana em polipropileno, espessura de 100 μm , diâmetro de poros de 0,2 μm e porosidade igual a 0,8. Ainda, para o projeto dos sistemas procurou-se impor uma supersaturação na saída do módulo inferior ao limite metaestável de cada sal.

Figura 49 – Solubilidade em função da temperatura (Fonte: Mullin, 2001).

Tabela 13 – Máximo subresfriamento admissível para soluções aquosas de sais comuns a 25°C, medido na presença de cristais sob condições de baixa taxa de resfriamento (~5°C/h) e agitação moderada.

Sal	Máximo Subresfriamento Admissível (°C)
Cloreto de Sódio (NaCl)	1,0
Nitrato de Potássio (KNO ₃)	0,4
Sulfato de Potássio (K ₂ SO ₄)	6,0

Fonte: Mullin (2001)

Tabela 14 – Propriedades físicas (sais e suas soluções aquosas saturadas).

Propriedade	NaCl	KNO ₃	K ₂ SO ₄
Difusividade do sal em água [m ² /s]	1,59x10 ⁻⁹	2,35x10 ⁻⁹	2,38x10 ⁻⁹
Massa molar [g/mol]	58,44	101,10	174,26
Densidade dos cristais [kg/m ³]	2170	2110	2660
Calor latente de cristalização [kJ/kg]	-665,70	-827,61	-504,21
Densidade sol. saturada @ 70°C [kg/m ³]	1178	1440	1114
Viscosidade sol. saturada @ 70°C [Pa.s]	0,95x10 ⁻³	0,89x10 ⁻³	1,20x10 ⁻³
Calor espec. da sol. saturada [J/(kg.°C)]	3404	3266	3289
Parâmetros de Pitzer:			
β ₀	0,0765	-0,0816	0,0499
β ₁	0,2664	0,0494	0,7793
C ^Φ	0,00127	0,00660	0,0
α ₁	2,0	2,0	2,0

Fonte: Mullin (2001), Zemaitis (1986), Perry (1997).

Os principais resultados obtidos no projeto do processo MDC nos casos de alimentação de soluções de KNO_3 e K_2SO_4 são apresentados na Tabela 15, onde os resultados anteriormente obtidos para a solução de NaCl são novamente apresentados. A Figura 50 ilustra o fluxo transmembrana em função da razão L/d_T (comprimento do módulo pelo diâmetro dos tubos) obtido em cada caso, onde é possível observar que a diminuição do fluxo ao longo do módulo foi praticamente igual para os três casos. O valor absoluto do fluxo, entretanto, foi ligeiramente maior para os casos do KNO_3 e K_2SO_4 , quando comparados com o NaCl . Uma vez que nos três casos foram utilizadas as mesmas temperaturas de entrada no módulo para o retentato e o destilado (70°C e 30°C respectivamente) – em outras palavras, a mesma “força-motriz” – e a mesma condição fluidodinâmica (número de Reynolds igual a 8000), as diferenças nos fluxos obtidos podem ser atribuídas aos seguintes fatores: (i) aos diferentes valores da atividade da água no retentato em cada caso, característicos de cada solução; (ii) às diferentes propriedades físicas das soluções, que resultaram em números de Prandtl diversos, e consequentemente em coeficientes de troca térmica ligeiramente diferentes em cada caso, resultando em diferentes coeficientes de polarização de temperatura (TPC), e; (iii) o coeficiente de polarização de concentração (CPC), também dependente das propriedades físicas características de cada solução, inclusive da difusividade de cada sal na água (vide equações 20 e 21), também foi diverso em cada caso.

Por outro lado, o fato de os fluxos obtidos para os casos do KNO_3 e K_2SO_4 terem sido praticamente idênticos deveu-se meramente a uma coincidência, pois como pode ser verificado na Tabela 16, os valores da atividade da água no retentato, do TPC e o do CPC foram bastante diferentes em cada caso, porém tais diferenças se anularam (o maior CPC para o K_2SO_4 foi “compensado” pela menor atividade da água para o KNO_3 , por exemplo).

Uma vez que a supersaturação do retentato na saída do módulo de membranas é uma variável de projeto, a curva de solubilidade e a largura da zona metaestável característica de cada sal resultou em comprimentos de módulo diferentes, e consequentemente em temperaturas de saída do retentato diferentes. A geometria do módulo resultante para cada caso foi bastante diversa, e tal diferença pode ser atribuída aos seguintes fatores:

Tabela 15 – Resultados para o projeto do processo MDC com soluções aquosas de NaCl, KNO₃ e K₂SO₄.

Resultado	NaCl	KNO ₃	K ₂ SO ₄
Vazão de recirculação retentato [kg/h]	91.350	86.550	57.800
Temperatura de saída retentato [°C]	55,0	54,7	49,5
Grau de saturação saída retentato	1,002	1,005	1,031
Diâmetro interno dos tubos, d_T [mm]	1,95	3,31	5,55
Número de tubos, n_T	4.787	1.301	397
Comprimento dos tubos, L [m]	1,63	3,26	6,90
Área superficial total da membrana, A [m ²]	47,8	44,0	47,9
Fluxo médio no módulo, $\bar{N}$ [kg/(h.m ²)]	19,9	21,7	19,8
Água recuperada [kg/h]	950	950	950

(a) as densidades e viscosidades características de cada solução resultaram, para o mesmo número de Reynolds utilizado (variável de projeto), em diâmetros de tubos diferentes; (b) os diferentes diâmetros de tubos, aliados às taxas de recirculação características de cada caso (pois dependem apenas do balanço material do processo, conforme discutido anteriormente), produziram número total de tubos diferentes, e (c) a curva de solubilidade e a zona metaestável característica de cada sal resultou em comprimentos de tubos diferentes, conforme já observado.

A diferença mais marcante no projeto do processo MDC para as soluções de KNO₃ e K₂SO₄, quando comparadas com a solução de NaCl, foi observada nos perfis de concentrações na interface retentato-membrana ao longo do módulo. Para o KNO₃, a concentração na interface permaneceu abaixo da curva de saturação e da curva do limite metaestável ao longo de praticamente todo o módulo, interceptando ambas as curvas apenas em ponto próximo ao bocal de saída do retentato, como pode ser verificado na Figura 51. Este resultado pode ser explicado da seguinte forma: é característica do processo MDC a recirculação da solução saturada do cristalizador para o circuito de alimentação e entrada do módulo (vide fluxograma do processo na Figura 57), e como na saída do módulo impõe-se que a solução esteja supersaturada, é de se esperar que na entrada do módulo a solução já esteja concentrada (a concentração na entrada do módulo é resultante da concentração da alimentação e da taxa de recirculação, que por sua vez é determinada pelo balanço material do processo, como já mencionado). Como a solução recirculante é reaquecida na entrada do módulo, para um sal com a curva de solubilidade bastante variante com a temperatura como o KNO₃, o aumento de temperatura provoca subsaturação expressiva do retentato na entrada do módulo. No caso simulado para

o KNO_3 , pode-se observar pela Figura 51 que graças à inclinação pronunciada da curva de solubilidade deste sal, mesmo com a queda de temperatura do retentato ao longo do módulo – característica do processo MDC – aliada ao aumento de concentração devido à remoção de água, ainda foi possível manter-se o retentato em condições subsaturadas ao longo de praticamente toda a extensão do módulo de membranas. É possível afirmar pelos resultados obtidos que para a solução de KNO_3 a possibilidade de cristalização na superfície da membrana é provável apenas em região bem próxima à saída do módulo.

Figura 50 – Fluxo transmembrana ao longo do módulo para as soluções de NaCl , KNO_3 e K_2SO_4 , para as condições de operação descritas nesta seção.

Tabela 16 – TPC, CPC e atividade da água locais, na entrada do módulo de membranas, para as condições de operação descritas nesta seção.

	NaCl	KNO_3	K_2SO_4
CPC	1,0389	1,0399	1,0759
TPC	0,8821	0,8337	0,7228
Atividade da água	0,7398	0,8263	0,9729

Para o caso do K_2SO_4 (vide Figura 52), cuja solubilidade varia pouco com a temperatura quando comparado com o KNO_3 (vide Figura 49), os resultados obtidos mostraram que a concentração da interface retentato-membrana interceptou a curva de solubilidade em ponto próximo à metade do comprimento total do módulo, mas devido à largura pronunciada da zona metaestável deste sal, a intersecção com a curva do limite da zona metaestável deu-se apenas em ponto próximo à saída. Neste caso, portanto, a solução na interface retentato-membrana permaneceu em

condições subsaturadas até pouco mais da metade do comprimento do módulo, tendo ficado supersaturada ao longo da metade seguinte, porém abaixo do limite da zona metaestável. Assim, a possibilidade de cristalização sobre a superfície da membrana para a solução de K_2SO_4 existe em praticamente metade do comprimento total do módulo, porém de forma menos pronunciada que no caso do NaCl (onde a concentração na interface fica acima do limite da zona metaestável ao longo de todo o módulo, como anteriormente mostrado).

Figura 51 – Perfis de concentração do retentato (solução de KNO_3) ao longo do módulo de destilação por membranas, para as condições operacionais descritas nesta seção (modo isotérmico).

Um projeto modificado para o KNO_3 foi proposto, que consistiu na estratégia de garantir condições subsaturadas ao longo de todo o módulo de membranas através de resfriamento no cristalizador, a exemplo do que foi feito anteriormente para o NaCl. Os resultados mostraram que se o cristalizador for mantido à temperatura de $53,5^{\circ}C$, ou apenas $1,2^{\circ}C$ abaixo da temperatura de saída do retentato do módulo de membranas, já será suficiente para garantir condições subsaturadas para a totalidade do comprimento do módulo, conforme pode ser observado na Figura 53. O ônus energético para o processo é neste caso pequeno: enquanto que para o modo isotérmico o consumo energético específico foi de $1,30 \text{ kWh/kg}$ de destilado produzido, para o modo com resfriamento no cristalizador o consumo específico foi

de 1,37 kWh/kg, representando um incremento de apenas 5,4%. Raciocínio análogo foi aplicado para a solução de K_2SO_4 . Neste caso, a necessidade de redução de temperatura para garantir condições subsaturadas no módulo – conforme ilustra a Figura 54 – foi mais pronunciada: a temperatura do cristalizador teve de ser mantida a 46°C, ou 3,5°C inferior à temperatura de saída do retentato do módulo de membranas. Tal resfriamento representou um aumento de 22,3% no consumo energético do processo.

Figura 52 – Perfis de concentração do retentato (solução de K_2SO_4) ao longo do módulo de destilação por membranas, para as condições operacionais descritas nesta seção (modo isotérmico).

A título de comparação, quando a estratégia de resfriamento no cristalizador para manter o módulo de membranas em condições subsaturadas foi aplicada à solução de NaCl, conforme apresentado anteriormente, o aumento no consumo global de energia do processo foi mais pronunciado que nos casos acima descritos para as soluções de KNO_3 e K_2SO_4 : para a solução de NaCl a temperatura do cristalizador teve de ser mantida a 30°C, ou 25°C inferior à temperatura de saída do retentato do módulo de membranas, o que implicou em um aumento de 160% no consumo de energia em relação ao processo isotérmico.

Com base nos resultados acima descritos, podemos estabelecer as seguintes estratégias operacionais em função da variabilidade da solubilidade com a

temperatura (dx_i/dT) e da largura da zona metaestável ($MSZW$) características de cada sal:

Figura 53 – Perfis de concentração do retentato (solução de KNO_3) ao longo do módulo de destilação por membranas, para as condições operacionais descritas nesta seção (modo resfriamento).

Figura 54 – Perfis de concentração do retentato (solução de K_2SO_4) ao longo do módulo de destilação por membranas, para as condições operacionais descritas nesta seção (modo resfriamento).

a) Sais com dx_i/dT pequeno e $MSZW$ estreita:

O exemplo típico de sais com tal comportamento é o NaCl. Em tais casos a concentração do retentato na interface com a membrana é sempre superior ao limite metaestável ao longo de todo o módulo, indicando possibilidade de nucleação no interior do módulo, seja na superfície da membrana como no seio do líquido. A estratégia de trabalhar-se no cristalizador a uma temperatura inferior à de saída do retentato do módulo demonstra-se inviável para este tipo de sal, pois o ΔT requerido é muito grande e o aumento no consumo energético do processo é exagerado. Em casos deste tipo, o mais indicado é trabalhar em modo isotérmico e “conviver” com a possibilidade de nucleação no interior do módulo. Se tal fato implicará na formação e fixação de cristais sobre a superfície da membrana, com bloqueio dos poros e consequente queda no fluxo, e mesmo em quanto tempo a queda no fluxo será percebida, são questões ainda em aberto. Conforme já discutido neste trabalho, diversos pesquisadores reportaram queda no fluxo ao longo do tempo em experimentos com soluções de NaCl em processos de MDC (CURCIO; CRISCUOLI; DRIOLI, 2001; YUN et al., 2006; CREUSEN et al., 2012), porém existem também pesquisas que indicam que, apesar de núcleos terem sido detectados no interior do módulo, não foi percebida queda significativa do fluxo ao longo do experimento (Jl et al., 2010). Ressalte-se, entretanto, que as condições operacionais em que tais experimentos foram conduzidos não estão claramente descritas nos trabalhos acima mencionados. De fato, atualmente nosso grupo de pesquisa está realizando experimentos para verificar a cristalização sobre a membrana em processos de MDC. Resultados preliminares mostraram que para soluções supersaturadas de NaCl, mesmo trabalhando-se em regime laminar na recirculação de retentato pelo módulo, foi possível operar durante algumas horas sem queda significativa do fluxo transmembrana (informação pessoal)³.

b) Sais com dx_i/dT pequeno e $MSZW$ larga:

Para sais com tais características – caso do K_2SO_4 – mesmo com a pouca variação da solubilidade com a temperatura verificou-se que em parcela significativa da

³ Informação obtida com o doutorando Yuri N. Nariyoshi, do grupo de pesquisa do Prof. Dr. Marcelo Martins Seckler no Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

extensão do módulo o limite da zona metaestável não foi extrapolado na interface retentato-membrana. Por outro lado, ainda assim a possibilidade de nucleação na superfície da membrana existe em grande parte da extensão do módulo (já que na interface a solução está supersaturada, porém abaixo do limite metaestável), e a eliminação de tal possibilidade através da operação do cristalizador a uma temperatura inferior àquela de saída do retentato do módulo de membranas ainda é bastante onerosa em termos energéticos (apesar de bastante inferior à de sais como o NaCl, com zona metaestável muito estreita), conforme verificou-se nas simulações acima demonstradas. Para estes casos, uma possível estratégia para minimizar (ou mesmo eliminar) a queda de fluxo devido ao bloqueio de poros por cristais formados na superfície da membrana seria a de se inverter de tempos em tempos a alimentação das correntes (retentato e destilado) no módulo. Desta forma, a parte do módulo mais “solicitada” em termos de supersaturação teria, no limite, os possíveis núcleos formados na superfície da membrana dissolvidos pela solução subsaturada após a inversão das correntes.

c) Sais com dx_i/dT grande:

Para sais cuja solubilidade varia bastante com a temperatura, caso típico do KNO_3 utilizado nas simulações anteriormente descritas, foi possível observar que mesmo no caso isotérmico a concentração na interface retentato-membrana só extrapolou o limite da zona metaestável praticamente na saída do módulo. Fosse a largura da zona metaestável do KNO_3 um pouco maior (e este sal tem por característica uma zona metaestável bastante estreita, mais ainda que a do NaCl), este limite não teria sido extrapolado. Foi verificado também que se operando o cristalizador a uma temperatura ligeiramente inferior à temperatura de saída do retentato do módulo, é possível garantir condições subsaturadas em toda a extensão do módulo, tanto no seio do líquido quanto na interface com a membrana, com um ônus energético praticamente negligenciável. Para sais com tais características, portanto, o pequeno resfriamento da solução no cristalizador é indicado e garante que a possibilidade de bloqueio dos poros por cristalização na superfície da membrana seja totalmente eliminada.

8.4 Pré-Concentração da Alimentação

No processo de cristalização assistida por destilação por membranas (MDC) visto anteriormente, de acordo com o fluxograma ilustrado pela Figura 56, a solução saturada do cristalizador é recirculada para a entrada do módulo de membranas, sendo antes misturada com a corrente de alimentação. Como a vazão de recirculação é neste processo várias vezes superior à vazão de alimentação, conforme já discutido, a concentração da solução que entra no módulo de membranas encontra-se sempre próxima da saturação. Foi visto também durante o desenvolvimento do modelo matemático que a presença dos íons dos sais na solução provoca redução da atividade da água, tendo como consequência o abaixamento da pressão de vapor da solução, conforme a Equação 9:

$$p_1 = a_w 10^{\frac{A-B}{T_1+C}} \quad (9)$$

Por sua vez, o abaixamento da pressão de vapor da solução concentrada tem efeito negativo sobre o fluxo de água através da membrana, uma vez que a força-motriz do processo é a diferença entre as pressões de vapor do retentato (solução salina) e do destilado (água pura), conforme demonstrado anteriormente pela Equação 1:

$$N = K_M (p_1 - p_0) \quad (1)$$

Assim, como forma de aproveitar-se o fluxo potencialmente superior para o caso de alimentações diluídas, concebeu-se um processo com um estágio de pré-concentração da alimentação, cujo fluxograma é ilustrado na Figura 57. Neste processo, a solução salina a ser recuperada é alimentada a um circuito de pré-concentração ao invés de ser alimentada diretamente à corrente de recirculação de solução saturada do cristalizador. A solução assim concentrada, por sua vez, é alimentada ao circuito de cristalização.

O projeto do circuito de pré-concentração é semelhante ao projeto do processo MDC apresentado anteriormente. No processo MDC, foi visto que uma vez fixado o grau de supersaturação do retentato na saída do módulo (o que indiretamente significa fixar a concentração e a temperatura), a vazão de recirculação é determinada pelo balanço material e energético do processo. No caso do circuito de pré-concentração, procedimento semelhante é adotado: a concentração e a temperatura do retentato na saída do módulo de membranas são definidas pelo projetista (variáveis de projeto), sendo a vazão de recirculação resultado desta seleção. Quanto menor a

temperatura de saída, mais longo será o módulo, porém com menor número de tubos e menor a vazão de recirculação requerida. Por outro lado, módulos mais longos implicam em fluxos médios menores devido ao resfriamento do retentato ao longo do módulo. Cabe também aqui, portanto, uma análise prévia do projetista, comparando o custo de investimento com o custo operacional em cada caso. A título de ilustração, a Tabela 17 apresenta três projetos para o circuito de pré-concentração até 10% de uma alimentação de 1000 kg/h de uma solução de NaCl com 5% em massa. Na Figura 55, a temperatura e o fluxo em função do comprimento do módulo de membranas são apresentados em forma gráfica.

Tabela 17 – Resultados para o projeto do circuito de pré-concentração, 1000 kg/h de alimentação de solução NaCl a 5% em massa. Entrada do retentato 70°C, entrada do destilado 30°C, Reynolds igual a 8000 lado retentato, membrana em polipropileno, espessura de 100 µm, diâmetro de poros de 0,2 µm e porosidade igual a 0,8. Concentração na saída do módulo igual a 10% em massa.

Resultado	Caso 1	Caso 2	Caso 3
Vazão de recirculação retentato [kg/h]	342.000	123.600	25.800
Temperatura de saída retentato [°C]	68,5	65,7	48,5
Diâmetro interno dos tubos, d_T [mm]	1,95	1,95	1,95
Número de tubos, n_T	17.950	6.504	1.352
Comprimento dos tubos, L [m]	0,10	0,29	2,93
Área superficial da membrana, A [m ²]	10,8	11,7	24,3
Relação L/d_T	50	150	1.500
Fluxo médio no módulo, $\bar{N}$ [kg/(h.m ²)]	46,5	42,8	20,6
Consumo específico de energia [kW.h/kg _{DEST.}]	1,27	1,22	1,20
Água recuperada [kg/h]	500	500	500

Pelos resultados apresentados na Tabela 17 e na Figura 55, um módulo com L/d_T pequeno implica em menor área total requerida, pois o fluxo médio é maior (já que o resfriamento do retentato ao longo do módulo é menor), por outro lado, a vazão de recirculação requerida é maior, implicando em bombas e tubulações maiores e, conseqüentemente, em consumo energético específico ligeiramente maior devido a maior energia de bombeamento. O projetista deverá, a partir dos resultados do modelo, verificar qual configuração de módulo de membranas e que condições operacionais minimizam o custo total para a dada aplicação.

Resultados para o projeto de um processo MDC com pré-concentração da alimentação são ilustrados na Figura 57 (balanço material) e na Tabela 18 (módulos de membranas). Para efeito de comparação, resultados para o processo clássico,

sem concentração e para as mesmas condições operacionais, são apresentados na Figura 56 e na Tabela 18.

Tabela 18 – Dois projetos de processo MDC com e sem pré-concentração, 1000 kg/h de alimentação de solução NaCl a 5% em massa. Entrada do retentado 70°C, entrada do destilado 30°C, Reynolds igual a 8000 lado retentado, membrana em polipropileno, espessura de 100 μm , diâmetro de poros de 0,2 μm e porosidade igual a 0,8. Processo isotérmico (sem resfriamento no cristalizador).

Resultado	Sem pré-concentração	Com pré-concentração
Módulo de pré-concentração:		
Vazão de recirculação retentato [kg/h]	-	31.700
Temperatura de saída retentato [°C]	-	53,2
Concentração do retentato na saída do módulo [%massa]	-	10,0%
Diâmetro interno dos tubos, d_T [mm]	-	1,954
Número de tubos, n_T	-	1714
Comprimento dos tubos, L [m]	-	1,79
Área superficial da membrana, A [m ²]	-	18,8
Relação L/d_T	-	915
Fluxo médio no módulo, [kg/(h.m ²)]	-	26,6
Consumo específico de energia [kW.h/kg _{DEST.}]	-	1,20
Água recuperada [kg/h]	-	500
Módulo de cristalização:		
Vazão de recirculação retentato [kg/h]	90.350	89.424
Temperatura de saída retentato [°C]	55,0	63,1
Grau de saturação do retentato na saída do módulo	1,0015	1,0015
Diâmetro interno dos tubos, d_T [mm]	1,954	1,954
Número de tubos, n_T	4.788	4.712
Comprimento dos tubos, L [m]	1,63	0,56
Área superficial da membrana, A [m ²]	47,8	16,0
Relação L/d_T	832	284
Fluxo médio no módulo, [kg/(h.m ²)]	19,9	27,9
Consumo específico de energia [kW.h/kg _{DEST.}]	1,41	1,34
Água recuperada [kg/h]	950	450
Totais		
Fluxo médio total, [kg/(h.m ²)]	19,9	27,3
Consumo específico de energia [kW.h/kg _{DEST.}]	1,41	1,27
Área superficial total, A [m ²]	47,8	34,8
Água total recuperada [kg/h]	950	950

Verificou-se que através do processo com pré-concentração da alimentação de 5% até 10% em massa foi possível reduzir-se a área total requerida de membrana de 47,8 m² (processo sem pré-concentração) para 34,8 m² (considerando a área dos dois módulos), representando uma redução de 27,1%. O consumo energético

específico do processo com pré-concentração foi de 1,27 kW.h/kg de destilado produzido, uma redução de 10,6% quando comparado ao processo clássico sem pré-concentração.

Figura 55 – Resultados para o projeto do circuito de pré-concentração, 1000 kg/h de alimentação de solução NaCl a 5% em massa. Entrada do retentado 70°C, entrada do destilado 30°C, Reynolds igual a 8000 lado retentado, membrana em polipropileno, espessura de 100 μ m, diâmetro de poros de 0,2 μ m e porosidade igual a 0,8. Concentração na saída do módulo igual a 10% em massa.

Apesar do fato de o processo com pré-concentração ser mais complexo, apresentando um maior número de equipamentos – dois trocadores de calor, duas bombas e um módulo de membranas adicionais, as reduções acima mencionadas indicam tratar-se de boa alternativa para o caso de alimentações muito diluídas. Um benefício adicional neste tipo de configuração com dois módulos, já que o módulo de pré-concentração opera em condições subsaturadas, é a possibilidade de alternância temporizada das correntes que alimentam os módulos, o que permitiria a solubilização dos cristais eventualmente formados sobre a superfície da membrana do módulo do circuito de cristalização, aumentando o ciclo operacional do processo.

8.5 Conclusão

Critérios de projeto adicionais foram desenvolvidos para o projeto de processos de cristalização assistida por destilação por membranas (MDC), de forma a abordar aspectos importantes ainda não contemplados no capítulo anterior, quando do desenvolvimento do modelo matemático e do procedimento hierárquico de projeto.

Foi introduzida no modelo uma rotina para a monitoramento da concentração da solução na interface retentato-membrana, que permitiu a verificação do grau de saturação da solução nesta região em toda a extensão do módulo. O comportamento do processo de MDC com soluções com características diversas quanto à dependência da solubilidade com a temperatura e quanto à largura da zona metaestável foi analisada. Esta análise permitiu o estabelecimento de estratégias operacionais visando a minimização da possibilidade de nucleação no interior do módulo, onde verificou-se que para sais com grande variabilidade da solubilidade com a temperatura um pequeno resfriamento no cristalizador é suficiente para garantir condições de subsaturação no interior do módulo, sem grande ônus energético para o processo. Também foi observado que no caso de sais com pequena variabilidade da solubilidade com a temperatura, mas com largura da zona metaestável elevada, existe certo ônus energético, porém não tão acentuado como no caso de sais com zona metaestável estreita. No extremo oposto, verificou-se que para sais cuja solubilidade varia muito pouco com a temperatura e que possuem largura da zona metaestável pequena, caso do NaCl, a operação com resfriamento no cristalizador não é viável pois aumenta excessivamente o consumo energético do processo, sendo nesses casos preferível a operação “isotérmica” – sem resfriamento no cristalizador – e o convívio com a possibilidade de nucleação. Foi discutido ainda que a possibilidade de nucleação no interior do módulo aparentemente não é um obstáculo à implementação do processo MDC, pois experimentos preliminares em escala de bancada indicam que mesmo nestes casos é possível operar-se em ciclos de algumas horas sem queda apreciável do fluxo, mesmo em condições fluidodinâmicas desfavoráveis no lado do retentato (fluxo laminar, em função de limitação do aparato experimental). Pesquisas adicionais neste sentido, que abordem o problema do bloqueio dos poros da membrana por cristais e formas de minimizá-lo, são necessárias para subsidiar a implementação desta tecnologia em escala industrial. Foi proposto um fluxograma alternativo para o processo de MDC, onde foi introduzido um circuito de pré-concentração da alimentação antes do circuito de cristalização, para o caso de alimentação com soluções muito diluídas. Este esquema proporcionou um aumento do fluxo transmembrana global do processo e conseqüentemente uma redução na área total de membrana microporosa requerida, valendo-se da maior atividade da água característica de soluções diluídas.

Figura 56 – Resultados do balanço de massa e energia para o projeto do processo MDC sem pré-concentração da alimentação, para as condições operacionais anteriormente descritas neste capítulo.

Foi discutida a possibilidade de alternância da alimentação dos circuitos de pré-concentração e cristalização, como forma de minimização da possibilidade de bloqueio de poros por cristais no módulo de cristalização.

9 CONCLUSÕES

Foram analisados processos para dessalinização de salmouras concentradas oriundas de sistemas de tratamento de efluentes aquosos em refinarias de petróleo e plantas químicas e petroquímicas, visando o reuso da água e o consequente descarte zero de líquido. Os processos de cristalização eutética e de cristalização assistida por destilação por membranas foram identificados como boas alternativas aos processos evaporativos tradicionais. O estudo dos fluxogramas destes processos através de balanços de massa e energia mostrou que o processo de cristalização eutética, mesmo requerendo temperaturas de operação ligeiramente inferiores a -20°C para recuperação da água contida em salmouras ricas em cloreto de sódio, pode implicar em uma redução de até 30% no custo energético específico (expresso em Reais por metro cúbico de água recuperada) quando comparado a um processo de cristalização evaporativa tradicional de três estágios. Por outro lado, as baixas temperaturas características deste processo, aliadas à corrosividade das soluções salinas concentradas, implicam em equipamentos de processo construídos com materiais nobres (como ligas de titânio) e espessuras elevadas, resultando em custos de investimento significativos. Além disso, os sistemas auxiliares para obtenção das baixas temperaturas (ciclos frigoríficos a amônia, por exemplo) são relativamente complexos e custosos, e a característica incrustante dos cristais de água nas superfícies de troca térmica representa preocupação neste processo. A análise do processo de cristalização assistida por destilação por membranas (MDC), por sua vez, mostrou que a carga térmica requerida por este processo pode ser até 50% superior àquela requerida pelo processo de cristalização evaporativa em um único estágio, devido ao fluxo de calor associado à evaporação e à perda de calor por condução através da membrana hidrofóbica. Apesar disto, o fato da MDC apresentar fluxos permeados satisfatórios em temperaturas brandas – da ordem de 50°C a 80°C – e, principalmente, ao contrário dos processos evaporativos tradicionais, não necessitar levar a solução salina à ebulição para promover a evaporação da água, torna este processo indicado à utilização de fontes de calor residuais (integração energética com correntes de reciclo, abundantes em uma refinaria ou unidade petroquímica) e mesmo energia solar, podendo reduzir drasticamente seu custo energético. Além disso, as temperaturas brandas e a

operação a pressão atmosférica características da MDC permitem a utilização de materiais de construção de baixo custo (PVC, polipropileno, PVDF) para os reservatórios, tubulações e módulos de membranas, sendo que para estes últimos podem ser utilizados módulos para microfiltração, disponíveis comercialmente.

Foi desenvolvido um modelo matemático rigoroso para um módulo de destilação por membranas por contato direto (DCMD), onde foram considerados os mecanismos de transferência simultânea de calor e massa característicos deste processo, assim como os efeitos de polarização de temperaturas e polarização de concentração que têm lugar nas camadas-limite das interfaces fluido-membrana. Também foram incorporados ao modelo métodos termodinâmicos baseados em Pitzer para predição da atividade da água – necessária à estimativa da pressão de vapor da solução salina em contato com a membrana (lado quente, retentato) – e para predição dos coeficientes de atividade dos íons dissociados na solução – necessários à predição da solubilidade de equilíbrio das espécies salinas em solução. O modelo assim desenvolvido apresentou boa aderência a resultados experimentais.

Os principais parâmetros de influência no projeto de um módulo de membranas de DCMD foram analisados a partir do modelo matemático. Os resultados das simulações indicaram que é sempre vantajoso operar-se à maior temperatura de retentato possível – resultando em maiores fluxos e conseqüentemente menores áreas superficiais de membrana requeridas para uma dada aplicação – ao passo que a operação com temperaturas de destilado menores que a ambiente não produzem impacto significativo no aumento do fluxo. No que diz respeito à fluidodinâmica, constatou-se que a operação do retentato (lado dos tubos) em regime turbulento (Re entre 4 e 10 mil) minimiza os efeitos de polarização de concentração e temperatura e minimizam o consumo energético. No lado do destilado (casco), entretanto, onde não existe a polarização de concentração, a garantia de regime turbulento (Reynolds ligeiramente superior a 4000) é suficiente para a obtenção de fluxos adequados. Verificou-se ainda que a alocação em contracorrente do retentato e do destilado alimentados ao módulo de membranas casco-tubular é mais vantajosa do que a operação em correntes paralelas, uma vez que maximiza o fluxo, e quanto maior a relação comprimento-diâmetro (L/d_T) dos

tubos, maior a vantagem da operação em contracorrente. Quanto às propriedades morfológicas da membrana hidrofóbica microporosa, constatou-se que valores adequados para a espessura da membrana situaram-se entre 50 e 100 μm , uma vez nesta faixa foram obtidos fluxos aceitáveis com consumo específico de energia relativamente baixo. No que concerne ao tamanho dos poros, verificou-se que deve existir um compromisso entre a maximização do fluxo (poros “grandes”) e a minimização da possibilidade de molhamento da membrana (poros “pequenos”), sendo necessária uma análise caso a caso para determinação do tamanho de poros mais indicado a uma dada aplicação, onde poros com diâmetro entre 0,1 μm e 1,0 μm são tipicamente utilizados em DCMD. Finalmente, a investigação da geometria mais adequada para um módulo de membranas casco-tubular indicou que o fluxo permeado diminui ao longo do módulo tubular, devido ao resfriamento da corrente quente (retentato) e ao aquecimento da corrente fria (destilado). A este respeito, foram levantadas curvas de queda de fluxo e de temperatura do retentato em função do comprimento do módulo, a partir das quais é possível determinar o fluxo médio e a temperatura de saída do retentato para um módulo comum dado L/d_T , parâmetros úteis para o dimensionamento preliminar de um sistema de DCMD.

O modelo matemático para o módulo de DCMD foi estendido para representar o processo de cristalização assistida por destilação por membranas (MDC), quando equações de balanço de massa e energia e relações constitutivas adicionais foram acopladas ao modelo do módulo de DCMD. O modelo estendido, aliado aos resultados das simulações para o módulo de DCMD, propiciou o desenvolvimento de um inédito método hierárquico para o projeto de processos de dessalinização por MDC. Neste método foram propostos cinco níveis de decisões e recomendações com o objetivo de conferir ao projeto características de rastreabilidade e repetibilidade. Os níveis propostos foram: (0) Especificações Iniciais, (I) Especificação dos Produtos, (II) Projeto do Fluxograma, (III) Projeto do Módulo de Destilação por Membranas e (IV) Projeto do Cristalizador.

Crítérios adicionais de projeto foram desenvolvidos para abordar um importante problema característico de processos de dessalinização por MDC: a possibilidade de nucleação e crescimento de cristais sobre a membrana microporosa, com o risco de bloqueio dos poros e degradação do fluxo permeado. Para esta finalidade, foi

modelada a concentração da solução na interface retentato-membrana, que permitiu a verificação do grau de saturação da solução nesta região em toda a extensão do módulo. O comportamento do processo de MDC com soluções com características diversas quanto à dependência da solubilidade com a temperatura e quanto à largura da zona metaestável foi analisado. Esta análise permitiu o estabelecimento de estratégias operacionais visando a minimização da possibilidade de nucleação no interior do módulo, onde verificou-se que para sais com grande variabilidade da solubilidade com a temperatura, um pequeno resfriamento no cristalizador é suficiente para garantir condições de subsaturação no interior do módulo (inclusive na interface retentato-membrana), sem grande ônus energético para o processo. Também foi observado que no caso de sais com pequena variabilidade da solubilidade com a temperatura, mas com largura da zona metaestável elevada, existe certo ônus energético, porém não tão acentuado como no caso de sais com zona metaestável estreita. No extremo oposto, verificou-se que para sais cuja solubilidade varia muito pouco com a temperatura e que possuem largura da zona metaestável pequena, caso do NaCl, a operação com resfriamento no cristalizador não é viável pois aumenta excessivamente o consumo energético do processo, sendo nesses casos preferível a operação “isotérmica” – sem resfriamento no cristalizador – e o convívio com a possibilidade de nucleação. Foi discutido que a possibilidade de nucleação no interior do módulo aparentemente não é um obstáculo à implementação do processo MDC, pois experimentos preliminares em escala de bancada indicam que mesmo nestes casos é possível operar-se em ciclos de algumas horas sem queda apreciável do fluxo. Pesquisas adicionais neste sentido, que abordem o problema do bloqueio dos poros da membrana por cristais e formas de minimizá-lo, são necessárias para subsidiar a implementação desta tecnologia em escala industrial.

Foi também proposto um fluxograma alternativo para o processo de MDC, onde foi introduzido um circuito de pré-concentração da alimentação antes do circuito de cristalização, para o caso de alimentação com soluções muito diluídas. Este esquema proporcionou um aumento do fluxo permeado global do processo e consequentemente uma redução na área total de membrana microporosa requerida, valendo-se da maior atividade da água característica de soluções diluídas. Verificou-se que através do processo com pré-concentração da alimentação de 5% até 10%

em massa – no caso de dessalinização de uma solução de NaCl – foi possível reduzir-se a área total requerida de membrana em 27,1%, e o consumo energético específico do processo em 10,6%, quando comparado ao processo clássico sem pré-concentração. Em função de tais resultados, sugere-se como tema para futura investigação a possibilidade de otimização do processo MDC através de sua realização em estágios, bem como uma análise aprofundada de viabilidade econômica e uma avaliação rigorosa de impacto ambiental deste processo.

REFERÊNCIAS

ALKHUDHIRI, A.; DARWISH, N.; HILAL, N. Membrane distillation: a comprehensive review. **Desalination**. New York, n. 287, p. 2-18, 2012.

ALKLAIBI, A.; LIOR, N. Membrane distillation desalination: status and potential. **Desalination**. New York, n. 171, p. 111-131, 2004.

AMERICAN INSTITUTE OF CHEMICAL ENGINEERS. New York. Forward osmosis pilot plant for seawater desalination. Disponível em: <http://chenected.aiche.org/tools-techniques/forward-osmosis-pilot-plant-for-seawater-desalination/>. Acesso em: 11 set. 2013.

BABU, B.R.; RASTOGI, N.K.; RAGHAVARAO, K.S.M.S. Concentration and temperature polarization effects during osmotic membrane distillation. **J. Membr. Sci.** New York, n. 322, p. 146-153, 2008.

BAKER, R.W. **Membrane technology and applications**. 2nd ed. West Sussex: John Wiley & Sons, 2004. 538 p.

BARDUHN, A.; MANUDHANE, A. Temperatures required for eutectic freezing of natural waters. **Desalination**. New York, n. 28, p. 233-241, 1979.

BEERS, K. J. **Numerical Methods for Chemical Engineering: Applications in Matlab**. Cambridge: Cambridge University Press, 2007. 474 p.

BERMINGHAM, S.K.; VERHEIJEN, T.J.T.; KRAMER, H.J.M. Optimal design of solution crystallization processes with rigorous models. **Trans IChemE**. London, n. 81, p. 893-903, 2003.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Resolução n.357, 17 de março de 2005. 2005.

CELERE, M.; GOSTOLI, C. The heat and mass transfer phenomena in osmotic membrane distillation. **Desalination**. New York, n. 147, p. 133-138, 2002.

CHARCOSSET, C. A review of membrane processes and renewable energies for desalination. **Desalination**. New York, n. 245, p. 214-231, 2009.

CHELME-AYALA, P.; SMITH, D.W.; EL-DIN, M.G. Membrane concentrate management options: a comprehensive critical review. **Can. J. Civ. Eng.** Ottawa, n. 36, p. 1107-1119, 2009.

CHEMICAL ENGINEERING MAGAZINE. New York: Access Intelligence, agosto de 2013.

CHEN, H.; SHONNARD, D.R. Systematic framework for environmentally conscious chemical process design: early and detailed design stages. **Ind. Eng. Chem. Res.** New York, n. 43, p. 535-552, 2004.

CHUNG, T. *et al.* Forward osmosis processes: yesterday, today and tomorrow. **Desalination**. New York, n. 287, p. 78-81, 2012.

COLLARES, S. **Avaliação do uso de recursos hídricos em refinarias de petróleo: um estudo de caso na Petrobras**. 2004. 150 páginas. Dissertação – Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2004.

CREUSEN, R.J.M. *et al.* Brine treatment by membrane distillation-crystallization (MDC) process. In: Euromembrane Conference 2012, 2012, The Netherlands.

CURCIO, E.; CRISCUOLI, A.; DRIOLI, E. Membrane crystallizers. **Ind. Eng. Chem. Res.** Austin, n. 40, p. 2679-2684, 2001.

CURCIO, E.; DRIOLI, E. Membrane distillation and related operations – a review. **Sep. Purif. Reviews**. London, n. 34, p. 35-86, 2005.

DOUGLAS, J.M. A hierarchical decision procedure for process synthesis. **AIChE Journal**. New York, n. 31, p. 353-362, 1985.

DRIOLI, E.; CALABRO, J.V.; JIAO, B.L. The preliminar study on the concentration of Orange juice by membrane distillation. In: 7th. International Citrus Congress, 1992, Acireale.

EDWIE F.; CHUNG, T. Development of hollow fiber membranes for water and salt recovery from highly concentrated brine via direct contact membrane distillation and crystallization. **J. Membr. Sci.** New York, n. 421, p. 111-123, 2012.

EL-BOURAWI, M.S. *et al.* A framework for better understanding membrane distillation separation processes. **J. Membr. Sci.** New York, n. 285, p. 4-29, 2006.

EMETS, S.V.; HOO, K.A.; MANN, U. A modified hierarchy for designing chemical processes. **Ind. Eng. Chem. Res.** New York, n. 45, p. 5037-5043, 2006.

FERNÁNDEZ-TORRES, M.J. *et al.* A comparative life cycle assessment of eutectic freeze crystallization and evaporative crystallization for the treatment of saline wastewater. **Desalination**. New York, n. 306, p. 17-23, 2012.

FISCHER, C.D.; IRIBARREN, O.A. Mass integration as a design heuristic: Improvements in the HDA process. **Ind. Eng. Chem. Res.** New York, n. 50, p. 12664-12677, 2011.

FORNARI, M; GODOI, L. Cresce reuso de água no Brasil. **Saneamento Ambiental**, São Paulo, n. 162, p. 12-15, junho 2012.

GENTIL, V. **Corrosão**. Rio de Janeiro: LTC, 2007. 353 p.

GETHARD, K.; SAE-KHOW, O.; MITRA, S. Water desalination using carbon-nanotube-enhanced membrane distillation. **Applied Mat. & Interf.** Washington, n. 3, p. 110-114, 2011.

GRYTA, M. Fouling in direct contact membrane distillation process. **J. Membr. Sci.** New York, n. 325, p. 383-394, 2008.

GRYTA, M. Osmotic MD and other membrane distillation variants. **J. Membr. Sci.** New York, n. 246, p. 145-156, 2005.

GRYTA, M. Polyphosphates used for membrane scale inhibition during water desalination by membrane distillation. **Desalination.** New York, n. 285, p. 170-176, 2012.

GRYTA, M.; TOMASZEWSKA, M.; KARAKULSKI, K. Wastewater treatment by membrane distillation. **Desalination.** New York, n. 198, p. 67-73, 2006.

GUAN, G. *et al.* Analysis of Membrane Distillation Crystallization System for High Salinity Brine Treatment with Zero Discharge Using Aspen Flowsheet Simulation. **Ind. Eng. Chem. Res.** New York, n. 51, p. 13405–13413, 2012.

GÜNTHER, R. *et al.* Engineering for high pressure reverse osmosis. **J. Membr. Sci.** New York, n. 121, p. 95-107, 1996.

van der HAM, F. *et al.* Eutectic freeze crystallization simultaneous formation and separation of two solid phases. **J. Crystal Growth.** New York, n. 198/199, p. 744-748, 1999.

van der HAM, F. *et al.* Eutectic freeze crystallization: application to process streams and waste water purification. **Chem. Eng. Processing.** New York, n. 37, p. 207-213, 1998.

van der HAM, F.; SECKLER, M.M.; WITKAMP, G.J. Eutectic freeze crystallization in a new apparatus: the cooled disk column crystallizer. **Chem. Eng. Processing.** New York, n. 43, p. 161-167, 2004.

HIMAWAN, R.J.C. *et al.* Dynamic modeling and simulation of eutectic freeze crystallization. **J. Crystal Growth.** New York, n. 237-239, p. 2257-2263, 2002.

JENSEN, M.B. *et al.* A model of direct contact membrane distillation for black currant juice. **J. Food Eng.** New York, n. 107, p. 405-414, 2011.

JI, X. *et al.* Membrane distillation – crystallization of seawater reverse osmosis brines. **Sep. & Purif. Tech.** New York, n. 71, p. 76-82, 2011.

JI, X. *et al.* Membrane distillation-crystallization of seawater reverse osmosis brines. **Sep. Pur. Tech.** New York, n. 71, p. 76-82, 2010.

JOHANNSEN, P.; KARLAPUDI, R.; REINHOLD, G. High pressure reverse osmosis for wastewater minimization and zero liquid discharge applications. **Desalination.** New York, n. 199, p. 84-85, 2006.

KHAYET, M.; COJOCARU, C. Air gap membrane distillation: desalination, modeling and optimization. **Desalination**. New York, n. 287, p. 138-145, 2012.

KHAYET, M.; KHULBE, K.C.; MATSUURA, T. Characterization of membranes for membrane distillation by atomic force microscopy and estimation of their vapor transfer coefficients in vacuum membrane distillation process. **J. Membr. Sci.** New York, n. 238, p. 199-211, 2004.

KHAYET, M.; MATSUURA, T.; QTAISHAT, M. Design of novel direct contact membrane distillation membranes. **Desalination**. New York, n. 192, p. 105-111, 2006.

KOSCHIKOWSKI, J.; WIEGHAUS, M.; ROMMEL, M. Membrane distillation for solar desalination. In: CIPPOLINA, A.; MICALÉ, G.; RIZZUTI, L. **Seawater desalination: conventional and renewable energy processes**. Palermo: Springer, 2009.

KRAMER, H.J.K.; BERMINGHAM, S.K.; van ROSMALEN, G.M. Design of industrial crystallizers for a given product quality. **J. Crystal Growth**. New York, n. 198, p. 729-734, 1999.

KULLAB, A.; MARTIN, A. Membrane distillation and applications for water purification in thermal cogeneration plants. **Sep. & Purif. Tech.** New York, n. 76, p. 231-237, 2011.

LAWSON, K.W.; LLOYD, D.R. Membrane distillation. **J. Membr. Sci.** New York, n. 124, p. 1-25, 1997.

LEWIS, A. *et al.* Design of a eutectic freeze crystallization process for multicomponent waste water stream. **Chem. Eng. Res. Des.** New York, n. 88, p. 1290-1296, 2010.

LEWIS, A. *et al.* **Industrial Crystallization: Fundamentals and Applications**. Cambridge: Cambridge University Press, 2015. 350 p.

LI, J. *et al.* Treatment of high salinity brines by direct contact membrane distillation: effect of membrane characteristics and salinity. **Chemosphere**. New York, n. 140, p. 143-149, 2015.

MARIAH, L. *et al.* Membrane distillation of concentrated brines – role of water activities in the evaluation of driving force. **J. Membr. Sci.** New York, n. 280, p. 937-947, 2006.

MARTINETTI, C.R.; CHILDRESS, A.E.; CATH, T.Y. High recovery of concentrated RO brines using forward osmosis and membrane distillation. **J. Membr. Sci.** New York, n. 331, p. 31-39, 2009.

MARTÍNEZ-DÍEZ, L.; VÁZQUEZ-GONZÁLEZ, M.I. Effects of polarization on mass transport through hydrophobic porous membranes. **Ind. Eng. Chem. Res.** Austin, n. 37, p. 4128-4135, 1998.

MARTINÉZ-DIÉZ, L.; VÁZQUEZ-GONZÁLEZ, M.I. Temperature and concentration polarization in membrane distillation of aqueous salt solutions. **J. Membr. Sci.** New York, n. 156, p. 265-273, 1999.

MCGINNIS, R.L. *et al.* Pilot demonstration of the NH_3/CO_2 forward osmosis desalination process on high salinity brines. **Desalination**. New York, n. 312, p. 67-74, 2013.

MERICQ, J.P.; LABORIE, S.; CABASSUD, C. Evaluation of systems coupling vacuum membrane distillation and solar energy for seawater desalination. **Chem. Eng. J.** New York, n. 166, p. 596-606, 2011.

MERSMANN, A.; KIND, M. Chemical engineering aspects of precipitation from solution. **Chem. Eng. Tech.** New York, n. 11, p. 264-276, 1988.

MEZHER, T. *et al.* Techno-economic assessment and environmental impacts of desalination technologies. **Desalination**. New York, n. 266, p. 263-273, 2011.

MICALE, G.; CIPOLLINA, A.; RIZZUTI, L. **Seawater Desalination**. Berlin: Springer-Verlag, 2009. 306 p.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Caderno setorial de recursos hídricos: indústria e turismo**. Governo do Brasil, 2006.

MULLIN, J.W. **Crystallization**. 4th ed. Oxford: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2001. 594 p.

NARIYOSHI, Y.N.; PANTOJA, C.E.; SECKLER, M.M. Membrane distillation crystallization of concentrated brines: crystal morphology and transmembrane flux analysis. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON INDUSTRIAL CRYSTALLIZATION, 19th, 2014, Toulouse. **Resumos**. Toulouse: ISIC19, 2014.

NATIONAL RESEARCH COUNCIL. **Review of the desalination and water purification technology roadmap**. Washington: The National Academies Press, 2004.

PASCUAL, M.R. *et al.* A novel scraped cooled wall crystallizer: recovery of sodium carbonate and ice from an industrial aqueous solution by eutectic freeze crystallization. **Chem. Eng. Res. Des.** New York, n. 88, p. 1252-1258, 2010.

PÉREZ-GONZÁLEZ, A. *et al.* State of the art and review on the treatment Technologies of water reverse osmosis concentrates. **Water Research**, New York, n. 46, p. 267-283, 2012.

PERRY, R.H.; GREEN, D.W. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 7th ed. New York: McGraw Hill, 1997. 2400 p.

PRONK, P.; FERREIRA, C.A.I.; WITKAMP, G.J. Prevention of crystallization fouling during eutectic freeze crystallization in fluidized bed heat exchangers. **Chem. Eng. Processing**. New York, n. 47, p. 2140-2149, 2008.

RAJAGOPAL, S.; NG, K.M.; DOUGLAS, J.M. A hierarchical procedure for the conceptual design of solids processes. **Comput. Chem. Eng.** New York, n. 16, p. 14-24, 1992.

RANDALL, D.G.; NATHOO, J.; LEWIS, A.E. A case study for treating a reverse osmosis brine using eutectic freeze crystallization – approaching zero waste process. **Desalination**. New York, n. 266, p. 256-262, 2011.

RANDOLPH, A.D.; LARSON, M.A. **Theory of Particulate Processes**. London: Academic Press, 1971. 251 p.

RAUNTENBACK, R.; LINN, T. High-pressure reverse osmosis and nanofiltration, a “zero discharge” process combination for the treatment of waste water with severe fouling/scaling potential. **Desalination**. New York, n. 105, p. 63-70, 1996.

REDDY, S.T. *et al.* Recovery of $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ from a reverse osmosis retentate by eutectic freeze crystallization technology. **Chem. Eng. Res. Des.** New York, n. 88, p. 1153-1157, 2010.

RITTER, S.K. Halocarbons reassessed. **C&E News**. Washington, n. 34, p. 27-28, agosto de 2013.

SAFFARINI, R.B. *et al.* Technical evaluation of stand-alone solar powered membrane distillation systems. **Desalination**. New York, n. 286, p. 332-341, 2012.

SANDLER, S.I. **Chemical, Biochemical and Engineering Thermodynamics**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2006. 912 p.

SANTIAGO, V.M.J. Pesquisas e implantação de tecnologias de ponta no tratamento e reuso de efluentes hídricos em refinarias. In: VII SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE QUALIDADE AMBIENTAL, 2010, Porto Alegre.

SÃO PAULO (Estado). Lei nº 11.605 de 24 de dezembro de 2003. Dispõe sobre o Plano Plurianual para o período de 2004/2007. Assessoria Técnico-Legislativa, São Paulo, 24 de dezembro de 2003.

SCHNEIDER, K. Membranes and modules for transmembrane distillation. **J. Membr. Sci.** New York, n. 39, p. 25-42, 1988.

SCHOFIELD, R.W. *et al.* Factors affecting flux in membrane distillation. **Desalination**. New York, n. 77, p. 279-294, 1990.

SCHOFIELD, R.W.; FANE, A.G.; FELL, C.J.D. Heat and mass transfer in membrane distillation. **J. Membr. Sci.** Amsterdam, n. 33, p. 299-313, 1987.

SECKLER, M.M. *et al.* Salt crystallization on a 1 m³ scale: from hierarchical design to pilot plant operation. **I&EC Research**. New York, 2013.

SHIRAZI, S.; LIN, C.J.; CHEN, D. Inorganic fouling of pressure-driven membrane processes – a critical review. **Desalination**. New York, n. 250, p. 236-248, 2010.

SILVA TELLES, P.C. **Materiais para Equipamentos de Processo**. Rio de Janeiro: Interciência, 1986. 244 p.

van SPRONSEN, J. *et al.* Eutectic freeze crystallization from the ternary Na₂CO₃-NaHCO₃-H₂O system: a novel scraped wall crystallizer for the recovery of soda from an industrial aqueous stream. **Chem. Eng. Res. Des.** New York, n. 88, p. 1259-1263, 2010.

SRISURICHAN, S.; JIRARATANANON, R.; FANE, A.G. Mass transfer mechanisms and transport resistances in direct contact membrane distillation process. **J. Membr. Sci.** New York, n. 277, p. 186-194, 2006.

STEPAKOFF, G.L. *et al.* Development of a eutectic freezing process for brine disposal. **Desalination**. New York, n. 14, p. 25-38, 1974.

STRATHMANN, H. Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications. **Desalination**. New York, n. 264, p. 268-288, 2010.

SUSANTO, H. Towards practical implementations of membrane distillation. **Chem. Eng. Processing**. New York, n. 50, p. 139-150, 2011.

TANAKA, Y. A computer simulation of continuous ion exchange membrane electrodialysis for desalination of saline water. **Desalination**. New York, n. 249, p. 809-821, 2009.

TANG, W.; NG, H.Y. Concentration of brine by forward osmosis: performance and influence of membrane structure. **Desalination**. New York, n. 224, p. 143-153, 2008.

THE DOW CHEMICAL COMPANY. **Product Information: Dow Filmtec membranes**. Form n. 609-00377-0811, 2012.

TUN, C.M. *et al.* Membrane distillation crystallization of concentrated salts – flux and crystal growth. **J. Membr. Sci.** New York, n. 257, p. 144-155, 2005.

UNESCO. **Managing water under uncertainty and risk**: the United nations world water development report 4. Paris: United Nations Scientific and Cultural Organization, 2012. v. 1.

UNITED NATIONS. World population will increase by 2.5 billion by 2050. **Press release POP/952**, New York, 13 de março de 2007.

VAESSEN, R.J.C.; HAM, F.v.d.; WITKAMP, G.J. Eutectic freeze crystallization using CO₂ clathrates. **Annals New York Academy of Sciences**. New York, p. 483-495, 2000.

YANG, X. *et al.* Performance improvement of PVDF hollow fiber-based membrane distillation process. **J. Membr. Sci.** New York, n. 369, p. 437-447, 2011.

YUN, Y. *et al.* Direct contact membrane distillation mechanism for high concentration NaCl solutions. **Desalination**. New York, n. 188, p. 251-262, 2006.

ZEMAITIS, J.F. *et al.* **Handbook of Aqueous Electrolyte Thermodynamics**. New York: AIChE, 1986. 852 p.

APÊNDICE

Codificação em MATLAB: Modelo Matemático para Projeto de Processo de MCD

Parte 1: Modelo Principal

```

clear
clc
tic
global m1 m5 m7 x1 x4 x6
global KM dt cpt cps nt A B C kmeff em La h1 h0 Fsal Ms alpha1 Af KL rhoth
fI B0 B1 Cca vc va v zc za kbol na e b

%INPUT - CONDICÕES DE OPERAÇÃO:
m1=1000; %vazão de alimentação [kg/h]
x1=0.05; %fração massica da alimentação
t1=25+273.15; %temperatura da alimentação [K]
t3=70+273.15; %temperatura de entrada do retentado [K]
t10=30+273.15; %temperatura de entrada do destilado [K]
S4=1.0015; %grau de saturação na saída do módulo
Tm=(t3+t10)/2; %temperatura média da membrana [K]

%INPUT - PROPRIEDADES FÍSICAS:
Ms=0.05844; %peso molecular do sal [kg/mol]
Pm=1.013e5; %pressão do espaço-vapor da membrana [Pa abs]
Dif=2.614e-5; %difusividade do vapor de água no ar [m²/s]
Ds=1.59e-9; %difusividade do sal na água [m²/s]
Ls=-66570.12; %entalpia de cristalização do NaCl [J/kg]
kar=0.00031417*Tm^0.7786/(1-0.7116/Tm+2121.7/(Tm^2)); %condutividade
termica do ar [W/m.K] (Perry)
km=0.17; %condutividade termica do material da membrana [W/m.K]
Ma=0.0180153; %peso molecular da água [kg/mol]
La=(5.2053e7*(1-t3/647.096)^(0.3199-
0.212*(t3/647.096)+0.25795*(t3/647.096)^2))/18.015; %calor latente de
vaporização da água [J/kg] (Perry)
mv=2e-5; %viscosidade do vapor de água [Pa.s]
DTmax=1; %maximum supercooling para o sal [°C]
d_cr=2170; %densidade dos cristais [kg/m³]

%INPUT - DADOS CONSTRUTIVOS DO MÓDULO DE MEMBRANAS:
Ret=8000; %numero de Reynolds nos tubos
vt=1.5; %velocidade de escoamento nos tubos [m/s]
r=(0.2e-6)/2; %raio dos poros da membrana [m]
em=100e-6; %espessura da membrana [m]
ep=0.8; %porosidade da membrana [m]
X=(2-ep)^2/ep; %tortuosidade da membrana (Lagana et al.)
ang=120; %ângulo água-membrana (Teflon=108-115, PVDF=107; PP=120)
c=0.0006; %claro entre tubos [m]

%INPUT - PARAMETROS E CONSTANTES:
R=8.314; %constante universal dos gases [J/K.mol]
A=4.6543; %parametro de Antoine para a água
B=1435.264; %parametro de Antoine para a água
C=-64.848; %parametro de Antoine para a água

%INPUT - PARAMETROS DO MODELO DE PITZER:
vc=1; %coef. estequiometrico cation
va=1; %coef. estequiometrico anion
zc=+1; %carga cation

```

```

za=-1; %carga anion
B0=0.0765; %parametro de Pitzer para o sal
B1=0.2664; %parametro de Pitzer para o sal
Cca=0.00127; %parametro de Pitzer para o sal
alpha1=2; %eletrolitos 1-1, 2-1, 1-2, 3-1, 4-1, 5-1
alpha2=0; %eletrolitos 1-1, 2-1, 1-2, 3-1, 4-1, 5-1
b=1.2; %eletrolitos 1-1
e=4.8e-10; %carga do eletron [e.s.u.]
kbol=1.38045e-16; %constante de Boltzmann [erg/K]
na=6.0232e23; %numero de avogadro [1/mol]

%INPUT - PARAMETROS DA CRISTALIZACAO
Lm=1.0e-3; %tamanho médio do cristal [m]
Gr=3e-7; %taxa de crescimento do cristal [m/s]
Mt=0.20; %teor de solidos na suspensao
Rhd=0.6; %relacao altura-diametro do cristalizador

%SOLUCAO
%Inicializacao
t4i=50+273.15;
t4=40+273.15;
iter=1
while abs(t4-t4i)>1
t4i=t4;
t6=t4i;
m7=m1*(1-x1);
m5=m1-m7;
x6=-2.8018e-9*t6^3+4.0394e-6*t6^2-1.5476e-3*t6+0.44121;
x4_sat=-2.8018e-9*t4^3+4.0394e-6*t4^2-1.5476e-3*t4+0.44121;
x4=S4*x4_sat;
yo=[m1 m1 m1 m1 x6 x6]';
y=fsolve(@fun_MDC,yo);
m2=y(1);
m3=y(2);
m4=y(3);
m6=y(4);
m10=m3;
x2=y(5);
x3=y(6);
%SOLUCAO DO MODULO MD
mli=m1; %vazão de alimentacao [kg/h]
m1=1;
L=0;%inicializacao
passo=1;
k=1
while abs(mli-m1)>1;
L=L+passo;
x3_calc=0.25;
x3=0.26; %initial guess, fracao massica entrada modulo
tcr=t1; %inicializacao
t4=tcr;
while abs(x3_calc-x3)>0.00001;
x3=x3_calc;
tcr=t4;
m0=(x3/(1-x3))*(1/Ms); %molalidade do retentato na entrada [mols sal/Kg
agua]
Ft0=m3/3600; %vazão de circulação de retentato [kg/s]
Fs0=m10/3600; %vazão de circulação de destilado [kg/s]
Tt0=t3; %temperatura entrada retentato [K]
Ts0=t10; %temperatura entrada permeado [K]
rho=-0.4285*t3+1325.6; %densidade do retentato [kg/m3]

```

```

rhos=999.974950*(1-((Ts0-273.15+(-3.983035))^2*(Ts0-
273.15+301.797)))/(522528.9*(Ts0-273.15+69.34881))); %densidade do permeado
[kg/m3]
Fsal=m0*Ms/(1+m0*Ms)*Ft0; %vazao massica de NaCl [kg/s]
mit=6e10*Tt0^-5.578; %viscosidade do retentato [Pa.s]
dt=Ret*mit/(rhot*vt);
nt=Ft0/(rhot*vt*pi/4*dt^2);
cpt=27.129*m0^2-295.89*m0+4197.5; %calor específico retentato [J/kg.K]
kt=-0.432+0.0057255*Tt0-0.000008078*Tt0^2+1.861e-9*Tt0^3; %condutividade
termica retentato [W/m.k] (Perry)
Prt=cpt*mit/kt; %numero de Prandtl retentato [-]
Sct=mit/(rhot*Ds); %numero de Schmidt retentato [-]
if Ret>4000
    Nut=0.026*Ret^0.8*Prt^0.3; %numero de Nusselt lado tubos, turbulento [-]
    KL=0.023*Ret^0.8*Sct^0.33*Ds/dt; %coef. mass transfer soluto (Dittus-
Boelter) [m/s]
    Tubos=' - turbulento - ';
else
    Nut=0.13*Ret^0.64*Prt^0.38; %numero de Nusselt lado tubos, laminar [-]
    KL=1.62*vt^0.33*dt^(-0.33)*Ds^0.67*L^(-0.33); %coef. mass transfer
soluto (Levesque) [m/s]
    Tubos=' - laminar - ';
end
ks=-0.432+0.0057255*Ts0-0.000008078*Ts0^2+1.861e-9*Ts0^3; %condutividade
termica permeado [W/m.k] (Perry)
h1=Nut*kt/dt; %coeficiente troca termica lado tubos [W/m2.K]
ds=(dt+2*em)*(nt/0.319)^(1/2.142); %diametro interno do casco (Kern) [m]
mis=6e10*Ts0^-5.578; %viscosidade do permeado [Pa.s]
cps=6e-5*Ts0^3-0.0482*Ts0^2+13.801*Ts0+2398.2; %calor especifico permeado
[J/kg.K]
As=pi/4*ds^2-nt*pi/4*(dt+2*em)^2; %area livre lado casco [m2]
Pt=(dt+2*em)*1.25; %pitch dos tubos [m]
dhs=4*(1/2*Pt*0.86*Pt-1/2*pi/4*(dt+2*em)^2)/(1/2*pi*(dt+2*em)); %diametro
hidraulico lado casco [m]
vs=(Fs0/rhos)/As; %velocidade no casco [m/s]
Gs=Fs0/As; %velocidade massica lado casco [kg/m2.s]
Res=Gs*dhs/mis; %numero de Reynolds lado casco (permeado) [-]
Prs=cps*mis/ks; %numero de Prandtl lado casco (permeado) [-]
Nus_lam=0.664*Res^(1/2)*Prs^(1/3);
Nus_turb=0.037*Res^0.8*Prs/(1+2.44*Res^-0.1*(Prs^(2/3)));
Nus_i=(Nus_lam^2+Nus_turb^2)^(1/2)+0.3;
SL=dt+c; %espaçamento longitudinal entre tubos
be=SL/dt;
fa=1+2/(3*be);
Nus=Nus_i*fa; %numero de Nusselt lado tubos (staggered arrangement)
h0=Nus*ks/(pi*dt/2); %coeficiente troca termica lado casco [W/m2.K]
kmeff=ep*kar+(1-ep)*km; %condutividade termica especifica da membrana
[W/m.K]
Uo=1/(1/h1+1/h0+em/kmeff); %coeficiente global de troca termica
Area=pi*dt*L*nt; %Area total da membrana

%CALCULOS -PERDA DE CARGA E WETTING
    %Tubos
C1=(2.457*log(1/((7/Ret)^0.9+0.27*1.5e-6/dt)))^16;
C2=(37530/Ret)^16;
ft=8*((8/Ret)^12+1/(C1+C2)^1.5)^(1/12);
DPt=ft*L/dt*vt^2/(2*9.81)*rhot*9.81/1000; %[kPa]
    %Casco
fs=-0.00869*log(Res)+0.13706;
DPs=((4*fs*Gs^2*ds)/(2*rhos*dhs))/1000; %[kPa]

```

```

%LEP
angle=ang*pi/180; %liquid-solid contact angle
gamma=(7.564-0.0141*(Tt0-273.15)-3e-5*(Tt0-273.15)^2)/100; %liquid surface
tension [N/m]
LEP=(-2*0.75*gamma*cos(angle)/r)/1000; % penetration pressure [kPa]

%CALCULOS - ATIVIDADE DA AGUA (MODELO DE PITZER)
v=va+vc;
mc0=vc*m0;
ma0=va*m0;
fI=(vc*zc^2+va*za^2)/2;
I=fI*m0;
D=87.740-0.4008*(Tt0-273.15)+9.398e-4*(Tt0-273.15)^2-1.410e-6*(Tt0-
273.15)^3;
d0=(999.974950*(1-((Tt0-273.15+(-3.983035))^2*(Tt0-
273.15+301.797)))/(522528.9*(Tt0-273.15+69.34881))))/1000;
Af=1/3*(e/sqrt(D*kbol*Tt0))^3*sqrt(2*pi*d0*na/1000);
Bca=B0+B1*exp(-alpha1*sqrt(I));
f=-Af*sqrt(I)/(1+b*sqrt(I));
osm=(abs(zc*za)*f+m0*(2*vc*va/v)*Bca+m0^2*(2*(vc*va)^(3/2)/v)*Cca)+1;
aw0=exp(-osm*18.015*(vc*mc0+va*ma0)/1000);

%CALCULO DO COEFICIENTE GLOBAL DE TRANSFERENCIA DE MASSA
Pli=(aw0*10^(A-B/(Tt0+C)))*1e5;
P0i=(10^(A-B/(Ts0+C)))*1e5;
Y1=1-Pli/Pm; %Fracao molar de ar nos poros, lado quente
Y0=1-P0i/Pm; %Fracao molar de ar nos poros, lado frio
Yln=(Y1-Y0)/(log(Y1)-log(Y0)); %Fracao molar de ar nos poros, media
logaritmica
Kd=1/Yln*Dif*ep/(X*em)*Ma/(R*Tm); %coef. transf. massa (molecular)
[kg/m2.Pa.s]
Kk=1.064*r*ep/(X*em)*(Ma/(R*Tm))^0.5; %coef. transf. massa (Knudsen)
[kg/m2.Pa.s]
Kp=0.125*(r^2*ep/(X*em))*Ma*Pm/(mv*R*Tm);
KM=(Yln/Kd+1/Kk)^(-1);

%SOLUCAO DO SISTEMA DE EQUACOES ALGEBRICO-DIFERENCIAIS C/ SHOOTING METHOD
i=1;
Tol_Ts=10;
while abs(Tol_Ts)>0.1;
Ts0_guess=Ts0+0.1*i;
x0=[Ft0;Fs0;Tt0;Ts0_guess;0.0001;2e4;1e4;Tt0;Ts0;40000;6;0.07;-
0.31;1.24;0.75;6.2;1.05;0.6;80;999;0.4];
zspan=[0 L];
M=[eye(4,4) zeros(4,17);zeros(17,21)];
options=odeset('Mass',M,'MassSingular','yes','MStateDependence','none');
[z,x]=ode15s(@fun_MDC_rev16_iso,zspan,x0,options);
[NL NC]=size(z);
Ts=[z x(:,4)];
Ts_L=Ts(NL,2);
Tol_Ts=Ts0-Ts_L;
i=i+1;
end
Fs=[z x(:,2)];
Fs_L=Fs(NL,2);
Delta_Fs=Fs0-Fs_L;
j=1;
Tol_Ts=1;
while abs(Tol_Ts)>0.1;
Ts0_guess=Ts0+0.1*j;

```

```

x0=[Ft0;Fs0;Tt0;Ts0_guess;0.0001;2e4;1e4;Tt0;Ts0;40000;6;0.07;-
0.31;1.24;0.75;6.2;1.05;0.6;80;999;0.4];
zspan=[0 L];
M=[eye(4,4) zeros(4,17);zeros(17,21)];
options=odeset('Mass',M,'MassSingular','yes','MStateDependence','none');
[z,x]=ode15s(@fun_MDC_rev16_iso,zspan,x0,options);
[NL NC]=size(z);
Ts=[z x(:,4)];
Ts_L=Ts(NL,2);
Tol_Ts=Ts0-Ts_L;
j=j+1;
end

Conc=[z x(:,11)];
Fluxo=[z x(:,5)*3600];
Ativ=[z x(:,15)];
TPC=[z x(:,18)];
CPC=[z x(:,17)];
'Temp. Bulk / Temp. Interfaces';
[z x(:,3)-273.15 x(:,4)-273.15 x(:,8)-273.15 x(:,9)-273.15];
Tmr=(x(:,8)+x(:,9))/2;
Erro_Tm=(Tm-Tmr)/Tmr*100;
Ft=[z x(:,1)];
Tt=[z x(:,3)];
Tt_L=Tt(NL,2);
Ft_L=Ft(NL,2);
Fs=[z x(:,2)];
Fs_L=Fs(NL,2);
Fs_0=Fs(NC,2);
Ts_0=Ts(NC,2);
m_ret=[z x(:,11)];
m_L=m_ret(NL,2);
Delta_Fs=Fs0-Fs_L;
Delta_Ts=Ts0-Ts_L;
Fs_var=(Fs0-Fs_L)/Fs0*100;
Ts_var=(Ts0-Ts_L)/Ts0*100;
frac_bulk=(x(:,11)*Ms)/(1+x(:,11)*Ms);
frac_inter=(x(:,16)*Ms)/(1+x(:,16)*Ms);
sat_line=-2.8018e-9*x(:,3).^3+4.0394e-6*x(:,3).^2-1.5476e-3*x(:,3)+0.44121;
mslz_line=-2.8018e-9*x(:,8).^3+4.0142e-6*x(:,8).^2-1.5234e-
3*x(:,8)+0.43661;
Conc_retentato=[z x(:,3)-273.15 frac_bulk frac_inter sat_line mslz_line];

% BALANCO MATERIAL MDC
t4=Tt_L;
m4=Ft_L*3600;
x4=Fsal/Ft_L;
x4_sat=-2.8018e-9*t4^3+4.0394e-6*t4^2-1.5476e-3*t4+0.44121;
m7=m3-m4;
x6=-2.8018e-9*tcr^3+4.0394e-6*tcr^2-1.5476e-3*tcr+0.44121;
m5=m4*(x4-x6)/(1-x6);
m6=m4-m5;
m1=m3-m6;
x3_calc=(m1*x1+m6*x6)/m3;
end
k=k+1
if m1>m1i
    L=L-passo;
    passo=passo/2;
end
end

```



```

iter=iter+1
end
S4=x4/x4_sat;
m2=m3;
m8=m10+m7;
m9=m8-m7;
x2=x3;
t6=tcr;
t5=t6;
t2=(m1*t1+m6*t6)/m2;
t8=Ts_0;
t7=t8;
t9=t7;

[P,S]=polyfit (z,x(:,10),2);
Qm=pi*(dt+em)*nt*(P(1)*L^3/3+P(2)*L^2/2+P(3)*L) %W
Qh=m2*cpt*(t3-t2)/3600; %W
Qc=m10*cps*(t10-t8)/3600; %W
P_pump_ret=(m3/3600*1/1195*DPT*1000)/0.5; %W
P_pump_dist=(m10/3600*1/1195*DPs*1000)/0.5;%W
P_pump=P_pump_ret+P_pump_dist;
x1_sat=-2.8018e-9*t1^3+4.0394e-6*t1^2-1.5476e-3*t1+0.44121;
x3_sat=-2.8018e-9*t3^3+4.0394e-6*t3^2-1.5476e-3*t3+0.44121;
x2_sat=-2.8018e-9*t2^3+4.0394e-6*t2^2-1.5476e-3*t2+0.44121;
S1=x1/x1_sat;
S3=x3/x3_sat;
S2=x2/x2_sat;
N_medio=m7/Area;
Qvap=m7/3600*La; %Calor utilizado para vaporizar a agua
q_esp=((Qh+P_pump)/1000)/m7; %Consumo especifico de energia [kW.h/kg]
Eff=Qvap/Qm*100; %Eficiencia termica do processo
Wvap=Qh/La*3600; %Consumo de vapor saturado no heater
wvap=Wvap/m7; %Consumo especifico de vapor seco por kg de destilado
Qcr=(-m4*(-Ls*(x4-x6)/(x4+1)+cpt*(t4-t6)))/3600; %carga termica
cristalizador [W]

%CALCULOS PARA O CRISTALIZADOR
t_res=(Lm/(4*Gr)); %tempo de residencia [s]
F_vol=(m5/3600)/(Mt*d_cr); %taxa de producao volumetrica [m3/s]
V_cr=F_vol*t_res; %volume da suspensao [m3]
D_cr=((4*V_cr)/(pi*Rhd))^(1/3); %diametro do cristalizador [m]

%APRESENTACAO DOS RESULTADOS
format shortg
mi=[m1 m2 m3 m4 m5 m6 m7 m8 m9 m10];
ti=[t1-273.15 t2-273.15 t3-273.15 t4-273.15 t5-273.15 t6-273.15 t7-273.15
t8-273.15 t9-273.15 t10-273.15];
xi=[x1 x2 x3 x4 1 x6 0 0 0 0];
Si=[S1 S2 S3 S4 0 1 0 0 0 0];
str=[1 2 3 4 5 6 7 8 9 10];
stra=[1 2 3 4];
disp('RESULTADOS')
disp(' ')
disp('CONDIÇÕES DAS CORRENTES:')
disp('          Corrente   Fi [kg/h]          xi          Ti[oC]          Si')
Rbal=[str' mi' xi' ti' Si'];
disp(Rbal)
disp(' ')
disp('DESEMPENHO DO PROCESSO:')
R1=['Fluxo Médio [kg/(h.m2)]:' num2str(N_medio)];
R101=['Calor Trocado no Módulo [kW]:' num2str(Qm/1000)];

```

```

R2=['Carga Térmica do Aquecedor [kW]:' num2str(Qh/1000)];
R3=['Carga Térmica do Resfriador [kW]:' num2str(Qc/1000)];
R4=['Carga Térmica do Cristalizador [kW]:' num2str(Qcr/1000)];
R5=['Consumo Energético Específico [kW.h/kg_dest]:' num2str(q_esp)];
R6=['Consumo Equivalente de Vapor [kg/kg_dest]:' num2str(wvap)];
disp(R1)
disp(R101)
disp(R2)
disp(R3)
disp(R4)
disp(R5)
disp(R6)
num_tubos=abs(nt);
disp(' ')
disp('MÓDULO DE MEMBRANAS:')
R7=['Eficiência Térmica [%]:' num2str(Eff)];
R8=['Diâmetro Interno dos Tubos [mm]:' num2str(dt*1000)];
R9=['Diâmetro Externo dos Tubos [mm]:' num2str((dt+2*em)*1000)];
R10=['Número de Tubos:' num2str(num_tubos)];
R11=['Comprimento dos Tubos [m]:' num2str(L)];
R12=['Área Superficial da Membrana [m²]:' num2str(Area)];
R13=['Perda de Carga nos Tubos [kPa]:' num2str(DPt)];
R14=['Perda de Carga no Casco [kPa]:' num2str(DPs)];
R15=['Liquid Entry Pressure (LEP) [kPa]:' num2str(LEP)];
disp(R7)
disp(R8)
disp(R9)
disp(R10)
disp(R11)
disp(R12)
disp(R13)
disp(R14)
disp(R15)
disp(' ')
disp('CRISTALIZADOR:')
R16=['Tempo de Residência [s]:' num2str(t_res)];
R17=['Taxa de Produção Volumétrica [m³/s]:' num2str(F_vol)];
R18=['Volume da Suspensão [m³]:' num2str(V_cr)];
R19=['Diâmetro do Cristalizador [m]:' num2str(D_cr)];
disp(R16)
disp(R17)
disp(R18)
disp(R19)

%GRAFICOS
figure
plot(z,x(:,3)-273,z,x(:,4)-273,z,x(:,8)-273,z,x(:,9)-273)
title('Temperature Profile')
xlabel('Module Length [m]')
ylabel('Temperature [oC]')
legend('Retentate bulk','Distillate bulk','Retentate interface','Distillate interface','Location','North')
figure
plot(z,x(:,11))
title('Retentate Concentration Profile')
xlabel('Module Length [m]')
ylabel('Molality')
figure
plot(z/dt,x(:,5)*3600)
title('Flux Profile')
xlabel('L/dt')

```

```

ylabel('Flux [kg/m2.h]')
figure
plot(z,x(:,17))
title('Concentration Polarization Profile')
xlabel('Module Length [m]')
ylabel('CPC')
figure
plot(z,x(:,18))
title('Temperature Polarization Profile')
xlabel('Module Length [m]')
ylabel('TPC')
figure
plot(z,frac_bulk,z,frac_inter,z,mslz_line,z,sat_line)
title('Retentate Saturation Control')
xlabel('Module Lenght [m]')
ylabel('Mass Fraction [kg NaCl / kg solution]')
legend('Bulk','Interface','Metastable Limit','Saturation Line')
disp(' ')
toc

```

Parte 2: Função – Sistema de Equações Algébrico-Diferenciais

```

function f=fun_MDC_rev16_iso(z,x)
global KM dt cpt cps nt A B C kmeff em La h1 h0 Fsal Ms alpha1 KL rhot fI
B0 B1 Cca zc za vc va v kbol na e b
f=zeros(16,1);
f(1)=-x(5)*pi*(dt+2*em)*nt;
f(2)=-x(5)*pi*(dt+2*em)*nt;
f(3)=-x(10)*pi*(dt+2*em)*nt/(x(1)*cpt);
f(4)=-x(10)*pi*(dt+2*em)*nt/(x(2)*cps);
f(5)=x(5)-KM*(x(6)-x(7));
f(6)=x(6)/1e5-x(15)*10^(A-B/(x(8)+C));
f(7)=x(7)/1e5-10^(A-B/(x(9)+C));
f(8)=x(10)-kmeff/em*(x(8)-x(9))-x(5)*La;
f(9)=x(10)-h1*(x(3)-x(8));
f(10)=x(10)-h0*(x(9)-x(4));
f(11)=x(11)-(Fsal/Ms)/(x(1)-Fsal);
f(12)=x(12)-(B0+B1*exp(-alpha1*sqrt(fI*x(16)))));
f(13)=x(13)-(-x(21)*sqrt(fI*x(16))/(1+b*sqrt(fI*x(16))));
f(14)=x(14)-
(abs(zc*za)*(x(13)+x(16)*(2*vc*va/v)*x(12)+x(16)^2*(2*(vc*va)^(3/2)/v)*Cca)
+1);
f(15)=x(15)-exp(x(14)*18.015*(2*x(16)/-1000));
f(16)=x(16)-x(11)*(exp(x(5)/(rhot*KL)));
f(17)=x(17)-x(16)/x(11);
f(18)=x(18)-(x(8)-x(9))/(x(3)-x(4));
f(19)=x(19)-(87.740-0.4008*(x(8)-273.15)+9.398e-4*(x(8)-273.15)^2-1.410e-
6*(x(8)-273.15)^3);
f(20)=x(20)-((999.974950*(1-((x(8)-273.15+(-3.983035))^2*(x(8)-
273.15+301.797)))/(522528.9*(x(8)-273.15+69.34881))))/1000);
f(21)=x(21)-(1/3*(e/sqrt(x(19)*kbol*x(8)))^3*sqrt(2*pi*x(20)*na/1000));
return;

```

Parte 3: Modelo de Pitzer p/ Determinação da Curva de Solubilidade e Curva do Limite da Zona Metaestável do Sal

```
%CURVA DE SOLUBILIDADE ELETROLITOS 1-1, 1-2, 2-1, 3-1, 4-1, 5-1
%MODELO DE PITZER

clear
clc

%INPUT - PROPRIEDADES FISICAS E TERMODINAMICAS:
Tref=25+273.15; %temperatura de referencia [K]
DGfc=-62.589; %energia Gibbs formacao cation [kcal/mol]
DGfa=-31.372; %energia Gibbs formacao anion [kcal/mol]
DGfs=-91.79; %energia Gibbs formacao sal [kcal/mol]
DHfc=-57.39; %entalpia formacao cation [kcal/mol]
DHfa=-39.952; %entalpia formacao anion [kcal/mol]
DHfs=-98.268; %entalpia formacao sal [kcal/mol]
cpc=10.03382; %calor especifico cation [cal/mol.K]
cpa=-30.10147; %calor especifico anion [cal/mol.K]
cps=-20.053314; %calor especifico sal [cal/mol.K]
Mw=58.44; %peso molecular do sal [g/mol]
DTmax=1; %maximum supercooling para o sal [oC]

%INPUT - CONSTANTES
R=1.987; %cte. universal dos gases ideais [cal/K.mol]
e=4.8e-10; %carga do eletrone [e.s.u.]
kbol=1.38045e-16; %constante de Boltzmann [erg/K]
na=6.0232e23; %numero de avogadro [1/mol]

%INPUT - PARAMETROS DO MODELO DE PITZER:
vc=1; %coef. estequiometrico cation
va=1; %coef. estequiometrico anion
zc=+1; %carga cation
za=-1; %carga anion
q1=0.0765; %parametro de Pitzer para o sal (B0)
q6=0.2664; %parametro de Pitzer para o sal (B1)
q11=0.00127; %parametro de Pitzer para o sal (Cca)
q2=-777.03; %correcao parametros Pitzer efeitos temperatura (q2-q14)
q3=-4.4706;
q4=0.008946;
q5=-3.3158e-6;
q9=6.1608e-5;
q10=1.0715e-6;
q12=33.317;
q13=0.09421;
q14=-4.655e-5;
U1=3.4279e2; %correcao cte. dieletrica efeitos temperatura (U1-U9)
U2=-5.0866e-3;
U3=9.4690e-7;
U4=-2.0525;
U5=3.1159e3;
U6=-1.8289e2;
U7=-8.0324e3;
U8=4.2142e6;
U9=2.1417;
alpha1=2; %eletrolitos 1-1, 2-1, 1-2, 3-1, 4-1, 5-1
alpha2=0; %eletrolitos 1-1, 2-1, 1-2, 3-1, 4-1, 5-1
b=1.2; %eletrolitos 1-1
```

```

%INPUT - CONDICAOES DE OPERACAO:
P=1.013e5; %pressao [Pa abs]
To=20+273.15;
Tf=100+273.15;
%CALCULOS
k=0;
for T=To:1:Tf;
DGKsp=(va*DGfa+vc*DGfc-DGfs)*1000;
DHKsp=(va*DHfa+vc*DHfc-DHfs)*1000;
Dcp=va*cpa+vc*cpc-cps;
lnKsp=(-DGKsp/(R*Tref))-DHKsp/R*(1/T-1/Tref)-Dcp/R*(log(T/Tref)-Tref/T+1);
Ksp=exp(lnKsp);
fI=(vc*zc^2+va*za^2)/2;
D1000=U1*exp(U2*T+U3*T^2);
CP=U4+U5/(U6+T);
BP=U7+U8/T+U9*T;
D=D1000+CP*log((BP+P/1e5)/(BP+1000));
d0=(999.974950*(1-((T-273.15+(-3.983035))^2*(T-273.15+301.797))/(522528.9*(T-273.15+69.34881))))/1000;
Af=1/3*(e/sqrt(D*kbol*T))^3*sqrt(2*pi*d0*na/1000);
molal=0.001;
Erro=1;
while Erro>0.0001
molal=molal+0.0001;
I=fI*molal;
B0=q1+q2*(1/T-1/Tref)+q3*log(T/Tref)+q4*(T-Tref)+q5*(T^2-Tref^2);
B1=q6+q9*(T-Tref)+q10*(T^2-Tref^2);
Cca=q11+q12*(1/T-1/Tref)+q13*log(T/Tref)+q14*(T-Tref);
f=-Af*(sqrt(I)/(1+b*sqrt(I))+2/b*log(1+b*sqrt(I)));
Bf=2*B0+2*B1/(alpha1^2*I)*(1-(1+alpha1*sqrt(I)-0.5*alpha1^2*I)*exp(-alpha1*sqrt(I)));
Cf=3/2*Cca;
v=va+vc;
lnfca=abs(zc*za)*f+molal*(2*vc*va/v)*Bf+molal^2*(2*(vc*va)^1.5/v)*Cf;
fca=exp(lnfca);
molalc=(Ksp/(fca^v))^(1/v);
Erro=abs(molal-molalc);
end
k=k+1;
x_sat(k)=(1+(molal*(Mw/1000))^-1)^-1;
end
T=To:1:Tf;
PF=polyfit(T-273.15,x_sat,3);
format shorte
Coef_sat_curve=[PF(1);PF(2);PF(3);PF(4)]
w=0;
for T=To:1:Tf;
w=w+1;
Dx_sat(w)=(3*PF(1)*(T-273.15)^2+2*PF(2)*(T-273.15)+PF(3))*DTmax;
end
T=To:1:Tf;
x_mszl=x_sat+Dx_sat;
figure
plot(T-273.15,x_sat,'b',T-273.15,x_mszl,'r')
xlabel('Temperatura [oC]')
ylabel('Fracao massica soluto')
legend('Saturacao','MSZL','Location','North')
QF=polyfit(T-273.15,x_mszl,3);
Coef_mszl_curve=[QF(1);QF(2);QF(3);QF(4)]

```