UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

LIGIA CARRADORI ZACHARIAS

**Estudo da incrustação e do fluxo transmembrana em processos de cristalização assistida
por destilação a membranas submersas**

São Paulo

2020

LIGIA CARRADORI ZACHARIAS

**Estudo da incrustação e do fluxo transmembrana em processos de cristalização
assistida por destilação a membranas submersas**

Versão Corrigida

(Versão original encontra-se na unidade que aloja o Programa de Pós-graduação)

Tese apresentada à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para
obtenção do Título de Doutor em
Ciências.

Área de concentração: Engenharia
Química

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Martins
Seckler

São Paulo

2020

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

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

São Paulo, ____ de _____ de 2020

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

Catálogo-na-publicação

ZACHARIAS, LIGIA CARRADORI

Estudo da incrustação e do fluxo transmembrana em processos de cristalização assistida por destilação a membranas submersas / L. C.

ZACHARIAS – versão corr. – São Paulo, 2020.

142 p.

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

1.Membranas submersas 2. Destilação a membranas 3. Incrustação 4. Fluxo transmembrana 5. Cristalização I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

*Na vida, não vale tanto o que temos, nem tanto importa o
que somos. Vale o que realizamos com aquilo que possuímos e,
acima de tudo, importa o que fazemos de nós!*

Chico Xavier

*Dedico este trabalho a minha mãe, aos
meus filhos, João Gabriel e Rafael, ao meu
marido e ao meu pai! Pessoas cuja
compreensão e amor foram fundamentais para
a conclusão deste trabalho.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a toda a minha família por todo o apoio ao longo dos anos de dedicação a este trabalho.

Agradeço a Deus pela força nos momentos de maior dificuldade.

Ao Prof. Dr. Marcelo Martins Seckler pela orientação e o acolhimento em seu grupo de pesquisa.

Aos colegas, pesquisadores engajados, que sempre estiveram ao meu lado seja para um conselho de trabalho seja para um momento de descontração: Adriano Bonangelo Costa, Amanda Lanzotti, Flavia Marini Ronquim, João Paulo Lazari, Victor Rocha de Martino entre tantos outros.

Aos professores José Luiz Pires de Camacho e Luiz Roberto Terron por todas as conversas no café, conselhos e bate-papo descontraídos.

Agradeço também aos funcionários da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo: Alexandre Rodrigues de Oliveira, Caio Gonçalves Reginato, Denise Trigilio Tavares, Maria das Graças Alves de Sousa, Maria Elisete Alves Monteiro e Sônia Cristina Delfino por todo o apoio ao longo destes anos.

A Fusp e ao CNPq pelo apoio financeiro para execução deste trabalho.

RESUMO

ZACHARIAS, Ligia Carradori. **Estudo da incrustação e do fluxo transmembrana em processos de cristalização assistida por destilação a membranas submersas**. 2020. 142 f. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020.

Neste trabalho são avaliados a formação de incrustação e o fluxo transmembrana em processo de cristalização assistida por destilação a membranas submersas. Fatores como a intensidade de agitação e fração de sólidos em suspensão tem impacto direto na formação de incrustação bem como a temperatura de cristalização. A formação da incrustação e o fluxo transmembrana foram estudados inicialmente em sistema NaCl-H₂O em que as variáveis analisadas foram a intensidade de agitação, a fração de sólidos e tamanho característico da semente utilizada. A intensidade de agitação tem impacto direto no processo e foi onde se obteve a maior recuperação de água na ausência de semente. Já no que tange a semente verificou-se que sementes de tamanho característico $169\pm 43\mu\text{m}$ de NaCl melhoram o desempenho do processo obtendo maior recuperação de água e maior tempo de operação antes de atingir o fluxo zero. Foi desenvolvido um modelo simplificado para predição dos resultados dos ensaios propostos para o processo de cristalização assistida por destilação a membranas submersas para a unidade experimental utilizada capaz de prever tanto o fluxo transmembrana quanto os coeficientes de polarização de concentração e de polarização de temperatura. O processo também foi estudado no sistema NaCl-H₂O-CaSO₄.2H₂O. O fluxo transmembrana e a formação de incrustação foram avaliadas e verificou-se que a presença de CaSO₄.2H₂O em solução minimiza a formação de incrustação levando a uma duração maior dos ensaios consequentemente maior recuperação de água. A queda do fluxo transmembrana em presença de CaSO₄.2H₂O ocorre de forma mais gradual do que na ausência deste. Por fim, foram realizados estudos com efluente oriundo de unidade de eletrodíálise reversa (EDR). O desempenho com efluente de EDR foi verificado em diferentes concentrações concluindo que o processo proposto tem boas perspectivas para aplicação industrial na recuperação de água a partir de efluente de EDR.

Palavras-chave: Cristalização, membranas submersas, destilação a membranas.

ABSTRACT

ZACHARIAS, Ligia Carradori. **Study of fouling and transmembrane flux in submerged membrane distillation crystallization process.** 2020. 132 f. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020.

This work evaluates the fouling formation and transmembrane flux in crystallization with submerged membrane distillation. Factors such as the agitation intensity and % of solids suspended have a direct impact on the fouling formation and the crystallization temperature influences mainly in the transmembrane flux. Fouling formation and the transmembrane flux were initially studied in a NaCl-H₂O system where the variables analyzed were the agitation intensity, % solids and seeds size. The agitation intensity has a direct impact on the process where higher agitation the absence of seeds leads to greatest water recovery. NaCl seeds size of $169\pm 43\mu\text{m}$ improved process performance obtaining greater water recovery and longer operating time before reaching zero transmembrane flux. A simplified model was developed to predict the results of the tests proposed for experimental unit used capable of predicting both the transmembrane flux and the concentration polarization and temperature polarization coefficients. The process was also studied in the NaCl-H₂O-CaSO₄.2H₂O. In this case the presence of CaSO₄.2H₂O in solution minimizes the fouling formation leading to longer tests and consequently greater water recovery. The drop in transmembrane flow in the presence of CaSO₄.2H₂O occurs more gradually than its absence. Finally, studies were carried out with effluent from a reverse electrodialysis unit (EDR). The performance with EDR effluent was verified in different concentrations, concluding that the proposed process has good prospects for industrial application in the recovery of water from EDR effluent.

Keywords: Crystallization, submerged membranes, membrane distillation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Princípio de destilação assistida por membranas por contato direto.....	34
Figura 3.2 – Configuração de operação LGDCMD	35
Figura 3.3 – Algoritmo típico para destilação assistida por membrana utilizando equações de Nusselt MD	38
Figura 3.4 – Sistema industrial Memsys MDS 1000.....	40
Figura 3.5 – Diagrama de solubilidade.....	42
Figura 3.6 – Crescimento cristalino por integração em função da força motriz do processo de cristalização.	43
Figura 3.7 - Cristalização assistida por membranas.	45
Figura 3.8 – Perfil de temperatura em processo MD na presença de incrustação.	47
Figura 3.9 – Imagens obtidas por SEM para incrustação em membranas (Processo MD).	48
Figura 3.10 – COMS– Fluxograma de processo do modelo – Processo em batelada e com alta concentração.	49
Figura 3.11 – Resultado obtido pelo método COMS em comparação aos dados experimentais obtidos.....	50
Figura 3.12 – Unidade experimental em escala de bancada para três configurações diferentes de S-MD.....	51
Figura 3.13 – Configuração experimental em escala de bancada para SMD.	53
Figura 3.14 – DBR – Fluxograma de Processo	54
Figura 4.1 – Unidade experimental de cristalização com membranas submersas.....	59
Figura 4.2 – Cristalizador com membrana submersa.	60
Figura 4.3 – Perfil de temperaturas ao longo dos ensaios pertencentes a Série 1.	67
Figura 4.4 – Evolução da massa de água evaporada para diferentes velocidades de agitação: S1-E1 – 0,03W/kg, S1-E3 – 0,21W/kg e S1-E6 – 0,98W/kg e sem semente de NaCl.	69
Figura 4.5 – Evolução do fluxo transmembrana com o tempo para diferentes energias de dissipação (agitação) na ausência de sólidos: S1-E1 – 0,03W/kg, S1-E3 – 0,21W/kg e S1-E6 – 0,98W/kg.....	70

Figura 4.6 – Evolução do fluxo transmembrana com o tempo para diferentes energias de dissipação (agitação) na presença de 10%v/v de sólidos com tamanho característico de $275\pm 25\mu\text{m}$: S1-E2 – 0,03W/kg, S1-E4 – 0,21W/kg e S1-E7 – 0,98W/kg.....	71
Figura 4.7 – Evolução do fluxo transmembrana com o tempo para diferentes energias de dissipação (agitação) na presença de 16%v/v de sólidos com tamanho característico de $275\pm 25\mu\text{m}$: S1-E5 – 0,21W/kg e S1-E8 – 0,98W/kg.....	72
Figura 4.8 – Distribuição do sal formado entre suspensão, membrana e perdas para os ensaios na ausência de sementeira: S1-E1 – 0,03W/kg, S1-E3 – 0,21W/kg e S1-E6 – 0,98W/kg.	73
Figura 4.9 – Membrana com incrustação.	73
Figura 4.10 – Massa de água evaporada durante realização de ensaios com energia de dissipação de 0,98W/kg (1000RPM) e diferentes frações de sólidos para sementeira de NaCl com tamanho médio característico de $275\pm 25\mu\text{m}$: S1-E6 – 0%v/v, S1-E7 – 10%v/v, S1-E8 – 16%v/v e S1-E10 – 5%v/v.	75
Figura 4.11 – Evolução do fluxo transmembrana com o tempo para diferentes frações volumétrica de sementes com tamanho característico de $275\pm 25\mu\text{m}$: S1-E6 – 0%, S1-E7 – 10%v/v, S1-E8 – 16%v/v e S1-E10 – 5%v/v.	75
Figura 4.12 – Evolução do fluxo transmembrana com o tempo para diferentes tamanhos médio das sementes de cloreto de sódio: S1-E8 – 16%v/v, $275\pm 25\mu\text{m}$ e S1-E9 – 10%v/v, $169\pm 43\mu\text{m}$	77
Figura 4.13 – Distribuição de tamanho de partículas para os ensaios S1-E3 (0,21W/kg) e S1-E6 (0,98W/kg) – efeito da agitação na distribuição de tamanhos do sal obtido.	78
Figura 4.14 – Microscopia do sal obtido após a realização dos ensaios de cristalização com membranas submersas sem sementeira de cloreto de sódio.	78
Figura 4.15 – Distribuição de tamanho de partículas para diferentes frações volumétrica de sementes com tamanho característico de $275\pm 25\mu\text{m}$: S1-E7 – 10%v/v, S1-E8 – 16%v/v, S1-E10 – 5%v/v e Sementes – $275\pm 25\mu\text{m}$	79
Figura 4.16 – Microscopia do sal obtido após a realização dos ensaios de cristalização com membranas submersas com sementes de tamanho médio de $275\pm 25\mu\text{m}$	80
Figura 4.17 – Distribuição de tamanho de partículas para diferentes tamanho médio característico: S1-E8 – 16%v/v – $275\pm 25\mu\text{m}$ – 0,98W/kg, Sementes – $275\pm 25\mu\text{m}$, S1-E9 – 10%v/v – $169\pm 43\mu\text{m}$ – 0,98W/kg Sementes – $169\pm 43\mu\text{m}$	81
Figura 4.18 – Condutividade elétrica do destilado em função do tempo de ensaio.	82
Figura 5.1 – Fluxo transmembrana em função da concentração da solução de NaCl....	90
Figura 5.2 – Comportamento do coeficiente de polarização de concentração em função do número de Reynolds para solução salina saturada.	91

Figura 5.3 – Comportamento do coeficiente de temperatura de concentração em função do número de Reynolds para solução salina saturada.	92
Figura 5.4 – Fluxo transmembrana em função do número de Reynolds para solução salina saturada.	93
Figura 5.5 – Fluxo transmembrana em função do número de Reynolds para solução salina saturada com 10% de sólidos de tamanho médio característico de $275 \pm 25 \mu\text{m}$	94
Figura 5.6 – Fluxo transmembrana em função do número de Reynolds para solução salina saturada com 16% de sólidos de tamanho médio característico de $275 \pm 25 \mu\text{m}$	95
Figura 6.1 – Curva de solubilidade de cloreto de sódio e sulfato de cálcio dihidratado obtidos pelo software OLi Studio para a faixa de temperatura de 45 a 70°C.	100
Figura 6.2 – Distribuição de tamanho de partículas para as sementes de cloreto de sódio.	101
Figura 6.3 – Microscopia das sementes de NaCl utilizadas nos ensaios da série S2 ...	101
Figura 6.4 – Evolução de massa de água evaporada após semeadura para os ensaios da série S2 – sistema NaCl – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – H_2O - (a) Temperatura de cristalização de 48°C e (b) Temperatura de cristalização de 58°C.	103
Figura 6.5 – Perfil de temperaturas ao longo dos ensaios pertencentes a Série 2 – sistema NaCl – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – H_2O	105
Figura 6.6 – Impacto da presença de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em solução no fluxo transmembrana do sistema de cristalização com membranas submersas com semeadura de NaCl.	106
Figura 6.7 – Impacto da presença/ausência de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em suspensão de cloreto de sódio com 5%v/v no fluxo transmembrana com temperatura de cristalização de 48°C.	107
Figura 6.8 – Impacto da presença de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em suspensão de cloreto de sódio com 5%v/v no fluxo transmembrana com temperatura de cristalização de 53°C.	108
Figura 6.9 – Impacto da presença e/ou semeadura de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em suspensão de cloreto de sódio com 5%v/v no fluxo transmembrana do sistema de cristalização com membranas submersas após adição de sementes.	109
Figura 6.10 – Distribuição de tamanhos de partículas para ensaio S2-E8 – sem sulfato de cálcio em solução.	110
Figura 6.11 – Distribuição de tamanhos de partículas para ensaio S2-E1 – com sulfato de cálcio em solução.	111
Figura 6.12 – Distribuição do sal produzido em cada ensaio realizado na Série 2.	112
Figura 6.13 – Microscopia da incrustação retida na superfície da membrana em cada ensaio realizado pertencente a Série 2.	113

Figura 6.14 – Microscopia eletrônica de varredura – MEV: S2-E8 – 48°C e ausência de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; S2-E1 – 48°C e $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em solução; S2-E5 – 48°C e $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em solução/suspensão e S2-E7 – 58°C e $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em solução/suspensão.....	114
Figura 6.15 – MEV/EDS da incrustação resultante do ensaio S2-E5 – Dados do equipamento: Voltagem 10.0 kV / Magnificação: 200 – ponto 3	115
Figura 6.16 – MEV/EDS da incrustação resultante do ensaio S2-E7 - Dados do equipamento: Voltagem 10.0 kV / Magnificação: 250 – ponto 2.	116
Figura 6.17 – Microscopia do sal em suspensão ao final dos ensaios da Série 2.....	117
Figura 7.1 – pH-metro Tec-7 da Tecnal	122
Figura 7.2 – Condutivmetro TECNAL-4MP	122
Figura 7.3 Evolução da massa de água evaporada durante realização de ensaios com efluente real – Concentrado de EDR.	126
Figura 7.4 - Comportamento da força motriz do processo de destilação assistida por membranas submersas nos ensaios com Concentrado de EDR como solução.....	127
Figura 7.5 – Fluxo transmembrana obtidos nos ensaios com concentrado de EDR como solução: S3-E1 – efluente sem concentração; S3-E2 – efluente de 90% da água; S3-E3 – efluente concentrado e com adição de NaCl e S3-E4 – efluente concentrado, com adição de NaCl e 10%v/v de sementes de NaCl.	128
Figura 7.6 – Monitoramento da condutividade do permeado nos ensaios realizados com Concentrado de EDR como solução – S3-E1 a S3-E4.	130
Figura 7.7 – Distribuição do sal formado por evaporação de água no sistema de membranas submersas em uso com efluente real (Concentrado de EDR).	130
Figura 7.8 – Incrustação formada sobre a membrana em processos de cristalização com membranas submersas: (a) solução saturada de cloreto de sódio, (b) concentrado de EDR saturado com cloreto de sódio.	131
Figura 7.9 – Imagens obtidas por MEV para a incrustação formada sobre a membrana em processos de cristalização com membranas submersas com efluente real – concentrado de EDR.	131
Figura 7.10 – Imagem obtida por MEV para a incrustação formada sobre a membrana em processos de cristalização com membranas submersas – ensaio S3-E3 – Dados do equipamento: Voltagem 10.0 kV / Magnificação: 500 – presença do íon Si.	132
Figura 7.11 – Imagem obtida por MEV para a incrustação formada sobre a membrana em processos de cristalização com membranas submersas – ensaio S3-E3 – Dados do equipamento: Voltagem 10.0 kV / Magnificação: 500 – presença dos íons S e O.	133
Figura 7.12 – Microscopia ótica do sal obtido ao final dos ensaios S3-E3 (a) e S3-E4 (b) para o processo de cristalização assistida por destilação a membranas submersas com efluente real – concentrado de EDR.	134

Figura 7.13 – Distribuição de tamanhos de partículas do sal formado nos ensaios S3-E3 e S3-E4. 134

Figura 7.14 – Comparação da distribuição de tamanhos do sal formado no ensaio S3-E4 com a distribuição de tamanho de partícula das sementes utilizadas. 135

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Correlações de transferência de massa no interior dos poros de membranas em DCMD	37
Tabela 4.1 – Condições experimentais do ensaios da série S1 – Sistema NaCl-H ₂ O. ...	60
Tabela 4.2 – Quantidade, tamanho, área superficial e número de cristais usados para semeadura.	62
Tabela 4.3 – Parâmetros do cristalizados para cálculo do número de potência de Nagata e E_{DIS}	64
Tabela 4.4 – Resultados de energia dissipada em função do número de Reynolds (agitação – RPM).....	64
Tabela 4.5 – Resultados obtidos para os ensaios realizados com diferentes frações de sólidos e com diferentes níveis de agitação para o sistema NaCl-H ₂ O.	65
Tabela 4.6 – Resultados: massa de água evaporada, massa teórica de sal produzido, massa de sal incrustada e % de sal incrustado.	73
Tabela 4.7 – Resultados: massa de água evaporada, massa teórica de sal produzido, massa de sal incrustada e % de sal incrustado.	77
Tabela 5.1 – Correlações empíricas para cálculo do número de Nusselt – Regime turbulento.....	88
Tabela 6.1 – Condições dos ensaios para o processo de cristalização assistida por destilação a membranas submersas no sistema NaCl – CaSO ₄ .2H ₂ O – H ₂ O.	98
Tabela 6.2 – Principais parâmetros do modelo para a predição do fluxo transmembrana para a série de ensaios proposta para o sistema NaCl – CaSO ₄ .2H ₂ O – H ₂ O.....	99
Tabela 6.3 – Resultados do modelo para predição do fluxo transmembrana, CPC e CPT para a série de ensaios proposta para o sistema NaCl – CaSO ₄ .2H ₂ O – H ₂ O.....	99
Tabela 6.4 – Resultados experimentais para o processo de cristalização assistida por destilação a membranas submersas no sistema NaCl – CaSO ₄ .2H ₂ O – H ₂ O.....	102
Tabela 6.5 – Balanço de massa para quantificação de cloreto de sódio no processo de cristalização assistida por destilação a membranas submersas no sistema NaCl – CaSO ₄ .2H ₂ O – H ₂ O.	104
Tabela 7.1 – Descrição das condições iniciais dos ensaios com concentrado de EDR.	120
Tabela 7.2 – Resultados de análise feita por ICP-OES para quantificação dos íons presentes no efluente real (valores em mg/L).....	123

Tabela 7.3 – Resultados análise de condutividade e pH para o efluente real no início e fim de cada ensaio.....	124
Tabela 7.4 – Concentração de cloreto de sódio e dados obtidos através do modelo proposto para os ensaios com efluente real.	124
Tabela 7.5 – Principais parâmetros do modelo para a predição do fluxo transmembrana para a série de ensaios proposta para efluente proveniente de EDR.	124
Tabela 7.6 – Resultados experimentais para o processo de cristalização assistida por destilação a membranas submersas – Efluente real.....	125
Tabela 7.7 – Balanço de massa para quantificação de cloreto de sódio no processo de cristalização assistida por destilação a membranas submersas com Efluente real.....	126

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AGMD – *Air Gap Membrane Distillation*

CPC – Coeficiente de Polarização de Concentração

CPT – Coeficiente de Polarização de Concentração

DCMC – *Direct Contact Membrane Distillation*

EDS – *Energy-dispersive X-ray spectroscopy*

LEP – *Liquid Entry Pressure*

LGDCMD – *Liquid Gap Direct Contact Membrane Distillation*

MD – *Membrane Distillation*

MDBR – *Membrane Distillation Bioreactor*

MDC – *Membrane Distillation Crystallization*

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

PTFE – Politetrafluoretileno

SMDC – *Simultaneous Membrane Distillation Crystallization*

SGMD – *Sweeping Gas Membrane Distillation*

UNESCO – *United Nation Educational, Scientific and Cultural Organization*

VMD – *Vacuum Membrane Distillation*

ZLD – *Zero Liquid Discharge*

SUMÁRIO

1	Introdução	27
2	Objetivo	31
2.1	Objetivos gerais	31
2.2	Objetivos específicos.....	31
3	Revisão bibliográfica	32
3.1	Destilação assistida por membranas – (MD)	32
3.1.1	Destilação assistida a membranas por contato direto (DCMD).....	35
3.1.2	Transporte de massa em destilação assistida por membranas.....	36
3.1.3	Transferência de calor.....	37
3.2	Cristalização.....	40
3.2.1	Força motriz para os processos de Cristalização	40
3.2.2	Nucleação e crescimento	42
3.3	Cristalização assistida por membranas (MDC).....	43
3.4	Incrustação nos processos com membranas.....	45
3.5	Destilação assistida por membranas submersas.....	50
4	Estudo do processo de cristalização assistida por membranas submersas utilizando o sistema NaCl-H₂O.....	57
4.1	Metodologia.....	58
4.1.1	Equipamentos e procedimento experimental	58
4.1.2	Cálculo da massa de NaCl produzida	61
4.1.3	Caracterização das sementes.....	61
4.1.4	Caracterização dos cristais obtidos	62
4.1.5	Cálculo da energia dissipada, E _{dis}	63
4.2	Resultados e discussão.....	64
4.2.1	Gradiente de temperatura.....	65
4.2.2	Comportamento característico do sistema	68
4.2.3	Estudo do impacto da intensidade de agitação sobre o fluxo transmembrana e a formação de incrustação.....	68
4.2.4	Estudo da fração e tamanho característico de sólidos sobre o fluxo transmembrana e a formação de incrustação.....	74
4.2.5	Microscopia ótica e distribuição de tamanhos do sal obtido ao final dos ensaios	77
4.2.6	Contaminação do destilado com sal.....	81
4.3	Considerações finais	82

5	Modelagem do processo de cristalização com membranas submersas....	85
5.1	Descrição do Modelo	85
5.2	Resultados do modelo proposto.....	89
5.3	Considerações finais	95
6	Estudo do processo de cristalização assistida por membranas submersas no sistema NaCl – CaSO₄.2H₂O- H₂O	97
6.1	Materiais e Métodos	97
6.1.1	Preparação da solução NaCl-CaSO ₄ .2H ₂ O-H ₂ O.....	99
6.1.2	Preparação de sementes de cloreto de sódio e sulfato de cálcio dihidratado.....	100
6.2	Resultados e discussão.....	101
6.2.1	Gradiente de temperatura.....	104
6.2.2	Impacto da presença CaSO ₄ .2H ₂ O em solução no fluxo transmembrana	106
6.2.3	Impacto da presença de CaSO ₄ .H ₂ O em suspensão/solução na formação de incrustação sobre a membrana	111
6.2.4	Microscopia ótica do sal formado para os ensaios da série S2.....	116
6.3	Considerações finais	116
7	Estudos com efluente real	119
7.1	Materiais e métodos.....	119
7.2	Análises físico-químicas	120
7.2.1	ICP-OES	120
7.2.2	pH e condutividade	121
7.3	Resultados e discussão.....	123
7.3.1	Análises físico-químicas.....	123
7.3.2	Desempenho do processo de cristalização assistida por membranas submersas no uso com efluente real	125
7.4	Considerações finais	135
8	Conclusões	137
9	Referências	139

1 INTRODUÇÃO

A água é um recurso natural essencial para vida. Segundo a UNESCO (2015) a demanda hídrica global é fortemente influenciada pelo crescimento da população, pela urbanização, pelas políticas de segurança alimentar e energética e pelos processos macroeconômicos, tais como a globalização do comércio, as mudanças na dieta e o aumento do consumo. Em 2050, prevê-se um aumento da demanda hídrica mundial de 55% em relação aos anos 2000, principalmente devido à crescente demanda do setor industrial (cerca de 400% entre 2000 e 2050), dos sistemas de geração de energia termoeleétrica e dos usuários domésticos.

Se há um aumento do consumo de água para uso humano, industrial e na agricultura, uma vez que este é um recurso limitado, o desenvolvimento de tecnologias para reuso de água torna-se cada vez mais necessário. Outro aspecto importante deste consumo elevado é o impacto ambiental relacionado ao lançamento do efluente aquoso em corpos hídricos. Tanto a captação de água quanto a emissão de efluente podem ser reduzidas pelo tratamento dos efluentes aquosos até uma pureza que permita sua reutilização.

O tratamento de efluentes aquosos proveniente das indústrias, de modo geral, envolve as seguintes etapas:

- tratamento preliminar: nesta etapa é feita a remoção de sólidos grosseiros;
- tratamento primário: remoção de sólidos em suspensão através de processos como decantação, floculação e flotação os quais são processos físico-químicos.
- tratamento secundário: o tratamento, nesta etapa, ocorre por processos bioquímicos como por exemplo: lodo ativado, filtro biológico etc.
- tratamento terciário: a água obtida no tratamento secundário pode ser utilizada para lavagem de ruas ou ainda regar jardins dependendo do efluente de origem. Processos como filtração, ozonização, cloração, carvão ativado, osmose inversa, troca-iônica, eletrodialise, etc., são frequentemente aplicados para adequar certos efluentes para descarte ou para reuso.

Tecnologias como a osmose inversa e a eletrodialise recuperam parte da água contida no efluente de forma pura, mas geram uma corrente, comumente denominada de concentrado, que ainda contém muita água que poderia ser recuperada e reutilizada. Esse efluente em geral é disposto em corpos hídricos e/ou emissários submarinos podendo

gerar impactos ambientais importantes. A legislação brasileira vem tornando-se ao passar dos anos cada vez mais restritiva com relação a disposição de efluentes bem como na captação de água para uso industrial. O desenvolvimento de tecnologia que promova o reuso total da água em indústrias torna-se essencial. Esses processos são chamados de descarga zero de líquido (ZLD – do inglês: Zero Liquid Discharge). Um dos métodos mais promissores é aliar a destilação assistida por membranas à cristalização, um processo denominado cristalização assistida por membranas (do inglês – MDC – Membrane Distillation Crystallization), obtendo como produtos água para reuso e sal na forma de um sólido.

No processo de destilação a membranas (MD – do inglês: Membrane Distillation), a solução a ser tratada pode ser concentrada até próximo da sua saturação sem quedas significativas do fluxo de vapor transmembrana. A configuração mais estudada para destilação a membranas é a de contato direto (DCMD – Direct Contact Membrane Distillation) onde o fluido quente e o fluido frio são separados por uma membrana porosa e hidrofóbica. A membrana hidrofóbica impede que a água líquida flua do lado quente para o lado frio visto que os poros da membrana são preenchidos com ar. No processo MD, água deixa a solução salina quente fluindo pelos poros da membrana na forma de vapor e condensa na interface da membrana em contato com o fluido frio (HITSOV et al., 2015). O condensado resultante deste processo tem alta pureza.

Nos processos MD o fluxo transmembrana é menor para soluções diluídas quando é comparado a processos mais tradicionais utilizados para tratamento de água como a osmose inversa e eletrodíálise reversa. Entretanto a maior vantagem deste processo é poder operar em temperaturas em torno de 50 a 80°C, permitindo o uso de fonte de calor de baixo custo ou ainda energia solar. e em pressão atmosférica. Isso resulta em equipamentos de construção mais simples e materiais mais baratos. O processo MD permite ainda que se concentre soluções até a saturação uma vez que a força motriz é a diferença de temperatura entre a solução salina e o permeado. Quando a solução salina atinge a saturação e o processo continua podendo ocorrer a formação de incrustação na superfície da membrana. Quanto maior o fluxo transmembrana mais rápida é a concentração da solução bem como a formação de incrustação em soluções supersaturadas.

O processo de destilação a membranas pode ser associado a um cristalizador e é comumente chamado de MDC (do inglês: Membrane Distillation Crystallization). Em um processo MDC, a solução a ser tratada é concentrada até que se exceda a saturação,

havendo assim a formação de cristais. Este processo permite a conversão completa do efluente salino em água pura e um resíduo sólido, o qual é mais fácil de ser disposto.

Muitos estudos têm sido realizados nos diversos processos MDC, tornando o uso dessa tecnologia mais atrativa. Entretanto em aplicações para tratamento de efluentes aquosos há poucos estudos (LU et. al., 2017). Curcio, Criscuoli e Drioli, (2001) propuseram utilizar um módulo de membranas juntamente a um cristalizador para produção de cristais de NaCl a partir de soluções supersaturadas e concluíram que o processo proposto pode ser utilizado em substituição aos cristalizadores tradicionais. Guan et al. (2012) simularam o sistema MDC em estado estacionário para tratamento de soluções salinas de alta concentração com descarga zero. Neste estudo foi utilizado um módulo DCMD de fibras ocas para concentração da solução. O efluente é então direcionado a um cristalizador para produção de cristais com o objetivo de evitar a deposição de cristais no módulo de membranas. O estudo também propõe estratégias para otimizar a utilização de energia. Edwie e Chung (2013) estudaram a influência da temperatura de alimentação no processo SMDC (SMDC – do inglês: Simultaneous Membrane Distillation Crystallization) tendo por base o fluxo transmembrana. Concluiu-se neste estudo que, temperaturas entre 40 e 50°C o fluxo transmembrana tende a ser mais estável que em temperatura entre 60 e 70°C. Também contatou através de modelos matemáticos que em temperaturas mais elevadas os coeficientes de polarização também se intensificam facilitando processos de incrustação e molhamento de poros. O processo MDC foi proposto para o uso em tratamento de água produzida de gás de xisto por Kim et. al. (2017). Neste estudo foi investigado a formação da incrustação e o molhamento da membrana em processo MD e foi utilizado o processo MDC para mitigação desses fatores. O uso do processo MDC permitiu que 67,5% da água fosse recuperada enquanto o processo MD recuperou somente 25%.

Há estudos que sugerem o uso de membranas submersas nos processos MD. Francis et al. (2015) compararam o uso de um módulo de fibras ocas submersas com um sistema DCMD para produção de água fresca a partir de água do mar vermelho e em termos de fluxo transmembrana, o sistema DCMD obtém fluxos evaporativo ligeiramente maior que quando utiliza-se membranas submersas. Entretanto o sistema SMD (SMD – do inglês: Submerged Membrane Distillation) é muito mais simples e ainda conclui que as propriedades da membrana são muito importantes para obtenção de fluxos transmembrana maiores. Meng et al. (2015) verificaram a viabilidade da utilização do sistema VMD (do inglês, Vacuum Membrane Distillation) submerso para aplicações de

dessalinização o qual apresentou consumo energético menor e fluxo transmembrana similar à configuração convencional.

Em processo MD com membranas submersas além da diferença de temperatura entre a solução salina e o permeado outra variável que tem relevância e impacta tanto o fluxo transmembrana quanto a formação da incrustação em soluções supersaturadas é a agitação da solução. Isso ocorre por dois motivos: 1) formação de sólidos devido a supersaturação: com agitação baixa facilita a deposição de sólidos na superfície da membrana diminuindo a área disponível para evaporação e com agitação alta os sólidos formados podem ter efeito mecânico removendo a incrustação formada na superfície da membrana e 2) a agitação mais severa minimiza a espessura da camada limite térmica minimizando a polarização de concentração e de temperatura entre a superfície da membrana e o seio da solução.

No entanto, há poucos estudos de MDC com membranas submersas abordando variáveis como a presença de sólidos e principalmente a intensidade de agitação. Por isso, neste trabalho propõe-se o estudo do comportamento do fluxo transmembrana e da formação de incrustação em processo MDC onde o módulo de membranas está submerso na solução a ser concentrada utilizando assim um único equipamento. Serão avaliadas as condições de operação do sistema proposto em termos de temperatura de cristalização, agitação e presença/ausência de sólidos em suspensão bem como o impacto de cada uma delas no desempenho do sistema. Para realização deste estudo serão utilizados três sistemas: NaCl-H₂O, NaCl-CaSO₄.2H₂O-H₂O e efluente real proveniente de unidade piloto de eletrodialise reversa. O sistema NaCl-H₂O foi escolhido pois é comumente encontrado em efluentes industriais e em concentrações altas e o sistema NaCl-CaSO₄.2H₂O-H₂O foi escolhido pois além de serem sais normalmente presentes em efluentes industriais, o estudo de Becheleni (2015) verificou que CaSO₄.2H₂O cristaliza após remoção de 99,1% de água e NaCl após remoção de 99,6% de água.

2 OBJETIVO

A seguir são apresentados os objetivos do presente trabalho.

2.1 OBJETIVOS GERAIS

O objetivo geral deste trabalho é a avaliação das variáveis críticas para um processo de cristalização assistida por destilação a membranas submersas para efluentes salinos provenientes de indústrias.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- analisar o comportamento do fluxo transmembrana e da formação da incrustação sobre a superfície da membrana a partir das seguintes variáveis: intensidade de agitação da solução salina, presença e ou ausência de sólidos em suspensão e a variação da porcentagem de sólidos para o sistema NaCl-H₂O.
- propor um modelo matemático capaz de auxiliar tanto na predição dos ensaios a serem realizado como no entendimento dos resultados obtidos experimentalmente.
- analisar o comportamento do fluxo transmembrana e da formação da incrustação sobre a superfície da membrana a partir das seguintes variáveis: temperatura de cristalização e porcentagem de sementes de CaSO₄.2H₂O para o sistema NaCl-CaSO₄.2H₂O-H₂O
- analisar o comportamento do fluxo transmembrana e da formação da incrustação sobre a superfície da membrana com efluente proveniente do processo de eletrodíálise reversa.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 DESTILAÇÃO ASSISTIDA POR MEMBRANAS – (MD)

A destilação assistida por membranas (MD) é um processo conduzido termicamente onde uma membrana porosa separa o retentato (fluido quente) do destilado (fluido frio). A natureza hidrofóbica da membrana impede que água na fase líquida passe do lado quente para o lado frio, mantendo os poros cheios de ar. A diferença de temperatura entre o lado quente e o lado frio produz um gradiente de pressão de vapor, o que causa a evaporação da água do fluido quente fazendo-a atravessar os poros da membrana e condensar no fluido frio. O resultado deste processo é uma água produzida com alta pureza (BRIK; NIGMATULLIN, 1994; TOMASZEWSKA, 2000) e um concentrado a ser disposto.

O processo de destilação assistida por membranas é geralmente adequado para aplicações nas quais a água é o componente principal da solução a ser tratada (KHAYET; MATSUURA, 2011). Segundo Tomaszewska(2000)o nome destilação assistida por membranas deve ser utilizada nos processos em que:

- a membrana é porosa;
- a membrana não é molhada pelo líquido a ser processado;
- não deve haver condensação nos poros da membrana;
- somente vapor é transportado pelos poros da membrana;
- a membrana não deve alterar o equilíbrio de vapor dos diferentes componentes no líquido de processo;
- para cada componente, a força motriz da operação da membrana é a pressão parcial na fase vapor.

O material de fabricação da membrana repele a água sendo assim o líquido não pode penetrar nos poros a não ser que a pressão hidrostática seja maior que a LEP – pressão de entrada de líquido (do inglês “Liquid Entry Pressure”) (GODINO; PENA; MENGUAL, 1996; KHAYET; MATSUURA, 2011). A LEP é diferente para cada membrana, pois depende de certas características como raio máximo do poro (r_{max}), tensão superficial do líquido (γ_L), fator geométrico do poro (B) e ângulo de contato do líquido com a membrana (θ) e é definida pela equação de Laplace mostrada a seguir (EL-BOURAWI et al., 2006):

$$LEP = \frac{-2B\gamma_L \cos\theta}{r_{max}} \quad (1)$$

No processo de destilação a membranas ocorrem simultaneamente os processos de transferência de calor e de massa, e diferentes configurações de MD podem ser utilizadas em diversas aplicações (dessalinização, reuso de água, indústria alimentícia, na medicina etc.), tais como a destilação a membranas por contato direto (DCMD) onde tanto o a solução salina como o permeado estão em contato direto com a superfície da membrana. Há também a configuração de destilação a membranas com ar estagnado (AGMD – do inglês: Air Gap Membrane Distillation), a configuração SGMD (do inglês: Sweeping Gas Membrane Distillation) – destilação a membranas com gás de arraste e há também a configuração de destilação a membranas com vácuo, VMD (do inglês: Vacuum Membrane Distillation) (KHAYET; MATSUURA, 2011).

Para o caso de operação com camada de ar estagnado (AGMD) somente o fluido quente está em contato direto com a superfície da membrana. Uma camada de ar estagnado é introduzida entre a superfície da membrana e a superfície de condensação. O vapor atravessa a camada de ar estagnado e condensa na superfície oposta. A vantagem desta configuração é a redução do calor perdido por condução. Entretanto, uma resistência adicional é criada, o que é considerado uma desvantagem. Esta configuração é indicada para a dessalinização e para remoção de compostos voláteis de soluções aquosas.

Já no caso da configuração SGMD um gás inerte é utilizado para remover o vapor do retentato (fluido quente) do lado da membrana para o destilado (fluido frio) fora do módulo de membranas. Esta configuração é boa para a remoção de compostos voláteis de uma solução aquosa. A grande desvantagem deste processo é a pequena taxa de permeação em comparação com o volume de gás e o com o tamanho do condensador requerido.

A configuração VMD utiliza uma bomba para criar vácuo no lado do destilado. Neste caso, a condensação ocorre externamente ao módulo de membranas. A perda de calor por condução é desprezível o que é considerado uma grande vantagem. Esta configuração é também utilizada para separar soluções aquosas de compostos voláteis (ALKHUDHIRI; DARWISH; HILAL, 2012).

O princípio de destilação assistida por membranas por contato direto é mostrado na Figura 3.1 e envolve os seguintes passos (TOMASZEWSKA, 2000):

- evaporação do composto volátil de uma corrente na interface líquido/vapor do poro;
- transferência de vapor através dos poros da membrana e
- condensação do permeado na interface membrana/corrente fria.

Os processos mais utilizados para tratamento de efluentes salinos são a osmose inversa e eletrodialise bem como processos evaporativos em múltiplos estágios. Nos dois primeiros há um consumo considerável de energia elétrica e no caso da osmose inversa pode ter uma taxa de recuperação de água de 50 a 90% em relação a vazão alimentada dependendo do número de estágios envolvidos no processo (SINGH, 2015). Para os processos evaporativos em múltiplos estágios o custo está na energia térmica gasta. O processo de destilação a membranas é uma alternativa aos processos evaporativos existentes para soluções muito concentradas uma vez que além da pureza de água que o processo pode atingir também é um processo que opera com temperaturas e pressões bem mais baixas. Devido a este fato, o processo MD pode utilizar fontes alternativas de calor como a energia solar e materiais de baixo custo. Entretanto, os processos MD têm fluxos menores quando comparados aos demais e estão sujeitos a formação de incrustação. Em todo processo envolvendo membranas o fluxo de vapor é influenciado pelos fenômenos de polarização de concentração e temperatura.

Figura 3.1 – Princípio de destilação assistida por membranas por contato direto.

Fonte: Adaptação de Nariyoshi (2016).

A destilação assistida por membranas teve sua patente depositada por Bodell em 1963, mas devido à falta de membranas específicas para este processo só foi mais amplamente estudada a partir dos anos 1980 (LAWSON; LLOYD, 1997; PANTOJA,

2015). Atualmente já existem algumas unidades operando com sucesso para obtenção de água potável fabricada pela Solar Springs.

3.1.1 DESTILAÇÃO ASSISTIDA A MEMBRANAS POR CONTATO DIRETO (DCMD)

A destilação assistida por membranas por contato direto é um processo de destilação assistida por membranas no qual permeado e retentato são mantidos em contato com a membrana (LAWSON; LLOYD, 1996). Ele é mais indicado para aplicações nas quais o componente em maior quantidade é água como nos processos de dessalinização ou concentração de soluções aquosas.

Trata-se de uma configuração mais simples dos processos de destilação assistida por membranas. Quando se compara o processo de destilação assistida por membranas com os outros processos que utilizam membrana como, osmose reversa, nano filtração ou microfiltração, verifica-se que o primeiro é mais vantajoso em caso de soluções com altas concentrações uma vez que se pode trabalhar em temperaturas medianas: 50 – 70°C e a pressão ambiente (CHEN et al., 2014).

Uma configuração variante a DCMD é o DCMD com vão de líquido, ou LGDCMD (do inglês: Liquid Gap Direct Contact Membrane Distillation) no qual o permeado condensa sobre uma placa resfriada. O processo LGDCMD é mostrado na Figura 3.2 (KHAYET; MATSUURA, 2011).

Figura 3.2 – Configuração de operação LGDCMD

Fonte: Adaptado de Khayet e Matsuura (2011).

3.1.2 TRANSPORTE DE MASSA EM DESTILAÇÃO ASSISTIDA POR MEMBRANAS

O transporte de calor e massa nos processos de destilação a membrana tem uma complexa relação. Quando a água é evaporada no lado quente parte da energia da alimentação é retirada, e levada pelo fluxo de vapor d'água. Essa energia é transferida para o fluido frio durante a condensação. Além disso, parte da energia é transferida por condução para a membrana em si por condução na forma de calor sensível. (HITSOV et al., 2015)

Existem quatro contribuições principais no processo de transporte de massa dentro dos poros da membrana, K_M :

- difusão molecular, K_D : o vapor de água difunde pelo ar presente dentro dos maiores poros da membrana;
- difusão de Knudsen, K_K : ocorre nos poros que são menores que o comprimento do caminho livre de moléculas para um dado par de pressão e temperatura e
- difusão de superfície: é um mecanismo de transferência de molécula na superfície polimérica da membrana, mas é negligenciado na modelagem da destilação assistida por membranas, porque é esperado que devido à natureza hidrofóbica da membrana a interação da molécula com a superfície seja baixa.

Quando soluções salinas são utilizadas como alimentação ao invés de água pura a força motriz é diminuída devido à redução da atividade da água. Além disso, há também o efeito da polarização de concentração na superfície da membrana que ocorre quando a concentração da substância dissolvida próxima a superfície da membrana aumenta em relação ao seio da solução, podendo levar a formação de incrustação o que prejudica o desempenho dela. Este efeito é maior com fluxos evaporativos maiores quando a concentração da substância dissolvida próxima à superfície membrana aumenta (HITSOV et al., 2015).

O fluxo de vapor nos processos de destilação assistida por membranas (MD) é proporcional à diferença de pressão de vapor entre a corrente de alimentação e a de destilado:

$$N_m^{Teórico} = K_M(P_{1,m} - P_{0,m}) \quad (2)$$

Onde $P_{1,m}$ e $P_{0,m}$ são a pressão de vapor de água na temperatura de alimentação e na temperatura do destilado na superfície da membrana, respectivamente, K_M é o coeficiente de transferência de massa e é função das propriedades físicas da membrana

(porosidade (ϵ), tortuosidade (χ), espessura (δ) e raio do poro (r)) bem como de dados físico-químicos como: difusividade do vapor d'água no ar (D_w), peso molecular da água (M_w), constante dos gases ideais (R), media logarítmica da fração molar de ar (Y_{ln}) e da temperatura dentro dos poros da membrana (T_{ln}) (SCHOFIELD; FANE; FELL, 1987).

A Tabela 3.1 mostra as correlações utilizadas para cálculo dos coeficientes de transporte de massa nos poros da membrana.

Tabela 3.1 – Correlações de transferência de massa no interior dos poros de membranas em DCMD

Coeficiente global de transferência de massa	Resistência difusiva ordinária	Resistência difusiva de Knudsen
$K_M = \left(\frac{Y_{ln}}{K_D} + \frac{1}{K_K} \right)^{-1}$ <p>(3)</p>	$K_D = \frac{1}{Y_{ln}} \left(\frac{D_w \epsilon}{\delta \chi} \right) \left(\frac{M_w}{RT_{ln}} \right)$ <p>(4)</p>	$K_K = 1,064 \left(\frac{r \epsilon}{\delta \chi} \right) \left(\frac{M_w}{RT_{ln}} \right)^{0,5}$ <p>(5)</p>

Fonte: (PANTOJA, 2015; SCHOFIELD; FANE; FELL, 1987)

3.1.3 TRANSFERÊNCIA DE CALOR

Os modelos de transferência de calor são usados para descrever e quantificar o calor transferido na vizinhança da membrana e prever as temperaturas na sua interface. Esses modelos servem também como suporte para os modelos de transferência de massa predizendo a temperatura média dentro da membrana bem como a pressão de vapor na interface. São quatro os fatores que contribuem para o processo de transferência de calor:

- transferência de calor do permeado para superfície da membrana,
- transferência de calor devido à evaporação da água pelos poros da membrana,
- condução de calor pela membrana e
- transferência de calor da superfície da membrana para o destilado.

A taxa de calor fornecida pela alimentação, a taxa transferida para a membrana e a taxa absorvida pelo destilado deve ser igual. Sendo assim, tem-se que:

$$h_{H,m}(T_{h,m} - T_{1,m}) = N\lambda_v + K_M(T_{1,m} - T_{0,m}) = h_{C,m}(T_{0,m} - T_{c,m}) \quad (6)$$

(a)
(b)
(c)
(d)

Onde $h_{H,m}$ é o coeficiente convectivo de transferência de calor no seio da solução salina; $T_{h,m}$ é a temperatura no seio da solução salina; $T_{1,m}$ é a temperatura da solução salina na interface com a membrana; N é o fluxo transmembrana, λ_v é o calor latente do

vapor na temperatura média interfacial; $T_{0,m}$ é a temperatura do permeado na interface com a membrana; $h_{c,m}$ é o coeficiente de transferência de calor do permeado e $T_{c,m}$ é a temperatura média do permeado.

De modo geral, os modelos de transferência de calor desenvolvidos até a presente data são baseados no cálculo do número de Nusselt (Nu). De forma a melhor entender os modelos de transferência de calor um algoritmo é mostrado na Figura 3.3.

Figura 3.3 – Algoritmo típico para destilação assistida por membrana utilizando equações de Nusselt MD

Fonte: Hitsov et al. (2015).

Como pré-requisito para o cálculo do número de Nusselt, o número de Reynolds e de Prandtl devem ser calculados tanto para o retentato quando para o permeado. A temperatura média da membrana é obtida pela média das temperaturas do retentato e do permeado (HITSOV et al., 2015).

As correlações para o número de Nusselt variam de acordo com a geometria do sistema utilizado e com o regime: laminar ou turbulento.

O progresso lento dos processos de MD está relacionado com a indisponibilidade de membranas apropriadas para esta aplicação. Atualmente, nos processos MD são utilizadas membranas de polipropileno (PP), teflon (PTFE) e PVDF – fluoreto de polivinilideno. O fluxo de vapor obtido no processo MD é diferente para cada um desses materiais. Em geral, os menores fluxos são obtidos para membranas de polipropileno e os maiores com membranas PVDF. Entretanto, graças ao recente e crescente aumento nas pesquisas em várias áreas relacionadas a MD, o processo tem se tornado mais atrativo devido a disponibilidade de melhores membranas, a possibilidade de uso de fontes alternativas de energia e incerteza sobre a sustentabilidade de combustíveis fósseis.

Recentemente uma série de esforços para a comercialização de MD tem sido feito. Como por exemplo, a AQUAVER comissionou a primeira planta dessalinizadora baseada em processos MD nas Ilhas Maldivas. A planta usa calor residual disponível em uma planta local e tem a capacidade de 10.000 l/dia (DRIOLI; ALI; MACEDONIO, 2015).

A unidade desenvolvida pela AQUAVER é baseada na Destilação Assistida por Membranas Multi-Efeito e a Vácuo (VMEMD) tecnologia desenvolvida pela Memsys juntamente com Phillips Innovation Services. Este sistema combina a destilação assistida por membranas com membranas hidrofóbicas e diferenças na pressão de vapor. A tecnologia desenvolvida pela Memsys (2020) é mostrada na Figura 3.4. Estes módulos utilizam uma membrana micro porosa de PTFE e dentro um processo térmico sob vácuo permite uma alta eficiência energética através de um sistema múltiplo de recuperação de energia e baixas temperaturas de operação. Em sistema de recuperação de energia, o calor liberado através da condensação do vapor produzido em um estágio é utilizado como meio de aquecimento para o estágio seguinte.

Figura 3.4 – Sistema industrial Memsys MDS 1000.

Fonte: (MEMSYS,2020).

A Solar Springs desenvolveu um sistema de destilação assistida por membranas modular que usa energia solar para prover água limpa a partir de água salina. As possibilidades de aplicação desse sistema são: comunidades afastadas e rurais, hotéis, resorts etc. e plantas ou unidades fabris. A empresa tem unidades piloto e em escala laboratorial instalada nos Estados Unidos, Europa e em alguns países do Oriente Médio. A forma de destilação a membranas a ser utilizada, AGMD, DCMD, VMD entre outras depende da aplicação (SOLAR SPRING, 2020).

3.2 CRISTALIZAÇÃO

A cristalização é empregada, em muitos casos, como uma forma de energeticamente vantajosa de separação de espécies químicas de uma solução (NYVLT, HOSTOMSKY, GIULIETTI, 2001). Na busca de processos de reuso de água com descarte zero de efluentes (ZLD) a cristalização tem sido utilizada, especialmente nos processos de destilação assistida por membranas. Sendo assim alguns conceitos sobre a cristalização serão mostrados a seguir:

3.2.1 FORÇA MOTRIZ PARA OS PROCESSOS DE CRISTALIZAÇÃO

Para que a cristalização ocorra é necessário que haja uma diferença de potencial químico, μ , entre a solução e a fase sólida.

$$\Delta\mu = \mu_{SOLUÇÃO} - \mu_{SÓLIDO} \quad (7)$$

E o potencial químico pode ser em função do potencial químico padrão, μ_0 , e da atividade, a , como mostrado na equação (8)

$$\mu = \mu_0 + RT \ln(a) \quad (8)$$

Sendo assim a força motriz para um processo de cristalização pode ser expressa da seguinte forma:

$$\frac{\Delta\mu}{RT} = \ln\left(\frac{a}{a_{EQ}}\right) = \ln S \quad (9)$$

Onde a_{EQ} – atividade da solução saturada, S – supersaturação, R – constante dos gases e T – temperatura absoluta.

A cristalização é um processo cinético no qual a força motriz pode ser expressa também em função da variação de concentração de um determinado sal em solução. Entretanto, no caso da cristalização a variação da concentração na qual um processo pode ocorrer é limitada pela composição de equilíbrio correspondente as condições de processo determinadas (DAVEY; GARSIDE, 2000).

A Figura 3.5, a seguir, mostra uma curva de solubilidade hipotética, sendo que a curva inferior indica a variação da solubilidade de uma dada substância com a temperatura e a curva superior representa o limite metaestável desta mesma substância que indica a máxima supersaturação que pode ser obtida no processo. Abaixo da curva de solubilidade, diz-se que a solução está insaturada, ou seja, qualquer cristal da substância adicionado à solução nesta condição será dissolvido. Quando a concentração da solução está em um ponto sobre a linha inferior diz-se que ela está saturada e neste momento podem coexistir a fase sólida e a fase líquida. A região acima da curva de solubilidade a solução encontra-se supersaturada e é nessa região em que os processos de cristalização ocorrem. Quando a solução está na zona lábil há nucleação espontânea, levando a concentração a cair, de modo que a zona lábil nunca é atingida na prática (COSTA, GIULIETTI, 2010).

Figura 3.5 – Diagrama de solubilidade.

Fonte: Adaptado de Davey e Garside (2000).

A razão de supersaturação, S , de uma solução representa o seu distanciamento em relação ao equilíbrio e sendo assim pode ser expresso em função da concentração da solução, c , e da concentração de equilíbrio, c_{eq} :

$$S = \frac{c}{c_{eq}} \quad (10)$$

3.2.2 NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO

A nucleação é a formação de corpos cristalinos a partir de uma solução supersaturada. Uma elevação na razão de supersaturação favorece a formação de clusters os quais são agregados formando uma estrutura cristalina.

A nucleação pode ocorrer por mecanismos diversos: nucleação primária, quando a solução está isenta de cristais do soluto ou nucleação secundária, quando já existem cristais do soluto em solução. A nucleação primária ainda pode ser classificada como homogênea ou heterogênea (COSTA, GIULIETTI, 2010).

A nucleação primária homogênea ocorre quando a supersaturação da solução está muito elevada e quando a solução está completamente límpida, isto é, desprovida de partículas sólidas. As moléculas do cristal vão se agrupando até que atinjam um tamanho mínimo e crescem a partir daí. Agregados que não atinjam esse tamanho mínimo são dissolvidos. A taxa de nucleação primária homogênea, J , pode ser definida pela seguinte expressão (COSTA, GIULIETTI, 2010):

$$J = Ae^{\frac{-16\pi\gamma^3\theta^2}{a\kappa^3T^3(\ln S)^2}} \quad (11)$$

A equação (11) mostra que a taxa de nucleação é governada por três fatores principais: a temperatura, T , a razão de supersaturação, S e tensão interfacial, γ .

Já a nucleação primária heterogênea ocorre quando há presença de uma substância estranha sólida na solução. A existência de uma superfície diminui a variação da energia livre de Gibbs do processo de cristalização. A nucleação heterogênea ocorre em níveis de supersaturação menores do que os requeridos para a homogênea, mas ainda assim os cristais formados não são de boa qualidade (COSTA, GIULIETTI, 2010; DAVEY, GARSIDE, 2000).

A nucleação de novos cristais pode ser induzida também pela presença de cristais do material a ser cristalizado, esse processo é chamado de nucleação secundária.

A nucleação é o início do processo de cristalização, após a formação dos primeiros núcleos há a etapa de crescimento cristalino. Este pode ocorrer por difusão dos núcleos através da solução e se unem formando os primeiros cristais e por integração, onde os núcleos formados aderem à superfície do cristal em solução. O crescimento cristalino por integração é influenciado por vários fatores entre eles a temperatura e a força motriz. A Figura 3.6 mostra os diferentes tipos de crescimento por integração em função da força motriz do processo de cristalização.

Figura 3.6 – Crescimento cristalino por integração em função da força motriz do processo de cristalização.

Fonte: Adaptado de Lewis et. al. (2015).

3.3 CRISTALIZAÇÃO ASSISTIDA POR MEMBRANAS (MDC)

A cristalização assistida por membranas é um processo que associa a destilação a membranas a um cristalizador, este processo é mostrado na Figura 3.7. A solução salina

é alimentada juntamente com a solução efluente do cristalizador e bombeada para um aquecedor e enviada posteriormente para o módulo de membrana onde a solução é concentrada. A solução sai da membrana supersaturada e é então encaminhada ao cristalizador onde os cristais são formados e posteriormente retirados por processos mecânicos como a filtração por exemplo. A água recuperada através do módulo de membranas flui pelo sistema de recirculação de permeado sendo enviada ao tanque de acúmulo sendo que o excesso é retirado por extravasamento no tanque e segue para circuito de bombeamento e resfriamento para retornar ao sistema de membranas. As principais características dos sistemas de cristalização com membranas são:

- controlar e limitar o nível máximo de supersaturação devido à transferência de massa através da membrana;
- agir como indutor de nucleação heterogênea;
- controlar as características do sólido tais como: tamanho, polimorfismo, forma e pureza e
- uso de fontes de energia de baixa entalpia quando se comparada a cristalização evaporativa ou cristalização por resfriamento (CHARCOSSET et al., 2010).

Curcio, Criscuoli e Drioli (2001) propuseram a união dos processos de cristalização e destilação a membranas. Neste estudo, a evaporação do solvente ocorre no módulo de membranas, onde a solução está abaixo da condição de supersaturação, e a cristalização ocorre em equipamento separado em temperatura menor (25°C) que a temperatura de saída (29°C) do módulo de membranas.

Como a MDC opera com soluções supersaturadas, a operação é mais desafiadora quando comparada aos processos de destilação a membranas (MD). Sendo uma combinação de processos de transferência de calor e massa, o processo MD exhibe fenômenos de polarização de temperatura e concentração resultando em uma concentração mais alta e temperatura mais baixa na superfície da membrana quando comparada às condições médias no seio da solução. As polarizações não somente diminuem a força motriz para evaporação de água, mas também facilitam a nucleação e o crescimento de sais inorgânicos próximos à superfície da membrana (EDWIE; CHUNG, 2013).

Figura 3.7 - Cristalização assistida por membranas.

Fonte: Adaptado de: Curcio, Criscuoli e Drioli (2001).

A geração da supersaturação e a formação do produto cristalizado estão intrinsecamente conectadas. De fato, o módulo de membranas não é simplesmente um meio para evaporação do solvente, mas também induz o início da nucleação heterogênea. Além disso, a nucleação secundária resultante da presença de partículas já formadas ocorre no sistema por causa do contato entre os cristais que crescem e as paredes do cristalizador ou ainda por contato com outras partículas que possam existir em solução (CURCIO; DI PROFIO; DRIOLI, 2003; CHARCOSSET et al., 2010)

3.4 INCRUSTAÇÃO NOS PROCESSOS COM MEMBRANAS

Um fator crucial para o processo de cristalização assistida por membranas é a prevenção da deposição de cristais na superfície da membrana. Como a solubilidade dos sólidos aumenta com a temperatura, a incrustação pode em princípio ser contornada por aquecimento para garantir que a temperatura na membrana permita que a solução esteja abaixo da sua condição de saturação (CURCIO; CRISCUOLI; DRIOLI, 2001). No entanto, tal aquecimento resulta num aumento do consumo energético do processo (PANTOJA, 2015). No caso de substâncias cuja solubilidade aumenta apenas fracamente com a temperatura, tal estratégia implica num consumo energético elevado. Este é o caso

do cloreto de sódio, um dos compostos mais frequentemente encontrados em efluentes aquosos industriais. Por isso, é importante encontrar outras formas de lidar com incrustações que não passem pelo aquecimento da solução (PANTOJA, 2015).

A camada de incrustação formada na superfície da membrana causa um molhamento progressivo da membrana. Esse fenômeno pode ser acelerado pela formação de cristais dentro dos poros (GRYTA, 2008). Durante seu estudo, Gryta (2008) verificou através de microscopia eletrônica de varredura, a formação de cristais de Ca, S, Mg e Si.

A camada de incrustação que se forma na superfície da membrana aumenta a resistência térmica e hidráulica, a qual depende das características da incrustação tais como porosidade e espessura. Como pode ser visto na Figura 3.8, a formação de incrustação reduz a diferença de temperatura através da membrana aumentando a polarização de temperatura, o que leva a diminuição da força motriz (TIJING et al., 2015). Se a camada de incrustação for não porosa contribui para o aumento das resistências térmicas e hidráulica; se for porosa contribui somente para o aumento da resistência térmica. De acordo com Gryta (2008) durante o estudo da formação de incrustação usando água de torneira, foi observada a formação de uma camada de bicarbonato de cálcio. Quando foram utilizadas vazões mais altas, o depósito formado era poroso e então, neste caso, o transporte da água para a superfície da membrana é facilitado. Observou-se que a queda do fluxo de permeado não excedeu 15% similarmente ao obtido pelo modelo proposto. Quando se utilizaram vazões mais baixas, o depósito formado não era poroso, causando uma queda no fluxo de permeado mais significativa, cerca de 30%, porém a queda do fluxo de permeado modelado foi somente de 10%. A formação de camadas não porosas aumenta significativamente a resistência a transferência de massa e o fluxo de permeado aproxima-se de zero.

As incrustações podem ter quatro origens distintas: (a) características do composto incrustante: concentração, difusividade, solubilidade, carga, etc.; (b) propriedades da membrana tais como: hidrofobicidade, rugosidade superficial, tamanho de poro e distribuição de tamanho de poro carga da superfície e grupos funcionais de superfície; (c) condições de operação: vazão, temperatura, etc. e (d) características da água de alimentação: pH, força iônica, presença de matéria orgânica/inorgânica. (TIJING et al., 2015).

Figura 3.8 – Perfil de temperatura em processo MD na presença de incrustação.

Fonte: Adaptado de Tijning et. al. (2015).

Gryta (2008) estudou a incrustação em processos MD para outros fluidos, entre eles estão: (1) água residual oleosa (gerada em salas de máquinas de navios), (2) solução salina residual (15300ppm de Na^+ e >25000ppm de Cl^-) do processo de carnes e (3) água de torneira. No aparato experimental utilizado, o módulo de membranas estava na posição vertical e a alimentação e o destilado fluíam concorrentemente de baixo para cima no módulo. A alimentação fluía internamente aos capilares da membrana e a temperatura variou entre 50 a 90°C. Para as soluções (1) e (2) foi observada a formação de incrustação por produtos orgânicos e para a solução (3) foi observada a formação de incrustação devido à cristalização de CaCO_3 . O fluxo evaporativo foi avaliado durante todos os experimentos e foram feitas análises da membrana por microscopia eletrônica de varredura. A Figura 3.9 mostra algumas das imagens obtidas por Gryta (2008).

Figura 3.9 – Imagens obtidas por SEM para incrustação em membranas (Processo MD).

Membrana nova –Accurel PP S6/2

Membrana –Accurel PP S6/2 – Incrustação por CaCO_3

Membrana – Accurel PP S6/2 – Incrustação por proteínas

Membrana – Accurel PP S6/2 – Incrustação por água de torneira

Fonte: Gryta (2008).

Ge et al (2014) estudaram o efeito da incrustação num processo DCMD para a concentração de efluente de osmose inversa (RO). Neste estudo foram verificados os efeitos da temperatura de alimentação, da vazão e concentração da solução bem como foi feita a caracterização da membrana através de SEM/EDS. O módulo de membranas utilizado foi de fibras ocas em PVDF. Observou-se que a incrustação e que o molhamento dos poros da membrana é mais significativo para maiores temperaturas de alimentação. Um dos motivos é que o aumento da temperatura de alimentação faz com que os fenômenos de polarização de concentração e de temperatura sejam mais pronunciados. Também foi verificado que o aumento da vazão favorece o aumento do fluxo de vapor (GE et al., 2014).

Chen et al. (2014) fizeram um estudo quantitativo da formação de incrustação em processos DCMD para soluções concentradas. Neste estudo buscou-se estabelecer um

método matemático chamado de Cristalização na superfície da membrana (COMS) com o objetivo de investigar a formação de incrustação ao longo do tempo de operação bem como quantificar o ponto crítico de queda mais acentuado do fluxo de vapor. Foi utilizado cloreto de sódio, NaCl, como modelo de espécie cristalina para estudo da taxa de crescimento e nucleação bem como módulo de membrana de fibras ocas em PVDF. A distribuição de tamanhos de cristais depositados na superfície da membrana foi analisada quando a solução excedeu a supersaturação estabelecida. A Figura 3.10 mostra o algoritmo do modelo matemático de COMS. O estudo também foi realizado de forma experimental e a comparação entre os resultados obtidos tanto por modelagem quanto experimentalmente com relação ao tamanho médio do cristal e o número total de cristais tiveram erros em torno 10%, que foi considerado aceitável pelos autores da pesquisa.

Figura 3.10 – COMS– Fluxograma de processo do modelo – Processo em batelada e com alta concentração.

Fonte: Adaptado de Chen et. al. (2014).

O resultado obtido pelo modelo matemático proposto por Chen (2014) na Figura 10 frente aos resultados experimentais estão mostrados na Figura 11. Nesta figura pode

ser identificado o tamanho médio obtido pelo modelo e o ponto em que ele ocorre – ponto A. O modelo previu que os primeiros núcleos ocorreriam em 8,45h e experimentalmente obteve-se núcleos com 8,46h e tamanho médio característico de 26 μ m.

Figura 3.11 – Resultado obtido pelo método COMS em comparação aos dados experimentais obtidos.

Fonte: Adaptado de Chen et. al. (2014).

3.5 DESTILAÇÃO ASSISTIDA POR MEMBRANAS SUBMERSAS

Recentemente, estudos relativos à destilação assistida por membranas sugerem a utilização de membranas submersas em um tanque para a obtenção de água. O uso do módulo submerso é um sistema mais simples quando comparado a um sistema DCMD tradicional.

Choi et al. (2017) fez um estudo comparativo de processos de destilação assistida por membranas com módulos de fibras ocas submersos ou não. Em todos os processos o permeado flui internamente ao módulo de membranas e ele encontra-se submerso em solução salina concentrada utilizando vácuo como força motriz do processo. A temperatura da solução salina concentrada é mantida a 55°C e a agitação em 200 RPM de modo a manter o fluxo turbulento dentro do tanque de alimentação. A concentração da solução alimentada variou nos vários experimentos entre 100 e 300g/L de NaCl. A Figura 3.12 ilustra as configurações estudadas.

Figura 3.12 – Unidade experimental em escala de bancada para três configurações diferentes de S-MD.

Fonte: Choi et al. (2017).

Para a unidade S-VMD foi utilizado vácuo de 50 mmHg e para a unidade S-VDCMD foram utilizados dois valores distintos: 500 e 700 mmHg aplicando-se o vácuo no tanque de permeado. Para estudo da possibilidade de reversão do processo de incrustação na superfície e nos poros da membrana foi utilizado contra lavagem com ar para o processo S-DCMD. A contra lavagem com ar era realizada quando a queda do fluxo transmembrana era detectada, sendo assim, o processo era então interrompido e a

contra lavagem realizada por 2 minutos com pressão de 2 bar (inferior a LEP). Todos os experimentos foram conduzidos até que o fluxo de permeado fosse próximo a zero.

Quando se utiliza uma solução muito concentrada o aumento da resistência de íons na superfície da membrana, isto pode interferir na movimentação do vapor da solução para o permeado nos processos de destilação assistida por membranas. Nos processos DCMD este fenômeno tem pouca influência, pois a força motriz do processo é a diferença de temperatura entre a solução concentrada e o permeado. Entretanto, nos processos conduzido a vácuo, a pressão aplicada atrai esses íons com mais força do que a diferença de temperatura. Como consequência, uma maior camada é formada na superfície da membrana no processo S-VMD, o que interfere transferência de massa do vapor. Sendo assim, conclui-se que o processo S-VMD é mais sensível a variação da concentração da alimentação (CHOI et al., 2017). O autor conclui que o uso de método de contra lavagem com ar foi efetivo para a mitigação da cristalização na membrana e redução do molhamento do poro.

Em 2015, Francis et. al. estudou o processo em duas configurações para a solução salina e permeado: concorrente e contracorrente, utilizando um módulo de membranas de fibras ocas de PTFE submerso em água. A solução salina provém do mar vermelho e flui internamente ao módulo de membranas. Para a configuração DCMD contracorrente obteve o maior fluxo, 11,6 kg/m²h e a configuração concorrente a e SMDC obtiveram fluxo muito semelhantes 10,1 e 10,2 kg/m²h respectivamente para a mesma temperatura de entrada de alimentação (80°C) e de água de resfriamento (20°C). A unidade de bancada utilizada é mostrada na Figura 3.13.

Meng et. al. (2015) investigaram a viabilidade de destilação a vácuo com membranas submersas para sistemas de dessalinização. Neste estudo os fluxos obtidos são similares aos obtidos em sistema de destilação assistida por membranas sob vácuo, porém devido à falta agitação, os poros da membrana no sistema submerso foram mais rapidamente molhados. Ainda neste estudo foi verificado o efeito da aplicação de vibração na membrana; a deposição de sal sob a membrana não foi afetada pela vibração, porém houve um aumento de 21% no fluxo.

Figura 3.13 – Configuração experimental em escala de bancada para SMD.

Fonte: Francis et. al. (2015).

Outros estudos envolvendo membranas submersas envolvem principalmente biorreatores. Neste sistema de tratamento de água o tratamento biológico e a microfiltração são feitos simultaneamente. O desempenho da microfiltração é afetado significativamente pela incrustação na membrana. A aplicação de fluxo de ar em sistemas com membranas submersas é uma forma comum de controle de incrustação ((PRADHAN et al., 2014).

Khaing et al (2010) estudaram a viabilidade do tratamento do efluente proveniente da indústria petroquímica utilizando um novo biorreator de destilação a membrana submersa (MDBR) em escala de bancada. O fluxograma de processo deste sistema é mostrado na Figura 3.14.

O processo MDBR é uma tecnologia que combina o um biorreator para tratamento de água residual com destilação assistida por membranas. As membranas utilizadas em MDBR são micro porosas e hidrofóbicas e transferem água na forma vapore com retenção total de compostos orgânicos não voláteis (KHAING et al., 2010). O processo de transferência de calor e massa em sistemas MDBR é análogo ao que ocorre em sistemas MD e que é mostrado na Figura 3.1.

Figura 3.14 – DBR – Fluxograma de Processo

Fonte: Khaing et al. (2010).

Phattaranawik et al. (2009) também estudaram o processo MDBR variando o módulo de membranas: plana (flat sheet) ou tubular. A variável analisada foi o fluxo de água evaporada, sendo que a membrana plana teve fluxo inicial maior que a membrana tubular. No entanto, para o arranjo com a membrana plana, o fluxo cai ao longo do tempo; ao final do ensaio o fluxo é cerca de 80% menor que o fluxo inicial. Já para o arranjo tubular, o fluxo mais estável obtido foi de $5\text{L}/\text{m}^2\text{h}$ sendo mantido assim por mais de duas semanas.

Em 2002, Fane, Chang e Chardon utilizaram um módulo de fibras ocas para estudo do sistema MDBR com foco nas condições operacionais e aspectos de projeto. Uma das conclusões deste estudo é que a configuração do módulo é de extrema importância no desempenho do sistema. A melhor performance de filtração foi obtida com as fibras na posição vertical e com fibras de diâmetro menor.

Em todos os estudos apresentados anteriormente, o processo em questão é de destilação a membranas submersas. Não há processo de cristalização envolvido. O uso do módulo de membranas submerso com o intuito de ter um processo de cristalização aliado a um processo MD foi proposto por Nariyoshi em 2016. Conceitualmente, propõe-se manter os cristais em suspensão próximos a interface líquido-sólido-vapor para minimizar a supersaturação e consequentemente reduzir a incrustação. Neste estudo foi verificado o comportamento deste sistema no que tange a intensidade de agitação, o uso ou não de sementes bem como o desempenho do sistema com fluxos evaporativos maiores ou menores. Neste estudo constatou-se que a combinação da fluidização com a agitação

mecânica e o uso de sementes pequenas ($116\pm 10\mu\text{m}$) permite que a unidade opere por cerca de três horas sem decréscimo do fluxo transmembrana. Verificou-se também que quando a energia de agitação mecânica é muito superior (aproximadamente 100 vezes) ao sistema que combina agitação e fluidização, o fluxo inicial também aumenta e a incrustação na membrana é intensificada. Afirmando que a submersão de membranas em um cristalizador é um processo sensível à formação de incrustação e que necessita um aprofundamento para que obtenha condições mais favoráveis de uso.

4 ESTUDO DO PROCESSO DE CRISTALIZAÇÃO ASSISTIDA POR MEMBRANAS SUBMERSAS UTILIZANDO O SISTEMA NaCl-H₂O

O objetivo deste capítulo é analisar o comportamento do fluxo transmembrana e da formação da incrustação sobre a superfície da membrana em condições de intensidade de agitação e fração volumétrica de sólidos diversas em um sistema NaCl-H₂O.

Em um processo de destilação a membranas dois conceitos já abordados anteriormente são importantes: o conceito de polarização de temperatura e de concentração. O aumento da turbulência do fluido faz com a polarização de temperatura seja minimizada e sendo assim o fluxo transmembrana é maior. Em contrapartida, a polarização de concentração é intensificada devido ao aumento do fluxo transmembrana e a formação de cristais sobre a superfície da membrana também aumenta. Na ausência de sólidos, o que ocorre é nucleação primária homogênea no seio da solução e na superfície da membrana a nucleação primária heterogênea. Uma forma de minimizar a nucleação primária heterogênea é o uso de sólidos em suspensão na solução. O sólido em suspensão tem como objetivo consumir a supersaturação gerada pela transferência de massa através da membrana. Fatores como a fração de sólidos e o tamanho médio característico do mesmo são de extrema importância uma vez que podem tanto diminuir a taxa de incrustação como aumentar por deposição de sólido na superfície da membrana.

Para explorar o processo proposto de cristalização assistida por membranas submersas, inicialmente, faz-se uso de solução saturada de NaCl em água. Para tal, utilizou-se uma unidade de bancada em modo batelada onde tem-se um cristalizador isotérmico com membrana tubular e hidrofóbica submersa na solução salina em formato espiral. Os ensaios foram conduzidos com o intuito de avaliar os seguintes parâmetros: influência da intensidade de agitação na formação de incrustação bem como no fluxo transmembrana, influência da presença ou não de sólidos em suspensão tanto na formação de incrustação como no fluxo transmembrana e identificar os mecanismos de cristalização predominantes.

4.1 METODOLOGIA

4.1.1 EQUIPAMENTOS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A unidade de cristalização com membranas submersas opera em bateladas conforme fluxograma mostrado na Figura 4.1. O sistema consiste em um cristalizador cuja temperatura é controlada por recirculação de fluido térmico entre a camisa do cristalizador através de um banho termostático. O cristalizador contém a solução/suspensão que se deseja tratar. Uma membrana é mergulhada na solução/suspensão, e no interior circula uma corrente de água fria (chamada permeado). A temperatura da água é controlada por um resfriador no circuito de recirculação. Devido à diferença de pressão de vapor d'água em lados opostos dos poros da membrana, o vapor flui do lado do efluente para o lado do permeado. O vapor gerado desta maneira deixa o sistema por meio do sobrenadante de um recipiente situado na recirculação de permeado.

O procedimento operacional é descrito a seguir. Inicialmente é feito um teste de estanqueidade no sistema de circulação de permeado para garantir que não haja vazamento do mesmo para o seio do cristalizador. A seguir, 0,9l de solução salina de NaCl saturada contendo $0,3662 \text{ g}_{\text{sal}} / \text{g}_{\text{água}}$ é colocada no cristalizador e aquecida até a temperatura de 47°C . Neste momento a recirculação de permeado é ligada e posteriormente o refrigerador. Quando isso é feito, a temperatura do cristalizador cai (entre 1 e 2°C) sendo reaquecido em seguida. Quando o cristalizador chega a temperatura de ensaio, 48°C , as sementes são adicionadas. O ensaio inicia-se quando as sementes são adicionadas (na ausência de sementes o início é determinado pela estabilização da temperatura do cristalizador em 48°C) e então o sistema de aquisição de dados é ligado. A temperatura do destilado é mantida num valor relativamente baixo (8 a 10°C). As temperaturas de entrada e saída da membrana são registradas pelo sistema de aquisição de dados bem como a condutividade do destilado que é medida no tanque de permeado. A vazão de água evaporada é registrada por uma balança que recebe esta corrente de sobrenadante e registra a massa ao longo do tempo em um sistema de aquisição de dados. A vazão de permeado é determinada no início do ensaio em 120L/h através do rotâmetro instalado na descarga da bomba centrífuga. A Figura 4.2 mostra o cristalizador com volume útil de 1L, com agitação mecânica e membrana tubular de polipropileno, Microdyn® com área de $0,025\text{m}^2$ e diâmetro interno de 5,5mm e externo de 8,5mm. O cristalizador tem diâmetro de 0,105m e altura de 0,15m; a agitação é feita e sentido

horário. O banho termostático modelo Lauda ® RE 620 S foi utilizado para controle e manutenção da temperatura interna do cristalizador e foi utilizado também um resfriador para controle de temperatura do permeado.

Os ensaios foram conduzidos para verificar a influência da agitação, do tamanho da semente e da área superficial específica dos cristais semeados sobre o fluxo transmembrana, a massa evaporada e a massa de cristais em solução ao final de cada ensaio. As condições dos ensaios são mostradas na Tabela 4.1. A porcentagem de sólidos adicionados ao cristalizador é expressa em volume de sólidos por volume de solução adicionada ao cristalizador. O cálculo da energia dissipada em função da agitação (RPM) e da fração de sólidos é demonstrado no item 4.1.5.

Figura 4.1 – Unidade experimental de cristalização com membranas submersas.

Fonte: Autor (2020).

Figura 4.2 – Cristalizador com membrana submersa.

Fonte: Autor (2020).

Tabela 4.1 – Condições experimentais do ensaios da série S1 – Sistema NaCl-H₂O.

Ensaio	Temperatura do cristalizador [°C]	%de sementes adicionadas [m ³ /100m ³ SUSPENSÃO]	Área superficial das sementes [m ² /L _{SUSPENSÃO}]	Tamanho de sementes (L)[μm]	Agitação (A) / Energia dissipada (E _{DIS}) [RPM] / [W/kg]
S1-E1	50	0	0	-	300 / 0,03
S1-E2	48	10	2	275±25	300 / 0,03
S1-E3	48	0	0	-	600 / 0,21
S1-E4	48	10	2	275±25	600 / 0,21
S1-E5	48	16	3	275±25	600 / 0,21
S1-E6	48	0	0	-	1000 / 0,98
S1-E7	48	10	2	275±25	1000 / 0,98
S1-E8	48	16	3	275±25	1000 / 0,98
S1-E9	48	10	3	169±43	1000 / 0,98
S1-E10	48	5	1	275±25	1000 / 0,98

Fonte: Autor (2020).

Os cristais de NaCl para semeadura foram obtidos por peneiramento após secos em estufa na temperatura de 50°C por um período de no mínimo de 3 horas. Foram utilizadas peneiras da série Tyler com faixa de abertura de 300 - 250μm. Foi obtido cerca de 1,5kg de cristais. Na sequência, esses cristais foram lavados com água destilada a 25 °C na proporção de 1 ml a cada 3,5 g de sólido. Esta lavagem ocasiona uma dissolução

de aproximadamente 10% em massa, suficiente para remoção de fragmentos e finos oriundos do manuseio do material seco (confirmado por microscopia óptica). Após lavagem, os cristais foram filtrados sob vácuo em papel de filtração lenta com retenção nominal de 2 μm .

4.1.2 CÁLCULO DA MASSA DE NaCl PRODUZIDA

A massa de sal produzida, M_{NaCl} (g), foi calculada a partir da determinação experimental da massa de água evaporada, M_{Evap} ($\text{g}_{\text{H}_2\text{O}}$), e da concentração da solução na temperatura do cristalizador, C_{Tcr} ($\text{g}_{\text{NaCl}}/\text{100g}_{\text{H}_2\text{O}}$) e também da água evaporada e retida na tampa do cristalizador, $M_{\text{H}_2\text{O},Perda}$, assumindo-se uma solução saturada, como mostrado a seguir:

$$M_{NaCl} = \frac{(M_{Evap} + M_{\text{H}_2\text{O},Perda})C_{Tcr}}{100} \quad (12)$$

Através dos ensaios preliminares, foi constatado que vapor de água condensado ficou retido no tampo do cristalizador. Para verificar quanto isso representava em relação a água no cristalizador e em relação a água evaporada pela membrana, ao cristalizador foi adicionado somente água destilada e mantida aquecida através do banho termostático por 4 horas na temperatura de 48°C. A massa de água adicionada ao cristalizador foi quantificada antes e depois. Este procedimento foi feito em triplicata. A perda de água evaporada e retida no topo do cristalizador foi estimada em 2,5% da massa de água contida na solução adicionada ao cristalizador para ensaios com duração superior a 3 horas.

4.1.3 CARACTERIZAÇÃO DAS SEMENTES

O número total de cristais adicionados ao cristalizador foi calculado através do volume e massa específica. Neste caso, por se tratar de um sólido com forma cúbica, foram considerados os fatores de forma pertinentes para cálculo de área e volume desta, como mostrado a seguir (NÝVLT, HOSTOMSKÝ E GIULIETTI, 2001):

$$A_{Cristal} = 6L^2 \quad (13)$$

$$V_{Cristal} = L^3 \quad (14)$$

Onde L é o tamanho característico do cristal. Como o sal foi peneirado na faixa de 300-250, foi considerado tamanho médio dos cristais de $275 \pm 25 \mu\text{m}$. Procedimento análogo foi feito para cristais de tamanho médio de $169 \pm 43 \mu\text{m}$.

Desta forma, pode-se determinar a quantidade de cristais e a área superficial destes com base na fração de sólidos de cada ensaio indicada na Tabela 4.1. A quantidade e a área superficial de cristais podem ser obtidas através das equações a seguir e os resultados obtidos são mostrados na Tabela 4.2.

$$n = \frac{V_{\text{Solução}} v_{\text{Sólidos}}}{V_{\text{Cristal}}} \quad (15)$$

$$A_{\text{Superficial}} = A_{\text{Cristal}} n \quad (16)$$

Tabela 4.2 – Quantidade, tamanho, área superficial e número de cristais usados para semeadura.

Ensaio	% de sólidos [m ³ /100m ³ SUSPENSÃO]	Área superficial [m ²]	Tamanho de sementes (L) [μm]	# de cristais – semeadura
10	5	1,1	275±25	2,50 x10 ⁶
2, 4 e 7	10	2	275±25	4,41x10 ⁶
9	10	3,1	169±43	1,82x10 ⁷
5 e 8	16	3,1	275±25	6,86x10 ⁶

Fonte: Autor (2020).

4.1.4 CARACTERIZAÇÃO DOS CRISTAIS OBTIDOS

Os cristais, ao final do ensaio, foram removidos do cristalizador pela válvula de fundo existente e separados da solução mãe por filtração a vácuo. Utilizou-se papel de filtração lenta com retenção nominal de 2 μm. Os cristais foram posteriormente lavados com etanol anidro para remoção de solução residual, secos em estufa por pelo menos 3 horas a 50°C e posteriormente pesados; as membranas também foram pesadas antes e depois de cada ensaio de modo a determinar a massa de cristais incrustada. Foi feita também a microscopia óptica (Olympus® BX60F-3) com imagens do sal obtido registradas em câmera de vídeo policromática (JVC® TK-1280U).

4.1.5 CÁLCULO DA ENERGIA DISSIPADA, E_{DIS} .

A Tabela 4.1 mostra o nível de agitação em termos de energia dissipada, E_{DIS} , a qual é calculada através das correlações (17), (18) e (19).

$$E_{DIS} = \frac{P_{DIS}}{V_{SUSPENSÃO} \rho_{SS}} \quad (17)$$

$$P_{DIS} = N_{POT} \rho_{SS} N^3 d^5 \quad (18)$$

$$\rho_{SS} = \beta \rho_L (1 - \beta) \rho_S \quad (19)$$

Sendo P_{DIS} , a potência dissipada pelo agitador, em W; $V_{SUSPENSÃO}$, o volume da solução mais o volume do sólido existente no cristalizado, em m^3 ; ρ_{SS} , a densidade da suspensão, em kg/m^3 ; ρ_S , a densidade do sólido, em kg/m^3 ; ρ_L , a densidade da solução, em kg/m^3 e β , a fração de sólidos. O número de potência (NAGATA, 1975) é calculado a partir das relações mostradas a seguir e compreendem a geometria do cristalizador e do agitador utilizados, entre elas: d , diâmetro do agitador, m; D , diâmetro do cristalizador, m; θ , ângulo das pás do agitador, rad. e H , altura do cristalizador, m. A Tabela 4.3 mostra os parâmetros do cristalizador para o cálculo proposto. O agitador utilizado nos experimentos é um agitador mecânico RW-20 digital Ika com hélice de quatro pás inclinadas a 45° .

$$N_p = \frac{A}{R_\theta} + B \left(\frac{10^3 + 1,2R_\theta^{0,66}}{10^3 + 3,2R_\theta^{0,66}} \right)^p \left(\frac{H}{D} \right)^{(0,35+b/D)} (\sin\theta)^{1,2} \quad (20)$$

$$A = 14 + \left(\frac{b}{D} \right) \left\{ 670 \left(\frac{d}{D} - 0,6 \right)^2 + 185 \right\} \quad (21)$$

$$B = 10^{\{1,3-4(b/D-0,5)^2-1,14(d/D)\}} \quad (22)$$

$$p = 1,1 + 4 \left(\frac{b}{D} - 2,5 \left(\frac{d}{D} - 0,5 \right)^2 - 7 \left(\frac{d}{D} \right)^4 \right) \quad (23)$$

$$R_c = \frac{25}{(b/D)} \left(\frac{d}{D} - 0,4 \right)^2 + \left\{ \frac{b/D}{0,11(b/D) - 0,0048} \right\} \quad (24)$$

$$R_\theta = 10^{4(1-\sin\theta)} R_c \quad (25)$$

Com base nas equações (17) a (25), pode-se estimar a energia dissipada nos ensaios propostos. Considerou-se a faixa de agitação de 300 a 1000 RPM e as frações de sólidos em suspensão. A fração de sólidos em suspensão afeta propriedades da suspensão como densidade e viscosidade, entretanto não afetam o valor final de E_{DIS} . A Tabela 4.4 mostra o valor de E_{DIS} em função da agitação e da faixa de Reynolds nos ensaios realizados.

Tabela 4.3 – Parâmetros do cristalizadores para cálculo do número de potência de Nagata e E_{DIS} .

Parâmetro	Valor
Altura da pá da turbina (b) – [m]	0,008
Diâmetro do agitador (d)	0,0496
Diâmetro interno do cristalizador (D) – [m]	0,105
Ângulo das pás do agitador (θ) – [rad]	$\pi/4$
Altura do cristalizador (H) – [m]	0,115
Velocidade de agitação (N) – [rpm]	300
	600
	1000

Fonte: Autor (2020).

Tabela 4.4 – Resultados de energia dissipada em função do número de Reynolds (agitação – RPM).

Agitação [RPM]	Re	E_{DIS}
300	9000 – 11500	0,03
600	18500 – 22500	0,21
1000	32500 – 37500	0,98

Fonte: Autor (2020).

4.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram realizados dez experimentos com as condições indicadas na Tabela 4.1 seguindo roteiro descrito no item 4.1. Os resultados destes experimentos são mostrados na Tabela 4.5. A massa de água evaporada em cada ensaio é quantificada em gramas, as

temperaturas de entrada e saída da membrana são acompanhadas ao longo do ensaio e o valor apresentado na Tabela 4.5 corresponde à média de cada uma delas. O ensaio inicia-se com a adição das sementes (quando não há sementeira o início é quando o cristalizador atinge 48°C) e o fim do ensaio é determinado quando o fluxo transmembrana é igual a zero. O fluxo máximo é o maior fluxo obtido em cada ensaio e coincide com o fluxo inicial. A massa de cloreto de sódio produzido é calculada como descrito no item 4.1.2 em função da massa de água evaporada durante o ensaio e das perdas estimadas em 2,5% da água inicial.

Tabela 4.5 – Resultados obtidos para os ensaios realizados com diferentes frações de sólidos e com diferentes níveis de agitação para o sistema NaCl-H₂O.

Ensaio	M _{Evap} [g]	T _{E_membrana} [°C]	T _{S_membrana} [°C]	Tempo [min]	Fluxo Inicial (N _I) [Kg/h.m ²]	M _{NaCl} calculada [g]
S1-E1	33,3	5,37±0,45	6,51±0,47	110	0,982	18,82
S1-E2	17,7	6,49±0,25	8,94±0,53	130	0,667	12,84
S1-E3	49,1	7,58±0,55	7,7±0,54	230	0,960	24,57
S1-E4	31,3	6,20±0,43	8,63±0,72	181	1,027	18,04
S1-E5	16,6	5,83±0,79	7,21±0,79	180	0,804	12,61
S1-E6	66,7	7,56±0,87	7,62±0,85	272	1,140	31,01
S1-E7	45,7	6,74±1,24	7,11±1,16	261	1,071	23,48
S1-E8	48,5	8,46±0,13	8,66±0,13	223	0,946	24,35
S1-E9	82,4	7,91±0,34	8,24±0,15	410	0,924	36,60
S1-E10	24,64	7,21±0,35	8,29±0,38	190	1,215	15,65

Fonte: Autor (2020).

4.2.1 GRADIENTE DE TEMPERATURA

A temperatura de entrada ($T_{E_membrana}$) e de saída ($T_{S_membrana}$) da membrana bem como no seio do cristalizador, T_{Cr} , se mantiveram praticamente constante ao longo de todos os ensaios, exceto no início, como pode ser visto na Figura 4.3. É possível constatar também pequenas oscilações no início de cada ensaio, porém sem ônus para o gradiente de pressão de vapor. Com base no comportamento das temperaturas ao longo dos ensaios o fluxo transmembrana não deveria variar, entretanto a Figura 4.5, Figura 4.6 e Figura 4.7 mostram exatamente o contrário. Um fator que pode causar a variação do fluxo transmembrana ao longo do tempo é a formação de incrustação na superfície da membrana. A intensidade de agitação da suspensão no cristalizador pode facilitar ou dificultar a formação de incrustação na membrana. Quando não são adicionados sólidos

a solução salina a incrustação é formada por nucleação heterogênea na superfície da membrana e quanto maior a intensidade de agitação a polarização de temperatura aumenta e consequentemente o fluxo transmembrana também aumenta e em contrapartida a polarização de concentração diminui. Quando são adicionados sólidos a incrustação pode ocorrer por causa do fenômeno de deposição particulada associada ao fenômeno fluidodinâmico causado pela intensidade de agitação utilizada. Para estudar a formação de incrustação sobre a membrana foi verificado o efeito da agitação e da presença de sólidos em suspensão na formação da incrustação.

Figura 4.3 – Perfil de temperaturas ao longo dos ensaios pertencentes a Série 1.

Fonte: Autor (2020).

4.2.2 COMPORTAMENTO CARACTERÍSTICO DO SISTEMA

De modo geral, o fluxo transmembrana reduz com o tempo de ensaio como mostrado na Figura 4.5. As polarizações de temperatura e concentração adjacentes à superfície da membrana promovem uma elevada supersaturação local e nucleação primária heterogênea que promove incrustação sobre a membrana (NARIYOSHI, 2016). À medida que mais material se deposita, o fluxo transmembrana diminui. O menor fluxo também ameniza a polarização, de forma que a formação da incrustação também se torna menos intensa. Em consequência, o fluxo diminui com menor intensidade ao longo do tempo.

4.2.3 ESTUDO DO IMPACTO DA INTENSIDADE DE AGITAÇÃO SOBRE O FLUXO TRANSMEMBRANA E A FORMAÇÃO DE INCRUSTAÇÃO

Em teoria, o aumento da intensidade de agitação apresenta um efeito fluidodinâmico que proporciona o aumento do coeficiente de polarização de temperatura e diminui o coeficiente de polarização de concentração incrementando o fluxo transmembrana. Contudo, o aumento do fluxo transmembrana também favorece a formação da incrustação sobre a membrana. Sendo assim, a intensidade de agitação foi estudada em três níveis: 300RPM (0,03W/kg), 600RPM (0,21W/kg) e 1000RPM (0,98W/kg), com ou sem semente de cloreto de sódio. Na ausência de semente, 4.4, mantidas as condições de temperatura de cristalização e área de membrana para evaporação, o aumento da agitação favoreceu a uma maior recuperação de água pelo sistema de permeado antes de se atingir o fluxo mínimo de 0,2kg/hm². Na condição mais favorável, o fluxo mínimo foi atingido após cerca de 4 horas de operação. A massa de água evaporada máxima, 66,7g, corresponde a 6% da massa total de solução do sistema. É possível verificar no gráfico da Figura 4.4 que no início do ensaio S1-E1 a taxa de evaporação é maior que no ensaio S1-E3 mesmo com intensidade de agitação menor isso se deve ao fato de que no ensaio S1-E1 a temperatura do cristizador foi de 50°C e não de 48°C como nos demais ensaios.

Figura 4.4 – Evolução da massa de água evaporada para diferentes velocidades de agitação: S1-E1 – 0,03W/kg, S1-E3 – 0,21W/kg e S1-E6 – 0,98W/kg e sem semente de NaCl.

Fonte: Autor (2020).

4.2.3.1 Influência da intensidade de agitação no fluxo transmembrana

Como dito anteriormente, o aumento da intensidade de agitação favorece o aumento do fluxo transmembrana, a supersaturação local e consequentemente a formação da incrustação. A Figura 4.5 mostra o comportamento do fluxo transmembrana na ausência de sementes para intensidades de agitação variando entre 0,03 e 0,98 W/kg. Os ensaios foram conduzidos até que o fluxo transmembrana atingiu valor inferior a 0,2kg/m²h. Para a máxima energia de agitação, 0,98W/kg – S1-E6, o fluxo transmembrana inicial aumenta 16% em relação ao ensaio S1-E3 – 0,21W/kg, a duração do ensaio também aumenta, resultando em massa de água evaporada 34% maior no ciclo. Quando a agitação é maior, S1-E6, a polarização de temperatura é reduzida, o que proporciona fluxo transmembrana maiores que aqueles obtidos quando a agitação é mais baixa, como no ensaio S1-E1. Contudo o aumento do fluxo transmembrana também faz com que a polarização de concentração se torne menos intensa e a formação de incrustação mais severa. O aumento da agitação proporcionou o aumento de sólidos em suspensão. A presença de cristais em solução tem efeito cinético de consumo da supersaturação gerada pela membrana e efeito mecânico de remoção de incrustação na

superfície da membrana esses efeitos fizeram com que a água recuperada ao final do ensaio fosse maior quanto maior a agitação. Houve um aumento de 68% de recuperação de água do ensaio de 600RPM em relação ao de 300 e aumento de 74% de recuperação de água do ensaio de 1000RPM em relação ao de 600. Entretanto não se pode afirmar que houve efeito direto no aumento do fluxo transmembrana visto que o erro experimental do fluxo transmembrana não foi estimado nesta série de ensaios. Com aproximadamente duas horas de ensaio, o fluxo transmembrana para o ensaio S1-E3 passa a ser maior que para o ensaio S1-E6, e nesse caso a queda do fluxo transmembrana é mais acentuada.

Figura 4.5 – Evolução do fluxo transmembrana com o tempo para diferentes energias de dissipação (agitação) na ausência de sólidos: S1-E1 – 0,03W/kg, S1-E3 – 0,21W/kg e S1-E6 – 0,98W/kg.

Fonte: Autor (2020).

A influência da agitação também foi estudada na presença de sementes com frações de 10 e 16%v/v do volume útil do cristalizador. O tamanho médio característico das sementes utilizadas foi de $275 \pm 25 \mu\text{m}$. Em teoria, a presença de sólidos em suspensão pode ter dois efeitos: o cinético e o fluidodinâmico. No efeito cinético espera-se que as sementes em suspensão sejam responsáveis pelo consumo da supersaturação gerada pelo processo evaporativo. No efeito fluidodinâmico espera-se que as sementes aumentem a turbulência na região próxima a membrana aumentando o fluxo transmembrana. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 4.6 e na Figura 4.7. Na presença de sementes

com fração volumétrica de 10%v/v, a agitação em 300 RPM (0,03W/kg) não é suficiente para mantê-las em suspensão adequadamente. Já para a fração volumétrica de 16%v/v a agitação de 600 RPM (0,21W/kg) não é suficiente para manter as sementes em suspensão. Em ambos os casos, o processo é interrompido pois as sementes são depositadas na superfície da membrana impedindo o fluxo transmembrana.

Para a quantidade de sementes em 10%v/v, nas duas condições de agitação estudadas (600RPM – 0,21W/kg e 1000RPM – 0,98W/kg) não se constata efeito direto no fluxo transmembrana uma vez que os valores obtidos são muito próximos e o erro experimental não foi estimado. Entretanto, pode-se inferir que a agitação mais severa tem um efeito fluidodinâmico sobre a deposição de sementes uma vez que tanto a quantidade de água evaporada como o tempo para atingir fluxo zero foram menores em agitação mais alta. Para o ensaio com agitação menor, S1-E4, obteve-se 31,3g de água e para o ensaio com maior agitação, 45,7g de água. Com relação ao tempo o ensaio S1-E4 durou quase de 3 horas e o ensaio S1-E7 durou pouco mais de 4 horas.

Figura 4.6 – Evolução do fluxo transmembrana com o tempo para diferentes energias de dissipação (agitação) na presença de 10%v/v de sólidos com tamanho característico de $275\pm 25\mu\text{m}$: S1-E2 – 0,03W/kg, S1-E4 – 0,21W/kg e S1-E7 – 0,98W/kg

Fonte: Autor (2020).

Com 16% de fração de sólidos, verifica-se que para a agitação de 1000RPM tem efeito positivo no desempenho do processo com aumento de cerca de 3 vezes da massa

de água evaporada em relação a agitação de 600 RPM. Neste caso, o impacto do aumento da agitação é visto na curva de evolução do fluxo transmembrana mostrada na Figura 4.7.

Figura 4.7 – Evolução do fluxo transmembrana com o tempo para diferentes energias de dissipação (agitação) na presença de 16%v/v de sólidos com tamanho característico de $275\pm 25\mu\text{m}$: S1-E5 – 0,21W/kg e S1-E8 – 0,98W/kg

Fonte: Autor (2020).

4.2.3.2 Influência da intensidade de agitação na formação da incrustação

O balanço de massa do sal obtido para os ensaios que tiveram semeadura de NaCl, ou seja, S1-E1, S1-E3 e S1-E6 é mostrado na Tabela 4.6. A distribuição do sal entre suspensão, membrana e perdas é mostrada na Figura 4.8. É possível constatar que o aumento da agitação tem efeito benéfico na minimização da incrustação formada na superfície da membrana. Neste caso, o aumento da turbulência da solução possibilita a remoção dos cristais formados por nucleação primária heterogênea na superfície da membrana.

Entretanto, o aumento da intensidade de agitação também proporciona o aumento das perdas, que se concentram na interface solução/ar internamente ao cristalizador. A Figura 4.9 mostra a membrana após a realização de um dos ensaios, na qual se nota uma camada de material incrustante cobrindo toda a sua superfície, com espessura irregular.

Tabela 4.6 – Resultados: massa de água evaporada, massa teórica de sal produzido, massa de sal incrustada e % de sal incrustado.

Ensaio	Massa de água evaporada [g]	Massa teórica de sal produzido [g]	Massa de sal incrustada na membrana [g]	% de sal incrustado
S1-E1	33,3	18,65	11,37	61
S1-E3	49,1	24,42	10,90	45
S1-E6	66,7	30,80	10,07	33

Fonte: Autor (2020).

Figura 4.8 – Distribuição do sal formado entre suspensão, membrana e perdas para os ensaios na ausência de sementeira: S1-E1 – 0,03W/kg, S1-E3 – 0,21W/kg e S1-E6 – 0,98W/kg.

Fonte: Autor (2020).

Figura 4.9 – Membrana com incrustação.

Fonte: Autor (2020).

4.2.4 ESTUDO DA FRAÇÃO E TAMANHO CARACTERÍSTICO DE SÓLIDOS SOBRE O FLUXO TRANSMEMBRANA E A FORMAÇÃO DE INCRUSTAÇÃO.

A adição de sementes de NaCl em solução saturada de cloreto de sódio é um recurso utilizado nos processos de cristalização que tem por objetivo consumir a supersaturação gerada pela evaporação de água oferecendo área superficial para crescimento do sal e impedindo a nucleação primária. Quando a adição de sementes do sal é utilizada como alternativa para consumo da supersaturação dois fatores são importantes: o tamanho médio característico e o teor de sementes. As sementes podem ter efeito fluidodinâmico uma vez que cristais maiores aumentam a turbulência na interface com a membrana e efeito cinético uma vez que tamanhos menores proporcionam maior área para consumo da supersaturação gerada pela membrana. Deste modo, foram realizados ensaios na ausência de sementes, S1-E6, e na presença de sementes: S1-E7 – 10%v/v, S1-E8 – 16%v/v e S1-E10 – 5%v/v. A

Figura 4.10 mostra a evolução da massa de água evaporada através da membrana quando o recurso de sementeira de cloreto de sódio é utilizado. Esperava-se que a adição de sementes minimizasse a formação da incrustação obtendo-se maior recuperação de água ao final do ensaio quando comparado ao ensaio sem sementes. No entanto isso não ocorreu e o efeito cinético e fluidodinâmico da adição de sementes não foi atingido. Mesmo com a alta agitação utilizada durante os ensaios a formação de incrustação foi intensificada por deposição particulada de sementes na superfície da membrana.

A Figura 4.11 mostra o comportamento do fluxo transmembrana nos ensaios na ausência de sementes, S1-E6, e na presença de sementes: S1-E7 – 10%v/v, S1-E8 – 16%v/v e S1-E10 – 5%v/v. Todos os ensaios tiveram a mesma faixa de agitação, 1000 RPM, ou 0,98W/Kg. Como mostrado na Figura 4.10, observa-se que a adição de sólidos não é benéfica. Quando a sementeira é de 5%v/v aparentemente há um aumento do fluxo transmembrana inicial, contudo o aumento da porcentagem semeada levou a uma diminuição do fluxo inicial. No que tange à massa de água recuperada, pode-se dizer que a presença de sólidos também não foi benéfica. O aumento do teor de sólidos aproxima o comportamento do sistema a aquele obtido na ausência de sólidos. O motivo deste comportamento deve-se ao fato que o aumento do teor de sólidos aumenta a área superficial disponível para consumo da supersaturação gerada pela membrana.

Figura 4.10 – Massa de água evaporada durante realização de ensaios com energia de dissipação de 0,98W/kg (1000RPM) e diferentes frações de sólidos para semeadura de NaCl com tamanho médio característico de $275\pm 25\mu\text{m}$: S1-E6 – 0%v/v, S1-E7 – 10%v/v, S1-E8 – 16%v/v e S1-E10 – 5%v/v.

Fonte: Autor (2020).

Figura 4.11 – Evolução do fluxo transmembrana com o tempo para diferentes frações volumétrica de sementes com tamanho característico de $275\pm 25\mu\text{m}$: S1-E6 – 0%, S1-E7 – 10%v/v, S1-E8 – 16%v/v e S1-E10 – 5%v/v.

Fonte: Autor (2020).

4.2.4.1 Efeito do tamanho da semente no fluxo transmembrana

Como dito anteriormente, sementes com tamanhos menores proporcionam maior área para consumo da supersaturação gerada pela membrana. Para a verificação do efeito do tamanho da semente no fluxo transmembrana foram fixados a energia de agitação mecânica, a temperatura de cristalização e a área superficial disponível para cristalização $3\text{m}^2/\text{L}_{\text{SUSPENSÃO}}$, ensaios S1-E8 e S1-E9. Para que se tivesse a mesma área superficial disponível para cristalização com tamanhos de sementes diferentes foi variado o teor de sólidos no cristizador. O comportamento do fluxo transmembrana para essas duas condições está mostrado na Figura 4.12. Verifica-se que para os dois tamanhos de sementes o fluxo transmembrana apresenta queda com o tempo. Contudo para tamanho médio menor de sementes, $169\pm 43\text{ }\mu\text{m}$, a queda do fluxo transmembrana é menos abrupta quando comparado ao comportamento do fluxo utilizando sementes maiores, $275\pm 25\text{ }\mu\text{m}$. Para a semente de tamanho menor o fluxo inicial é de $0,92\text{ kg/hm}^2$ já para a semente de tamanho maior, $275\pm 25\mu\text{m}$, o fluxo inicial é de $0,946\text{ kg/hm}^2$. Após 180 minutos de ensaio, o fluxo transmembrana para sementes maiores é 76% menor que o fluxo para sementes menores. A quantidade de água recuperada com sementes de tamanho menor é 70% maior que a quantidade recuperada com semente maior. Isso mostra que sementes menores tendem a minimizar a formação da incrustação uma vez que consomem de maneira mais efetiva a supersaturação gerada pela evaporação e como consequência há um aumento na quantidade de água recuperada e tempos mais longos de operação.

4.2.4.2 Efeito fração de sólidos na formação da incrustação.

Para verificação do efeito da presença de sólidos na formação da incrustação foram considerados os ensaios S1-E6, S1-E7, S1-E8 e S1-E10. Nestes ensaios, a agitação foi mantida em 1000 RPM e a fração de sólidos foi variada de 0 a 16% do volume do cristizador. A Tabela 4.7 mostra os resultados obtidos. Como pode ser visto, a presença de sólidos não tem o efeito cinético esperado de remoção da incrustação e sim o efeito de deposição particulada, agravando deste modo a sua formação na superfície da membrana.

Tabela 4.7 – Resultados: massa de água evaporada, massa teórica de sal produzido, massa de sal incrustada e % de sal incrustado.

Ensaio	Massa de água evaporada [g]	Massa teórica de sal produzido [g]	Massa de sal incrustada na membrana [g]	% de sal incrustado
S1-E6	66,7	31,01	10,07	32
S1-E7	46,1	23,48	11,46	49
S1-E8	48,5	24,35	9,32	38
S1-E10	24,7	15,65	6,22	40

Fonte: Autor (2020).

Figura 4.12 – Evolução do fluxo transmembrana com o tempo para diferentes tamanhos médio das sementes de cloreto de sódio: S1-E8 – 16%v/v, $275\pm 25\mu\text{m}$ e S1-E9 – 10%v/v, $169\pm 43\mu\text{m}$.

Fonte: Autor (2020).

4.2.5 MICROSCOPIA ÓTICA E DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS DO SAL OBTIDO AO FINAL DOS ENSAIOS

A distribuição granulométrica do sal em suspensão para os ensaios sem semeadura é mostrada na Figura 4.13. Para o ensaio S1-E1 não foi determinada a distribuição de tamanhos pois a quantidade de sólidos foi menor 2g. Para o ensaio S1-E3 identificou-se a formação de um pico em $275\pm 25\mu\text{m}$ e outro em $150\mu\text{m}$. Para o ensaio S1-E6 são identificados dois picos $150\mu\text{m}$ e $230\mu\text{m}$. Apesar de serem observados dois tamanhos predominantes nas duas distribuições, quando a intensidade de agitação é maior, ou seja,

1000RPM, os dois picos têm intensidades semelhantes evidenciando um maior choque entre os cristais em suspensão.

Figura 4.13 – Distribuição de tamanho de partículas para os ensaios S1-E3 (0,21W/kg) e S1-E6 (0,98W/kg) – efeito da agitação na distribuição de tamanhos do sal obtido.

Fonte: Autor (2020).

A Figura 4.14 mostra a microscopia do sal obtido nestes dois ensaios. Com intensidade de agitação maior, S1-E6, as bordas dos cristais se tornam arredondadas evidenciando o choque mais intenso entre eles. Ainda pode ser visto partículas de tamanhos pequenos que podem ser resultado da quebra de cristais devida a alta agitação. Com menor intensidade de agitação, S1-E3, as bordas dos cristais estão mais definidas, entretanto constata-se a presença de partículas pequenas que podem ter sido formadas por nucleação secundária devido a agitação. Em todos os ensaios verificaram-se a formação de aglomerados.

Figura 4.14 – Microscopia do sal obtido após a realização dos ensaios de cristalização com membranas submersas sem semente de cloreto de sódio.

S1-E3 - 0%v/v, 600 RPM

S1-E6 - 0%v/v, 1000 RPM

Fonte: Autor (2020).

Para os ensaios S1-E6, S1-E7, S1-E8 e S1-E10 realizados com frações volumétricas diferentes, 0%, 10%, 16% e 5%, as distribuições de tamanho de partículas são mostradas na Figura 4.15. Em todos os ensaios foi evidenciado a presença de dois picos de tamanho médio de $275 \pm 25 \mu\text{m}$ e outro em torno de $150 \mu\text{m}$, indicando a ocorrência de nucleação secundária. O pico foi mais pronunciado com a menor carga de sementes (5%), consistente com uma maior supersaturação. Para a carga de sementes em 10%, a distribuição é a que mais se assemelha a distribuição inicial de sementes com leve alargamento em tamanhos em torno de $200 \mu\text{m}$. Não foi constatado o deslocamento significativo da curva de tamanho característico o que caracterizaria o crescimento das sementes adicionadas.

Figura 4.15 – Distribuição de tamanho de partículas para diferentes frações volumétrica de sementes com tamanho característico de $275 \pm 25 \mu\text{m}$: S1-E7 – 10%v/v, S1-E8 – 16%v/v, S1-E10 – 5%v/v e Sementes – 275 ± 25 .

Fonte: Autor (2020).

A microscopia dos cristais ao final dos ensaios com sementes de tamanho médio característico de $275 \pm 25 \mu\text{m}$ com fração volumétrica entre 5 a 16% é mostrada na Figura 4.16. Em todos os ensaios é possível constatar o choque intenso entre os cristais devido as bordas arredondadas, sendo que quanto maior a carga de sementes, mais arredondadas ficam as bordas. Com carga de semente entre 10 e 16%, não foi possível identificar

cristais pequenos originados por nucleação primária ou quebra dos cristais. Entretanto com carga de 5% visualiza-se cristais pequenos e aglomerados.

Figura 4.16 – Microscopia do sal obtido após a realização dos ensaios de cristalização com membranas submersas com sementes de tamanho médio de $275 \pm 25 \mu\text{m}$

S1-E7 - 10%v/v, $275 \pm 25 \mu\text{m}$, 1000 RPM

S1-E8 - 16%v/v, $275 \pm 25 \mu\text{m}$, 1000 RPM

S1-E10 - 5%v/v, $275 \pm 25 \mu\text{m}$, 1000 RPM

Fonte: Autor (2020).

A distribuição de tamanho de partículas também foi feita para os ensaios S1-E8 (0,98W/kg, 16%v/v e $275 \pm 25 \mu\text{m}$) e S1-E9 (0,98W/kg, 16%v/v e $169 \pm 43 \mu\text{m}$). O resultado da distribuição de tamanho de partículas é mostrado na Figura 4.17.

É possível constatar que para o ensaio S1-E8 não houve crescimento significativo das partículas em suspensão; havendo, portanto, apenas um alargamento da distribuição de tamanhos em torno do tamanho característico semeado, $275 \pm 25 \mu\text{m}$. Entretanto, para o ensaio S1-E9, foi verificado um deslocamento da curva de distribuição de tamanhos do início para o fim do ensaio indicando desta forma um crescimento efetivo das partículas semeadas. O tamanho médio do cristal para o ensaio S1-E9 passa de $169 \pm 43 \mu\text{m}$ para um tamanho de $205 \mu\text{m}$. Neste ensaio verifica-se o efeito esperado da adição de sementes, ou seja, o efeito termodinâmico de consumo da supersaturação gerada pela remoção de água da solução salina através da membrana submersa.

Figura 4.17 – Distribuição de tamanho de partículas para diferentes tamanho médio característico: S1-E8 – 16%v/v – $275 \pm 25 \mu\text{m}$ – 0,98W/kg, Sementes – $275 \pm 25 \mu\text{m}$, S1-E9 – 10%v/v – $169 \pm 43 \mu\text{m}$ – 0,98W/kg Sementes – $169 \pm 43 \mu\text{m}$.

Fonte: Autor (2020).

4.2.6 CONTAMINAÇÃO DO DESTILADO COM SAL

A Figura 4.18 mostra a evolução da condutividade elétrica do destilado para cada um dos ensaios com o tempo de duração. Dentro de um mesmo ensaio há apenas um pequeno aumento da condutividade o que indica não houve a contaminação do destilado devido ao molhamento dos poros da membrana por causa da incrustação. A condutividade elétrica do destilado varia de ensaio para ensaio foram obtidas em dias diferentes e/ou armazenadas por um período o que pode ocasionar as diferenças encontrada.

Figura 4.18 – Condutividade elétrica do destilado em função do tempo de ensaio.

Fonte: Autor (2020).

4.3 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Em ensaios com membranas submersas com a força motriz do processo evaporativo constante, ou seja, com a diferença de temperatura entre a solução salina e o permeado constante, o fluxo transmembrana deveria ser constante. Entretanto quando se utiliza solução salina saturada isso não ocorre. Isso ocorreu, principalmente, devido a formação da incrustação na superfície da membrana. Chen et.al. (2014) obteve resultado análogo para o fluxo transmembrana como mostrado na Figura 3.11, onde após atingir a condição de supersaturação são necessárias cerca de duas horas para que haja cobertura total da membrana por incrustação. Foram estudados os parâmetros de agitação, fração de sólidos e tamanho da semente adicionada. De modo geral, pode-se dizer que a intensidade de agitação teve um impacto positivo na melhoria de desempenho do processo no que tange a recuperação de água. A intensidade de agitação tem um efeito fluidodinâmico minimizando as camadas limite de temperatura e de concentração reduzindo a polarização de concentração e aumentando a polarização de temperatura. A intensidade de agitação também favoreceu a diminuição da quantidade de sólido incrustado na superfície da membrana. A adição de sementes é um recurso utilizado para aumento da turbulência da solução e consumo da supersaturação gerada pela membrana

minimizando os efeitos da nucleação heterogênea sobre a membrana. Entretanto a adição de sementes com tamanho médio característico de $275\pm$ não teve impacto significativo no fluxo evaporativo e favoreceu a formação da incrustação devido ao fenômeno de deposição particulada. Quando se utilizou semente de tamanho médio característico de $169\pm 43\mu\text{m}$, houve melhoria no desempenho do processo tanto no que tange a duração do ensaio, ou seja, tempo para atingir o fluxo zero, quanto na quantidade de água recuperada. Nesta condição o uso de sementes não proporcionou um aumento do fluxo evaporativo porem teve o efeito esperado de consumo da supersaturação gerada pela membrana visto que foi constatado o crescimento das sementes, que atingiram o tamanho de $205\mu\text{m}$. As condições fluidodinâmicas do processo têm efeito no comportamento do sistema, a relação área de membrana/ volume do cristalizador podem influenciar o desempenho favorecendo ou não a deposição particulada sobre a membrana bem como na turbulência e choque dos cristais com a superfície da membrana. Neste estudo foi utilizada uma razão de 26m^2 de membrana/ m^3 de cristalizador.

5 MODELAGEM DO PROCESSO DE CRISTALIZAÇÃO COM MEMBRANAS SUBMERSAS

Neste capítulo é proposto um modelo matemático que seja capaz de auxiliar tanto na predição dos ensaios como no entendimento dos resultados obtidos experimentalmente. O comportamento hidrodinâmico do processo em estudo não é abordado pelo modelo proposto bem como o crescimento cristalino seja por nucleação primária heterogênea ou por nucleação secundária por adição de sementes. Somente a condição inicial para os ensaios com solução saturada obtida através deste modelo podendo ser utilizado para soluções menos concentradas. O modelo aqui proposto segue metodologia mostrada na Figura 3.3 baseada nas equações de Nusselt.

5.1 DESCRIÇÃO DO MODELO

No processo de destilação com membranas o fluxo transmembrana é proporcional à diferença de pressão de vapor de água entre as interfaces líquido-vapor em lados opostos da membrana, sendo representado pela Equação (2).

$$N^{Teórico} = K_M(P_{1,m} - P_{0,m}) \quad (2)$$

Sendo que K_M , equação (3), corresponde ao coeficiente global de transferência de massa. Como os poros da membrana são preenchidos com ar atmosférico, a resistência à difusão ordinária do vapor pela camada de ar estagnado, K_D , deve ser considerada, assim como a resistência difusiva de Knudsen, (K_K) estimados a partir das equações (4) e (5). Tais correlações levam em conta as propriedades da membrana, neste caso a membrana utilizada é tubular de polipropileno, bem como dados físico-químicos da solução utilizada. Foram consideradas as seguintes propriedades para a membrana: porosidade (ε) de 70%, tortuosidade (χ) espessura (δ) 0,00015m e raio do poro (r) de 0,1 μ m. Os dados físico-químicos considerados foram: difusividade do vapor d'água no ar (D_W), peso molecular da água (M_W), constante dos gases ideais (R), média logarítmica da fração molar de ar (Y_{ln}) e temperatura dentro dos poros da membrana (T_{ln}) (SCHOFIELD; FANE; FELL, 1987). Valores de porosidade e tortuosidade afetam diretamente os resultados obtidos para o fluxo transmembrana podendo obter valores muito diferentes daqueles encontrados experimentalmente. Entretanto, para a membrana utilizada não há estudos indicando a equação que mais se aproxima das condições reais e não foi objeto

deste estudo confirmar tais propriedades. A tortuosidade da membrana pode ser estimada através da equação (26) (IVERSEN et al., 1997).

$$\chi = \frac{1}{\varepsilon} \quad (26)$$

A média logarítmica da fração molar de ar é dada pelas equações (27), (28) e (29) e a temperatura média dentro dos poros da membrana é dada pela equação (30) e corresponde à média das temperaturas interfaciais do lado quente e do lado frio da membrana respectivamente. A média logarítmica da fração molar é função da fração molar na interface fluido – membrana do lado quente, Y_1 e a fração molar na interface na interface fluido – membrana do lado frio.

$$Y_{ln} = \frac{Y_1 - Y_0}{\ln Y_1 - \ln Y_0} \quad (27)$$

$$Y_1 = 1 - \frac{p_1}{p_m} \quad (28)$$

$$Y_0 = 1 - \frac{p_0}{p_m} \quad (29)$$

$$T_{ln} = \frac{T_{1,m} + T_{0,m}}{2} \quad (30)$$

A pressão de vapor de água na interface fluido quente-membrana, p_1 e na interface fluido frio-membrana, p_0 , podem ser estimadas através da equação de Antoine. Entretanto, quando se trata de soluções salinas, a presença de íons dissociados leva a redução da pressão de vapor quando comparada a pressão de vapor de água pura. Tal redução é proporcional a atividade de água na solução. Sendo assim têm-se as seguintes equações para predição da pressão de vapor:

$$p_1 = a_w 10^{A - \frac{B}{T_1 + C}} \quad (31)$$

$$p_0 = 10^{A - \frac{B}{T_0 + C}} \quad (32)$$

Para determinar a atividade da água na solução salina, como feito por Pantoja (2015), foi utilizado o modelo de Pitzer. As equações do modelo de Pitzer são mostradas a seguir.

$$\phi - 1 = |z_c z_a| f^\phi + m \left[\frac{2v_c v_a}{v} \right] B_{ca}^\phi + m^2 \left[\frac{2(v_c v_a)^{3/2}}{v} \right] C_{ca}^\phi \quad (33)$$

$$\phi = \frac{-1000 \ln a_w}{M_W \sum_i v_i m_i} \quad (34)$$

$$l = 1/2 \sum_i m_i z_i^2 \quad (35)$$

$$f^\phi = -A_\phi \frac{\sqrt{l}}{1 + 1.2\sqrt{l}} \quad (36)$$

$$A_\phi = \frac{1}{3} \left(\frac{e}{\sqrt{D_c k_B T_H}} \right)^3 \sqrt{\frac{2\pi d_0 N_A}{1000}} \quad (37)$$

$$B_{ca}^\phi = \beta_0 + \beta_1 \exp(-\alpha_1 \sqrt{l}) \quad (38)$$

Para estimar a atividade da água, a_w , os dados a serem fornecidos são a composição e a temperatura da solução salina, resultando no coeficiente osmótico, (equação (33)). A atividade da água está correlacionada com o coeficiente osmótico através da equação (34). As variáveis z_i e v_i representam respectivamente as cargas dos íons, sendo a carga dos íons é +1 para cátions e -1 para ânions, e os coeficientes estequiométricos destes nas reações de dissociação. O modelo utiliza como sistema padrão, NaCl-H₂O e, portanto, os coeficientes estequiométricos são 1 para sódio e 1 para cloro. A força iônica da solução é calculada a partir da equação (44) sendo que m_i se refere a molalidade dos íons em solução. A constante de Debye-Hückel, A^ϕ , é função da temperatura da solução T_{Cr} e da densidade do solvente d_0 e é calculada de acordo com a equação (45), onde 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. Os parâmetros de Pitzer para o cloreto de sódio, β_0 , β_1 e C_ϕ assumem os valores de 0,0765, 0,2664 e 0,00127 respectivamente, sendo o parâmetro α_1 igual a 2,0 (ZEMAITIS et al., 1986).

O balanço de energia para o fluido frio é dado pela equação (40), sendo q o calor trocado pelo fluido frio (kcal/h); F_C , a vazão de circulação de permeado (kg/h); $c_{p,c}$, a capacidade calorífica do permeado (kcal/kg°C) e ΔT_c , a variação de temperatura do permeado (°C). As temperaturas interfaciais são diferentes das temperaturas do seio dos líquidos devido a camadas limite térmicas ilustradas na Figura 3.1. O balanço de energia em torno destas camadas é mostrado na equação (39).

$$q = h_{1,m}(T_{Cr} - T_{1,m}) = h_{0,m}(T_{0,m} - T_{c,m}) \quad (39)$$

$$q = F_c c_{p,c} \Delta T_c \quad (40)$$

A temperatura T_{Cr} , é a temperatura no cristalizador em °C e $T_{c,m}$ é a temperatura média do fluido frio, °C. As temperaturas $T_{1,m}$ e $T_{0,m}$ referem-se às temperaturas na interface do lado quente e do lado frio da membrana, respectivamente, e ΔT_c corresponde a diferença de temperatura na entrada e saída da membrana. Para determiná-las faz-se necessário estimar os coeficientes convectivos $h_{1,m}$ e $h_{0,m}$ obtidos a partir do número de Nusselt. O número de Nusselt do cristalizador foi determinado a partir de uma correlação para vaso agitado. Para a serpentina foi considerada correlação para tubo reto devendo esta ser corrigida pela correlação $(1+3,5x(d_i/d_{serpentina}))$, sendo d_i o diâmetro interno do tubo e $d_{serpentina}$ o diâmetro da serpentina. A Tabela 5.1 mostra correlações para o lado quente (vaso agitado) e para o lado frio (membrana/serpentina). O número de Reynolds para vaso agitado é dado pela seguinte correlação (41), sendo D_{imp} o diâmetro do impelidor em m, N a rotação em RPS, μ a viscosidade do fluido no cristalizador em Pa.s e ρ a densidade do fluido no cristalizador kg/m³.

$$Re = \frac{D_{imp}^2 N \rho}{\mu} \quad (41)$$

Tabela 5.1 – Correlações empíricas para cálculo do número de Nusselt – Regime turbulento.

Fluido quente ¹	Fluido frio ²
$Nu = 0,54 \times Re^{2/3} \times Pr^{0,25} \times \left(\frac{\mu}{\mu_w}\right)^{0,14}$	$Nu = 0,027 \times Re^{0,8} \times Pr^{1/3} \times \left(\frac{\mu}{\mu_w}\right)^{0,14}$
(42)	(43)

Fonte:¹(DREAM, R. F., 1999); ²(KERN, 1987)

Devido às resistências convectivas ao transporte de calor nas camadas limite térmicas do lado frio e do lado quente fica caracterizado o coeficiente de polarização de temperaturas, CPT. Este coeficiente correlaciona as temperaturas no seio do líquido no cristalizador, T_{Cr} , e no seio da membrana tubular, $T_{c,m}$, e as temperaturas interfaciais da membrana do lado quente, $T_{1,m}$ e do lado frio, $T_{0,m}$. Do mesmo modo, a evaporação que ocorre na interface da membrana do lado quente proporciona uma variação de

concentração da solução, caracterizando assim o coeficiente de polarização de concentração, CPC. Tal coeficiente é função da relação entre a molalidade da solução na interface com a membrana, m_1 , e a molalidade no seio do cristalizador, m_0 . A definição dos coeficientes CPT e CPC são dadas pelas das equações (44) e (45), respectivamente.

$$CPT = \frac{T_{1,m} - T_{0,m}}{T_{Cr} - T_{c,m}} \quad (44)$$

$$CPC = \frac{m_1}{m_h} \quad (45)$$

O coeficiente de polarização de concentração pode ser calculado pela equação (46) (TUN et. al., 2005; YUN et. al, 2006). O CPC é função do fluxo transmembrana, N_{exp} , da densidade da solução, ρ_{SOL} , e do coeficiente de transporte de massa, K_L .

$$CPC = e^{\left(\frac{N_{exp}}{\rho_{SOL}K_L}\right)} \quad (46)$$

O coeficiente de transporte de massa é calculado pela Equação (47) proposta por Dittus-Boelter para regime turbulento (YUN et. al, 2006). Para tal, é necessário determinar os adimensionais de Reynolds (Re) e Schmidt (Sc) bem como dados de difusividade do NaCl, D_{NaCl} , e o diâmetro equivalente, d_e .

$$K_L = 0,023Re^{0,8}Sc^{0,33}\frac{D_{NaCl}}{d_e} \quad (47)$$

Os dados obtidos através do modelo proposto foram comparados com os dados experimentais obtidos no capítulo 4. O modelo proposto estima o fluxo inicial do processo de cristalização assistida por destilação a membranas bem como as condições de polarização de temperatura e de concentração.

5.2 RESULTADOS DO MODELO PROPOSTO

O modelo proposto foi verificado para a unidade experimental descrita no capítulo 4, considerando a temperatura de cristalização de 48°C e solução de NaCl-H₂O. Foi considerada membrana de polipropileno com diâmetro externo de 0,0085m e diâmetro interno de 0,0055m, porosidade de 70% e comprimento de 1 metro. Foi considerado vazão de recirculação de retentato de 150L/h e temperatura de entrada na membrana de

6°C e saída 7°C. Tanto a viscosidade da solução de cloreto de sódio como a condutividade térmica, capacidade calorífica e a densidade foram estimadas em função da concentração da solução conforme equações (48), (49), (50) e (51) (SCHOFIELD et. al., 1990). A difusividade de vapor-ar considerada foi $2,56 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ e a difusividade NaCl-água foi $1,59 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$.

$$\mu_{NaCl} = (8,7 \times 10^{-4} - 6,3 \times 10^{-6} T_{Cr})(1 + 12,9 x_{NaCl}) \quad (48)$$

$$k_{NaCl} = (0,608 + 7,46 \times 10^{-4} T_{Cr})(1 - 0,98 x_{NaCl}) \quad (49)$$

$$c_{P,NaCl} = 4180 - 8370 x_{NaCl} \quad (50)$$

$$\rho_{NaCl} = 980 + 1950 x_{NaCl} \quad (51)$$

Inicialmente foi verificado o comportamento do fluxo transmembrana com a variação de concentração da solução de NaCl. Foram consideradas desde solução diluída até solução saturada em NaCl, modelo são mostrados na Figura 5.1. Como esperado, o fluxo transmembrana cai com o aumento da concentração de NaCl, isso porque a atividade da água também diminui.

Figura 5.1 – Fluxo transmembrana em função da concentração da solução de NaCl.

Posteriormente, foi verificado o efeito da intensidade de agitação no processo de cristalização assistida por destilação a membranas, neste caso foi considerada uma saturada em cloreto de sódio. O aumento da intensidade de agitação minimiza a camada limite térmica e de concentração. O modelo proposto corrobora esta afirmação como mostrado na Figura 5.2 e Figura 5.3.

A Figura 5.2 mostra a variação de CPC com número de Reynolds correspondendo a faixa de intensidade de agitação de 0,001 a 0,98 W/kg. Quanto menor o número de Reynolds, ou seja, menor a intensidade de agitação da solução saturada maior o coeficiente de polarização de concentração. Isso indica que em intensidades de agitação baixas a nucleação primária heterogênea na superfície da membrana é favorecida, pois um CPC alto indica uma supersaturação na superfície da membrana elevada. Pode-se dizer que, para minimizar a formação de sais na superfície da membrana em processos de cristalização assistida por destilação a membranas deve-se ter alta intensidade de agitação. Isso foi verificado experimentalmente e está mostrado na Figura 4.8 que para a agitação de 1000RPM houve incrustação na superfície da membrana de 33% do sal produzido e para agitação de 300RPM a incrustação foi de 61%. Neste caso, a minimização da formação da incrustação proporcionou o aumento da recuperação de água.

Figura 5.2 – Comportamento do coeficiente de polarização de concentração em função do número de Reynolds para solução salina saturada.

Fonte: Autor (2020).

A Figura 5.3 mostra a variação do coeficiente de polarização de temperatura com o aumento da intensidade de agitação. O aumento da agitação aumenta a polarização de temperatura o qual eleva o fluxo transmembrana favorecendo a formação da incrustação. Comparando os resultados do modelo com os dados obtidos experimentalmente no item 4.2.3, pode-se dizer que o aumento da agitação proporcionou a redução do CPC visto que houve uma recuperação de água maior com 1000RPM. Entretanto, não houve aumento significativo no fluxo transmembrana mesmo com o aumento do CPT.

Figura 5.3 – Comportamento do coeficiente de temperatura de concentração em função do número de Reynolds para solução salina saturada.

Fonte: Autor (2020).

O modelo proposto foi confrontado com os dados experimentais obtidos no item 4. Para a série de ensaios do capítulo não foi estimado o erro experimental dos dados obtidos. Entretanto baseado em ensaios com soluções insaturadas de cloreto de sódio na mesma unidade experimental pode-se estimar o desvio padrão das medidas de fluxo transmembrana. O desvio padrão do fluxo transmembrana foi estimado em $\pm 0,2$. Primeiramente foram comparados os dados de fluxo transmembrana para solução salina obtidos experimentalmente na condição de ausência de semente com aqueles obtidos através do modelo e mostrado na Figura 5.4. O modelo superestima o fluxo em até 14% $Re < 25000$ para solução salina. Para $Re \sim 37500$ o fluxo é subestimado em 11%. Considerando o desvio padrão e o fato de não haver qualquer parâmetro empírico ajustado

a unidade experimental pode-se dizer que o modelo teve um bom ajuste aos dados experimentais.

Figura 5.4 – Fluxo transmembrana em função do número de Reynolds para solução salina saturada.

Fonte: Autor (2020).

O modelo proposto também foi utilizado comparar com experimentos na presença de sementes. A Figura 5.5 mostra o fluxo transmembrana previsto e o observado nos ensaios realizados com suspensão salina contendo 10% v/v de sementes de NaCl com tamanho médio característico de $275 \pm 25 \mu m$. Neste caso, com valores de $Re < 8000$ o modelo proposto superestimou o fluxo transmembrana em 37% em relação ao observado experimentalmente. Esta discrepância é provavelmente devido ao fato da intensidade de agitação não ter sido suficiente para suspender os sólidos favorecendo deposição de sólidos na superfície da membrana visto que isso diminuiu a área superficial disponível para a transferência de massa. Para valores de $Re > 19000$, o valor de fluxo transmembrana modelado é inferior ao observado experimentalmente em até 9%. Considerando o desvio padrão das medidas experimentais pode-se dizer que o modelo tem um bom ajuste nestas condições também.

Figura 5.5 – Fluxo transmembrana em função do número de Reynolds para solução salina saturada com 10% de sólidos de tamanho médio característico de $275 \pm 25 \mu\text{m}$.

Fonte: Autor (2020).

O comportamento do modelo para semeadura com 16%v/v de sólidos com tamanho médio característico de $275 \pm 25 \mu\text{m}$ pode ser verificado na Figura 5.6. Foram realizados somente dois níveis de agitação devido ao alto teor de sólidos. Como nas outras condições foi considerado o desvio padrão para o fluxo transmembrana de $\pm 0,2$. Para $Re < 19000$ o modelo superestima o fluxo transmembrana em 23% e para $Re > 32000$ o modelo superestima o fluxo em 7%. Para $Re < 19000$, a suspensão de sólidos no cristalizador não foi adequada e permitiu que houvesse deposição de sólidos na superfície da membrana diminuindo o fluxo transmembrana. Considerado o desvio padrão pode-se dizer que o modelo pode ser utilizado para predição do fluxo transmembrana na ausência ou na presença de sólidos.

Figura 5.6 – Fluxo transmembrana em função do número de Reynolds para solução salina saturada com 16% de sólidos de tamanho médio característico de $275 \pm 25 \mu\text{m}$.

Fonte: Autor (2020).

5.3 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O modelo proposto tem por objetivo auxiliar tanto no entendimento do processo de cristalização assistida por destilação a membranas quanto na predição de resultados de ensaios. Sendo assim, foi considerado adequado para este fim. O modelo mostrou que pode ser utilizado para soluções salinas saturadas com ou sem a presença de sólidos em suspensão para a predição do fluxo transmembrana inicial bem como dos coeficientes de polarização de concentração (CPC) e polarização de temperatura (CPT). Os resultados do modelo corroboram os dados experimentais do capítulo 4, mostrando que para $Re > 30000$ o coeficiente de polarização de concentração é minimizado levando a supersaturação na superfície da membrana dentro da zona metaestável do sal em estudo, inibindo a nucleação primária heterogênea. Ainda para $Re > 30000$, verificou-se que o coeficiente de polarização de temperatura foi minimizado levando a fluxos transmembranas maiores. Os dados experimentais de fluxo representam uma média, por exemplo, se o fluxo transmembrana é dito $1,05 \text{ kg/m}^2\text{h}$, como o transbordo de água excedente é variável, o fluxo transmembrana ora pode ser $0,85 \text{ kg/m}^2\text{h}$ ora $1,25 \text{ kg/m}^2\text{h}$. O modelo determina um ponto e o experimento uma faixa de valores. É por esse motivo que se considera o modelo

apto para auxílio na predição de ensaios experimentais. Outros dados como supersaturação local também podem ser extraídos do modelo auxiliando assim a compreensão do comportamento e dos resultados obtidos.

6 ESTUDO DO PROCESSO DE CRISTALIZAÇÃO ASSISTIDA POR MEMBRANAS SUBMERSAS NO SISTEMA NaCl – CaSO₄.2H₂O- H₂O

Sais como cloreto de sódio e sulfato de cálcio fazem parte da composição de muitos efluentes industriais. Becheleni (2015) simulou a evaporação de água e a formação de sais em software (PHREEQC) utilizando como base a composição de efluente proveniente da Refinaria Gabriel Passos (REGAP). Nesta simulação, cloreto de sódio e sulfato de cálcio dihidratado começam a cristalizar com evaporação de 99,6% e 99,1% respectivamente. Sendo assim o estudo da cristalização simultânea destes sais no processo de cristalização assistida por destilação a membranas torna-se muito importante para sistemas de descarte zero de líquido. Em sua dissertação de mestrado Zago (2017), estudou a cristalização simultânea destes sais em processo de cristalização evaporativa, sendo que, a fase mais estável do sulfato de cálcio é o hemidrato. Neste estudo, o autor levanta a hipótese de que o sulfato de cálcio retarda a taxa de nucleação do cloreto de sódio, visto que os cristais formados são maiores que na ausência do mesmo, ao mesmo tempo que inibe a formação de aglomerados. Os resultados obtidos no capítulo 4 mostram que, independente da condição estudada, há formação de incrustação na superfície da membrana.

Com base nos dados apresentados, o processo de cristalização assistida por membranas submersas foi estudado no sistema ternário NaCl – CaSO₄.2H₂O – H₂O quanto ao fluxo evaporativo e à formação de incrustação sobre a membrana. Para tal, as seguintes variáveis foram estudadas: a temperatura do processo de cristalização e a fração de sólidos, considerando a presença ou não de CaSO₄.2H₂O na sementeira.

6.1 MATERIAIS E MÉTODOS

Todos os experimentos foram realizados na unidade experimental mostrada na Figura 4.1. As condições dos ensaios experimentais estão mostradas na Tabela 6.1. Os ensaios propostos buscam verificar, no sistema proposto, o efeito da temperatura de cristalização bem como %v/v de sementes de CaSO₄.2H₂O. Todos os ensaios foram conduzidos na presença de sementes de cloreto de sódio, com fração volumétrica de 5%v/v, com agitação de 1000 RPM e recirculação de permeado de 150l/h. A área de membrana também foi alterada de 0,025m² para 0,016m², alterando a relação m²

membrana/m³ de cristalizador de 26 na série S1 para 17 na série S2. Algumas modificações na condução dos experimentos foram feitas em relação aos ensaios realizados no capítulo 4. Primeiramente, a solução salina inicial está subsaturada. A semeadura é feita após a evaporação de 45g de água aproximadamente. O fluxo transmembrana experimental é determinado antes e após a adição das sementes bem como a temperatura do cristalizador, temperatura de entrada e saída da membrana.

Tabela 6.1 – Condições dos ensaios para o processo de cristalização assistida por destilação a membranas submersas no sistema NaCl – CaSO₄.2H₂O – H₂O.

Ensaio	Temperatura do cristalizador [°C]	Sementes de NaCl [m ³ /100m ³ SUSPENSÃO]	Sementes de CaSO ₄ .2H ₂ O [m ³ /100m ³ SUSPENSÃO]
S2-E1	48	5	0
S2-E2	53	5	1,5
S2-E3	58	5	0
S2-E4	53	5	1,5
S2-E5	48	5	3
S2-E6	53	5	1,5
S2-E7	58	5	3
S2-E8 ¹	48	5	0

¹ Ensaio realizado sem a presença de CaSO₄.2H₂O em solução a título de comparação do comportamento do processo em estudo.

Fonte: Autor (2020).

O modelo proposto no capítulo 5 foi utilizado para predição do fluxo transmembrana inicial, ou seja, antes da adição de sementes, para as três temperaturas indicadas na Tabela 6.1, visto que a concentração inicial da solução foi a mesma em todos os ensaios, bem como o comprimento da membrana e agitação. Os principais parâmetros do modelo estão listados na Tabela 6.2 e os resultados de simulação estão listados na Tabela 6.3. Na Tabela 6.3 verifica-se que o coeficiente de polarização de concentração aumenta com a temperatura, o que é esperado. Isso indica que a formação de incrustação nos ensaios com maior temperatura será mais rápida e consequentemente ensaios mais curtos e membrana com mais incrustação.

Tabela 6.2 – Principais parâmetros do modelo para a predição do fluxo transmembrana para a série de ensaios proposta para o sistema NaCl – CaSO₄.2H₂O – H₂O.

Parâmetro	Valor
Comprimento da membrana (L) – [m]	0,61
Diâmetro interno –[mm]	0,0055
Diâmetro externo –[mm]	0,0085
Espessura – [mm]	0,0015
Porosidade	0,7
Concentração da solução salina inicial em função de NaCl – [g/gH ₂ O]	0,241
Agitação – [RPM]	1000
Temperatura de entrada / saída da membrana – [°C]	6 / 7
Vazão de recirculação de permeado – [L/h]	150

Fonte: Autor (2020).

Tabela 6.3 – Resultados do modelo para predição do fluxo transmembrana, CPC e CPT para a série de ensaios proposta para o sistema NaCl – CaSO₄.2H₂O – H₂O.

Temperatura do cristalizador [°C]	Fluxo transmembrana modelado [kg/m ² h]	CPC	CPT
48	1,044	1,0014	0,92
53	1,407	1,0019	0,93
58	1,874	1,0025	0,94

Fonte: Autor (2020).

6.1.1 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO NaCl-CASO₄.2H₂O-H₂O

Os dados de solubilidade dos sais, NaCl e CaSO₄.2H₂O, em água foram obtidas através do software de simulação termodinâmica OLi Studio. Os resultados são mostrados na Figura 6.1. Nesta série de ensaios a solução salina inicial não é saturada em nenhum dos sais, sendo a concentração de NaCl de 31,58 g/100gH₂O e a concentração de CaSO₄.2H₂O de 0,0047 g/100gH₂O. A solução a padrão para realização dos ensaios da série S2, foi preparada a partir de uma solução de NaCl-H₂O com concentração de 0,24g/g de solução. Para cada ensaio, foi utilizada 1,2kg de solução NaCl-H₂O na referida concentração e a ela adicionado CaCl₂.2H₂O e Na₂SO₄ em quantidade estequiométrica conforme reação (52) para obtenção de CaSO₄.2H₂O na concentração de 0,0047g/gH₂O; isto porque o CaSO₄.2H₂O é de difícil dissolução. A adição desses sais eleva a concentração de NaCl para 0,241 g/g de solução e a concentração de CaSO₄.2H₂O é de 0,00355 g/g de solução.

Figura 6.1 – Curva de solubilidade de cloreto de sódio e sulfato de cálcio dihidratado obtidos pelo software OLi Studio para a faixa de temperatura de 45 a 70°C.

Fonte: Autor (2020).

6.1.2 PREPARAÇÃO DE SEMENTES DE CLORETO DE SÓDIO E SULFATO DE CÁLCIO DIHIDRATADO

Os cristais de NaCl para semeadura foram obtidos por peneiramento após serem secos em estufa na temperatura de 50°C por no mínimo 12 horas. Foram utilizadas peneiras da série Tyler com faixa de abertura de 250 - 212µm. Foi obtido cerca de 0,8kg de sementes. Após a separação das sementes na faixa desejada, foi feita a distribuição de tamanhos das sementes utilizando peneiras da série Tyler nos tamanhos 106, 125, 180, 212, 250, 300 e 355µm. A distribuição é mostrada na Figura 6.2. As sementes também foram caracterizadas por microscopia ótica indicada na Figura 6.3. O processo de cura das sementes ocorre no próprio cristalizador levando a solução salina para a condição de saturação com dissolução de cerca de 10% das sementes adicionadas. Para as sementes de CaSO₄·2H₂O foi utilizado sal comercial e separado os aglomerados com peneiras Tyler no tamanho de 125µm.

Figura 6.2 – Distribuição de tamanho de partículas para as sementes de cloreto de sódio.

Fonte: Autor (2020).

Figura 6.3 – Microscopia das sementes de NaCl utilizadas nos ensaios da série S2

Fonte: Autor (2020).

6.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram realizados sete experimentos conforme mostrado na Tabela 6.1 Os resultados são mostrados na Tabela 6.4. As temperaturas de entrada e saída da membrana são acompanhadas ao longo do ensaio e o valor apresentado na mesma corresponde à média de cada uma delas. O tempo de duração de cada ensaio também é mostrado na tabela bem como o fluxo transmembrana médio do ensaio, o fluxo transmembrana inicial (antes da adição das sementes) e o fluxo transmembrana imediatamente após a adição das sementes. Quando se comparam os resultados obtidos na série S2 com os obtidos na série

S1 contata-se que na presença de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a duração dos ensaios é maior. Nos ensaios onde houve somente semeadura de NaCl com menor temperatura de cristalização a duração foi ainda maior, neste caso o ensaio foi interrompido após 8 horas e o fluxo transmembrana neste ponto era $0,57\text{kg/m}^2\text{h}$. Foi estabelecido o tempo máximo de 6,5 horas para realização dos ensaios ou menos no caso de fluxo transmembrana igual a zero. Pode-se verificar que o fluxo transmembrana após a semeadura é menor que o fluxo antes da semeadura, porém dentro da variação esperada de acordo com o desvio estimado. Efetivamente, somente o ensaio S2-E8, na ausência de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em solução, houve queda significativa do fluxo transmembrana; considerando a faixa indicada na Tabela 6.4, a queda do fluxo foi de no mínimo 23%. Isso indica que o $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tem efeito sobre a taxa de nucleação do NaCl retardando a formação da incrustação. Nos ensaios onde o fluxo transmembrana ao final do ensaio foi zero (temperaturas de cristalização de 53°C e 58°C) além da formação de incrustação devido à alta polarização de concentração pode ter ocorrido também o fenômeno de deposição particulada.

Tabela 6.4 – Resultados experimentais para o processo de cristalização assistida por destilação a membranas submersas no sistema NaCl – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – H_2O .

Ensaio	M_{Evap} [g]	$T_{\text{E_membrana}}$ [$^\circ\text{C}$]	$T_{\text{S_membrana}}$ [$^\circ\text{C}$]	Tempo [min]	Fluxo médio inicial (N_{INICIAL}) [kg/h.m ²]	Fluxo médio (N_{M}) [kg/h.m ²]	Fluxo após semeadura (N_{SEMENTES}) [kg/h.m ²]
S2-E1	121,5	$5,9 \pm 1,3$	$6,9 \pm 1,5$	480	$1,138 \pm 0,09$	$0,85 \pm 0,29$	1,087
S2-E2	116,0	$5,4 \pm 0,5$	$6,4 \pm 0,4$	360	$1,525 \pm 0,14$	$1,23 \pm 0,41$	1,347
S2-E3	94,78	$5,9 \pm 0,5$	$7,1 \pm 0,5$	220	$2,08 \pm 0,19$	$1,49 \pm 0,80$	1,914
S2-E4	102,76	$5,3 \pm 0,3$	$6,5 \pm 0,2$	380	$1,587 \pm 0,19$	$1,05 \pm 0,52$	1,400
S2-E5	97,8	$5,5 \pm 1,0$	$6,6 \pm 1,0$	380	$1,091 \pm 0,14$	$0,94 \pm 0,18$	0,936
S2-E6	101,64	$6,8 \pm 1,0$	$7,9 \pm 1,0$	360	$1,409 \pm 0,06$	$1,04 \pm 0,46$	1,336
S2-E7	92,47	$5,5 \pm 0,3$	$6,7 \pm 0,4$	220	$1,928 \pm 0,14$	$1,45 \pm 0,70$	1,899
S2-E8	91,2	$7,3 \pm 0,3$	$8,4 \pm 0,4$	466	$1,246 \pm 0,02$	$0,66 \pm 0,59$	0,812

Fonte: Autor (2020).

A evolução da massa evaporada após semeadura com o tempo de ensaio é mostrada na Figura 6.4. Quando a temperatura de cristalização é menor, 48°C – Figura 6.4 (a), verifica-se que quantidade de água evaporada é maior quando comparada a temperatura de 58°C – Figura 6.4 (b) mesmo que nesta condição o fluxo transmembrana inicial seja cerca de 75% superior. Isso ocorre porque em temperaturas mais altas o fluxo transmembrana é mais alto e, portanto, a polarização de concentração também é maior, facilitando a formação da incrustação. Independentemente da força motriz aplicada, a

ausência de sementes de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ é a condição mais favorável para o processo. Apesar de mostrar que a ausência de sementes de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ é mais favorável para o processo na temperatura de cristalização de 58°C , os dois ensaios atingiram o fluxo transmembrana zero em 220 minutos.

Figura 6.4 – Evolução de massa de água evaporada após semeadura para os ensaios da série S2 – sistema $\text{NaCl} - \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ - (a) Temperatura de cristalização de 48°C e (b) Temperatura de cristalização de 58°C .

Fonte: Autor (2020).

A massa de água evaporada mostrada na Tabela 6.4 é a total do ensaio, incluindo a massa evaporada anterior à semeadura. Como antes da semeadura a solução está subsaturada nos sais em estudo, para obtenção da massa de cloreto de sódio produzida foi retirada a massa de água evaporada até este ponto. Optou-se por iniciar o ensaio com solução subsaturada para que se pudesse determinar o fluxo transmembrana antes da adição de sementes bem como o desvio das medidas em cada experimento e determinar o impacto da adição de sementes no fluxo transmembrana. O balanço para obtenção da massa de cloreto de sódio em cada ensaio está mostrado na Tabela 6.5. Constam nesta tabela a massa total de água evaporada, $M_{\text{Evap Total}}$, a porcentagem de água evaporada que é a relação entre a $M_{\text{Evap Total}}$ e a massa de água na solução inicial, a porcentagem de água evaporada após semeadura que é relação entre a massa evaporada após a adição de sementes e a massa total de água evaporada além da água evaporada na interface solução salina – ar internamente ao cristalizador, M_{Perdas} , equivalente a 2,5% da massa de água em solução no início do ensaio. Como o sulfato de cálcio é um sal insolúvel e de lenta precipitação a produção deste foi desconsiderada no balanço.

Tabela 6.5 – Balanço de massa para quantificação de cloreto de sódio no processo de cristalização assistida por destilação a membranas submersas no sistema NaCl – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$.

Ensaio	$M_{\text{Evap Total}}$ [g]	% Água evaporada	% Água evaporada após semeadura	M_{Perdas} [g]	M_{NaCl} Calculada [g]
S2-E1	121,5	13,3	61,8	19,15	30,43
S2-E2	116,0	12,7	61,3	19,15	28,97
S2-E3	94,78	10,4	51,4	19,15	20,78
S2-E4	102,76	11,3	58,1	19,15	24,66
S2-E5	97,8	10,7	53,6	19,15	22,18
S2-E6	101,64	11,1	56,1	19,15	23,84
S2-E7	92,47	10,1	51,8	19,15	20,49
S2-E8	91,20	9,8	57,0	19,15	19,77

Fonte: Autor (2020).

6.2.1 GRADIENTE DE TEMPERATURA

Como pode ser visto na Figura 6.5, a temperatura de entrada ($T_{E_membrana}$) e de saída ($T_{S_membrana}$) da membrana bem como no seio do cristalizador, T_{Cr} , se mantiveram praticamente constantes ao longo de todos os ensaios, exceto no início, quando havia dissipação de energia para aquecimento do cristalizador e resfriamento do permeado em recirculação. Esse comportamento de temperaturas indica que a força motriz do processo

se manteve constante ao longo dos ensaios realizados. Nesta condição é de se prever que o fluxo transmembrana também fosse constante ao longo de todo ensaio, contudo o que ocorre é que o fluxo sofre decréscimo constante. A queda do fluxo transmembrana é mais abrupta com força motriz maior e o efeito da presença de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ não é percebido como ocorre com força motriz menor.

Figura 6.5 – Perfil de temperaturas ao longo dos ensaios pertencentes a Série 2 – sistema $\text{NaCl} - \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$.

Fonte: Autor (2020).

6.2.2 IMPACTO DA PRESENÇA $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ EM SOLUÇÃO NO FLUXO TRANSMEMBRANA

A Figura 6.6 compara os ensaios S2-E8, sem $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em solução/suspensão com o ensaio S2-E1, com $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em solução. Nos dois ensaios foi utilizada sementeira de NaCl com fração volumétrica de 5%v/v. A evolução do fluxo transmembrana indicada nas figuras é posterior à adição das sementes de cloreto de sódio. Nos dois casos há diminuição do fluxo com o tempo, mesmo com força motriz de temperaturas constante (Figura 6.5), o que se explica pelo desenvolvimento de incrustações. O ensaio S2-E1 teve um fluxo transmembrana após sementeira em 17,4% maior quando comparado ao fluxo transmembrana do ensaio S2-E8, entretanto considerando o desvio experimental não se pode dizer que presença de sulfato de cálcio dihidratado tenha influenciado. A presença de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ retardou o processo de formação de incrustação na superfície da membrana, obtendo-se ao final de 6 (seis) horas fluxo transmembrana 175% maior que na ausência do mesmo. Após três horas de ensaio verifica-se o descolamento das duas curvas comprovando a influência positiva do $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em solução.

Figura 6.6 – Impacto da presença de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em solução no fluxo transmembrana do sistema de cristalização com membranas submersas com sementeira de NaCl.

Fonte: Autor (2020).

A Figura 6.7 mostra o comportamento do fluxo transmembrana ao longo dos ensaios com temperatura de cristalização de 48°C. Tomando por base o ensaio S2-E1, sem semente de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, o fluxo transmembrana modelado nas condições do ensaio é de 1,00 $\text{kg/m}^2\text{h}$, o coeficiente de polarização de concentração, CPC, é 1,0015 e o de temperatura, CPT, é 0,95. A partir do modelo temos também a temperatura interfacial do lado da suspensão salina, $T_{l,m}$, 47,6°C. Esta temperatura permite que seja calculada a razão de supersaturação da solução na superfície da membrana, 1,0016 – equação (45). Como a polarização de concentração em função do fluxo transmembrana experimental é menor que a razão de supersaturação pode-se dizer que a superfície da membrana está em zona metaestável sendo um dos motivos para que a velocidade de incrustação sobre a membrana seja menor que em temperaturas maiores e após 6 horas de ensaio o fluxo não tenha chegado a 0, ou seja, cobertura total da membrana devido a incrustações.

Figura 6.7 – Impacto da presença/ausência de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em suspensão de cloreto de sódio com 5%v/v no fluxo transmembrana com temperatura de cristalização de 48°C.

Fonte: Autor (2020).

A Figura 6.8 mostra o comportamento do fluxo transmembrana com temperatura de cristalização de 53°C. Analogia semelhante a temperatura de cristalização de 48°C pode ser feita. o fluxo transmembrana modelado nas condições do ensaio é de 1,33 $\text{kg/m}^2\text{h}$, o coeficiente de polarização de concentração, CPC, é 1,0019 e o de temperatura, CPT, é 0,95. A partir do modelo temos também a temperatura interfacial do lado da

suspensão salina, $T_{l,m}$, 52,7°C. Esta temperatura permite que seja calculada a razão de supersaturação da solução na superfície da membrana, 1,0018. Como a polarização de concentração em função do fluxo transmembrana experimental é maior que a razão de supersaturação pode-se dizer que a superfície da membrana está em zona lábil, onde a formação de cristais ocorre, aumentando a para que a velocidade de incrustação sobre a membrana embora menor que para a temperatura de 58°C.

Figura 6.8 – Impacto da presença de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em suspensão de cloreto de sódio com 5%v/v no fluxo transmembrana com temperatura de cristalização de 53°C.

Fonte: Autor (2020).

Como esperado, quando a temperatura interna do cristalizador é maior o fluxo transmembrana também é maior, ensaios S2-E3 e S2-E7 e está mostrado na Figura 6.9. Entretanto, fluxos transmembrana maiores levam a uma maior polarização da concentração da solução salina. Tomando por base o ensaio S2-E7, onde a temperatura de cristalização é 58°C e tem-se a máxima semente de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, e inserindo os dados experimentais no modelo proposto temos que o fluxo transmembrana modelado é de 1,78 kg/m²h, o coeficiente de polarização de concentração, CPC, é 1,0025 e o de temperatura, CPT, é 0,95. O valor do fluxo transmembrana modelado é 8% menor que o encontrado experimentalmente. A partir do modelo temos também a temperatura interfacial do lado da suspensão salina, $T_{l,m}$, 57,7°C. Esta temperatura permite que seja

calculada a razão de supersaturação da solução na superfície da membrana, 1,0019 indicando que a suspensão está na zona lábil. Neste caso, assumindo que o seio da solução está saturado, infere-se que o efeito de redução da supersaturação da solução por adição de sementes não é atingido. A membrana serve como superfície para formação de cristais preferencialmente do que as sementes em suspensão. A formação de cristais na superfície da membrana diminui a área de transferência de massa e com a polarização de concentração alta o fluxo transmembrana cai muito mais rápido que na condição em que a força motriz para o processo é menor. Quando se compara os ensaios S2-E3 e S2-E7, realizados na mesma temperatura de cristalização constata-se que a presença de sementes de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ não tem efeito no fluxo transmembrana uma vez que as curvas de fluxo transmembrana apresentam o mesmo comportamento.

Figura 6.9 – Impacto da presença e/ou sementeira de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em suspensão de cloreto de sódio com 5%v/v no fluxo transmembrana do sistema de cristalização com membranas submersas após adição de sementes.

Fonte: Autor (2020).

É provavelmente devido a menor polarização de concentração que se pode perceber a influência do $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em solução mostrada na Figura 6.6.

Com relação a presença e ausência de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em solução, foi feita a distribuição de tamanhos do sal ao final do ensaio S2-E1 e S2-E8 e ambas comparadas a distribuição de tamanhos das sementes utilizadas. Os resultados desta comparação estão mostrados na Figura 6.10 e na Figura 6.11.

Figura 6.10 – Distribuição de tamanhos de partículas para ensaio S2-E8 – sem sulfato de cálcio em solução.

Fonte: Autor (2020).

Na ausência de sulfato de cálcio em solução, a Figura 6.10 mostra que houve diminuição do tamanho médio do sal em suspensão quando comparado com as sementes adicionadas. Através do método dos momentos, estimou-se que o tamanho médio das sementes adicionadas, L_{43} , é de 249μm e que o tamanho médio das sementes ao final do ensaio S2-E8, L_{43} , é de 230μm. Como a solução de cloreto de sódio estava insaturada no momento da adição das sementes de cloreto de sódio, estima-se que cerca de 15% da massa de sementes tenha sido solubilizada o que era esperado devido ao processo de cura das sementes, entretanto não houve crescimento significativo ao final do ensaio. Já a Figura 6.11 mostra que o tamanho médio do sal em suspensão ao final do ensaio S2-E1 é praticamente o mesmo das sementes adicionadas. Através do método dos momentos, estimou-se que o tamanho médio das sementes ao final do ensaio S2-E1, L_{43} , é de 248μm. neste ensaio também houve o processo de cura das sementes, mas houve crescimento. A microscopia do sal ao final dos dois ensaios mostrou formação de aglomerados e de nucleação primária em maior incidência no ensaio S2-E8 que no ensaio S2-E1 e que pode ser verificado na Figura 6.14. Infere-se que o deslocamento da distribuição de tamanhos do ensaio S2-E8 deve-se maior a incidência de nucleação primária do que crescimento cristalino. Já para o ensaio S2-E1, infere-se que houve primordialmente crescimento cristalino do que a formação de núcleos devido a nucleação primária em solução.

Figura 6.11 – Distribuição de tamanhos de partículas para ensaio S2-E1 – com sulfato de cálcio em solução.

Fonte: Autor (2020).

6.2.3 IMPACTO DA PRESENÇA DE $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ EM SUSPENSÃO/SOLUÇÃO NA FORMAÇÃO DE INCRUSTAÇÃO SOBRE A MEMBRANA

A quantidade de sal formado ao final de cada ensaio da série S2 está indicada na Tabela 6.5. É importante destacar, que para aqueles ensaios que não foi atingido o fluxo zero, a massa de sal incrustada na membrana é menor que para aqueles ensaios que atingiram o fluxo zero em até de 6 (seis) horas de duração do experimento. Como foi visto na série S1, onde todos os ensaios atingiram fluxo zero, a massa incrustada na membrana não tem grande varia, o que varia é quanto da massa de sal formado ficou em suspensão ao final do ensaio. Apenas o ensaio S2-E1 teve duração maior que 6 horas, o ensaio S2-E5 também teria duração superior caso não houvesse sido interrompido visto que o fluxo transmembrana no momento que foi encerrado era de $0,759 \text{ kg/m}^2\text{h}$. Para o ensaio S2-E1, com seis horas de duração o fluxo transmembrana foi de $0,829 \text{ kg/m}^2\text{h}$.

A distribuição do sal ao final de cada ensaio é mostrada na Figura 6.12. Os ensaios com fluxo transmembrana menor e consequente menor CPC tem maior quantidade de sal em suspensão que na superfície da membrana. Na ausência de sulfato de cálcio e em temperatura de cristalização de 48°C , o ensaio evolui até fluxo transmembrana zero e a massa de sal em suspensão corresponde a 31% da massa produzida. Na presença de sulfato de cálcio, temperatura de cristalização de 48°C e mesmo tempo de duração do

ensaio o fluxo transmembrana é de $0,525\text{kg/m}^2\cdot\text{h}$ e a massa de sal em suspensão é de 76% da massa produzida.

Figura 6.12 – Distribuição do sal produzido em cada ensaio realizado na Série 2.

Fonte: Autor (2020).

6.2.3.1 Análise da incrustação formada sobre a membrana

A microscopia da incrustação referente a cada um dos ensaios na presença de sulfato de cálcio é mostrada na Figura 6.13.

Para os ensaios S2-E3 e S2-E7, cuja força motriz para o processo de cristalização é maior, a visualização da mesma através da microscopia é dificultada pois nestes casos o fluxo transmembrana final foi zero, resultado numa camada não porosa não permitindo a passagem de luz. Para o ensaio S2-E1 é possível notar o formato cúbico característico do cloreto de sódio bem como na incrustação referente ao ensaio S2-E5. Para os ensaios S2-E2, S2-E4 e S2-E6 a incrustação tem aparência de ranhuras. Para um melhor entendimento da formação da incrustação foram feitas imagens através de MEV e estão mostradas na Figura 6.14.

Figura 6.13 – Microscopia da incrustação retida na superfície da membrana em cada ensaio realizado pertencente a Série 2.

Fonte: Autor (2020).

No capítulo 3, item 3.4, foi mostrado que a incrustação no processo com membranas pode ser classificada como porosa ou não porosa. Para o caso de incrustação porosa, o fluxo transmembrana não é impedido, contudo aumentam-se as resistências ao processo de transferência de massa e de calor. Para comparar a incrustação porosa e não

porosa foram feitas imagens obtidas por MEV para a incrustação mostradas na Figura 6.14 para os ensaios S2-E1, S2-E5, S2-E7 e S2-E8.

Figura 6.14 – Microscopia eletrônica de varredura – MEV: S2-E8 – 48°C e ausência de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; S2-E1 – 48°C e $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em solução; S2-E5 – 48°C e $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em solução/suspensão e S2-E7 – 58°C e $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em solução/suspensão.

S2-E8

S2-E1

S2-E5

S2-E7

Fonte: Autor (2020).

Para o ensaio S2-E8 verifica-se que a incrustação formada não tem vazios, ou seja, não é porosa e é condizente com o fluxo transmembrana igual a zero ao final do ensaio. Para o ensaio S2-E1, a incrustação formada aparenta ter um crescimento mais ordenado, Figura 6.14 (B) e Figura 6.14 (C). Este tipo de crescimento é característico de processos cuja supersaturação da solução é baixa. Essa conclusão é coerente com a força motriz aplicada e com os resultados obtidos pelo modelo proposto no item 5. Ainda nestas imagens pode-se verificar que a incrustação formada é porosa visto que apresenta vazios entre os cristais de cloreto de sódio. Para o ensaio S2-E5, a incrustação formada também aparenta ter um crescimento tipo ordenado, Figura 6.14 (D) e Figura 6.14 (E), coerente com a força motriz e com o baixo CPC. Neste ensaio, além das sementes de cloreto de sódio estão presentes na solução sementes de sulfato de cálcio di-hidratado. A presença do sulfato de cálcio em suspensão não alterou a característica da incrustação formada, entretanto verifica-se que está presente na mesma. Para confirmação da presença de sulfato de cálcio foi feito o EDS na referida amostra de incrustação. O resultado do EDS está na Figura 6.15 e confirma a presença do sulfato de cálcio di-hidratado na incrustação.

Figura 6.15 – MEV/EDS da incrustação resultante do ensaio S2-E5 – Dados do equipamento: Voltagem 10.0 kV / Magnificação: 200 – ponto 3

Fonte: Autor (2020).

Para o ensaio S2-E7, constata-se que a incrustação formada é não-porosa devido ao fluxo zero ao final do ensaio e também através das imagens de MEV mostradas na Figura 6.14 (F) e Figura 6.14 (G), onde não se constata a presença de vazios. A incrustação formada tem características de crescimento rugoso coerente com a força motriz aplicada e com o CPC elevado obtido pelo modelo proposto no item 5. Para este ensaio também foi feito o EDS da amostra de incrustação e o mesmo está mostrado na Figura 6.16.

Figura 6.16 – MEV/EDS da incrustação resultante do ensaio S2-E7 - Dados do equipamento: Voltagem 10.0 kV / Magnificação: 250 – ponto 2.

Fonte: Autor (2020).

As imagens da Figura 6.16 corroboram a presença de sulfato de cálcio na incrustação formada pela membrana. Infere-se, pelas imagens obtidas, que o sal semeado depositou na superfície da membrana.

6.2.4 MICROSCOPIA ÓTICA DO SAL FORMADO PARA OS ENSAIOS DA SÉRIE S2.

Ao final de cada ensaio foi feita a caracterização do sal produzido através de microscopia ótica e está mostrada na Figura 6.17. Mesmo com a alta intensidade de agitação os cristais ao final do ensaio mantiveram formato cúbico em sua maioria e poucos com cantos arredondados. Não foi evidenciada a formação de aglomerados em todos os ensaios. No ensaio S2-E3 verificou-se a presença de cristais de pequenos tamanhos evidenciando que houve nucleação primária além do crescimento cristalino.

6.3 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste capítulo foram avaliados a formação da incrustação e o fluxo transmembrana para o processo de cristalização assistida por destilação a membranas submersas no sistema $\text{NaCl} - \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$. Como o sistema em estudo envolve sais de solubilidades bem distintas, foram realizados ensaios com diferentes temperaturas de cristalização, variando de 48°C a 58°C, com semeadura de cloreto de sódio com fração de 5%v/v e semeadura de sulfato de cálcio dihidratado variando de 0 a 3%v/v.

O modelo proposto no capítulo 5 foi utilizado para a predição do comportamento do sistema $\text{NaCl} - \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ para o processo de cristalização assistida por destilação a membranas submersas sendo capaz de prever o fluxo e os coeficientes de polarização de temperatura e concentração, CPT e CPC, adequadamente e de forma coerente com os resultados experimentais obtidos. O modelo subestimou o fluxo

transmembrana em até 13% em relação ao fluxo obtido experimentalmente e considerando os desvios dos experimentos pode-se dizer que pode ser utilizado para a predição de ensaios com membranas submersas nas condições estudadas.

Figura 6.17 – Microscopia do sal em suspensão ao final dos ensaios da Série 2.

Fonte: Autor (2020).

A presença de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em solução minimizou o efeito da formação da incrustação sobre a superfície da membrana estendendo a duração dos ensaios devido à queda menos abrupta no fluxo transmembrana quando comparado com os ensaios realizados sem $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em solução. Isso se deve ao fato de que o $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em solução diminui a taxa de nucleação do cloreto de sódio. A sementeira de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ juntamente com a sementeira de NaCl , entretanto, não melhorou o desempenho do processo quando comparada aos resultados sem sementeira de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Em ensaios com força motriz menor obteve-se ensaios mais prolongados e consequentemente maior recuperação de água que nos ensaios com força motriz maior. Pode-se verificar que nesta condição a supersaturação na superfície da membrana é menor e a incrustação formada na superfície da membrana apresenta crescimento cristalino espiral. Com força motriz maior, a supersaturação na superfície da membrana é maior e a incrustação formada na superfície da membrana tem característica de crescimento cristalino rugoso. Nesta situação, a presença ou ausência de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ não foi percebida devido à alta polarização de concentração. Nos dois casos, o tempo de duração dos ensaios foi o mesmo.

7 ESTUDOS COM EFLUENTE REAL

O processo de cristalização assistida por destilação a membranas submersas foi estudado para recuperação de água a partir de efluente gerado em processos industriais. O efluente utilizado para os ensaios realizados corresponde a efluente do processo de eletrodialise reversa e foi fornecido pelo CENPES / UFMG. A seguir são mostradas as análises feitas no efluente recebido para caracterização do efluente antes e depois de cada ensaio realizado.

7.1 MATERIAIS E MÉTODOS

Os ensaios foram conduzidos na unidade experimental descrita no item 4.1.1 utilizando-se um cristalizador com volume de $0,0005\text{m}^3$ - 0,5l. Foram realizados no total 4 (quatro) ensaios com o concentrado de EDR recebido. Os ensaios foram conduzidos de modo que se pudesse avaliar o processo de cristalização assistida por destilação a membranas submersas em termos de fluxo transmembrana e formação de incrustação:

- ensaio S3-E1: foi utilizado o efluente como recebido, sem prévia concentração ou adição de qualquer sal;
- ensaio S3-E2: o efluente recebido foi previamente concentrado com remoção de 90% de água aproximadamente por evaporação em béquer;
- ensaio S3-E3: ao efluente previamente concentrado foi adicionada massa de cloreto de sódio para que a concentração do efluente em NaCl ficasse próximo a saturação de NaCl e
- ensaio S3-E4: ao efluente previamente concentrado foi adicionada cloreto de sódio de modo que a concentração de cloreto de sódio ficasse próximo a saturação, após 1 hora de operação do processo proposto foram adicionadas sementes de cloreto de sódio com tamanho médio característico de $250\mu\text{m}$.

As condições de operação de cada ensaio estão mostradas na Tabela 7.1. Em todos os ensaios foram feitas análises de pH, condutividade e ICP-OES além de terem sido feitas análises do sal obtido e da incrustação sobre a membrana através de microscopia ótica e MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura). A descrição das análises realizadas é descrita no item 7.2 a seguir.

Tabela 7.1 – Descrição das condições iniciais dos ensaios com concentrado de EDR.

Ensaio	Temperatura do cristalizador [°C]	Massa de NaCl adicionada [g]	%de sólidos [m ³ /100m ³ _{SUSPENSÃO}]	Tamanho de sementes (L)[μm]	Agitação (A) / Energia dissipada (E _{Dis}) [RPM] / [W/kg]
S3-E1	48	-	-	-	1000 / 1,08
S3-E2	48	-	-	-	1000 / 1,08
S3-E3	48	-	-	-	1000 / 1,08
S3-E4	48	135	10	250	1000 / 1,08

Fonte: Autor (2020).

7.2 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

Foram realizados ensaios com o efluente com e sem pré-concentração de modo que se pudesse verificar o impacto da remoção de água no fluxo transmembrana pela membrana e na formação de incrustação. Foram realizadas análises de ICP-OES, de pH e condutividade da solução de cada um dos ensaios antes e depois de cada um deles. A metodologia de cada uma das análises utilizadas é descrita a seguir.

7.2.1 ICP-OES

O espectrômetro ótico de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado, ICP-OES, é uma técnica analítica que quantifica elementos (metais, semimetais e terras raras) em diversos tipos de amostras. Baseia-se na detecção da radiação eletromagnética emitida por átomos neutros ou íons excitados nas regiões do espectro eletromagnético visível e ultravioleta.

O princípio fundamental da espectrometria de emissão atômica consiste na propriedade dos átomos emitirem radiação eletromagnética quando submetidos a determinadas condições. Neste caso, a ionização dos elementos a serem analisados será feita pelo plasma indutivo de argônio. Diferentemente da técnica de absorção atômica, o plasma, que pode ter a temperatura variando entre 7000 K e 10000 K, possui energia suficiente para promover a excitação da maioria dos elementos químicos existentes, possibilitando a quantificação de uma ampla faixa de analitos.

A quantidade de amostra necessária depende da concentração dos elementos cujas concentrações serão determinadas. Para quantificação de elementos acima de 1% são solicitados no mínimo 50 mg de amostra, já para elementos presentes em níveis de traços são necessários aproximadamente 500 mg, sendo essencial que as amostras estejam

homogêneas. Para o efluente em estudo, as análises foram realizadas pela central analítica do Instituto de Química da USP e foram necessários 15ml de amostra.

7.2.2 PH E CONDUTIVIDADE

7.2.2.1 pH

O método eletrométrico é mais preciso e, portanto, mais recomendável para as aplicações em laboratório e para o controle dos sistemas de uma maneira geral. O pHmetro consiste em um potenciômetro, um eletrodo de vidro, um eletrodo de referência e um dispositivo de compensação de temperatura. Quando os eletrodos são imersos na solução, um circuito é formado através do potenciômetro. O eletrodo de referência consiste em uma semi-célula que gera um potencial de eletrodo constante. Geralmente são utilizados eletrodos de prata/cloreto de prata e, em menor escala, cloreto de mercúrio (chamado calomelano). O eletrodo indicador é constituído por um bulbo de vidro especial (borossilicato de sódio) contendo uma concentração fixa de ácido clorídrico ou uma solução tampão com pH conhecido em contato com um eletrodo de referência interno. Quando se imerge o eletrodo na solução, a superfície externa do bulbo se hidrata, promovendo-se assim a troca de íons sódio com íons H^+ da solução, de modo a formar uma camada superficial de íons hidrogênio. Este fato se associa à repulsão de ânions, como sítios de silicatos negativamente carregados, por exemplo, produzindo um potencial na interface da solução (vidro), que é função da atividade dos íons H^+ na solução.

7.2.2.2 Calibração do pHmetro

O pHmetro Tec-7 da Tecnal foi utilizado para as medições de pH do concentrado de EDR utilizado nos ensaios com membrana submersa. O pHmetro foi calibrado previamente para a realização das medidas conforme procedimento indicado no próprio equipamento, utilizando soluções padrão nos pH 4 e 7 em ordem determinada pela programação do equipamento. Após a calibração, o eletrodo é lavado com água destilada, limpo e inserido na amostra que se desejar medir o pH. Após o uso, o eletrodo é mantido imerso em solução de cloreto de potássio. A Figura 7.1 mostra o pHmetro utilizado.

Figura 7.1 – pH-metro Tec-7 da Tecnal .

Fonte: Autor (2020).

7.2.2.3 Condutividade

Para a medição da condutividade do concentrado de EDR para os ensaios com membrana submersa foi utilizado o condutivímetro TECNAL-4MP. O condutivímetro foi calibrado com solução padrão de $146,9\mu\text{S}$ conforme indicação do fabricante antes da realização das medidas de condutividade das amostras de concentrado de EDR. A Figura 7.2 mostra o condutivímetro utilizado.

Figura 7.2 – Condutivímetro TECNAL-4MP .

Fonte: Autor (2020).

7.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir são apresentados os resultados das análises físico-químicas do efluente no início e no final de cada ensaio com efluente real bem como o desempenho do processo de cristalização assistida por membranas submersas.

7.3.1 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

As análises foram conduzidas conforme descrito no item 7.2 e o resultado das análises por ICP-OES estão mostradas na Tabela 7.2 e os da análise de pH e condutividade são mostrados na Tabela 7.3. Se admitirmos que todo cálcio no efluente forme sulfato de cálcio, no início dos ensaios S3-E3 e S3-E4, a concentração deste sal é de 0,0047g/100g_{H2O} e bem abaixo do limite de solubilidade verificado na Figura 6.1. Ao final dos ensaios, a concentração de sulfato de cálcio é 0,0064g/100g_{H2O} para S3-E3 e 0,0062g/100g_{H2O} para S3-E4 e nos dois casos acima do limite de solubilidade do sal.

Tabela 7.2 – Resultados de análise feita por ICP-OES para quantificação dos íons presentes no efluente real (valores em mg/L).

Item	S3-E1 – Início	S3-E1- Final	S3-E2 – Início	S3-E2- Final	S3-E3 / E4 - Início	S3-E3 – Final	S3-E4– Final
Al	0,036	0,046	-	-	-	-	-
B	0,529	0,641	6,172	8,08	2,171	2,582	2,55
Ba	0,298	0,36	0,421	0,484	0,235	0,299	0,291
Ca	206,6	185,5	2996,7	4668	1100	1480	1430
K	56,55	100	791,5	1166	427,3	575,3	544,8
Na	1516,5	1826	24775	39885	120300	141900	153100
Mg	36,98	369	539,2	784,6	266,8	298,7	285
Mn	0,063	0,028	0,019	0,011	0,003	0,003	0,003
P	0,413	0,453	4,046	5,472	1,544	1,82	1,802
S	116	1430	1599,9	2362,3	896,5	1122,5	1039,4
Si	6,922	8,813	65,32	65,32	27,64	34,56	27,95
Sr	6,386	8,114	96,59	96,59	47,3	61,2	58,3

Fonte: Autor (2020).

Tabela 7.3 – Resultados análise de condutividade e pH para o efluente real no início e fim de cada ensaio.

Análise	S3-E1 - Início	S3-E1- Final	S3-E2 - Início	S3-E2- Final	S3-E3 / E4 - Início	S3-E3 - Final	S3-E4 - Final
pH	7,98	8,1	7,86	7,85	7,55	7,71	7,77
Condutividade [μS]	7,42	8,83	84,45	110,3	233,3	237,7	222,3

Fonte: Autor (2020).

Com os dados da Tabela 7.2 podemos estimar a concentração de cloreto de sódio inicial em cada um dos quatro ensaios e a partir dela utilizando o modelo proposto no capítulo 5, estimar o fluxo transmembrana inicial em cada um dos ensaios. O fluxo modelado será comparado com o fluxo transmembrana obtido experimentalmente. A concentração de cloreto de sódio bem como o fluxo transmembrana modelado e demais parâmetros do modelo estão indicados na Tabela 7.4. Os principais parâmetros do modelo de predição do fluxo transmembrana estão indicados na Tabela 7.5

Tabela 7.4 – Concentração de cloreto de sódio e dados obtidos através do modelo proposto para os ensaios com efluente real.

Ensaio	Concentração de NaCl [g/Solução]	Fluxo transmembrana modelado [kg/m²h]	CPC	CPT
S3-E1	0,004	1,417	1,0019	0,95
S3-E2	0,059	1,361	1,0018	0,95
S3-E3/E4	0,234	1,082	1,0015	0,95

Fonte: Autor (2020).

Tabela 7.5 – Principais parâmetros do modelo para a predição do fluxo transmembrana para a série de ensaios proposta para efluente proveniente de EDR.

Parâmetro	Valor
Comprimento da membrana (L) – [m]	0,61
Diâmetro interno – [mm]	0,0055
Diâmetro externo – [mm]	0,0085
Espessura – [mm]	0,0015
Porosidade	0,7
Concentração da solução salina inicial em função de NaCl – [g/gH ₂ O]	Tabela 7.4
Agitação – [RPM]	1000
Temperatura de entrada / saída da membrana – [°C]	6 / 7
Vazão de recirculação de permeado – [L/h]	150

Fonte: Autor (2020).

7.3.2 DESEMPENHO DO PROCESSO DE CRISTALIZAÇÃO ASSISTIDA POR MEMBRANAS SUBMERSAS NO USO COM EFLUENTE REAL

O processo de cristalização assistida por membranas submersas com efluente real foi analisado sob os seguintes aspectos: fluxo transmembrana, contaminação do permeado e formação de incrustação na superfície da membrana. A Tabela 7.6 mostra os resultados dos ensaios para o processo de cristalização assistida por destilação a membranas submersas em uso com efluente resultante de processo de eletrodíálise reversa. Como se pode observar na Tabela 7.6, o fluxo transmembrana é menor quanto maior for a concentração de cloreto de sódio no efluente em estudo. Também se observa que o tempo de duração do ensaio sem e com sementeira são distintos. O S3-E3 tem duração maior que o S3-E4 visto que parte da água contida no efluente insaturada em NaCl é utilizada para dissolução das sementes adicionadas. Considerando os desvios mostrados na tabela, verifica-se que apesar de próximos os valores de fluxo transmembrana nos ensaios S3-E3 e S3-E4, eles são diferentes e a adição de cloreto de sódio influenciou negativamente o fluxo transmembrana.

Tabela 7.6 – Resultados experimentais para o processo de cristalização assistida por destilação a membranas submersas – Efluente real.

Ensaio	M _{Evap} [g]	T _{E_membrana} [°C]	T _{S_membrana} [°C]	Tempo [min]	Fluxo médio inicial (N _{INICIAL}) [kg/h.m ²]	Fluxo médio (N _M) [kg/h.m ²]	Fluxo após semeadura (N _{SEMENTES}) [kg/h.m ²]
S3-E1	146,2	7,05±1,38	8,20±1,32	270	-	1,95±0,11	-
S3-E2	140,7	5,97±0,94	7,29±0,84	345	-	1,47±0,30	-
S3-E3	96,4	6,04±0,23	7,10±0,29	476	0,93±0,09	0,76±0,28	-
S3-E4	65,2	7,04±0,16	8,12±0,18	370	0,90±0,07	0,79±0,27	0,79±0,07

Fonte: Autor (2020).

A Figura 7.3 mostra a quantidade de água evaporada em função do tempo de ensaio. Para os ensaios S3-E1 e S3-E2 a taxa de evaporação é constante durante os ensaios. Entretanto nos ensaios S3-E3 e S3-E4 sim. A partir de 4 (quatro) horas de ensaio observa-se a queda da taxa de evaporação. Ainda, a massa de água evaporada para o ensaio S3-E4 é menor que para o ensaio S3-E3 devido à dissolução das sementes adicionadas.

Figura 7.3 Evolução da massa de água evaporada durante realização de ensaios com efluente real – Concentrado de EDR.

Fonte: Autor (2020).

A Tabela 7.7 mostra o balanço de massa para obtenção da massa de cloreto de sódio cristalizada a partir da água recuperada no processo com efluente real. Os dados tabelados referem-se somente aos ensaios S3-E3 e S3-E4, os quais, o processo foi conduzido até obtenção de fluxo transmembrana zero. Apesar da massa de água evaporada do ensaio S3-E3 ser maior que a massa evaporada no ensaio S3-E4, a massa de cloreto de sódio produzida é praticamente a mesma uma vez que parte da água evaporada foi para inicialmente levar a solução em estudo para a condição de saturação e somente a partir daí ocorre a formação de cristais. Até a saturação da solução utilizada no ensaio S3-E3, foi evaporada cerca de 45,2 g de água e antes da adição de sementes no ensaio S3-E4 foi evaporada cerca de 16,9 g de água.

Tabela 7.7 – Balanço de massa para quantificação de cloreto de sódio no processo de cristalização assistida por destilação a membranas submersas com Efluente real.

Ensaio	M _{Evap Total} [g]	M _{Evap Sementes} [g]	M _{Perdas} [g]	M _{NaCl} Calculada [g]
S3-E3	96,4	-	9,7	19,27
S3-E4	65,2	22,0	9,7	18,45

Fonte: Autor (2020).

7.3.2.1 Gradiente de temperatura

Durante todos os ensaios a força motriz para o processo de evaporação através da membrana foi mantida constante como mostrado na Figura 7.4. Para os ensaios S3-E1 e S3-E2 não houve queda significativa no fluxo transmembrana e de acordo com a força motriz constante durante todo o ensaio. Entretanto, para os ensaios S3-E3 e S3-E4, apesar da força motriz constante, o fluxo transmembrana apresentou queda. As variações iniciais nos gráficos mostrados na figura correspondem ao estabelecimento de regime permanente para o sistema de permeado.

Figura 7.4 - Comportamento da força motriz do processo de destilação assistida por membranas submersas nos ensaios com Concentrado de EDR como solução.

Fonte: Autor (2020).

7.3.2.2 Fluxo transmembrana

A Figura 7.5 mostra o comportamento do fluxo transmembrana durante os ensaios com efluente real – concentrado de EDR. Para o ensaio S3-E1, devido à baixa concentração dos sais dissolvidos, não houve queda significativa no fluxo transmembrana permanecendo dentro da faixa de variação e, o mesmo ocorre para o ensaio S3-E2. Nos

ensaios S3-E3 e S3-E4 o processo de cristalização assistida por destilação a membranas submersas dura até que se atinja fluxo transmembrana zero. O fluxo transmembrana médio para o ensaio S3-E1 é cerca de 7% menor que fluxo transmembrana médio quando ao invés de solução salina utiliza-se água destilada no cristalizador.

Figura 7.5 – Fluxo transmembrana obtidos nos ensaios com concentrado de EDR como solução: S3-E1 – efluente sem concentração; S3-E2 – efluente de 90% da água; S3-E3 – efluente concentrado e com adição de NaCl e S3-E4 – efluente concentrado, com adição de NaCl e 10%v/v de sementes de NaCl.

Fonte: Autor (2020).

Ao comparar os resultados obtidos para os ensaios S3-E1 e S3-E2 verifica-se que o fluxo transmembrana médio é de $1,95 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h}$ e $1,47 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h}$, respectivamente, para a mesma porcentagem de água evaporada, ou seja, 13,5% da massa de solução inicial. A diferença no fluxo médio se deve a diferença de concentração de sais no efluente, sendo que o ensaio S3-E1 é o mais diluído e o ensaio S3-E2 o mais concentrado. Tal variação não foi obtida utilizando o modelo proposto no item 5. Neste, os valores de porosidade e tortuosidade da membrana juntamente com a força motriz do processo de cristalização são as variáveis que mais influenciam o fluxo transmembrana previsto pelo modelo. Além disso, o modelo utiliza a solução NaCl-H₂O como padrão, entretanto a solução é um efluente de EDR com vários íons em solução o que não é previsto. Neste caso, foram adotados valores conservativos de porosidade e tortuosidade, uma das principais razões pela qual o fluxo transmembrana modelado é menor que o obtido experimentalmente.

Para a solução diluída, S3-E1 o fluxo transmembrana modelado é 48,7% menor que o experimental. Essa diferença entre o fluxo modelado e o experimental é mais significativa quando a solução está mais diluída visto que para o ensaio S3-E2, onde a solução está 14,8 vezes mais concentrada, o fluxo transmembrana modelado é 8,6% menor que o fluxo obtido experimentalmente. Para os ensaios S3-E3 e S3-E4 o fluxo transmembrana experimental foi praticamente e dentro do esperado visto que as condições iniciais dos dois ensaios são as mesmas. Em relação ao fluxo transmembrana modelado verifica-se que o modelo superestimou o fluxo em cerca de 15% em relação ao fluxo transmembrana experimental.

7.3.2.3 Contaminação do permeado

Em todos os ensaios, a condutividade do permeado foi monitorada. Foi utilizado o condutivímetro mostrado no item 7.2.2.3. Os dados obtidos nos ensaios são mostrados na Figura 7.6. A variação de condutividade observada no ensaio S3-E1 não caracteriza contaminação do permeado com o efluente que está em contato com a membrana. Nos demais ensaios a condutividade do permeado permaneceu constante.

7.3.2.4 Formação de incrustação sobre a membrana

Para os ensaios S3-E1 e S3-E2 não houve formação de incrustação sobre a membrana. Contudo nos ensaios S3-E3 e S3-E4, o efluente teve a concentração de NaCl elevada até aproximadamente $24\text{g}_{\text{NaCl}}/100\text{g}_{\text{solução}}$, por adição de NaCl, com o objetivo de verificar a formação de incrustação num sistema multicomponente. A distribuição do sal formado pela evaporação de água é mostrada na Figura 7.7. Nesta constata-se que o uso de sementes não minimizou formação de incrustação sobre a membrana resultado condizente com os resultados dos capítulos 4 e 5 tão pouco impactou no fluxo transmembrana.

Figura 7.6 – Monitoramento da condutividade do permeado nos ensaios realizados com Concentrado de EDR como solução – S3-E1 a S3-E4.

Fonte: Autor (2020).

Figura 7.7 – Distribuição do sal formado por evaporação de água no sistema de membranas submersas em uso com efluente real (Concentrado de EDR).

Fonte: Autor (2020).

A incrustação formada foi analisada através de microscopia ótica e comparada qualitativamente com a incrustação obtida nos processos com membrana submersa em solução saturada de cloreto de sódio. Essa comparação é mostrada na Figura 7.8. A imagem sugere que a incrustação formada para o concentrado de EDR saturado com cloreto de sódio pode conter outro sal devido a diferença em sua constituição.

Para uma melhor análise da incrustação formada foram feitas imagens através de MEV-EDS para verificar se há presença de outros íons na incrustação. As imagens obtidas através de MEV para a incrustação ao final do ensaio S3-E3 é mostrada na Figura 7.9 e as imagens e resultados obtidos através de MEV-EDS são mostrados na Figura 7.10.

Figura 7.8 – Incrustação formada sobre a membrana em processos de cristalização com membranas submersas: (a) solução saturada de cloreto de sódio, (b) concentrado de EDR saturado com cloreto de sódio.

Fonte: Autor (2020).

Figura 7.9 – Imagens obtidas por MEV para a incrustação formada sobre a membrana em processos de cristalização com membranas submersas com efluente real – concentrado de EDR.

Fonte: Autor (2020).

Os resultados obtidos por MEV-EDS para a incrustação sobre a membrana ao final do ensaio S3-E3 mostrados na Figura 7.10 indica a presença de íons Si. A concentração do íon indicada na Tabela 7.2 ao final do ensaio foi 34,56ppm (mg/L) de Si. Segundo Okamoto, Okura e Goto (1956), a solubilidade íon Si em termos de SiO_2 nas condições do ensaio é cerca de 275 ± 25 mg/L. A concentração do íon Si tabelada equivale a 71,4 mg/L de SiO_2 , entretanto longe a concentração de saturação.

Figura 7.10 – Imagem obtida por MEV para a incrustação formada sobre a membrana em processos de cristalização com membranas submersas – ensaio S3-E3 – Dados do equipamento: Voltagem 10.0 kV / Magnificação: 500 – presença do íon Si.

Fonte: Autor (2020).

De modo geral, a sílica presente no efluente industrial é um grande problema no que tange o tratamento de água. Mas, apesar das análises indicarem a presença de compostos de silício na formação da incrustação, não houve dificuldade na remoção física nem na recuperação da membrana para uso em outros ensaios. Após os ensaios com efluente real, foram realizados ensaios com água destilada e o fluxo transmembrana não teve alteração significativa.

Como visto anteriormente, assumindo que todo cálcio presente no efluente esteja na forma de sulfato de cálcio, ao final do ensaio este sal deveria estar presente na solução final ou ainda na superfície da membrana. A análise da incrustação formada para o ensaio S3-E3 mostrou a presença dos íons S e O, Figura 7.11 o íon cálcio não foi identificado na amostra analisada. Após a realização do ensaio e obtenção das amostras para as análises, a solução final foi deixada em repouso, e dias depois pode-se verificar a formação de precipitado condizente com supersaturação de sulfato de cálcio. Como a quantidade era muito pequena, análise do precipitado formada por imagens não foi realizada.

Figura 7.11 – Imagem obtida por MEV para a incrustação formada sobre a membrana em processos de cristalização com membranas submersas – ensaio S3-E3 – Dados do equipamento: Voltagem 10.0 kV / Magnificação: 500 – presença dos íons S e O.

Fonte: Autor (2020).

7.3.2.5 Análise do sal formado

O sal obtido nos ensaios S3-E3 e S3-E4 foram analisados através de microscopia ótica e as imagens obtidas são mostradas na Figura 7.12. O sal foi obtido por filtração da suspensão final de cada ensaio, lavado com álcool etílico a 99,5% e seco em estufa por no mínimo de 12 horas. A microscopia do sal obtido ao final do ensaio S3-E3 indica a formação de aglomerados o que não é evidenciado na amostra do ensaio S3-E4. A Figura 7.13 mostra a distribuição de tamanhos do sal obtido para os ensaios S3-E3 e S3-E4.

Ao analisar as distribuições de tamanhos de partículas para os ensaios S3-E3 e S3-E4 mostradas na Figura 7.13 verifica-se que na ausência de sementeira, ensaio S3-E3, o sal formado apresenta dois picos de tamanho de cristal, um em torno de 150μm e outro em torno de 250μm. O resultado é condizente com o verificado em soluções de cloreto de sódio em água, como visto na Figura 4.13. Pelo método dos momentos (RANDOLPH, A.D.; LARSON, M.N.,1988), o tamanho médio mássico da amostra, L_{43} , é 203μm. Na presença de sementes, ensaio S3-E4, verifica-se a formação de um único pico, e segundo o método dos momentos o tamanho médio mássico da amostra, L_{43} , é 236μm. A presença de sementes em suspensão faz com que o produto tenha um tamanho característico definido facilitando processos posteriores de separação. Analisando a distribuição de tamanhos do sal formado no ensaio S3-E4, Figura 7.14, verifica-se que as sementes adicionadas tiveram sua distribuição de tamanhos de partícula deslocadas para um tamanho menor devido a dissolução uma vez que, o efluente não estava saturado em cloreto de sódio. O tamanho médio mássico da semente, L_{43} , é 250μm e para o produto do ensaio S3-E4 o tamanho médio mássico, L_{43} , é 236μm. A distribuição do produto do ensaio S3-E4 quando comparada com a da semente utilizada indica que houve crescimento de partículas menores em suspensão, que podem ser provenientes da quebra

das sementes devido à alta agitação ou ainda devido a nucleação primária. Inserindo os dados experimentais do ensaio S3-E4 no modelo, obtemos CPC de 1,0012. A nucleação primária ocorre quando a solução está acima do limite metaestável, zona lábil. Como a razão de supersaturação na superfície da membrana é 1,0016, infere-se que as partículas menores foram geradas por nucleação secundária.

Figura 7.12 – Microscopia ótica do sal obtido ao final dos ensaios S3-E3 (a) e S3-E4 (b) para o processo de cristalização assistida por destilação a membranas submersas com efluente real – concentrado de EDR.

Fonte: Autor (2020).

Figura 7.13 – Distribuição de tamanhos de partículas do sal formado nos ensaios S3-E3 e S3-E4.

Fonte: Autor (2020).

Figura 7.14 – Comparação da distribuição de tamanhos do sal formado no ensaio S3-E4 com a distribuição de tamanho de partícula das sementes utilizadas.

Fonte: Autor (2020).

7.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O processo de cristalização assistida por destilação a membranas submersas foi estudado utilizando como solução salina concentrado de eletrodialise reversa fornecido pela Petrobras. O efluente foi utilizado de três modos: diluído, concentrado com remoção de 90% da água presente e concentrado juntamente com adição de cloreto de sódio. O fluxo transmembrana é maior quanto mais diluído estiver o efluente e na condição diluída, S3-E1, tem comportamento muito próximo do fluxo transmembrana usando água destilada. Para os ensaios S3-E1 e S3-E2 não se verificou nenhuma formação de incrustação ou biofilme na superfície da membrana utilizada. Para os ensaios S3-E3 e S3-E4 houve formação de incrustação sobre a superfície da membrana. Visualmente, a incrustação formada diverge daquela encontrada quando se utiliza soluções saturadas de cloreto de sódio, apresentando característica vítrea. A incrustação por cloreto de sódio tem aparência mais opaca. Por esse motivo, para o ensaio S3-E3, foi feita microscopia eletrônica de varredura com EDS (MEV-EDS) para análise microscópica e identificação dos íons. Desta forma, pode-se verificar a presença de íons Si na incrustação formada mesmo a solução não estando saturada no mesmo. Também foi identificado os íons S e O compatível com a supersaturação do íon cálcio – (CaSO_4) obtida na análise da solução

final por ICP-OES. O modelo proposto no item 5 foi utilizado para a predição do fluxo transmembrana dos ensaios sendo que se obteve melhor desempenho do modelo quando utilizado para soluções concentradas. O efeito do sulfato de cálcio visto no capítulo 6, não foi notado isso provavelmente se deve a presença de outros íons e a interação entre eles. Os ensaios S3-E3 e S3-E4 podem ser comparados com os ensaios do capítulo 4, S1-E6 e S1-E7, respectivamente. A temperatura de cristalização, a intensidade de agitação e a fração de sólidos nos ensaios são as mesmas. Comparando os resultados do sistema NaCl-H₂O com o efluente de EDR, verifica-se que o fluxo transmembrana do sistema NaCl-H₂O é maior que o fluxo para o efluente, refletindo também na massa total de água evaporada. Com relação a massa incrustada na membrana, não houve grande variação; para o ensaio S3-E3 30% do sal formado incrustou na membrana e para o ensaio S1-E6, 33% do sal formado incrustou.

Conclui-se que o processo de cristalização assistida por destilação a membranas submersas pode ser utilizado com efluente oriundo de eletrodialise reversa, principalmente quando o efluente não está próximo a saturação do cloreto de sódio. Entretanto recomenda-se um estudo mais aprofundado o processo através de ensaios de longa duração onde o efluente atinja a saturação e então possa se analisar os possíveis incrustantes presentes.

8 CONCLUSÕES

O processo de cristalização assistida por destilação a membranas submersas foi estudado em três sistemas distintos: $\text{NaCl-H}_2\text{O}$, $\text{NaCl-CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O-H}_2\text{O}$ e concentrado oriundo de processo de eletrodialise reversa. Juntamente com a parte experimental foi desenvolvido um modelo matemático que auxiliasse na predição dos ensaios bem como o entendimento do processo e seus resultados.

Para o sistema $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ foram estudados os impactos dos seguintes fatores no fluxo transmembrana e na formação de incrustação: intensidade de agitação, fração de sólidos e tamanho médio característico do sólido adicionado. O fluxo transmembrana é fortemente influenciado pela intensidade de agitação. Constatou-se ainda que a intensidade de agitação também impacta na formação da incrustação nos processos com sementeira. A fração de sólidos adicionada não impactou o fluxo transmembrana, entretanto favoreceu a formação da incrustação por deposição particulada dos sólidos sem suspensão. Observou-se que o fluxo transmembrana decresce ao longo do experimento devido a formação de incrustação sobre a superfície da membrana. A variação do fluxo diminui com o tempo, pois a polarização de concentração e temperatura também diminui devido ao aumento das resistências ao transporte de calor e de massa causado pela incrustação. Ainda em ensaios com tamanhos de sementes pequeno, $169 \pm 43 \mu\text{m}$, pode-se verificar efetivamente o crescimento das sementes indicando que sementeira com tamanhos menores podem trazer mais benefícios ao processo proposto.

Com relação ao sistema $\text{NaCl-CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O-H}_2\text{O}$ foi estudado o impacto da presença do sulfato de cálcio di-hidratado em solução e suspensão no fluxo transmembrana e na formação de incrustação. O processo foi estudado no range de temperatura de 48°C a 58°C e com e sem sementes de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. A presença de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em solução teve impacto positivo no que tange a formação de incrustação sobre a membrana retardando o processo. A presença de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ junto as sementes de cloreto de sódio não apresentaram melhora do processo de cristalização assistida por destilação a membranas submersas. No que tange a incrustação formada, o uso de temperaturas diferentes para o processo em estudo permitiu identificar o tipo de crescimento cristalino envolvido. Para força motriz mais baixa e consequente supersaturação mais baixa o crescimento cristalino é do tipo espiral e para a força motriz mais alta, a supersaturação é mais alta e o crescimento cristalino é do tipo rugoso.

Para o estudo do processo utilizando efluente oriundo de concentrado de eletrodialise reversa foram analisadas as seguintes situações: efluente diluído, efluente com remoção de 90% da água e efluente com remoção de água e adição de cloreto de sódio para aumento da concentração da solução. No caso do estudo do processo com efluente não concentrado, o fluxo transmembrana obtido experimentalmente é próximo dos valores encontrados no sistema H_2O-H_2O . Com o aumento da concentração do efluente há decréscimo no fluxo transmembrana. Em nenhum dos ensaios realizados constatou-se a formação de biofilme sobre a superfície da membrana. Entretanto a análise da incrustação mostrou a presença de íons que não estavam na condição de saturação. O processo de cristalização assistida por destilação a membranas submersas mostrou-se promissor para uso com efluentes oriundos de eletrodialise reversa podendo recuperar cerca de 90% da água presente.

O processo de cristalização assistida por destilação a membranas submersas tem ainda algumas perguntas a serem respondidas e, portanto, para trabalhos futuros sugere que os seguintes pontos sejam analisados:

- estudar o processo com sementes de tamanho médio característico inferior a $150\mu m$. Sementes de tamanho pequeno proporcionam maior área superficial com menor fração volumétrica, sendo importante visto que as sementes tendem a depositar sobre a membrana;
- estudar o melhor ponto para adição de sementes no cristizador de modo que água que pode ser recuperada não seja usada para dissolução de sementes e
- estudo para confirmação da porosidade da membrana tubular de polipropileno na conformação utilizada. A porosidade tem grande importância quando deseja-se modelar o processo. Quanto mais porosa a membrana maior o fluxo transmembrana. Aqui foi admitido um valor conservativo de 0,7.
- ensaios de longa duração para o processo proposto com efluentes oriundo de indústrias. No presente trabalho não se constatou a formação de biofilme, entretanto a presença de orgânicos em baixa concentração especialmente em efluentes de refinaria é bem comum. E a formação de biofilme é um problema comum em processos com membrana.

9 REFERÊNCIAS

ALKHUDHIRI, A.; DARWISH, N.; HILAL, N. Membrane distillation: A comprehensive review. **Desalination**, v. 287, p. 2–18, 2012.

BECHELENI, E. M. A. **Recuperação da água de concentrado salino de eletrodialise reversa por cristalização visando seu reuso na indústria**. 2015. 167p. Doutorado. Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais.

BRIK, M. T.; NIGMATULLIN, R. R. Membrane distillation. **Russian Chemical Reviews**, v. 63, n. 12, p. 1047–1062, 1994.

CHARCOSSET, C. et al. Coupling between membrane processes and crystallization operations. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 49, p. 5489–5495, 2010.

CHEN, G. et al. Quantitative Study on Crystallization-Induced Scaling in High-Concentration Direct-Contact Membrane Distillation. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 53, p. 15656–15666, 2014.

CHOI, Y. et al. Experimental comparison of submerged membrane distillation configurations for concentrated brine treatment. **Desalination**, v. 420, n. 1, p. 54–62, 2017.

COSTA, C. B.B.; GIULIETTI, M. **Introdução à cristalização: princípios e aplicações**. EdUFSCar, São Carlos, 2010.

CURCIO, E.; CRISCUOLI, A.; DRIOLI, E. Membrane Crystallizers. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 40, n. 12, p. 2679–2684, 2001.

DAVEY, R.; GARSIDE, J. **From Molecules to Crystallizers – An Introduction to Crystallization**. Oxford University Press, New York. 2000.

DREAM, R. F. Heat transfer in agitated jacketed vessels. **Chemical Engineering**, v.106, n.1, p. 90-96, 1999.

DRIOLI, E.; ALI, A.; MACEDONIO, F. Membrane distillation: Recent developments and perspectives. **Desalination**, v. 356, n. 0, p. 56–84, 2015.

EDWIE, F.; CHUNG, T. Development of simultaneous membrane distillation – crystallization (SMDC) technology for treatment of saturated brine. **Chemical Engineering Science**, v. 98, p. 160–172, 2013.

EL-BOURAWI, M. S. et al. A framework for better understanding membrane distillation separation process. **Journal of Membrane Science**, v. 285, n. 1–2, p. 4–29, 2006.

FRANCIS, L. et al. Submerged membrane distillation for seawater desalination. **Desalination and Water Treatment**, v. 55, n. 10, p. 2741–2746, 2015.

GE, J. et al. Membrane fouling and wetting in a DCMD process for RO brine concentration. **Desalination**, v. 344, p. 97–107, 2014.

GODINO, P.; PENA, L.; MENGUAL, J. I. Membrane distillation: Theory and experiments. **Journal of Membrane Science**, v. 121, n. 1, p. 83–93, 1996.

GRYTA, M. Fouling in direct contact membrane distillation process. **Journal of Membrane Science**, v. 325, n. 1, p. 383–394, 2008.

GUAN, G. et al. Analysis of membrane distillation crystallization system for high salinity brine treatment with zero discharge using Aspen flowsheet simulation. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 41, p. 13405–13413, 2012.

HITSOV, I. et al. Modelling approaches in membrane distillation: A critical review. **Separation and Purification Technology**, v. 142, p. 48–64, 2015.

IVERSEN, S. B. et al. Characterization of microporous membranes for use in membrane contactors. **Journal of Membrane Science**, v. 130, n. 1–2, p. 205–217, 1997.

KERN, D. Q. **Process Heat Transfer**. International edition. Singapore: McGraw-Hill Book Company, 1965.

KHAING, T. et al. Feasibility study on petrochemical wastewater treatment and reuse using a novel submerged membrane distillation bioreactor. **Separation and Purification Technology**, v. 74, n. 1, p. 138–143, 2010.

KHAYET, M.; MATSUURA, T. **Membrane distillation principles and applications**. Elsevier, Amsterdam, 2011.

KIM, J. et al. Membrane distillation (MD) integrated with crystallization (MDC) for shale gas produced water (SGPW) treatment. **Desalination**, v. 403, p. 172–178, 2017.

LAWSON, K. W.; LLOYD, D. R. Membrane distillation – 1. Module design and performance evaluation using vacuum membrane distillation. **Journal of Membrane Science**, v. 120, n. 1, p. 111–121, 1996.

LAWSON, K. W.; LLOYD, D. R. Membrane distillation. **Journal of Membrane Science**, v. 124, n. 1, p. 1–25, 1997.

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

LU, H. et al. Crystallization techniques in wastewater treatment: An overview of applications. **Chemosphere**, v. 173, p. 474 – 484, 2017.

MEMSYS. <<https://www.memsys.eu/files/products/memsys-product-MDS-1000.pdf>> 2020.

MENG, S. et al. Submerged membrane distillation for inland desalination applications. **Desalination**, v. 361, p. 72–80, 2015.

NAGATA, S. **Mixing: Principles and Applications**. Kodansha Ltda, Tokyo 1975.

NARIYOSHI, Y. N. **Estudo dos fundamentos de cristalização assistida por destilação com membranas em aplicação de dessalinização de água**. 2016. 161p. Doutorado. Departamento de Engenharia Química. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

NYVLT, J.; HOSTOMSKY, J; GIULIETTI, M. **Cristalização**. EdUFSCar, São Carlos, 2001.

OKAMOTO, G.; OKURA, T.; GOTO, K. Properties of silica in water. **Gcochl mica et Cosmochimica Acta**. v. 12, p.123 – 131, 1957.

PANTOJA, C. E. **Cristalização assistida por destilação a membranas aplicada ao reúso de água: comparação com outros métodos de reúso, análise do processo e projeto hierárquico de processo**. 2015. 162p. Doutorado (Doutorado). Departamento de Engenharia Química. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

PHATTARANAWIK, J. et al. Experimental Study and Design of a Submerged Membrane Distillation Bioreactor. **Chemical Engineering & Technology**, v. 32, n. 1, p. 38–44, 2009.

PRADHAN, M. et al. Modelling of particle deposition in a submerged membrane micro filtration system. **Desalination**, v. 350, p. 14–20, 2014.

SCHOFIELD, R. W.; FANE, A. G.; FELL, C. J. D. Heat and mass transfer in membrane distillation. **Journal of Membrane Science**, v. 33, p. 299–313, 1987.

SCHOFIELD, R. W. et. al. Factors Affecting Flux in Membrane Distillation. **Desalination**, v. 77, p. 279-294, 1990.

SINGH, R. **Membrane Technology and Engineering for Water Purification Application, Systems Design and Operation**. 2nd Edition. Elsevier, Amsterdam, 2015.

SOLAR SPRINGS <<https://solarspring.de/en/applications-2/membrane-distillation/>> 2020.

TIJING, L. D. et al. Fouling and its control in membrane distillation — A review. **Journal of Membrane Science**, v. 475, p. 215–244, 2015.

TOMASZEWSKA, M. Membrane distillation-examples of applications in technology and environmental protection. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 9, n. 1, p. 27–36, 2000.

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

WWAP. **The United Nations. World Water Development Report 2015: Water for a Sustainable World**, UNESCO, Paris, 2015.

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

ZAGO, G.P. **Estudo da co-cristalização em sistema ternário NaCl-CaSO₄-H₂O para dessalinização de água**. 2017. 109p. Mestrado. Departamento de Engenharia Química. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

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