YURI NASCIMENTO NARIYOSHI

Estudo dos fundamentos de cristalização assistida por destilação com membranas em aplicação de dessalinização de água

São Paulo
2016

YURI NASCIMENTO NARIYOSHI

Estudo dos fundamentos de cristalização assistida por destilação com membranas em aplicação de dessalinização de água

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

São Paulo
2016

YURI NASCIMENTO NARIYOSHI

Estudo dos fundamentos de cristalização assistida por destilação com membranas em aplicação de dessalinização de água

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

Área de Concentração:
Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Marcelo M. Seckler

São Paulo
2016

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

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catalogação-na-publicação

Nariyoshi, Yuri Nascimento
Estudo dos fundamentos de cristalização assistida por destilação com membranas em aplicação de dessalinização de água / Y. N. Nariyoshi -- versão corr. -- São Paulo, 2016.
159 p.

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

1.Operações Unitárias 2.Membranas de Separação 3.Cristalização Industrial I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

Dedico este trabalho a minha família
e aos meus sinceros amigos.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Marcelo Seckler, pela confiança, orientação, motivação e estímulo;

Aos amigos e mentores, Carlos Pantoja, Paulo Moreira e Denise Trigilio, pela ajuda no projeto, construção e operação do aparato experimental;

Aos professores e referências, Dr. Roberto Guardani, Dr. José Luís de Paiva, Dr. Rodrigo Condotta, Dr. José Carlos Mierzwa, Dra. Sônia Denise Rocha, Dr. Jorge Gut e Dr. Marco Giulietti (*in memoriam*), pelas valiosas contribuições;

Aos amigos, Henry Flores, Fred Marques, Flávia Ronquim, Walter Souza, Lucas Policarpo, Ligia Carradori, Gustavo Zago, Rafael David, Leonardo Diniz e Martina Floriani, Henrique Benedito e André Avancini pelos momentos de ciência e diversão;

Aos meus pais, Acácio e Cema, pelo apoio e confiança;

Aos meus irmãos, Yasmin, Ayla e Paulo, pelo incentivo;

Ao meu treinador e inspiração no boxe, Jack Welson, pela disciplina física e mental;

À Fundação de Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo suporte financeiro;

E a todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente.

“I don’t know anything,

But I do know that everything is interesting

If you go into it deeply enough.”

(Richard Feynman)

RESUMO

A cristalização assistida por destilação com membranas (*membrane distillation crystallization, MDC*) se destaca como uma alternativa aos processos convencionais de cristalização evaporativa com múltiplos estágios e/ou recompressão mecânica de vapor para dessalinização de soluções aquosas concentradas com descarga zero de líquido (*zero liquid discharge, ZLD*) no meio ambiente. Os principais atrativos da *MDC* são as condições operacionais mais brandas de temperatura e pressão, o que possibilita o emprego de fontes de calor de baixa entalpia e instalações menos requisitadas mecanicamente. Entretanto, por ser um processo de separação que envolve membranas, a formação de incrustação se destaca como inconveniente. Assim sendo, grande parte dos estudos em *MDC* têm sido voltados para essa questão, com foco na operação de destilação com membranas (*membrane distillation, MD*), quando o produto de interesse é a água recuperada. Nesse contexto, esta tese amplia o conhecimento na área, sendo estudados os fundamentos de cristalização e a sua relação com parâmetros selecionados do processo. Dessa forma, estudos teórico-experimentais foram conduzidos investigando os mecanismos de cristalização predominantes nesse, de maneira a ampliar a abrangência das teorias clássicas de cristalização. No primeiro capítulo, realizou-se uma revisão bibliográfica a fim de apresentar os fundamentos tecnológicos, bem como as características, limitações e desafios para consolidação em escala industrial da *MDC*. No segundo capítulo, foi definido o conhecimento científico produzido através da especificação de objetivos. No terceiro capítulo, a operação *MD* na configuração *DCMD* (*direct contact membrane distillation*) foi caracterizada utilizando equações matemáticas para o cálculo do fluxo de vapor. Os valores calculados foram validados com experimentos em escala de bancada. Foi possível identificar que a difusão ordinária molecular é o mecanismo de transporte de massa dominante nos poros da membrana, e quantificar os fenômenos de polarizações de temperatura e de concentração adjacentes à superfície da membrana. No quarto capítulo, a cristalização foi integrada com a *DCMD* e explorada em uma unidade de bancada. Os processos elementares e acessórios de cristalização predominantes foram esclarecidos como sendo nucleação primária heterogênea (incrustação por cristalização), nucleação secundária (abrasão de

cristais) e crescimento cristalino molecular (aumento de tamanho). O quinto capítulo versou sobre uma estratégia proposta para reduzir a nucleação primária heterogênea, força motriz da incrustação por cristalização na membrana. Com base nos processos elementares e acessórios de cristalização identificados, foi avaliada uma modificação na *MDC*, a submersão de membranas em cristalizador, a qual foi implementada em escala de bancada. Essa modificação se mostrou mais sensível à formação de incrustação, com possibilidade de se encontrar condições favoráveis, uma vez que foi possível operar o processo durante três horas sem desenvolvimento de incrustação na membrana (tempo máximo investigado), mas precisa ser melhor investigada. Por último, no sexto capítulo abordou-se a nucleação primária heterogênea, relacionando esta com a queda de fluxo de vapor e com a distribuição de sólidos formados. O equacionamento do sistema validado no terceiro capítulo foi aplicado para quantificação da supersaturação local na membrana e respectiva associação com os mecanismos de cristalização. Observou-se que o aumento de fluxo aumenta a supersaturação local, que aumenta a nucleação primária heterogênea, sendo essa responsável pela formação de cristais que permaneceram aderidos na membrana (incrustação por cristalização) e que foram soltos em solução (suspensão). Os cristais soltos em solução são predominantes. A fluidodinâmica de escoamento (geometria dos módulos de membranas) associada à supersaturação local (fluxo de vapor) impactam no desprendimento de cristais na membrana originados por nucleação primária heterogênea. Com o aumento de supersaturação local, o desprendimento de cristais em suspensão é favorecido em módulo de membranas do tipo fibras ocas, enquanto não afeta o módulo do tipo tubular. Em seu conjunto, esta tese contribui para a melhoria do entendimento de aspectos fundamentais selecionados do processo *MDC* e para o emprego deste conhecimento em situações de interesse prático.

Palavras-chave: Dessalinização. Recuperação de água. Destilação com Membranas por Contato Direto. Cristalização. Fundamentos.

ABSTRACT

Membrane distillation crystallization (MDC) stand as an alternative to conventional evaporative crystallization processes with multiple-stage evaporator and/or mechanical vapor recompression towards concentrated brine desalination aiming at zero liquid discharge (ZLD) in the environment. The major advantages of MDC are the moderate temperature and pressure conditions, which allow the use of low enthalpy heat sources and facilities less mechanically required. However, as in membrane separation processes, membrane fouling plays an important role in MDC. Therefore, most MDC studies have been focused on that, with emphasis on membrane distillation (MD) operation, when the product of interest is the recovered water. In this context, this thesis extends the knowledge in the field, wherein the crystallization fundamentals and its relation with selected process parameters were studied. Thus, theoretical and experimental approaches were carried out in order to investigate the prevailing crystallization mechanisms in the process, so the range of the current crystallization theories could be extended. In the first chapter, a literature review was carried out in order to introduce selected fundamental concepts, as well as the process characteristics, limitations and challenges for industrial consolidation. In the second chapter, the scientific knowledge produced by this work was defined in its objectives. In the third chapter, the MD operation in direct contact configuration (DCMD) was characterized using mathematical equations for the calculation of vapor flux and validated with experimental data in a bench scale unit. The dominant mechanism of mass transport in porous media was found to be the ordinary molecular diffusion and the temperature and concentration polarization effects were quantified in the vicinity of membrane surface. In the fourth chapter, the crystallization operation was integrated with DCMD and investigated in a bench scale unit. The elementary and accessory crystallization mechanisms were highlighted as heterogeneous primary nucleation (crystallization fouling), secondary nucleation (crystal abrasion) and crystalline molecular growth (increase in size). The fifth chapter describes a strategy proposed in order to reduce heterogeneous primary nucleation, the driving force of membrane crystallization fouling. Based on the featured crystallization mechanisms, a modification in the conventional MDC operation was evaluated, the submersion of membranes into the crystallizer vessel,

which was implemented in a bench scale unit. The preliminary results showed that this modification is more sensitive to crystallization fouling, with possibility to find promising conditions, once it was possible to operate during three hours without development of crystallization fouling (maximum period of time investigated), but further investigation is needed. Lastly, in the sixth chapter, the primary heterogeneous nucleation mechanism was explored, associating it to flux decay and solid distribution in the unit. The system equations validated in the third chapter were applied in order to quantify the supersaturation ratio generated in the vicinity of membrane surface and respective association with crystallization mechanisms. It was observed that increasing the vapor flux, the local supersaturation ratio also increase and, as consequence, the primary heterogeneous nucleation as well. This mechanism is responsible for the formation of crystals that remained adhered on membrane surface (crystallization fouling) and released in solution (suspension). The portion of crystals loose in solution was predominantly formed. The fluid dynamic of flow (geometry of membrane module) associated with the local supersaturation ratio (vapor flux) impact in the detachment of crystals in the membrane surface, originated by heterogeneous primary nucleation. With an increase in the local supersaturation ratio, the detachment of crystals is increased in the hollow fiber membrane module, while in the tubular module the detachment of crystals does not change. As a whole, this thesis contributes to a better understanding of MDC selected fundamental aspects and to the use of this knowledge in practical situations.

Keywords: Desalination. Water recovery. Direct Contact Membrane Distillation. Crystallization. Fundamentals.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1 – Curva de solubilidade de uma substância típica 32

Figura 1.2 – Solubilidade do NaCl em água 36

Figura 1.3 – Esquema geral do processo *MD* 39

Figura 1.4 – Esquema geral do processo *MDC* 43

Figura 3.1 – Perfis de temperatura, de molalidade e de pressão de vapor em *DCMD*, em que N indica fluxo de massa e q fluxo de calor. Os subscritos 1 e 0 indicam respectivamente as interfaces quente e fria, os subscritos H e C os respectivos seios dos líquidos quente e frio e o subscrito m indica a média aritmética entre os valores de entrada e saída da membrana 52

Figura 3.2 – Representação esquemática da unidade *MD* 63

Figura 3.3 – Unidade *MD* batelada de bancada 63

Figura 3.4 Fluxo de vapor (N_m) experimental e calculado em função do gradiente de pressão de vapor interfacial ($p_{1,m}$ - $p_{0,m}$) calculado para água (em cima) e solução aquosa de NaCl (em baixo). O subscrito “m” refere-se à média aritmética dos referidos valores entre a entrada e saída da membrana 65

Figura 3.5 – Fração molar de ar nos poros da membrana (Y_{lm}), em duas temperaturas no seio da solução ($T_{H,m}$), em função da atividade da água interfacial em solução ($aw_{1,m}$). Valores médios entre a entrada e saída do módulo de membranas (subscrito “m”) 68

Figura 3.6 – Gradiente de pressão de vapor interfacial máximo (sem polarização), reduzido devido à diminuição de temperatura (polarização de T), reduzido devido ao aumento de concentração (polarização de C) e reduzido devido à redução de temperatura e aumento de concentração (polarizações de T e C) em função da atividade da água interfacial: cálculos englobando as condições dos 71

experimentos sob fluxo menor (ensaios 11 e 15 em cima) e sob fluxo maior (ensaios 13 e 17 em baixo) da Tabela 3.5. O subscrito “m” indica média aritmética entre os valores de entrada e saída do módulo de membranas . . . . . .

Figura 3.7 – Fluxo de vapor em função da velocidade de escoamento expressa em número de Reynolds (Re) no lado externo (casco) e interno (capilares) do módulo de membranas 72

Figura 3.8 – CPT_m e MLDT em função do Re no lado externo (casco) e interno (capilares) do módulo de membranas 73

Figura 3.9 – Condutividade elétrica do destilado em função do tempo de operação em regime pseudo estacionário para os ensaios com solução salina (10 a 17) reportados na Tabela 3.6 74

Figura 4.1 – Cristalizador isotérmico de leito fluidizado com fluxo ascendente. 77

Figura 4.2 – Módulo de membranas hidrofóbicas microporosas do tipo fibras ocas 77

Figura 4.3 – Representação esquemática da unidade *MDC* 81

Figura 4.4 – Unidade *MDC* batelada de bancada 81

Figura 4.5 – Amostragem manual por divisões sucessivas, coneamento ou quarteamento 83

Figura 4.6 – Temperatura no seio das correntes de entrada e saída no módulo de membranas ao longo do tempo para os ensaios com circulação alta (à esquerda) e baixa (à direita) de concentrado 85

Figura 4.7 – Condutividade elétrica do destilado ao longo do tempo para as circulações alta e baixa de concentrado 86

Figura 4.8 – Comportamento do fluxo de vapor ao longo do tempo para as circulações alta e baixa de concentrado 87

Figura 4.9 – Microscopia óptica dos cristais após 60 min com circulação alta de concentrado 89

Figura 4.10 – Microscopia óptica dos cristais após 60 min com circulação baixa de concentrado 90

Figura 4.11 – Densidades de distribuição de tamanhos de cristais diferencial (à esquerda) e cumulativa (à direita) com circulação alta de concentrado 91
Figura 4.12 – Densidades de distribuição de tamanhos de cristais diferencial (à esquerda) e cumulativa (à direita) com circulação baixa de concentrado 92
Figura 4.13 – Concentração de NaCl no seio da solução e nas proximidades da interface solução-vapor na entrada e saída do módulo para as circulações alta e baixa de concentrado . 94
Figura 5.1 – Cristalizador isotérmico de leito fluidizado e agitado com membranas submersas 98
Figura 5.2 – Representação esquemática da unidade *MDC* modificada. . 99
Figura 5.3 – Cristalizador isotérmico de leito agitado com membranas submersas 100
Figura 5.4 – Microscopia óptica dos cristais moídos (à esquerda) e após amadurecimento (à direita) 101
Figura 5.5 – Microscopia óptica dos cristais peneirados na faixa de tamanhos de 355-300 µm (à esquerda) e após lavagem (à direita) 102
Figura 5.6 – Gradiente de temperatura ao longo do tempo. 106
Figura 5.7 – Gradiente de temperatura ao longo do tempo. 107
Figura 5.8 – Valores de fluxo ao longo do tempo variando o tamanho de sementes e a energia dissipada de agitação. 109
Figura 5.9 – Valores de fluxo ao longo do tempo variando a fração de sementes no cristalizador e a condição de fluxo inicial. 111
Figura 5.10 – Valores de condutividade elétrica do destilado ao longo do tempo variando a energia dissipada no cristalizador (fluidização e agitação) e o tamanho de sementes 112
Figura 5.11 – Valores de condutividade elétrica do destilado ao longo do tempo variando a fração de sementes no cristalizador e a condição de fluxo inicial 112
Figura 5.12 – Microscopia óptica dos cristais no instante inicial (à esquerda) e final após 3h (à direita), em que os quatro 113

ensaios diferem quanto à intensidade de agitação e ao tamanho das sementes. . . . . .
Figura 5.13 – Densidade de distribuição de tamanhos dos cristais em base mássica (A) para os ensaios sem sementes (5 e 7) e imagens obtidas por microscopia óptica dos cristais sob fluxo evaporativo menor (B) e maior (C) 115
Figura 5.14 – Densidade de distribuição de tamanhos dos cristais em base mássica (A) para os ensaios com sementes (6 e 8) e imagens obtidas por microscopia óptica dos cristais produzidos sob fluxo evaporativo menor (B) e maior (C) 116
Figura 5.15 – Densidade de distribuição de tamanhos dos cristais em base mássica com fluxo menor (A) e maior (B) para os ensaios com e sem sementes e imagens obtidas por microscopia óptica dos cristais produzidos sob fluxo menor sem sementes (C) e com sementes (D) e sob fluxo maior sem sementes (E) e com sementes (F) 117
Figura 5.16 – Distribuição dos sólidos formados nos ensaios com fluxo maior sem e com sementes (5 e 6, respectivamente) e fluxo menor sem e com sementes (7 e 8, respectivamente) 119
Figura 6.1 – Representação esquemática da unidade experimental. 122
Figura 6.2 – Módulos de membranas do tipo fibras ocas e tubular. 123
Figura 6.3 – Curva de referência: concentração de NaCl em função da condutividade elétrica da solução 126
Figura 6.4 – Fluxo de vapor (à esquerda) e média logarítmica de diferenças de temperaturas (à direita) nos módulos de fibras ocas (em cima) e tubular (em baixo) em função do tempo 130
Figura 6.5 – Vaso de observação: cristais em suspensão (turbidez) formados por nucleação primária 131
Figura 6.6 – Concentração de NaCl no seio da solução e nas proximidades da interface líquido-vapor (poros da membrana) na entrada e saída dos módulos de fibras ocas (em cima) e tubular (em baixo) para os ensaios com fluxo evaporativo maior (à esquerda) e menor (à direita) 134

Figura 6.7 – Valores de condutividade elétrica do destilado em função do tempo operacional para os ensaios com módulos de fibras ocas (1 e 2 à esquerda) e tubular (3 e 4 à direita). 135

Figura 6.8 – Microscopia óptica dos cristais suspensos produzidos no módulo de fibras ocas; com fluxo maior (ensaio 1, em cima) e com fluxo menor (ensaio 2, em baixo) 140

Figura 6.9 – Microscopia óptica dos cristais suspensos produzidos no módulo tubular com fluxo maior (ensaio 3, em cima) e com fluxo menor (ensaio 4, em baixo) 140

Figura 6.10 – Distribuição de tamanhos dos cristais em suspensão produzidos no módulo de fibras ocas em base mássica para os ensaios sob fluxo maior (à esquerda) e sob fluxo menor (à direita) 141

Figura 6.11 – Distribuição de tamanhos dos cristais em suspensão produzidos no módulo tubular em base mássica para os ensaios sob fluxo maior (à esquerda) e sob fluxo menor (à direita) 141

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Correlações de transferência de massa no interior dos poros de membranas em *DCMD* (Alkhudhiri *et al.*, 2012) 52

Tabela 3.2 – Equação de Antoine aplicada em cada interface da membrana com os parâmetros A=16,2886, B= 3816,44 e C= 46,13 para água (Zemaitis, 1986) 54

Tabela 3.3 – Correlações semi empíricas para Nu em geometria casco-tubular (Phattaranawik *et al.*, 2003) em função do comprimento equivalente (L_e), diâmetro equivalente (d_e), Reynolds (Re) e Prandtl (Pr) 55

Tabela 3.4 – Correlações semi empíricas para cálculo do K_L em geometria tubular (Yun *et al.*, 2006), como função da velocidade escoamento (v), comprimento equivalente (L_e), diâmetro equivalente (d_e), difusividade do soluto (D_s), números de Reynolds (Re) e Schmidt (Sc) 57

Tabela 3.5 – Dados do equacionamento do sistema para o experimento 13 (procedimento experimental apresentado no item 3.1.2) 61

Tabela 3.6 – Condições experimentais médias avaliadas na unidade em regime pseudo estacionário 64

Tabela 3.7 – Dados de fluxo de vapor (N_m) experimental e calculado com os respectivos desvios absolutos. O subscrito “m” refere-se à média aritmética dos referidos valores entre a entrada e saída da membrana. 67

Tabela 3.8 – Quantificações da média logarítimica das diferenças de temperatura (MLDT), do gradiente de pressão de vapor interfacial (Δp_m), da atividade interfacial da água ($aw_{1,m}$), do fluxo de vapor calculado ($N_{m,\ calc}$) e dos fenômenos de polarização (CPT_m e CPC_m) para as condições experimentais reportadas na Tabela 3.6. O subscrito “m” refere-se à média aritmética dos referidos valores entre a entrada e saída do módulo de membranas 69

Tabela 4.1 – Parâmetros da equação de Barnea e Mizrahi (1973) 79
Tabela 5.1 – Dados das sementes calculados 102
Tabela 5.2 – Parâmetros impostos no cristalizador. 103
Tabela 5.3 – Parâmetros impostos no cristalizador. 104
Tabela 6.1 – Características dos módulos de membranas *DCMD* fornecidos pela Microdyn-Nadir®. 123
Tabela 6.2 – Condições operacionais dos experimentos 124
Tabela 6.3 – Fluxo de vapor calculado e medido, coeficientes de polarização de temperatura e concentração calculados e números de Reynolds calculados no período inicial de operação, de maior estabilidade (primeiros 30 minutos) 132
Tabela 6.4 – Razão de supersaturação na entrada (S_e) e saída (S_s) da membrana, no seio da solução (S_H) e na interface solução-vapor (S_1); período inicial de operação (primeiros 30 min) . . 133
Tabela 6.5 – Padrão de qualidade de água para água de reposição de torres de resfriamento 136
Tabela 6.6 – Mapeamento dos sólidos formados na unidade com módulo de membranas do tipo fibras ocas 138
Tabela 6.7 – Mapeamento dos sólidos formados na unidade com módulo de membranas do tubular 138

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AGMD	*Air Gap Membrane Distillation*
CPC	Coeficiente de Polarização de Concentração
CPT	Coeficiente de Polarização de Temperatura
CV	Coeficiente de Variação
DCMD	*Direct Contact Membrane Distillation*
ED	Eletrodiálise
EFC	*Eutectic Freeze Crystallization*
LEP	*Liquid Entry Pressure*
MD	*Membrane Distillation*
MDC	*Membrane Distillation Crystallization*
MLDT	Média Logarítmica das Diferenças de Temperaturas
OI	Osmose Inversa
PP	Polipropileno
PTFE	Politetrafluoretileno
PVDF	Fluoreto de Polivinilideno
SGMD	*Sweeping Gas Membrane Distillation*
VMD	*Vacuum Membrane Distillation*
ZLD	*Zero Liquid Discharge*

LISTA DE SÍMBOLOS

A	parâmetro da equação de Antoine	[-]
A_{leito}	área da seção transversal do leito	[m²]
A^{Φ}	constante de Debye-Huckel	[$kg^{1/2}$ / $mol^{1/2}$]
B	parâmetro da equação de Antoine	[-]
b	fator geométrico dos poros	[-]
C	parâmetro da equação de Antoine	[-]
c	concentração da solução	[kg soluto/ kg solvente]
c_{eq}	solubilidade	[kg soluto/ kg solvente]
a_w	atividade da água	[-]
c_p	calor específico a pressão constante	[J/ (kg K)]
D	difusividade mássica	[m^2 / s]
d_{eq}	diâmetro equivalente	[m]
e	carga do elétron	[C]
F	vazão mássica de circulação	[kg/ s]
h	coeficiente de transferência de calor	[J/ (m^2 s K)]
I	força iônica	[-]
K_M	coeficiente global de transp. massa	[m/ s]
K_K	coeficiente de difusão de Knudsen	[m/ s]
K_D	coeficiente de difusão ordinária	[m/ s]
K_L	coeficiente difusivo do soluto	[m/ s]
k	condutividade térmica	[J/ (m s K)]
k_B	constante de Boltzmann	[J/ K]
L	tamanho de partícula característico	[m]
L_{eq}	comprimento equivalente	[m]
M	peso molecular	[kg/ mol]
m	molalidade	[mol soluto/ kg solvente]
$m_{suspensão}$	massa da suspensão	[kg]
N	fluxo de massa transmembrana	[kg/ (m^2 s)]
N_a	número de Avogrado	[-]
Nu	número de Nusselt	[-]

N_{pot}	número de potência	[-]
P	pressão total	[Kg/ (m s^2)]
$P_{dissipada}$	potência dissipada	[W]
p	pressão de vapor parcial	[Kg/ (m s^2)]
Pr	número de Prandtl	[-]
q	fluxo de calor	[J/ (m^2 s)]
r	raio do poro	[m]
R	constante universal dos gases	[J/ (mol K)]
Re	número de Reynolds	[-]
S	razão de supersaturação	[-]
Sc	número de Schmidt	[-]
T	temperatura	[K]
T_{lm}	média logarítmica da temperatura	[K]
v	velocidade	[m/ s]
Y_{lm}	média logarítmica da fração molar de ar	[-]
z_i	carga iônica	[-]
δ	espessura da membrana	[m]
σ	desvio padrão	[-]
ε	porosidade	[-]
ϵ	potência dissipada no leito	[W/ kg]
ν	viscosidade cinemática	[m^2/ s]
μ	potencial químico	[-]
v_i	coeficiente estequiométrico	[-]
ξ	constante dielétrica	[-]
ρ	massa específica	[kg/ m^3]
ϒ	coeficiente de atividade da água	[-]
$ϒ_L$	tensão superficial do líquido	[N/ m]
Θ	hidrofobicidade	[rad]
Φ	coeficiente osmótico	[-]
χ	tortuosidade dos poros da membrana	[-]

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO 23

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 29

1.1 CONCEITOS DE CRISTALIZAÇÃO PARA DESSALINIZAÇÃO 29

1.1.1 Método Evaporativo 34

1.1.2 Sistema Modelo: NaCl-H_2O 36

1.2 CONCEITOS DE DESTILAÇÃO COM MEMBRANAS PARA DESSALINIZAÇÃO 37

1.2.1 Requisitos para Membranas, Arranjos e Configurações 38

1.2.2 Características do Processo 40

1.3 CRISTALIZAÇÃO ASSISTIDA POR DESTILAÇÃO COM MEMBRANAS EM APLICAÇÃO DE DESSALINIZAÇÃO 42

1.3.1 Descrição do Processo 42

1.3.2 Limitações e Desafios 43

2 OBJETIVOS 49

3 CARACTERIZAÇÃO DA DESTILAÇÃO COM MEMBRANAS POR CONTATO DIRETO (*DCMD*) 50

3.1 EQUACIONAMENTO DO SISTEMA 50

3.1.1 Desenvolvimento 50

3.1.2 Validação 62

3.2 ANÁLISE DO PROCESSO 67

3.2.1 Coeficiente Global de Transferência de Massa na Membrana 67

3.2.2 Polarizações na Membrana 68

3.2.3 Fluidodinâmica 71

3.2.4 Molhamento da Membrana 73

3.3 CONSIDERAÇÕES FINAIS 74

4 EXPERIMENTOS DE CRISTALIZAÇÃO ASSISTIDA POR DESTILAÇÃO COM MEMBRANAS (*MDC*) 76

4.1 METODOLOGIA 76

4.1.1 Cristalizador e Módulo de Membranas 76

4.1.2 Preparo dos Cristais (Sementes) 78

4.1.3 Suspensão dos Cristais 78
4.1.4 Unidade Experimental 80
4.1.5 Procedimento Operacional 82
4.1.6 Pós-Processamento dos Cristais (Produto) 82
4.1.7 Análise de Imagem e Granulométrica 83
4.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO 84
4.2.1 Temperatura no Módulo de Membranas 84
4.2.2 Condutividade Elétrica do Destilado 85
4.2.3 Fluxo de Vapor 86
4.2.4 Polarizações nas Membranas 88
4.2.5 Rendimento da Cristalização 89
4.2.6 Caracterização dos Cristais 89
4.3 PROPOSTA PARA OS PROCESSOS ELEMENTARES DE CRISTALIZAÇÃO 92
4.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS 95
5 FORMAÇÃO DE INCRUSTAÇÃO COM MEMBRANAS SUBMERSAS EM CRISTALIZADOR 96
5.1 METODOLOGIA 97
5.1.1 Unidade Experimental. 97
5.1.2 Preparo dos Cristais (Sementes) 101
5.1.3 Procedimento Operacional 103
5.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO 105
5.2.1 Gradiente de Temperatura 105
5.2.2 Fluxo de Vapor 107
5.2.3 Condutividade Elétrica do Destilado 111
5.2.4 Caracterização Morfológica dos Cristais 112
5.2.5 Distribuição dos Cristais Formados 118
5.3 CONSIDERAÇÕES FINAIS 119
6 INVESTIGAÇÃO DA NUCLEAÇÃO PRIMÁRIA 121
6.1 METODOLOGIA 122
6.1.1 Unidade Experimental 122
6.1.2 Procedimento Operacional 124
6.1.3 Quantificação dos Cristais no Sistema 125

6.1.4 Cálculo da Razão de Supersaturação 127
6.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO 128
6.2.1 Fluxo de Vapor 128
6.2.2 Razão de Supersaturação 132
6.2.3 Condutividade Elétrica do Destilado 135
6.2.4 Mapeamento dos Cristais Formados 136
6.2.5 Caracterização Morfológica dos Cristais 139
6.3 ESCLARECIMENTO DA NUCLEAÇÃO PRIMÁRIA E DEMAIS PROCESSOS ELEMENTARES 141
6.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS 142
7 CONCLUSÃO GERAL 145
REFERÊNCIAS 147

INTRODUÇÃO

Dado o crescimento acelerado da população mundial atual e projetado para os próximos anos, o consumo e a poluição dos recursos hídricos do planeta deverão ser intensificados (World Water Assessment Programme, 2012). Problemas de abastecimento de água já são uma realidade em diversas regiões do mundo, com perspectiva de agravamento. Dessa maneira, é de se esperar que a disponibilidade de água para o setor industrial se torne cada vez mais limitada, sendo priorizado o uso doméstico e agrícola.

Neste cenário de escassez, uma das alternativas para o aumento da disponibilidade de água para a indústria, tanto para manutenção de suas operações quanto para ampliações de capacidade produtiva, é a adoção de projetos que priorizem sistemas de reúso. A prática do reúso tem como principal objetivo reduzir a captação de água dos corpos hídricos.

Em complexos industriais contemporâneos, é prática cada vez mais comum a incorporação de processos de dessalinização para o tratamento de seus efluentes aquosos visando o reúso de água. As tecnologias de dessalinização tornam possível converter água salobra em água com elevado grau de pureza que possibilita diversas aplicações na indústria, tais como para a geração de vapor e em sistemas de troca térmica (Madwar e Tarazi, 2002).

De acordo com Fornari e Godoi (2012), a dessalinização de efluentes industriais tem sido preferencialmente realizada por processos convencionais de separação por membranas, com destaque para a osmose inversa (OI) e eletrodiálise (ED). Tais processos, apesar de tecnologicamente maduros e altamente seletivos, possuem como característica a rejeição de 20 a 30% da corrente de alimentação como concentrado salino não permeado. Em casos de alimentações com concentração elevada, essa rejeição chega a atingir até 50% (Baker, 2004). Dessa forma, os concentrados salinos representam uma quantidade considerável de água que é usualmente disposta em lagoas de evaporação, descartada em águas costeiras ou injetada em poços profundos (Kim, 2011). Além de desperdício, o seu descarte impõe danos ao meio ambiente, tais como eutrofização e variações bruscas de pH (Perez-Gonzalez *et al.*, 2012). Como consequência, essas práticas estão se

tornando cada vez mais restritas pelas agências de proteção ambiental, induzindo, assim, ao desenvolvimento e aplicação de tecnologias visando reduzir ainda mais o volume de água descartada.

No limite de descarte zero de líquido (*zero liquid discharge, ZLD*), a água contida em concentrados salinos deve ser separada dos sais dissolvidos através de processos capazes de concentrar a solução salina até a cristalização dos sais. Isto implica em se atingir concentrações, para as quais os processos convencionais de separação por membranas são técnica e/ou economicamente inviáveis – a OI é tecnicamente inviável devido à alta pressão operacional requerida, enquanto que a ED é economicamente inviável devido ao elevado custo associado à densidade de corrente elétrica requerida (Kim, 2011).

Soluções aquosas ricas em sais com solubilidade elevada e fraca dependência da temperatura, tais como o cloreto de sódio (NaCl), representam o caso típico de concentrados de unidades de OI e/ou ED em sistemas de tratamento de efluentes industriais. Nesses, a concentração de NaCl chega a representar mais de 65% da concentração total dos sólidos dissolvidos (Madwar e Tarazi, 2002). Para esse problema de separação, processos térmicos convencionais baseados em cristalização evaporativa têm sido quase que exclusivamente considerados (Lewis *et al.*, 2015).

Apesar da maturidade tecnológica, os processos convencionais de cristalização evaporativa estão associados a custos relativamente altos de instalação e operação. Tais custos são relacionados principalmente ao caráter corrosivo das soluções salinas (materiais de construção), a condições severas de temperatura e/ou pressão nos equipamentos (instalações) e a quantidade de energia requerida para suprir a entalpia de evaporação da água (consumo energético). No intuito de minimizar o consumo energético, existem diversas variantes como a evaporação em múltiplo efeito e a recompressão de vapor. Mesmo com estes recursos, os processos de cristalização evaporativa ainda são grandes consumidores de energia (Mezher *et al.*, 2011).

Os processos de cristalização eutética (*eutectic freeze crystallization, EFC*) e de cristalização assistida por destilação com membranas (*membrane distillation*

crystallization, MDC) são as principais rotas tecnológicas alternativas em desenvolvimento (Pantoja, 2015).

A *EFC* apresenta a vantagem da entalpia de fusão da água (6,01 kJ/mol) ser aproximadamente seis vezes menor que a entalpia de vaporização (40,65 kJ/mol), o que faz com que a energia demandada para separar a água sob a forma de gelo seja consideravelmente menor do que aquela demandada para a separação sob a forma de vapor. Entretanto, vale destacar que os custos associados ao resfriamento às temperaturas eutéticas características da *EFC* são maiores que os custos associados ao aquecimento para evaporação (Pantoja, 2015). Outro inconveniente inerente a este processo refere-se à formação de camadas de gelo sobre as superfícies de resfriamento quando a troca térmica é realizada de forma indireta.

A *MDC* merece destaque pelas condições operacionais brandas de temperatura e pressão, que são mais próximas às condições ambiente. Esta se baseia na evaporação sem ebulição de água através dos poros de uma membrana preenchidos com ar. O vapor d´água escoa de uma corrente de concentrado salino para uma corrente de água destilada posicionados em lados opostos da membrana. A força motriz para o escoamento do vapor é a maior pressão de vapor no concentrado em relação ao destilado, proporcionada por uma maior temperatura do concentrado. A solução salina que deixa a membrana na corrente de concentrado se torna supersaturada como consequência da evaporação, e escoa para um cristalizador, onde essa supersaturação é consumida pela formação de cristais. O processo não requer instalações com materiais de construção resistentes a temperatura e pressões elevadas, tendo em vista que opera em temperaturas brandas (30 a 70 °C) e pressões próximas a atmosférica (Curcio *et al.*, 2001). Todavia, como em qualquer processo de separação que envolva membranas, o principal inconveniente é a formação de incrustação, que, além de reduzir o fluxo de vapor, pode comprometer a seletividade da separação através da indução ao molhamento dos seus poros.

A tecnologia *MDC* encontra-se em nível de maturidade piloto, com perspectiva de comercialização em escala industrial em um futuro próximo (Drioli *et al.*, 2015). As pesquisas direcionadas à dessalinização de água têm destacado principalmente a operação de destilação com membranas (*membrane distillation, MD*). Apesar da

iminente consolidação industrial, a operação de cristalização não vem sendo suficientemente investigada quando o produto de interesse é a água recuperada. Os aspectos fundamentais de cristalização envolvidos, bem como as características morfológicas dos particulados gerados, não têm recebido muita atenção uma vez que esses são usualmente considerados um subproduto de baixo valor comercial (Kim, 2011).

O cristalizador é concebido como uma operação de estágio de equilíbrio que gera solução saturada e sal sólido (Curcio *et al.*, 2001). Como principal desafio para a aplicação em pauta, destaca-se a necessidade de se aumentar e estabilizar a continuidade operacional da *MDC* através da redução de incrustação na membrana (Drioli *et al.*, 2015). Ou seja, controlar a cristalização de maneira que não haja a permanência de sólidos aderidos na membrana. Para isso, é necessário conhecimento dos mecanismos de cristalização ativos e da sua relação com os parâmetros de processo relacionados, tais como supersaturação local, fluidodinâmica e teor de sólidos.

A incrustação por cristalização na membrana e em demais pontos nos equipamentos do sistema vem sendo abordada de uma forma empírica. Por exemplo, Edwie e Chung (2013) determinaram valores críticos de fluxo de vapor sob diferentes números de Reynolds (Re) e temperatura no cristalizador, de modo a reduzir a ocorrência de incrustação na membrana. Ding *et al.,* (2008) recomendam a operação com pré-filtração da corrente de concentrado, injeção de bolhas de ar na superfície da membrana e remoção de incrustação por retrolavagem com ar. Uma abordagem mais fundamental foi realizada recentemente por Pantoja *et al.,* (2015). Os autores mostraram que a cristalização na membrana é dependente dos efeitos de polarização de temperatura e de concentração na mesma, os quais induzem uma elevada supersaturação local nas proximidades de sua superfície. Ainda, exploraram as condições de processo em que esses efeitos são reduzidos.

Já foram realizados estudos teórico-experimentais explorando a dessalinização com sais simples (Creusen *et al.*, 2013), mistura de sais (Li *et al.*, 2016), efluentes sintético e natural (Wu *et al.*, 1991; Drioli *et al.*, 2004) e água do mar (Ji *et al.*, 2010). Na maioria desses, tendo como enfoque a extensão da taxa de recuperação de água. Como exemplo, destaca-se o trabalho de Tun *et. al.,* (2005), em que a *MDC* é

utilizada para dessalinizar soluções aquosas tanto de sulfato de sódio (Na_2SO_4) quanto de cloreto de sódio (NaCl). Os autores mostraram que fluxos de vapor de até 20 kg/ (m² h) são factíveis e que na operação com Na_2SO_4 os problemas de incrustação são menores devido a sua solubilidade negativa com a temperatura (a solubilidade diminui com o aumento de temperatura). Em relação aos sólidos, reportaram que cristais com distribuição de tamanhos relativamente estreita foram obtidos. Na mesma linha, Ji *et al*., (2010) conduziram experimentos *MDC* a partir de concentrado de OI sintético e natural, obtendo condições estáveis durante mais de 100 horas de operação. Os autores relataram que foi possível recuperar mais de 90% da água alimentada no processo e que a presença de matéria orgânica no concentrado natural diminuiu em 8% o fluxo de vapor e reduziu em 20% a quantidade de sal cristalizada.

Quando o enfoque são os sólidos produzidos, os conceitos fundamentais de cristalização ficam evidentes. Como pode ser observado no estudo de Curcio *et. al.,* (2001), em que foram conduzidos experimentos *MDC* explorando a produção de NaCl. Os dados de distribuição de tamanhos dos cristais, taxas de nucleação e crescimento em função do tempo de residência, supersaturação e massa específica da suspensão foram comparados com os de cristalizadores evaporativos convencionais. Os autores concluíram que a *MDC* tem potencial para substituir os cristalizadores evaporativos convencionais na referida aplicação. Outro trabalho que merece destaque foi o realizado por Di Profio *et. al.,* (2010). Os autores investigaram a cristalização preferencial dos polimorfos α e β do ácido L-glutâmico em configurações estática e dinâmica da *MDC*. Com base nas teorias clássicas de cristalização, foram obtidos seletivamente o polimorfo β em condição estática e α na dinâmica.

Assim sendo, quando o produto de interesse é o líquido purificado, os estudos em *MDC* não se aprofundam nos conceitos envolvidos na formação dos sólidos. Entretanto, somente quando o sólido é o produto alvo observa-se uma abordagem fundamental da cristalização. Apesar dos inconvenientes gerados quando ocorre a cristalização na membrana em dessalinização de água, essa problemática vem sendo abordada de forma empírica com estudos fundamentais insuficientes. Sendo essa uma lacuna importante a ser preenchida. Nesse contexto, esta tese contribui

nesse aspecto. Através de um estudo teórico-experimental, investigou-se os mecanismos de cristalização predominantes, a morfologia do particulado gerado e as suas relações com os parâmetros da *MDC* em aplicação de dessalinização de água, utilizando o sistema modelo NaCl-H_2O. Dessa forma, ampliou-se o conhecimento do processo, vislumbrando o uso deste em situações de interesse prático.

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O processo *MDC* (*membrane distillation crystallization*) é apresentado a seguir como rota tecnológica alternativa aos processos convencionais de cristalização evaporativa para dessalinização de água com *ZLD* (*zero liquid discharge*). Assim sendo, as principais características da *MDC*, limitações e desafios para consolidação em escala industrial são expostos e discutidos. Antes de introduzir o processo mencionado, vale discorrer sobre os aspectos fundamentais das operações que são a base da sua concepção: a cristalização e a destilação com membranas.

1.1 CONCEITOS DE CRISTALIZAÇÃO PARA DESSALINIZAÇÃO

A cristalização é uma das operações de separação e purificação mais importantes na indústria química. Pode ser definida como uma operação de mudança de fase na qual um sólido é obtido a partir de uma solução ou um fundido (Schwartz e Myerson, 2002). O produto de interesse nessa operação pode ser tanto o sólido particulado quanto o líquido separado.

Na aplicação em pauta, o líquido purificado (água) é considerado o produto principal e o sólido formado (sal) o subproduto. Apesar de não ser o produto de interesse, as características morfológicas do sólido particulado são importantes para se alcançar uma boa separação da suspensão a jusante do cristalizador. Por exemplo, para que um produto seja facilmente filtrável, as partículas devem ser grandes, de tamanho uniforme e não devem ter formato tabular (Seckler, 2011). Sais muito solúveis em água, como o NaCl, apresentam taxa de crescimento elevada e tendem a formar cristais grandes em escala de tamanho milimétrica (0,1 a 1 mm) – caso a força motriz da cristalização (supersaturação) seja mantida em níveis baixos e o vaso de cristalização seja adequadamente dimensionado (Van Der Eerden e Bruisnsma, 1995).

As características morfológicas dos particulados cristalizados influenciam também outros processamentos a jusante, tais como lavagem e secagem, além da própria separação mecânica já mencionada. Impactam ainda diretamente em suas

propriedades físico-químicas, tais como retenção de umidade e resistência mecânica, as quais afetam suas condições de armazenamento e manipulação. Cristais com alta retenção de umidade tendem a agregar quando armazenados e cristais quebradiços tendem a gerar pó quando manipulados. Dessa maneira, para se obterem cristais com desempenho especificado é importante conhecer e controlar os mecanismos envolvidos em sua formação.

Nesse contexto, é importante ressaltar que os fundamentos de cristalização têm origem na termodinâmica química. A termodinâmica é responsável por estabelecer as condições para equilíbrio em sistemas sólido-líquido-vapor, permitindo determinar a extensão, o rendimento mássico, a temperatura e o consumo energético dos processos de cristalização (Mullin, 2001). Dessa maneira, para um dado sistema com dois componentes (binário), solvente e soluto, existe uma quantidade máxima de soluto que pode ser dissolvida em uma quantidade fixa de solvente para uma dada temperatura e pressão. Nessa condição, a solução é dita saturada e a sua concentração é chamada de solubilidade. Em geral, os efeitos de pressão são pequenos e, por isso, omitidos. Quando a concentração de soluto excede a sua solubilidade, a solução é dita supersaturada. A supersaturação pode ser definida rigorosamente como a diferença entre o potencial químico do soluto em solução ($\mu_{líquido}$) e o potencial químico de uma solução em equilíbrio com a fase líquida ($\mu_{líquido,\ eq}$) (Lewis *et al.*, 2015). No equilíbrio, os potenciais químicos do soluto em solução e sólido são iguais ($\mu_{sólido} = \mu_{líquido,\ eq}$), conforme apresenta a eq. **(1.1a)**:

$$\Delta\mu = (\mu_{líquido} - \mu_{líquido,\ eq}) = (\mu_{líquido} - \mu_{sólido}) \qquad \textbf{(1.1a)}$$

Para sistemas sob temperatura e pressão constantes, o potencial químico é uma função do coeficiente de atividade,

$$\mu_{líquido} = \mu_{ref} + RT\ \ln(\gamma\ c) \qquad \textbf{(1.1b)}$$

$$\mu_{eq} = \mu_{ref} + RT\ \ln\left(\gamma_{eq}\ c_{eq}\right) \qquad \textbf{(1.1c)}$$

Combinando as equações anteriores, obtém-se:

$$\Delta\mu = RT \ln\left(\frac{\gamma\, c}{\gamma_{eq}\, c_{eq}}\right) \quad \textbf{(1.1d)}$$

Em que R é a constante universal dos gases, T é a temperatura do sistema, γ é o coeficiente de atividade do soluto, c é a concentração do soluto e o subscrito “eq” indica o estado de equilíbrio do sistema. A supersaturação (Δμ) aponta a tendência do soluto em migrar da fase líquida para fase sólida.

Embora a força motriz para a cristalização seja a rigor a diferença de potencial químico (eqs. **1.1**), é comum usar somente concentrações como indicativo de supersaturação para temperatura e pressão constantes e baixos níveis de supersaturação, em que $\gamma \approx \gamma_{eq}$ (eqs. **1.2**). Tais condições são atendidas satisfatoriamente para compostos com solubilidade elevada que cristalizam por evaporação.

$$\Delta\mu \cong RT \ln\left(\frac{c}{c_{eq}}\right) \quad \textbf{(1.2a)}$$

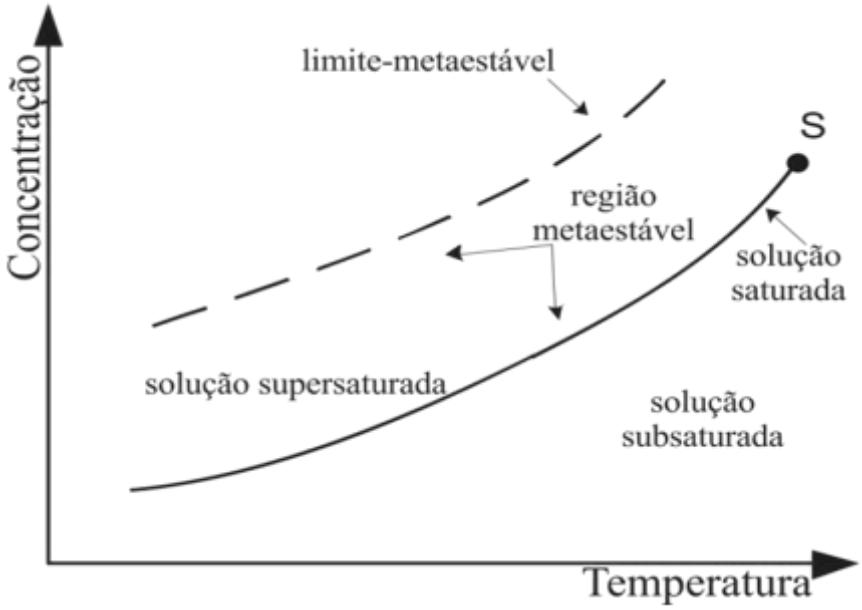
$$S = \frac{c}{c_{eq}} \quad \textbf{(1.2b)}$$

O afastamento do equilíbrio pode ser medido pela razão de supersaturação (S), definida pela eq.**1.2b**. Uma descrição detalhada de expressões para o afastamento do equilíbrio pode ser encontrada em Lewis *et. al*., (2015).

O diagrama de fases estabelece o conjunto de estados que um sistema pode assumir. Quando aplicado a processos de cristalização em sistemas binários (Figura 1.1), este é comumente apresentado pela curva de solubilidade. A Figura 1.1 também apresenta o afastamento máximo do equilíbrio que uma solução admite, o qual é representado pela curva de limite metaestável. A região metaestável é aquela compreendida entre a curva de solubilidade e a curva do limite metaestável. Quando a concentração de soluto excede o limite metaestável, diz-se que a solução se

encontra na região lábil, caracterizada pela formação espontânea de novos cristais (Nývlt *et al.*, 2001).

Figura 1.1 – Curva de solubilidade de uma substância típica



Adaptado de: Jancic e Grootscholten (1984)

A cristalização a partir de soluções é resultante de uma série de possíveis mecanismos que podem ocorrer tanto separadamente quanto concomitantemente. Esses são classificados em processos elementares de nucleação e crescimento cristalino e em processos secundários ou acessórios, como, por exemplo, aglomeração e quebra de cristais (Lewis *et al.*, 2015).

A nucleação pode ser classificada em três tipos: primária homogênea, primária heterogênea e secundária. Na nucleação primária homogênea, a fase sólida é formada a partir de um líquido límpido, ausente de quaisquer interfaces sólido-líquido. As moléculas de soluto colidem e vão se juntando, formando *clusters* – termo do inglês que pode ser entendido como “agrupamento”. Os *clusters* são instáveis, podem sofrer desintegração ou crescimento. Se atingirem um tamanho crítico, estabilizam-se e passam a constituir núcleos. Esses núcleos podem, por crescimento molecular, tornarem-se cristais. Quando a concentração de soluto ultrapassa o limite metaestável, a probabilidade dos *clusters* crescerem até o tamanho crítico aumenta. Já na nucleação primária heterogênea, a energia demandada para a estabilização dos *clusters* é reduzida pela presença de partículas

estranhas. O processo é semelhante ao da nucleação primária homogênea, porém, na heterogênea a zona metaestável é mais estreita. De acordo com Lewis *et. al.,* (2015), todas as soluções contêm partículas estranhas, a menos que se tomem medidas rigorosas para removê-las. Portanto, entre a nucleação primária homogênea e heterogênea, a segunda é a mais relevante para processos industriais.

Na nucleação secundária, a formação do sólido é iniciada pelo próprio material cristalizado na fase sólida, ou seja, é resultante da interação entre cristais em solução supersaturada. Os núcleos são fragmentos desprendidos dos cristais pré-existentes devido a choques mecânicos de cristais entre si, bem como choques de cristais com o agitador e paredes do cristalizador. A nucleação secundária é importante apenas para cristais maiores que 100 µm (Seckler, 2011). Enquanto a nucleação secundária prevalece em cristalizadores com alto teor de sólidos e cristais grandes, maiores que 100 µm, a nucleação primária heterogênea (e em casos excepcionais a homogênea) é mais relevante em situações de supersaturação elevada e baixo teor de sólidos (Nývlt *et al.*, 2001). Em alguns casos mais de um mecanismo de nucleação pode ocorrer concomitantemente.

O crescimento de cristais é um processo pelo qual moléculas, átomos ou íons do composto em cristalização, inicialmente em solução, são incorporados na superfície de um cristal preexistente, promovendo seu aumento de tamanho. Esse processo pode ser resumido em quatro etapas sequenciais, em que a etapa mais lenta controla o crescimento dos cristais (Van Der Eerden e Bruisnsma, 1995):

i. Difusão do composto através da solução;

ii. Adsorção do composto na superfície do cristal;

iii. Alocação do composto na estrutura cristalina;

iv. Ligação química do composto na estrutura cristalina.

No caso de compostos com solubilidade elevada e alto calor de mudança de fase, há uma etapa adicional a considerar, a troca de calor associada à cristalização.

Cristais preexistentes em solução supersaturada podem aumentar de tamanho também por aglomeração. Na aglomeração partículas menores agrupam-se para gerar partículas maiores. A taxa de aglomeração depende do número de colisões de

cristal e da supersaturação da solução (Lewis *et al.*, 2015). Ao contrário da nucleação e do crescimento, a aglomeração não é um fenômeno presente em todos os processos de cristalização. Sua ocorrência depende das condições do sistema, como, por exemplo, da velocidade de agitação e supersaturação.

Cristais podem ainda diminuir em tamanho por quebra. A quebra ou ruptura de cristais é controlada principalmente pelas condições fluidodinâmicas e propriedades mecânicas do sólido.

Os processos elementares e acessórios (mecanismos de cristalização) citados, quando quantitativamente descritos, permitem explicar as características morfológicas do material particulado – tamanho, forma e estrutura – , bem como a sua taxa de cristalização (Seckler, 2011). No entanto, as teorias atuais de cristalização não permitem prever quais os mecanismos ativos em uma dada situação particular, mas somente identificam quais variáveis afetam esses. Além disso, mesmo quando esses mecanismos são determinados experimentalmente, a reprodutibilidade dos resultados é comprometida devido à sensibilidade à supersaturação que é afetada substancialmente pela fluidodinâmica do meio.

Portanto, para conhecimento de um determinado sistema de cristalização, são essenciais informações a respeito do equilíbrio termodinâmico e sobre cada processo elementar e acessório de cristalização em condições fluidodinâmicas similares às condições de interesse. Sendo assim, é de suma importância elucidar os aspectos fundamentais de cristalização a fim de explorar ao máximo os conhecimentos fragmentares disponíveis para formação de sólidos e projeto de processo com desempenhos especificados.

1.1.1 Método Evaporativo

A condição de supersaturação pode ser imposta a um sistema por meio de uma ação externa, que pode ser a adição de calor, a remoção de calor, a adição de um antissolvente ou de um reagente químico. A natureza da ação externa define o método de cristalização; a saber, cristalização evaporativa, por resfriamento, por antissolvente e precipitação, respectivamente.

Para compostos com solubilidade elevada, a cristalização evaporativa ou por resfriamento são os métodos mais recomendados (Lewis *et al.*, 2015). Se ainda a solubilidade variar pouco com a temperatura, a cristalização evaporativa é a mais adequada. Dessa maneira, o método de cristalização é selecionado a partir do diagrama de fases do sistema. No caso da dessalinização de efluentes industriais, no geral, o sal mais prevalente é o cloreto de sódio (NaCl), cuja solubilidade depende fracamente da temperatura. Nessa situação, a cristalização evaporativa é adequada. Caso a dessalinização seja aplicada visando ao reúso de água, este método também é recomendado, pois o solvente evaporado potencialmente atinge especificação de reúso sem tratamento adicional – caso não haja a formação de compostos voláteis durante a evaporação.

A adição de calor para evaporação de solvente, no intuito de supersaturar uma solução, é um dos métodos de cristalização mais empregados industrialmente. Entretanto, para que esse tipo de cristalização ocorra, é necessário que haja disponibilidade de energia para suprir a entalpia de evaporação do solvente. O consumo energético de um processo evaporativo chega a representar até 70 % do consumo total de uma unidade produtiva (Runyon *et al.*, 1991).

Em cristalizadores industriais evaporativos contínuos, há formação contínua de cristais, crescimento dos existentes e retirada contínua para evitar acúmulo. Quando a produção é baixa ou quando o produto possui alto valor agregado, é mais interessante utilizar equipamentos em batelada (Mullin, 2001).

Ao supersaturar uma solução, caso o sistema não possua área superficial de cristais disponíveis suficiente para manter a supersaturação abaixo do seu limite metaestável, há ocorrência de nucleação primária. Nessa situação, o processo geralmente resulta em cristais com uma ampla distribuição de tamanhos, tem a formação de incrustação intensificada e baixa reprodutibilidade (Mullin, 2012). Um procedimento adotado para mitigar os riscos de nucleação primária é o aumento da área superficial de cristais no sistema, através do aumento da fração/teor de cristais em processos contínuos ou o aumento da carga de sementes em processos intermitentes, ou bateladas.

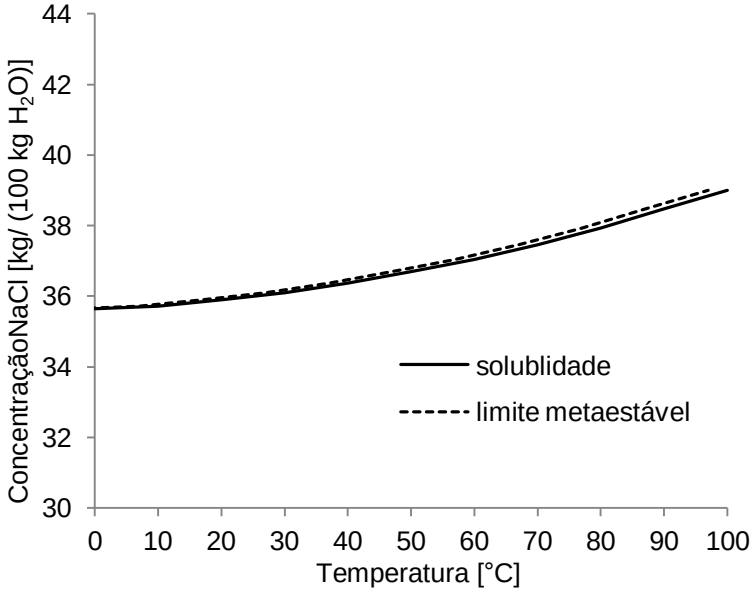
Uma área superficial de cristais elevada é desejável para o consumo de supersaturação gerada, porém essa ação deve ser realizada de forma controlada.

Os cristais/sementes devem possuir tamanhos e quantidades adequados e serem adicionados em condição de supersaturação, dentro da zona metaestável do respectivo sistema (Kalbasenka *et al.*, 2007).

1.1.2 Sistema Modelo: NaCl-H_2O

O sistema modelo NaCl-H_2O foi escolhido para estudo tendo em vista que efluentes industriais aquosos pós-tratamento em processos baseados em osmose inversa (OI) e/ou eletrodiálise (ED) – concentrados salinos – são majoritariamente compostos por esse sal (Madwar e Tarazi, 2002).

Figura 1.2 – Solubilidade do NaCl em água



Adaptado de: Perry e Chilton (1980)

O diagrama de fases do sistema revela que este sal possui solubilidade alta e com fraca dependência da temperatura, de modo que a cristalização evaporativa é, de fato, o método de cristalização mais adequado.

Sais com solubilidade elevada tendem a formar cristais grandes e puros, que são características desejáveis para facilitar a separação mecânica da suspensão efluente do cristalizador. Outro fator que chama a atenção é a largura do limite metaestável apenas de 3 °C de sub resfriamento, o que implica em uma razão de

supersaturação (S) limite de aproximadamente 1,0025 para ocorrência de nucleação primária. Ou seja, a evaporação deverá ser conduzida de forma lenta e controlada em uma suspensão com quantidade elevada de sólidos, caso seja de interesse evitar ou reduzir a nucleação primária.

1.2 CONCEITOS DE DESTILAÇÃO COM MEMBRANAS PARA DESSALINIZAÇÃO

A destilação com membranas (*membrane distillation*, *MD)* é uma operação de separação térmica que combina a tecnologia de evaporação com a tecnologia de membranas, ver ilustração na Figura 1.3. Ela envolve a evaporação sem ebulição de compostos voláteis em um lado da membrana, transporte somente de vapor pelos seus poros preenchidos com ar e condensação de vapor no lado oposto da membrana ou em superfície externa, ver descrição no item 1.2.1.

Neste processo, a transferência de massa é promovida por um gradiente de pressão de vapor estabelecido através dos poros da membrana originados por um gradiente de temperatura (Bodell, 1968).

A quantidade de energia requerida para evaporação em processo *MD* é maior do que em um processo evaporativo convencional, uma vez que a entalpia de evaporação da água aumenta com a diminuição de temperatura – aumento de 0,58 Kcal/kg a cada 1 °C reduzido na faixa de 100 a 30°C (Perry e Chilton, 1980) – e a *MD* opera em temperaturas consideravelmente menores, além disso, na *MD* parte da energia térmica é dissipada por condução térmica nas membranas. Essa perda não é esperada em processos convencionais de evaporação, uma vez que nesses praticamente toda a energia térmica fornecida é convertida em entalpia de evaporação. Todavia, a *MD* não requer atingir o ponto de ebulição da água, pois pode operar em pressão e temperaturas próximas às condições ambiente. Assim sendo, considerando ambos sistemas sob pressão atmosférica, a *MD* opera a partir de fontes de calor de entalpia mais baixa (Alklaibi e Lior, 2005). Nesse contexto, a *MD* vem sendo investigada como alternativa a evaporadores convencionais para dessalinização de água a partir de concentrados salinos, tendo em vista a baixa disponibilidade de fontes de calor de alta entalpia na indústria e o uso de instalações menos requisitada mecanicamente.

1.2.1 Requisitos para Membranas, Arranjos e Configurações

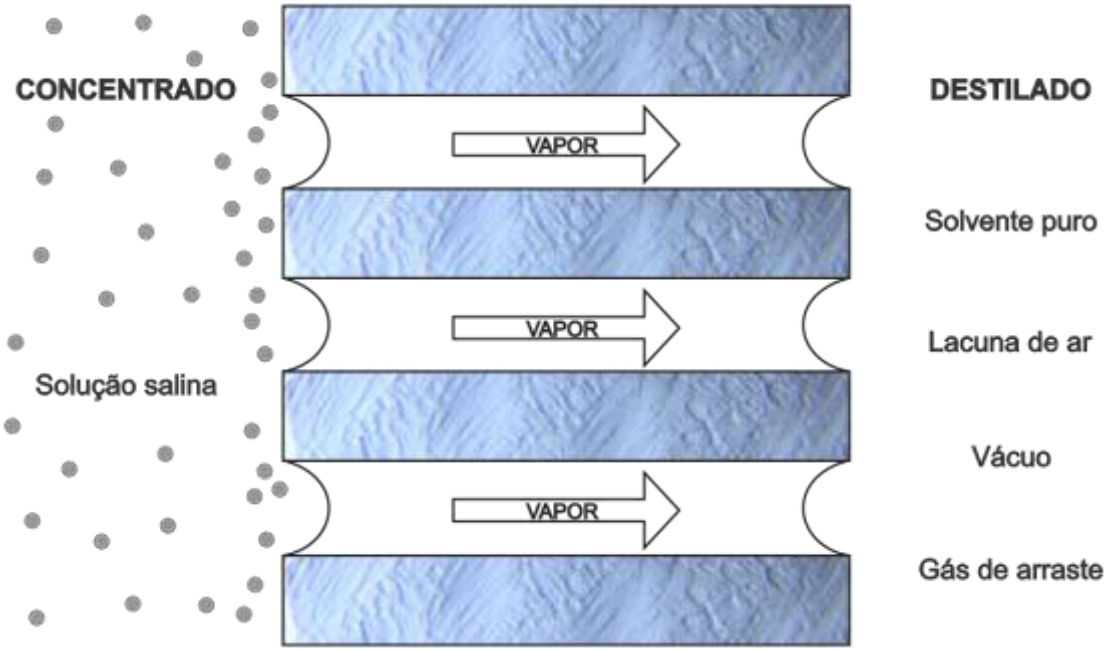
Para a aplicação em pauta, emprega-se membrana hidrofóbica como barreira física entre o concentrado e o destilado e suporte para o equilíbrio líquido-vapor em ambas interfaces, o que permite uma rejeição virtualmente completa dos solutos não voláteis (macromoléculas, espécies coloidais, íons, etc). Além de hidrofobicidade, é desejável que a membrana possua também estabilidade térmica e química para maiores flexibilidade operacional e tempo de vida útil. Para obtenção de fluxos de vapor elevados, uma baixa resistência à transferência de massa é desejável. E, para obtenção de elevada eficiência energética, requer-se uma alta resistência à transferência de calor (Bandini *et al.*, 1991). Assim, o material, a espessura, o diâmetro de poro, a porosidade, a tortuosidade, o arranjo e a configuração das membranas são variáveis importantes, sendo extensivamente investigadas na literatura (Cabassud e Wirth, 2003; Drioli *et al.*, 2005; Khayet *et al.*, 2006; Edwie e Chung, 2012). As membranas poliméricas de microfiltração são as mais utilizadas para *MD*. Como exemplos de materiais tipicamente utilizados, podem ser citados:o politetrafluoretileno (PTFE), o polipropileno (PP) e o fluoreto de polivinilideno (PVDF).

São usuais quatro arranjos para módulo de membranas: placas planas, fibras ocas ou casco e tubos, em espiral e tubulares. O módulo de membranas do tipo fibras ocas ou casco e tubos é o que possui maior densidade de empacotamento (Baker, 2004), ou seja, maior área efetiva de membrana por unidade de volume de equipamento, sendo, assim, extensivamente pesquisado e aplicado para *MD* (Alklaibi e Lior, 2005; Alkhudhiri *et al.*, 2012).

No que diz respeito à configuração, existem quatro tipos principais (Figura 1.3): a destilação com membranas por contato direto (*direct contact membrane distillation, DCMD)*, a destilação com membranas por lacuna de ar (*air gap membrane distillation, AGMD*), a destilação com membranas por gás de arraste ou (*sweeping gas membrane distillation, SGMD*) e a destilação com membranas por vácuo (*vacuum membrane distillation, VMD*). Essas diferem entre si no que diz respeito à forma como o vapor é conduzido para condensação. Na *DCMD* o vapor é condensado diretamente na superfície da membrana

sobre uma corrente de solvente puro, na *AGMD* o vapor é condensado em uma superfície separada da membrana por uma lacuna de ar, na *SGMD* o vapor é arrastado por um gás de arraste até um condensador externo e na *VMD* o vapor é conduzido até um condensador externo por vácuo.

Figura 1.3 – Esquema geral do processo *MD*



Adaptado de: Curcio e Drioli (2005)

A *DCMD*, que possui operação e equipamento mais simples, é a configuração mais adotada em aplicações em que água seja o componente majoritário do vapor, tais como dessalinização ou concentração de soluções aquosas (Lawson e Lloyd, 1997). De fato, a dessalinização via *DCMD* vem sendo extensivamente estudada (Yun *et al.*, 2006; Nghiem *et al.*, 2011; Edwie e Chung, 2012); e o desempenho da *DCMD* na concentração de sucos de frutas, sangue e efluentes industriais aquosos também vem sendo explorado (Sakai *et al.*, 1988; Calabro *et al.*, 1994; Edwie e Chung, 2012). A perda de calor por condução térmica nas membranas combinada com uma alta resistência à transferência de massa nos poros preenchidos com ar atmosférico são as principais desvantagens inerentes à *DCMD*.

Já as configurações *SGMD* e *VMD* são as mais indicadas para remoção de orgânicos voláteis ou gases dissolvidos em soluções aquosas. A *SGMD* combina uma menor perda de calor e menor resistência à transferência de massa se

comparada à *DCMD*, dado que uma corrente de gás de arraste remove parte do ar aprisionado nos poros e transfere o vapor de destilado para um condensador externo. Basini *et al*., (1987) mostrou que o fluxo na *SGMD* é independente da temperatura do gás de arraste. Porém poucos trabalhos foram conduzidos empregando esta configuração, dado que a razão volume de gás de arraste por volume de destilado vaporizado é excessivamente alta, o que sobrecarrega o condensador externo (Lawson e Lloyd, 1997). Em relação à *VMD*, seus principais atrativos se comparada às demais configurações são a perda de calor desprezível pela membrana e a ausência de ar nos poros, o que permite a obtenção maiores fluxos (Criscuoli e Carnevale, 2015). Porém, um cuidado especial deve ser tomado para prevenir o molhamento dos poros, uma vez que a diferença de pressão que a membrana é submetida é consideravelmente maior do que nas demais configurações. Diferentemente da *SGMD*, não há sobrecarregamento do condensador externo, pois o vapor de destilado é removido sob vácuo e não por um gás de arraste.

Por último, a *AGMD*, que é a configuração mais versátil, abrange todas as aplicações das demais configurações e ainda possui a característica do destilado líquido não entrar em contato com a membrana. Essa configuração possui uma perda de calor reduzida ao se adicionar uma camada de ar estagnado entre a membrana e a superfície externa de condensação. Apesar da redução na perda de calor, há um aumento excessivo na resistência à transferência de massa, resultando em fluxos consideravelmente menores do que os obtidos nas demais configurações (Alkhudhiri *et al.*, 2012).

1.2.2 Características do Processo

Pressão e temperatura mais próximas da ambiente do que aquelas utilizadas em processos evaporativos convencionais são suficientes para proporcionar valores de fluxos de vapor razoáveis, com consequente redução dos requisitos mecânicos das instalações. Temperaturas típicas de alimentação em *DCMD* variam de 30 a 60 °C, permitindo boas possibilidades de integração energética com correntes residuais de

baixa entalpia comuns em complexos industriais, além da possibilidade de utilização de fontes alternativas de energia como a energia solar (Banat *et al.*, 2002; Koschikowski *et al.*, 2003; Ding *et al.*, 2005; Qtaishat e Banat, 2013). Ainda, essas condições mais amenas permitem o emprego de materiais de construção menos custosos, tais como o polipropileno (PP), que também é resistente à corrosão. Outro aspecto positivo desta tecnologia é a possibilidade de concentrar as soluções processadas até a supersaturação, mesmo de sais com solubilidade elevada (Curcio e Drioli, 2005), em oposição a outros processos de separação com membranas, como a OI e a ED (Pantoja, 2015).

No que diz respeito às pressões em lados opostos da membrana, destaca-se a questão de molhamento dos poros. Esse fenômeno está diretamente relacionado com a diferença de pressão mínima para a intrusão de líquido (*liquid entry pressure, LEP*). A hidrofobicidade, conforme já mencionado, é a principal propriedade responsável pelo fato de apenas vapor permear a membrana. Existe, entretanto, uma determinada diferença de pressão limite, proporcional ao ângulo de contato líquido-membrana, à tensão superficial do líquido e ao raio dos poros, a partir da qual a intrusão de líquido nos poros é provável de ocorrer, constituindo o que se convencionou chamar de molhamento. Assim sendo, a diferença de pressão operacional na membrana, necessária à circulação dos líquidos, não deve exceder a *LEP* para que não ocorra o molhamento, que pode acarretar em contaminação do destilado ou em diluição do concentrado (El-Bourawi *et al.*, 2006).

Em relação à temperatura do processo, destaca-se o fenômeno de polarização de temperatura. A presença de camadas limite térmicas nas interfaces opostas da membrana faz com que as temperaturas no seio dos líquidos escoando por ambos os lados (concentrado e destilado) sejam diferentes das respectivas temperaturas interfaciais. Esse fenômeno é prejudicial ao processo, pois provoca uma diminuição do gradiente de temperatura estabelecido através dos poros, que por sua vez reduz o gradiente de pressão de vapor, implicando redução na taxa de evaporação. Vale mencionar que a pressão de vapor possui dependência exponencial com a temperatura (Zemaitis, 1986), o que faz com que a temperatura maior do concentrado seja a limitante para o gradiente de pressão de vapor. Em outras palavras, a pressão de vapor do concentrado limita a força motriz da evaporação.

Analogamente à polarização de temperatura, ocorre a polarização de concentração. Tendo em vista que apenas o vapor de solvente permeia a membrana, ocorre um acúmulo de soluto na sua interface, fazendo com que a concentração nessa região seja superior à concentração no seio líquido da solução. A exemplo da polarização de temperatura, a polarização de concentração também é prejudicial ao processo, pois reduz a atividade do solvente, ocasionando um abaixamento de sua pressão de vapor e, consequentemente, da sua taxa de evaporação (Yun *et al.*, 2006).

1.3 CRISTALIZAÇÃO ASSISTIDA POR DESTILAÇÃO COM MEMBRANAS EM APLICAÇÃO DE DESSALINIZAÇÃO

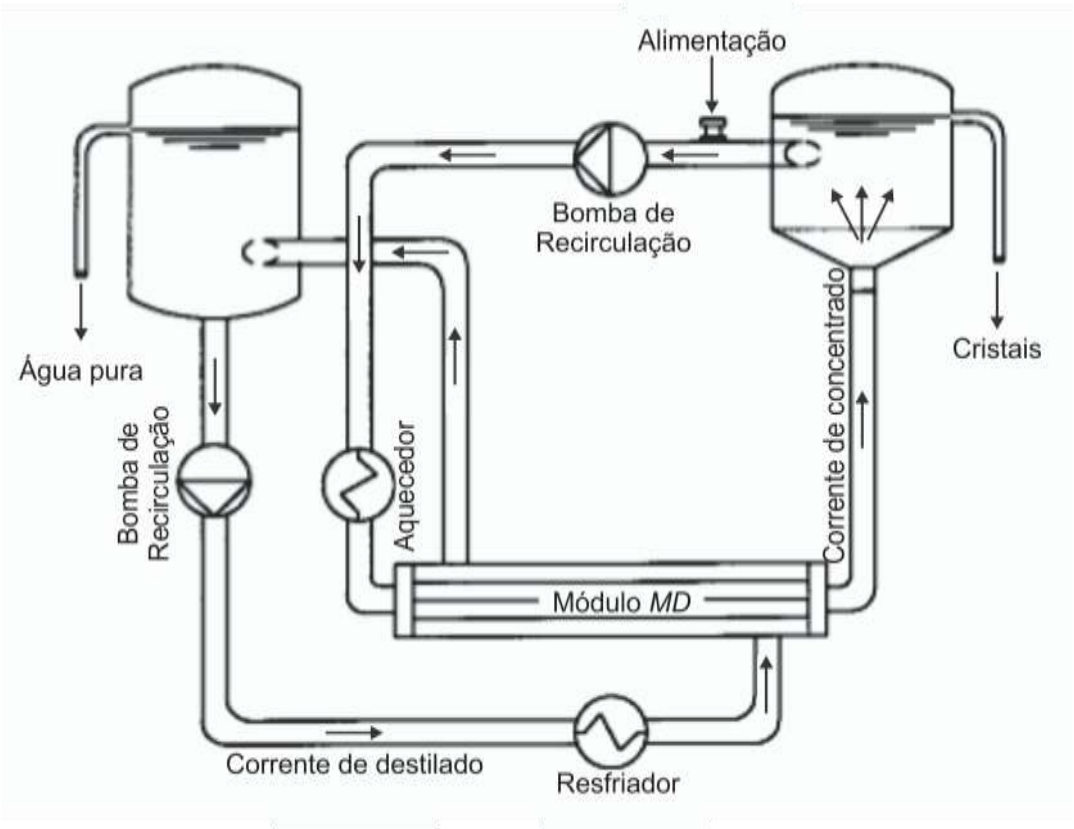
A operação *MD* é efetiva mesmo em concentrações salinas próximas e até superiores à saturação (limite de solubilidade), sendo esse um de seus principais atrativos. Dessa forma, a sua extensão para aplicações extremas de dessalinização, que visam o descarte zero de líquido (*ZLD*), ocorreu naturalmente. No início dos anos 2000, Curcio, Criscuoli e Drioli (2001) propuseram um processo de cristalização em que o promotor de supersaturação era um módulo de destilação com membranas por contato direto (*DCMD*). Esse processo foi denominado pelos seus idealizadores de cristalização assistida por destilação por membranas (*MDC*).

1.3.1 Descrição do Processo

Neste, a solução salina de alimentação é introduzida em uma corrente de circulação por onde também flui solução salina sobrenadante efluente do cristalizador, sendo a corrente total bombeada através de um trocador de calor, onde é aquecida antes de entrar no módulo de destilação com membranas. O vapor de solvente que permeia a membrana é condensado imediatamente quando em contato com a corrente de destilado fria (configuração *DCMD*), que também circula no módulo de membranas, em sentido contra corrente. Na circulação de destilado, existe ainda um trocador de calor responsável pelo seu resfriamento logo antes de sua entrada no módulo de membranas. Aquecimento e resfriamento são necessários para compensar o fluxo

de calor associado à mudança de fase, bem como o fluxo de calor por condução térmica através das membranas, de forma a restabelecer o gradiente de temperaturas inicial entre o concentrado (solução salina) e o destilado (água pura). A solução salina se torna supersaturada ao deixar o módulo de membranas, por conta da evaporação e do ligeiro resfriamento, sendo essa supersaturação consumida no cristalizador. Parte dos cristais é removida da suspensão efluente do cristalizador através de processos de separação mecânica, tais como, filtração e centrifugação, e água pura é retirada do tanque de destilado por transbordo.

Figura 1.4 – Esquema geral do processo *MDC*



Adaptado de: Curcio, Criscuoli e Drioli (2001)

1.3.2 Limitações e Desafios

Assim como em qualquer processo de separação que envolva membranas, a formação de incrustação também é um inconveniente presente em *MDC* (Alkhudhiri *et al.*, 2012). A sua formação ocorre principalmente sobre a membrana, de forma

transiente, em que há um período inicial de indução seguido de um período de desenvolvimento. O período de desenvolvimento pode ser percebido pela diminuição do coeficiente global de transferência de calor e/ou massa e pelo aumento de perda de carga ao longo do equipamento incrustado. Neste caso, o módulo de membranas.

Segundo Kullab e Martin (2011), a incrustação na membrana pode ainda entupir os seus poros (redução de permeabilidade) e induzir a intrusão de líquido (molhamento). Além disso, esse fenômeno pode ter um impacto negativo no tempo de vida útil da membrana (Shirazi *et al.*, 2010).

Nesse contexto, observou-se que as pesquisas até então realizadas, abordando a incrustação em *MDC* para dessalinização de água, tiveram como enfoque a operação de destilação com membranas (*MD*) com exploração prática da cristalização, com destaque para:

- síntese de membranas com hidrofobicidade elevada, de forma a dificultar a adesão de cristais (El-Bourawi *et al.*, 2006; Yang *et al.*, 2011; Edwie e Chung, 2012; Meng *et al.*, 2014);
- pré-tratamento da alimentação para remoção de traços de compostos com potencial incrustante (Nghiem *et al.*, 2011; Susanto, 2011; Minier-Matar *et al.*, 2014; Pangarkar *et al.*, 2014) e;
- condições fluidodinâmicas visando limitar e controlar a camada de incrustação por cisalhamento (Tun *et al.*, 2005; Creusen *et al.*, 2013; Edwie e Chung, 2013).

A maioria das estratégias pesquisadas foi conduzida de forma empírica, como a realizada por Ding *et al.,* (2008), em que os autores recomendam a operação com pré-filtração da corrente de concentrado, injeção de bolhas de ar na superfície da membrana e remoção de incrustação por retrolavagem com ar. Também de forma empírica, Edwie e Chung (2013) determinaram valores críticos de fluxo evaporativo sob diferentes velocidades de escoamento e temperatura no cristalizador, de modo a reduzir a formação de incrustação na membrana. Apesar de serem estratégias válidas, ressalta-se a necessidade do esclarecimento dos mecanismos envolvidos

tanto na formação quanto no desenvolvimento da incrustação, de forma a identificar a estratégia mais efetiva.

De acordo com Nývlt, Hostomský e Giulietti (2001), o mecanismo envolvido no período de indução da incrustação por cristalização a partir de soluções supersaturadas é a nucleação primária heterogênea sobre a superfície geradora de supersaturação. Em muitos casos, a sua formação pode ser evitada, ou pelo menos reduzida, através de melhores condições fluidodinâmicas (ajuste de parâmetros operacionais e mecânicos de projeto, tais como velocidade do fluído, temperaturas, geometria e material de construção), conforme já vem sendo realizado por diversos pesquisadores. Um polimento das superfícies metálicas ou hidrofobização de superfícies poliméricas também auxiliam na diminuição de incrustação (Edwie e Chung, 2012). Outro método para redução consiste em forçar flutuações periódicas na temperatura, de forma a dissolver a incrustação existente, caso em que a solubilidade do componente incrustante varie positivamente com a temperatura.

Um fator importante a ser considerado nos problemas de incrustação por cristalização é o teor de sólidos em suspensão. Pode-se esperar que a presença de cristais resulte em uma diminuição da supersaturação local e que isso diminua o risco de nucleação primária heterogênea sobre interfaces sólido-líquido. Entretanto, isso somente é verdadeiro nos estágios iniciais de indução da incrustação. Nos estágios seguintes, quando a camada de incrustação já está presente, pequenos cristais impactando nessa camada podem aderir e contribuir para um crescimento irregular da mesma – mecanismo de deposição particulada. Além disso, a presença de sólidos também altera os coeficientes de transporte de calor, massa e movimento da suspensão à superfície de supersaturação, outro aspecto que deve ser levado em consideração (Nývlt *et al.*, 2001).

Segundo Seckler (2011), há relativamente poucos trabalhos reportados na literatura acerca de incrustação por cristalização, sendo a maior parte deles dedicada aos casos específicos de formação de carbonato de cálcio e sulfato de cálcio (Bramson *et al.*, 1995; Mwaba *et al.*, 2006; Herz *et al.*, 2008). No primeiro caso, a incrustação parece ser causada apenas por cristalização, já no segundo ocorre uma combinação com deposição particulada.

Para Curcio, Criscuoli e Drioli (2001) e Creusen *et al*., (2013), o grande desafio tecnológico para que o processo *MDC* seja comercializado em escala industrial é o controle da cristalização de forma a se prevenir a formação de cristais aderidos na superfície da membrana. Nesse sentido, foram conduzidas pesquisas abordando a incrustação a partir de conceitos de cristalização, porém de forma mais prática e menos fundamental ("mais arte e menos ciência"), sem ênfase nos seus mecanismos ativos e respectiva relação com variáveis de cristalização.

A título de exemplificação, pode-se citar a pesquisa de Ji *et. al.,* (2010), em que uma unidade *MDC* de bancada alimentada com concentrado de osmose inversa (OI) é operada durante mais de 100 horas. Os autores reconheceram que uma tarefa crucial para atingir estabilidade durante a operação foi o controle da nucleação primária do sólido através da manutenção de fluxos na ordem de 1,0 kg/ (m^2 h). De fato, o que controla a nucleação primária heterogênea na membrana é a supersaturação local e não o fluxo. Apesar do fluxo influenciar na supersaturação local, outros parâmetros também o fazem, como, por exemplo, a velocidade de escoamento e o teor de cristais suspensos. Dessa maneira, do ponto de vista científico, seria conveniente expressar quantitativamente a supersaturação local em vez do fluxo como fator limitante de incrustação por cristalização.

Outra pesquisa que pode ser citada como exemplo foi a realizada por Tun *et. al.,* (2005). Os autores relatam que a incrustação na membrana possui forte dependência com a solubilidade do soluto. Ensaios experimentais sob mesmas condições foram conduzidos para o NaCl e Na_2SO_4 em uma unidade *MDC* de bancada. Como o NaCl possui solubilidade positiva com a temperatura, ou seja, a solubilidade aumenta com o aumento da temperatura, os efeitos de polarização intensificam a formação de incrustação, mesmo sob fluxos baixos. Enquanto que com o Na_2SO_4, que possui solubilidade negativa com a temperatura, ou seja, a solubilidade diminui com o aumento da temperatura, os efeitos de polarização são menos prejudiciais, o que permite a operação sob fluxos consideravelmente maiores. Apesar da iniciativa de abordagem fundamental, a cristalização novamente não foi suficientemente explorada. A largura da zona metaestável dos sistemas não foram comparadas e nem as devidas supersaturações locais na membrana. Esses

valores e comparação permitiriam explicar fenomenologicamente a diferença de comportamento observada nos experimentos.

Recentemente, Pantoja *et al.,* (2015) a partir de uma abordagem fundamental mostraram que a cristalização aderida na membrana é dependente dos efeitos de polarização de temperatura e de concentração na mesma, os quais induzem uma elevada supersaturação nas proximidades de sua superfície e eventual nucleação primária heterogênea. Ainda, exploraram as condições de processo em que esses efeitos são reduzidos, de forma a definir procedimento hierárquico de projeto e estabelecer critérios de projeto.

A operação de cristalização em *MDC* é concebida como um estágio de equilíbrio sólido-líquido para consumo da supersaturação gerada no módulo de membranas e descarga de solução saturada e de sólido particulado. Até então, quando o produto de interesse é a água, poucos estudos investigam a relação entre os parâmetros operacionais na membrana com os mecanismos de cristalização e as respectivas características morfológicas dos particulados gerados no cristalizador. Os estudos disponíveis, abordam a cristalização de forma empírica, enfatizando a extensão de recuperação de água. No trabalho realizado por Macedonio *et. al.,* (2011) esta tendência pode ser verificada. Os autores avaliaram experimentalmente a incorporação da *MDC* em um sistema dessalinização baseado em OI, aumentando a taxa de recuperação de água de 75 para 88,9%. Poucos detalhes fundamentais acerca da cristalização foram fornecidos, limitando-se a forma dos cristais, distribuição de tamanhos e cinética de crescimento, sem relacioná-los com os parâmetros de processo.

Creusen *et. al.,* (2013) conduziram experimentos em escala laboratorial investigando a *MDC* alimentada com soluções aquosas simples de $CaCO_3$ e de NaCl. Os autores observaram que em ambas as soluções houve menos cristalização aderida na membrana quando cristais dos respectivos sais foram adicionados ao sistema, de forma a promover a cristalização em suspensão no seio líquido. A exemplo do trabalho citado anteriormente, novamente a cristalização não foi suficientemente investigada. Não foram detalhados os mecanismos de cristalização favorecidos pela adição de cristais e nem quantificado o seu efeito na supersaturação local na membrana, que de fato é a variável que controla a incrustação por cristalização.

De uma forma geral, observou-se que de fato os grandes embates para a consolidação em grande escala do processo *MDC* são a sua continuidade e estabilidade operacional associadas aos inconvenientes de incrustação por cristalização na membrana. Ao analisar a situação das pesquisas abordando essa problemática, percebeu-se que a mesma vem sendo explorada de forma empírica, com poucos estudos voltados para seus aspectos fundamentais de cristalização, insuficientemente investigados. O que evidencia uma lacuna importante a ser preenchida. Nesse contexto, nesta tese foram estudados os fundamentos de cristalização em *MDC* aplicada à dessalinização de água, de forma a identificar os mecanismos de cristalização dominantes, caracterizar morfologicamente os sólidos particulados gerados, relacionando as variáveis de cristalização com parâmetros operacionais selecionados nas membranas para maior entendimento e controle do processo.

2 OBJETIVOS

Esta tese tem por objetivos:

- Caracterizar a operação de destilação com membranas em configuração *DCMD* (*direct contact membrane distillation*) na concentração de solução aquosa de NaCl até a saturação, identificando os mecanismos de transporte de massa que controlam o fluxo de vapor e quantificando os fenômenos de polarização nas interfaces opostas da membrana;
- Explorar a operação de cristalização integrada com a *DCMD,* em processo *MDC* (*membrane distillation crystallization*) aplicado para dessalinização de solução aquosa de NaCl, identificando os mecanismos de cristalização predominantes no sistema e a sua relação com parâmetros de processo selecionados;
- Avaliar a formação de incrustação em processo *MDC* modificado com membranas submersas em cristalizador aplicado para dessalinização de solução aquosa de NaCl, identificando os mecanismos de cristalização predominantes no sistema e a sua relação com parâmetros de processo selecionados;
- Investigar o mecanismo de nucleação primária de NaCl em processo *MDC* a partir de solução aquosa de NaCl, relacionando parâmetros de processo selecionados com a supersaturação local na membrana e a sua relação com a distribuição de sólidos formados no sistema.

3 CARACTERIZAÇÃO DA DESTILAÇÃO COM MEMBRANAS POR CONTATO DIRETO (*DCMD*)

Neste capítulo caracterizou-se a operação de destilação com membranas em configuração *DCMD (direct contact membrane distillation)* aplicada à concentração de solução aquosa de NaCl até a saturação, identificando o mecanismo de transporte de massa que controla o fluxo de vapor em meio poroso e quantificando os fenômenos de polarização de temperatura e de concentração nas interfaces opostas da membrana. Para atingir este objetivo, foi realizado um equacionamento do sistema para predição do fluxo evaporativo transmembrana. Os dados calculados foram confrontados com experimentos em escala de bancada. Observou-se que o equacionamento desenvolvido representa satisfatoriamente os dados experimentais. Vale mencionar que as equações utilizadas não incluem nenhum parâmetro ajustado à unidade experimental em particular. Assim, a abordagem desenvolvida aqui pode ser estendida para processos *DCMD* em escalas maiores, incluindo o processo integrado com a cristalização, *MDC (membrane distillation crystallization)*. Devido à presença de eletrólitos fortes em meio aquoso, um método termodinâmico rigoroso foi empregado para cálculo da atividade da água e correção da sua pressão de vapor. Notou-se também que um fluxo de vapor elevado induz uma intensa polarização de temperatura e de concentração nas proximidades das interfaces opostas dos poros da membrana.

3.1 EQUACIONAMENTO DO SISTEMA

3.1.1 Desenvolvimento

Conforme discutido na Revisão Bibliográfica (item 1.2.1), os poros secos de uma membrana hidrofóbica são preenchidos com ar atmosférico na operação de destilação com membranas em configuração *DCMD*. Quando aplicada em dessalinização, as extremidades desses poros são ocupadas de um lado por uma solução salina quente (concentrado) e de outro por água destilada fria (destilado) (Figura 3.1). O escoamento é tangencial à membrana e pode ser em sentido

cocorrente ou contracorrente, ambos com fluxo de vapor cruzado. Em módulo de membranas do tipo fibras ocas, o sentido é preferencialmente contracorrente devido ao maior gradiente de temperatura ao longo da membrana, que impacta positivamente no valor do fluxo (Pantoja *et al.*, 2015).

Em módulos de membranas de fibras ocas, tipicamente empregado em *DCMD* e no presente estudo, a concentração da solução salina, expressa em molalidade (m_H), aumenta ao longo da extensão da membrana à medida que água é evaporada. Da mesma forma, devido ao contato direto de ambos líquidos com as interfaces opostas da membrana sob diferentes temperaturas, a temperatura da solução salina (T_H) tende a diminuir e a temperatura da água (T_C) tende a aumentar devido à transferência de calor associada à mudança de fase e ao transporte de vapor através da membrana. Tendo em vista as altas vazões de circulação e o curto canal de escoamento (escala de bancada), tais variações longitudinais são relativamente pequenas. Portanto, ao longo da membrana as vazões são consideradas constantes (F_H e F_C), adotam-se médias aritméticas entre os valores de entrada e saída da membrana para as temperaturas e concentração molal, tanto no seio dos líquidos ($T_{H,m}$, $T_{C,m}$ e $m_{H,m}$, respectivamente) quanto nas interfaces com a membrana ($T_{1,m}$, $T_{0,m}$ e $m_{1,m}$, respectivamente). São assumidas duas camadas limite térmicas nos lados opostos da membrana e uma única camada limite mássica no lado da solução salina.

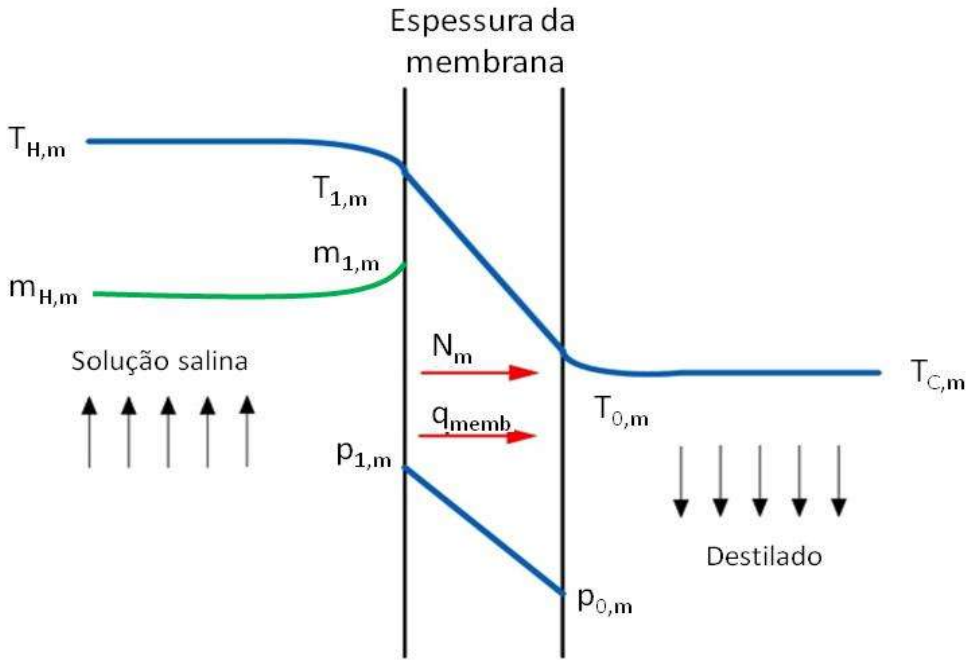
O fluxo de vapor (N) estabelecido através dos poros da membrana (Figura 3.1), pode ser expresso pela eq. **(3.1)**, em que N é proporcional à diferença de pressão de vapor nas interfaces opostas dos poros (p_1 - p_0) pela constante de proporcionalidade K_M. O subscrito “m” indica média aritmética entre a entrada e a saída da membrana.

$$N_m = K_M \left(p_{1,\,m} - p_{0,\,m}\right) \qquad \textbf{(3.1)}$$

Como na configuração *DCMD* os poros da membrana estão preenchidos com ar atmosférico, a resistência à difusão ordinária das moléculas de vapor de água através da camada de ar estagnado (K_D) tem papel importante na descrição do coeficiente global de transferência de massa (K_M). Além disso, considerando que o raio dos poros (r) das membranas tipicamente utilizadas em destilação com

membranas situam-se entre 0,10 e 0,45 μm, e que por outro lado o caminho livre médio de uma molécula de água a 60 °C é da ordem de 0,30 μm, a resistência difusiva de Knudsen (K_K) também deve ser considerada, pois se encontra na mesma ordem de grandeza (Schofield *et al.*, 1987).

Figura 3.1 – Perfis de temperatura (T), de molalidade (m) e de pressão de vapor (p) em *DCMD*, em que N indica fluxo de massa e q o fluxo de calor. Os subscritos 1 e 0 indicam respectivamente as interfaces quente e fria, os subscritos H e C os respectivos seios dos líquidos quente e frio e o subscrito m indica a média aritmética entre os valores de entrada e saída da membrana



Fonte: autor

Segundo Alkhudhiri, Darwish e Hilal (2012), as resistências difusivas (K_D e K_K) podem ser associadas em série, em uma analogia com circuitos elétricos, para determinação do coeficiente global (K_M), de acordo com o exposto na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Correlações de transferência de massa no interior dos poros de membranas em *DCMD* (Alkhudhiri *et al.*, 2012)

Coeficiente global de transferência de massa	Resistência difusiva ordinária	Resistência difusiva de Knudsen
$K_M=\left(\frac{Y_{lm}}{K_D}+\frac{1}{K_K}\right)^{-1}$	$K_D=\frac{1}{Y_{lm}}\left(\frac{D_w\,\varepsilon}{\chi\,\delta}\right)\left(\frac{M_w}{R\,T_{lm}}\right)$	$K_K=1{,}064\left(\frac{r\,\varepsilon}{\chi\,\delta}\right)\left(\frac{M_w}{R\,T_{lm}}\right)^{0,5}$

As correlações apresentadas requerem informações características da membrana como porosidade (ε), tortuosidade (χ), espessura (δ) e raio de poro (r). Também, dados físico-químicos como difusividade do vapor de água no ar (D_w), massa molecular da água (M_w), constante dos gases ideais (R), média logarítmica da fração molar de ar (Y_{lm}) e da temperatura (T_{lm}) dentro dos poros da membrana. Vale destacar que a difusividade de gases varia com a temperatura (Fuller *et al.*, 1966), entretanto, para a faixa de valores de T_{lm} investigados, adotou-se o valor médio D_w = 2,61 x10^{-5} m²/s. Para calcular a média logarítmica da temperatura no interior dos poros da membrana (T_{lm}), conforme a eq. (**3.2**), é necessário estimar as temperaturas interfaciais médias (T_1 e T_0) por balanço energético. Da mesma maneira, o cálculo da média logarítmica da fração de ar nos poros da membrana (Y_{lm}) requer as frações molares de ar interfaciais, as quais podem ser estimadas pelas respectivas pressões de vapor interfaciais (p_1 e p_0) e pela pressão total (P) dentro dos poros de acordo com as eqs. (**3.3**). Como antes, subscrito “m” indica média aritmética entre a entrada e a saída da membrana.

Admite-se que ambas as interfaces opostas da membrana estejam em equilíbrio líquido-vapor. Assim sendo, a pressão de vapor em cada interface pode ser calculada, por exemplo, pela equação de Antoine (Tabela 3.2). Esta depende da temperatura e da atividade da água (a_w), a qual pode ser determinada através de modelos químicos de especiação, tais como o de Pitzer. No lado do destilado, a temperatura interfacial média é $T_{0,m}$ e o líquido é água pura. No lado da solução salina, a temperatura interfacial média é $T_{1,m}$ e as espécies iônicas dissolvidas provocam abaixamento da pressão de vapor quando comparada à pressão de vapor da água pura na mesma temperatura, sendo tal abaixamento proporcional à atividade da água.

$$T_{lm} = \left(\frac{T_{1,m} - T_{0,m}}{\ln T_{1,m} - \ln T_{0,m}} \right) \qquad \textbf{(3.2)}$$

$$Y_{lm} = \left(\frac{Y_{1,m} - Y_{0,m}}{\ln Y_{1,m} - \ln Y_{0,m}} \right) \qquad \textbf{(3.3a)}$$

$$Y_{1,m}=1-\frac{p_{1,m}}{P} \quad \textbf{(3.3b)}$$

$$Y_{0,m}=1-\frac{p_{0,m}}{P} \quad \textbf{(3.3c)}$$

Tabela 3.2 – Equação de Antoine aplicada em cada interface da membrana com os parâmetros A=16,2886, B= 3816,44 e C= 46,13 para água (Zemaitis, 1986)

Pressão de vapor na interface solução-vapor	Pressão de vapor na interface vapor-destilado
$p_{1,m}=a_w \cdot 10^{A-\frac{B}{C+T_{1,m}}}$	$p_{0,m}=10^{A-\frac{B}{C+T_{0,m}}}$

O fluxo de calor que flui através da membrana (q_{memb}) está associado com as mudanças de fase nas interfaces opostas dos poros (evaporação e condensação) e com a condução de calor através do meio poroso cheio de ar (eq. **3.4a**). Nessa equação, $k_{memb,efet}$ representa a condutividade térmica efetiva da membrana (eq. **3.4b**), δ a espessura da membrana, (T_1 – T_0) o gradiente de temperatura interfacial, N o fluxo de vapor e λ a entalpia de evaporação/condensação. Da mesma forma, o subscrito "m" indica média aritmética entre a entrada e saída do módulo de membranas. O termo $k_{memb,efet}$ é calculado utilizando o modelo *isotrain*, em que ε_{memb} representa a porosidade da membrana, k_{ar} e k_{memb} as respectivas condutividades térmicas do ar e da membrana (Bui *et al.*, 2010).

O fluxo de calor transmembrana (q_{memb}) faz com que se estabeleçam camadas limite térmicas nos líquidos adjacentes a interfaces opostas, tanto no lado da solução salina quanto no lado da água. Cada camada limite térmica origina um transporte convectivo de calor (q_{conv}), conforme apresentado na eq. (**3.4c**). Nessa, h_1 e h_0 são os coeficientes convectivos de troca térmica no lado da solução salina e no lado da água, respectivamente. Estes coeficientes são calculados a partir do número de Nusselt (Nu) característico para o escoamento em cada lado da membrana, que depende do regime e da geometria do escoamento. Neste equacionamento é utilizada a geometria casco-tubular. Existem várias correlações semiempíricas disponíveis para esta finalidade, sendo que para o presente são adotadas as

sugeridas por Phattaranawik *et al* (*2003*), conforme apresentado na Tabela 3.3. O diâmetro e comprimento equivalentes (d_{eq} e L_{eq}, respectivamente), os números de Reynolds (Re), Prandtl (Pr) e Nusselt (Nu) são definidos nas eqs. (**3.5** e **3.6**) e dependem da condutividade térmica, do calor específico, massa específica, viscosidade cinemática e velocidade dos fluídos (k, c_p, ρ, ν e v, respectivamente).

O transporte de calor por convecção (q_{conv}) provoca uma variação de entalpia no seio dos líquidos que estão escoando tangencialmente pelos lados opostos da membrana (q_{esco}). Ou seja, ocasiona uma diminuição de temperatura na solução salina e em um aumento de temperatura na água, conforme apresenta a eq. (**3.4d**). Nessa, F_H e F_C são respectivamente as vazões mássicas da solução salina e da água, T_H e T_C a temperatura no seio líquido das respectivas correntes, $c_{p,H}$ e $c_{p,C}$ os respectivos calores específicos. Os subscritos "e" e "s" indicam respectivamente a entrada e a saída nos canais de escoamento da membrana e o subscrito "m" a média aritmética entre os referidos valores de entrada e saída.

$$q_{memb} = \frac{k_{memb,\,efet}}{\delta}\left(T_{1,m} - T_{0,m}\right) + N_m\,\lambda \qquad \textbf{(3.4a)}$$

$$k_{memb,efet} = \varepsilon_{memb}\,k_{ar} + (1 - \varepsilon_{memb})\cdot k_{memb} \qquad \textbf{(3.4b)}$$

$$q_{conv} = h_1\cdot\left(T_{H,\,m} - T_{1,\,m}\right) = h_0\cdot\left(T_{0,\,m} - T_{C,\,m}\right) \qquad \textbf{(3.4c)}$$

$$q_{esco} = -\,F_H\cdot c_{p,H}\cdot(T_{H\,,\,s} - T_{H\,,\,e}) = F_C\cdot c_{p,C}\cdot(T_{C,\,s} - T_{C,\,e}) \qquad \textbf{(3.4d)}$$

Tabela 3.3 – Correlações semi empíricas para Nu em geometria tubular (Phattaranawik *et al.*, 2003) em função do comprimento equivalente (L_{eq}), diâmetro equivalente (d_{eq}), Reynolds (Re) e Prandtl (Pr)

Regime laminar	Regime turbulento
$Nu = 4{,}36 + \dfrac{0{,}036\cdot Re\cdot Pr\cdot\left(d_{eq}/L_{eq}\right)}{1 + 0{,}0011\cdot\left[Re\cdot Pr\cdot\left(d_{eq}/L_{eq}\right)\right]^{0{,}8}}$	$Nu = 0{,}023\cdot\left(1 + \dfrac{6\,d_{eq}}{L_{eq}}\right)\cdot Re^{0{,}8}\cdot Pr^{0{,}33}$

$$d_{eq} = 4 \times \left(\frac{\text{área molhada}}{\text{perímetro molhado}} \right) \quad \textbf{(3.5a)}$$

$$L_{eq} = \text{comprimento de escoamento} \quad \textbf{(3.5b)}$$

$$Re = \frac{v\, d_e}{\nu} \quad \textbf{(3.6a)}$$

$$Pr = \frac{c_p\, \nu\, \rho}{k} \quad \textbf{(3.6b)}$$

$$Nu = \frac{L_e\, h}{k} \quad \textbf{(3.6c)}$$

Um balanço de energia em regime permanente em torno da solução salina, implica que todo o calor que atravessa a membrana (q_{memb}), devido à evaporação e condução, seja transportado por convecção (q_{conv}) desde o seio do líquido até a interface da membrana, ocasionando em uma variação de entalpia na solução ao escoar tangencialmente pela membrana (q_{esco}). Um balanço similar pode ser aplicado para o lado da água, resultando na eq. (**3.7**), em que q_m é o fluxo de calor médio trocado no processo em regime permanente, desprezando as perdas para o ambiente.

$$q_m = q_{memb} = q_{conv} = q_{esco} \quad \textbf{(3.7)}$$

Um coeficiente de polarização de temperatura em torno da membrana (CPT), definido pela eq. (**3.8a**), relaciona a diferença de temperaturas no seio dos líquidos com a diferença de temperaturas entre as interfaces líquido-vapor opostas (Tun *et al.*, 2005). O subscrito “m” indica média aritmética entre a entrada e a saída da membrana.

$$CPT_m = \frac{T_{1,\,m} - T_{0,\,m}}{T_{H,\,m} - T_{C,\,m}} \quad \textbf{(3.8a)}$$

De forma análoga, a evaporação da solução na interface líquido-vapor provoca uma variação local da concentração de soluto em relação à sua concentração no seio da solução. Esta variação dá origem à polarização de concentração, que pode ser quantificada pelo coeficiente de polarização de concentração (CPC), definido pela eq. (**3.8b**). O CPC relaciona a concentração molal de soluto na interface (m_1) com a concentração molal no seio do líquido (m_H). Este coeficiente pode ser estimado por equações de transporte, como a eq. (**3.8c**), que leva em consideração a massa específica da solução (ρ_H), o fluxo de vapor (N) e o coeficiente de transporte de massa do soluto (K_L) (Ji *et al.*, 2010). Neste caso, o coeficiente K_L é calculado a partir de correlações semi empíricas como as de Dittus-Boelter para regime turbulento e de Levesque para regime laminar (Yun *et al.*, 2006) (Tabela 3.4). Para essas correlações, Sc pode ser calculado a partir da viscosidade cinemática da solução (ν) e da difusividade do soluto (D_s) (eq. **3.9**). Como antes, o subscrito “m” indica média aritmética entre os respectivos valores na entrada e saída do módulo de membranas.

$$CPC_m = \frac{m_{1,\,m}}{m_{H,\,m}} \quad \textbf{(3.8b)}$$

$$CPC_m = e^{\left(\frac{N_m}{\rho_{H,m} \cdot K_L}\right)} \quad \textbf{(3.8c)}$$

Tabela 3.4 – Correlações semi empíricas para cálculo do K_L em geometria tubular (Yun *et al.*, 2006), como função da velocidade escoamento (v), comprimento equivalente (L_e), diâmetro equivalente (d_e), difusividade do soluto (D_s), números de Reynolds (Re) e Schmidt (Sc)

Regime laminar	Regime turbulento
$K_L = 1{,}62 \cdot \left(\frac{d_e \cdot v}{L_e}\right)^{0{,}33} \cdot D_s^{0{,}67}$	$K_L = 0{,}023 \cdot Re^{0{,}8} \cdot Sc^{0{,}33} \cdot \frac{D_s}{d_e}$

$$Sc = \frac{\nu}{D_s} \quad \textbf{(3.9)}$$

A pressão de vapor do lado da solução salina na interface líquido-vapor (p_1) determina o fluxo, conforme definido na eq. **(3.1)** – a pressão de vapor possui dependência exponencial com a temperatura, sendo mais sensível a variações em temperaturas maiores. Para calcular p_1, é necessário determinar a atividade da água (a_w), como apresenta a equação de Antoine na Tabela 3.2. Dessa maneira, no presente modelo, a atividade da água em sistemas aquosos de eletrólitos fortes é predita com auxílio de um método termodinâmico rigoroso, o método de Pitzer (Zemaitis, 1986). Este método possui como entradas a composição e a temperatura da solução salina, fornecendo como resultado o coeficiente osmótico da água (ϕ), que por sua vez se relaciona com a atividade de acordo com as eqs. **(3.10)** apresentadas.

$$\phi = \frac{-1000 \ln a_w}{M_w \sum_i \upsilon_i m_i} \quad \textbf{(3.10a)}$$

$$\phi - 1 = |z_c z_a| f^{\phi} + m\left(\frac{2\upsilon_c \upsilon_a}{\upsilon}\right) B_{ca}^{\phi} + m^2 \left[\frac{2(\upsilon_c \upsilon_a)^{3/2}}{\upsilon}\right] C_a^{\phi} \quad \textbf{(3.10b)}$$

$$f^{\phi} = -A^{\phi} \frac{\sqrt{I}}{1 + 1.2\sqrt{I}} \quad \textbf{(3.10c)}$$

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 \quad \textbf{(3.10d)}$$

$$A^{\phi} = \frac{1}{3}\left(\frac{e}{\sqrt{\xi \cdot k_B \cdot T_H}}\right)^3 \sqrt{\frac{2\pi\rho_0 N_A}{1000}} \quad \textbf{(3.10e)}$$

$$B_{ca}^{\phi} = \beta_0 + \beta_1 \exp\left(-\alpha_1 \sqrt{I}\right) \quad \textbf{(3.10f)}$$

As variáveis z_i representam as cargas dos íons (+1 para o cátion e -1 para o ânion) e as variáveis υ_i os coeficientes estequiométricos das espécies iônicas nas reações de dissociação em água (1 para o Na^+ e 1 para o Cl^-). A concentração da solução é expressa em termos de molalidade (m_i), que permite o cálculo da força iônica (I). Para este cálculo, utilizou-se a molalidade média entre a entrada e saída do módulo de membranas na interface solução-vapor ($m_{1,m}$). A constante de Debye-Huckel (A^{ϕ}) foi calculada em função da temperatura interfacial média da solução salina ($T_{1,m}$) e da massa específica interfacial média do solvente ($\rho o_{1,m}$) – média aritmética entre os valores de entrada e saída da membrana –, em que e, ξ, N_A e k_B são, respectivamente, a carga do elétron, a constante dielétrica do solvente, o número de Avogrado e a constante de Boltzmann. As demais variáveis são parâmetros empíricos específicos de cada espécie salina (β_0, β_1 e C^{ϕ}), as quais são respectivamente 0,0765, 0,2664 e 0,00127 para o NaCl, em que α_1 é 2,0 (Zemaitis, 1986).

Outro aspecto importante deste processo é a diferença de pressão que a membrana fica sujeita devido ao escoamento em ambos os canais interno e externo (lado dos capilares e do casco, respectivamente). Apesar da natureza hidrofóbica, uma diferença de pressão acima de determinado limite pode promover a intrusão de líquido nos seus poros (molhamento). Esse limite é conhecido como pressão de intrusão de líquido ou *liquid entry pressure* (*LEP*). A equação de Laplace-Cantor, eq. **(3.11)**, é a mais utilizada para predizer a *LEP* nesse tipo de sistema (El-Bourawi *et al.*, 2006), em que o parâmetro b é um fator geométrico determinado pela estrutura do poro (assumido como 1,0 para poros cilíndricos), r é o raio dos poros (0,1 μm para a membrana em estudo), θ é o ângulo de contato entre o líquido e o material da membrana (2,09 radianos para solução NaCl-H2O saturada a 50 °C em PP) e Y_L a tensão superficial do líquido em contato com o material (0,072 N/m para solução NaCl-H_2O saturada a 50 °C em PP).

$$LEP = -\frac{2\, b\, \gamma_L \cos\theta}{r} \qquad \textbf{(3.11)}$$

Relações adicionais para cálculo das propriedades termofísicas dos fluídos são parte integrante do equacionamento do sistema, não sendo, entretanto, aqui apresentadas. O conjunto de equações são resolvidas sequencialmente com auxílio de planilha eletrônica (Excel®). Requerem-se como dados de entrada experimentais as temperaturas no seio líquido das correntes de entrada e saída do módulo de membranas ($T_{H,e}$, $T_{H,s}$, $T_{C,e}$ e $T_{C,s}$), suas respectivas vazões de circulação (F_H e F_C) e a concentração salina de entrada no seio da solução ($m_{H,e}$). A partir dessas informações e dos parâmetros hidráulicos do módulo (d_e e L_e), são calculadas as propriedades termofísicas (ρ, c_p, μ e k) e fluidodinâmicas (Re, Nu, Pr, Sc e Sh) – cálculos intermediários. Na sequência, são calculados o fluxo de calor total trocado em regime permanente (q_m), os coeficientes de transporte de calor e massa (h_1, h_0, $k_{memb,efet}$ e K_L), os coeficientes de polarização de temperatura e de concentração (CPT e CPC, respectivamente), os coeficientes de transporte de massa nos poros da membrana (K_M, K_D e K_k), o gradiente de pressão de vapor nas interfaces opostas dos poros ($p_{1,m}$ -$p_{0,m}$) e o fluxo de vapor (N_m) – cálculos finais. Como antes, o subscrito “m” é utilizado para expressar a média aritmética dos valores entre a entrada e saída do módulo de membranas. Um exemplo de dados obtidos através desses cálculos (equacionamento do sistema) é apresentado na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 – Dados do equacionamento do sistema para o experimento 13. Procedimento experimental apresentado no item 3.1.2

Dados experimentais e intermediários	Dados calculados finais
$T_{H,e}$ = 46,8 °C	$Re_{H,m}$ =1994
$T_{H,s}$ = 45,4 °C	$Re_{C,m}$ = 386
$T_{H,m}$ = 46,1 °C	$Nu_{H,m}$ = 4,44
$T_{C,e}$ = 27,7 °C	$Nu_{C,m}$ = 4,38
$T_{C,s}$ = 33,2 °C	$Pr_{H,m}$ = 3,83
$T_{C,m}$ = 30,5 °C	$Pr_{C,m}$ = 5,32
F_H = 200 L/h	$Sc_{H,m}$ = 310
F_C = 50 L/h	$Sh_{H,m}$ =19
$m_{H,e}$ = 2,05 mol NaCl/ kg H_2O	$q_{esc} = q_m$ = 351 W
$d_{eq,H}$ = 0,020 m	$h_{1,m}$ = 1565 W/(m² °C)
$d_{eq,C}$ = 0,0018 m	$h_{0,m}$ = 1446 W/(m² °C)
L_{eq} = 0,45 m	$k_{memb,efet}$ = 0,070 W/ (m °C)
$\rho_{H,m}$ = 1182,2 kg/m³	K_L = 1,67 x 10^{-5} m/s
$\rho_{C,m}$ = 995,2 kg/m³	$T_{1,m}$ = 44,6 °C
$\mu_{H,m}$ = 0,00058 Pa s	$T_{0,m}$ = 32,8 °C
$\mu_{C,m}$ = 0,00079 Pa s	$aw_{1,m}$ = 0,9248
$cp_{H,m}$ = 4179 J/ (kg °C)	CPT_m = 0,755
$cp_{C,m}$ = 4177 J/ (kg °C)	CPC_m = 1,029
$k_{H,m}$ = 0,64 W/ (m °C)	K_K = 3,61 x 10^{-7} s/m
$k_{C,m}$ = 0,62 W/ (m °C)	K_D = 1,25 x 10^{-7} s/m
$v_{H,m}$ = 0,55 m/s	K_M = 9,80 x 10^{-8} s/m
$v_{C,m}$ = 0,16 m/s	$p_{1,m}$ = 8,682 kPa
D_W = 2,61 x 10^{-5} m²/s	$p_{0,m}$ = 4,939 kPa
D_S = 1,59 10^{-9} m²/s	Y_{lm} = 0,933
N_m = 1,72 kg/ (m² h)	N_m = 1,32 kg/ (m² h)

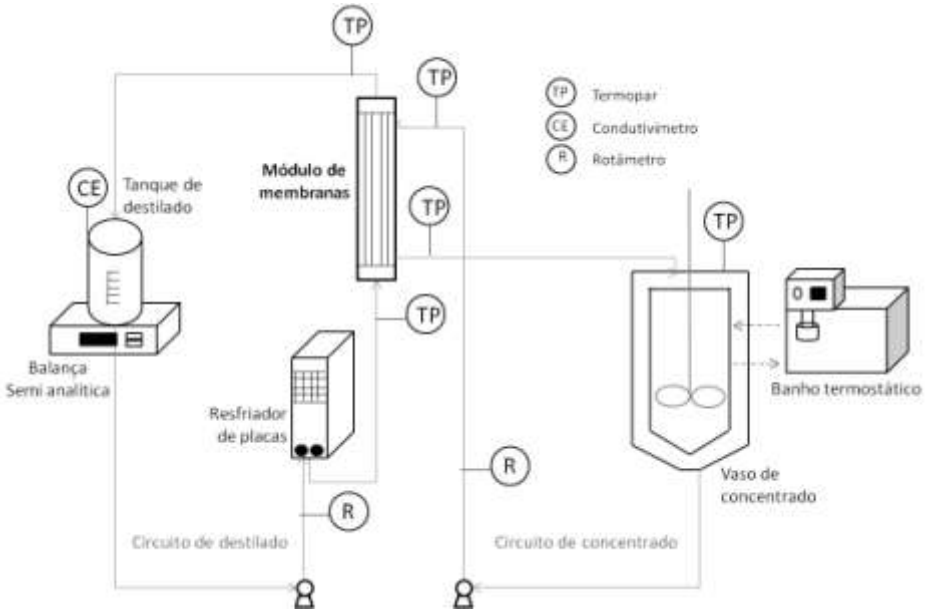
3.1.2 Validação

Utilizou-se uma unidade experimental em escala de bancada em modo batelada (Figuras 3.2 e 3.3) para verificar a representatividade do equacionamento realizado. Esta unidade operou com um módulo de membranas de microfiltração comercial (Microdyn®, MD020CP2N), contendo 40 membranas hidrofóbicas de polipropileno (PP) do tipo fibras ocas alocadas em suporte tubular também de PP. De acordo com o fabricante, as membranas possuem porosidade de 70%, tamanho nominal de poro de 0,20 μm, espessura de 450 μm, diâmetro interno de 1,8 mm, comprimento de 45 cm e área efetiva de 0,10 m².

Nesta unidade, foi circulada água pura (destilado) continuamente entre o módulo de membranas, um tanque de armazenamento e um resfriador por meio de uma bomba centrífuga. A solução salina (concentrado) foi circulada entre o módulo de membranas e um vaso encamisado aquecido por um banho termostático. As temperaturas do concentrado e do destilado foram mantidas nos valores desejados através do banho termostático e do resfriador de placas.

O fluxo de vapor foi determinado medindo-se continuamente a massa do tanque de destilado com auxílio de uma balança semianalítica. O fluxo de calor foi determinado por balanço de energia através de medições de temperatura (termopar do tipo-K) e vazão (rotâmetro) nos pontos indicados na Figura 3.2. Um medidor de condutividade elétrica foi posicionado no interior do tanque de destilado para sinalizar contaminação do destilado com solução salina no caso de molhamento dos poros da membrana. A massa de solução salina é grande em relação à massa de vapor transportada durante um ensaio, de forma que a variação de concentração possa ser desprezada, por isso, a operação foi considerada em regime pseudo estacionário (pequenas variações durante todos os ensaios). No APÊNDICE A, apresentam-se os dados brutos coletados na unidade ao longo do tempo (massa do tanque de destilado, condutividade elétrica do destilado, temperaturas de entrada e saída do módulo de membranas) referente ao ensaio 15 reportado na Tabela 3.6, a título de exemplificação do procedimento experimental.

Figura 3.2 – Representação esquemática da unidade *MD*



Fonte: autor

Figura 3.3 – Unidade *MD* batelada de bancada

Fonte: autor

As condições experimentais impostas na unidade são apresentadas na Tabela 3.6. Foram realizados ensaios somente com água pura (1 a 9) e com solução NaCl-H_2O de diferentes concentrações até a saturação (10 a 17), sem repetições. Além disso, diferentes regimes fluidodinâmicos foram explorados variando-se as vazões de circulação. Finalmente, variou-se a força motriz para o fluxo de vapor ao variar as temperaturas de entrada do concentrado e do destilado. Todos os ensaios (1 a 17)

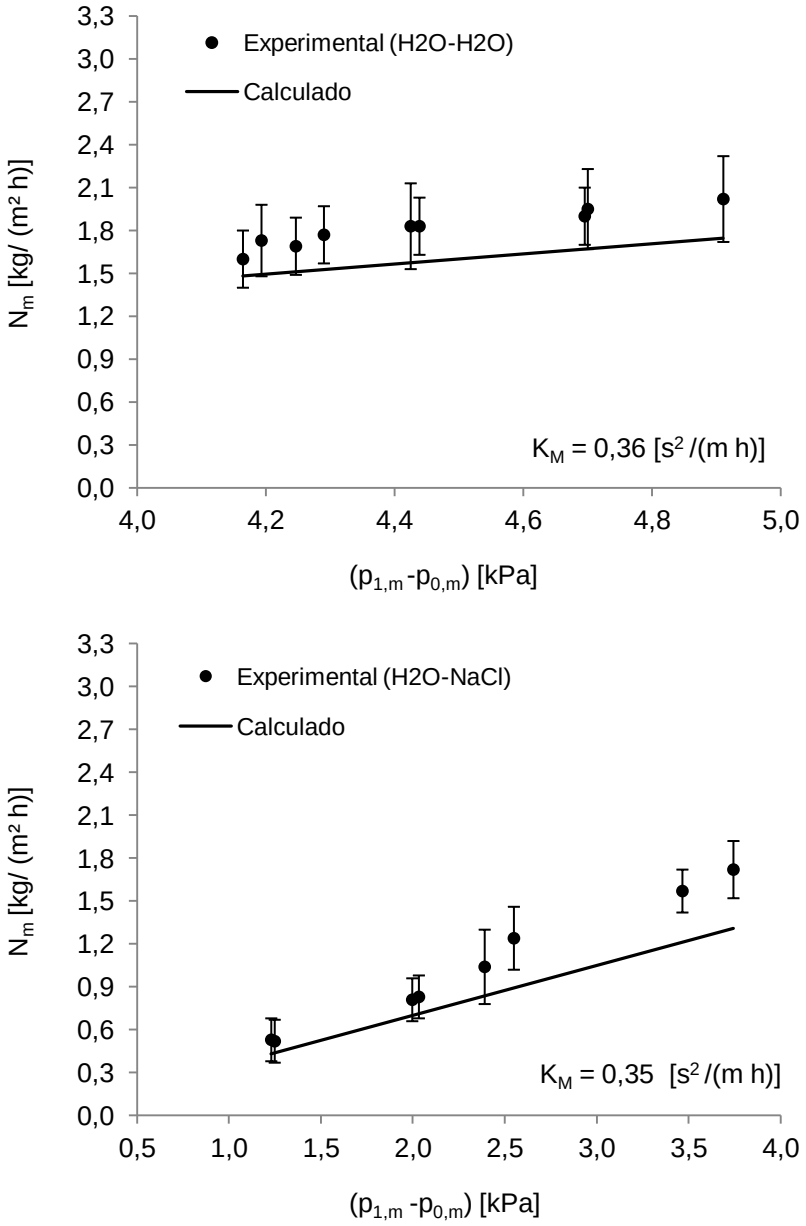
foram conduzidos durante 30 minutos após a estabilização das temperaturas e vazões. As médias aritméticas e respectivos desvios padrões dos valores de temperaturas de entrada (concentrado e destilado) referem-se ao monitoramento em tempo real das respectivas. As variações de vazões referem-se à precisão do rotâmetro utilizado.

Tabela 3.6 – Condições experimentais médias impostas na unidade em regime pseudo estacionário

#	Concentrado				Destilado			
	Líquido (alocação)	$T_{H,e}$ [°C]	$T_{H,s}$ [°C]	F_H [L/h]	Líquido (alocação)	$T_{C,e}$ [°C]	$T_{C,s}$ [°C]	F_C [L/h]
1	H_2O (casco)	49,1 ± 0,5	42,6 ± 0,5	50±5	H_2O (capilares)	30,4 ± 0,6	31,3 ± 0,6	200±5
2	H_2O (casco)	48,7 ± 0,3	45,7 ± 0,3	100±5	H_2O (capilares)	31,8 ± 0,2	33,0 ± 0,2	200±5
3	H_2O (casco)	48,4 ± 0,4	46,7 ± 0,3	200±5	H_2O (capilares)	30,3 ± 1,1	31,9 ± 1,0	200±5
4	H_2O (casco)	49,0 ± 0,4	43,0 ± 0,6	50±5	H_2O (capilares)	30,0 ± 0,5	32,3 ± 0,6	100±5
5	H_2O (casco)	49,3 ± 0,3	46,1 ± 0,4	100±5	H_2O (capilares)	31,5 ± 0,3	34,5 ± 0,3	100±5
6	H_2O (casco)	48,7 ± 0,9	47,2 ± 0,9	200±5	H_2O (capilares)	30,6 ± 1,0	33,8 ± 1,1	100±5
7	H_2O (casco)	48,1 ± 0,3	42,9 ± 0,3	50±5	H_2O (capilares)	27,5 ± 0,1	33,3 ± 0,2	50±5
8	H_2O (casco)	48,7 ± 0,3	45,6 ± 0,4	100±5	H_2O (capilares)	29,2 ± 0,1	34,7 ± 0,3	50±5
9	H_2O (casco)	48,3 ± 0,4	47,0 ± 0,5	200±5	H_2O (capilares)	26,3 ± 1,6	34,9 ± 1,4	50±5
10	0,10 kg NaCl/ kg H_2O (capilares)	35,3 ± 0,1	34,4 ± 0,2	200±5	H_2O (casco)	19,7 ± 0,1	21,7 ± 0,1	185±5
11	0,10 kg NaCl/ kg H_2O (capilares)	35,6 ± 0,1	34,2 ± 0,1	200±5	H_2O (casco)	18,6 ± 0,2	23,5 ± 0,2	50±5
12	0,11 kg NaCl/ kg H_2O (capilares)	44,8 ± 0,5	43,3 ± 0,5	200±5	H_2O (casco)	27,3 ± 0,7	28,9 ± 0,7	185±5
13	0,12 kg NaCl/ kg H_2O (capilares)	46,8 ± 0,3	45,4 ± 0,2	200±5	H_2O (casco)	27,7 ± 0,4	33,2 ± 0,2	50±5
14	0,30 kg NaCl/ kg H_2O (capilares)	35,2 ± 0,1	34,1 ± 0,1	200±5	H_2O (casco)	20,8 ± 0,2	22,0 ± 0,3	185±5
15	0,31 kg NaCl/ kg H_2O (capilares)	35,6 ± 0,4	34,2 ± 0,4	200±5	H_2O (casco)	20,1 ± 0,4	23,3 ± 0,2	50±5
16	0,34 kg NaCl/ kg H_2O (capilares)	44,7 ± 0,2	43,2 ± 0,2	200±5	H_2O (casco)	27,4 ± 0,3	28,1 ± 0,3	185±5
17	0,35 kg NaCl/ kg H_2O (capilares)	45,7 ± 0,1	44,1 ± 0,1	200±5	H_2O (casco)	26,9 ± 0,5	29,6 ± 0,2	50±5

Os gráficos apresentados na Figura 3.4 e dados na Tabela 3.7 apresentam o fluxo de vapor experimental e calculado em função do gradiente de pressão de vapor interfacial calculado. Os erros experimentais foram estimados através do monitoramento do fluxo a cada 5 minutos, durante 30 minutos, ou seja, são médias aritméticas com respectivos desvios padrão referentes a 6 medidas.

Figura 3.4 – Fluxo de vapor (N_m) experimental e calculado em função do gradiente de pressão de vapor interfacial ($p_{1,m}$ - $p_{0,m}$) calculado para água (em cima) e solução aquosa de NaCl (em baixo). O subscrito "m" refere-se à média aritmética dos referidos valores entre a entrada e saída da membrana



Fonte: autor

Observou-se na Figura 3.4 que o fluxo calculado subestima o experimental, tanto para ensaios com água pura (em cima) quanto para os ensaios com solução salina (em baixo), para amplas faixas de temperaturas, diferentes vazões de circulação e em diferentes alocações no módulo (dados Tabela 3.6). Como os desvios experimentais são sistemáticos, sugere-se que os parâmetros da membrana fornecidos pelo fabricante diferem de alguma forma do real utilizado. Uma vez que foi constatado que a porosidade da membrana (ε_{memb}) e a espessura (δ_{memb}) são parâmetros que exercem influência expressiva no valor de fluxo calculado. Como não foi possível mensurar tais parâmetros, o equacionamento realizado e os valores calculados foram considerados satisfatórios. Vale destacar que nenhum parâmetro do conjunto de equações foi ajustado para esta unidade experimental em particular.

Tabela 3.7 – Dados de fluxo de vapor (N_m) experimental e calculado com os respectivos desvios absolutos. O subscrito "m" refere-se à média aritmética dos referidos valores entre a entrada e saída da membrana

#	$N_{m,exp}$ [kg/(m² h)]	$N_{m,calc}$ [kg/(m² h)]	$(N_{m,calc} - N_{m,exp})/ N_{m,exp}$
1	1,69 ± 0,20	1,51	- 0,11
2	1,83 ± 0,30	1,58	- 0,14
3	1,95 ± 0,28	1,67	- 0,14
4	1,73 ± 0,25	1,49	- 0,14
5	1,77 ± 0,20	1,53	- 0,13
6	1,90 ± 0,20	1,68	- 0,12
7	1,60 ± 0,20	1,48	- 0,08
8	1,83 ± 0,20	1,58	- 0,14
9	2,02 ± 0,30	1,75	- 0,13
10	0,83 ± 0,15	0,71	- 0,15
11	0,81 ± 0,15	0,69	- 0,14
12	1,57 ± 0,15	1,22	- 0,17
13	1,72 ±0,20	1,32	- 0,22
14	0,52 ± 0,15	0,43	- 0,23
15	0,53 ± 0,15	0,42	- 0,20
16	1,04 ± 0,26	0,83	- 0,20
17	1,24 ± 0,22	0,99	- 0,28

3.2 ANÁLISE DO PROCESSO

3.2.1 Coeficiente Global de Transferência de Massa na Membrana

Para os ensaios somente com água pura (1 a 9), o menor fluxo de vapor experimental foi de 1,60 ± 0,20 e o maior de 2,02 ± 0,30 kg/ (m^2 h), com o gradiente de pressão de vapor calculado variando de 4,16 a 4,91 kPa. Em relação aos ensaios com solução de NaCl-H_2O (10 a 17), o menor fluxo experimental foi de 0,52 ± 0,15 e o maior de 1,72 ± 0,20 kg/ (m^2 h), com o gradiente de pressão de vapor calculado de 1,23 a 3,74 kPa. Os valores médios e as respectivas variações destacadas nos fluxos experimentais referem-se as médias aritméticas e respectivos desvios padrão dos valores pontuais medidos de 5 em 5 minutos durante 30 minutos de operação na unidade (6 medidas).

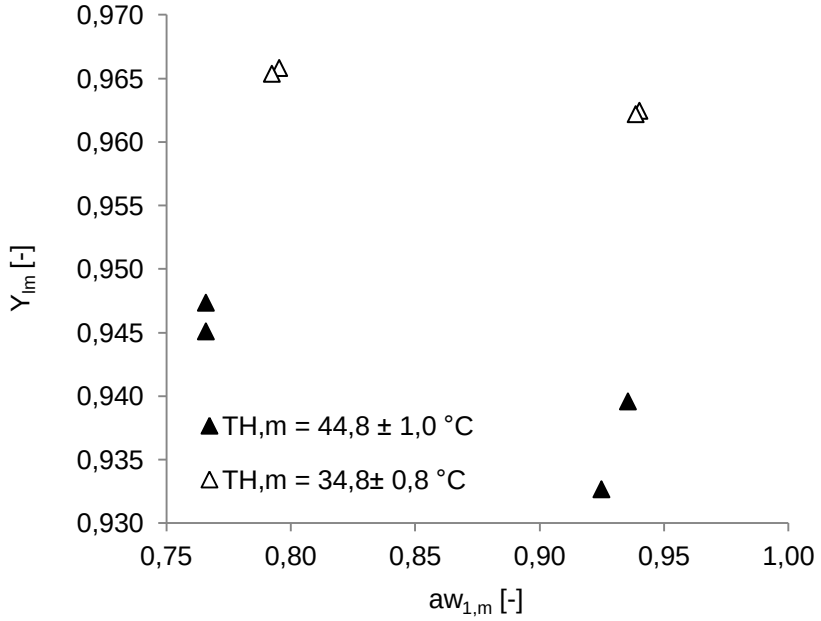
A resistência dominante ao transporte de vapor d'água no interior dos poros cheios de ar foi a difusão ordinária (Y_{lm}/K_D), sendo aproximadamente 3 vezes maior que o termo da difusão de Knudsen ($1/K_K$). Os seguintes valores médios e desvios para todos os 17 experimentos foram calculados, Y_{lm}/K_D = 2,08 ± 0,05 (m h)/ s^2 e $1/K_K$ = 0,77 ± 0,01 (m h)/ s^2.

O valor do coeficiente global de transferência de massa da membrana (K_M) para a solução aquosa de NaCl é ligeiramente menor do que para água pura (0,35 e 0,36 s^2/ (m h), respectivamente), ver Figura 3.4. Esta diferença ocorre porque o K_M é proporcional à difusão ordinária (Y_{lm}/K_D) e a presença do sal reduz a atividade da água em solução na interface com a membrana (a_{w1}), o que reduz o gradiente de pressão de vapor interfacial (p_1-p_0), reduzindo a fração molar média de vapor nos poros (1-Y_{lm}) e aumentando a fração molar média de ar (Y_{lm}). Este efeito reduz o valor do termo de difusão ordinária em soluções eletrolíticas se comparadas à água pura.

A Figura 3.5 mostra os valores de fração molar de ar nos poros da membrana (Y_{lm}) calculados, em duas temperaturas no seio líquido da solução ($T_{H,m}$), em função dos respectivos valores de atividade da água interfacial em solução ($a_{w1,m}$) calculados – valores calculados a partir de dados medidos nos ensaios 10 a 17 (Tabela 3.6). O subscrito "m" refere-se à média aritmética entre os valores na entrada e saída do

módulo de membranas. Os valores de temperatura no seio da solução ($T_{H,m}$) e respectivas variações referem-se às médias aritméticas entre os valores médios medidos na entrada e saída do módulo de membranas nos ensaios (média aritmética do do monitoramento em tempo real durante 30 minutos de operação) e respectivos desvios padrão. Observa-se que quanto maior a $T_{H,m}$ e maior a $a_{w1,m}$, menor é Y_{Im}. Ou seja, para processos *MDC* em regime estacionário, cuja $a_{w1,m}$ na corrente salina de alimentação é praticamente constante, caso seja de interesse incrementar o fluxo de vapor, recomenda-se a operação em temperaturas maiores no seio da solução, de forma a aumentar a fração molar de vapor nos poros da membrana (reduzindo a fração molar de ar) e aumentar o seu coeficiente global de transferência de massa.

Figura 3.5 – Fração molar de ar nos poros da membrana (Y_{Im}), em duas temperaturas no seio da solução ($T_{H,m}$), em função da atividade da água interfacial em solução ($aw_{1,m}$). Valores médios entre a entrada e saída do módulo de membranas (subscrito “m”)



Fonte: autor

3.2.2 Polarizações na Membrana

O CPT_m (eq. **3.8a**) é um indicador quantitativo para as camadas limite térmicas estabelecidas nas interfaces opostas da membrana. Um valor de 1,0 aponta que não há polarização de temperatura, condição em que o gradiente de temperatura no seio

dos líquidos ($T_{H,m}$-$T_{C,m}$) é o mesmo que o gradiente nas interfaces opostas da membrana ($T_{1,m}$-$T_{0,m}$). Um valor menor que 1,0 aponta que $T_{H,m}$-$T_{C,m}$ é maior que $T_{1,m}$-$T_{0,m}$, ou seja, que há polarização de temperatura. Para os experimentos apresentados na Tabela 3.6 foram obtidos valores entre 0,71 e 0,76 para os ensaios com água pura (1 a 9) e valores entre 0,72 e 0,77 para os ensaios com solução NaCl-H_2O (10 a 17), ver Tabela 3.8.

Tabela 3.8 – Quantificações da média logarítimica das diferenças de temperatura (MLDT), do gradiente de pressão de vapor interfacial (Δp_m), da atividade interfacial da água ($aw_{1,m}$), do fluxo de vapor calculado ($N_{m,\ calc}$) e dos fenômenos de polarização (CPT_m e CPC_m) para as condições experimentais reportadas na Tabela 3.6. O subscrito "m" refere-se à média aritmética dos referidos valores entre a entrada e saída do módulo de membranas

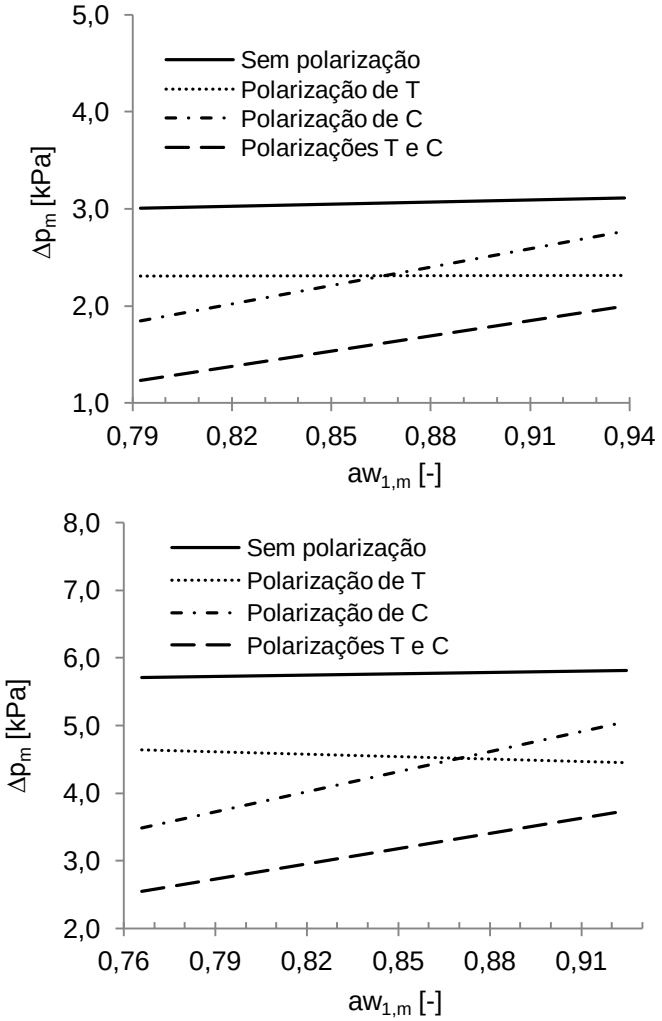
#	MLDT [°C]	Δp_m [kPa]	$a_{w1,m}$ [-]	$N_{m,calc}$ [kg/(m² h)]	CPT_m	CPC_m
1	14,5 ± 0,3	4,25	1,0000	1,51	0,76	1,000
2	14,8 ± 0,2	4,43	1,0000	1,58	0,75	1,000
3	16,3 ± 0,5	4,70	1,0000	1,67	0,73	1,000
4	14,5 ± 0,2	4,19	1,0000	1,49	0,75	1,000
5	14,6 ± 0,2	4,29	1,0000	1,53	0,71	1,000
6	15,9 ± 0,5	4,70	1,0000	1,68	0,73	1,000
7	14,2 ± 0,3	4,16	1,0000	1,48	0,75	1,000
8	14,7 ± 0,2	4,44	1,0000	1,58	0,74	1,000
9	15,5 ± 0,5	4,91	1,0000	1,75	0,73	1,000
10	14,2 ± 0,2	2,03	0,94008	0,71	0,75	1,014
11	13,7 ± 0,1	2,00	0,93858	0,69	0,74	1,014
12	15,7 ± 0,1	3,47	0,93548	1,22	0,72	1,027
13	15,6 ± 0,5	3,74	0,92483	1,32	0,72	1,029
14	12,1 ± 0,2	1,25	0,79531	0,43	0,77	1,009
15	12,6 ± 0,5	1,23	0,79240	0,42	0,76	1,009
16	15,7 ± 0,1	2,39	0,76584	0,83	0,74	1,018
17	15,5 ± 0,3	2,55	0,76584	0,89	0,73	1,021

Em relação ao CPC_m (eq. **3.8b**) é um indicador quantitativo para a camada limite mássica estabelecida na interface com a membrana em contato com a solução. Um valor de 1,0 aponta que não há polarização de concentração, condição em que a molalidade média do soluto no seio da solução ($m_{H,m}$) é a mesma na interface com a membrana ($m_{1,m}$). Um valor maior que 1,0 aponta que $m_{H,m}$ é menor que $m_{1,m}$, ou seja, que há polarização de concentração. Para os experimentos da Tabela 3.6 foram obtidos valores entre 1,009 e 1,029 para os ensaios 10 a 17 com solução NaCl-H_2O, ver Tabela 3.7. Nos experimentos com água este coeficiente não é útil, simplesmente não há polarização de concentração.

De uma maneira geral, pode se afirmar que os fenômenos de polarização de temperatura e de concentração são intensificados com o aumento de fluxo de vapor. Para as condições investigadas, quanto maior a MLDT e maior a $a_{w1,m}$, maior o Δp_m, o que resulta em valores maiores de $N_{m,calc}$. Isto culmina em valores menores de CPT_m e maiores de CPC_m (polarizações intensificadas). Vale mencionar que além dos valores de fluxo de vapor, os coeficientes de polarização são também influenciados pela fluidodinâmica de escoamento na membrana (geometria do canal e velocidade do fluído).

A Figura 3.6 compara o gradiente de pressão de vapor interfacial calculado (Δp_m) com situações hipotéticas nas quais não há polarização de temperatura e/ou de concentração. Nota-se que o Δp_m sem polarização nenhuma (linha contínua) possui dependência fraca com $a_{w1,m}$ e sofre redução total de 36 a 59% devido a ambas as polarizações de temperatura e concentração (linha tracejada). O Δp_m reduzido pela polarização de temperatura (linha pontilhada) também apresenta uma dependência fraca com $a_{w1,m}$, tendo um peso maior na redução total do Δp_m em solução com valor de $a_{w1,m}$ acima de 0,86, representando até 26 % de uma redução total de 36 %. No que diz respeito à redução de Δp_m pela polarização de concentração (linha com traço e ponto), esta possui uma dependência forte com $a_{w1,m}$, tendo um peso maior na redução total de Δp_m em solução com valor de $a_{w1,m}$ abaixo de 0,86, chegando a representar até 38 % de uma redução total de 59 %. Ainda, ao comparar os gráficos da Figura 3.6, verificou-se que o efeito das polarizações independe do fluxo. O comportamento foi similar em ambas condições, fluxo menor em cima (Δp_m máximo em torno de 3,0 kPa) e fluxo maior em baixo (Δp_m máximo em torno de de 5,7 kPa).

Figura 3.6 – Gradiente de pressão de vapor interfacial máximo (sem polarização), reduzido devido à diminuição de temperatura (polarização de T), reduzido devido ao aumento de concentração (polarização de C) e reduzido devido à redução de temperatura e aumento de concentração (polarizações de T e C) em função da atividade da água interfacial: cálculos englobando as condições dos experimentos sob fluxo menor (ensaios 11 e 15 em cima) e sob fluxo maior (ensaios 13 e 17 em baixo) da Tabela 3.5. O subscrito "m" indica média aritmética entre os valores de entrada e saída do módulo de membranas



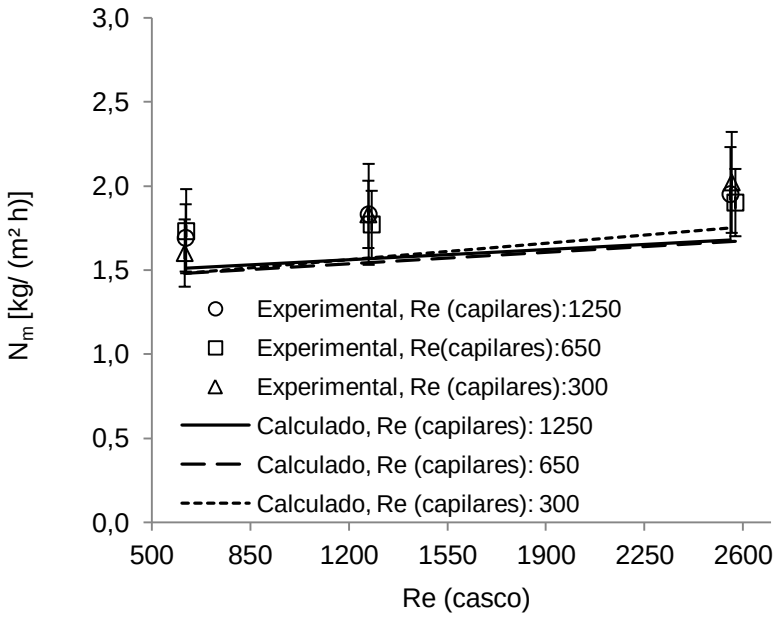
Fonte: autor

3.2.3 Fluidodinâmica

O efeito da velocidade de escoamento dos fluídos na membrana sobre o fluxo de vapor (medido e calculado) foi investigado variando as vazões de circulação em ambos os lados da membrana (Figura 3.7). Ensaios foram conduzidos com água destilada tanto no canal interior da membrana (capilares) quanto no canal exterior

(casco), de forma que a polarização de concentração fosse ausente. As temperaturas no seio do líquido das correntes de entrada em ambos os lados da membrana foram impostas em torno de 48 e 28 °C, casco e capilares, respectivamente. Na Figura 3.7, os valores experimentais de fluxo (N_m) e as respectivas barras de erros referem-se as médias aritméticas de 6 medidas pontuais realizadas a cada 5 minutos durante 30 minutos de operação. Novamente os valores calculados de N_m subestimam os valores experimentais e a hipótese para tal fato é a mesma apresentada anteriormente, divergência entre os parâmetros de espessura e porosidade da membrana fornecidos pelo fabricante e o real utilizado. Entretanto, observou-se que ambos fluxos (experimental e calculado) aumentam com o Re no lado quente (casco), mas não aumentam com Re no lado frio (capilares). Este comportamento pode ser explicado pela forma exponencial da curva de pressão de vapor d'água em função da temperatura. Quanto maior a temperatura, mais sensível é a pressão de vapor a variações de temperatura.

Figura 3.7– Fluxo de vapor em função da velocidade de escoamento expressa em número de Reynolds (Re) no lado externo (casco) e interno (capilares) do módulo de membranas

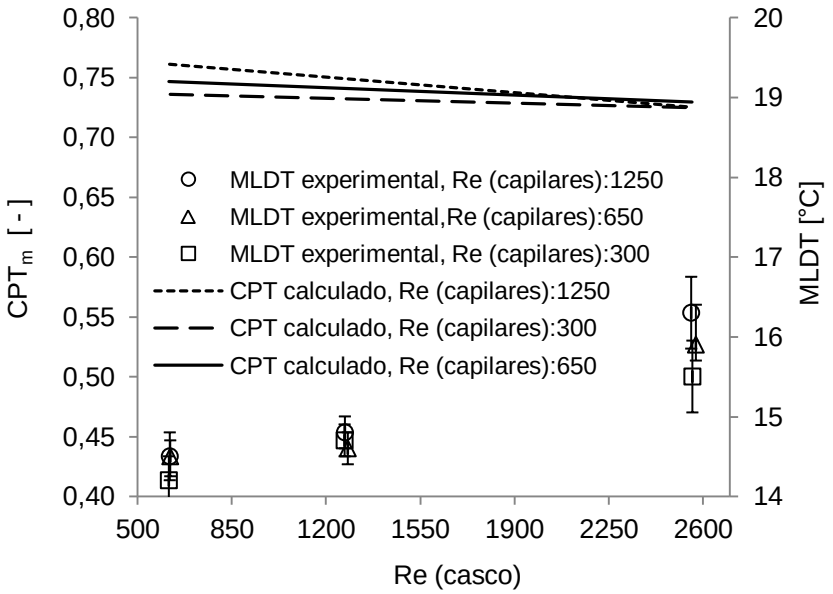


Fonte: autor

Para temperaturas fixas na entrada da membrana (concentrado e destilado), quanto maior o Re no lado quente (casco) maior a MLDT (Figura 3.8), o que aumenta o gradiente de pressão de vapor e incrementa o fluxo. Na Figura 3.8, os valores

experimentais de MLDT e as respectivas barras de erros referem-se as médias aritméticas de medidas realizadas continuamente durante 30 minutos de operação. Vale destacar que o incremento de fluxo aumenta a queda de temperatura na interface solução-vapor devido à maior evaporação e aumenta a elevação de temperatura na interface água-vapor devido à maior condensação, isto é, ocorre uma polarização mais intensa de temperatura (Figura 3.8). Ou seja, fluxos maiores podem serem obtidos com Re maiores, porém sob custo de um aumento de polarização. Vale ressaltar que ambas as faixas de Re avaliadas no módulo de membranas são baixas e provavelmente em regime laminar de escoamento (Kern, 1965). Assim, é possível que um comportamento diferente seja encontrado para valores maiores de Re, em regime turbulento. De fato, Pantoja *et al.,* (2015) mostraram que em teoria coeficientes de polarização próximos a 1,0 são factíveis em Re acima de 4000.

Figura 3.8 – CPT_m e MLDT em função do Re no lado externo (casco) e interno (capilares) do módulo de membranas



Fonte: autor

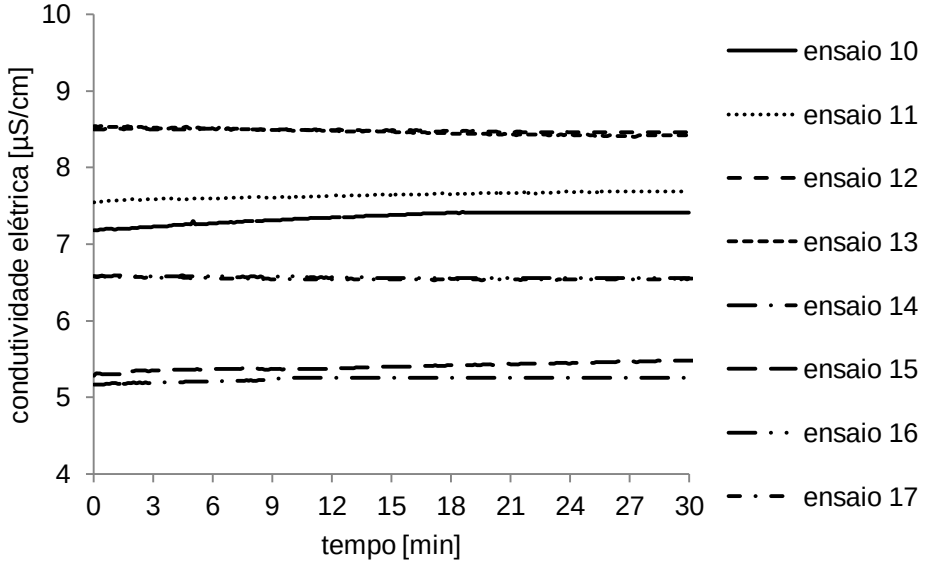
3.2.4 Molhamento da Membrana

As quedas de pressão nos canais de escoamento interno e externo das membranas (capilares e casco, respectivamente) foram determinadas de acordo com equações

clássicas utilizadas para trocadores de calor do tipo casco e tubos (Kern, 1965). A diferença entre a queda de pressão no lado dos capilares em relação à queda de pressão no lado do casco representa a diferença de pressão operacional imposta aos poros da membrana. Comparando a *LEP* (*liquid entry pressure*), eq. (**3.11**), com a diferença de pressão operacional em situações-limite na unidade experimental – Re mínimo nos capilares (300) com o máximo no casco (2600) e máximo (1250) nos capilares com mínimo no casco (600) – observou-se que não há risco de molhamento dos poros, umas vez que a *LEP* calculada foi de 499,0 kPa e a diferença de pressão operacional máxima alcançada foi de apenas 1,4 kPa.

Este resultado foi confirmado experimentalmente através do monitoramento em tempo real da condutividade elétrica do destilado, que não indicou passagem representativa de solução salina através dos poros (molhamento da membrana), conforme apresentado na Figura 3.9.

Figura 3.9 – Condutividade elétrica do destilado em função do tempo de operação em regime pseudo estacionário para os ensaios com solução salina (10 a 17) reportados na Tabela 3.6



Fonte: autor

3.3 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Desenvolveu-se neste capítulo um equacionamento sistemático do processo de destilação com membranas em configuração *DCMD (direct contact membrane*

distillation) que permite o cálculo do fluxo de vapor em módulo de membranas do tipo fibras ocas. A força motriz desse processo é o gradiente de pressão de vapor d'água estabelecido através dos poros da membrana, o qual é calculado por abordagem termodinâmica rigorosa realizada pelo método de Pitzer. Vale mencionar que as equações utilizadas não incluem nenhum parâmetro ajustado à unidade experimental utilizada para validação. Logo, a abordagem desenvolvida aqui pode ser estendida para processos *DCMD* em escalas maiores, incluindo o processo integrado com a cristalização, a *MDC*.

Os dados calculados foram comparados a dados experimentais para solução NaCl-H_2O em concentrações até a saturação. Tal comparação permitiu identificar que o mecanismo dominante de transporte de massa no interior dos poros é a difusão molecular ordinária, cuja resistência limitante é o choque mecânico intermolecular entre vapor-ar e vapor-vapor. O equacionamento do sistema revelou também que o fluxo é controlado pelo transporte no concentrado (lado quente). O fluxo é limitado de forma mais pronunciada pela polarização de temperatura em solução com atividade da água na interface solução-vapor maior que 0,86 (mais diluída) e pela polarização de concentração em solução com a atividade da água na interface solução-vapor menor que 0,86 (mais concentrada). O equacionamento do sistema se mostrou ser uma ferramenta útil para descrever o comportamento da *DCMD* em concentração salina próxima à saturação, que é necessário para o desenvolvimento de processos *MDC*.

Analisando a *DCMD* com auxílio dos dados calculados, nota-se que para números de Reynolds (Re) menores que 2600 (escoamento laminar), o fluxo e a polarização de temperatura no lado quente (casco) aumentam ligeiramente com o Re. No lado frio (capilares), o fluxo e a polarização sofrem fraca influência do Re. Em relação ao molhamento dos poros, observou-se que é possível operar a unidade com uma diferença de pressão transmembrana que corresponde a apenas 0,3 % da *LEP*, o que configura baixa probabilidade de molhamento dos poros devido às quedas de pressão associadas ao escoamento em ambos canais do módulo de membranas, capilares e casco. Consistente com esta previsão teórica, não foi observada contaminação salina do destilado experimentalmente.

4 EXPERIMENTOS DE CRISTALIZAÇÃO ASSISTIDA POR DESTILAÇÃO COM MEMBRANAS (*MDC*)

Neste capítulo explorou-se a cristalização integrada com a destilação com membranas em configuração *DCMD* (*direct contact membrane distillation*) em processo *MDC* (*membrane distillation crystallization*) a partir de uma solução NaCl-H_2O inicialmente saturada. Experimentos foram conduzidos em uma unidade de bancada em modo batelada com um cristalizador isotérmico de leito fluidizado conectado em série com um módulo de membranas porosas do tipo fibras ocas. Estes experimentos foram realizados com o intuito de avaliar a estabilidade do fluxo de vapor ao longo do tempo e esclarecer os mecanismos de cristalização predominantes (processos elementares e acessórios). Foram observadas quedas de fluxo ao longo do tempo que foram associadas à formação de incrustação sobre as membranas. Essa incrustação foi investigada e o seu mecanismo de indução avaliado pelo autor. Os processos elementares e acessórios de cristalização foram identificados através da caracterização morfológica e da distribuição de tamanhos dos cristais suspensos, em conjunto com a contabilização da supersaturação gerada no módulo de membranas.

4.1 METODOLOGIA

4.1.1 Cristalizador e Módulo de Membranas

O cristalizador empregado para suspender os cristais e consumir a supersaturação gerada no módulo de membranas, foi o isotérmico de leito fluidizado com fluxo ascendente – ver Figura 4.1. Este foi construído em vidro borossilicato e consiste de um vaso cilíndrico com fundo cônico e camisa de troca térmica. Possui 7,8 cm de diâmetro e volume útil de 600 mL, sendo 10% desse volume preenchido com cristais de NaCl (sólidos suspensos). Em cristalizadores evaporativos industriais contínuos, a fração volumétrica de sólidos suspensos típica varia na faixa de 10 a 25% para garantir facilidade de bombeamento da suspensão (Seckler, 2011). Para suspensão dos cristais, a corrente de circulação alimenta o cristalizador pelo fundo do vaso

direcionada para cima (tubo de 1,3 cm de diâmetro e a 2,0 cm do fundo) e saída da solução efluente ocorre lateralmente por transbordo no topo (bocal de 1,1 cm de diâmetro e a 13,0 cm do fundo). As vazões foram ajustadas de forma a manter a velocidade ascendente no corpo do cristalizador igual à velocidade de sedimentação dos sólidos (cristais de NaCl) – procedimento de cálculo no item 4.1.3.

Os sólidos suspensos são compostos por partículas monocristalinas de NaCl com forma predominantemente cúbica – procedimento de preparo no item 4.1.2.

Foi empregado um módulo de membranas porosas comercial de microfiltração (MD020CP2N) (Figura 4.2). Este foi construído em polipropileno (PP) em geometria de fibras ocas, contendo 40 capilares. De acordo com o fabricante, Microdyn-Nadyr®, as membranas possuem porosidade de 70%, tamanho nominal de poro de 0,20 µm, espessura de 450 µm, diâmetro interno de 1,80 mm e área superficial total de 0,10 m^2. O módulo possui 2,10 cm de diâmetro e 45 cm de comprimento.

Figura 4.1 – Cristalizador isotérmico de leito fluidizado com fluxo ascendente

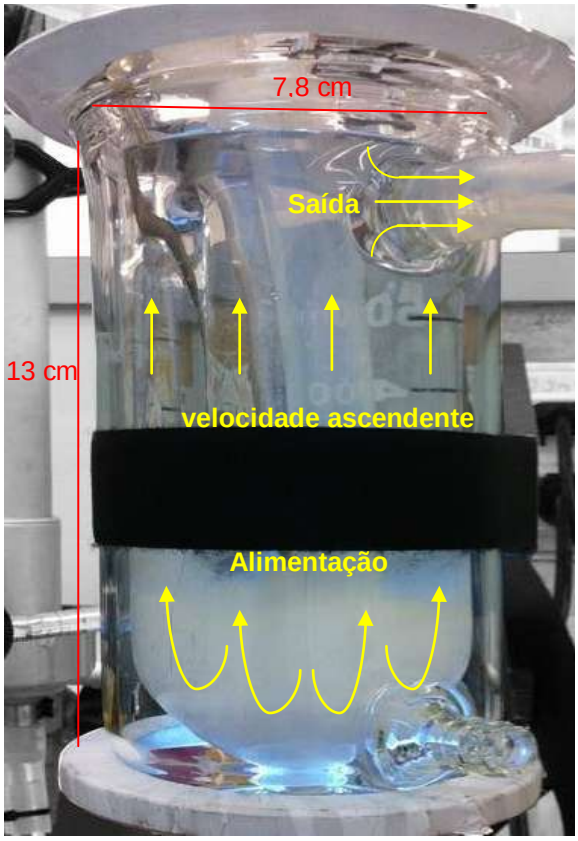


Figura 4.2 – Módulo de membranas hidrofóbicas microporosas do tipo fibras ocas

Fonte: autor

4.1.2 Preparo dos Cristais (Sementes)

Cristais de NaCl com pureza analítica foram inicalmente secos em estufa a 50°C até massa constante e classificados em peneiras da série Tyler na faixa de abertura de 500-425 µm até obtenção de 180 g. 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 % da massa inicial, 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. Uma massa de 130 g de cristais (massa seca equivalente) foi imediatamente adicionada ao cristalizador, sendo o restante seco em estufa a 50 °C até massa constante e caracterizado para referência conforme procedimentos dos itens 4.1.6 e 4.1.7.

Por se tratar de um sólido com forma cúbica conhecida, foram considerados os fatores de forma pertinentes para cálculo de área e volume desses. Para a forma cuboide, a área singular de cada cristal foi calculada com um fator de área 6 vezes o comprimento característico ao quadrado e o volume por um fator de volume 1 vez o comprimento característico ao cubo (Nývlt *et al.*, 2001). Adotou-se a média aritmética das aberturas de peneiras (500-425 µm) como tamanho ou comprimento médio característico dos cristais de $(4{,}63 \pm 0{,}38)\ 10^{-4}$ m, o que resulta em um volume médio de $(9{,}93 \pm 2{,}65)\ 10^{-11}\ m^3$ e área superficial média de $(1{,}29 \pm 0{,}22)\ 10^{-6}\ m^2$ por cristal.

A massa de NaCl (130 g) adicionada ao cristalizador levemente supersaturado equivale a $(6{,}08 \pm 1{,}75)\ 10^5$ cristais, o que corresponde a uma área superficial total de $(0{,}78 \pm 0{,}07)\ m^2$. Admite-se que não dissolução dos cristais após adição.

4.1.3 Suspensão dos Cristais

Para suspender os cristais foi necessário estabelecer uma velocidade ascendente de escoamento particular no corpo do cristalizador (v_{asc}), equivalente à velocidade de sedimentação dos sólidos (v_{ss}) com determinado tamanho característico de corte

(L_c). Cristais com tamanhos menores que L_c devem ser arrastados para fora do cristalizador e os demais permanecem no seu interior.

Nesta abordagem utilizou-se o modelo de Barnea e Mizrahi (1973) para o cálculo de v_{ss} (eq. **4.1**). Esse modelo foi adotado pois leva em consideração o teor de sólidos ou fração volumétrica de até 25 % de volume de sólidos por volume de suspensão. Como a fração de sólidos investigada foi de 10 %, espera-se que o modelo se adeque satisfatoriamente ao sistema. Existem diversos outros modelos para tal finalidade, porém não foram pauta de estudo. Os parâmetros do modelo utilizado são apresentados na Tabela 4.1. É necessário especificar a fração volumétrica de sólidos (1-ε), bem como a massa específica do líquido (ρ_{liq}) e sólido ($\rho_{sól}$), aceleração da gravidade (g) e viscosidade do líquido (μ_{liq}).

$$v_{ss}=\left(\frac{-B(L_c)+\sqrt{B(L_c)^2+A\,C(L_c)}}{C(L_c)}\right)^2 \qquad \textbf{(4.1)}$$

Tabela 4.1 – Parâmetros da equação de Barnea e Mizrahi (1973)

$A=\sqrt{\alpha_1}$	$\alpha_1=g\,\frac{\rho_{sól}-\rho_{líq}}{\rho_{sól}+\rho_{líq}}$
$B(L_c)=0{,}5\,\alpha_4\,\sqrt{\alpha_2}$	$\alpha_2=\frac{3}{4}\,\frac{1+(1-\varepsilon)^{1/3}}{\left(\rho_{sól}+\rho_{líq}\right)L_c^2\,\varepsilon}$
$C(L_c)=\alpha_3\,\sqrt{\alpha_2}$	$\alpha_3=0{,}63\,\sqrt{L_c}\,\rho_{líq}$
	$\alpha_4=4{,}80\,\sqrt{\mu_{líq}}\,exp\left(\frac{5}{6}\,\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\right)$

Dessa maneira, partindo de cristais com o menor tamanho esperado no leito, 425 µm, em solução NaCl-H_2O saturada à 40 °C e fração volumétrica de sólidos de 10%, estimou-se uma v_{ss} de 0,024 m/s. Para as vazões de circulação de 200 e 90 L/h (alta e baixa, respectivamente), obtiveram-se as v_{asc} pela divisão da vazão volumétrica pela área da secção transversal do cristalizador, resultando nos respectivos valores de 0,012 e 0,005 m/s. Assim sendo, apesar de v_{asc} ser inferior à v_{ss} em ambos os

casos (0,012 e 0,005 m/s menor que 0,024 m/s), observou-se uma suspensão satisfatória dos cristais, sem a formação de zonas estagnadas. Uma explicação para essa observação é a turbulência gerada próxima ao duto de alimentação, que não é contabilizada no modelo. De acordo com o modelo, cristais menores que 230 e 150 µm (tamanho de corte) devem ser arrastados para fora do cristalizador nas respectivas vazões alta (200 L/h) e baixa (90 L/h) – condição em que as respectivas velocidades ascendentes no corpo do cristalizador superam a velocidade de sedimentação dos sólidos.

4.1.4 Unidade Experimental

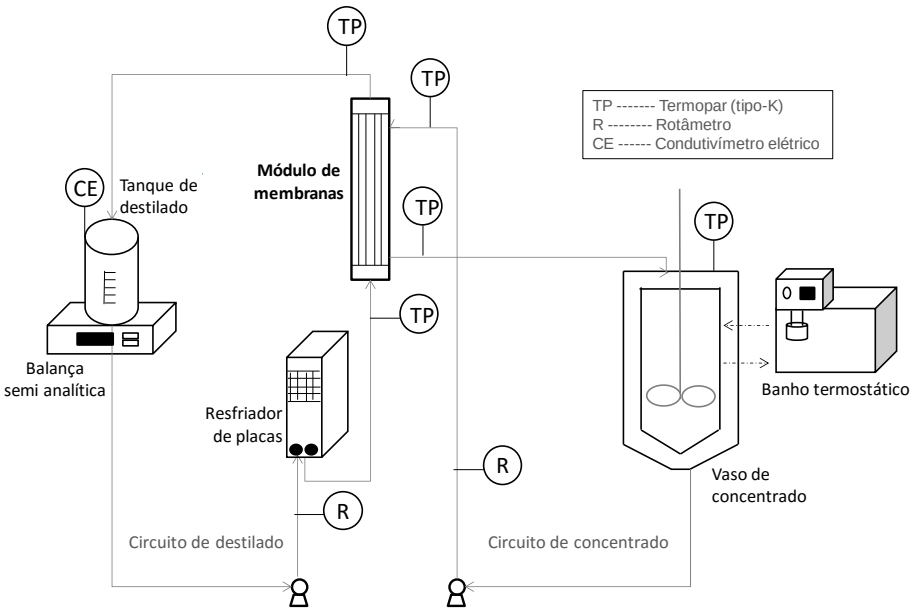
A unidade *MDC* de bancada em modo batelada (Figuras 4.3 e 4.4) é composta essencialmente por duas correntes de circulação no módulo de membranas: água pura (destilado) escoando no canal interno das membranas (capilares) e solução aquosa de NaCl (concentrado) escoando no canal externo (casco). Ambos em contato direto com a membrana (*DCMD*), e sentido contracorrente.

O concentrado salino perde solvente sob a forma de vapor ao longo do módulo de membranas, resultando em uma solução supersaturada que alimenta o cristalizador. No cristalizador, essa supersaturação é consumida pelos cristais (sementes). A solução sobrenadante do cristalizador escoa pelo transbordo lateral para um vaso de concentrado, onde é homogeneizada e aquecida, fechando o circuito. Em relação ao destilado, este também escoa pelo módulo de membranas, incorpora solvente imediatamente condensado, passa para um tanque de armazenamento, depois por um resfriador, que mantém a temperatura no valor desejado, e retorna para o módulo, fechando o circuito. Aquecimento e resfriamento são necessários para compensar o fluxo de calor radial através das membranas.

O tanque de armazenamento de destilado possui capacidade de 5 litros, enquanto o vaso de concentrado de 1 litro. Este último é aquecido por camisa de troca térmica e agitado mecanicamente com auxílio de impelidor com pás inclinadas. Bombas centrífugas foram utilizadas para circular ambas correntes. Válvulas globo e rotâmetros foram empregados para os respectivos controle e monitoramento das

vazões volumétrica. Termopares do tipo-K foram distribuídos em pontos estratégicos na unidade para balanço energético (Figura 4.3). Para a vazão de vapor, o tanque de destilado foi posicionado sobre uma balança semianalítica, o que permitiu acompanhar o incremento de massa em função do tempo. O fluxo de vapor medido foi determinado dividindo-se a vazão de vapor pela área efetiva de membrana. Eventual contaminação salina do destilado (molhamento da membrana) era sinalizada pela medida da condutividade elétrica do destilado.

Figura 4.3 – Representação esquemática da unidade *MDC*



Fonte: autor

Figura 4.4 – Unidade *MDC* batelada de bancada

Fonte: autor

4.1.5 Procedimento Operacional

A unidade *MDC* foi inicialmente alimentada com 1,64 kg de solução NaCl-H_2O saturada a 41 °C (solução-mãe) no circuito de concentrado e 3,00 kg de água destilada no circuito de destilado. Na sequência, foi aplicado um subresfriamento de 1 °C ao cristalizador para adição dos cristais previamente preparados (item 4.1.2), preenchendo 10% do seu volume útil. Fixaram-se as temperaturas em torno de 40 e 20 °C no seio líquido das correntes de entrada no módulo de membranas, referentes ao concentrado e ao destilado, respectivamente. A corrente de destilado foi circulada a 240 L/h (alta) e a de concentrado a 200 ou 90 L/h (alta e baixa, respectivamente). O processo foi conduzido em modo batelada, com duração de 1 hora para cada ensaio. Ao final de cada ensaio, os cristais suspensos foram removidos e caracterizados de acordo com o item 4.1.7.

4.1.6 Pós-Processamento dos Cristais (Produto)

Os cristais de NaCl ao final de cada batelada foram preparados por um procedimento dividido em quatro etapas sequenciais – filtração, lavagem, secagem e amostragem – para garantir representatividade e reprodutibilidade das análises posteriores (item 4.1.7).

Inicialmente, os cristais foram removidos do cristalizador através de uma válvula de fundo e separados mecanicamente da solução-mãe por filtração sob vácuo em papel de filtração lenta com retenção nominal de 2 µm e lavados no próprio filtro com um antissolvente (etanol anidro 99,8 %) para remoção de solução residual sem dissolução do sólido. Em seguida, os cristais lavados foram submetidos a secagem em estufa a 50 °C durante 3 horas, tempo mínimo para obtenção de massa constante. Por fim, foi realizada a amostragem pelo método de divisões sucessivas, também conhecido como coneamento ou quarteamento (Mullin, 2001).

Essa amostragem foi realizada manualmente, a partir do empilhamento do material em forma de cone uniforme sobre uma superfície plana inerte. Fez-se o achatamento do topo do cone, e o cone truncado foi dividido em quatro partes

iguais. Destas, duas partes opostas foram rejeitadas e o restante sendo bem misturado, preparando-se outro cone. O processo foi repetido até obtenção do tamanho de amostra requerida, aproximadamente 1/4 da amostra inicial (Figura 4.5).

Figura 4.5 – Amostragem manual por divisões sucessivas, coneamento ou quarteamento

Fonte: autor

4.1.7 Análises de Imagem e Granulométrica

As amostras de cristais preparadas conforme descrito foram caracterizadas qualitativamente quanto a sua morfologia por análise de imagens obtidas por microscopia óptica (Olympus® BX60F-3) registradas em câmera de vídeo policromática (JVC® TK-1280U) e quantitativamente quanto a sua distribuição de tamanhos por análise granulométrica em peneiras da série Tyler (abronzinox® *laboratory test sieves*). Empregaram-se peneiras de malhas com aberturas de 106, 212, 300, 355, 425, 500, 600 e 710 µm, dispostas em forma de uma pilha em ordem decrescente de abertura. A unidade disposta no fundo da pilha consiste no coletor de finos, sem perfurações. As referidas amostras foram colocadas uma de cada vez

na peneira superior e o conjunto submetido a vibração manual durante 10 minutos. As massas retidas em cada uma das peneiras foram quantificadas por pesagem em balança analítica. Os dados obtidos foram então tabulados sob a forma gráfica de densidade de distribuição de tamanhos diferencial e cumulativa (Mullin, 2001).

O tamanho das partículas foi convenientemente caracterizado pelo tamanho médio acumulado da distribuição em massa (L_{50}). Por exemplo, uma população de cristais com L_{50} de 600 µm indica que 50% da massa da amostra tem tamanho inferior a 600 µm. Outra variável utilizada para caracterizar o tamanho das partículas foi o tamanho médio ponderado em massa ($L_{4,3}$), definido pela razão entre o quarto e terceiro momento da distribuição de tamanhos (Randolph e Larson, 1988).

Em relação à dispersão de tamanhos em uma população, foi utilizado o coeficiente de variação (eq. **4.2**), em que L_{80} e L_{20} são os tamanhos característicos acumulados referentes a 80 e 20% da massa da amostra inicial, respectivamente.

$$CV = \frac{100\,(L_{80} - L_{20})}{2\,L_{50}} \qquad \textbf{(4.2)}$$

4.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

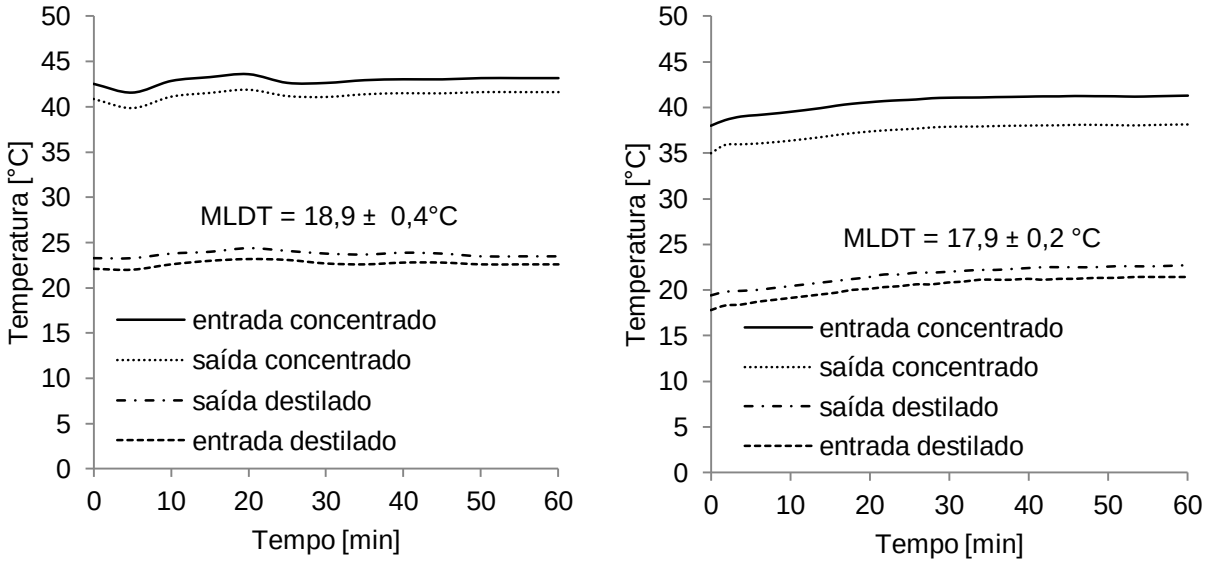
4.2.1 Temperatura no Módulo de Membranas

O comportamento da temperatura no seio do líquido das correntes de entrada e saída do módulo de membranas ao longo do tempo para os experimentos com circulação alta e baixa de concentrado são apresentados na Figura 4.6.

Observa-se que a temperatura do concentrado na entrada do módulo é sempre maior do que na saída devido à transferência de calor associada à evaporação do solvente e por condução térmica através da membrana. De forma análoga, esse fluxo de calor aumenta a temperatura do destilado na saída em relação à entrada. Nota-se também que na circulação alta de concentrado (gráfico da esquerda na Figura 4.6) as variações de temperatura entre as correntes de entrada e saída são menores se comparada à circulação baixa (gráfico da direita na Figura 4.6). A média

logarítmica de diferença de temperaturas (MLDT) entre as correntes de concentrado e destilado ao longo do módulo nas circulações de alta e baixa foram de 18,9 ± 0,4 e 17,9 ± 0,2°C, respectivamente (média aritmética e desvio padrão em relação aos valores medidos continuamente ao longo do tempo). Essas diferenças de temperatura estão associadas diretamente com o gradiente de pressão de vapor nas interfaces opostas dos poros, que é a força motriz do fluxo de evaporação.

Figura 4.6 – Temperatura no seio das correntes de entrada e saída no módulo de membranas ao longo do tempo para os ensaios com circulação alta (à esquerda) e baixa (à direita) de concentrado



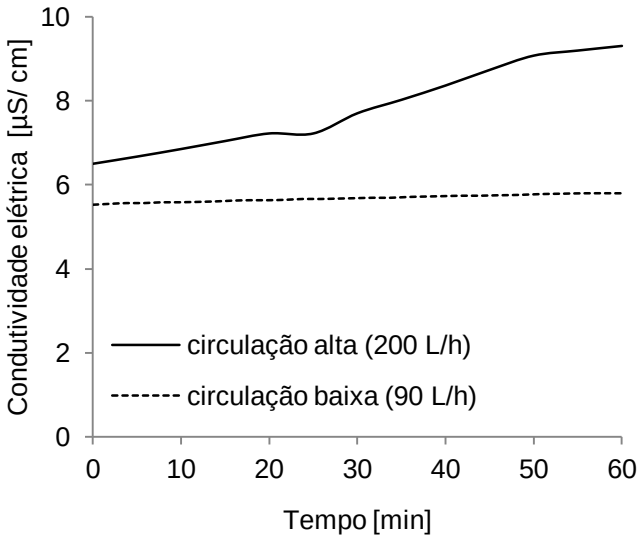
Fonte: autor

4.2.2 Condutividade Elétrica do Destilado

Em relação ao monitoramento da condutividade elétrica do destilado em tempo real, a Figura 4.7 mostra que este parâmetro subiu de 6,5 para 9,3 µS/cm no ensaio com circulação alta e manteve-se praticamente constante em torno de 5,7 µS/cm no ensaio com circulação baixa. Os valores baixos de condutividade elétrica correspondem a uma contaminação desprezível do destilado com solução salina. Vale destacar que no Capítulo 3 foi concluído que as vazões de circulação na unidade não configuram diferença de pressão operacional na membrana suficiente para promover a intrusão de líquido nos seus poros – membrana em condições

normais de operação. Assim sendo, esse sutil aumento de condutividade elétrica, associado à passagem de solução salina através da membrana (Qtaishat e Matsuura, 2015), pode ser explicado pela redução de sua hidrofobicidade devido à incrustação por cristalização na sua superfície e no interior dos seus poros, o que reduz a diferença de pressão pra intrusão de líquido (*LEP*) ao ponto que a diferença de pressão operacional promova o molhamento de seus poros. Ou seja, provavelmente ocorreu maior incrustação por cristalização no ensaio com circulação alta.

Figura 4.7 – Condutividade elétrica do destilado ao longo do tempo para as circulações alta e baixa de concentrado



Fonte: autor

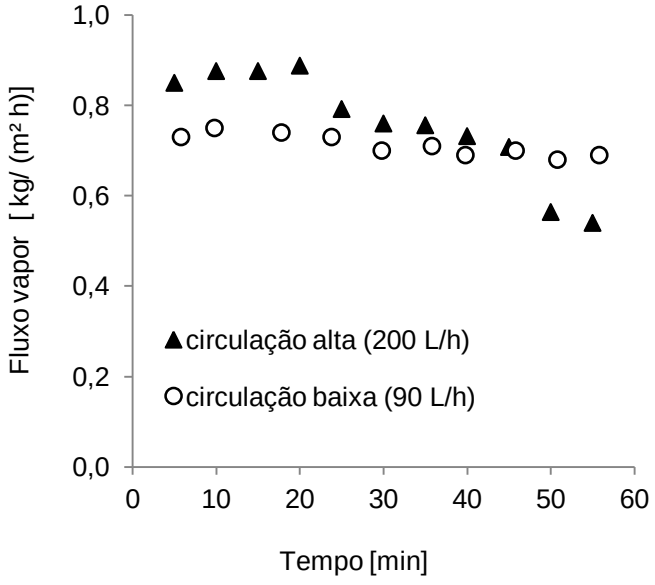
4.2.3 Fluxo de vapor

Conforme pode ser observado na Figura 4.8, nos primeiros 15 minutos de operação foram medidos fluxos de vapor na ordem de 0,86 ± 0,02 e 0,74 ± 0,01 kg/(m^2 h) para as respectivas circulações alta e baixa (médias aritméticas e desvios padrão dos três primeiros valores medidos a cada 5 minutos). Essa diferença é atribuída à maior MLDT na situação de circulação alta, que implica um maior gradiente de pressão de vapor interfacial na membrana. Os valores de fluxo calculados foram de 0,74 e 0,66 kg/ (m^2 h), respectivamente, subestimando os valores medidos da mesma forma que

para solução subsaturada (Capítulo 3), mas ainda considerado aceitável com desvio até de 14 % – é considerado aceitável porque nenhum parâmetro das equações do sistema foi ajustado para a unidade experimental em particular e pela possível divergência entre os parâmetros da membrana fornecidos pelo fabricante e o real utilizado, principalmente no que se refere à espessura e à porosidade (Capítulo 3). Assim, as informações calculadas pelas equações são consideradas válidas, o que inclui os valores dos coeficientes de polarização, CPT_m e CPC_m, discutidos no item 4.2.4. O subscrito ”m” refere-se à média aritmética entre a entra e saída do módulo de membranas.

Notam-se também decréscimos no fluxo de vapor em torno de 40 e 10 % em relação aos valores iniciais para as respectivas circulações alta e baixa. Essas quedas foram associadas à formação de incrustação sobre as membranas, ocasionando redução de permeabilidade, sendo mais pronunciada na situação com circulação alta, em que o fluxo é maior e as polarizações são mais intensas – valores menores de CPT_m e maiores de CPC_m – ver discussão no item 4.24.

Figura 4.8 – Comportamento do fluxo de vapor ao longo do tempo para as circulações alta e baixa de concentrado



Fonte: autor

4.2.4 Polarizações na Membrana

Utilizando as equações e correlações apresentadas no Capítulo 3, foram calculados os números de Reynolds (Re) de 2300 e 1000 para os escoamentos de concentrado, respectivas circulações alta e baixa no canal do casco, e de 1300 para o escoamento de destilado, circulação alta no canal dos capilares. Dessa maneira, os coeficientes de transporte de calor e massa foram calculados, obtendo-se respectivamente valores em torno de $h_{H/C,m}$=1500 W/(m² K) e K_L=1,60x10^{-5} m/s, associados ao regime de escoamento laminar em geometria casco-tubular. Como consequência, os fenômenos de polarização na membrana ocorrem de maneira mais intensa do que o esperado em regime de escoamento turbulento. De fato, a concentração de soluto próximo à interface da membrana foi estimada em aproximadamente 2% maior que a concentração no seio da solução para a circulação alta e 1% maior para a circulação baixa, valores de CPC_m de 1,017 e 1,011, respectivamente. Esta maior polarização obtida na situação de circulação alta foi associada ao maior fluxo de evaporação.

Analogamente, a polarização de temperatura fez com que as temperaturas próximas às interfaces opostas da membrana fossem mais próximas uma das outras do que as temperaturas nos respectivos seios dos líquidos. Assim, o CPT_m obtido foi de 0,74 para circulação alta e 0,78 para circulação baixa. Reiterando o concluído no Capítulo 3, que a polarização de temperatura aumenta (valores de CPT_m menores) com o aumento de Re, que, por sua vez, incrementa a MLDT e o gradiente de pressão de vapor, o que leva a fluxos maiores.

A temperatura e a concentração nas proximidades das interfaces opostas dos poros da membrana determinam o gradiente de pressão de vapor interfacial, que é a força motriz do fluxo de vapor. Dessa maneira, para circulação alta o gradiente de pressão de vapor interfacial (2,15 kPa) obtido foi em torno de 60 % menor do que o que seria obtido na ausência de polarizações de temperatura e concentração (5,43 kPa) e, para a circulação baixa, a condição interfacial (1,91 kPa) em relação à condição ausente de polarizações (4,54 kPa) foi 58 % menor. Ou seja, esses são os respectivos incrementos máximos que podem ser alcançados com base na fluidodinâmica e nos valores de fluxo na membrana.

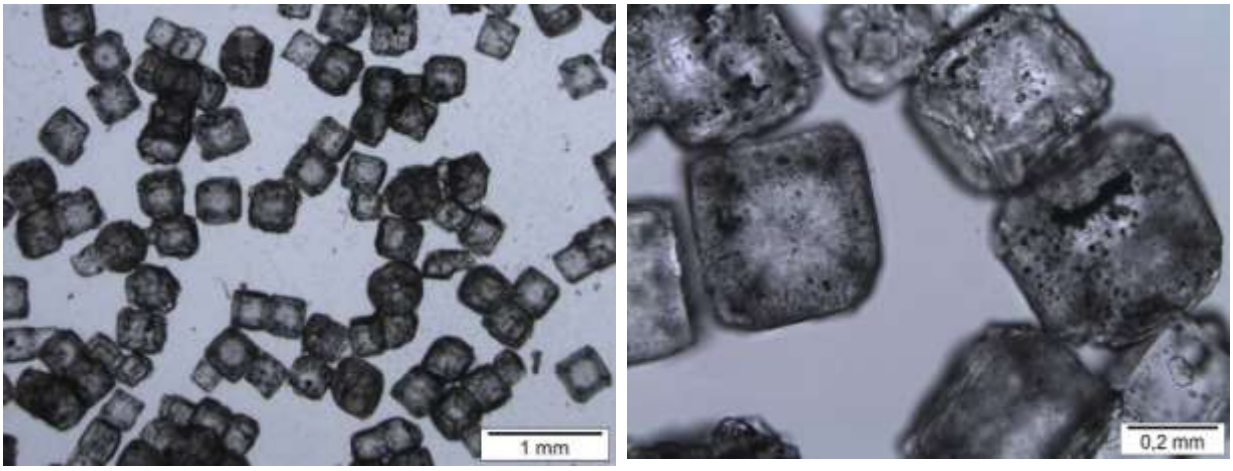
4.2.5 Rendimento da Cristalização

O rendimento mássico da cristalização (Nývlt *et al.*, 2001), definido como a massa de sólido medida (real) pela massa de sólido esperada a partir da massa de solvente evaporada (teórica), foi de 56 e 47 % para as circulações alta e baixa, respectivamente. Os sólidos remanescentes ficaram retidos na unidade experimental sob a forma de incrustações e depósitos (superfície das membranas, parede do cristalizador, parede do vaso de concentrado e nos acidentes de tubulações como cotovelo, válvula e rotâmetro), sem afetar a vazão de concentrado por aumento de perda de carga no circuito. A parcela de sólidos perdida durante o manuseio à jusante (filtração, lavagem e secagem) foi desprezada.

4.2.6 Caracterização dos Cristais

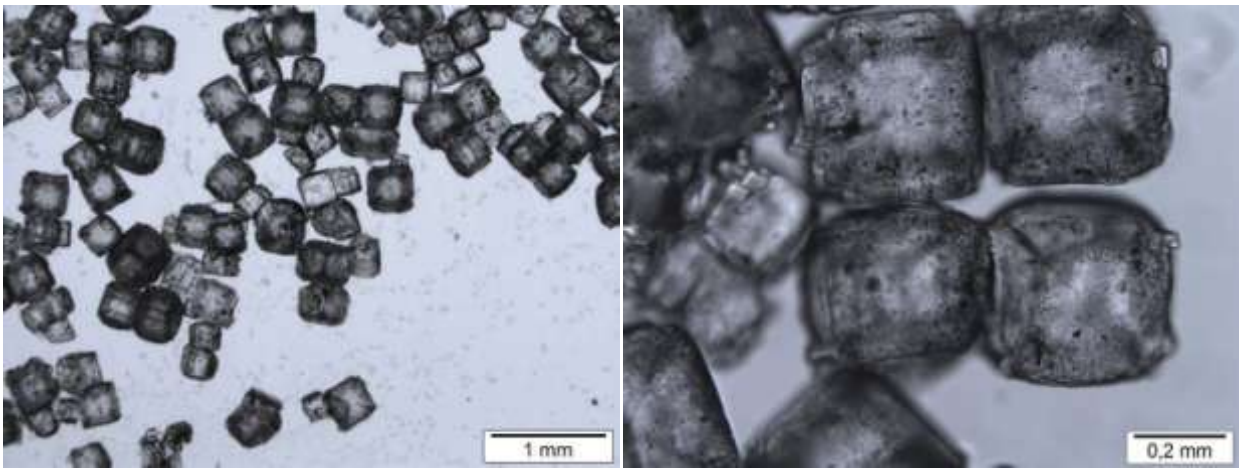
As imagens obtidas por microscopia óptica dos cristais após 60 min (produto) revelam que tanto para a circulação alta quanto para a circulação baixa de concentrado, essas partículas mantiveram a estrutura monocristalina (cristais singulares), com forma predominantemente cúbica iguais às das sementes, ausente de quebra e aglomeração, ver Figuras 4.9 e 4.10. Um ligeiro desgaste nas bordas aponta nucleação secundária, porém pouco pronunciada.

Figura 4.9 – Microscopia óptica dos cristais após 60 min com circulação alta de concentrado



Fonte: autor

Figura 4.10 – Microscopia óptica dos cristais após 60 min com circulação baixa de concentrado

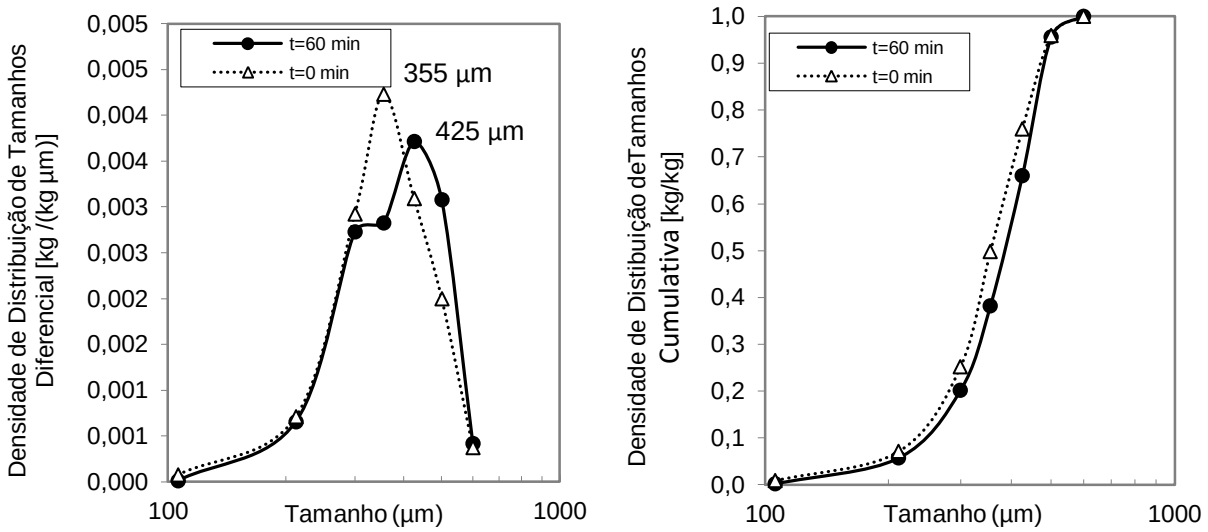


Fonte: autor

Para a operação com circulação alta de concentrado, as curvas apresentadas na Figura 4.11 mostram as densidades de distribuição de tamanhos de cristais diferencial à esquerda e cumulativa à direita, ambas em base mássica. Nota-se na distribuição diferencial que o tamanho característico dominante dos cristais aumentou durante o processo de 355 µm (sementes, t=0 min) para 425 µm (produto, t=60 min). A dispersão de tamanhos indicada pelo coeficiente de variação (CV) das sementes foi de 23 % e do produto de 21 %, o que aponta dispersões similares. Já o tamanho médio ponderado em massa ($L_{4,3}$), este aumentou de 365 µm (sementes, t=0 min) para 385 µm (produto, t=0 min), consistente com a taxa de crescimento do NaCl na faixa de 10^{-7} a 10^{-8} m/s (Mullin, 2001). A distribuição cumulativa foi deslocada da esquerda para a direita em torno do tamanho característico médio acumulado (L_{50}) de 350 µm (sementes, t=0 min) para 387 µm (produto, t=60 min), reiterando o crescimento cristalino. Nenhuma mudança foi observada na quantidade de partículas menores após o processo, mesmo inspecionando as respectivas distribuições em base numérica, em que a resolução é maior para tamanhos menores de partículas. Núcleos primários e secundários provavelmente foram formados, mas, apesar disso, estes não foram evidenciados nas referidas densidades de distribuição de tamanhos de cristais – diferencial e cumulativa, em base mássica (melhor resolução para tamanhos maiores) e em base numérica (melhor resolução para tamanhos menores). Isto era esperado, pois tais partículas devem ter sidos arrastadas pela velocidade ascendente no corpo do cristalizador

para o vaso de concentrado, onde foram dissolvidas devido ao aquecimento e agitação.

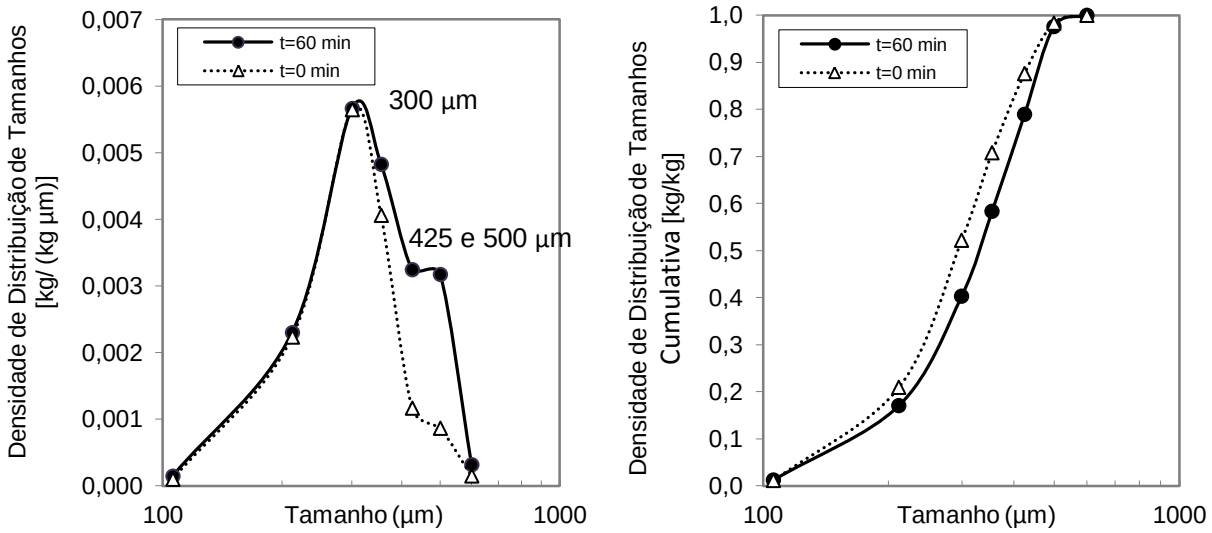
Figura 4.11 – Densidades de distribuição de tamanhos de cristais diferencial à esquerda e cumulativa à direita com circulação alta de concentrado



Fonte: autor

De forma análoga, a Figura 4.12 mostra que, para a circulação baixa de concentrado, o tamanho característico dominante dos cristais se manteve constante (300 µm). Apesar de não aumentar, as populações dos tamanhos seguintes (425 e 500 µm) aumentaram. O CV das sementes foi de 24% e do produto de 31%, o que aponta maior dispersão de tamanhos devido ao crescimento desigual da população de cristais. Em relação ao $L_{4,3}$, este aumentou de 314 (sementes, t=0 min) para 350 µm (produto, t=60 min), também compatível com a taxa de crescimento teórica. A curva cumulativa foi deslocada para direita em torno do L_{50}, de 300 (sementes, t=0 min) para 336 µm (produto, t=60 min), reiterando o crescimento cristalino. Em concordância com o observado para o ensaio anterior, nenhuma mudança foi observada na quantidade de partículas menores, em ambas bases mássica e numérica de densidades de distribuição de tamanhos, e a hipótese para essa observação permanece a mesma, arraste e dissolução dessas partículas no sistema.

Figura 4.12 – Densidades de distribuição de tamanhos de cristais diferencial à esquerda e cumulativa à direita com circulação baixa de concentrado



Fonte: autor

4.3 PROPOSTA PARA OS PROCESSOS ELEMENTARES DE CRISTALIZAÇÃO

Para avaliar os processos elementares de cristalização predominantes, foram calculadas as concentrações de NaCl na entrada e saída do módulo de membranas, tanto no seio da solução quanto na interface solução-vapor nos poros da membrana, ver Figura 4.13. Utilizando a membrana como volume de controle e realizando balanços de massa para a água, para o NaCl e um balanço global do sistema, foi determinada a concentração no seio da solução na saída membrana a partir da concentração do seio da solução na entrada e da quantidade de vapor removida. Para esses cálculos, foram considerados os valores de fluxo de vapor constantes, os quais foram medidos nos instantes iniciais dos experimentos (0,86 e 0,74 kg/(m^2 h) nas respectivas circulação alta e baixa), período de maior estabilidade evaporativa (15 minutos iniciais), por isso não há barras de erros verticais na Figura 4.13. As barras de erros horizontais referem-se aos respectivos desvios padrão das médias aritméticas das temperaturas medidas continuamente no seio da solução, tanto na entrada quanto na saída do módulo de membranas. As condições interfaciais foram calculadas utilizando os coeficientes de polarização de temperatura e concentração, que são indicadores quantitativos de quanto a temperatura é reduzida na interface e

de quanto a concentração de soluto é aumentada. Para a circulação alta, a temperatura na interface foi reduzida em 2,0 °C (calculada) e a molalidade do soluto aumentada em 2% (calculada). Na circulação baixa, a temperatura na interface foi reduzida em 1,6 °C (calculada) e a molalidade do soluto aumentada em 1 % (calculada). Apesar das temperaturas interfaciais não serem medidas e sim calculadas, considerou-se que elas possuam as mesmas variações das respectivas temperaturas no seio da solução, ou seja, com as mesmas barras de erros horizontais. Além dessas considerações, as seguintes premissas foram adotadas:

i) a solução sobrenadante saindo do cristalizador estava saturada, supõe-se que toda a supersaturação gerada na membrana era consumida no cristalizador. Consequentemente, na entrada da membrana o seio da solução estava subsaturado devido à temperatura maior do que a do cristalizador;

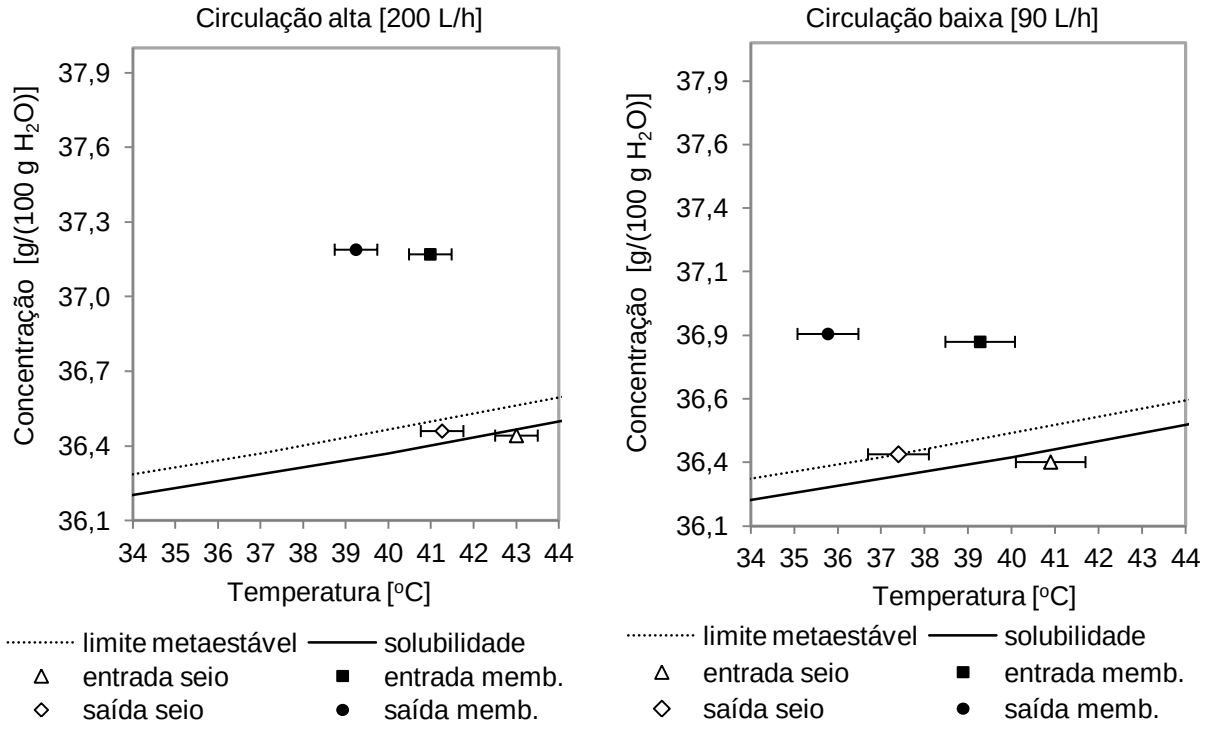
ii) não há consumo de supersaturação no interior do módulo de membranas. Consequentemente, na saída da membrana o seio da solução estava ligeiramente supersaturado devido à remoção de parte do solvente e resfriamento da solução.

A Figura 4.13 também apresenta a curva de solubilidade do sistema e a respectiva curva do limite metaestável (Zemaitis, 1986). Conforme pode ser observado, a concentração de NaCl nas proximidades da interface com os poros da membrana excede o limite metaestável, tanto na entrada quanto na saída do módulo. Isso indica que a nucleação primária heterogênea deve ocorrer na superfície da membrana ao longo de toda sua extensão, a qual eventualmente resulta na formação de incrustação por cristalização. Formulou-se a hipótese de que a formação de tal incrustação foi a responsável pelo decréscimo de fluxo observado experimentalmente. Inspeção visual da membrana mostrou que de fato a deposição de cristais ocorreu. Assim, na situação com circulação alta, a supersaturação na interface com a membrana é maior, consistente com a maior queda de fluxo observada experimentalmente e ligeiro aumento de condutividade elétrica do destilado, ambos devido à maior taxa de nucleação primária heterogênea na membrana (incrustação por cristalização).

Mesmo com efeitos reduzidos de polarização, é pouco provável que a nucleação primária heterogênea seja evitada neste sistema, uma vez que o NaCl possui uma zona metaestável estreita. Dessa maneira, qualquer aplicação industrial de *MDC*

para cristalização de NaCl deve levar em consideração medidas para lidar com a inerente formação de incrustação por cristalização sobre a membrana.

Figura 4.13 – Concentração de NaCl no seio da solução e nas proximidades da interface solução-vapor na entrada e saída do módulo para as circulações alta e baixa de concentrado



Fonte: autor

Uma parcela dos cristais formada por nucleação primária heterogênea pode, em princípio, não permanecer aderida na superfície da membrana. Tais sólidos escoariam para o cristalizador, onde seriam imediatamente arrastados para fora devido aos seus tamanhos menores que o tamanho de corte do leito, sendo, na sequência, dissolvidos no vaso de concentrado devido ao aquecimento e agitação. Logo, os pequenos cristais formados por nucleação primária heterogênea que foram soltos em solução e os formados por nucleação secundária, não influenciariam a população de cristais no cristalizador. A baixa contaminação salina do destilado indica que uma parte desprezível da incrustação formada na superfície da membrana adentra para o interior dos seus poros, resultando, assim, em uma pequena passagem de solução através da mesma. Vale destacar que somente houve molhamento dos poros na situação com fluxo maior e, consequentemente, supersaturação local também maior (circulação alta).

Após o processamento, os cristais em suspensão mantiveram a forma cúbica das sementes, indicando que não houve quebra e nem aglomeração (microscopia óptica). Além disso, os cristais aumentaram de tamanho devido ao crescimento cristalino pelo consumo da supersaturação gerada na membrana (análise granulométrica). Estes cristais apresentaram bordas ligeiramente arredondadas devido à abrasão, indício de nucleação secundária, porém pouco pronunciada. Assim sendo, pode-se afirmar que o cristalizador isotérmico de leito fluidizado com fluxo ascendente operou satisfatoriamente, tendo como processos elementares de cristalização predominantes o crescimento cristalino com sutil nucleação secundária.

4.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O fluxo de vapor no módulo de membranas alimentado com solução aquosa de NaCl saturada para supersaturação da mesma, foi controlado pelo gradiente de pressão de vapor interfacial, assim como no caso de solução subsaturada (Capítulo 3). No entanto, no caso de supersaturação, o fluxo decaiu rapidamente com o tempo devido à formação de incrustação por cristalização sobre a membrana (inspeção visual). Essa incrustação foi esclarecida como sendo por nucleação primária heterogênea sobre a superfície polimérica da membrana, a qual por sua vez é originada pela alta supersaturação local gerada nas proximidades da interface solução-vapor adjacente aos poros da membrana. A nucleação primária heterogênea deve ocorrer porque a supersaturação excede o limite metaestável do sistema ($NaCl$-H_2O). É pouco provável que este fenômeno seja completamente evitado, mesmo que as polarizações de temperatura e concentração sejam drasticamente reduzidas em unidades de grande porte, pois a zona metaestável do sistema em pauta é estreita. Aparentemente, a supersaturação na saída do módulo de membranas é convenientemente reduzida em um cristalizador isotérmico de leito fluidizado com fluxo ascendente. Os processos elementares e acessórios de cristalização predominantes no cristalizador são o crescimento cristalino molecular e a nucleação secundária pouco pronunciada. É possível que outros mecanismos de cristalização também tenham ocorrido concomitantemente, mas, na unidade de bancada, esses não se destacaram.

5 FORMAÇÃO DE INCRUSTAÇÃO COM MEMBRANAS SUBMERSAS EM CRISTALIZADOR

Conforme discutido nos capítulos anteriores, quando a solução NaCl-H_2O é concentrada por *DCMD* (*direct contact membrane distillation*), os efeitos de polarizações de temperatura e concentração adjacentes à membrana reduzem o gradiente de pressão de vapor nas suas interfaces opostas em até 59 % em relação ao seio dos líquidos (Capítulo 3). Além da redução no fluxo de vapor, essas polarizações somadas à estreita zona metaestável da solução, induzem a nucleação primária heterogênea do soluto sobre toda a extensão da membrana – formação de incrustação por cristalização. Essa incrustação eventualmente reduz a permeabilidade da membrana, o que acarreta em quedas de fluxo transmembrana (Capítulo 4). Em algumas situações a incrustação adentra aos poros da membrana, facilitando a contaminação do destilado com solução. A partir dessas observações e com base nas teorias clássicas de cristalização, é sugerido utilizar os próprios cristais em suspensão no vaso de cristalização de forma a incrementar a turbulência na região adjacente à superfície da membrana e consumir a supersaturação local gerada. Nesse contexto, neste capítulo avalia-se a formação de incrustação em uma unidade de bancada em batelada com membranas submersas em cristalizador. Em uma primeira série de experimentos, foram conduzidos ensaios variando o tamanho de cristais (sementes) e a potência dissipada de agitação na suspensão e, em uma segunda série, foram variados o fluxo de vapor e a fração volumétrica de sementes. As condições experimentais em ambas séries foram determinadas de forma a variar a fluidodinâmica (tamanho de sementes, configuração da membrana, potência dissipada de agitação e volume de sementes) e supersaturação local (área superficial de sementes, polarizações na membrana e volume de sementes) nas proximidades da interface solução-vapor. Observou-se que uma superfície de sementes maior sob uma maior turbulência impactam positivamente na redução de incrustação, bem como a condição sob polarizações menores. Uma alta fração volumétrica de sementes sob elevada turbulência contribuiu para o aumento de incrustação, provavelmente por deposição particulada. Os processos elementares e acessórios de cristalização foram esclarecidos através de análises de imagens e distribuição de tamanhos dos cristais em suspensão.

5.1 METODOLOGIA

5.1.1 Unidade Experimental

1ª série de experimentos: tamanho de sementes e intensidade de agitação

O vaso de cristalização e a membrana utilizados possuem as mesmas características apresentadas no Capítulo 4 (item 4.1.1), exceto que neste a membrana não está inserida em um módulo de fibras ocas. Neste, a membrana consiste de dois tubos conectados em série, com comprimento total de 0,58 m, espessura de 1,5 mm, diâmetro externo de 8,5 mm e área efetiva total de 0,016 m^2, os quais se encontram submersos em forma de "U" no cristalizador (Figura 5.1).

A fração de sementes adicionada no leito fluidizado foi mantida em 10 % do volume útil do vaso de cristalização (60 mL), em duas faixas de tamanhos, 355-300 e 125-106 µm, classificadas por peneiramento (item 5.1.2). Para suspensão dos sólidos, ora utilizou-se somente a vazão de circulação de concentrado, outrora combinou-se essa com agitação mecânica (impelidor de pás inclinadas, 225 RPM). Como o tamanho característico dos sólidos varia, há necessidade de ajuste da vazão de circulação para fluidização. Foram fixadas vazões máximas de fluidização (200 e 100 L/h), limitadas pela velocidade de sedimentação dos sólidos de acordo com o equacionamento discutido no Capítulo 4 (item 4.1.3). Em relação ao fluxo de vapor, esse foi fixado através do ajuste de temperatura na entrada da membrana, 10 °C (destilado no interior dos tubos) e 50 °C (concentrado no exterior dos tubos – corpo do cristalizador). O fluxo foi imposto de forma a fixar as polarizações na membrana e, consequentemente, a supersaturação local gerada.

A potência dissipada no leito (ϵ, eq. **5.1**) foi definida como a razão da taxa de energia dissipada por tempo ($P_{dissipada}$) por massa de suspensão ($m_{suspensão}$). Essa taxa de energia foi dissipada tanto por agitação mecânica (eq. **5.2**) quanto por circulação de concentrado (eq. **5.3**).

$$\epsilon = \frac{P_{dissipada}}{m_{suspensão}} \qquad \textbf{(5.1)}$$

Para o caso de agitação mecânica, a $P_{dissipada}$ foi calculada em função do número de potência (N_{pot}), massa específica do líquido e do sólido (ρ_L e ρ_S), teor de sólidos (1-ε), rotação do impelidor (N) e diâmetro do impelidor (D) (Fernandes Joaquim Junior *et al.*, 2007). Vale destacar que o N_{pot} foi calculado a partir de correlações empíricas em função da geometria e dimensões do impelidor e vaso de cristalização (Nagata, 1975).

$$P_{dissipada,\ agitação} = N_{pot}\ \rho_{ss}\ N^3\ D^5 \qquad \textbf{(5.2a)}$$

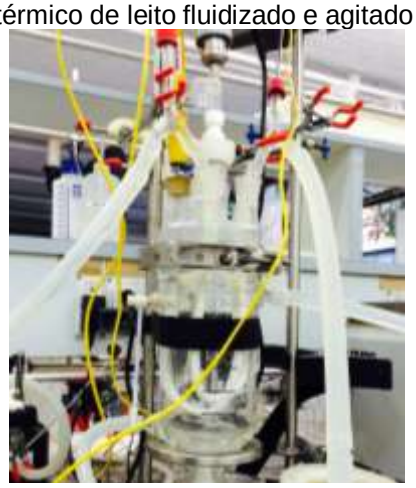
$$\rho_{ss} = \varepsilon\ \rho_L + (1-\varepsilon)\ \rho_S \qquad \textbf{(5.2b)}$$

Para o caso de fluidização (circulação de concentrado), a $P_{dissipada}$ foi calculada em função da queda de pressão no leito (Δp_{leito}) e vazão de circulação de concentrado (F_H) a partir da equação de Bernoulli, desprezando as variações de energia cinética e potencial. Em situação de fluidização, Δp_{leito} é igual ao peso do leito ($m_{sólidos}$ x g) pela área da seção transversal do mesmo (A_{leito}) (Richardson *et al.*, 2002).

$$P_{dissipada,\ fluidização} = \frac{\Delta p_{leito}}{\rho_L} \times \dot{m}_L = \Delta p_{leito} \times F_H \qquad \textbf{(5.3a)}$$

$$\Delta p_{leito} = \frac{m_{sólidos} \times g}{A_{leito}} \qquad \textbf{(5.3b)}$$

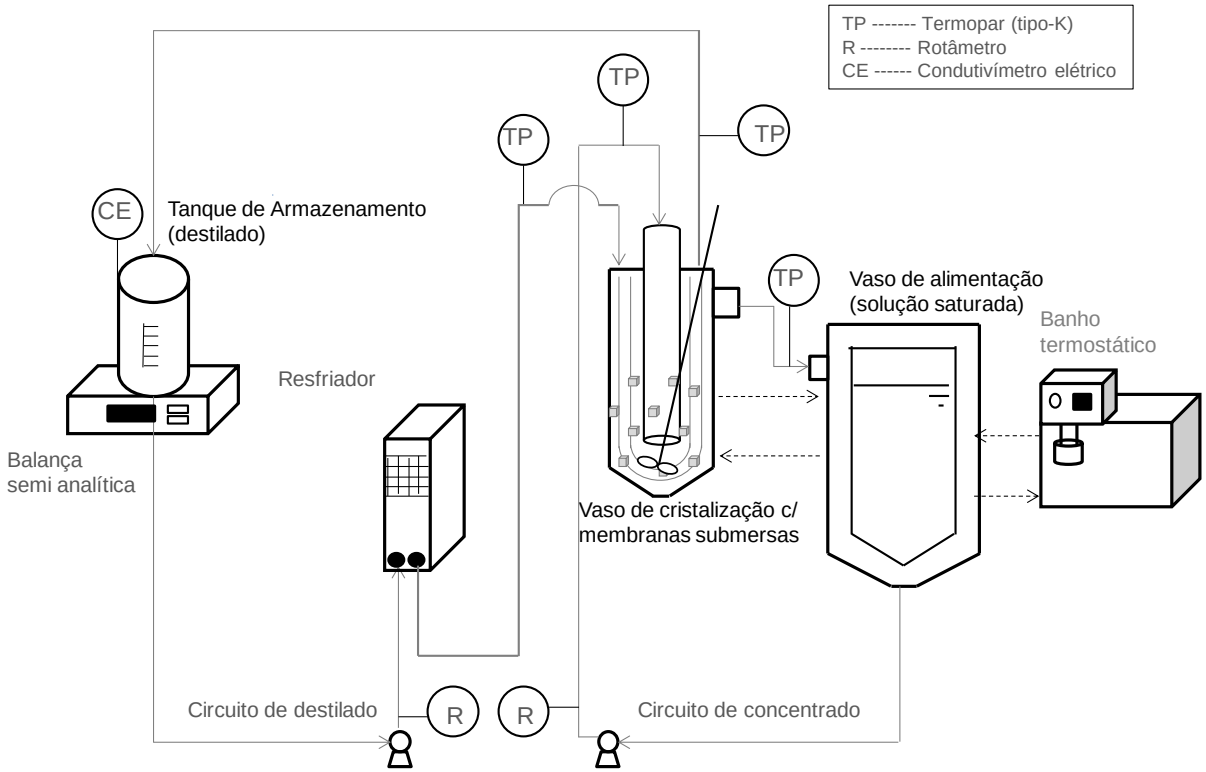
Figura 5.1 – Cristalizador isotérmico de leito fluidizado e agitado com membranas submersas



Fonte: autor

A unidade experimental é apresentada esquematicamente na Figura 5.2, sendo similar à do Capítulo 4 (processo *MDC* convencional: cristalizador em série com membranas), exceto que nesta ocorre a evaporação, condensação e a cristalização em um mesmo equipamento (processo *MDC* modificado: cristalizador com membranas submersas) em vez de em equipamentos separados. Água pura fria (destilado) foi circulada no interior da membrana (tubos) e solução salina aquecida (concentrado) circulada no exterior da membrana (corpo do cristalizador).

Figura 5.2 – Representação esquemática da unidade *MDC* modificada



Fonte: autor

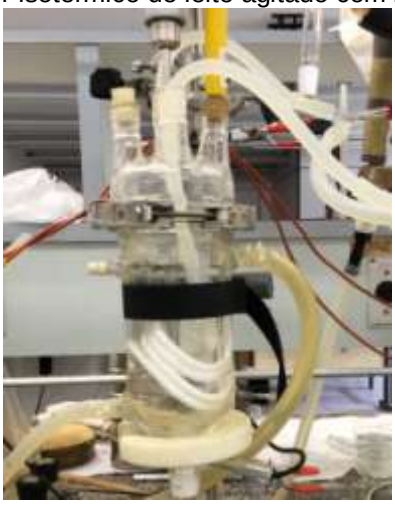
2ª série de experimentos: fração volumétrica de sementes e fluxo evaporativo

O vaso de cristalização utilizado foi mantido o mesmo, porém, a membrana foi substituída por um único tubo com comprimento total de 0,97 m, espessura de 1,5 mm, diâmetro externo de 8,5 mm e área efetiva total de 0,026 m^2, o qual se encontra submerso em forma de espiral no interior do cristalizador (Figura 5.3). Essa modificação foi realizada no intuito de aumentar a capacidade evaporativa do

sistema pelo incremento de área efetiva de membrana, porém tem como consequência a alteração da fluidodinâmica no meio.

A fração volumétrica de cristais inicial no leito foi de 0 ou 15 % do volume útil do cristalizador (60 mL), na faixa de tamanhos de 300-250 µm. Para suspensão desses, utilizou-se somente agitação mecânica intensa (impelidor de pás inclinadas, 1020 RPM). Em relação ao fluxo de vapor, esse foi variado através do ajuste da temperatura na entrada da membrana, 12 ou 9 °C, e no corpo do cristalizador, 58 ou 38 °C, de forma a aumentar ou reduzir o gradiente de pressão de vapor interfacial na membrana. Da mesma maneira que na primeira série, calculou-se a potência dissipada no leito através das eq. **5.1** e **5.2**, pois foram utilizados o mesmo vaso de cristalização e mesmo impelidor, desconsiderando a modificação na membrana.

Figura 5.3– Cristalizador isotérmico de leito agitado com membranas submersas



Fonte: autor

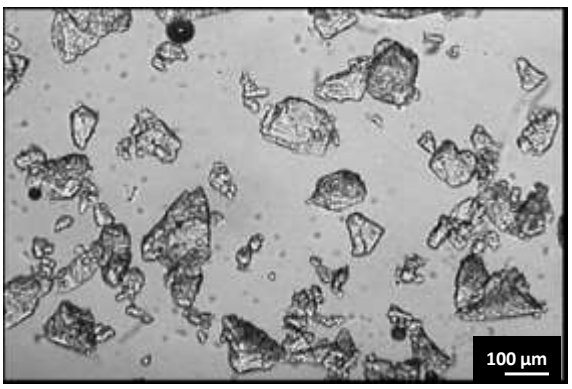
Utilizou-se a mesma unidade apresentada na Figura 5.2, entretanto, sem a vazão de circulação de concentrado (circuito de concentrado) e sem o vaso de alimentação. A suspensão dos sólidos foi realizada somente por agitação mecânica. A alimentação foi realizada manualmente no cristalizador através da reposição de solução mãe de forma intermitente.

5.1.2 Preparo dos Cristais (Sementes)

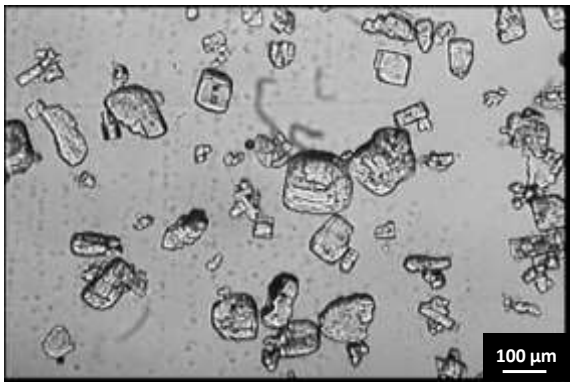
Cristais de NaCl com pureza analítica foram secos em estufa a 50 °C (TE-393/l, Tecnal®) até obtenção de massa constante. Uma parte desses foi submetida a moagem em moinho de bolas (Pulverisette 5, Fritsch®) durante 25 minutos para redução de tamanho. Na sequência, esses foram classificados manualmente durante 10 minutos em três faixas de tamanhos, 355-300, 300-250 e 125-106 µm, com auxílio de peneiras padronizadas da série Tyler.

A fração de cristais moídos foi retida na faixa de 125-106 µm e submetida ainda a um processo adicional de amadurecimento. Esse consiste na suspensão dos cristais em solução ligeiramente supersaturada para dissolução de fragmentos (finos) e restauração das bordas e faces danificadas pela moagem (crescimento cristalino) acompanhado de eventual desgaste por atrito (Kalbasenka *et al.*, 2007). Foi validado por microscopia óptica que ao se adicionar ao vaso de cristalização uma fração volumétrica de cristais moídos de 10% v/v, suspendidos sob agitação mecânica mínima para não formação de zonas estagnadas (215 RPM e $\epsilon_{agitação}$ = 0,03 W/kg), em uma solução a 50 °C com 1 °C de subresfriamento, resulta, após 1 hora de amadurecimento, em cristais com regularidade de forma superior ao inicial e menor dispersão de tamanhos (observação qualitativa) – ver Figura 5.4. Estas condições foram especificadas visando reproduzir as condições dos ensaios de cristalização da primeira série de experimentos, pois os cristais amadurecidos foram imediatamente adicionados aos respectivos ensaios.

Figura 5.4 – Microscopia óptica dos cristais moídos (à esquerda) e após amadurecimento (à direita)



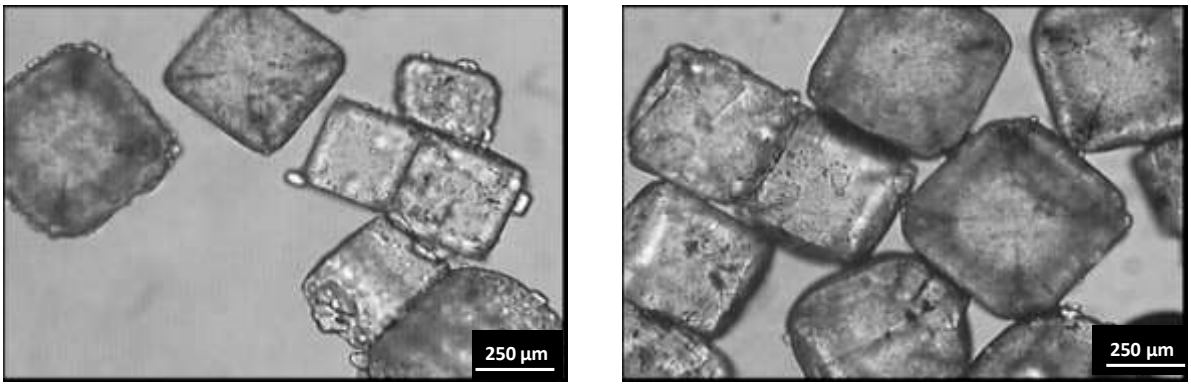
,



Fonte: autor

Já as frações retidas nas faixas de 355-300 e 300-250 µm foram lavadas com água destilada à 25 °C na proporção de 1 mL a cada 3,5 g de sólido. Essa lavagem ocasiona uma dissolução de 10 % em massa de cristais, suficiente para remoção de finos oriundos do manuseio do material seco, acompanhada de ligeiro desgaste das bordas por atrito.

Figura 5.5 – Microscopia óptica dos cristais peneirados na faixa de tamanhos de 355-300 µm (à esquerda) e após lavagem (à direita)



Fonte: autor

Após amadurecimento ou lavagem, os cristais foram filtrados sob vácuo em filtro com retenção nominal de 2 µm. Analogamente ao Capítulo 4 (item 4.1.2), o número total de cristais adicionados foi calculado através do volume de sólido retido entre as peneiras. A média aritmética entre as aberturas das peneiras foi adotada como o tamanho característico dos cristais. Por serem partículas cúbicas conhecidas, foram utilizados os fatores de forma pertinentes para o cálculo da área e volume. Esses dados forneceram sementes com as características reportadas na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Dados das sementes calculados

Tamanho característico [10^{-4} m]	Volume [10^{-11} m^3/cristal]	Área superficial [10^{-7} m^2/cristal]	Quantidade [10^6]	Área total [m^2]
3,28 ± 0,28	3,51 ± 0,96	6,44 ± 1,13	1,7 ± 0,5	1,10 ± 0,10
2,75 ± 0,25	2,08 ± 0,62	4,54 ± 0,86	4,4 ± 1,5	2,02 ± 0,20
1,16 ± 0,10	0,15 ± 0,04	0,80 ± 0,14	39 ± 11,5	3,12 ± 0,28

5.1.4 Procedimento Operacional

1ª série de experimentos: tamanho de sementes e intensidade de agitação

A unidade foi alimentada com 1,24 kg de solução NaCl-H_2O saturada a 51 °C (solução-mãe) no circuito de concentrado e 3,00 kg de água destilada no circuito de destilado a temperatura ambiente de 25 °C. Na sequência, foi aplicado um leve subresfriamento de 1 °C ao cristalizador (50 °C) para adição dos cristais (0,13 kg de sementes), com tamanhos característicos de 116 ± 10 ou 328 ± 25 µm. A Tabela 5.2 apresenta os parâmetros impostos no cristalizador em estudo. Vale destacar que os fluxos iniciais são médias aritméticas e respectivos desvios padrões entre os valores iniciais medidos nos 4 ensaios. Fixaram-se as temperaturas de 50 e 10 °C no seio das correntes de entrada em ambos os lados da membrana. A corrente de destilado foi circulada a 190 L/h e a de concentrado a 200 ou 100 L/h. Em alguns ensaios foi adicionada agitação mecânica no cristalizador, 225 RPM. O processo foi conduzido em batelada, com duração de 3 horas. Ao final dos ensaios, os cristais em suspensão foram removidos do sistema e caracterizados morfologicamente por microscopia óptica, conforme procedimentos descritos no Capítulo 4 (item 4.1.6 e 4.1.7, respectivamente).

Tabela 5.2 – Parâmetros impostos no cristalizador

Parâmetro	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4
$N_{inicial}$ [kg/ (m^2 h)]	1,68 ± 0,09	1,68 ± 0,09	1,68 ± 0,09	1,68 ± 0,09
$L_{sementes}$ [µm]	116 ± 10	116 ± 10	328 ± 28	328 ± 28
(1-ε) [%v/v]	10	10	10	10
$\epsilon_{agitação}$ [W/kg]	0,03	-	0,03	-
$\epsilon_{fluidização}$ [W/kg]	0,01	0,01	0,02	0,02

2ª série de experimentos: fração volumétrica de sementes e fluxo evaporativo

A unidade foi alimentada com 0,60 kg de solução NaCl-H_2O saturada a 58 ou 38 ºC (solução-mãe) no cristalizador, nos ensaios com sementes, ou, com 0,70 kg nos ensaios sem sementes e 2,00 kg de água destilada no circuito de destilado a temperatura ambiente de 25 °C. Para os ensaios com sementes, foi aplicado um leve subresfriamento de 1 °C ao cristalizador (57 ou 37 °C) previamente à sua adição (0,20 kg de sementes), com tamanho característico de 275 ± 25 µm. A Tabela 5.3 apresenta os parâmetros impostos no cristalizador. Vale destacar que os fluxos iniciais são médias aritméticas e respectivos desvios padrões entre os valores iniciais medidos nos 2 ensaios com fluxos maior e menor. Fixou-se a agitação mecânica em 1020 RPM no cristalizador e a corrente de destilado foi circulada a 110 L/h na membrana. A temperatura no interior do cristalizador e na entrada da membrana foram variadas, de forma a manipular os valores de fluxo (maior e menor). Também foi variada a fração volumétrica de sementes, 0 ou 15 % v/v. O cristalizador foi alimentado com solução-mãe de forma intermitente a cada 60 mL de solvente evaporado. O processo foi conduzido em batelada alimentada, com duração limitada pela incrustação da membrana. Após, os cristais em suspensão foram removidos do sistema, quantificados, caracterizados morfologicamente por microscopia óptica e distribuição de tamanhos por difração a laser. A parcela aderida na membrana também foi quantificada, bem como a produção teórica total esperada e perdas, através do diagrama de fases do sistema (solubilidade).

Tabela 5.3 – Parâmetros impostos no cristalizador

Parâmetro	Ensaio 5	Ensaio 6	Ensaio 7	Ensaio 8
$N_{inicial}$ [kg/ (m^2 h)]	1,12 ± 0,10	1,12 ± 0,10	0,60 ± 0,08	0,60 ± 0,08
$L_{sementes}$ [µm]	0	275 ± 25	0	275 ± 25
(1-ε) [%v/v]	0	15	0	15
$\epsilon_{agitação}$ [W/kg]	3,0	3,0	3,0	3,0

5.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.2.1 Gradiente de temperatura

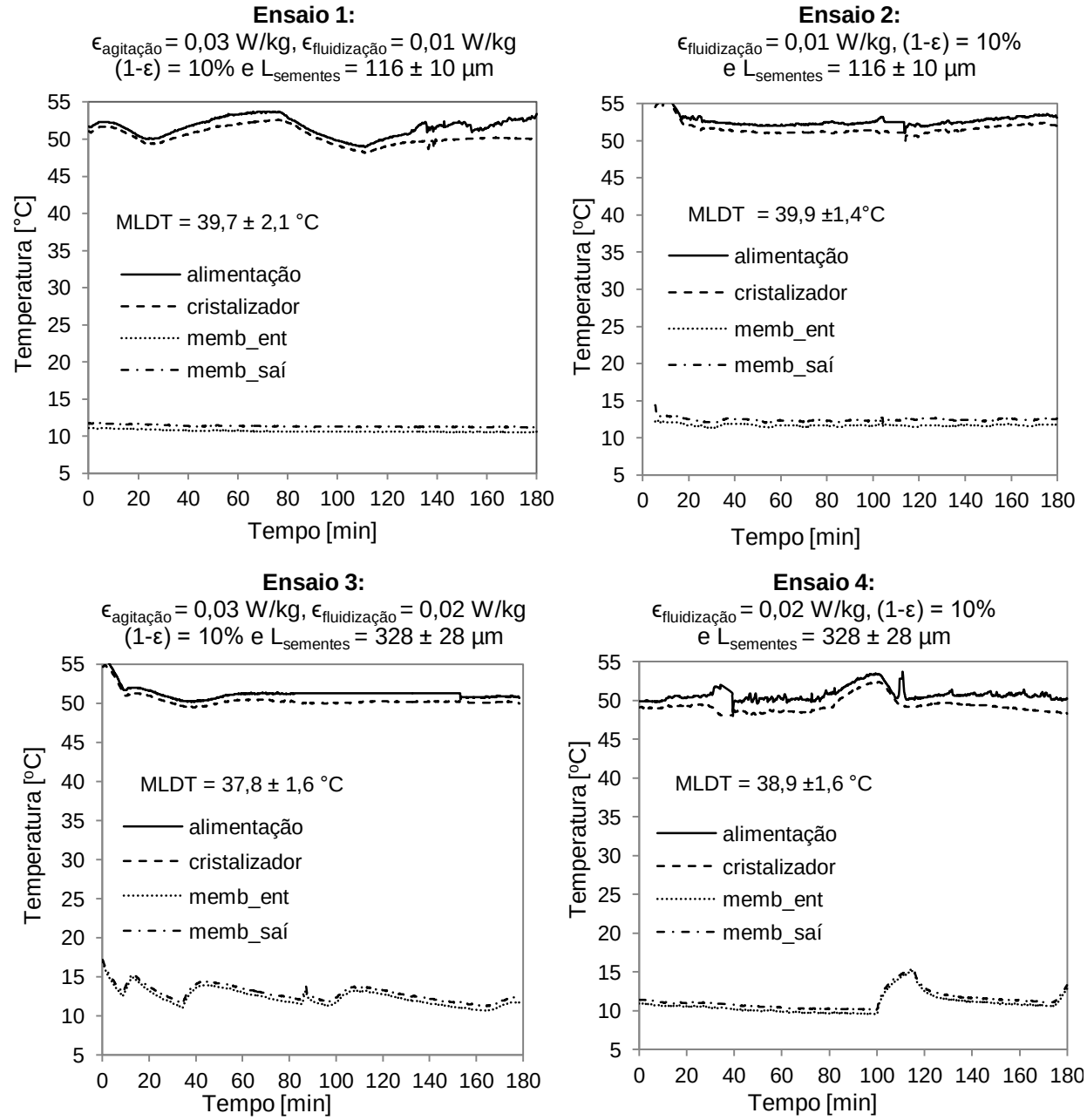
1ª série de experimentos: tamanho de sementes e intensidade de agitação

A temperatura no seio líquido das correntes de entrada e saída do cristalizador com membranas submersas ao longo do tempo são apresentadas na Figura 5.6. Observa-se que as médias logarítmicas de diferença de temperaturas (MLDT) se mantiveram em torno de 40 °C, com pequenas oscilações devido a instabilidades durante a operação da unidade associadas ao tempo de resposta dos equipamentos de troca térmica (camisa de aquecimento e resfriador de placas). A princípio, isto indica gradiente de pressão de vapor interfacial e fluxo evaporativo sem grandes variações ao longo do tempo para todos os ensaios desta série.

2ª série de experimentos: fração volumétrica de sementes e fluxo evaporativo

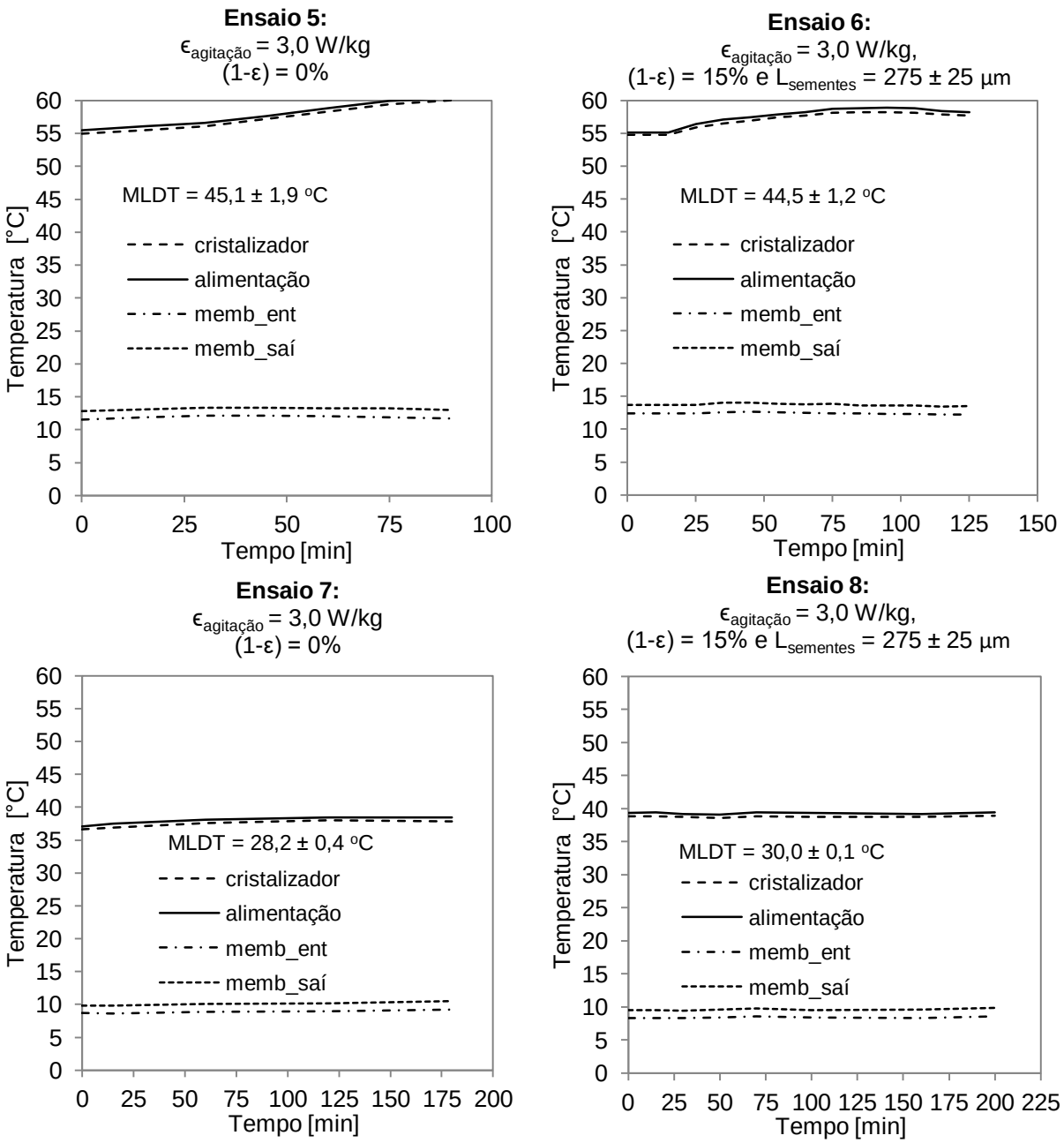
A temperatura no seio líquido das correntes de entrada e saída do cristalizador com membranas submersas ao longo do tempo são apresentadas na Figura 5.7. Observa-se que as MLDT se mantiveram com pouca oscilação em torno de 45 °C para os ensaios com fluxo maior (5 e 6) e em torno de 29 °C para os ensaios com fluxo menor (7 e 8). O que indica gradiente de pressão de vapor interfacial e fluxo evaporativo sem grandes variações ao longo do tempo para as respectivas condições de fluxo maior e menor.

Figura 5.6 – Gradiente de temperatura ao longo do tempo



Fonte: autor

Figura 5.7 – Gradiente de temperatura ao longo do tempo



Fonte: autor

5.2.2 Fluxo de Vapor

1ª série de experimentos: tamanho de sementes e intensidade de agitação

Conforme observado na Figura 5.8, o fluxo de vapor com sementes menores e agitação mecânica (ensaio 1) ficou estável durante as 3 horas de operação, com

valor médio de 1,65 ± 0,06 kg/ (m^2 h) – referente à média aritmética e respectivo desvio padrão dos valores medidos. Nas demais condições houveram quedas de fluxo que foram associadas à formação de incrustação sobre as membranas, uma vez que este fenômeno acarreta na obstrução dos poros da membrana (redução de permeabilidade), confirmado por inspeção visual.

Ainda com sementes menores, mas sem agitação mecânica (ensaio 2), houve uma queda gradual de fluxo de vapor do início ao fim do experimento, atingindo uma redução de 37% em relação ao seu valor inicial após 3 horas de operação, com valor médio de 1,31 ± 0,22 kg/ (m^2 h) – referente à média aritmética e respectivo desvio padrão dos valores medidos. Comparação com o ensaio 1 indica que o uso de agitação mecânica inibe a formação de incrustação.

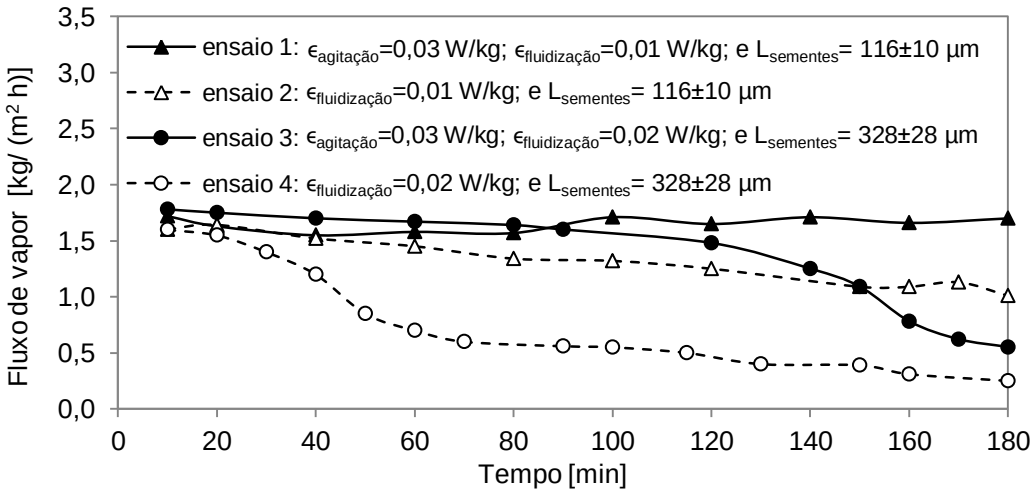
Para explicar o fenômeno observado, considera-se a potência dissipada no leito. No ensaio 2, a dissipação associada à fluidização foi de 0,01 W/kg, enquanto no ensaio 1 a soma das dissipações de fluidização de 0,01 W/kg e de agitação mecânica de 0,03 W/kg resultou numa potencia dissipada quatro vezes maior (0,04 W/kg). A potência dissipada apresenta em teoria um efeito fluidodinâmico, de incrementar o fluxo, a supersaturação local e a incrustação por cristalização na membrana (nucleação primária heterogênea). Este efeito não é, portanto, observado experimentalmente nesta série. Por outro lado, a potência dissipada promove em teoria também um efeito mecânico relacionado aos choques das partículas em suspensão com as paredes da membrana, o qual pode favorecer a remoção ou a deposição de particulados na camada de incrustação. Os resultados experimentais com 10% v/v de sementes e potência dissipada de 0,01 ou 0,04 W/kg, indicam que o efeito mecânico de remoção prevaleceu sobre os efeitos mecânicos de deposição particulada e sobre o efeito fluidodinâmico para essas condições.

Com sementes maiores e agitação mecânica (ensaio 3), houve uma queda de fluxo gradual nas primeiras 2 horas, seguida de uma queda abrupta na última hora de operação, resultando em uma queda de 69% do fluxo inicial, com valor médio de 1,33 ± 0,46 kg/ (m^2 h) – referente à média aritmética e respectivo desvio padrão dos valores medidos. Comparação com o ensaio 1 indica que sementes maiores aceleram a formação de incrustação.

Para explicar o fenômeno observado, considera-se o tamanho das sementes. O tamanho das sementes remete um efeito cinético, em que cristais maiores apresentam menor superfície para consumo da supersaturação local. O uso de sementes maiores reduziu em aproximadamente 3 vezes a área superficial total de cristais (de 3,1 ± 1,9 para 1,1 ± 0,6 m²), aumentando, assim, a incrustação por cristalização na membrana (nucleação primária heterogênea). Por outro lado, o tamanho das sementes pode ser associado também a um efeito fluidodinâmico. Cristais maiores geram mais turbulência pois requerem mais potência dissipada para fluidização, o que incrementa o fluxo de vapor e a incrustação por cristalização na membrana. No caso, a potência dissipada com sementes maiores foi 25% maior que com sementes menores (Tabela 5.2). Em relação ao efeito mecânico, esperava-se que em cristais maiores prevalecesse a remoção e em cristais menores a deposição. No entanto, observou-se o contrário. Provavelmente, nessas condições os efeitos cinético e fluidodinâmico são favorecidos em relação ao mecânico.

Por fim, o fluxo com sementes maiores sem agitação mecânica (ensaio 4), apresenta uma queda abrupta na primeira hora, seguida de uma queda gradual nas últimas 2 horas de operação, resultando em uma queda de 84% do valor inicial, com valor médio de 0,78± 0,47 kg/ (m^2 h). Este ensaio reforça os achados dos ensaios anteriores. Ao combinar as condições que favorecem a formação de incrustação, o decréscimo de fluxo é mais pronunciado.

Figura 5.8 – Valores de fluxo ao longo do tempo variando o tamanho de sementes e a potência dissipada no leito do cristalizador com membranas submersas



Fonte: autor

2ª série de experimentos: fração volumétrica de sementes e fluxo evaporativo

Observa-se na Figura 5.9 que o fluxo decai em todos os ensaios, como resultado de incrustação progressiva sobre as membranas. Sob fluxos iniciais menores (ensaios 7 e 8), verificou-se ser possível operar a unidade por mais tempo do que sob fluxos iniciais maiores (ensaios 5 e 6). A Figura 5.9 mostra também que na presença de sementes (alto teor de sólidos), para ambas as condições de fluxos iniciais (maior e menor), ocorre um ligeiro incremento nos seus valores, mas eles decaem mais rapidamente ao longo do tempo que na ausência de sementes.

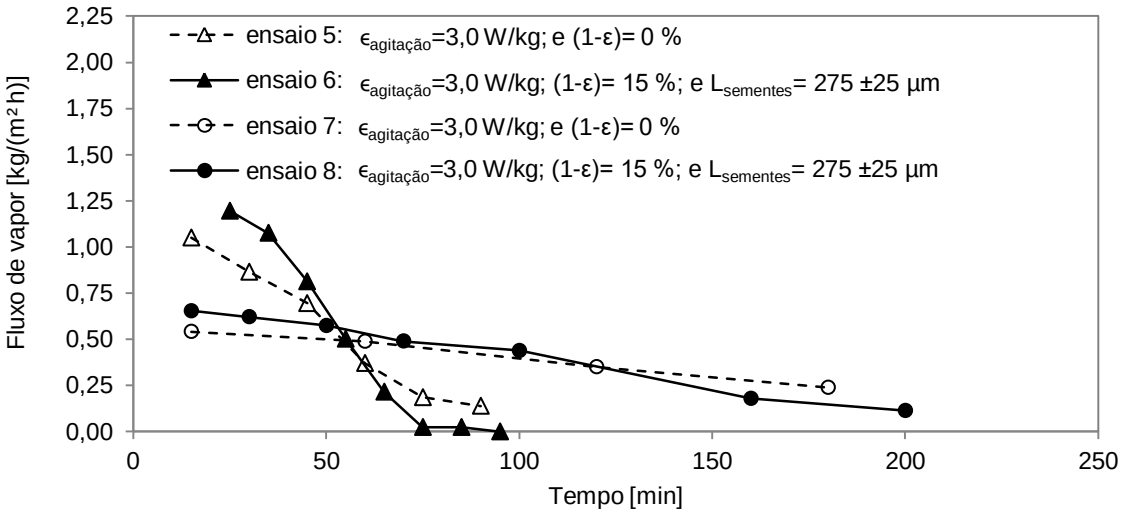
Para explicar os fenômenos observados, considera-se o valor do fluxo de vapor. Nas condições de fluxo maior ocorrem polarizações mais intensas de temperatura e concentração adjacentes à superfície da membrana, o que resulta em maior supersaturação local, contribuindo para uma nucleação primária heterogênea na membrana mais pronunciada (incrustação por cristalização).

Considera-se agora a fração de sementes utilizada de 0 ou 15 % do volume útil do cristalizador. Vale mencionar que a suspensão no cristalizador foi agitada com uma potência dissipada de 3,0 W/kg em todos os ensaios, 75 vezes maior do que na primeira série de experimentos (0,04 W/kg). Observou-se que um alto teor de sólidos (15 % v/v) combinado com uma elevada potência dissipada (3,0 W/kg) favoreceram o efeito mecânico de deposição particulada e o fluidodinâmico de incremento no fluxo em relação aos efeitos cinético de redução de supersaturação e mecânico de remoção particulada. Essas hipóteses foram levantadas de acordo com o comportamento do fluxo ao longo do tempo na Figura 5.9. Era esperado que o efeito cinético com alto teor de sólidos se destacasse e reduzisse a incrustação por cristalização na membrana, bem como o efeito mecânico de remoção sob elevada potência de agitação. Entretanto, possivelmente a elevada potência dissipada contribuiu mais expressivamente para o efeito mecânico de deposição particulada e fluidodinâmico no fluxo.

Por fim, a diferença no comportamento do fluxo de vapor ao longo do tempo nesta série de experimentos se comparados a primeira série pode ser explicada pelo uso de um maior teor de sólidos e de uma maior potência dissipada no cristalizador em relação a primeira. Na primeira (10 % v/v e 0,04 W/kg), os efeitos mecânico de

remoção, e cinético de consumo de supersaturação prevaleceram ao efeito mecânico de deposição particulada e fluidodinâmico de incremento de fluxo. E nesta (15 % v/v e 3,0 W/kg), os efeitos mecânico de deposição particulada e fluidodinâmico de incremento de fluxo prevaleceram aos efeitos cinético de consumo de supersaturação e mecânico de remoção.

Figura 5.9 – Valores de fluxo de vapor ao longo do tempo variando a fração volumétrica de sementes e a condição de fluxo inicial no cristalizador com membranas submersas

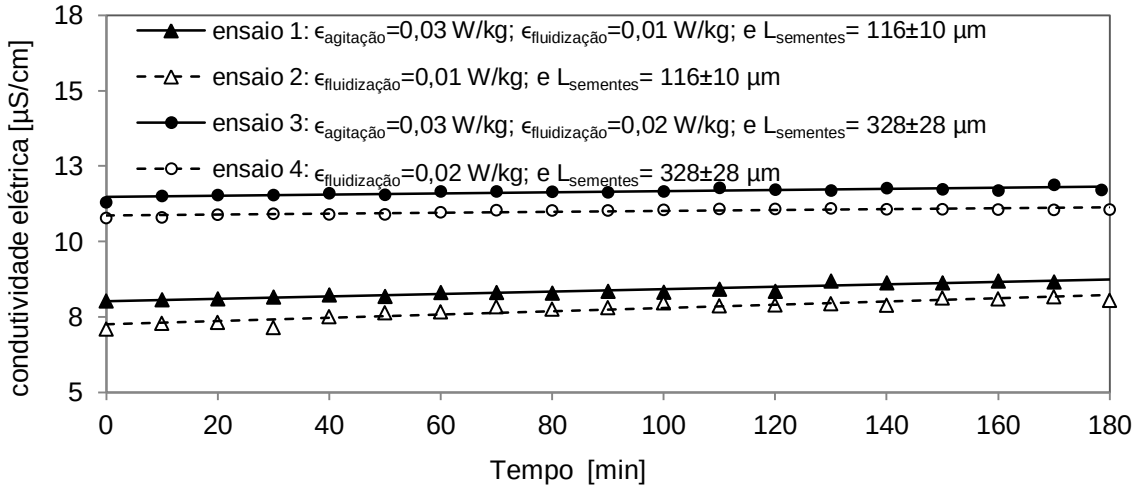


Fonte: autor

5.2.3 Condutividade Elétrica do Destilado

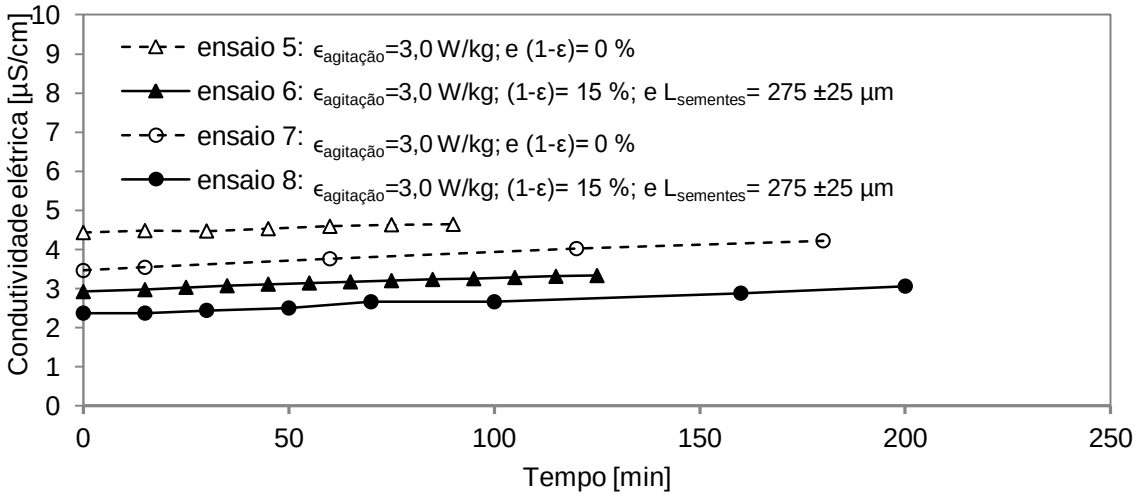
Observa-se nas Figuras 5.10 e 5.11 que a condutividade elétrica do destilado sofreu um ligeiro aumento ao longo do tempo para todos os ensaios das duas séries de experimentos. Porém, tais aumentos não sugerem contaminação salina apreciável do destilado, associada ao molhamento dos poros da membrana. Dessa maneira, espera-se que a incrustação responsável pelas quedas de fluxo de vapor seja formada majoritariamente na superfície externa da membrana sem adentrar aos seus poros.

Figura 5.10 – Valores de condutividade elétrica do destilado ao longo do tempo variando a potência dissipada no cristalizador (fluidização e agitação) e o tamanho de sementes



Fonte: autor

Figura 5.11 – Valores de condutividade elétrica do destilado ao longo do tempo variando a fração de sementes no cristalizador e a condição de fluxo inicial



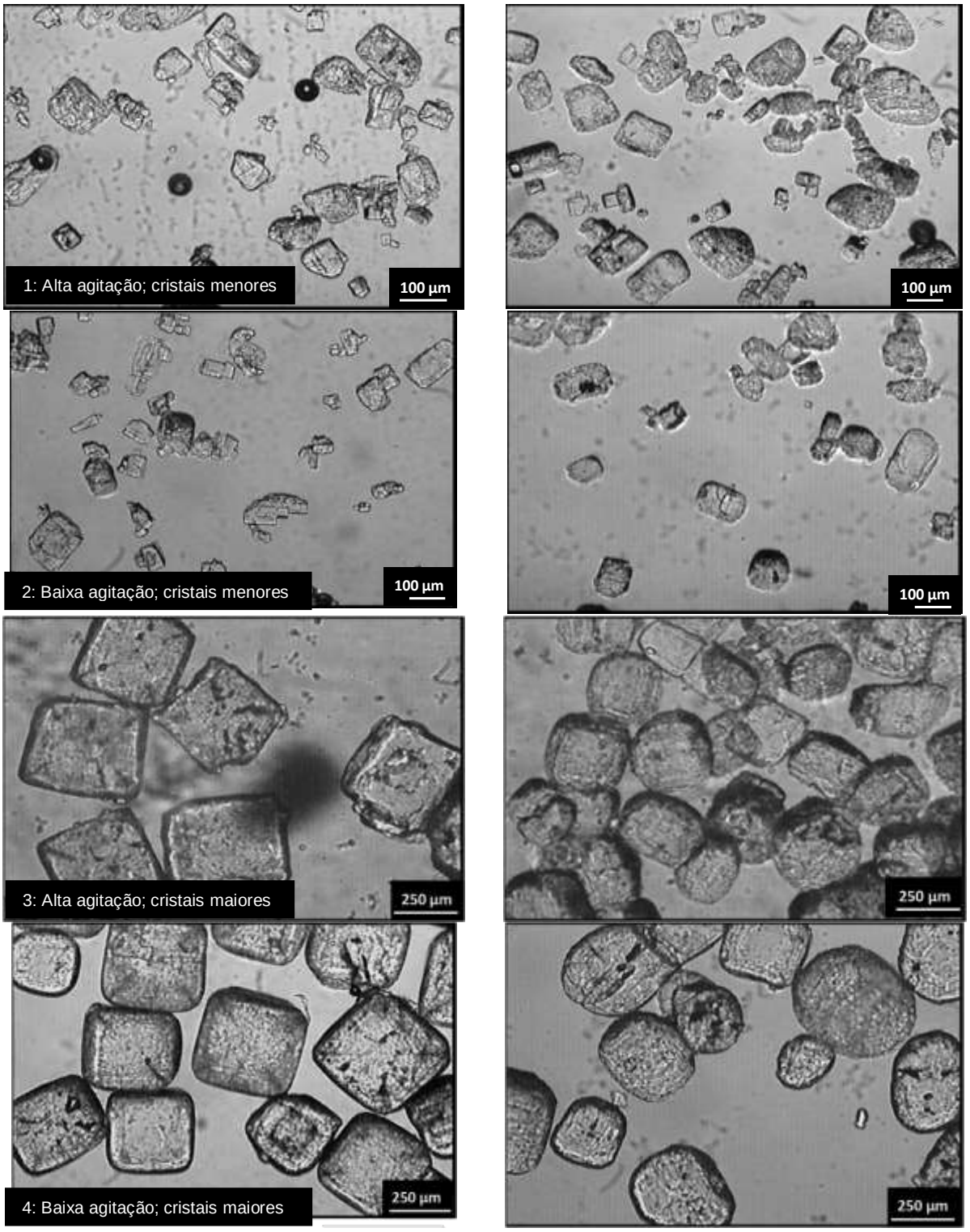
Fonte: autor

5.2.4 Caracterização Morfológica dos Cristais

1ª série de experimentos: tamanho de sementes e intensidade de agitação

Ao se comparar as imagens das sementes com seus produtos, nota-se que não houve quebra e nem aglomeração de cristais em todos os ensaios (Figura 5.12).

Figura 5.12 – Microscopia óptica dos cristais no instante inicial (à esquerda) e final após 3h (à direita), em que os quatro ensaios diferem quanto à intensidade de agitação e ao tamanho das sementes



Fonte: autor

Nas micrografias dos cristais menores (ensaios 1 e 2), há a presença de fragmentos nas sementes oriundos da moagem. Entretanto, após processamento esses

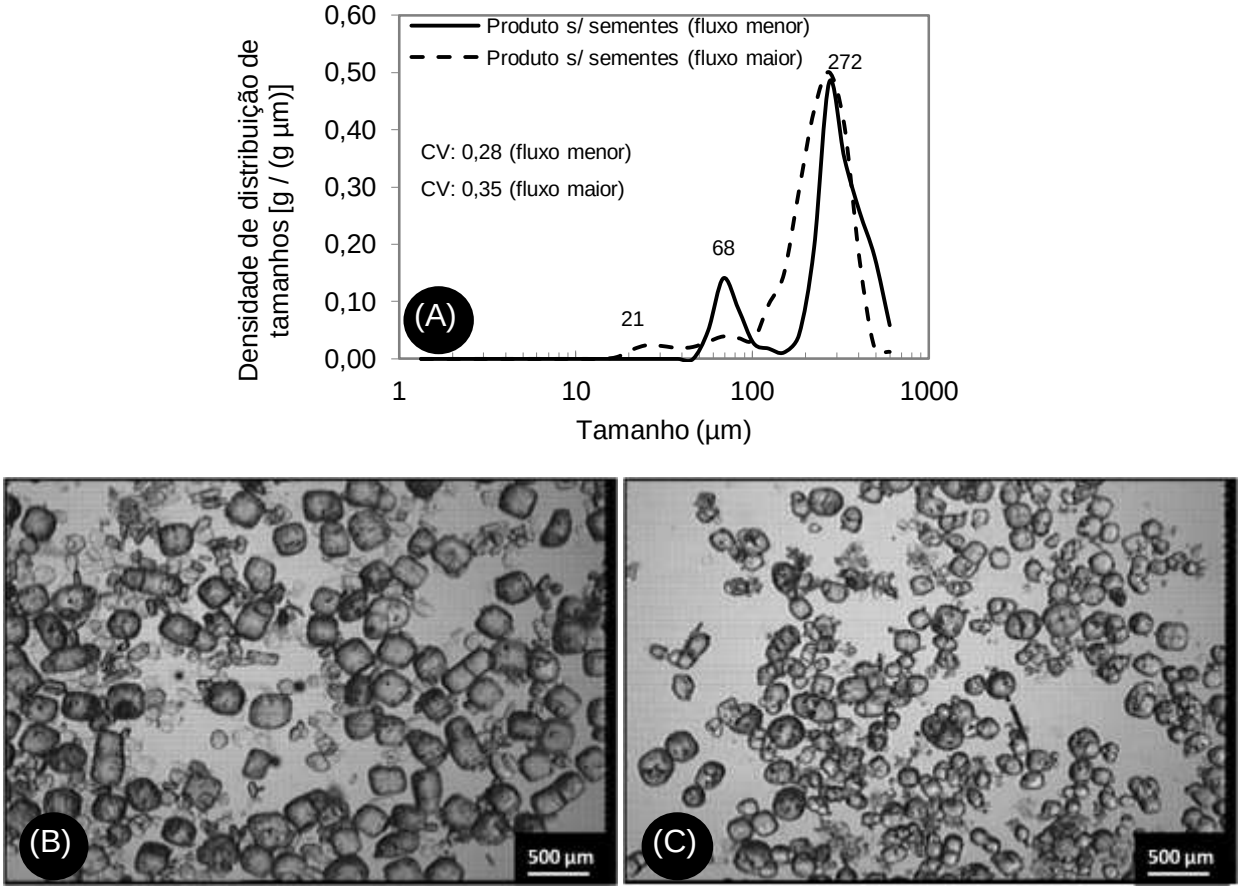
fragmentos desenvolveram forma cúbica mais definida, um indício de crescimento cristalino. Outra observação que pode ser feita refere-se à nucleação secundária, visível pelo desgaste das bordas dos cristais. Essa foi mais expressiva em cristais com tamanhos maiores (ensaios 3 e 4). É certo que também houve crescimento cristalino, mas este não foi quantificado por esta análise. Um fato que merece destaque é a expectativa de que ocorra baixa nucleação secundária nas condições que reduzem a incrustação – alta agitação e cristais menores – pois, apesar da nucleação secundária ser favorecida pela alta agitação, essa não é pronunciada em cristais menores.

2ª série de experimentos: fração volumétrica de sementes e fluxo evaporativo

Analisando as densidades de distribuição de tamanhos dos cristais dos ensaios sem sementes (Figura 5.13), em base mássica, e as respectivas características morfológicas, observa-se que na condição de fluxo maior há uma população de cristais com maior dispersão de tamanhos, quantificada pelo coeficiente de variação (CV). Essa maior dispersão também pode ser visualizada pela distribuição trimodal de tamanhos dos cristais (21, 68 e 272 µm) se comparada à distribuição bimodal (68 e 272 µm).

As imagens obtidas por microscopia óptica (B e C) confirmam as distribuições de tamanho. Sob a condição de fluxo maior, visualiza-se uma maior dispersão de tamanhos devido à presença mais pronunciada de cristais menores. Provavelmente, essa maior quantidade de cristais menores foi originada tanto por nucleação primária heterogênea (cristais soltos da superfície da membrana), associada a uma supersaturação local maior, quanto por nucleação secundária (abrasão dos cristais em suspensão), visível pelo desgaste pronunciado das bordas dos cristais. A nucleação secundária é notória em ambos os ensaios.

Figura 5.13 – Densidade de distribuição de tamanhos dos cristais em base mássica (A) para os ensaios sem sementes (5 e 7) e imagens obtidas por microscopia óptica dos cristais sob fluxo evaporativo menor (B) e maior (C)



Fonte: autor

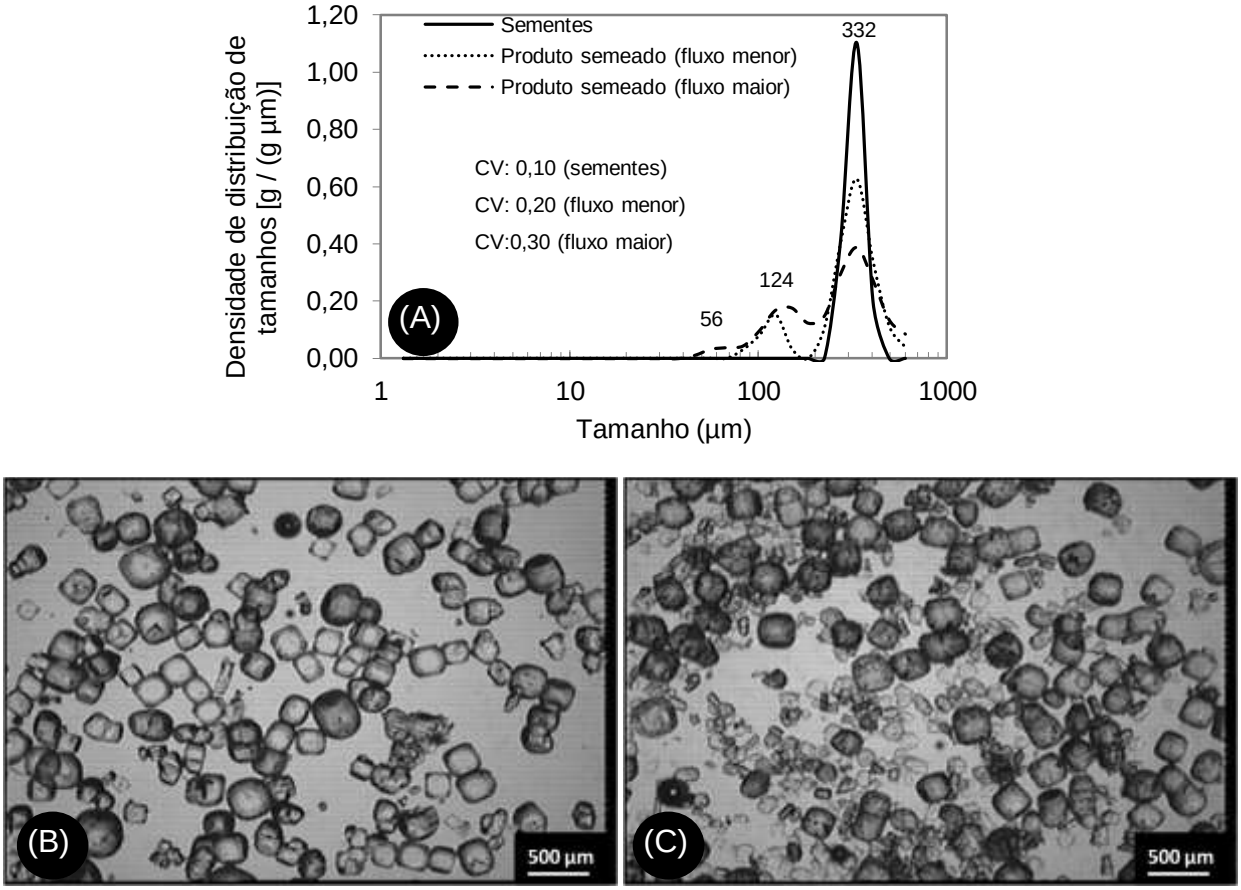
A Figura 5.14 mostra que o ensaio com sementes sob fluxo maior produziu uma população de cristais com tamanhos mais dispersos se comparado ao ensaio semeado sob fluxo menor (A). O produto cristalino sob fluxo maior apresentou uma distribuição de tamanhos trimodal (56, 124 e 332 µm) enquanto o produto sob fluxo menor apresentou uma distribuição bimodal (124 e 332 µm). Destaca-se que as sementes adicionadas apresentaram uma distribuição unimodal com pico em 332 µm. Assim, é de se esperar que os cristais menores que 332 µm sejam originados por algum tipo de nucleação ou quebra de cristais maiores.

As imagens obtidas por microscopia óptica (B e C) dos cristais produzidos em ambos os ensaios confirmam a maior dispersão de tamanhos sob fluxo maior. Além disso, ela revela que não há indícios de quebra de cristais, notam-se aglomerados formando partículas maiores, bordas arredondadas apontam a ocorrência de

nucleação secundária e a presença de pequenos monocristais na ordem de 50 µm reforça a ocorrência de nucleação primária heterogênea mais intensa sob fluxo maior – referente aos cristais formados na membrana que são soltos em solução na sequência.

Vale ressaltar que no ensaio semeado sob fluxo menor as bordas dos cristais estavam mais definidas se comparadas ao ensaio sob fluxo maior. Essa observação leva a hipótese de que sob fluxo menor, ou seja, sob uma supersaturação local menor, o crescimento das sementes (restauração das bordas) limitou a nucleação secundária (arredondamento das bordas) e reduziu a taxa de nucleação primária heterogênea (menor presença de cristais pequenos).

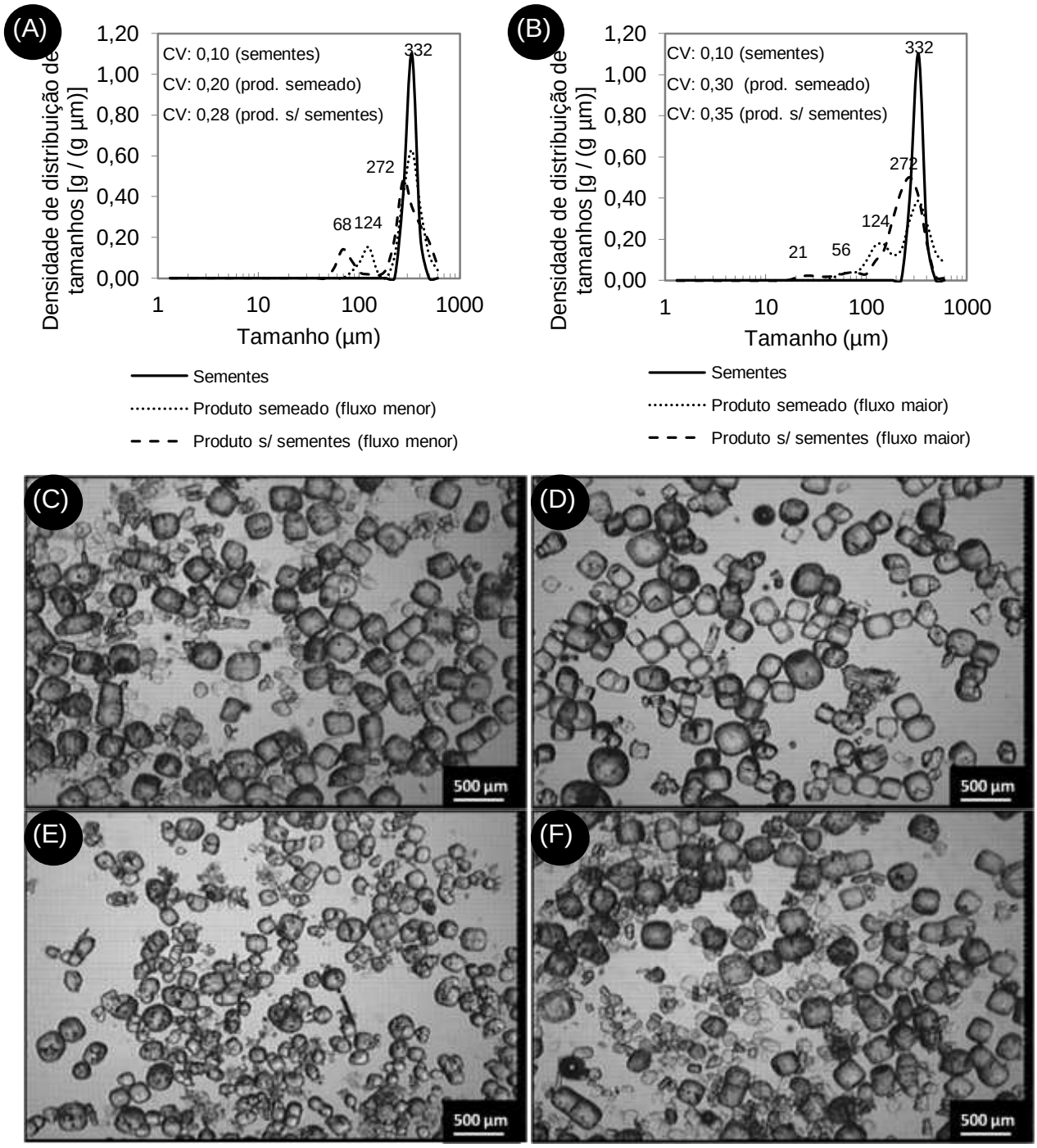
Figura 5.14 – Densidade de distribuição de tamanhos dos cristais em base mássica (A) para os ensaios com sementes (6 e 8) e imagens obtidas por microscopia óptica dos cristais produzidos sob fluxo evaporativo menor (B) e maior (C)



Fonte: autor

Na Figura 5.15, nota-se que o uso de sementes diminuiu a dispersão de tamanhos dos cristais produzidos, tanto sob fluxo menor quanto sob fluxo maior, ou seja, as sementes configuram maior uniformidade de tamanhos na população de cristais.

Figura 5.15 – Densidade de distribuição de tamanhos dos cristais em base mássica com fluxo menor (A) e maior (B) para os ensaios com e sem sementes e imagens obtidas por microscopia óptica dos cristais produzidos sob fluxo menor sem sementes (C) e com sementes (D) e sob fluxo maior sem sementes (E) e com sementes (F)



Fonte: autor

É notório também a redução da presença de cristais menores no produto semeado. Entretanto, sob fluxo maior, mesmo com o uso de sementes ocorreu a formação de cristais pequenos, na ordem de 50 µm, originados provavelmente por nucleação (primária heterogênea e secundária). Na análise de imagens realizada, não foram detectados indícios de quebra de cristais, somente desgaste das bordas e poucos aglomerados.

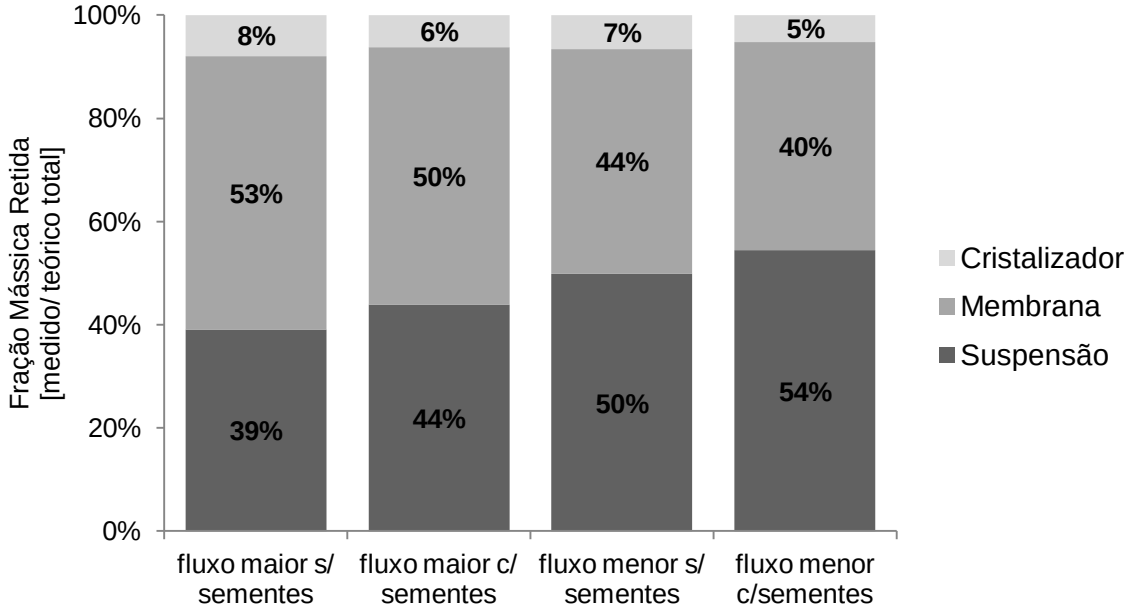
5.2.5 Distribuição dos Cristais Formados

A Figura 5.16 apresenta um mapeamento quantitativo da massa de cristais formada no sistema, variando o fluxo e a fração de sementes (ensaios 5, 6, 7 e 8). Os cristais formados em suspensão corresponderam de 39 a 54% da massa total formada nos ensaios, enquanto os cristais aderidos às superfícies das membranas corresponderam entre 40 e 53%, havendo ainda uma pequena parcela aderida às paredes do cristalizador (5 a 8%). Nos ensaios sob fluxo maior (5 e 6) a fração de cristais aderida na membrana foi em torno de 10% maior e a fração em suspensão em torno de 11% menor se comparados aos ensaios sob fluxo menor (7 e 8). Essa observação pode ser explicada da seguinte maneira. Fluxo evaporativo maior induz supersaturação local na membrana também maior, sendo essa a responsável pelo aumento da incrustação por cristalização na membrana (nucleação primária heterogênea).

Houve também um pequeno aumento da fração de sólidos em suspensão ocasionado pela semeadura, tanto nos ensaios sob fluxo maior quanto nos ensaios sob fluxo menor. Nos ensaios sob fluxo maior (5 e 6), a proporção de sólidos em suspensão aumentou de 39 a 44%, já nos ensaios sob fluxo menor (7 e 8), os valores foram 50 e 54%, sem e com sementes, respectivamente. Conforme já discutido, para esta alta potência dissipada de agitação (3,0 W/kg) e maior fração de sementes (15 % v/v), o efeito mecânico de deposição particulada e fluidodinâmico no fluxo se sobressaem aos efeitos cinético das sementes e mecânico de remoção. Assim, era de esperar que com essa maior fração de sementes a fração de cristais suspensos fosse reduzida e a incrustada na membrana aumentada. No entanto, isso não foi observado. Provavelmente a fração incrustada na membrana, apesar ser

ligeiramente reduzida nas condições com maior fração de sementes, teve a sua formação disposta de maneira a comprometer mais a permeabilidade da membrana, uma vez que a queda de fluxo foi maior nessa situação (Figura 5.9).

Figura 5.16 – Distribuição dos sólidos formados nos ensaios sob fluxo maior sem e com sementes (5 e 6, respectivamente) e fluxo menor sem e com sementes (7 e 8, respectivamente)



Fonte: autor

5.3 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O processo *MDC* (*membrane distillation crystallization*) modificado com membranas submersas em cristalizador foi investigado experimentalmente em uma unidade de bancada em modo batelada para dessalinização de solução NaCl-H_2O. Verificou-se que a combinação de fluidização (0,01 W/kg) com agitação mecânica (0,03 W/kg) para suspensão de sementes pequenas (116 ± 10 µm e 10 % v/v) permitem tempos de operação de pelo menos 3 horas sem queda de fluxo associada ao desenvolvimento de incrustação por cristalização na superfície da membrana. Nessas condições, os efeitos mecânico de remoção de incrustação e cinético de redução de supersaturação se sobressaem aos efeitos mecânico de deposição particulada e fluidodinâmico de incremento de fluxo.

Já ao aumentar 100 vezes a energia de agitação mecânica (3,0 W/kg) e aumentar a fração de sementes (275 ± 25 µm e 15 % v/v), verificou-se um maior fluxo inicial, mas às custas de uma incrustação intensificada. Mesmo intensificada, a fração mássica de cristais na membrana é ligeiramente reduzida (de 53 para 50% sob fluxo maior e de 44 para 40% sob fluxo menor da massa total produzida). Sob fluxo evaporativo inicialmente menor, a formação de incrustação é menos pronunciada. Nessas condições, os efeitos mecânico de deposição particulada, fluidodinâmico de incremento de fluxo se sobressaem aos efeitos cinético de redução de supersaturação e mecânico de remoção de incrustação.

Assim sendo, pode-se afirmar que a proposta de submersão de membranas em cristalizador se apresenta mais sensível a incrustações, com possibilidade de se encontrar condições favoráveis, mas precisa ser melhor estudado. Esta modificação, por sua vez, possui como processos elementares de cristalização dominantes a nucleação primária heterogênea (origina cristais aderidos na membrana que podem ser soltos em solução na sequência), nucleação secundária (abrasão dos cristais) e crescimento cristalino (aumento de tamanho) dos cristais em suspensão, ausente de quebra e com poucos focos de aglomeração.

6 INVESTIGAÇÃO DA NUCLEAÇÃO PRIMÁRIA

Neste capítulo investigou-se a nucleação primária em processo *MDC* (*membrane distillation crystallization*) alimentado com solução NaCl-H_2O. No Capítulo 4 foi verificado que entre os processos elementares de cristalização, este é o responsável pelo início da formação de incrustação por cristalização na membrana. Experimentos foram conduzidos em uma unidade de bancada em batelada ora com módulo de membranas de fibras ocas, outrora com módulo tubular, ambos em configuração *DCMD* (*direct contact membrane distillation*). Para a ocorrência de nucleação primária isoladamente, não foram adicionados cristais no início do processo (sementes). Duas condições foram exploradas: a operação com uma média logarítmica de diferença de temperaturas (MLDT) pequena entre as correntes de entrada e saída do módulo de membranas, para um fluxo de vapor baixo, e com uma MLDT maior para um fluxo alto. Observaram-se quedas de fluxo de vapor ao longo do tempo em ambas as condições, atribuídas à presença de cristais aderidos na superfície das membranas (inspeção visual). Também se observaram cristais no seio da solução. Estas pequenas partículas foram caracterizadas morfologicamente por microscopia óptica e tiveram a sua distribuição de tamanhos medidas por difração a laser, de forma a se esclarecer os mecanismos de cristalização envolvidos. Verificou-se que os tanto os cristais aderidos na membrana quanto soltos em solução foram originados por nucleação primária heterogênea na membrana. Uma parte dos núcleos heterogêneos permaneceu aderida na membrana e outra foi solta em solução e, posteriormente, aumentaram de tamanho por crescimento cristalino molecular e por aglomeração. É provável que também tenha ocorrido nucleação secundária, porém pouco pronunciada devido ao baixo teor de sólidos em suspensão e pelo pequeno tamanho desses. Dois procedimentos para quantificação de incrustação na membrana foram sugeridos pelo autor. O primeiro baseia-se na secagem e pesagem do módulo de membranas antes e após a operação e o segundo na lavagem do módulo de membranas com água destilada após a operação para dissolução dos cristais incrustados e quantificação por condutividade elétrica.

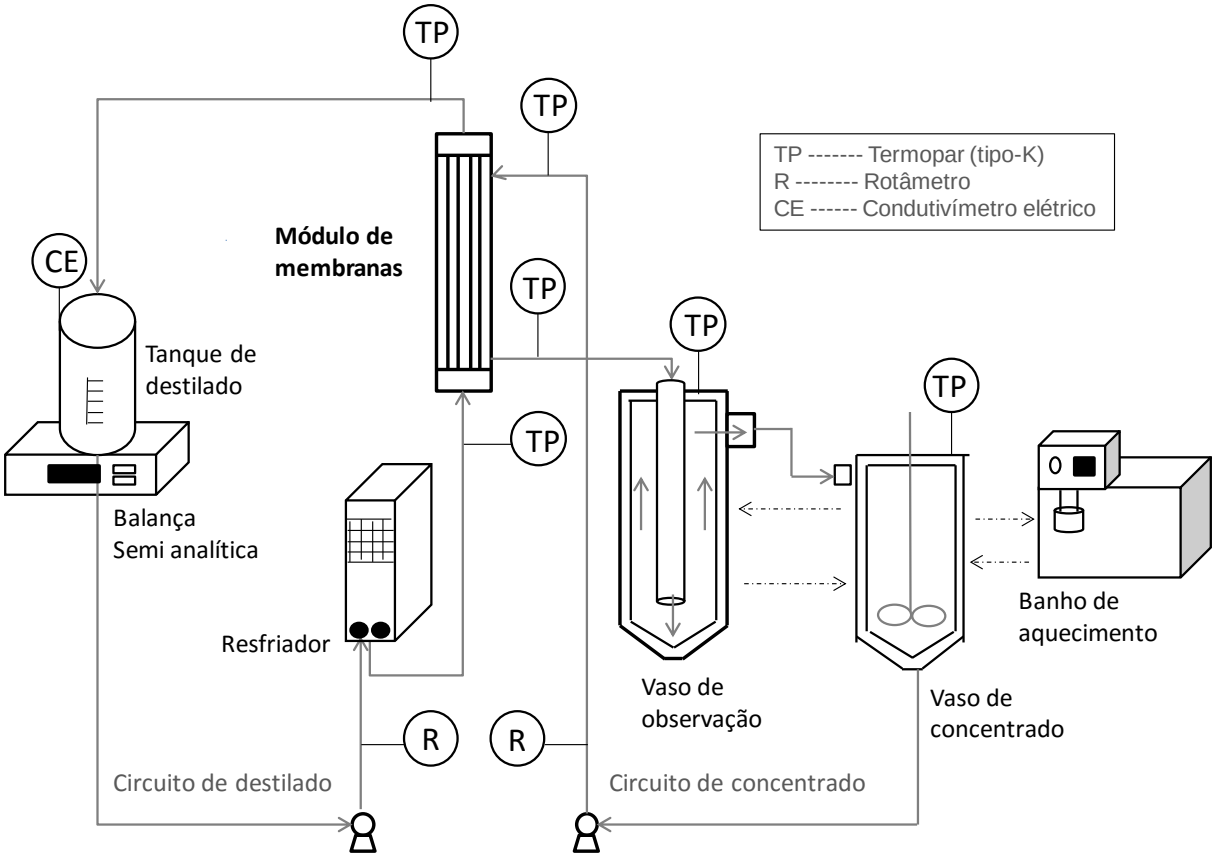
6.1 METODOLOGIA

6.1.1 Unidade experimental

Foi utilizada uma unidade *MDC* de bancada em modo batelada, a mesma apresentada no Capítulo 4 (item 4.1.4). No entanto, o cristalizador não foi carregado com sementes, passando a constituir um mero vaso de passagem para observação visual da solução/suspensão circulante, ver esquema apresentado na Figura 6.1.

Em relação ao módulo de membranas, foram utilizados dois tipos comerciais, MD020CP2N e MD015TP2N fornecidos pela Microdyn-Nadir®, com os detalhes de projeto reportados na Tabela 6.1 e detalhes visuais apresentados na Figura 6.2.

Figura 6.1 – Representação esquemática da unidade experimental



Fonte: autor

Tabela 6.1 – Características dos módulos de membranas fornecidos pela Microdyn-Nadir®

Parâmetros	Módulo Fibras Ocas	Módulo Tubular
Material Módulo	Polipropileno	Polimetilmetaacrilato
Comprimento Módulo [m]	0,5	0,9
Diâmetro Módulo [m]	0,02	0,015
Material Membrana	Polipropileno	Polipropileno
Configuração Membrana	Capilar	Tubular
Quantidade Membrana	40	1
Comprimento Membrana [m]	0,45	0,75
Espessura Membrana [m]	0,00045	0,0015
Porosidade Membrana	0,70	0,70
Tamanho Nominal Poro [µm]	0,2	0,2
Diâmetro Interno [m]	0,0018	0,0055
Diâmetro Externo [m]	0,0027	0,0085
Área Útil [m²]	0,1	0,02

Figura 6.2 – Módulos de membranas do tipo fibras ocas e tubular

Fonte: autor

6.1.2 Procedimento Operacional

A unidade *MDC* foi alimentada com 1,60 kg de água destilada no circuito de destilado em todos os experimentos. Para os experimentos com fluxo baixo (2 e 4), o circuito de concentrado foi alimentado com 2,85 kg de solução NaCl-H_2O saturada a 35 ou 38 °C (solução-mãe), enquanto para os experimentos com fluxo alto (1 e 3) o circuito de concentrado foi alimentado com 2,83 kg de solução NaCl-H_2O saturada a 48 ou 56 °C (solução-mãe). As condições operacionais são apresentadas na Tabela 6.2.

O fluxo de vapor foi medido por pesagem contínua do tanque de destilado em função da área efetiva de membrana e o molhamento dos poros por medição contínua da condutividade elétrica do destilado, conforme detalhado no Capítulo 4 (item 4.1.5). A temperatura no seio do líquido de entrada das correntes de concentrado e de destilado foram variadas de forma a se alcançar valores altos e baixos para a força motriz do fluxo, o gradiente de pressão de vapor interfacial.

Os experimentos foram conduzidos em bateladas, cuja duração se estendeu até a formação de incrustação inviabilizar a operação. Ao final de cada experimento, a massa dos cristais produzidos foi quantificada e mapeada conforme descrito no item 6.1.3. Os cristais em suspensão foram também caracterizados quanto à morfologia por microscopia óptica (Olympus®, BX60F-3) e quanto a distribuição de tamanhos por difração a laser (Malvern®, Mastersize X). A preparação das amostras desses foi realizada conforme apresentado no Capítulo 4 (item 4.1.6).

Tabela 6.2 – Condições operacionais dos experimentos

Parâmetros	Módulo Fibras Ocas		Módulo Tubular	
	1: fluxo maior	2: fluxo menor	3: fluxo maior	4: fluxo menor
Temp. entrada concentrado [°C]	48 ± 2	35 ± 1	56 ± 2	38 ± 0
Temp. entrada destilado [°C]	28 ± 2	20 ± 2	10 ± 1	8 ± 0
Vazão destilado [L/h]	230 ± 5	230 ± 5	190 ± 5	190 ± 5
Vazão concentrado [L/h]	260 ± 5	260 ± 5	250 ± 5	250 ± 5

6.1.3 Quantificação de Cristais no Sistema

A massa total teórica de cristais produzidos em cada experimento foi calculada a partir da quantidade de água evaporada, de acordo com a solubilidade do NaCl em meio aquoso (Zemaitis, 1986), da seguinte forma. Uma vez que a solução NaCl-H_2O é alimentada saturada (equilíbrio químico), toda a massa de água removida do sistema (afastamento do equilíbrio) corresponde a uma quantidade específica de sal formada (retorno ao equilíbrio). Também foram quantificadas por pesagem as massas de cristais em suspensão, incrustados nas superfícies de troca térmica (camisa de aquecimento dos vasos de observação e armazenamento) e incrustados no módulo de membranas. Os procedimentos são descritos a seguir.

Os cristais em suspensão foram drenados por uma válvula localizada no fundo do vaso de observação, sendo tal suspensão submetida imediatamente a filtração sob vácuo em meio filtrante com retenção nominal de 2 µm. O material retido foi lavado no próprio filtro com etanol anidro 99,8% e, na sequência, seco em estufa a 50 °C até massa constante. Esses cristais foram lavados para as análises posteriores de microscopia óptica e difração a laser.

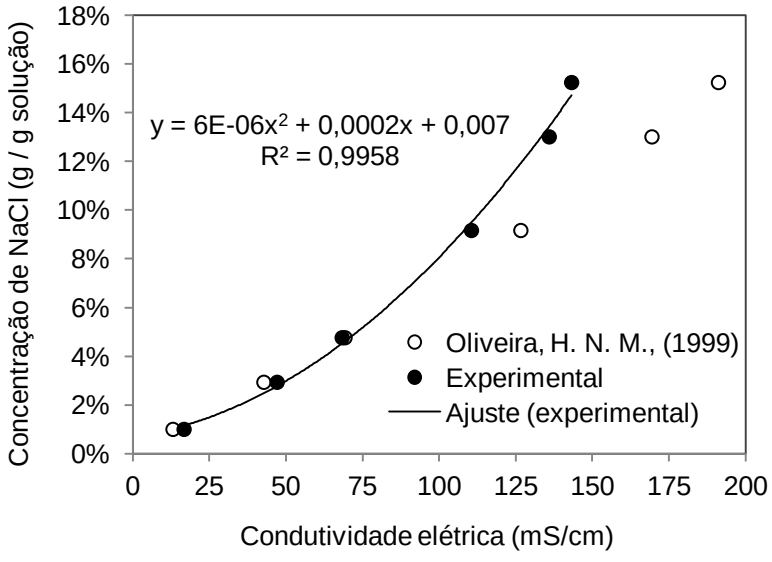
Os cristais retidos nas superfícies de troca térmica foram raspados e secos em estufa a 50 °C até massa constante, sem lavagem.

Os cristais incrustados no módulo de membranas foram quantificados por dois procedimentos. No primeiro, após cada ciclo operacional, o módulo de membranas foi seco imediatamente por um fluxo constante de ar comprimido a 25 °C até massa constante, e, na sequência, seco em estufa a 50 °C até novamente massa constante – o fluxo de ar comprimido tem como objetivo arrastar a solução residual para fora do módulo, secando-o parcialmente, enquanto a estufa remove a umidade remanescente. A temperatura da estufa a 50 °C foi escolhida de forma a não comprometer as características estruturais da membrana, como, por exemplo, a porosidade, tortuosidade e tamanho dos poros. Para se descontar a massa inicial do módulo (branco), antes de cada ciclo este foi molhado com água destilada e submetido ao mesmo procedimento.

No segundo procedimento, após a secagem, o módulo foi lavado com aproximadamente 4,50 kg de água destilada a 50 °C, armazenada em um tanque

cilíndrico de polipropileno, recirculada com auxílio de uma bomba centrífuga e aquecida com resistência elétrica de quartzo encapsulada em vidro. Através do monitoramento contínuo da condutividade elétrica dessa solução até valor constante, foi possível estimar a quantidade de NaCl no módulo que foi dissolvida. Assume-se que todo o sal incrustado no módulo é dissolvido nessa lavagem. Uma curva de concentração de NaCl-H_2O em função da condutividade elétrica foi construída como referência para inferir a quantidade de sal removida do módulo – curva de referência na Figura 6.3. Seis concentrações de 1,0, 2,9, 4,8, 9,2, 13,0 e 15,2 g de NaCl por 100 g de solução foram preparadas e as medidas de condutividade realizadas em triplicata. Para cada medição, foram descontados o valor da condutividade elétrica da água (branco). A concentração máxima da curva de referência foi limitada pela capacidade da célula de condutividade elétrica utilizada de até 200 mS/cm. Os dados experimentais obtidos foram comparados com dados da literatura (Oliveira, 1999). Para concentrações de 1 até 9 % em massa de solução (17 a 111 mS/cm), os dados experimentais foram bem próximos aos da literatura, afastando-se progressivamente em concentrações maiores.

Figura 6.3 – Curva de referência: concentração de NaCl em função da condutividade elétrica



Fonte: autor

Por fim, através de balanço de massa para o NaCl no sistema, utilizando a unidade experimental como volume de controle, foi possível calcular a massa de cristais que permaneceu retida na unidade (mangueiras, bomba, válvulas e conexões), sob a

forma de depósitos/incrustação. Os sólidos perdidos durante o manuseio a jusante (drenagem, filtração e lavagem) foram desprezados.

6.1.4 Cálculo da Razão de Supersaturação

Em processos *MDC*, que operam com soluções supersaturadas, é de suma importância a determinação da temperatura e da concentração dessas soluções na entrada e saída do módulo de membranas, tanto no seio líquido da solução quanto na interface solução-vapor (poros da membrana). Essas informações permitem inferir a ocorrência ou não de incrustação por cristalização e caracterizar os mecanismos de cristalização predominantes (Capítulo 4). Os dados no seio da solução podem ser medidos diretamente, enquanto os dados interfaciais são geralmente obtidos através de cálculos de balanços de massa e equacionamento dos fenômenos de transporte envolvidos no sistema (Capítulo 3). Para esses cálculos, as seguintes premissas foram adotadas:

i) A solução saindo do vaso de concentrado estava saturada, supõe-se que a temperatura levemente superior à do vaso de observação e a agitação mecânica sejam suficientes para dissolução de pequenos cristais eventualmente arrastados;
ii) Não há consumo de supersaturação no interior do módulo de membranas. Consequentemente, na saída da membrana a solução estava supersaturada devido à evaporação do solvente e ligeiro resfriamento da solução. Essa supersaturação era consumida no vaso de observação através da formação de cristais por nucleação primária e aumento de tamanho dos já formados por crescimento molecular e/ou aglomeração.

Na presente abordagem, as concentrações calculadas de NaCl (c) são comparadas com as solubilidades (c_{eq}) em diferentes temperaturas, tanto no seio da solução quanto na interface com a membrana, através da razão de supersaturação ($S = c/c_{eq}$), conforme apresentado na eq. **(1.2b)** (Capítulo 1). Um valor de S igual a 1,0 indica que a solução está saturada; valores abaixo de 1,0 indicam que a solução está subsaturada e valores acima de 1,0 representam condições de supersaturação.

Para o sistema NaCl-H_2O, a razão de supersaturação limite para formação espontânea de cristais por nucleação primária é S = 1,0025 (Mullin, 2001).

6.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A cristalização do NaCl ocorre quando a temperatura e a concentração do sistema (NaCl-H_2O) são tais que a solubilidade do sistema seja excedida (supersaturação). Em *DCMD* (*direct contact membrane distillation*), se uma quantidade suficiente de água for removida em determinada temperatura, a cristalização do NaCl pode ocorrer. Uma vez que os efeitos de polarização na membrana são pronunciados, a temperatura da solução nas proximidades da interface solução-vapor é menor do que no seio da solução, enquanto a concentração interfacial da solução é maior. Assim sendo, tanto a polarização de temperatura quanto a polarização de concentração atuam no sentido de aumentar a razão de supersaturação (S) e, portanto, favorecem a cristalização nas imediações da interface solução-vapor. Dependendo do valor de S, determinados mecanismos de cristalização se destacam. Para a cristalização de NaCl em meio aquoso, valores de S entre 1 e 1,0025 favorecem o crescimento cristalino, enquanto valores acima de 1,0025 favorecem a nucleação primária. Para qualquer valor acima de 1, a nucleação secundária e aglomeração de cristais são factíveis.

6.2.1 Fluxo de Vapor

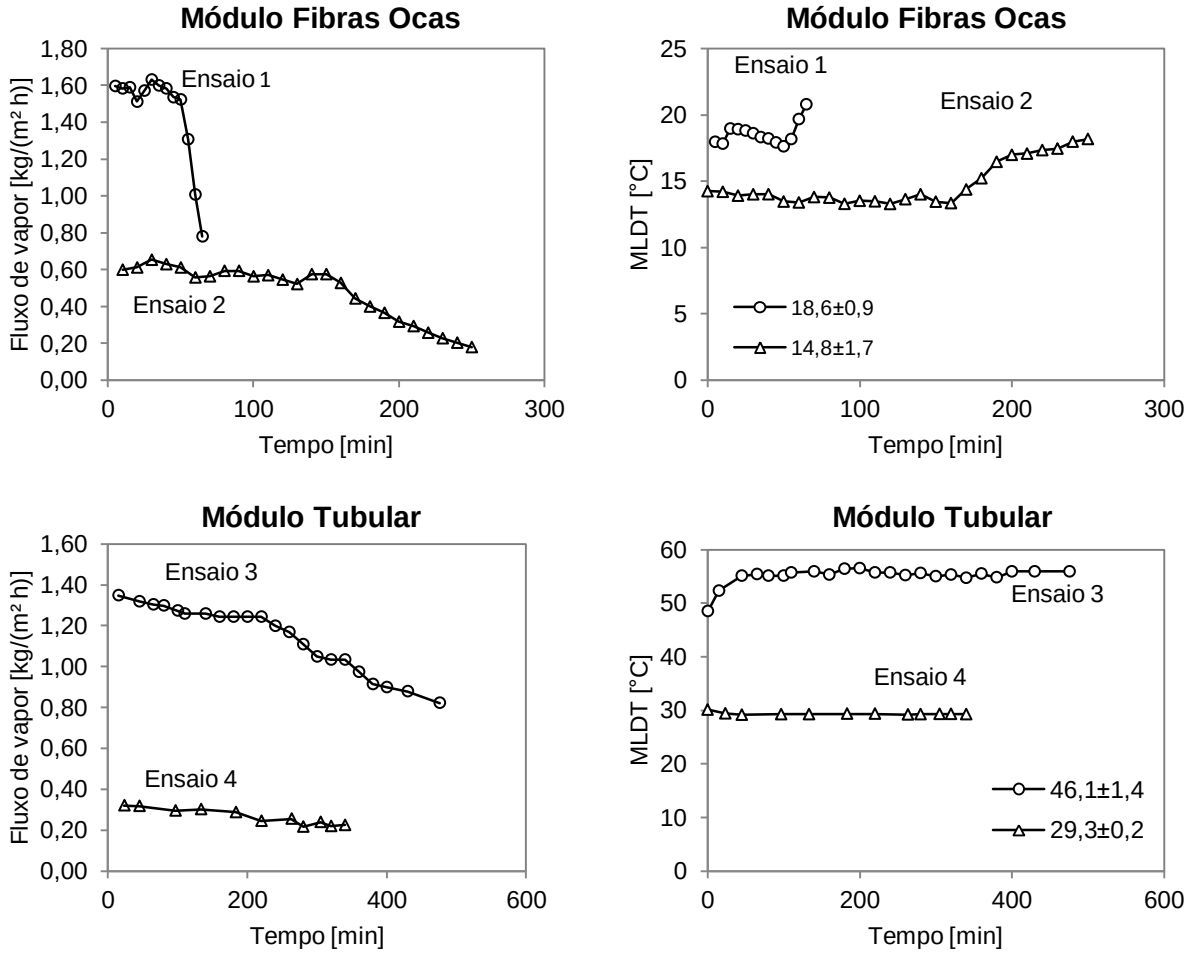
Na Figura 6.4, são apresentados graficamente os valores medidos de fluxo de vapor e de média logarítmica de diferenças de temperaturas (MLDT) em função do tempo de operação para ambos os módulos de membranas, fibras ocas e tubular. Para o módulo de fibras ocas, observou-se que sob fluxo inicial maior (ensaio 1), com valor inicial de 1,60 kg/ (m^2 h), o fluxo se manteve estável durante os primeiros 50 minutos, sendo seguido por uma queda abrupta. Já na condição sob fluxo inicial menor (ensaio 2), com valor inicial de 0,60 kg/ (m^2 h), observou-se uma queda progressiva sutil durante 150 minutos, a partir do qual houve uma intensificação

dessa queda. Em ambas condições de fluxo (maior e menor) foram detectadas partículas em suspensão no vaso de observação. Notou-se também que essas quedas de fluxo (ensaios 1 e 2) foram acompanhadas por aumentos nas respectivas MLDT (gráfico à direita superior na Figura 6.4). Esses aumentos de MLDT foram ocasionados por redução na vazão de circulação de concentrado devido ao aumento de perda de carga no circuito, consequência do acúmulo de cristais na linha (bomba de circulação, módulo de membranas, superfícies de troca térmica e acidentes de tubulações), uma vez que as taxas de aquecimento e resfriamento eram fixas. Em relação ao módulo tubular, observou-se que sob fluxo inicial maior (ensaio 3), com valor inicial de 1,35 kg/ (m^2 h), o fluxo apresentou queda progressiva sutil durante 240 minutos, a partir do qual houve intensificação dessa queda. Já na condição sob fluxo inicial menor (ensaio 4), com valor inicial de 0,32 kg/ (m^2 h), observou-se queda progressiva sutil durante toda a operação. Vale mencionar que não houve acúmulo de cristais suficiente na linha de circulação para aumentar a perda de carga a ponto de reduzir a vazão de circulação, de modo que os valores de MLDT mantiveram-se praticamente constantes. Cristais em suspensão também foram formados e visualizados (Figura 6.5). Notou-se também que essas quedas de fluxo (ensaios 3 e 4) não foram acompanhadas por alterações nas respectivas MLDT (gráfico à direita inferior na Figura 6.4). Ou seja, espera-se que os valores reduzidos de fluxo sejam originados unicamente por uma resistência à transferência de massa elevada, que pode ser explicada pela incrustação por cristalização sobre a membrana, confirmada por inspeção visual.

Comparação entre os ensaios com módulos de fibras ocas (1 e 2) e tubular (3 e 4) mostra que os ensaios com módulo tubular atingiram valores menores de fluxo de vapor, apesar de valores maiores de MLDT. Assim sendo, o equacionamento do sistema desenvolvido no Capítulo 3 foi utilizado para explicar essa observação. As correlações utilizadas para cálculo dos coeficientes de transporte de calor e massa foram as mesmas (geometria casco-tubular). Os cálculos mostraram que os valores menores de fluxo estão associados à espessura maior da membrana tubular, sendo 3,33 vezes maior do que a membrana capilar, ver Tabela 6.1. Essa maior espessura aumenta a resistência difusiva ordinária (Y_{lm}/K_D), mecanismo dominante de transporte de massa nos poros da membrana (Capítulo 3), em 3,13 vezes nos ensaios sob fluxo maior e em 4,14 vezes nos ensaios sob fluxo menor. Portanto,

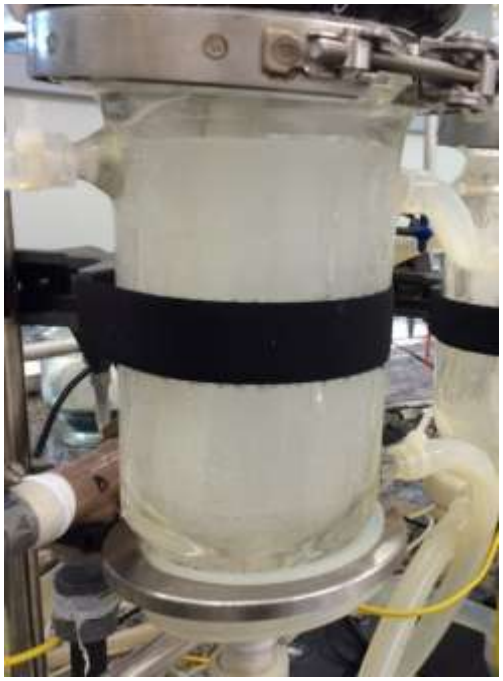
apesar de força-motriz maior (gradiente de pressão de vapor interfacial), resultante de uma MLDT maior, os fluxos são menores devido à redução do coeficiente global de transferência de massa da membrana (K_M) ocasionado pelo aumento da resistência difusiva ordinária (Y_{lm}/K_D). Nos ensaios sob fluxo maior, o valor de K_M no módulo tubular foi 32% do valor de K_M no módulo de fibras ocas (redução de 68%). Enquanto que nos ensaios sob fluxo menor, o valor de K_M no módulo tubular foi 24% do valor de K_M no módulo de fibras ocas (redução de 76 %).

Figura 6.4 – Fluxo de vapor (à esquerda) e média logarítmica de diferenças de temperaturas (à direita) nos módulos de fibras ocas (em cima) e tubular (em baixo) em função do tempo



Fonte: autor

Figura 6.5 – Vaso de observação: cristais em suspensão (turbidez) formados por nucleação primária



Fonte: autor

A Tabela 6.3 apresenta os valores calculados de fluxo de vapor ($N_{m,calc}$) e respectivos desvios em relação aos valores medidos ($N_{m,exp}$), bem como os coeficientes de polarização de temperatura (CPT_m) e concentração (CPC_m) calculados e números de Reynolds (Re_m) calculados, considerando o período inicial de operação – primeiros 30 minutos (maior estabilidade operacional). O subscrito "m" refere-se à média aritmética entre os valores de entrada e saída do módulo de membranas. Observa-se que o fluxo calculado subestima o experimental em todos os ensaios, conforme feito anteriormente nos Capítulos 3 e 4. Os ensaios sob fluxos menores (2 e 4), apresentaram desvios menores (-15 e -9 %, respectivamente), enquanto os ensaios sob fluxos maiores (1 e 3), desvios maiores (-24 e -22 %, respectivamente). Esses desvios maiores provavelmente estão associados a inconvenientes de incrustação mais pronunciados sob fluxos maiores que não são previstos pelo equacionamento do sistema realizado.

Em analogia aos resultados obtidos nos Capítulos 3 e 4, os efeitos de polarização são mais intensos nas condições sob fluxo maior (1 e 3) em relação às condições sob fluxo menor (2 e 4), ou seja, valores de CPC_m maiores e CPT_m menores, conforme observado na Tabela 6.3. Dessa maneira, sob fluxos maiores, são esperados uma temperatura menor e uma concentração maior nas proximidades da

interface solução-vapor adjacente aos poros da membrana, ambos contribuindo para uma maior supersaturação local, condizente com as maiores quedas de fluxo associadas à formação de incrustação por nucleação primária heterogênea sobre as membranas (Figura 6.4).

Comparação entre os ensaios com módulo de fibras ocas e tubular aponta que escoamentos mais turbulentos, fluxos de vapor menores, polarizações de temperatura menores e polarizações de concentração também menores são alcançados no módulo tubular (Tabela 6.3). Essas condições são indícios de supersaturação local menor, ou seja, menos incrustação por nucleação primária heterogênea, condizente com menores quedas de fluxo associadas à cristalização sobre a membrana (Figura 6.4). Para maior esclarecimento, calculou-se a razão de supersaturação no item 6.2.2.

Tabela 6.3 – Fluxo de vapor calculado e medido, coeficientes de polarização de temperatura e concentração calculados e números de Reynolds calculados no período inicial de operação, de maior estabilidade (primeiros 30 minutos)

Parâmetros	Módulo Fibras Ocas		Módulo Tubular	
	1: fluxo maior	2: fluxo menor	3: fluxo maior	4: fluxo menor
$N_{m,calc}$ [kg/(m² h)]	1,16	0,53	1,02	0,28
$(N_{m,calc} - N_{m,exp})/ N_{m,exp}$ x 100 [-]	- 24	- 15	- 22	- 9
CPC_m [-]	1,0072	1,0019	1,0042	1,0017
CPT_m [-]	0,84	0,90	0,89	0,92
$Re_{h,m}$ [-]	3300	2623	11342	8427
$Re_{c,m}$ [-]	1364	1127	8694	8547

6.2.2 Razão de Supersaturação

A razão de supersaturação (S) do sistema NaCl-H_2O no período inicial de operação (primeiros 30 minutos) foi calculada na entrada e na saída do módulo de membranas de fibras ocas e tubular, tanto no seio do líquido quanto na interface líquido-vapor adjacente aos poros da membrana, usando as hipóteses descritas no item 6.1.4. Os resultados são apresentados na Tabela 6.4 e visualizados sob a forma gráfica na

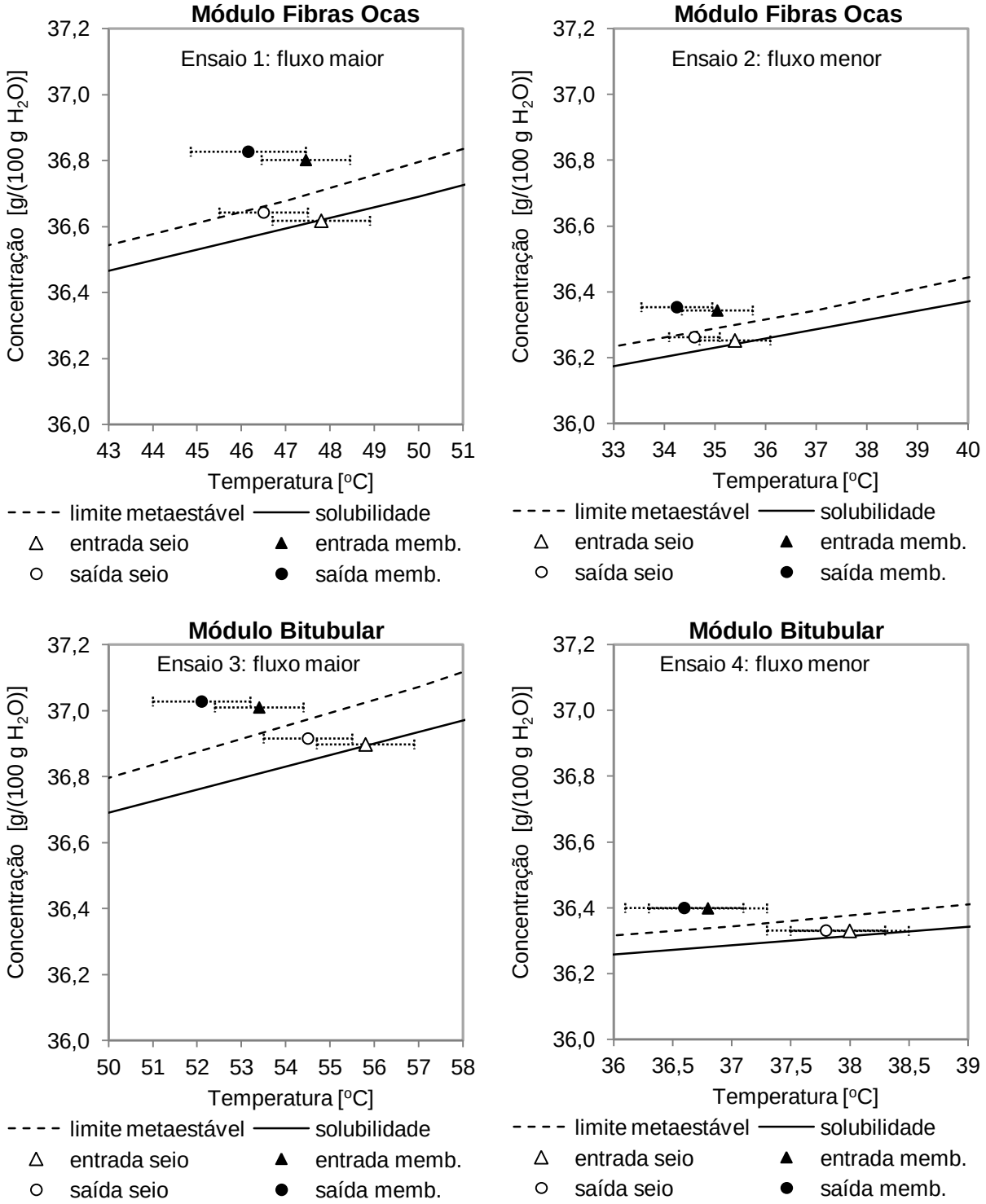
Figura 6.6. As barras de erros horizontais na Figura 6.6 referem-se aos respectivos desvios padrão das médias aritméticas dos valores de temperatura medidos no seio da solução (monitoramento contínuo em tempo real durante toda a operação). Consideram-se que as temperaturas interfaciais possuam as mesmas variações das temperaturas no seio dos líquidos. Não há barras de erros verticais porque o fluxo de vapor é considerado constante (período inicial de operação).

Admitiu-se que no seio líquido de entrada a solução encontrava-se saturada (S=1,0000). Entretanto, nas proximidades da interface com a membrana a solução estava supersaturada (S>1,0000). Na saída das membranas, a concentração de NaCl no seio da solução é maior do que na entrada devido ao transporte de vapor d'água através dos poros da membrana, deste modo a solução na saída estava supersaturada tanto no seio do líquido quanto na interface com a membrana. Inspeção dos valores de S revela que o seio líquido da solução estava sempre abaixo do limite metaestável do sistema (S<1,0025). Todavia, esse limite metaestável foi excedido na interface com a membrana, tanto na entrada quando na saída (S>1,0025). Assim, a ocorrência de nucleação primária não é esperada no seio da solução, mas deverá ocorrer sobre a superfície da membrana ao longo de toda a sua extensão. Nota-se também que sob fluxos maiores (ensaios 1 e 3) a razão de supersaturação é maior em todos os pontos em comparação com os ensaios sob fluxos menores (2 e 4), devido à maior polarização. Finalmente, nota-se que a razão de supersaturação no módulo de fibras ocas é maior que no módulo tubular, pois a polarização é maior – fluxos maiores e escoamento menos turbulento.

Tabela 6.4 – Razão de supersaturação na entrada (S_e) e saída (S_s) da membrana, no seio da solução (S_H) e na interface solução-vapor (S_1); período inicial de operação (primeiros 30 min)

Parâmetros	Módulo Fibras Ocas		Módulo Tubular	
	1: fluxo maior	2: fluxo menor	3: fluxo maior	4: fluxo menor
$S_{e,\,H}$	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
$S_{e,\,1}$	1,0059	1,0046	1,0039	1,0030
$S_{s,\,H}$	1,0024	1,0014	1,0018	1,0006
$S_{s,\,1}$	1,0079	1,0055	1,0075	1,0049

Figura 6.6 – Concentração de NaCl no seio da solução e nas proximidades da interface solução-vapor na entrada e saída dos módulos de fibras ocas (em cima) e tubular (em baixo) para os ensaios sob fluxo de vapor inicialmente maior (à esquerda) e inicialmente menor (à direita)

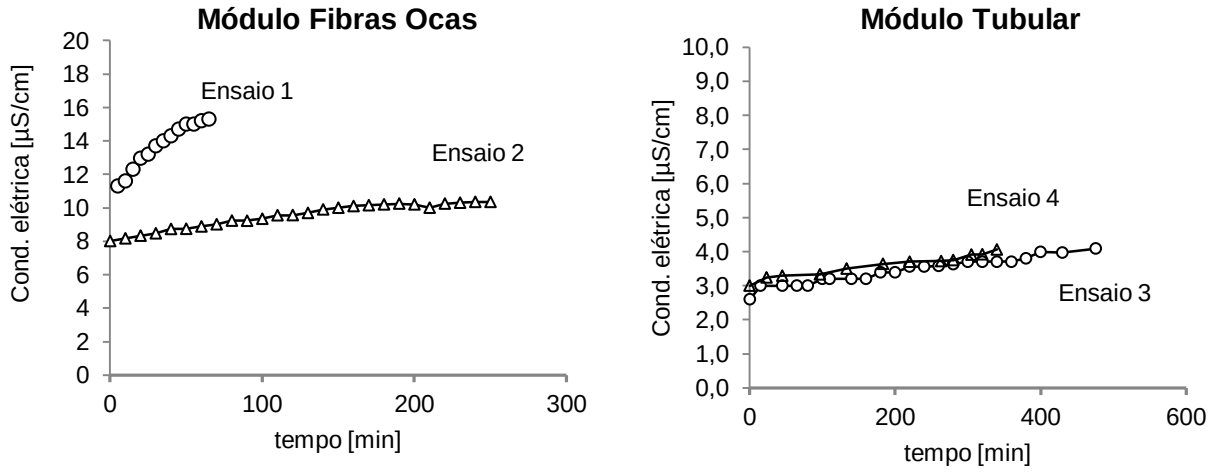


Fonte: autor

6.2.3 Condutividade Elétrica do Destilado

A condutividade elétrica do destilado, em ambos os módulos e respectivos ensaios, aumentou ligeiramente com o tempo (Figura 6.7). Esse aumento remete à contaminação do destilado com solução salina. No Capítulo 3 foi concluído que a diferença de pressão operacional máxima imposta na membrana nesta unidade experimental em particular não é suficiente para promover a penetração de líquido nos poros com a membrana em condições normais de operação. Possivelmente, a formação de incrustação por cristalização (nucleação primária heterogênea), tanto na superfície externa quanto no interior dos poros da membrana, foi a responsável pela redução de sua hidrofobicidade, de modo que a diferença de pressão para intrusão de líquido seja reduzida ao ponto que a diferença de pressão operacional seja superior, induzindo, assim, a passagem de solução salina para o lado do destilado (molhamento dos poros). Vale destacar que essa contaminação é pequena e não compromete a qualidade final do destilado, com valores menores que 15 µS/cm. Também é possível que ocorra contaminação por pequenos defeitos mecânicos da membrana.

Figura 6.7 – Valores de condutividade elétrica do destilado em função do tempo para os ensaios com módulos de fibras ocas (1 e 2 à esquerda) e tubular (3 e 4 à direita)



Fonte: autor

Em complexos industriais, uma aplicação típica de reúso para esta água recuperada (destilado) poderia ser como reposição ou, do termo em inglês, *make-up*, para torres de resfriamento, cuja especificação limite de condutividade elétrica para água é de

800 µS/cm – segundo o padrão da Associação das Indústrias Japonesas de Refrigeração e Ar condicionado ou, *Japan Refrigeration and Air conditioning Industry Association (JRAIA),* apresentado na Tabela 6.5.

Tabela 6.5 – Padrão de qualidade de água para água de reposição de torres de resfriamento

Parâmetro	Especificação
pH (25°C)	6,5 - 8,2
Condutividade elétrica [µS/cm]	≤ 800
Íon cloreto [mg/L]	≤ 200
Íon sulfato [mg/L]	≤ 200
Alcalinidade [mg $CaCO_3$/L]	≤ 100
Dureza total [mg $CaCO_3$/L]	≤ 200
Dureza de cálcio [mg $CaCO_3$/L]	≤ 150
Dióxido de silício [mg/L]	≤ 50

Fonte: *Japan Refrigeration and Air conditioning Industry Association (JRAIA)*

6.2.4 Mapeamento dos Cristais Formados

Para os ensaios com o módulo de fibras ocas, as massas de cristais produzidos quantificadas pelo método de secagem revelam que as maiores frações correspondem a perdas na unidade experimental (28 e 49 %), enquanto o método de lavagem aponta que as maiores frações se encontram sobre as membranas (68 e 39 %), ver Tabela 6.6. Verificou-se por inspeção visual que a maior fração de sólidos estava retida na unidade sob a forma de depósitos em pontos de acúmulos, tais como bomba, válvula, rotâmetro e conexões. Essa verificação descartou, assim, o segundo método (método de lavagem). Uma justificativa para as frações mássicas elevadas de cristais sobre as membranas quantificadas pelo segundo método é a contabilização adicional de íons em eventuais pontos de contaminação como, por exemplo, na bomba de circulação e no tanque de armazenamento de solução.

Observa-se na Tabela 6.6 (método de secagem) que 25 a 33 % da massa total dos cristais produzidos estava em suspensão no sistema. Incrustações sobre as

membranas representam de 10 a 20 % da massa total produzida. Já os depósitos em outras partes da unidade, incluindo os trocadores de calor, somam de 47 a 65 %. Ou seja, a nucleação primária heterogênea na membrana origina preferencialmente cristais soltos em solução do que aderidos na sua superfície para ambas condições de fluxo (maior e menor). Provavelmente isso ocorre devido ao escoamento tangencial da solução na superfície da membrana que remove parte dos núcleos recém-formados. Também se observa que sob a condição de fluxo maior a fração de cristais suspensos aumenta se comparada à condição de fluxo menor (33 e 25%, respectivamente), assim como a fração aderida nas membranas (20 e 10%, respectivamente). Esse resultado sugere que uma supersaturação local maior, associada ao fluxo maior, favoreça tanto cristais aderidos na membrana quanto soltos em solução, ambos originados por nucleação primária heterogênea na membrana.

Em relação aos ensaios com módulo tubular apresentados na Tabela 6.7, novamente a fração de cristais em suspensão foi maior que a fração aderida na membrana para ambas as condições de fluxo (maior e menor) – respectivas frações de 19 e 11 % para fluxo maior e 20 e 5 % para fluxo menor. Reforçando, assim, a observação de que a nucleação primária heterogênea na membrana origina preferencialmente cristais soltos em solução do que aderidos na sua superfície. Ao se aumentar o fluxo, a fração de cristais suspensos praticamente não variou, mantendo-se em torno de 20 %. Já a fração aderida nas membranas aumentou de 5 para 11 %. Esse resultado sugere que a supersaturação local maior, consequência do aumento de fluxo de vapor, favoreceu somente a formação de cristais aderidos na membrana, originados por nucleação primária heterogênea.

Comparação dos ensaios (1 e 2) com módulo de fibras ocas (Tabela 6.6) com os ensaios (3 e 4) com módulo tubular (Tabela 6.7) levanta a hipótese de que o aumento da fração de cristais suspensos em relação à fração aderida com o aumento de fluxo, que só ocorreu nos ensaios com fibras ocas, pode estar associado tanto com a fluidodinâmica de escoamento (geometrias diferentes) que influencia na permanência dos cristais na membrana quanto com a abrasão da camada de incrustação (nucleação secundária), que causa a liberação de fragmentos em suspensão. Entretanto, é pouco provável que a nucleação

secundária seja a responsável, tendo em vista o baixo teor de sólidos e o pequeno tamanho dos mesmos. Ou seja, a fluidodinâmica de escoamento deve ter sido a responsável pela menor adesão de cristais na membrana em fibras ocas se comparada a geometria tubular. Observação que evidencia que essa questão precisa ser melhor investigada.

Tabela 6.6 – Mapeamento dos sólidos formados na unidade com módulo de fibras ocas

Local	Método de Secagem		Método de Lavagem	
	1: fluxo maior	2: fluxo menor	1: fluxo maior	2: fluxo menor
Vaso observação [g (%m/m)]	18,4 (33)	19,1 (25)	18,4 (33)	19,1 (25)
Módulo membranas [g (%m/m)]	10,9 (20)	7,7 (10)	38,1 (68)	29,9 (39)
Trocadores de calor [g (%m/m)]	10,6 (19)	12,3 (16)	10,6 (19)	12,3 (16)
Perdas na unidade [g (%m/m)]	15,8 (28)	37,6 (49)	-11,4 (-14)	15,4 (20)
Total teórico [g (%m/m)]	55,7 (100)	76,7 (100)	55,7 (100)	76,7 (100)

Tabela 6.7 – Mapeamento dos sólidos formados na unidade com módulo tubular

Local	Método de Secagem	
	3: fluxo maior	4: fluxo menor
Vaso observação [g (%m/m)]	9,8 (19)	1,0 (20)
Módulo membranas [g (%m/m)]	5,7 (11)	0,3 (5)
Trocadores de calor [g (%m/m)]	33,0 (64)	1,1 (23)
Perdas na unidade [g (%m/m)]	3,3 (6)	2,5 (52)
Total teórico [g (%m/m)]	51,7 (100)	4,8 (100)

Vale mencionar que a cristalização é um processo exotérmico e a incrustação por cristalização na membrana libera uma determinada quantidade de calor adjacente à sua superfície que pode influenciar os fenômenos de polarização de temperatura e de concentração e, consequentemente, a supersaturação local. Assim, para verificar a representatividade dessa questão no sistema, calculou-se a taxa de calor liberada em situação de maior incrustação (ensaio 1), comparando esse valor com a taxa de calor associada aos fenômenos de polarização na membrana (q_{memb}), de acordo com o equacionamento do sistema apresentado no Capítulo 3. Para esses cálculos, assumiu-se que a taxa de incrustação era constante durante todo o ensaio com valor

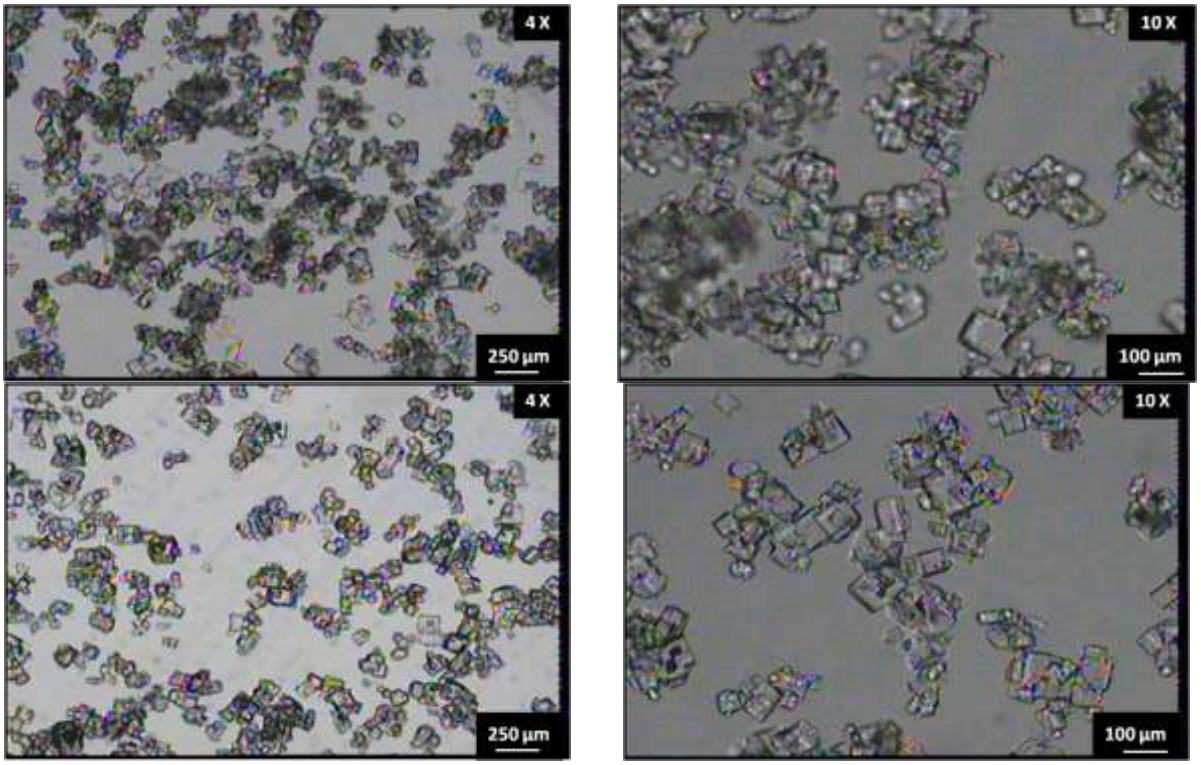
de 0,0028 g/s e, a partir do calor de cristalização do NaCl de -66,57012 J/g a 48 °C (Perry e Chilton, 1980), obteve-se uma liberação de calor de -0,2 W associada à incrustação. Em relação ao calor demandado para evaporação e condução térmica na membrana no lado do concentrado, obteve-se um consumo de calor de +478 W. Ou seja, pode-se afirmar que o calor de cristalização é desprezível frente ao calor de polarização na membrana, sendo quatro ordens de grandeza menor.

6.2.5 Caracterização Morfológica dos Cristais

As amostras analisadas por microscopia óptica dos sólidos em suspensão obtidos nos ensaios com módulo de fibras ocas (1 e 2) e tubular (3 e 4) representam uma mistura de partículas policristalinas (aglomerados) constituídas por cristais primários cúbicos e poucos cristais singulares, com forma predominantemente cúbica, conforme pode ser visualizado nas imagens apresentadas nas Figuras 6.8 e 6.9. Observa-se que os cristais formados sob fluxo maior (ensaios 1 e 3) possuem uma aglomeração mais intensa com formas mais irregulares se comparados aos cristais formados sob fluxo menor (ensaios 2 e 4), que apresentam aglomerados menores e forma cúbica mais definida. Vale destacar que os cristais singulares produzidos sob fluxo menor são ligeiramente maiores do que os produzidos sob fluxo maior.

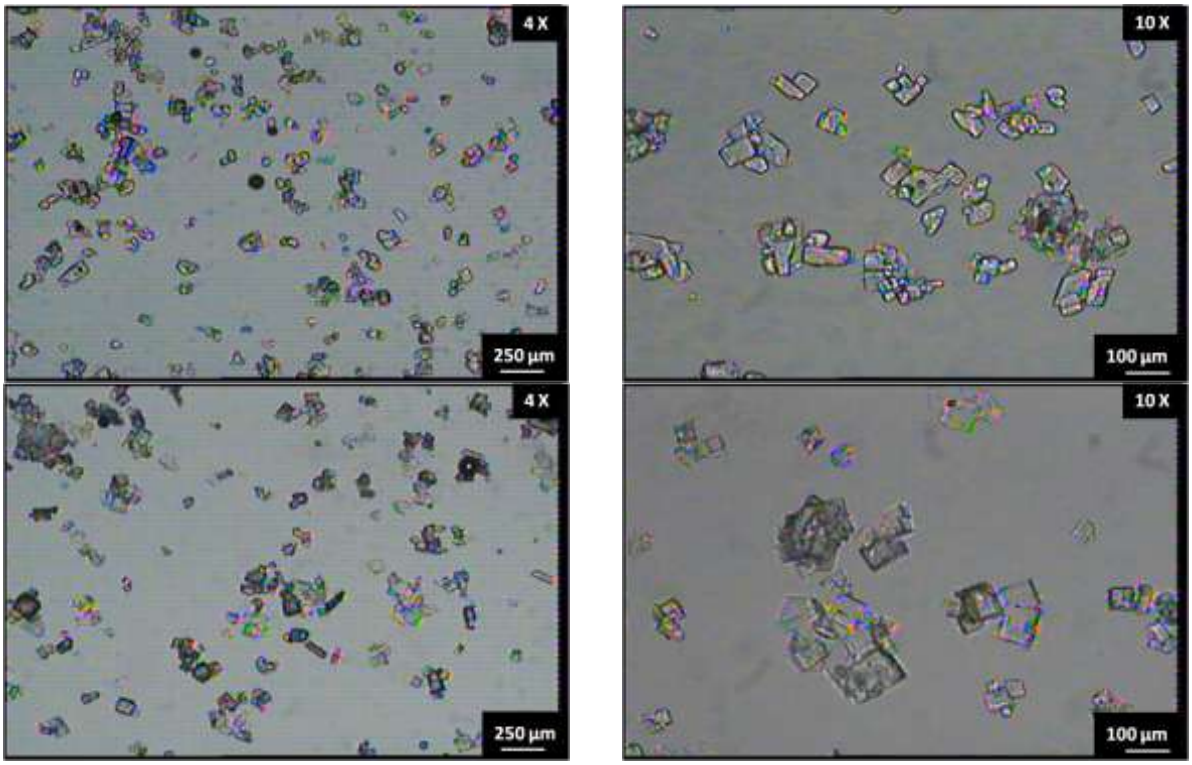
Nas Figuras 6.10 e 6.11, a distribuição de tamanhos dos sólidos suspensos revela que para todos os ensaios (1, 2, 3 e 4) as populações de partículas possuem distribuição trimodal de tamanhos. Os dois picos de tamanhos menores foram atribuídos aos cristais singulares, sendo o terceiro pico associado aos aglomerados, tais como previamente identificados por microscopia óptica. Reforçando as informações obtidas pela análise de imagens, observa-se que sob fluxos maiores a dispersão de tamanhos da população de partículas também aumenta ligeiramente (valores maiores de coeficiente de variação, CV), consequência da presença de cristais singulares menores e aglomerados maiores. Os cristais singulares menores e aglomerados maiores obtidos sob fluxo maior podem ser explicados pela maior supersaturação local nas membranas, ver Tabela 6.4, uma vez que sob essas condições a nucleação primária e a aglomeração são favorecidas – resultados qualitativamente consistentes com as teorias clássicas de cristalização.

Figura 6.8 – Microscopia óptica dos cristais suspensos produzidos no módulo de fibras ocas; com fluxo maior (ensaio 1, em cima) e com fluxo menor (ensaio 2, em baixo)



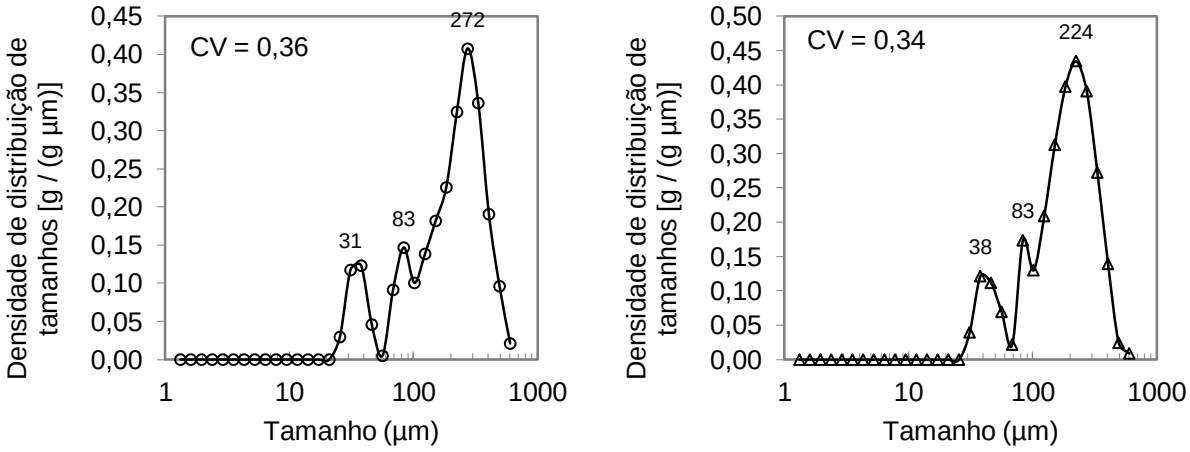
Fonte: autor

Figura 6.9 – Microscopia óptica dos cristais suspensos produzidos no módulo tubular com fluxo maior (ensaio 3, em cima) e com fluxo menor (ensaio 4, em baixo)



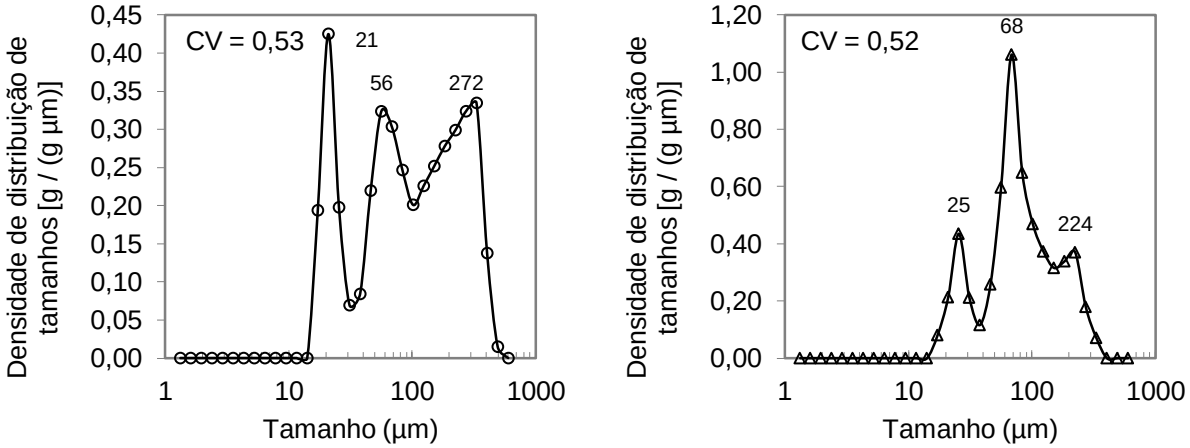
Fonte: autor

Figura 6.10 – Distribuição de tamanhos dos cristais em suspensão produzidos no módulo de fibras ocas em base mássica para os ensaios sob fluxo maior (à esquerda) e sob fluxo menor (à direita)



Fonte: autor

Figura 6.11 – Distribuição de tamanhos dos cristais em suspensão produzidos no módulo tubular em base mássica para os ensaios sob fluxo maior (à esquerda) e sob fluxo menor (à direita)



Fonte: autor

6.3 ESCLARECIMENTO DA NUCLEAÇÃO PRIMÁRIA E DEMAIS PROCESSOS ELEMENTARES

Uma vez que não foram adicionadas sementes no início do processo, algum tipo de nucleação primária é responsável pela formação dos novos cristais. Núcleos primários heterogêneos originados sobre superfícies sólidas são mais facilmente formados do que em solução – o primeiro possui uma barreira energética menor em relação ao segundo (Nývlt *et al.*, 2001). A formação sobre superfícies sólidas não

garante a sua permanência nela, ou seja, núcleos originados sobre tais superfícies podem ser soltos em solução na sequência. No que se refere ao crescimento cristalino posterior, parte desses núcleos que permanecem aderidos formam uma camada sólida sobre tais superfícies, ou seja, originam a incrustação por cristalização. Esse processo já tem sido observado sobre a superfície de membranas poliméricas (Di Profio *et al.*, 2010). Adicionalmente, fragmentos micrométricos da camada de incrustação podem se soltar e entrar no seio da solução devido principalmente à ação mecânica de outros cristais (nucleação secundária). O cisalhamento associado ao escoamento possui baixa influência na abrasão da camada de incrustação se comparado ao choque mecânico entre sólidos, entretanto pode influenciar expressivamente na adesão de cristais (Shirazi *et al.*, 2010). Desde que os núcleos, tanto primários quanto secundários, sejam liberados em uma solução supersaturada, estes aumentam de tamanho pelos mecanismos de crescimento e/ou aglomeração, formando uma suspensão.

Para este processo em particular, os núcleos primários foram formados heterogeneamente sobre a superfície das membranas permanecendo parte aderida e parte foi solta em solução. Possivelmente também foram formados núcleos secundários devido à abrasão associada aos choques mecânicos entre partícula-partícula e partícula-incrustação. Porém, espera-se que esse mecanismo seja pouco pronunciado tendo em vista o baixo teor de sólidos e seus pequenos tamanhos. Particulados pequenos originados tanto por nucleação primária heterogênea, que foram soltos em solução, quanto por secundária na camada de incrustação são circulados em suspensão pela unidade. Essa observação aponta para a possibilidade de ocorrência de deposição particulada, em que parte dos sólidos suspensos começa a colidir, aderir, aglomerar e crescer anexados à superfície das membranas (Bramson *et al.*, 1995).

6.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A cristalização do NaCl em meio aquoso em processo *MDC* (*membrane distillation crystallization*) foi estudada teórica e experimentalmente com ênfase na nucleação primária. O equacionamento do sistema desenvolvido no Capítulo 3 para o cálculo

do fluxo de vapor em *DCMD* (*direct contact membrane distillation*) foi utilizado para o cálculo da razão de supersaturação (S) na entrada e saída de dois tipos de módulo de membranas: fibras ocas e tubular. As equações desenvolvidas novamente se mostraram representativas para o cálculo do fluxo de vapor e, ainda, revelaram que a solução NaCl-H_2O na proximidade da interface com a membrana se encontrava supersaturada ao longo de todo o módulo. Além disso, foi observado que o parâmetro S próximo à superfície dessas membranas excedia o limite metaestável ao longo de toda sua extensão, apontando a ocorrência de nucleação primária heterogênea em ambos os módulos. A formação de cristais por nucleação primária heterogênea na membrana que foram posteriormente soltos em solução ocorre preferencialmente em relação à que permanece aderida sobre a sua superfície. Ou seja, o fluxo de vapor é uma variável da *DCMD* que impacta diretamente na cristalização (supersaturação local) que, por sua vez, influencia na estabilidade operacional da *DCMD* (incrustação por cristalização na membrana). Assim, o fluxo deve ser projetado levando em consideração ambas operações simultaneamente, de forma que o seu valor ótimo alie sinergicamente tanto a estabilidade e continuidade da evaporação quanto as características morfológicas desejáveis para os sólidos formados, tanto os que são soltos em solução quanto os que permanecem aderidos.

É pouco provável que a nucleação secundária seja responsável pelo aumento da fração de cristais suspensos sob fluxo evaporativo maior em relação ao fluxo menor nos ensaios com módulo de fibras ocas, tendo em vista o baixo teor de sólidos e seus pequenos tamanhos. Logo, possivelmente a fluidodinâmica de escoamento foi predominante, porém necessita de melhor investigação. No módulo tubular, o aumento de fluxo aumentou somente a parcela de cristais aderidos na membrana, consistente com a maior supersaturação local, mantendo a mesma fração de cristais suspensos. É possível que também tenha ocorrido deposição particulada em ambos os módulos.

As partículas suspensas obtidas após algumas horas de operação consistiram em uma mistura de poucos cristais singulares com forma predominantemente cúbica, tamanho característico dominante em torno de 30 e 70 μm e muitos aglomerados com tamanho dominante em torno de 250 μm. Valores maiores de S levaram à formação de partículas singulares menores e aglomerados maiores.

A avaliação dos processos elementares de cristalização com ênfase na nucleação primária foi aplicada no presente estudo para explicar o comportamento experimental de um sistema em pequena escala, mas pode ser estendida para operações baseadas em *MDC* de qualquer escala desde que as condições fluidodinâmicas sejam reprodutíveis. Para redução de incrustação por cristalização nas membranas em um equipamento em escala industrial, recomenda-se a operação sob condições de fluxo e fluidodinâmica de escoamento que propiciem valores de S na membrana menores que o respectivo limite metaestável, de forma a reduzir a formação de cristais aderidos na membrana por nucleação primária heterogênea.

7 CONCLUSÃO GERAL

Para a operação isolada de destilação com membranas em configuração *DCMD (direct contact membrane distillation)* alimentada com solução NaCl-H_2O, o escoamento no módulo do tipo fibras ocas com número de Reynolds menores que 2600 em ambos os canais de escoamento (capilares e casco), resulta na redução em até 59 % do gradiente de pressão de vapor interfacial na membrana devido aos efeitos de polarização de temperatura e de concentração nas proximidades da interface solução-vapor e, em menor grau, da interface destilado-vapor. Essas polarizações são intensificadas com o aumento de fluxo de vapor.

Quando a *DCMD* é integrada com a operação de cristalização, processo *MDC (membrane distillation crystallization),* observa-se que as polarizações de temperatura e concentração resultam em supersaturação em relação ao NaCl que excede o seu limite metaestável, o que promove a nucleação primária heterogênea sobre a superfície da membrana, responsável pelo início da formação de incrustação por cristalização. No geral, a incrustação é indesejável, pois pode bloquear os poros da membrana, reduzindo sua permeabilidade, além de facilitar o molhamento dos poros, provocando contaminação do destilado com solução salina.

Com a preocupação de reduzir a formação de incrustação por cristalização, foi proposta a estratégia de submergir a membrana diretamente no cristalizador, de forma que a presença de cristais em suspensão contribua para reduzir a supersaturação próxima à superfície da membrana. Observou-se que a modificação avaliada se apresenta mais sensível a incrustações, com possibilidade de se encontrar condições favoráveis, mas precisa ser melhor estudada. Foi possível alcançar tempos de operação de pelo menos 3 horas sem desenvolvimento de incrustação.

Ainda, o processo elementar de cristalização responsável pelo início da incrustação sobre a membrana é a nucleação primária heterogênea induzida por superfície polimérica. Fluxos de vapor maiores contribuem para polarizações mais intensas nas proximidades da superfície da membrana, o que aumenta a razão de supersaturação local e promove a formação tanto de cristais aderidos à membrana quanto de cristais singulares e aglomerados em suspensão. Os cristais soltos em

solução (suspensão) são formados preferencialmente frente aos aderidos na membrana (incrustação) devido ao escoamento tangencial da solução supersaturada na membrana que dificulta a adesão dos núcleos primários heterogêneos recém-formados. Assim sendo, nota-se que o fluxo de vapor é uma variável da *DCMD* que impacta diretamente na operação de cristalização (supersaturação local) que, por sua vez, influencia na estabilidade operacional da *DCMD* (formação de incrustação). Dessa forma, o fluxo deve ser projetado levando em consideração ambas operações simultaneamente, de forma que o seu valor ótimo alie sinergicamente tanto a estabilidade e continuidade da evaporação nas membranas quanto as características morfológicas desejáveis para os sólidos formados (tamanho, forma e estrutura) tanto em suspensão quanto incrustados.

Como sugestões para trabalhos futuros, destacam-se:

- estudo teórico-experimental de *DCMD* em dessalinização de água em condições de escoamento com número de Reynolds maiores que 2600 em ambos canais da membrana para módulo de fibras ocas, de forma a avaliar se as polarizações na membrana serão controladas pelo fluxo ou pela turbulência de escoamento;
- equacionamento do sistema com membranas submersas em cristalizador em processo *MDC*, de forma a ampliar o conhecimento do processo modificado, possibilitando a quantificação de supersaturação local na membrana;
- caracterização morfológica da incrustação por deposição particulada em cristalizador com membranas submersas, variando a potência de agitação dissipada e as características da suspensão (tamanhos de sólidos, frações volumétrica, etc) e;
- investigação das condições fluidodinâmicas de processo em que a formação de cristais soltos em solução seja favorecida com o fluxo em relação à aderida na membrana, ambos por nucleação primária heterogênea, em processo *DCMD* aplicado à dessalinização de água.

REFERÊNCIAS

ALKHUDHIRI, A.; DARWISH, N.; HILAL, N. Membrane distillation: A comprehensive review. **Desalination,** v. 287, p. 2-18, FEB 15 2012 2012. ISSN 0011-9164.

ALKLAIBI, A.; LIOR, N. Membrane-distillation desalination: status and potential. **Desalination,** v. 171, n. 2, p. 111-131, JAN 10 2005 2005. ISSN 0011-9164.

BAKER, R. W. **Membrane technology and applications** Second edition. West Sussex: John Wiley & Sons, 2004. 535 ISBN 0470854456.

BANAT, F.; JUMAH, R.; GARAIBEH, A. Exploitation of solar energy collected by solar stills for desalination by membrane distillation. **Renewable Energy,** v. 25, n. 2, p. 293-305, FEB 2002 2002. ISSN 0960-1481.

BANDINI, S.; GOSTOLI, C.; SARTI, G. Role of heat and mass transfer in membrane distillation process. **Desalination,** v. 81, n. 1-3, p. 91-106, JUL 1991 1991. ISSN 0011-9164.

BARNEA, E.; MIZRAHI, J. A Generalized Approach to the Fluid Dynamics of Particulate Systems: Part 1. General Correlation for Fluidization and Sedimentation in Solid Multiparticle Systems **The Chemical Engineering Journal,** v. 5, n. 2, p. 171-189, 1973.

BASINI, L. et al. A desalination process through sweeping gas membrane distillation. **Desalination,** v. 64, p. 245-257, NOV 1987 1987. ISSN 0011-9164.

BODELL, B. R. **Distillation of saline water using silicone rubber membrane**. United States of America 1968.

BRAMSON, D.; HASSON, D.; SEMIAT, R. The roles of gas bubbling, wall crystallization and particulate deposition in CaSO4 scale formation. **Desalination,** v. 100, n. 1-3, p. 105-113, JAN 1995 1995. ISSN 0011-9164.

BUI, V.; VU, L.; NGUYEN, M. Modelling the simultaneous heat and mass transfer of direct contact membrane distillation in hollow fibre modules. **Journal of Membrane Science,** v. 353, n. 1-2, p. 85-93, MAY 1 2010 2010. ISSN 0376-7388.

CABASSUD, C.; WIRTH, D. Membrane distillation for water desalination: how to chose an appropriate membrane? **Desalination,** v. 157, n. 1-3, p. 307-314, AUG 1 2003 2003. ISSN 0011-9164.

CALABRO, V.; JIAO, B. L.; DRIOLI, E. Theoretical and Experimental Study on Membrane Distillation in the

Concentration of Orange Juice. **Industrial & Engineering Chemistry Research,** v. 33, n. 7, p. 1803-1808, JUL 1994 1994. ISSN 0888-5885.

CREUSEN, R. et al. Integrated membrane distillation-crystallization: Process design and cost estimations for seawater treatment and fluxes of single salt solutions. **Desalination,** v. 323, p. 8-16, AUG 15 2013 2013. ISSN 0011-9164.

CRISCUOLI, A.; CARNEVALE, M. Desalination by vacuum membrane distillation: The role of cleaning on the permeate conductivity. **Desalination,** v. 365, p. 213-219, JUN 1 2015 2015. ISSN 0011-9164.

CURCIO, E.; CRISCUOLI, A.; DRIOLI, E. Membrane crystallizers. **Industrial & Engineering Chemistry Research,** v. 40, n. 12, p. 2679-2684, Jun 13 2001. ISSN 0888-5885. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000169279200015 >.

CURCIO, E.; DRIOLI, E. Membrane distillation and related operations - A review. **Separation and Purification Reviews,** v. 34, n. 1, p. 35-86, Jan-Jun 2005. ISSN 1542-2119. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000229677600003 >.

DI PROFIO, G.; CURCIO, E.; DRIOLI, E. Supersaturation Control and Heterogeneous Nucleation in Membrane Crystallizers: Facts and Perspectives. **Industrial & Engineering Chemistry Research,** v. 49, n. 23, p. 11878-11889, DEC 1 2010 2010. ISSN 0888-5885.

DING, Z. et al. Analysis of a solar-powered membrane distillation system. **Desalination,** v. 172, n. 1, p. 27-40, FEB 1 2005 2005. ISSN 0011-9164.

_____. Concentrating the extract of traditional Chinese medicine by direct contact membrane distillation. **Journal of Membrane Science,** v. 310, n. 1-2, p. 539-549, MAR 5 2008 2008. ISSN 0376-7388.

DRIOLI, E.; ALI, A.; MACEDONIO, F. Membrane distillation: Recent developments and perspectives. **Desalination,** v. 356, p. 56-84, JAN 15 2015 2015. ISSN 0011-9164.

DRIOLI, E. et al. Integrated system for recovery of CaCO3, NaCl and MgSO4.7H(2)O from nanofiltration retentate. **Journal of Membrane Science,** v. 239, n. 1, p. 27-38, AUG 1 2004 2004. ISSN 0376-7388.

DRIOLI, E.; CURCIO, E.; DI PROFIO, G. State of the art and recent progresses in membrane contactors. **Chemical Engineering Research & Design,** v. 83, n. A3, p. 223-233, MAR 2005 2005. ISSN 0263-8762.

EDWIE, F.; CHUNG, T. Development of hollow fiber membranes for water and salt recovery from highly concentrated brine via direct contact membrane distillation and crystallization. **Journal of Membrane Science,** v. 421, p. 111-123, DEC 1 2012 2012. ISSN 0376-7388.

EDWIE, F.; CHUNG, T. S. Development of simultaneous membrane distillation-crystallization (SMDC) technology for treatment of saturated brine. **Chemical Engineering Science,** v. 98, p. 160-172, Jul 2013. ISSN 0009-2509. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000321427400016 >.

EL-BOURAWI, M. et al. A framework for better understanding membrane distillation separation process. **Journal of Membrane Science,** v. 285, n. 1-2, p. 4-29, NOV 15 2006 2006. ISSN 0376-7388.

FERNANDES JOAQUIM JUNIOR, C. et al. **Agitação e Mistura na Indústria**. Rio de Janeiro: LTC, 2007. 222 ISBN ISBN 978-85-216-1571-2.

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

FULLER, E. N.; SCHETTLER, P. D.; GIDDINGS, J. C. A new method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients. **Industrial and Engineering Chemistry,** v. 58, n. 5, p. 19-27, 1966.

HERZ, A.; MALAYERI, M.; MULLER-STEINHAGEN, H. Fouling of roughened stainless steel surfaces during convective heat transfer to aqueous solutions. **Energy Conversion and Management,** v. 49, n. 11, p. 3381-3386, NOV 2008 2008. ISSN 0196-8904.

JANCIC, S. J.; GROOTSCHOLTEN, P. A. M. **Industrial Crystallization**. 1st. ed. Delft: Delft University Press, 1984.

JI, X. et al. Membrane distillation-crystallization of seawater reverse osmosis brines. **Separation and Purification Technology,** v. 71, n. 1, p. 76-82, Jan 2010. ISSN 1383-5866. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000274495200011 >.

KALBASENKA, A. N. et al. Application of Seeding as a Process Actuator in a Model Predictive Control Framework for Fed-Batch Crystallization of Ammonium Sulphate. v. 24, n. 1, p. 48, 2007. ISSN 1521-4117.

KERN, D. Q. **Process Heat Transfer**. International edition. Singapore: McGraw-Hill Book Company, 1965. 851 ISBN 0070853533.

KHAYET, A. et al. Design of novel direct contact membrane distillation membranes. **Desalination,** v. 192, n. 1-3, p. 105-111, MAY 1 2006 2006. ISSN 0011-9164.

KIM, D. A review of desalting process techniques and economic analysis of the recovery of salts from retentates. **Desalination,** v. 270, n. 1-3, p. 1-8, APR 1 2011 2011. ISSN 0011-9164.

KOSCHIKOWSKI, J.; WIEGHAUS, M.; ROMMEL, M. Solar thermal-driven desalination plants based on membrane distillation. **Desalination,** v. 156, n. 1-3, p. 295-304, AUG 1 2003 2003. ISSN 0011-9164.

KULLAB, A.; MARTIN, A. Membrane distillation and applications for water purification in thermal cogeneration plants. **Separation and Purification Technology,** v. 76, n. 3, p. 231-237, JAN 14 2011 2011. ISSN 1383-5866.

LAWSON, K.; LLOYD, D. Membrane distillation. **Journal of Membrane Science,** v. 124, n. 1, p. 1-25, FEB 5 1997 1997. ISSN 0376-7388.

LEWIS, A. et al. **Industrial Crystallization: Fundamentals and Applications**. United Kingdom: Cambridge University Press, 2015. 320 ISBN ISBN 978-1-107-05215-4.

LI, W.; VAN DER BRUGGEN, B.; LUIS, P. Recovery of Na2CO3 and Na2SO4 from mixed solutions by membrane crystallization. **Chemical Engineering Research & Design,** v. 106, p. 315-326, FEB 2016 2016. ISSN 0263-8762.

MACEDONIO, F. et al. Wind-Aided Intensified eVaporation (WAIV) and Membrane Crystallizer (MCr) integrated brackish water desalination process: Advantages and drawbacks. **Desalination,** v. 273, n. 1, p. 127-135, JUN 1 2011 2011. ISSN 0011-9164.

MADWAR, K.; TARAZI, H. Desalination techniques for industrial wastewater reuse. **Desalination,** v. 152, p. 325-332, 2002. ISSN - 0011-9164.

MENG, S. et al. Fouling and crystallisation behaviour of superhydrophobic nano-composite PVDF membranes in direct contact membrane distillation. **Journal of Membrane Science,** v. 463, p. 102-112, Aug 2014. ISSN 0376-7388. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000335508700013 >.

MEZHER, T. et al. Techno-economic assessment and environmental impacts of desalination technologies. **Desalination,** v. 266, n. 1-3, p. 263-273, 2011.

MINIER-MATAR, J. et al. Field evaluation of membrane distillation technologies for desalination of highly saline brines. **Desalination,** v. 351, p. 101-108, Oct 2014. ISSN 0011-9164. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000342248800012 >.

MULLIN, J. W. **Crystallization**. Fourth edition. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2001. 587 ISBN 0750648333.

_____. **Crystallization and precipitation**. Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. London, United Kingdom: Wiley. 10**:** 582-628 p. 2012.

MWABA, M.; GOLRIZ, M.; GU, J. A semi-empirical correlation for crystallization fouling on heat exchange surfaces. **Applied Thermal Engineering,** v. 26, n. 4, p. 440-447, MAR 2006 2006. ISSN 1359-4311.

NAGATA, S. **Mixing: principles and applications**. New York: Wiley, 1975. 458 p. ISBN ISBN-13 978-0470628638.

NGHIEM, L. D. et al. Treatment of saline aqueous solutions using direct contact membrane distillation. **Desalination and Water Treatment,** v. 32, n. 1-3, p. 234-241, Aug 2011. ISSN 1944-3994. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000297923600032 >.

NÝVLT, J.; HOSTOMSKÝ, J.; GIULIETTI, M. **Cristalização**. São Carlos: EdUFSCar/IPT, 2001. 160 ISBN 8585173637.

OLIVEIRA, H. N. M. **Determinação de dados de equilíbrio para sistemas aquosos com eletrólitos**. 1999. 159 p. (Mestrado). Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia, Natal/RN, Brasil.

PANGARKAR, B. L. et al. Status of membrane distillation for water and wastewater treatment-A review. **Desalination and Water Treatment,** v. 52, n. 28-30, p. 5199-5218, Aug 2014. ISSN 1944-3994. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000341653300004 >.

PANTOJA, C.; NARIYOSHI, Y.; SECKLER, M. Membrane Distillation Crystallization Applied to Brine Desalination: A Hierarchical Design Procedure. **Industrial & Engineering Chemistry Research,** v. 54, n. 10, p. 2776-2793, MAR 18 2015 2015. ISSN 0888-5885.

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

PEREZ-GONZALEZ, A. et al. State of the art and review on the treatment technologies of water reverse osmosis concentrates. **Water Research,** v. 46, n. 2, p. 267-283, FEB 1 2012 2012. ISSN 0043-1354.

PERRY, R. H.; CHILTON, C. H. **Manual de Engenharia Química**. Quinta Edição. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1980.

PHATTARANAWIK, J.; JIRARATANANON, R.; FANE, A. Heat transport and membrane distillation coefficients in direct contact membrane distillation. **Journal of Membrane Science,** v. 212, n. 1-2, p. 177-193, FEB 15 2003 2003. ISSN 0376-7388.

QTAISHAT, M.; BANAT, F. Desalination by solar powered membrane distillation systems. **Desalination,** v. 308, p. 186-197, JAN 2 2013 2013. ISSN 0011-9164.

QTAISHAT, M. R.; MATSUURA, T. Modelling of pore wetting in membrane distillation compared with pervaporation. In: (Ed.). **Pervaporation, Vapour Permeation and Membrane Distillation**. United Kingdom: Elsevier, 2015. cap. 13, p.385-413. (Woodhead Publishing Series in Energy: 77). ISBN 978-1-78242-246-4.

RANDOLPH, A. D.; LARSON, M. A. **Theory of Particulate Processes**. Second Edition. London: Academic Press, 1988. 369 ISBN 0-12-579652-9.

RICHARDSON, J. F.; HARKER, J. H.; BACKHURST, J. R. Particle technology and separation processes. In: BUTTERWORTH-HEINEMANN (Ed.). **Chemical Engineering**. fifth edition, v.vol. 2, 2002. cap. Fluidisation, p.1149 p. (Coulson and Richardson's). ISBN 0 7506 4445 1.

RUNYON, C. H.; RURNSEY, T. R.; MCCARTHY, K. L. Dynamic simulation of a nonlinear model of a double effect evaporator. **Journal of Food Engineering,** v. 14, n. 3, p. 185-201, 1991. ISSN 0260-8774. Disponível em: < http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/026087749190007F >.

SAKAI, K. et al. Effects of temperature and concentration polarization on water vapour permeability for blood in membrane distillation. **Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal,** v. 38, n. 3, p. B33-B39, JUL 1988 1988. ISSN 0923-0467.

SCHOFIELD, R.; FANE, A.; FELL, C. Heat and mass transfer in membrane distillation. **Journal of Membrane Science,** v. 33, n. 3, p. 299-313, OCT 1987 1987. ISSN 0376-7388.

SCHWARTZ, A. M.; MYERSON, A. S. **Handbook of industrial crystallization**. Second edition. Woburn: Butterworth-Heinemann, 2002. ISBN 978-0-7506-7012-8.

SECKLER, M. M. **Cristalização industrial a partir de soluções: sobre fundamentos e aplicações**. 2011. 90 Texto sistematizado para obtenção de título de Livre-Docente (Doutorado). Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

SHIRAZI, S.; LIN, C.; CHEN, D. Inorganic fouling of pressure-driven membrane processes - A critical review. **Desalination,** v. 250, n. 1, p. 236-248, JAN 1 2010 2010. ISSN 0011-9164.

SUSANTO, H. Towards practical implementations of membrane distillation. **Chemical Engineering and Processing,** v. 50, n. 2, p. 139-150, FEB 2011 2011. ISSN 0255-2701.

TUN, C. et al. Membrane distillation crystallization of concentrated salts - flux and crystal formation. **Journal of Membrane Science,** v. 257, n. 1-2, p. 144-155, JUL 15 2005 2005. ISSN 0376-7388.

VAN DER EERDEN, J. P.; BRUISNSMA, O. S. L. **Science and Technology of Crystal Growth**. Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1995. 391 ISBN 0-7923-3526-0.

WORLD WATER ASSESSMENT PROGRAMME. **The United Nations World Water Development report 4: Managing Water under Uncertainty and Risk**. UNESCO. Paris, France. 2012

WU, Y. et al. AN EXPERIMENTAL-STUDY ON MEMBRANE DISTILLATION CRYSTALLIZATION FOR TREATING WASTE-WATER IN TAURINE PRODUCTION. **Desalination,** v. 80, n. 2-3, p. 235-242, MAY 1991 1991. ISSN 0011-9164.

YANG, X. et al. Performance improvement of PVDF hollow fiber-based membrane distillation process. **Journal of Membrane Science,** v. 369, n. 1-2, p. 437-447, MAR 1 2011 2011. ISSN 0376-7388.

YUN, Y. et al. Direct contact membrane distillation mechanism for high concentration NaCl solutions. **Desalination,** v. 188, n. 1-3, p. 251-262, FEB 8 2006 2006. ISSN 0011-9164.

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

APÊNDICE A – Dados brutos coletados no ensaio 15 para validação do equacionamento do sistema *DCMD*

Tempo [min]	Massa [g]	Condutividade [µS/cm]	$T_{H,e}$ [°C]	$T_{H,s}$ [°C]	$T_{c,e}$ [°C]	$T_{c,s}$ [°C]	MLDT [°C]
0,00	64,3	5,28	35,45	34,21	19,9	25,0	12,3
0,10	64,3	5,31	35,5	34,2	19,9	25,0	12,3
0,20	64,4	5,31	35,5	34,2	19,9	25,0	12,3
0,30	64,6	5,31	35,5	34,2	19,9	25,0	12,3
0,40	64,8	5,30	35,5	34,2	19,9	25,0	12,3
0,50	64,8	5,30	35,5	34,2	19,9	25,0	12,3
0,60	64,9	5,30	35,5	34,3	19,9	25,0	12,3
0,70	65,0	5,30	35,5	34,3	19,9	25,0	12,3
0,80	65,1	5,30	35,5	34,3	19,9	25,0	12,3
0,90	65,2	5,30	35,5	34,3	19,9	25,0	12,4
1,00	65,3	5,30	35,5	34,3	19,9	25,0	12,4
1,10	65,5	5,30	35,5	34,3	19,9	25,0	12,4
1,20	65,6	5,30	35,6	34,3	19,9	25,0	12,4
1,30	65,7	5,30	35,6	34,3	19,9	25,0	12,4
1,40	65,7	5,30	35,6	34,3	19,9	25,0	12,4
1,50	65,9	5,35	35,6	34,3	19,9	25,0	12,4
1,60	65,9	5,34	35,6	34,4	19,9	25,0	12,4
1,70	66,0	5,34	35,6	34,4	19,9	25,0	12,4
1,80	66,1	5,34	35,6	34,4	19,9	25,0	12,4
1,90	66,2	5,34	35,6	34,4	19,9	25,0	12,4
2,00	66,2	5,34	35,6	34,4	19,9	25,0	12,4
2,10	66,3	5,35	35,6	34,4	19,9	25,0	12,4
2,20	66,4	5,35	35,6	34,4	19,9	25,0	12,4
2,30	66,5	5,35	35,6	34,4	19,9	25,0	12,4
2,40	66,6	5,35	35,6	34,4	19,9	25,0	12,4
2,50	66,7	5,35	35,6	34,4	19,9	25,0	12,4
2,60	66,8	5,35	35,6	34,4	19,9	25,0	12,5
2,70	66,9	5,34	35,6	34,4	19,9	25,0	12,5
2,80	67,0	5,34	35,6	34,4	19,9	25,0	12,5
2,90	67,2	5,35	35,6	34,4	19,9	24,5	12,7
3,00	67,2	5,35	35,6	34,4	19,9	24,5	12,7
3,10	67,4	5,35	35,6	34,4	19,9	24,5	12,7
3,20	67,4	5,35	35,6	34,4	19,9	24,5	12,8
3,30	67,5	5,35	35,6	34,4	19,9	24,5	12,8
3,40	67,7	5,35	35,6	34,4	19,9	24,5	12,8
3,50	67,8	5,35	35,6	34,4	19,4	24,5	13,0
3,60	67,9	5,35	35,7	34,5	19,4	24,5	13,0
3,70	68,0	5,35	35,7	34,5	19,4	24,5	13,0
3,80	68,1	5,35	35,7	34,5	19,4	24,5	13,0
3,90	68,2	5,36	35,7	34,5	19,4	24,5	13,0
4,00	68,3	5,36	35,7	34,5	19,5	24,5	13,0
4,10	68,4	5,36	35,7	34,5	19,5	24,5	13,0
4,20	68,5	5,36	35,7	34,5	19,5	24,5	13,0
4,30	68,6	5,36	35,7	34,5	19,2	24,5	13,1
4,40	68,7	5,36	35,7	34,5	19,4	24,5	13,0
4,50	68,8	5,36	35,7	34,5	19,5	24,5	13,0
4,60	68,9	5,36	35,7	34,5	19,5	24,5	13,0
4,70	69,0	5,36	35,7	34,5	19,1	24,5	13,2
4,80	69,1	5,36	35,7	34,5	19,3	24,5	13,1
4,90	69,2	5,36	35,7	34,5	19,4	24,5	13,1
5,07	69,4	5,36	35,7	34,5	19,5	24,5	13,0
5,10	69,4	5,36	35,7	34,5	19,4	24,5	13,1

5,20	69,5	5,37	35,7	34,5	19,8	24,5	12,9
5,30	69,6	5,36	35,7	34,5	19,8	24,5	12,9
5,40	69,7	5,36	35,7	34,5	19,8	24,5	12,9
5,50	69,8	5,36	35,7	34,5	19,8	24,5	13,0
5,60	69,9	5,36	35,7	34,5	19,8	24,5	13,0
5,70	70,0	5,36	35,7	34,5	19,8	24,5	13,0
5,80	70,2	5,37	35,7	34,5	19,8	24,5	13,0
5,90	70,2	5,37	35,7	34,6	19,8	24,5	13,0
6,00	70,3	5,37	35,7	34,6	19,8	24,5	13,0
6,10	70,4	5,37	35,7	34,6	19,8	24,5	13,0
6,20	70,5	5,37	35,7	34,6	19,8	24,5	13,0
6,30	70,7	5,37	35,7	34,6	19,8	24,5	13,0
6,40	70,8	5,37	35,7	34,6	19,8	24,5	13,0
6,50	70,8	5,37	35,7	34,6	19,8	23,8	13,0
6,60	71,0	5,37	35,7	34,6	19,8	23,8	13,0
6,70	71,1	5,37	35,7	34,6	19,8	23,8	13,0
6,80	71,2	5,37	35,7	34,6	19,8	23,8	13,0
6,90	71,3	5,37	35,7	34,6	19,8	23,8	13,0
7,00	71,4	5,37	35,7	34,6	19,8	23,8	13,0
7,10	71,5	5,37	35,7	34,6	19,8	23,8	13,0
7,20	71,6	5,37	35,7	34,6	19,8	23,8	13,0
7,30	71,7	5,37	35,7	34,6	19,8	23,8	13,0
7,40	71,8	5,37	35,7	34,6	19,7	23,8	13,0
7,50	71,9	5,38	35,7	34,6	19,8	23,6	13,4
7,60	72,0	5,37	35,7	34,6	19,7	23,6	13,4
7,70	72,1	5,37	35,7	34,6	19,7	23,6	13,4
7,80	72,2	5,38	35,7	34,6	19,6	23,6	13,5
7,90	72,3	5,38	35,7	34,6	19,7	23,6	13,4
8,00	72,4	5,38	35,7	34,6	19,7	23,6	13,4
8,10	72,5	5,38	35,7	34,6	19,8	23,6	13,4
8,20	72,6	5,38	35,7	34,6	19,7	23,6	13,4
8,30	72,7	5,37	35,7	34,6	19,7	23,6	13,4
8,40	72,8	5,37	35,7	34,6	19,7	23,6	13,4
8,50	72,9	5,37	35,7	34,6	19,8	23,6	13,4
8,60	73,0	5,36	35,7	34,6	19,8	23,6	13,4
8,70	73,1	5,36	35,7	34,6	19,8	23,6	13,4
8,80	73,2	5,36	35,7	34,6	19,8	23,6	13,4
8,90	73,3	5,37	35,7	34,5	19,8	23,8	13,3
9,00	73,5	5,37	35,7	34,5	19,8	23,8	13,3
9,10	73,5	5,37	35,7	34,5	19,8	23,8	13,3
9,20	73,6	5,37	35,7	34,5	19,8	23,8	13,2
9,30	73,8	5,37	35,7	34,5	19,8	23,8	13,2
9,40	73,9	5,37	35,7	34,5	19,8	23,8	13,2
9,50	73,9	5,36	35,7	34,5	19,8	23,8	13,2
9,60	74,0	5,37	35,7	34,5	19,9	23,8	13,2
9,70	74,1	5,37	35,7	34,5	19,8	23,8	13,2
9,80	74,2	5,37	35,7	34,5	19,9	23,8	13,2
9,90	74,3	5,37	35,7	34,5	19,8	23,8	13,2
10,07	74,3	5,37	35,7	34,5	19,9	23,8	13,2
10,10	74,5	5,37	35,7	34,5	19,9	23,8	13,2
10,20	74,6	5,37	35,7	34,5	19,9	23,8	13,2
10,30	74,7	5,37	35,7	34,5	19,9	23,8	13,2
10,40	74,8	5,37	35,7	34,5	20,0	23,8	13,1
10,50	74,9	5,37	35,7	34,5	19,9	23,8	13,2
10,60	75,0	5,37	35,7	34,5	19,8	23,8	13,2
10,70	75,1	5,37	35,7	34,5	19,8	23,8	13,2
10,80	75,2	5,37	35,7	34,5	19,8	23,8	13,2
10,90	75,3	5,37	35,7	34,5	19,8	23,8	13,2
11,00	75,4	5,37	35,7	34,5	19,8	23,8	13,2

11,10	75,5	5,37	35,7	34,5	19,8	23,8	13,2
11,20	75,6	5,37	35,7	34,5	19,9	23,8	13,2
11,30	75,7	5,37	35,7	34,5	20,0	23,8	13,1
11,40	75,8	5,37	35,7	34,5	20,0	23,8	13,1
11,50	75,9	5,37	35,7	34,5	20,0	23,8	13,1
11,60	76,0	5,37	35,7	34,5	19,9	23,8	13,2
11,70	76,1	5,37	35,7	34,5	19,9	23,8	13,2
11,80	76,2	5,37	35,7	34,5	19,9	23,8	13,2
11,90	76,3	5,37	35,7	34,4	20,0	23,8	13,1
12,00	76,4	5,37	35,7	34,4	20,0	23,8	13,1
12,10	76,5	5,37	35,7	34,4	20,0	23,5	13,3
12,20	76,6	5,38	35,7	34,4	20,0	23,5	13,2
12,30	76,7	5,37	35,7	34,4	20,0	23,5	13,2
12,40	76,8	5,38	35,7	34,4	20,0	23,5	13,2
12,50	76,9	5,38	35,7	34,4	20,0	23,5	13,2
12,60	76,9	5,38	35,7	34,4	20,0	23,5	13,2
12,70	77,8	5,38	35,7	34,4	20,1	23,5	13,2
12,80	77,3	5,38	35,7	34,4	20,2	23,5	13,1
12,90	77,4	5,38	35,7	34,4	20,4	23,5	13,0
13,00	77,6	5,38	35,7	34,4	20,3	23,5	13,1
13,10	78,5	5,38	35,7	34,4	20,2	23,5	13,1
13,20	78,0	5,39	35,7	34,4	20,2	23,5	13,1
13,30	77,9	5,39	35,7	34,4	20,3	23,5	13,1
13,40	77,9	5,39	35,7	34,4	20,3	23,5	13,1
13,50	78,0	5,39	35,7	34,4	20,4	23,5	13,0
13,60	78,1	5,39	35,7	34,3	20,3	23,5	13,1
13,70	78,1	5,39	35,7	34,3	20,4	23,5	13,0
13,80	78,2	5,39	35,7	34,3	20,4	23,5	13,0
13,90	78,2	5,40	35,7	34,3	20,3	23,5	13,1
14,00	78,3	5,40	35,7	34,3	20,3	23,8	12,9
14,10	78,4	5,40	35,7	34,3	20,3	23,8	12,9
14,20	78,5	5,40	35,7	34,3	20,4	23,8	12,8
14,30	78,5	5,40	35,7	34,3	20,4	23,8	12,8
14,40	78,6	5,40	35,7	34,3	20,3	23,8	12,9
14,50	78,0	5,40	35,7	34,3	20,4	23,8	12,8
14,60	78,8	5,40	35,7	34,3	20,4	23,8	12,8
14,70	78,9	5,40	35,7	34,3	20,4	23,8	12,8
14,80	79,0	5,40	35,7	34,3	20,3	23,8	12,9
14,90	79,1	5,40	35,7	34,3	20,3	23,7	12,9
15,00	79,1	5,40	35,7	34,3	20,3	23,7	12,9
15,10	79,3	5,40	35,7	34,3	20,4	23,7	12,9
15,20	79,4	5,40	35,7	34,2	20,3	23,7	12,9
15,30	79,5	5,40	35,7	34,2	20,3	23,7	12,9
15,40	79,6	5,40	35,7	34,2	20,3	23,7	12,9
15,50	79,6	5,40	35,7	34,2	20,3	23,7	12,9
15,60	79,8	5,40	35,7	34,2	20,3	23,7	12,9
15,70	79,8	5,40	35,7	34,2	20,3	23,7	12,9
15,80	80,0	5,40	35,7	34,2	20,3	23,7	12,9
15,90	80,1	5,40	35,7	34,2	20,4	23,7	12,8
16,00	80,1	5,40	35,7	34,2	20,4	23,7	12,8
16,10	80,3	5,41	35,7	34,2	20,4	23,7	12,8
16,20	80,4	5,41	35,7	34,1	20,4	23,7	12,8
16,30	80,5	5,41	35,7	34,1	20,4	23,7	12,8
16,40	80,5	5,41	35,7	34,1	20,4	23,7	12,8
16,50	80,6	5,41	35,7	34,1	20,4	23,7	12,8
16,60	80,7	5,41	35,7	34,1	20,5	23,7	12,8
16,70	80,6	5,41	35,7	34,1	20,2	23,7	12,9
16,80	80,6	5,41	35,7	34,1	20,3	23,7	12,9
16,90	80,6	5,41	35,7	34,1	20,4	23,7	12,8

17,00	80,7	5,41	35,7	34,1	20,6	23,7	12,7
17,10	80,8	5,41	35,7	34,1	20,5	23,7	12,7
17,20	80,9	5,42	35,7	34,1	20,6	23,7	12,7
17,30	81,0	5,41	35,7	34,1	20,5	23,7	12,7
17,40	81,1	5,41	35,7	34,1	20,6	23,6	12,7
17,50	81,2	5,41	35,7	34,1	20,5	23,6	12,8
17,60	81,3	5,41	35,7	34,0	20,5	23,6	12,8
17,70	81,4	5,41	35,7	34,0	20,4	23,6	12,8
17,80	81,5	5,42	35,7	34,0	20,4	23,6	12,8
17,90	81,6	5,42	35,7	34,0	20,3	23,6	12,9
18,00	81,7	5,42	35,7	34,0	20,4	23,6	12,8
18,10	81,7	5,42	35,7	34,0	20,4	23,6	12,8
18,20	81,9	5,42	35,7	34,0	20,3	23,6	12,8
18,30	82,0	5,42	35,7	34,0	20,3	23,6	12,8
18,40	82,1	5,42	35,7	34,0	20,3	23,6	12,8
18,50	82,2	5,42	35,7	34,0	20,3	23,6	12,8
18,60	82,3	5,42	35,7	33,9	20,3	23,6	12,8
18,70	82,4	5,42	35,7	33,9	20,4	23,6	12,8
18,80	82,5	5,42	35,6	33,94	20,4	23,6	12,8
18,90	82,5	5,42	35,6	33,91	20,4	23,6	12,7
19,00	82,6	5,42	35,6	33,91	20,3	23,6	12,8
19,10	82,7	5,42	35,6	33,91	20,3	23,6	12,8
19,20	82,8	5,43	35,6	33,92	20,3	23,6	12,8
19,30	82,9	5,42	35,6	33,92	20,4	23,6	12,7
19,40	83	5,42	35,6	33,92	20,4	23,6	12,7
19,50	83,1	5,42	35,6	33,92	20,4	23,6	12,7
19,60	83,2	5,43	35,6	33,92	20,4	23,6	12,7
19,70	83,3	5,43	35,6	33,92	20,4	23,6	12,7
19,80	83,4	5,43	35,6	33,92	20,4	23,6	12,7
19,90	83,4	5,43	35,6	33,92	20,4	23,6	12,7
20,00	83,4	5,43	35,6	33,92	20,4	23,6	12,7
20,10	83	5,42	35,6	33,92	20,4	23,6	12,7
20,20	83,7	5,43	35,6	33,92	20,4	23,6	12,7
20,30	83,8	5,43	35,6	33,92	20,3	23,6	12,8
20,40	83,9	5,43	35,6	33,92	20,3	23,6	12,8
20,50	84	5,43	35,6	33,92	20,2	23,6	12,8
20,60	84,1	5,43	35,6	33,92	20,2	23,6	12,8
20,70	84,2	5,43	35,6	33,92	20,3	23,6	12,8
20,80	84,3	5,43	35,3	33,92	20,3	23,6	12,6
20,90	84,4	5,44	35,3	33,92	20,3	23,6	12,6
21,00	84,5	5,43	35,3	33,92	20,3	23,6	12,6
21,10	84,6	5,43	35,3	33,92	20,3	23,6	12,6
21,20	84,7	5,43	35,3	33,92	20,2	23,6	12,7
21,30	84,7	5,43	35,3	33,92	20,2	23,6	12,7
21,40	84,9	5,43	35,3	33,92	20,2	23,6	12,7
21,50	85	5,44	35,3	33,92	20,3	23,6	12,6
21,60	85,1	5,44	35,3	33,92	20,3	23,6	12,6
21,70	85,2	5,44	35,3	33,92	20,3	23,6	12,6
21,80	85,3	5,44	35,3	33,92	20,3	23,6	12,6
21,90	85,4	5,44	35,3	33,92	20,2	23,4	12,8
22,00	85,5	5,44	35,3	33,92	20,2	23,4	12,8
22,10	85,6	5,44	35,3	33,92	20,2	23,4	12,8
22,20	85,6	5,44	35,4	33,92	20,2	23,4	12,8
22,30	85,7	5,44	35,4	33,92	20,2	23,4	12,8
22,40	85,8	5,44	35,4	33,92	20,3	23,4	12,8
22,50	85,9	5,44	35,4	33,92	20,3	23,4	12,8
22,60	86	5,44	35,4	33,92	20,3	23,4	12,8
22,70	86	5,44	35,4	33,92	20,3	23,4	12,8
22,80	86,1	5,44	35,4	33,92	20,3	23,4	12,8

22,90	86,2	5,44	35,4	33,92	20,3	23,4	12,8
23,00	86,3	5,44	35,4	33,92	20,3	23,4	12,8
23,10	86,4	5,44	35,4	33,92	20,3	23,3	12,8
23,20	86,5	5,44	35,4	33,92	20,3	23,3	12,8
23,30	86,6	5,45	35,4	33,92	20,3	23,3	12,8
23,40	86,7	5,45	35,4	33,92	20,3	23,3	12,8
23,50	86,8	5,45	35,4	33,92	20,2	23,3	12,9
23,60	86,9	5,45	35,4	33,92	20,2	23,3	12,9
23,70	87	5,45	35,4	33,92	20,1	23,3	12,9
23,80	87,1	5,45	35,4	33,92	20,2	23,3	12,9
23,90	87,1	5,44	35,7	33,92	20,1	23,8	12,8
24,00	87,3	5,44	35,7	33,92	20,2	23,6	12,9
24,10	87,3	5,45	35,7	33,92	20,2	23,6	12,9
24,20	87,4	5,45	35,7	33,92	20,2	23,6	12,9
24,30	87,5	5,45	35,7	33,92	20,1	23,6	12,9
24,40	87,7	5,45	35,7	33,92	20,2	23,6	12,9
24,50	87,8	5,45	35,7	33,92	20,3	23,6	12,8
24,60	87,8	5,45	35,7	33,92	20,2	23,6	12,9
24,70	87,9	5,45	35,7	33,92	20,2	23,6	12,9
24,80	87,9	5,45	35,7	33,92	20,1	23,6	12,9
24,90	88	5,45	35,7	33,92	20,2	23,6	12,9
25,00	88,1	5,45	35,7	33,92	20,3	23,9	12,7
25,10	88,3	5,45	35,7	33,92	20,2	23,9	12,7
25,20	88,4	5,45	35,7	33,92	20,3	23,9	12,7
25,30	88,5	5,46	35,7	33,92	20,2	23,9	12,7
25,40	88,5	5,46	35,7	33,92	20,2	24,1	12,6
25,50	88,6	5,46	35,7	33,92	20,1	23,6	12,9
25,60	88,7	5,46	35,7	33,92	20,1	23,8	12,8
25,70	88,8	5,46	35,7	33,92	20	23,9	12,8
25,80	88,9	5,46	35,7	33,92	20	23,4	13,1
25,90	89,1	5,46	35,7	33,92	20	23,6	13,0
26,00	89,1	5,46	35,7	33,92	20	23,7	12,9
26,10	89,2	5,46	35,6	33,92	20	23,8	12,8
26,20	89,3	5,46	35,6	33,6	20	23,7	12,7
26,30	89,5	5,46	35,6	33,6	20,1	23,7	12,7
26,40	89,6	5,47	35,6	33,6	20,1	23,8	12,6
26,50	89,6	5,47	35,6	33,6	20,1	23,8	12,6
26,60	89,7	5,46	35,6	33,62	20,2	23,7	12,6
26,70	89,8	5,47	35,6	33,62	20,1	23,7	12,7
26,80	89,8	5,47	35,6	33,62	20,1	23,7	12,7
26,90	89,9	5,46	35,6	33,64	20,1	23,7	12,7
27,00	90	5,46	35,6	33,64	20,1	23,7	12,7
27,10	90,1	5,46	35,6	33,64	20,1	23,7	12,7
27,20	90,2	5,47	35,6	33,66	20	23,8	12,7
27,30	90,3	5,46	35,6	33,66	19,7	23,8	12,8
27,40	90,4	5,46	35,6	33,66	19,8	23,8	12,8
27,50	90,5	5,47	35,6	33,66	20,3	23,7	12,6
27,60	90,6	5,47	35,6	33,68	20,2	23,7	12,7
27,70	90,6	5,47	35,6	33,68	20,1	23,7	12,7
27,80	90,8	5,47	35,6	33,68	20,1	23,8	12,7
27,90	90,9	5,47	35,6	33,7	20,1	23,8	12,7
28,00	90,9	5,47	35,6	33,7	20,3	23,8	12,6
28,10	91,1	5,47	35,6	33,7	20,1	23,8	12,7
28,20	91,1	5,47	35,6	33,71	20,1	23,8	12,7
28,30	91,2	5,47	35,6	33,71	20,1	23,8	12,7
28,40	91,3	5,48	35,6	33,71	20,1	23,8	12,7
28,50	91,4	5,48	34,73	33,71	20,1	23,8	12,2
28,60	91,5	5,47	34,74	33,73	20,1	23,8	12,2
28,70	91,6	5,47	34,74	33,73	20,1	23,8	12,2

28,80	91,7	5,47	34,74	33,73	20,1	23,8	12,2
28,90	91,8	5,47	34,76	33,74	20,1	23,8	12,3
29,00	91,9	5,48	34,76	33,74	20,1	23,7	12,3
29,10	91,9	5,48	34,76	33,74	20,1	23,7	12,3
29,20	92	5,48	35,9	33,75	20,1	23,8	12,9
29,30	92,2	5,48	35,9	33,75	20,1	23,7	12,9
29,40	92,3	5,48	35,9	33,75	20,1	23,7	12,9
29,50	92,4	5,48	35,9	33,75	20,1	23,7	12,9
29,60	92,5	5,48	35,9	33,76	20,1	23,8	12,9
29,70	92,6	5,48	35,9	33,76	20,1	23,8	12,9
29,80	92,7	5,48	35,9	33,76	20,1	23,8	12,9
29,90	92,7	5,48	35,9	33,78	20,1	23,8	12,9
30,03	92,7	5,48	35,9	33,78	20,1	23,7	12,9
30,10	92,8	5,48	35,9	33,78	20,1	23,8	12,9
30,20	93,1	5,48	35,9	33,79	20,1	23,7	12,9
30,30	93,1	5,48	35,9	33,79	20,1	23,8	12,9
30,40	93,2	5,49	35,9	33,79	20,1	23,7	12,9
30,50	93,3	5,49	35,9	33,79	20,1	23,8	12,9