# UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

VANESSA HALUCH

# AVALIAÇÃO EXPERIMENTAL E MODELAGEM SEMI-EMPÍRICA DE UM SISTEMA DE DESSALINIZAÇÃO POR OSMOSE REVERSA DE BAIXA CAPACIDADE

CURITIBA 2017

## VANESSA HALUCH

# AVALIAÇÃO EXPERIMENTAL E MODELAGEM SEMI-EMPÍRICA DE UM SISTEMA DE DESSALINIZAÇÃO POR OSMOSE REVERSA DE BAIXA CAPACIDADE

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Paraná, como requisito para obtenção do grau de Mestre.

Orientador: Prof. Christian Johann Losso Hermes, Dr. Eng. Coorientador: Prof. Everton Fernando Zanoelo, Dr. Eng.

CURITBA 2017

H197

Haluch, Vanessa

Avaliação experimental e modelagem semi-empírica de um sistema de dessalinização por osmose reversa de baixa capacidade / Vanessa Haluch. – Curitiba, 2017.

108 f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais , 2017.

Orientador: Christian Johann Losso Hermes – Co-orientador: Everton Fernando Zanoelo. Bibliografia: p. 90-93.

1. Dessalinização. 2. Osmose reversa. 3. Termodinâmica. I. Universidade Federal do Paraná. II.Hermes, Christian Johann Losso. III. Zanoelo, Everton Fernando . IV. Título.

CDD: 628.164



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO Setor TECNOLOGIA Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

ATA Nº324

#### ATA DE SESSÃO PÚBLICA DE DEFESA DE MESTRADO PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

No dia um de Março de dois mil e dezessete às 13:30 horas, na sala Auditório CEHPAR, UFPR Campus Polítécnico, foram instalados os trabalhos de arguição da mestranda **VANESSA HALUCH** para a Defesa Pública de sua dissertação intitulada **Avaliação experimental e modelagem semi-empírica de um sistema de desalinização por osmoe reversa de baixa capacidade**. A Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná, foi constituída pelos seguintes Membros: CHRISTIAN JOHANN LOSSO HERMES (UFPR), VIVIANA COCCO MARIANI (PUC/PR), MARCOS LÚCIO CORAZZA (UFPR), RODRIGO PERITO CARDOSO (UFPR), . Dando início à sessão, a presidência passou a palavra a discente, para que a mesma expusesse seu trabalho aos presentes. Em seguida, a presidência passou a palavra a cada um dos Examinadores, para suas respectivas arguições. A aluna respondeu a cada um dos arguidores. A presidência retomou a palavra para suas considerações finais e, depois, solicitou que os presentes e a mestranda deixassem a sala. A Banca Examinadora, então, reuniu-se sigilosamente e, após a discussão de suas avaliações, decidiu-se pela <u>GOMOSECCO</u> da aluna. A mestranda foi convidada a ingressar novamente na sala, bem como os demais assistentes, após o que a presidência fez a leitura do Parecer da Banca Examinadora. Nada mais havendo a tratar a presidência deu por encerrada a sessão, da qual eu, CHRISTIAN JOHANN LOSSO HERMES, lavrei a presente ata, que vai assinada por mim e pelos membros da Comissão Examinadora.

CURITIBA, 01 de Março de 2017.

CHRISTIAN JOHANN LOSSO HERMES

Presidente da Banca Examinadora (UFPR)

Cours VIVIANA COCCO MARIANI

Avaliador Externo (PUC/PR)

10 MARCOS LÚCIO CORAZZA

Avaliador Externo (UFPR)

r

RODRIGO PÉRITO CARDOSO Avaliador Interno (UFPR)

### AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pelo dom da vida.

Ao meu orientador, Professor Christian Hermes, pela oportunidade que me foi dada, pela dedicação e competência em orientar seus alunos e pelo conhecimento passado.

Ao meu coorientador, Professor Everton Zanoelo, pela disponibilidade e pela disposição.

À minha família, Tarcísio, Maria Claudia, Alexandre e Luiz Fabiano, pelo apoio, amor e carinho.

Aos meus colegas do Laboratório de Termodinâmica e Termofísica, pela companhia e, principalmente, ao M. Eng. Valter Salles, pela paciência e auxílio na instrumentação e controle da bancada.

Aos membros da banca examinadora, pela disposição em avaliar este trabalho.

À CAPES e ao CNPq, pelo auxílio financeiro.

À todos que de alguma maneira estiveram presentes durante estes dois anos.

"Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar. Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota". (Madre Teresa de Calcutá)

#### **RESUMO**

A escassez de água potável tem se tornado uma das maiores preocupações mundiais. Embora seja um recurso natural e renovável, a quantidade de água doce disponível é extremamente pequena em relação à água salgada dos oceanos. A dessalinização da água do mar tem se mostrado uma das alternativas para a produção de água potável, porém apresenta um alto custo energético ao ser comparado aos processos de tratamento de água doce. As tecnologias de dessalinização são divididas de acordo com o tipo de energia empregada na separação podendo ser proveniente de fonte térmica ou mecânica. O processo mais utilizado é a osmose reversa, que depende da energia mecânica fornecida pelo bombeamento da água através de uma membrana semipermeável. O presente trabalho apresenta a análise termodinâmica de um processo de osmose reversa comercial de baixa capacidade. Para tanto, uma bancada experimental foi projetada e construída para obter os parâmetros chave do processo, necessários para a análise e validação de um modelo termodinâmico. Tal bancada é composta por um sistema de osmose reversa comercial de baixa capacidade, no qual foi realizado o monitoramento das seguintes variáveis: concentração de NaCl, vazão, temperatura, pressão e potência de bombeamento. Os testes foram realizados de acordo com um experimento fatorial completo, com a finalidade de se apontar os principais fatores que influenciam os indicadores de desempenho, como a eficiência termodinâmica de segunda lei e a rejeição salina. Um modelo semi-empírico foi proposto para a obtenção dos indicadores de desempenho, em regime permanente, em função da concentração de água de alimentação, das características da bomba e da membrana. O modelo apresentou uma concordância com os dados experimentais da ordem das incertezas de medição. Verificou-se que a concentração da água de alimentação apresenta o maior efeito sobre a eficiência de segunda lei e a rejeição salina. A tensão fornecida à bomba e a vazão nominal da membrana apresentam os menores efeitos sobre os indicadores de desempenho.

Palavras-chave: Dessalinização, Osmose reversa, Termodinâmica, Experimentação, Simulação

### ABSTRACT

Shortage of drinking water has become one of the major concerns in the world. Although water is a natural and renewable resource, the amount of fresh water available is significantly smaller than the saline water in the oceans. The desalination of sea water is an alternative for drinking water production, but it demands high energy costs. The technologies for desalination are divided according to the type of energy employed in the separation, which may be from a thermal or a mechanical source. The most widely used process is the reverse osmosis, which depends on the mechanical energy required for pumping water throughout a semipermeable membrane. The present work presents the thermodynamic analysis of a small capacity reverse osmosis system commercially available. An experimental apparatus was designed and constructed to obtain the key process parameters required for the analysis and validation of the thermodynamic model. The rig was comprised of a small capacity reverse osmosis unit, in which the following variables are monitored and recorded: NaCl concentration, flow rate, temperature, pressure and pumping power. Experiments were carried out following a full factorial design in order to point out the most influencing factors in the performance indicators, such as Second Law efficiency and salt rejection. A semi-empirical model for predict the performance indicators as a function of the feed water concentration, and the pump and membrane characteristics, for a steady-state condition, was proposed. The model presented an agreement with the experimental data, which is within the range of the measurement uncertainties. It was found that the feed water concentration has the major effect on second law efficiency and salt rejection. The voltage supplied to the pump and the membrane showed the smallest effects on the performance indicators.

Keywords: Desalination, Reverse osmosis, Thermodynamics, Experimentation, Simulation

# SUMÁRIO

LIS	STA DE FI	IGURAS	
LIS	STA DE TA	ABELAS	
LIS	STA DE SÍ	MBOLOS	
1.	INTROI	DUÇÃO	
	1.1.	MOTIVAÇÃO	
	1.2.	CONTEXTO HISTÓRICO	
	1.3.	OBJETIVOS E METODOLOGIA	
	1.4.	ESTRUTURA DO DOCUMENTO	
2.	FUNDA	MENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	
	2.1.	PROCESSOS DE DESSALINIZAÇÃO	
	2.2.	TERMODINÂMICA DE SEPARAÇÃO DE MISTURAS	
		2.2.1. Osmose Reversa	
		2.2.2. Membrana	
		2.2.3. Polarização por concentração e incrustação	
	2.3.	PERMEABILIDADE DA MEMBRANA	
	2.4.	EFICIÊNCIA DE SEGUNDA LEI	
3.	TRABA	LHO EXPERIMENTAL	
	3.1.	BANCADA EXPERIMENTAL	
	3.2.	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	
	3.3.	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	
	3.4.	SÍNTESE DA ETAPA EXPERIMENTAL	55
4.	MODEL	O SEMI-EMPÍRICO	
	4.1.	ASPECTOS GERAIS	
	4.2.	MODELO TEÓRICO	
	4.3.	REGRESSÃO DOS DADOS	59
	4.4.	SÍNTESE DA ETAPA DE MODELAGEM	
5.	RESULT	TADOS	
	5.1.	RESULTADOS EXPERIMENTAIS	
	5.2.	RESULTADOS DA MODELAGEM	
	5.3.	SÍNTESE DOS RESULTADOS	
6.	CONCL	USÕES	

	6.1.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	89
7.	REFERÊ	NCIAS	90
AP	ÊNDICE 1	– PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS	94
AP	ÊNDICE 2	– CALIBRAÇÃO DO CONDUTIVÍMETRO	96
AP	ÊNDICE 3	– ESTIMATIVA DAS INCERTEZAS 1	101
AP	ÊNDICE 4	– DADOS EXPERIMENTAIS 1	105

# LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Classificação dos Processos de Dessalinização	. 23
Figura 2 - Processo de osmose direta	. 27
Figura 3 - Processo de osmose reversa	. 28
Figura 4 - Classificação das membranas.	. 29
Figura 5 - Representação estrutural de membrana de osmose reversa	. 31
Figura 6 - Representação do diâmetro médio dos poros sob alta pressão	. 33
Figura 7 - Representação da camada polarizada sobre a superfície da membrana	. 35
Figura 8 - Representação da capacidade seletiva da membrana para $\sigma = 0$ (a) e $\sigma = 1$ (b)	. 39
Figura 9 - Representação simplificada do processo 1: reservatório da solução de alimentação; 2: bon	nba
auxiliar; 3: rotâmetro; 4: bomba de diafragma; 5: fonte controlável DC; 6: transdutor de pressão;	; 7:
sistema de aquisição de dados; 8: membrana de poliamida; 9: rotâmetro; 10: reservatório de rejeito;	11:
reservatório de permeado.	. 43
Figura 10 - Representação da bancada experimental	. 44
Figura 11 - Sistema de agitação da água de alimentação (a) vista superior (b) vista lateral	. 44
Figura 12 - Comportamento típico da pressão da bomba durante 3 horas de experimento	. 46
Figura 13 - Comportamento da pressão para as tensões de (a) 24 V, (b) 20 V e (c) 16 V	. 47
Figura 14 - Vazões de permeado e de rejeito durante 3 horas de teste	. 49
Figura 15 - Potência da bomba durante 3 horas de teste	. 49
Figura 16 - Comportamento da pressão da bomba durante 3 horas de teste	. 49
Figura 17 - Comportamento da concentração do permeado durante 3 horas de teste	. 50
Figura 18 - Comportamento da concentração do rejeito durante 3 horas de teste	. 50
Figura 19 - Representação do modelo semi-empírico para a obtenção da eficiência termodinâmica	. 56
Figura 20 - Representação do modelo semi-empírico para a obtenção da vazão de permeado	. 57
Figura 21 - Faixa de erro para o ajuste da equação (45)	. 60
Figura 22 - Faixa de erro para o ajuste da equação (46)	. 60
Figura 23 - Faixa de incerteza entre os fatores de vazão experimentais e ajustados	. 61
Figura 24 - Efeito dos coeficientes sobre as principais variáveis respostas	. 64
Figura 25 - Eficiência de segunda lei em função da concentração e da tensão para membrana (a) M1,	(b)
M2 e (c) M3	. 66
Figura 26 - Potência mínima de separação para tensão de (a) 24 V, (b) 20 V e (c) 16 V	. 67
Figura 27 - Potência de bombeamento para tensão de (a) 24 V, (b) 20 V e (c) 16 V	. 68
Figura 28 - Rejeição salina para tensão de (a) 24 V, (b) 20 V e (c) 16 V	. 69
Figura 29 - Pressão de bombeamento para tensão de (a) 24 V, (b) 20 V e (c) 16 V	. 71
Figura 30 - Vazões para tensão de (a) 24 V, (b) 20 V e (c) 16 V	. 72
Figura 31 - Eficiência da bomba para tensão de (a) 24 V, (b) 20 V e (c) 16 V	. 73

Figura 32 - Concentração do permeado para tensão de (a) 24 V, (b) 20 V e (c) 16 V 74
Figura 33 - Concentração do rejeito para tensão de (a) 24 V, (b) 20 V e (c) 16 V
Figura 34 - Fator de vazão em função da concentração e da tensão para membrana (a) M1, (b) M2 e (c)
M3
Figura 35 - Avaliação da concentração do permeado para membrana (a) M1, (b) M2 e (c) M3 78
Figura 36 - Avaliação da concentração do rejeito para membrana (a) M1, (b) M2 e (c) M3 79
Figura 37 - Faixa de incertezas entre as eficiências de segunda lei experimental e calculada pelo modelo
semi-empírico
Figura 38 - Faixa de incertezas entre as rejeições salinas experimental e calculada pelo modelo semi-
empírico
Figura 39 - Faixa de incertezas entre as vazões de permeado experimental e calculada pelo modelo semi-
empírico
Figura 40 - Faixa de incertezas entre as vazões de rejeito experimental e calculada pelo modelo semi-
empírico
Figura 41 - Comparação entre as eficiências de segunda lei experimental (símbolos) e obtidas pela
equação (40) em função da concentração de NaCl (linhas sólidas) para (a) V = 16 V, (b) V = 20 V e (c) V
= 24 V
Figura 42 - Especulação termodinâmica do comportamento do trabalho mínimo em função da fração de
NaCl
Figura 43 - Comparação entre as vazões experimental (símbolos) e obtidas pela equação (41) em função
da concentração de NaCl (linhas sólidas) para (a) V = 16 V, (b) V = 20 V e (c) V = 24 V. Quadrados e
linhas sólidas: M2; Losangos e linhas tracejadas: M3
Figura 44 - Comparação entre as rejeições salinas experimental (símbolos) e obtidas pela equação (43) em
função da concentração de NaCl (linhas sólidas) para membrana (a) M1, (b) M2 e (c) M3 85
Figura 45 - Eficiência combinada calculada pelo produto entre η e RS em função da concentração de
NaCl para as membranas M1, M2 e M3 para as tensões de V=16 V (a), V=20 V (b) e V=24 V (c) 86
Figura 46 - Gráfico da variação da densidade com a concentração de sal a 25°C
Figura 47 - Gráfico da variação da viscosidade com a concentração de sal a 25°C
Figura 48 - Curva de calibração para faixa de 0,001 a 0,01 g/L96
Figura 49 - Curva de calibração para faixa de 0,01 a 0,1 g/L
Figura 50 - Curva de calibração para faixa de 0,1 a 1,0 g/L97
Figura 51 - Curva de calibração para faixa de 1,0 a 10,0 g/L97
Figura 52 - Curva de calibração para faixa de 10,0 a 20,0 g/L97
Figura 53 - Efeito dos coeficientes sobre a pressão de bombeamento 108
Figura 54 - Efeito dos coeficientes sobre o fator de vazão 108

# LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição típica de água do mar com salinidade de 36.000 ppm (36 g/L)	
Tabela 2 - Resumo dos principais estudos termodinâmicos de processos de dessalinização po	r osmose
reversa	
Tabela 3 - Plano de testes do experimento fatorial	52
Tabela 4 - Repetitividade da bancada para membrana M1	53
Tabela 5 - Repetitividade da bancada para membrana M2	54
Tabela 6 - Repetitividade da bancada para membrana M3	54
Tabela 7 - Coeficientes da equação (45)	60
Tabela 8 - Coeficientes da equação (46)	60
Tabela 9 - Coeficientes do modelo empírico para a equação (47)	61
Tabela 10 - Coeficientes do modelo empírico para a equação (48)	61
Tabela 11 - Coeficientes do modelo empírico para a equação (49)	61
Tabela 12 - Coeficientes e fatores do experimento fatorial de acordo com a variável resposta	65
Tabela 13 - Parâmetros da equação (43) e concentrações de alimentação ótimas	85
Tabela 14 - Coeficientes da equação de calibração	
Tabela 15 - Dados da calibração para o eletrodo 0,1	
Tabela 16 - Dados da calibração para o eletrodo 1,0	
Tabela 17 - Incertezas tipo B associadas aos instrumentos de medição	101
Tabela 18 - Incertezas tipo B associadas aos eletrodos do condutivímetro	101
Tabela 19 - Dados experimentais para membrana M1	105
Tabela 20 - Dados experimentais para membrana M2	106
Tabela 21 - Dados experimentais para membrana M3	106
Tabela 22 - Cálculo de K <sub>f</sub> experimental	107

# LISTA DE SÍMBOLOS

## <u>Símbolos romanos:</u>

G	Energia livre de Gibbs	J
Н	Entalpia	J
Т	Temperatura	Κ
S	Entropia	J/K
р	Pressão	Pa
n	Número de mols	mol
У	Fração molar	-
x	Fração mássica	-
R	Constante universal dos gases	J/mol K
$V_m$	Volume molar	m³/mol
С	Concentração molar	mol/m³
С	Concentração mássica	kg/m³
g	Grau de dissociação	-
b	Coeficiente estequiométrico da reação de dissociação	-
$p_i$	Pressão hidráulica na entrada da bomba	Pa
RS	Rejeição salina	-
V	Tensão	V
i	Corrente	А
$L_c$	Comprimento do capilar	m
L	Espessura do meio poroso	m
l	Espessura da camada densa da membrana	m
$\overline{u_c}$	Velocidade média no interior do capilar	m/s
$D_c$	Diâmetro hidráulico do capilar	m
f	Fator de atrito	-
$u_s$	Velocidade na superfície do meio poroso	m/s
J	Fluxo mássico	kg/s m²
J'	Fluxo volumétrico	m³/s m²
K	Permeabilidade do meio poroso	m²
Ż	Vazão volumétrica	m³/s

М	Vazão mássica	kg/s
$A_c$	Área da secção transversal do meio poroso	m²
$d_m$	Diâmetro médio dos poros	m
D	Coeficiente de difusividade	m²/s
k	Coeficiente de transferência de massa	m/s
Ka	Permeabilidade da membrana em relação à água	m³/s m² Pa
$K_s$	Permeabilidade da membrana em relação ao sal	m/s
ММ	Massa molar	kg/mol
$L_p$	Permeabilidade hidráulica da membrana	m³ s/N
$A_m$	Área superficial da membrana	m²
$K_{f}$	Fator de vazão	m³/s Pa
r	Razão entre as vazões de permeado e de alimentação	-
W <sub>mín</sub>	Trabalho mínimo de separação	J/kg
$W_b$	Trabalho da bomba	J/kg
$\dot{W}_{min}$	Potência mínima de separação	W
₩ <sub>b</sub>	Potência da bomba	W
$a_{1,i}, a_{2,i}, a_{3,i}$	Coeficientes da equação (43)	-
$b_{0,},, b_8$	Coeficientes da equação (45)	-
<i>C</i> <sub>0</sub> ,, <i>C</i> <sub>8</sub>	Coeficientes da equação (46)	-
<i>e</i> <sub>0</sub> ,, <i>e</i> <sub>8</sub>	Coeficientes da equação (47)	-
<i>f</i> <sub>0</sub> ,, <i>f</i> <sub>8</sub>	Coeficientes da equação (48)	-
<i>g</i> <sub>0</sub> ,, <i>g</i> <sub>8</sub>	Coeficientes da equação (49)	-

### Símbolos gregos:

$\mu_s$	Potencial químico do solvente na mistura	J/mol
π	Pressão osmótica	Pa
$\Delta \pi$	Diferença de pressão osmótica entre as soluções de alimentação e do permeado	Pa
$\Delta \pi_m$	Diferença de pressão osmótica através da membrana	Pa
$\Delta p_b$	Perda de carga na bomba	Р
$\Delta p_l$	Perda de carga por atrito	Pa

$\Delta p_m$	Perda de carga na membrana	Ра
ΔS	Variação de entropia	J/mol K
β	Parâmetro da equação da diferença de pressão osmótica	-
τ	Tortuosidade do meio poroso	-
$\mu_{f}$	Viscosidade do fluido	Pa s
3	Porosidade do meio poroso	-
$\delta$	Espessura da camada limite de concentração	m
$\phi$	Coeficiente de polarização por concentração	-
ρ	Densidade	kg/m
σ	Coeficiente de reflexão da membrana	-
$\lambda_m$	Coeficiente osmótico baseado na concentração de soluto na superfície da membrana	-
$\eta_s$	Eficiência energética do sistema	-
$\eta_b$	Eficiência da bomba	-
$\lambda_1, \ldots, \lambda_{27}$	Coeficientes do experimento fatorial (equação 35)	-

### Subscritos:

р	Permeado
f	Alimentação
r	Rejeito
S	Soluto
b	Bomba
т	Membrana
а	Água
ger	Geração
mist	Mistura
mín	Mínimo
máx	Máximo

## <u>Siglas:</u>

*MMA* Ministério do Meio Ambiente

TFC	Thin Film Composite
SDM	Solution-Diffusion Model
ITM	Irreversible Thermodynamic Model
F.E.	Fundo de Escala
MMQ	Método dos Mínimos Quadrados

## 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. MOTIVAÇÃO

A busca por água potável é um desafio constante, não só porque a água doce é um recurso natural limitado, mas também porque se trata de uma necessidade diária para a sociedade. Aproximadamente 97 % de toda água do planeta está nos oceanos e somente 3 % é água doce, sendo que 2 % constituem as geleiras e calotas polares e apenas 1 % está presente em rios, lagos e aquíferos subterrâneos, cuja extração, em muitos casos, não é viável economicamente devido à profundidade (KHAWAJI *et al.*, 2008). Segundo SOUZA (2015), de toda a água doce disponível no mundo, cerca de 13% pertence ao Brasil. A região brasileira mais afetada pela crise da água é o semiárido, que compreende 11 % do território nacional, seguida pela região Sudeste. Nos estados de São Paulo e Rio de Janeiro já são percebidos os efeitos da falta de água, e meios de produzir água potável, a partir de água do mar, tem sido discutidos (MMA, 2012; BARROS, 2015). A escassez de água é ocasionada tanto por fatores naturais, como a baixa taxa pluviométrica de determinada região, o aquecimento global e o efeito estufa, quanto pela gestão ineficiente dos recursos hídricos (SOUZA, 2015).

A dessalinização é um processo artificial de separação empregado para a remoção do excesso de sais minerais presentes na água, bastante utilizado em diversos países, principalmente nas regiões desérticas ou com alto índice de águas salinas. Em nível mundial, estima-se que mais de 75 milhões de pessoas já utilizam água dessalinizada (KHAWAJI *et al.*, 2008). No Brasil, a dessalinização vem sendo difundida através do Programa Água Doce, implantado pelo Governo Federal em 2004, que beneficia várias famílias do semiárido. De acordo com dados do Ministério do Meio Ambiente (MMA, 2012), desde a instauração do programa, 94.340 pessoas já recebem água potável proveniente da implantação de 150 dessalinizadores.

Dentre as tecnologias de dessalinização mais importantes, destaca-se a osmose reversa, tendo como vantagens: ocorrência de uma única fase durante todo o processo, dimensão compacta, alta qualidade da água tratada, fácil operação e manutenção, baixo consumo de energia em relação às tecnologias térmicas e capacidade de abastecimento de volumes de água variáveis (CHEN *et al.*, 2005; MMA, 2012).

### 1.2. CONTEXTO HISTÓRICO

A água pura, mais difícil de ser encontrada na natureza, é composta por dois átomos de hidrogênio e um de oxigênio (H<sub>2</sub>O). A água da chuva, por exemplo, não é pura, pois transporta pequenas quantidades de matéria orgânica e de gases presentes na atmosfera. As impurezas contidas nas águas de rios, oceanos e poços, assim como a salinidade, provêm do contato da água com o solo e rochas, cujas composições têm origem mineral (BLUMBERG *et al.*, 1987). De acordo com a portaria do Ministério da Saúde Nº 2914 de 12/12/2011, o valor máximo permitido de cloreto de sódio para que a água seja considerada potável é 0,45 g/l. A água do mar apresenta em média uma concentração de sais de ~35 g/L, variando de acordo com a região e com a geologia do solo por onde escoa (NOBLE *et al.*, 1995). Uma composição típica para a água do mar é mostrada na Tabela 1, onde se observa que cerca de 85 % do total de sais dissolvidos é cloreto de sódio (NaCl).

Composição aproximada da água do mar			
Componente	Porcentagem mássica (%)	Concentração (ppm)	
Cloreto - Cl	55,03	19810,8	
Sódio - Na⁺	30,61	11019,6	
Sulfato - (SO <sub>4</sub> ) <sup>2-</sup>	7,68	2764,8	
Magnésio - Mg <sup>2+</sup>	3,69	1328,4	
Cálcio - Ca <sup>2+</sup>	1,16	417,6	
Potássio - K⁺	1,16	417,6	
Ácido carbônico - (CO <sub>3</sub> ) <sup>2-</sup>	0,41	147,6	
Bromo - Br	0,19	68,4	
Ácido bórico - H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,07	25,2	
Estrôncio - Sr <sup>2+</sup>	0,04	14,4	
Total	100	36000	

Tabela 1 - Composição típica de água do mar com salinidade de 36.000 ppm (36 g/L)

Fonte: Adaptado de EL-DESSOUKY et al., (2002)

Em 1970, o custo para dessalinizar água do mar era de US\$ 9,00 por galão (aproximadamente R\$ 9,00 por cada litro de água). Atualmente, é possível produzir água potável com um custo de US\$ 4,00 por galão, valor em torno de seis vezes o custo do tratamento da água que abastece a cidade de São Paulo, estimado em US\$ 0,65 por galão (BARROS, 2015).

O ciclo hidrológico da água é um processo natural de dessalinização, no qual a energia solar incide na superfície dos oceanos, lagos e rios, proporcionando um gradiente de pressão de

vapor suficientemente grande para fazer com que uma fração de água evapore, dando origem às nuvens e voltando à superfície na forma de chuva. A dessalinização de água do mar surgiu antes de 1800. A tripulação dos navios destilava a água do mar em alambiques de um único estágio, utilizando a energia proveniente de fogões e fornos para o aquecimento. A primeira usina de dessalinização foi instalada no Egito, em 1912, com capacidade de produção de 75 m<sup>3</sup>/dia (EL-DESSOUKY *et al.*, 2002). No período de 1929 a 1937, com a ascensão da indústria petrolífera e do desenvolvimento de novas fontes de energia, a capacidade dos processos de destilação aumentou. Alguns anos mais tarde, em 1957, foi instalada no Kuwait uma usina de dessalinização que empregava o processo de destilação *"flash"*, com quatro estágios de separação. Devido às altas temperaturas de operação e à alta salinidade, os equipamentos eram degradados rapidamente, e por esta razão, havia a necessidade de um processo cuja temperatura de operação fosse mais baixa a fim de se amenizar os efeitos da corrosão. Por esta razão, em meados da década de 1980, o processo de destilação por compressão de vapor começou a ser empregado para a dessalinização (EL-DESSOUKY *et al.*, 2002).

Os processos de separação por membranas surgiram a partir da observação de que era possível a separação de substâncias por meio da diferença de tamanho de partículas (EL-DESSOUKY et al., 2002). A existência do potencial químico e da permeabilidade de uma membrana já eram conhecidos em 1748, quando Nollet, um religioso francês, submergiu um copo contendo vinho, tampado por uma bexiga animal, em um frasco contendo água pura. Após certo tempo, Nollet notou que a bexiga estava estufada e que a água atravessava-a espontaneamente, enchendo o copo, e que o processo inverso não ocorria (HABERT et al., 2006; BÖDDEKER, 2008). Após a descoberta de Nollet, somente em 1823 o processo de osmose foi entendido como sendo a passagem de um determinado solvente através de uma membrana semipermeável, onde o fluxo ocorre da solução de baixa para a de alta concentração de soluto, fruto da diferença de potencial químico entre as soluções. Em 1867 as primeiras membranas sintéticas começaram a ser utilizadas para a recuperação de hidróxido de sódio de águas residuais da indústria têxtil. As membranas em espiral, utilizadas atualmente, foram criadas em 1960, substituindo as membranas de fibra oca. Inicialmente eram compostas por acetato de celulose, porém, devido à baixa permeabilidade à água, houve a necessidade do desenvolvimento de membranas mais eficientes, compostas por poliamida aromática (EL-DESSOUKY et al., 2002). As membranas de poliamida introduzidas no mercado em 1967, são também conhecidas como membranas tipo TFC (Thin Film Composite), pelo fato de serem compostas por uma fina e densa camada de poliamida depositada sobre um substrato poroso, cuja função é sustentar a camada ativa de poliamida (NOBLE et al., 1995).

Atualmente, novos processos e materiais têm sido desenvolvidos a fim de tornar os sistemas de dessalinização existentes mais baratos e eficientes. As tecnologias híbridas baseadas na junção de duas técnicas já existentes dentro de um mesmo processo, como destilação seguida de osmose reversa são um exemplo. Outras áreas bastante exploradas são o desenvolvimento de métodos sustentáveis, que utilizam energias renováveis, como a solar, e o emprego de novos materiais na produção de membranas, com menores custos de produção (KHAWAJI *et al.*, 2008).

Um resumo dos principais trabalhos referentes à modelagem e à análise termodinâmica de processos de osmose reversa é mostrado na Tabela 2.

Ano	Autor	Origem	Modelo/ Análise	<i>c</i> <sub>f</sub> (g/l)	<i>Q<sub>ρ</sub></i> (l/h)	Objetivo do estudo
2005	CHEN et al.	China	Modelo da solução- difusão	35,0	~100	Avaliação de desempenho
2007	GUPTA et al.	EUA	Combinação do modelo de Spiegler- Kedem e do efeito da polarização	0,5 a 10,0	~8	Análise de transferência de massa
2008	MAJALI <i>et al.</i>	Malásia	Modelo da solução- difusão	3,5 e 58,0	~9000	Análise dos parâmetros de operação
2009	SHARIF et al.	Reino Unido	Combinação do modelo de Spiegler- Kedem e do efeito da polarização	35,0	-	Determinação do consumo energético
2010	MERDAW et al.	Reino Unido	Combinação dos modelos da solução- difusão e de fluxo poroso	Água pura	~1000	Estudo da permeabilidade de diferentes membranas
2010	MERDAW et al.	Reino Unido	Combinação do modelo anterior ao efeito da polarização	10,0	~1000	Estudo da permeabilidade de membranas considerando o efeito da polarização
2011	SHARQAWY et al.	Arábia Saudita	Análise das perdas termodinâmicas	1,55	~ 300.000	Avaliação de desempenho com recuperação de energia
2014	EI-EMAM et al.	Canadá	Análise das perdas termodinâmicas	25, 35 e 45	~ 300.000	
2015	ZAIDI <i>et al.</i>	Austráli a	Modelos da Solução- Difusão e de Spiegler-Kedem	-	-	Transporte de sal e de água em membranas

Tabela 2 - Resumo dos principais estudos termodinâmicos de processos de dessalinização por osmose reversa

Da análise da literatura, observa-se que existem poucos trabalhos relacionados à dessalinização por osmose reversa realizada em pequena escala (laboratorial), onde tenham sido realizadas a modelagem e a validação experimental. O presente trabalho vem preencher esta lacuna.

#### 1.3. OBJETIVOS E METODOLOGIA

O estudo do processo de dessalinização por osmose reversa tem apresentado grande crescimento não só porque a água é uma necessidade diária, mas também em razão do grande volume de água salgada disponível nos oceanos. Devido ao alto consumo energético desses sistemas e a necessidade de equipamentos portáteis, o presente trabalho apresenta um estudo voltado para a dessalinização de baixa capacidade (~10 L/h).

Por estes motivos, o objetivo principal deste trabalho consiste em analisar termodinamicamente o processo de dessalinização por osmose reversa em um sistema de baixa capacidade. Para atingi-lo, os seguintes objetivos específicos, que definem a metodologia foram estabelecidos:

• Projeto e construção de uma bancada experimental para avaliar a transferência de massa através da membrana, bem como o desempenho termodinâmico do sistema de osmose reversa em diferentes condições de operação;

• Desenvolvimento de um modelo termodinâmico, admitindo-se a condição de regime permanente, com base tanto teórica como experimental, a fim de se analisar as eficiências de segunda lei e de separação do sistema;

• Validação do modelo termodinâmico usando os dados experimentais obtidos para as variáveis pretendidas.

#### 1.4. ESTRUTURA DO DOCUMENTO

A presente dissertação foi dividida em seis capítulos. A introdução é apresentada neste primeiro capítulo, no qual constam a motivação para o estudo, o contexto histórico e, por fim, os objetivos e a metodologia empregada. No Capítulo 2, encontra-se a fundamentação teórica juntamente com a revisão da literatura. São tratados o processo de osmose reversa, as propriedades e características da membrana e os fenômenos relacionados ao processo. Neste capítulo são também apresentados os modelos para a obtenção da permeabilidade da membrana, da eficiência exergética e da rejeição salina. O trabalho experimental é exposto no Capítulo 3,

que aborda a bancada experimental, o procedimento e o planejamento adotados para a realização dos testes. O Capítulo 4 apresenta o modelo semi-empírico para o cômputo das eficiências termodinâmicas e de separação. Os resultados experimentais assim como a validação do modelo são mostrados no Capítulo 5. Por fim, são apresentadas, no Capítulo 6, as conclusões do trabalho e algumas sugestões para futuros estudos.

## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é apresentado um resumo dos processos de dessalinização existentes, bem como a fundamentação do processo de osmose reversa, os modelos empregados para a determinação da permeabilidade da membrana e das eficiências de segunda lei e de separação. Em paralelo são discutidos os principais trabalhos encontrados na literatura, relacionados à análise termodinâmica de sistemas de dessalinização por osmose reversa.

### 2.1. PROCESSOS DE DESSALINIZAÇÃO

Os processos de dessalinização são classificados em duas categorias: *processos térmicos*, onde ocorre mudança de fase, e *processos de separação por membrana*, com uma única fase envolvida. São ainda divididos em relação à fonte de energia necessária para a separação, podendo ser proveniente de fonte térmica, mecânica ou elétrica, como mostra a Figura 1 (EL-DESSOUKY *et al.*, 2002; KARAGIANNIS *et al.*, 2008).



Figura 1- Classificação dos Processos de Dessalinização (adaptado de EL-DESSOUKY et al., 2002)

Os produtos do processo de dessalinização, tanto nos processos térmicos como na osmose reversa, são duas correntes aquosas, uma com baixa concentração de sais, denominada de

permeado, e outra altamente concentrada, o rejeito salino (KHAWAJI *et al.*, 2008). Na eletrodiálise, como ocorre a separação eletroquímica, são retiradas três correntes, além do permeado, efluem duas correntes de rejeito, uma contendo os cátions e outra os ânions (EL-DESSOUKY *et al.*, 2002).

Nos processos térmicos, a separação é realizada empregando-se uma fonte de calor para evaporar a água, como ocorre no ciclo hidrológico (HUMPHREY *et al.*, 1997). Os processos térmicos mais utilizados são a destilação convencional e a destilação "*flash*", ambas realizadas em múltiplos estágios. Em menor escala tem-se a destilação por compressão de vapor e o congelamento, este último sendo pouco empregado, devido ao alto custo energético para manter a água congelada. A evaporação solar é um método sustentável e econômico de dessalinização, mas que requer ambientes cuja irradiação solar seja abundante (KHAWAJI *et al.*, 2008; KARAGIANNIS *et al.*, 2008).

A separação por membranas é utilizada para a purificação de soluções aquosas, gasosas e de misturas gás-líquido. O objetivo de uma membrana é restringir a passagem de determinadas moléculas e íons dispersos em um solvente, sendo uma barreira permeável e seletiva (GEANKOPLIS, 2003).

A força motriz para a separação eletroquímica no processo de eletrodiálise é a diferença de potencial elétrico, proveniente da passagem de corrente elétrica fornecida por um ânodo e um cátodo, ambos em lados opostos do aparato. A solução salina é alimentada através de placas estreitas, formadas por membranas seletivas, distribuídas alternadamente de acordo com a afinidade iônica, sendo uma membrana catiônica seguida por uma aniônica e assim sucessivamente. O cátodo faz com que as cargas positivas (cátions) migrem na sua direção e o ânodo atrai as partículas negativas (ânions). Ambas as cargas, ao serem atraídas ou repelidas, atravessam as membranas e, de acordo com a afinidade da membrana, são retidas. Neste processo há somente a separação de íons, já que as partículas e impurezas não iônicas não são separadas (SPIEGLER, 1962; NOBLE *et al.*, 1995).

No processo de osmose reversa, a transferência de massa ocorre devido à diferença entre a pressão osmótica proveniente da dissolução dos sais da alimentação e a pressão fornecida pelo bombeamento da alimentação através da membrana semipermeável (SHENVI *et al.*, 2015). A separação das partículas indesejáveis acontece de acordo com o peso molecular e com a afinidade da membrana com as partículas. Além de sua utilização para a dessalinização de águas salinas, o processo de osmose reversa é empregado em diversas áreas, tais como na recuperação de efluentes industriais e na concentração de soluções diluídas, como bebidas e fármacos (MALAEB *et al.*, 2011).

Os processos térmicos possuem maior custo em virtude da grande quantidade de energia necessária para a evaporação da água. A osmose reversa, em comparação com os processos térmicos, é mais econômica já que não envolve mudança de fase (KARAGIANNIS *et al.*, 2008; SHARIF *et al.*, 2009). De acordo com SHENVI *et al.* (2015), mais de 50% das plantas de dessalinização mundiais empregam a tecnologia de osmose reversa, sendo o objeto do presente estudo.

## 2.2. TERMODINÂMICA DE SEPARAÇÃO DE MISTURAS

O processo de separação de uma mistura fluida (ou solução) através de um meio permeável, em geral, é realizado de forma isotérmica e ocorre em função da presença de gradientes de pressão e concentração, que geram a força motriz para a transferência de massa através do meio (BÖDDEKER, 2008).

Devido ao caráter irreversível do processo de mistura, a separação não ocorre de forma espontânea, sendo somente possível através da realização de uma quantidade mínima de trabalho sobre o sistema. A energia livre de Gibbs (G) é definida como o máximo potencial para a geração de trabalho em um sistema aberto, sendo dada pela equação:

$$G = H - TS \tag{1}$$

onde H, T e S são respectivamente a entalpia, a temperatura e a entropia do sistema. Segundo BÖDDEKER (2008), a relação fundamental entre pressão, concentração e temperatura constitui a energia livre de Gibbs da mistura, sendo a sua derivada dada pela equação:

$$dG = \frac{\partial G}{\partial p}\Big|_{T,n} dp + \frac{\partial G}{\partial T}\Big|_{p,n} dT + \frac{\partial G}{\partial n_1}\Big|_{T,p,n_i,i\neq 1} dn_1 + \frac{\partial G}{\partial n_2}\Big|_{T,p,n_i,i\neq 2} dn_2 + \dots + \frac{\partial G}{\partial n_n}\Big|_{T,p,n_i,i\neq n} dn_n$$
(2)

onde se tem a variação da energia livre de Gibbs com a pressão (p), a temperatura (T) e o número de mols de cada componente ( $n_{1,2,...,n}$ ) na mistura. Considerando que não há variação de temperatura e que a dependência da energia livre em relação à pressão é igual ao volume parcial molar do componente i ( $\overline{V_i}$ ), a derivada da energia livre em relação ao componente, também denominada de energia livre parcial molar ou potencial químico do solvente i ( $\mu_{si}$ ) na mistura, é dada pela equação:

$$d\mu_{si} = \overline{V}_i dp + \frac{\partial \mu_{si}}{\partial y_i} dy_i$$
(3)

onde  $y_i$ é a fração molar do solvente na mistura. Admitindo-se solução ideal, onde a concentração do soluto é pequena em relação à quantidade de solvente e, por este motivo, as interações entre as moléculas do soluto e entre soluto e solvente são consideradas desprezíveis, a variação do potencial químico pode ser expressa em função do potencial químico do componente puro  $(\mu^{\theta}_{i})$ , da temperatura e da constante universal dos gases ( $\overline{R}$ ) de acordo com a equação a seguir:

$$\Delta \mu_{si} = \mu_{si} - \mu_{si}^{0} = \overline{R}T\ln(y_{i})$$
(4)

Para o caso de uma solução real, a Lei de Henry deve ser obedecida, a qual considera a atividade do solvente, sendo igual à fração molar do solvente multiplicada por uma constante ( $\gamma$ ), que indica o desvio da idealidade, equivalendo à unidade para uma solução ideal.

A partir das equações (3) e (4), obtém-se:

$$d\mu_{si} = \overline{V_i} dp + \overline{R} T d \ln(y_i) \tag{5}$$

A direção do fluxo do solvente é função da diferença de potencial químico. No equilíbrio osmótico, quando os potenciais químicos em ambos os lados da membrana são iguais, o fluxo de solvente é nulo e a diferença de pressão é igual à diferença de pressão osmótica ( $\Delta \pi$ ), dada por:

$$\Delta \pi = -\frac{RT}{V_m} \ln \left( \frac{y_{i,f}}{y_{i,p}} \right)$$
(6)

onde  $V_m$  é o volume molar do solvente e  $y_{i,f}$  e  $y_{i,p}$  são respectivamente as frações molares do solvente a jusante e a montante da membrana. Porém, como a solução é diluída e a fração de solvente é muito maior que a de soluto ( $y_s$ ), então ln ( $y_i$ )  $\approx$  - $y_s$  tal que (HUNG *et al.*, 2011):

$$\Delta \pi = \beta R T (C_f - C_p) \tag{7}$$

onde  $\beta$  é uma constante empírica introduzida no cálculo da pressão osmótica para levar em consideração o grau de dissociação do soluto,  $C_f \in C_p$  são as concentrações molares do soluto na alimentação e no permeado. No caso de eletrólitos fracos, cuja dissociação é parcial,  $\beta$  é função do grau de dissociação (g) e do coeficiente estequiométrico da reação de dissociação (b) de acordo com a equação (HABERT *et al.*, 2006):

$$\beta = 1 + (g - 1)b \tag{8}$$

Para eletrólitos fortes, como é o caso do Cloreto de Sódio (NaCl), onde a dissociação do sal é completa, HUNG *et al.* (2011) sugere que  $\beta$  seja igual ao número de íons dissociados, ou seja, o próprio número de íons que compõem o soluto,  $\beta = 2$ . Segundo NOBLE *et al.* (1995), uma solução à 25°C, com concentração de sal na faixa de 30 a 35 g/L, apresenta em média pressão osmótica de 25 a 28 bar.

#### 2.2.1. Osmose Reversa

A compreensão do processo de osmose reversa se dá a partir do entendimento da osmose direta, onde o fluxo do solvente puro através de uma membrana semipermeável (permeável somente ao solvente) ocorre de forma espontânea, no sentido da solução de menor concentração, cujo potencial químico é maior, para a de maior concentração, com menor potencial químico, como ilustra a Figura 2. Isso ocorre pelo fato do soluto provocar uma queda no potencial químico da mistura, gerando assim um gradiente através da membrana, responsável por gerar o fluxo do solvente até que o equilíbrio osmótico seja alcançado (GEANKOPLIS, 2003; HABERT *et al.*, 2006).



Direção do fluxo do solvente

Figura 2 - Processo de osmose direta (adaptado de EL-DESSOUKY et al., 2002)

A inversão do fluxo de solvente é o princípio termodinâmico do processo de osmose reversa. Dessa forma, o solvente deve fluir no sentido da solução de menor para a de maior potencial, ou seja, da solução de maior para a de menor concentração, como mostra a Figura 3. Como este fenômeno não ocorre de forma espontânea é necessário que seja inserido um diferencial de pressão maior que a diferença de pressão osmótica, no lado da solução de maior concentração, para que o potencial químico da mistura aumente e ocorra a inversão do fluxo. A pressão diferencial é fornecida por uma bomba que força o escoamento da solução de

alimentação através de uma membrana (GEANKOPLIS, 2003; HABERT *et al.*, 2006; SHARIF *et al.*, 2009).



Osmose reversa

Direção do fluxo do solvente

Figura 3 - Processo de osmose reversa (adaptado de EL-DESSOUKY et al., 2002)

Para que o processo ocorra, a diferença de pressão imposta pela bomba  $(\Delta p_b)$  deve ser tal que:

$$\Delta p_b = \Delta \pi + \Delta p_l \tag{9}$$

onde  $\Delta p_l$  ( $\geq 0$ ) se refere às perdas de carga por atrito no sistema. A rejeição salina (*RS*), definida pela diferença relativa entre as concentrações mássicas da alimentação ( $c_f$ ) e do permeado ( $c_p$ ) indica a porcentagem de sal rejeitado pela membrana, e de certa forma, define a eficiência de separação do processo, sendo calculada por:

$$RS = \left(\frac{c_f - c_p}{c_f}\right) \tag{10}$$

A produção e a concentração do permeado dependem da concentração da água a ser purificada, da temperatura do processo, da rejeição salina e da permeabilidade da membrana. Segundo SHARIF *et al.* (2009), o maior desafio de sistemas de osmose reversa é fornecer água adequada para o consumo humano, cuja concentração seja menor que 0,5 g/L, com o mínimo de energia e custos. O maior consumo energético de todo o sistema se deve à bomba. As outras etapas do processo, como o pré e o pós-tratamento, bem como os instrumentos de medição, requerem menores consumos de energia.

#### 2.2.2. Membrana

A morfologia e o material de uma membrana determinam o mecanismo de permeação, a faixa de operação e a eficiência do processo. Existem dois grupos específicos, as membranas *porosas* e as *densas*, como mostra a Figura 4.



Figura 4 - Classificação das membranas (adaptado de HABERT et al., 2006).

As membranas porosas permitem a passagem das substâncias sem a solubilização do fluido. A capacidade seletiva é proporcional ao tamanho dos poros da membrana e ao tamanho molecular do soluto. Nas densas, o transporte das substâncias ao longo da membrana ocorre em duas etapas, primeiro a substância solubiliza-se no material da membrana e, então, difunde-se através da espessura, oferecendo uma maior resistência ao transporte de massa (HABERT *et al.,* 2006).

Tanto as membranas porosas como as densas podem ser *isotrópicas* ou *anisotrópicas*. As isotrópicas possuem as mesmas características morfológicas em toda a extensão da membrana. As anisotrópicas apresentam, em geral, a região superior mais fechada, chamada de pele, enquanto a região interna é a mais porosa. Uma membrana densa anisotrópica pode ser *integral* ou *composta*. Se ambas as regiões superior e interna são formadas pelo mesmo material, a membrana é denominada integral, caso contrário, composta (HABERT *et al.*, 2006).

Uma membrana ideal deve apresentar alta vazão de permeado, tolerância ao cloro e demais compostos oxidantes e ao ataque biológico, resistência à incrustação, resistência mecânica e térmica para admitir altas pressões e temperaturas, deve ser quimicamente estável e de baixo custo (AMJAD, 1993). Os materiais utilizados na fabricação de membranas para osmose reversa incluem o acetato de celulose e a poliamida, esta última, devido ao seu maior desempenho e tolerância à altas concentrações de cloro, tem dominado a indústria de membranas (SHENVI *et al.*, 2015).

As membranas de acetato de celulose, embora apresentem boa tolerância ao cloro e baixo

custo não possuem alta estabilidade química e, dependendo das condições de temperatura e pH, tendem a sofrer hidrólise, além de serem susceptíveis ao ataque biológico. Dessa forma, a rejeição salina das membranas de acetato de celulose diminui com o passar do tempo. Ao contrário do acetato de celulose, a poliamida diferencia-se pela boa estabilidade química e por não sofrer ataque biológico, apesar da sensibilidade a altas concentrações de cloro. A faixa de temperatura de operação das membranas de poliamida varia de 0 a 35°C, suportando um pH de 4,0 a 11,0. Já as membranas de acetato de celulose operam na faixa de 0 a 30°C e pH de 4,0 a 6,5 (AMJAD, 1993).

A fim de aumentar a vida útil da membrana e otimizar a separação, foram desenvolvidas as membranas densas anisotrópicas de poliamida tipo TFC, formadas por um compósito constituído de duas camadas: um substrato poroso, geralmente de polisulfona, sendo envolto por uma camada de poliéster, para suporte mecânico, no qual um fino filme denso de poliamida é depositado com o objetivo de aumentar a rejeição salina. A partir de então, a temperatura de operação passou a ser de 0 a 40°C e a faixa de pH de 2 a 12 (AMJAD, 1993; SHENVI *et al.*, 2015; ZAIDI *et al.*, 2015). Segundo ZAIDI *et al.* (2015) a poliamida exibe características hidrofilicas, dessa forma, ao escoar pela membrana, as moléculas de água são atraídas pelas cadeias poliméricas, permitindo assim maiores fluxo de água em relação ao acetato de celulose. De acordo com SHENVI *et al.* (2015) o processo de polimerização da poliamida tem grande impacto na permeabilidade e pode ser controlado pela variação das condições do processo, dos aditivos utilizados e pelo tratamento da superfície. Um exemplo de tecnologia de tratamento de superfície utilizada para melhorar as características hidrofilicas e a estabilidade da membrana é o plasma.

Os processos por membrana são classificados de acordo com a faixa de tamanhos moleculares retidos. Segundo HABERT *et al.* (2006), a microfiltração, a ultrafiltração e a nanofiltração empregam membranas porosas, retendo somente partículas suspensas, permitindo assim a passagem de íons e substâncias dissolvidas, pelo fenômeno da sorção, caracterizando um transporte *convectivo* do permeado. Na osmose reversa, a filtração deve ser mais eficiente, capaz de reter solutos dissolvidos de baixa massa molar, como sais inorgânicos e pequenas moléculas orgânicas como a da glicose, por isso utilizam-se as membranas densas, caracterizando um fluxo *difusivo*, sendo alternativamente denominada de hiperfiltração. Em alguns processos de dessalinização é comum a utilização de membranas de nanofiltração antes da osmose reversa, para o abrandamento (retirada do excesso de Magnésio e Cálcio) da água (HABERT *et al.*, 2006).

A Figura 5 mostra a representação estrutural de uma membrana em espiral para uso em

osmose reversa. A alimentação é introduzida axialmente à membrana, atravessando toda a sua espessura de forma tangencial, sendo coletada pelo tubo coletor de permeado, localizado em seu interior, por onde escoa até a saída do módulo filtrante. A vantagem de se trabalhar com uma membrana em espiral é o formato compacto, que facilita a manutenção, além da economia, pois apenas um módulo contém várias voltas de membrana, aumentando assim a área ativa (NOBLE *et al.*, 1995; HUMPHREY *et al.*, 1997). Parte da solução que não atravessou a membrana deixa o módulo filtrante como rejeito salino, resultante da perda de carga através da membrana.



Figura 5 - Representação estrutural de membrana de osmose reversa (adaptado de HUMPHREY et al., 1997)

O estudo da permeabilidade de meios porosos, principalmente de membranas, vem crescendo devido ao impacto direto na produtividade do processo de separação e consequentemente no consumo energético. O termo permeabilidade, de um modo geral, se refere à facilidade com que um dado solvente é capaz de atravessar um meio poroso, e varia de acordo com o material, com as propriedades morfológicas do meio, com as propriedades do fluido que o permeia e com o mecanismo de permeação (MERDAW *et al.*, 2010a).

Outra importante propriedade de um meio poroso é a porosidade, sendo definida como a fração de vazios dispersos pela extensão de um dado material sólido, estando entre os valores zero e um (HENDERSON *et al.*, 2010). Segundo HABERT *et al.* (2006), os poros das membranas de osmose reversa são menores em relação aos dos demais tipos de membranas utilizadas em outros processos de separação, proporcionando assim uma maior resistência à permeação e requerendo maiores pressões de operação. De acordo com MERDAW *et al.* (2010a), os poros podem ser considerados como capilares, pequenos canais existentes que conduzem o fluido da superfície ao interior do material. Cada capilar possui um dado comprimento e todos juntos formam o meio poroso. A razão entre o comprimento do capilar  $(L_c)$ 

e o comprimento do meio poroso (*L*), ou a espessura, no caso de membranas em espiral, é denominada de tortuosidade ( $\tau$ ). Considerando que o escoamento está plenamente desenvolvido, a velocidade média no interior do capilar ( $\bar{u}_c$ ), de acordo com BEJAN *et al.* (2006), é dada pela relação de Hagen-Poiseuille:

$$\overline{u}_c = \frac{D_c^2 \Delta p_m}{f \mu_f L} \tag{11}$$

onde  $D_c$  é o diâmetro hidráulico do capilar, f é o fator de atrito em relação à área da secção transversal do capilar, sendo igual a 32, no caso de capilares com secção circular,  $\mu_f$  é a viscosidade do fluido e  $\Delta p_m$  se refere à perda de carga através do meio poroso. Devido à não uniformidade dos capilares e à inconveniência em se trabalhar com a velocidade média no capilar, a definição de velocidade na superfície do meio poroso ( $u_s$ ) leva à equação de Darcy:

$$u_{s} = \frac{\varepsilon}{\tau} \overline{u}_{c} = \frac{\varepsilon D_{c}^{2}}{f \tau \mu_{f}} \frac{\Delta p_{m}}{L}$$
(12)

onde  $\varepsilon$  é a porosidade do meio. Por definição, a permeabilidade de um meio poroso é dada em função de sua tortuosidade, porosidade e diâmetro dos poros, tal que:

$$K = \frac{\varepsilon D_c^2}{f\tau}$$
(13)

Admitindo que o material do meio poroso seja homogêneo, que o fluxo através do meio é constante e unidimensional e que o fluido é incompressível, desprezando-se a energia cinética do fluido e os efeitos de inércia, e sabendo que a vazão de fluido que atravessa um meio poroso é o produto da densidade do fluido, da área da secção transversal e da velocidade na superfície do meio, o fluxo volumétrico de permeado que atravessa o meio poroso ( $J_p$ ) em função da permeabilidade do meio (K) pode ser calculado por:

$$J_{p}^{'} = \frac{\dot{Q}_{p}}{A_{c}} = \frac{K}{\mu_{f}} \frac{\Delta p}{L}$$
(14)

onde  $\dot{Q}_p$  é a vazão de permeado e  $A_c$  é a área da secção transversal do meio poroso. A análise da equação mostra que tanto a vazão de permeado, como a permeabilidade do meio poroso e a diferença de pressão hidráulica são proporcionais.

MERDAW et al. (2010a) avaliaram a influência da densidade, da viscosidade da

alimentação, da difusividade do solvente, da temperatura da solução e da pressão hidráulica no comportamento da permeabilidade de membranas poliméricas, além das propriedades microestruturais da membrana, tais como porosidade, tortuosidade, espessura e diâmetro médio dos poros. Observaram que a permeabilidade aumenta em função do acréscimo de temperatura, já que há o aumento da difusividade do solvente e a diminuição da densidade e da viscosidade da solução de alimentação.

O aumento da permeabilidade também é observado quando a porosidade e o diâmetro médio dos poros aumentam e a tortuosidade e a espessura da membrana diminuem. Porém, o fator chave para avaliar o quanto a morfologia da membrana pode ser manipulada é a rejeição salina, pois dependendo do diâmetro médio dos poros, a passagem de sal pode ser tão grande a ponto de inviabilizar o processo (SHARIF *et al.*, 2009 e MERDAW *et al.*, 2010a).

Maiores pressões de bombeamento fazem com que o fluido exerça maior pressão sobre as paredes dos poros da membrana, comprimindo o material polimérico e influenciando a sua microestrutura, como a diminuição da espessura e alterações no diâmetro médio dos poros. MERDAW *et al.* (2010a e 2011a) explicam que, sob altas pressões, ocorre a compactação da membrana e, dessa forma, os poros na superfície da membrana (na camada densa) sofrem um alargamento, permitindo que maior quantidade de soluto atravesse a membrana. Porém, na parte inferior da membrana, na saída de permeado, há a diminuição do diâmetro médio dos poros ( $d_m$ ), devido à compactação do material, fazendo com que os poros adquiram forma cônica e não mais cilíndrica, como mostra a Figura 6, onde os índices f e p indicam respectivamente os lados da alimentação e do permeado.



Figura 6 - Representação do diâmetro médio dos poros sob alta pressão (adaptado de MERDAW et al. 2011a)

GUPTA et al. (2007) também observaram que, com a diminuição da potência da bomba e da pressão de bombeamento, as propriedades viscoelásticas das cadeias poliméricas da

membrana sofrem modificações, permitindo que o sal atravesse os poros com maior facilidade.

TOFFOLETTO *et al.*, (2010) compararam duas membranas do tipo TFC, sendo uma delas de alta rejeição salina (TFC-HR – *Thin Film Composite-High Rejection*) e a outra específica para baixas pressões (TFC-ULP – *Thin Film Composite-Ultra Low Pressure*). Através de análises de microscopia de transmissão eletrônica, os autores notaram que as diferenças entre as membranas estavam na distribuição de densidade polimérica e na espessura da camada ativa das membranas. A membrana TFC-ULP apresentou poros com maior diâmetro e uma camada ativa mais fina em relação à TFC-HR, e com isso, maior permeabilidade e fluxo de permeado e menor rejeição salina, em consequência da baixa resistência à permeação, dessa forma, o processo é conduzido com menores pressões de bombeamento.

#### 2.2.3. Polarização por concentração e incrustação

De acordo com HABERT *et al.* (2006), GUPTA *et al.* (2007) e MERDAW *et al.* (2010b), o fenômeno da *polarização por concentração* ocorre em função do acúmulo de soluto, na superfície da membrana, formando uma camada de concentração superior à da alimentação, como mostra a Figura 7, o que faz, segundo GUPTA *et al.* (2007), com que a solução na superfície da membrana não seja considerada como ideal. Devido à capacidade seletiva da membrana, a formação desta camada é inerente a qualquer processo de separação por membrana e tem impacto direto no desempenho do mesmo, pois proporciona a diminuição da produção de permeado e consequentemente da rejeição salina. Por conta do aumento da pressão osmótica na superfície da membrana, a pressão de operação deve ser superior à pressão osmótica calculada em relação à concentração de alimentação, para compensar a maior resistência ao transporte de solvente. Segundo HABERT *et al.* (2006), o soluto acumulado na região polarizada tende a se difundir para a solução que está sendo alimentada, a fim de diminuir o gradiente de concentração entre as duas soluções.

Devido à dificuldade em se medir experimentalmente a concentração na superfície da membrana, GUPTA *et al.* (2007), MERDAW *et al.* (2010) e ZAIDI *et al.* (2015) assumiram que o efeito da polarização por concentração é baseado na teoria do filme de Nernst. Segundo Nerst a transferência de massa na camada limite de concentração ocorre em apenas uma dimensão e não há turbulência na região de polarização, tal que as hipóteses de escoamento completamente desenvolvido, fluxo uniforme através da membrana e que ocorre apenas difusão radial são aplicáveis.



Figura 7 - Representação da camada polarizada sobre a superfície da membrana (adaptado de GUPTA et al., 2007)

Como a difusividade do soluto é independente de sua concentração na solução, considerando uma solução diluída, com base na teoria do filme, GUPTA *et al.* (2007) e ZAIDI *et al.* (2015) relacionaram o fluxo de permeado com a concentração de sal na superfície da membrana ( $C_m$ ) da seguinte forma:

$$\frac{J_p'\delta}{D_s} = \ln\left(\frac{C_m - C_p}{C_f - C_p}\right)$$
(15)

onde  $\delta$  é a espessura da camada limite de concentração,  $D_s$  é a difusividade do soluto e o termo à esquerda da igualdade indica o número de Péclet modificado. Observa-se que o efeito da polarização diminui exponencialmente com o aumento da difusividade do soluto e aumenta com a espessura da camada limite de concentração. Como a espessura da camada limite de concentração é dada em função da difusividade do soluto e do coeficiente de transferência de massa, MERDAW *et al.* (2010) associaram o fluxo de permeado à concentração na superfície da membrana através do coeficiente de polarização por concentração ( $\phi$ ), dado por:

$$\phi = e^{\frac{J_{p}}{k}} = \frac{C_{m} - C_{p}}{C_{f} - C_{p}}$$
(16)

onde k é o coeficiente de transferência de massa na camada limite de concentração, sendo obtido experimentalmente ou através de correlações empíricas. Os autores correlacionaram o
coeficiente de polarização por concentração com as pressões osmóticas diferenciais avaliadas em relação à superfície da membrana ( $\Delta \pi_m$ ) e entre à alimentação ( $\Delta \pi$ ), tal que  $\phi = \Delta \pi_m / \Delta \pi = (C_m - C_p) / (C_f - C_p)$ . Dessa forma, a variação da pressão osmótica em relação à superfície da membrana pode ser dada por:

$$\Delta \pi_m = \phi \Delta \pi \tag{17}$$

De acordo com SHARIF *et al.* (2009), o valor do coeficiente de polarização por concentração varia na faixa de 1,25 a 1,50, dependendo da geometria da membrana, da concentração de sal, da temperatura e do tempo de uso da membrana, face à possibilidade de haver incrustação sobre a superfície do material.

Outro fator de impacto na produção de permeado, além da presença da camada de polarização, é a incrustação (fouling), comum em processos de filtração. Ao contrário da polarização, a incrustação pode ser parcial ou totalmente irreversível, podendo causar a inviabilização do processo devido à queda acentuada da vazão de permeado. A incrustação é proveniente do acúmulo de sais, macromoléculas e colóides presentes nas soluções processadas e pode ocorrer através de três mecanismos: adsorção, deposição e entupimento. Na *adsorção*, as moléculas de soluto são adsorvidas na superfície ou no interior da membrana devido às interações físico-químicas com o material do meio filtrante; a *deposição* é resultado do depósito de macromoléculas e material suspenso na superfície da membrana, que produzem efeitos de gelificação da solução próxima a estas regiões, podendo levar à formação de precipitados; e o *entupimento* acontece quando os poros da superfície ou do interior da membrana são bloqueados por partículas que estavam em suspensão (NOBLE *et al.*, 1995; HABERT *et al.*, 2006).

De acordo com NOBLE *et al.* (1995), a incrustação pode ser controlada por meio da préfiltração da alimentação do processo, para retirada de sólidos em suspensão e do excesso de substâncias prejudicais à membrana, assim como pela limpeza periódica de todo o equipamento.

#### 2.3. PERMEABILIDADE DA MEMBRANA

Pesquisas desenvolvidas no contexto da termodinâmica de processos de dessalinização por osmose reversa têm sido publicadas na literatura, com foco em modelos para a determinação da permeabilidade da membrana e do consumo energético do processo. Segundo ZAIDI *et al.* (2015), o transporte de massa em um processo de osmose reversa pode ser representado pelo modelo da Solução-Difusão (SDM) ou pelo modelo da Termodinâmica Irreversível (ITM), empregado no presente estudo. O SDM, baseado na lei de Fick, surgiu no século dezenove, como

alternativa ao já existente modelo de Fluxo Poroso (PFM), devido à observação de que, em membranas densas, ocorria o fenômeno da difusão, não considerado no modelo PFM, que se baseava na lei de Darcy para escoamento em meios porosos.

MERDAW *et al.* (2010a, 2010b) combinaram ambos os modelos da solução-difusão e de fluxo poroso para a determinação da permeabilidade da membrana em relação aos componentes da solução de alimentação, sendo denominado de modelo SDPF (*Solution-Difusion Pore-Flow Model*). Segundo os autores, a maioria dos modelos que descrevem a transferência de massa através de membranas semipermeáveis leva em consideração somente a camada densa, na qual ocorre o mecanismo de difusão. Pelo modelo SDM, o fluxo de água por difusão ( $J_{ad}$ ) que atravessa a membrana é determinado por:

$$J_{ad} = K_a (\Delta p_m - \Delta \pi_m) = \frac{D_a M M_a \varepsilon^2}{\rho_a R T l} (\Delta p_m - \Delta \pi_m)$$
(18)

onde  $K_a$  é a permeabilidade da membrana em relação à água, expressa em função da difusividade da água  $(D_a)$  no material da membrana, da massa molar da água  $(MM_a)$ , da densidade da água  $(\rho_a)$  e da espessura da camada densa da membrana (I).  $\Delta p_m e \Delta \pi_m$  são as diferenças de pressão hidráulica e osmótica através da membrana, sendo  $\Delta p_m = p_f - p_p$ , onde  $p_f$  é a pressão na saída da bomba e  $p_p$  é a pressão na saída do permeado. O modelo também fornece o fluxo mássico de soluto  $(J_{sd})$ , por difusão, através da membrana, dado pela equação a seguir:

$$J_{sd} = K_s(c_m - c_P) = \frac{D_s \varepsilon^2}{l} (c_m - c_P)$$
(19)

onde  $K_s$  é a permeabilidade da membrana em relação ao soluto,  $D_s$  a difusibilidade do soluto no material da membrana. As unidades de medida das permeabilidades da membrana em relação à água e ao sal são dadas respectivamente em L/s m<sup>2</sup> bar e m/s. O leitor deve notar que a unidade do fluxo volumétrico de água é L/s m<sup>2</sup> ou m/s, unidade de velocidade. Já o fluxo mássico de soluto tem unidade kg/s m<sup>2</sup>.

Na primeira parte do estudo, MERDAW *et al.* (2010a) realizaram testes empregando duas membranas diferentes, porém com propriedades similares. As temperaturas e pressões testadas foram 20, 25 e 30°C, e 7 e 14 bar, respectivamente, e a vazão foi mantida em 440 L/h. A solução de alimentação foi água pura, tal que os efeitos da polarização por concentração foram desprezados. O modelo mostrou concordância com os experimentos, onde a permeabilidade da água aumentou com a elevação da temperatura, mantendo-se a pressão constante. Com o aumento de pressão, mantendo-se a temperatura constante, a permeabilidade também mostrou

aumento. Mesmo padronizando-se a temperatura e a pressão e utilizando-se membranas parecidas, a permeabilidade da membrana em relação à água variou de acordo com o tipo de membrana, devido ao fato dos poros de cada membrana possuírem diferentes geometrias.

Na segunda parte da pesquisa, MERDAW *et al.* (2010b) testaram os mesmos tipos de membranas, variando somente a pressão e a concentração das soluções, mantendo a temperatura constante em 25°C, a fim de avaliar os efeitos osmóticos. Foram utilizadas soluções salinas de cloreto de sódio (1,0 g/L), sulfato de magnésio (5,0 g/L) e glicerol ( $C_3H_8O_3$ ) cujas concentrações variaram de 1,0 a 4,0 g/L em cada teste. As diferenças e discrepâncias observadas entre os resultados foram explicadas com base nas propriedades distintas de cada sal e do glicerol, componente orgânico, e de suas interferências com a microestrutura da membrana polimérica. Para a solução de NaCl, os autores testaram duas vazões de alimentação, porém não foram observadas mudanças significativas na permeabilidade da membrana em função das variações de vazão. Foi observado que o coeficiente de polarização por concentração aumentou linearmente com o aumento de pressão, devido à maior concentração de sal na superfície da membrana.

De acordo com ATTARDE *et al.* (2016), o ITM também descreve o transporte de massa na camada densa da membrana, desprezando o substrato poroso. O modelo, apesar de sua simplicidade, simula de forma fiel à realidade os processos conduzidos sob baixas pressões (de baixa capacidade) sendo a melhor opção em relação ao SDM. GUPTA *et al.* (2007) partiram do modelo proposto por SPIEGLER e KEDEM (1966), baseado no ITM, levando em consideração o coeficiente de reflexão da membrana ( $\sigma$ ) dado por:

$$J'_{p} = L_{p}(\Delta p_{m} - \sigma \Delta \pi)$$
<sup>(20)</sup>

onde  $L_p$  é a permeabilidade da membrana. Novamente, o leitor deve prestar atenção nas unidades de  $J_p$  e  $L_p$ , dadas em m/s e m<sup>3</sup>/s N, respectivamente. O coeficiente de reflexão de Staverman é definido como a razão entre a pressão hidráulica e a pressão osmótica, quando o fluxo de permeado é zero, e define o grau de semipermeabilidade da mesma. O valor do coeficiente de reflexão está entre zero e um. Se  $\sigma = 0$ , a membrana não é seletiva, como mostra a Figura 8 (a), sendo que, quanto mais próximo de zero, menor é a reflexão, e as partículas de sal (representadas pelos círculos escuros) atravessam a membrana com maior facilidade. Já para  $\sigma = 1$ , a membrana é dita ideal e todas as partículas de soluto são refletidas resultando em 100% de rejeição salina, como ilustra a Figura 8 (b).



Figura 8 - Representação da capacidade seletiva da membrana para  $\sigma = 0$  (a) e  $\sigma = 1$  (b)

Segundo ATTARDE *et al.* (2016), as diferenças entre as modelos SDM e de Spiegler-Kedem se devem ao valor de  $\sigma$ , que é unitário para o SDM. Para baixos valores de  $\sigma$ , os desvios entre os dois modelos são altos. Combinando as relações para a pressão osmótica e para a polarização por concentração, GUPTA *et al.* (2007) definiram o fluxo de permeado dado por:

$$J_{p} = L_{p} \left[ \Delta p_{m} - \sigma \lambda_{m} \beta RT(C_{f} - C_{p}) \exp\left(\frac{J_{p}\delta}{D_{s}}\right) \right]$$
(21)

onde  $\lambda_m$  é o coeficiente osmótico baseado na concentração de soluto na superfície da membrana, considerando que a solução não é ideal na superfície da membrana em virtude do efeito da polarização por concentração. Segundo os autores, esta relação é válida somente para soluções diluídas binárias, compostas por água e cloreto de sódio. Foram testadas quatro soluções aquosas binárias compostas por cloreto de sódio, cloreto de magnésio hexahidratado (MgCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O), sulfato de sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e sulfato de magnésio (MgSO<sub>4</sub>), sendo preparadas em água pura à 24°C. A pressão, a concentração e a vazão de alimentação testadas compreendem as faixas de 2 a 27 bar, 0,5 a 10 g/L e 0,6 a 8,4 L/h. Segundo os autores, o tempo necessário para o sistema alcançar o regime permanente foi de 30 minutos. Os experimentos mostraram que, para uma mesma pressão, o aumento da vazão implicou no aumento do fluxo de permeado e da rejeição salina. As soluções com íons magnésio apresentaram maior rejeição salina, em relação às soluções com íons sódio. Isso pode ser explicado pela maior capacidade de hidratação do magnésio, que proporciona o aumento do seu raio iônico, aumentando a difículdade do soluto em atravessar a membrana. Por este motivo, o coeficiente de reflexão foi maior para as soluções de cloreto de magnésio.

Visto à dificuldade em se determinar a área superficial ativa da membrana, devido à sua porosidade, SHARIF *et al.* (2008), não trabalharam com o fluxo de permeado, mas sim com sua vazão, combinando o modelo proposto por Spiegler e Kedem ao efeito da polarização por concentração para a determinação do fator de vazão ( $K_f$ ) pela equação a seguir:

$$\dot{Q}_p = K_f (\Delta p_m - \sigma \phi \Delta \pi) \tag{22}$$

onde  $K_f$ é produto entre a área superficial ativa da membrana e a permeabilidade da membrana em relação ao solvente, neste caso, a água, dado em L/h bar. Os autores aproximaram a perda de carga através da membrana e a pressão osmótica diferencial através da seguinte forma:

$$\Delta p_{m} = \bar{p}_{m} - p_{p} = \frac{1}{2}(p_{f} + p_{r}) - p_{p}$$
(23)

$$\Delta \pi_m = \overline{\pi}_m - \pi_p = \frac{1}{2} (\pi_f + \pi_r) - \pi_p \tag{24}$$

onde  $\overline{p}_m$  e  $\overline{\pi}_m$  são a pressão hidráulica e osmótica média na superfície da membrana, iguais às médias lineares entre as pressões da alimentação e do rejeito, respectivamente. Porém, devido à pressão hidráulica do permeado ser pequena, geralmente igual à atmosférica, ela foi desprezada pelos autores. A pressão do rejeito foi considerada igual à pressão da alimentação, multiplicada por um fator ( $\alpha$ ), definido como fator de perda de pressão hidráulica, sendo igual à razão entre as pressões do rejeito e de alimentação. Assim, a equação a seguir fornece a perda de carga na membrana em função de  $\alpha$ :

$$\Delta p_m = \frac{1+\alpha}{2} p_f \tag{25}$$

A pressão osmótica do rejeito foi definida em função da taxa de recuperação do permeado (*r*):

$$\pi_r = \frac{\pi_f}{1 - r} \tag{26}$$

Substituindo a equação (26) na (24), a pressão osmótica através da membrana é dada por:

$$\Delta \pi_m = \left(\frac{2-r}{2-2r}\right) \pi_f - \pi_p \tag{27}$$

Substituindo as equações (25) e (27) na (22), a vazão de permeado pode ser obtida por:

$$\dot{Q}_{p} = K_{f} \left[ \frac{1+\alpha}{2} p_{f} - \sigma \phi \left( \frac{2-r}{2-2r} \right) \pi_{f} + \sigma \phi \pi_{p} \right]$$
(28)

Isolando a pressão de alimentação na equação (28) tem-se:

$$p_f = \frac{2}{1+\alpha} \left[ \frac{\dot{Q}_p}{K_f} + \sigma \phi \left( \frac{2-r}{2-2r} \right) \pi_f - \sigma \phi \pi_p \right]$$
(29)

onde o termo a esquerda dentro do colchetes refere-se à resistência hidráulica à permeação e o termo a direita à resistência osmótica. Dessa forma, a pressão de operação é função da vazão de permeado e da permeabilidade da membrana.

## 2.4. EFICIÊNCIA DE SEGUNDA LEI

De acordo com HUMPHREY *et al.* (1997), os parâmetros chave em um processo de separação são a capacidade e a eficiência. A eficiência depende da transferência de massa e da concentração do produto, já a capacidade de produção é dependente da força motriz que gera a separação, no caso da osmose reversa, da diferença de pressão hidráulica através da membrana. A curva que caracteriza a eficiência em função da capacidade tem o comportamento assintótico. Dessa forma, baixas vazões de permeado refletem em uma alta eficiência. Isso é explicado pelo fato de que, para se obter altas vazões de permeado, considerando uma solução de concentração fixa, é necessário aumentar a porosidade da membrana. Contudo, maiores porosidades proporcionam maiores concentrações de soluto no permeado, reduzindo assim a eficiência do processo.

O processo de dessalinização por osmose reversa requer a realização de trabalho sobre o sistema, fornecido por uma bomba de alta pressão. Para que seja viável, a pressão de operação deve ser suficientemente grande para vencer a pressão osmótica e iniciar a separação da mistura. MISTRY *et al.* (2011), SHARQAWY *et al.* (2011) e EL-EMAN *et al.* (2014) mostraram a partir da Segunda Lei da Termodinâmica, que é possível determinar o trabalho mínimo de separação necessário e as perdas termodinâmicas, ou seja, o trabalho perdido, que não é utilizado para a separação. SHARQAWY *et al.* (2011) identificaram os componentes com maior geração de entropia em um sistema de dessalinização por osmose reversa, i.e. a bomba de alta pressão e a membrana. Os autores relacionaram as perdas termodinâmicas como sendo o resultado da diferença entre o trabalho mínimo ( $W_{mín}$ ) necessário de separação e o trabalho real ( $W_b$ ), fornecido pela bomba de alta pressão.

As perdas termodinâmicas, de acordo com ÇENGEL *et al.* (2006), para um processo adiabático, são quantificadas por:

$$W_{min} = TS_{ger} \tag{30}$$

onde T é a temperatura da fronteira do sistema ou do ambiente em que o sistema está inserido e  $S_{ger}$  a geração de entropia do processo de mistura, que é igual à variação de entropia da mistura. Para uma solução de dois componentes, a variação de entropia para uma solução ideal binária é dada por:

$$\Delta S_{mist} = -R(y_a \ln y_a + y_s \ln y_s) \tag{31}$$

onde  $y_a$  é a fração molar do solvente,  $y_s$  é a fração molar do soluto e R é a constante dos gases da mistura, sendo igual à razão entre a constante universal dos gases e a massa molar da mistura. Considerando que não há qualquer outra fonte de irreversibilidade no processo de mistura, dessa forma a perda de carga por atrito é nula, tal que, a diferença de pressão na bomba é igual à diferença de pressão osmótica. Assim, substituindo a equação (31) na (30), a potência mínima requerida para iniciar a separação é obtida por (HUMPHREY *et al.*, 1997; ÇENGEL *et al.*, 2006):

$$\dot{W}_{min} = -\dot{M}_{f} T \overline{R} (y_{a} \ln y_{a} + y_{s} \ln y_{s})$$
(32)

onde  $\dot{M}_{f}$  é a vazão mássica da mistura de entrada. A partir da potência mínima de separação e da potência fornecida pela bomba ( $\dot{W}_{b}$ ), SHARQAWY *et al.* (2011) e EL-EMAN *et al.* (2014) definiram a eficiência de operação de segunda lei do sistema como:

$$\eta_s \equiv \frac{\dot{W}_{min}}{\dot{W}_b} \tag{33}$$

Segundo MISTRY *et al.* (2011), a eficiência de segunda lei indica as perdas termodinâmicas de um sistema. EL-EMAN *et al.* (2014) concluíram que o fator mais importante na redução dos custos de dessalinização é a recuperação da energia perdida durante a separação. A potência fornecida pela bomba, segundo SHARIF *et al.* (2009), é função da vazão de alimentação  $(\dot{Q}_f)$ , da perda de carga na bomba  $(\Delta p_b)$  e da eficiência da bomba  $(\eta_b)$ , sendo calculada por:

$$\dot{W}_b = \frac{(p_f - p_i)Q_f}{\eta_b} \tag{34}$$

onde  $p_i$  é a pressão hidráulica na entrada da bomba, considerada nula pelos autores e  $p_f$  é a pressão na saída da bomba. CHEN *et al.* (2005) observaram que o aumento da pressão de operação da bomba além de proporcionar o aumento da vazão de permeado, para uma mesma concentração de alimentação, incrementa a rejeição salina.

## 3. TRABALHO EXPERIMENTAL

#### 3.1. BANCADA EXPERIMENTAL

Para que um sistema de osmose reversa comercial pudesse ser analisado termodinamicamente, uma bancada experimental foi projetada e construída a fim de proporcionar o monitoramento das seguintes variáveis do processo, em determinados pontos do sistema, como mostra a Figura 9, a saber:

- *Vazão*: alimentação do processo (Q<sub>f</sub>) e saída do rejeito (Q<sub>r</sub>);
- *Pressão*: saída da bomba de pressurização da membrana (p<sub>f</sub>);
- *Temperatura (T)*: alimentação do processo, saída do rejeito e do permeado;
- *Concentração*: alimentação do processo (C<sub>f</sub>), saída do rejeito (C<sub>r</sub>) e do permeado (C<sub>p</sub>);
- *Trabalho da bomba*: entrada da bomba de pressurização da membrana (W<sub>b</sub>);



Figura 9 - Representação simplificada do processo 1: reservatório da solução de alimentação; 2: bomba auxiliar; 3: rotâmetro; 4: bomba de diafragma; 5: fonte controlável DC; 6: transdutor de pressão; 7: sistema de aquisição de dados; 8: membrana de poliamida; 9: rotâmetro; 10: reservatório de rejeito; 11: reservatório de permeado.

A Figura 10 representa a bancada experimental, onde três reservatórios plásticos são utilizados para o armazenamento da água de alimentação, do permeado e do rejeito, sendo

acoplado ao primeiro tanque um sistema de agitação da solução de alimentação, composto por três bombas de palhetas para promover a recirculação da água e consequentemente sua homogeneização, como mostra a Figura 11.



Figura 10 - Representação da bancada experimental



Figura 11 - Sistema de agitação da água de alimentação (a) vista superior (b) vista lateral

O sistema de osmose reversa comercial é constituído por dois pré-filtros, um de polipropileno de 5 µm e um de carvão ativado; uma bomba de alta pressão, tipo diafragma, com faixa de operação de 4 à 9 bar; uma membrana de osmose reversa, composta por poliamida tipo TFC, que opera a uma pressão máxima de 10 bar; um manômetro para monitoramento da pressão na saída da bomba e um condutivímetro que fornece a condutividade elétrica do permeado em tempo real. O equipamento foi acoplado a um suporte metálico e este colocado sobre uma mesa de apoio.

Os filtros somente foram utilizados para a produção de água pura para os experimentos, sendo retirados durante os testes, para garantir que a concentração de sal na entrada da membrana fosse constante. O primeiro filtro tem por finalidade remover possíveis sólidos em suspensão, responsáveis pelo entupimento da tubulação e da membrana e o segundo é responsável por remover o excesso de cloro livre, que causa a diminuição da vida útil da membrana. A válvula automática, tipo solenoide, para controle da entrada de água no equipamento também foi retirada a fim de evitar qualquer bloqueio na alimentação e consequente queda de pressão. A bomba foi desconectada do sistema elétrico original e foi ligada a uma fonte controlável DC, modelo MPS-3005, da marca Minipa, cuja função é fornecer energia para o seu funcionamento. Dessa forma obtém-se a potência exclusivamente da bomba e descarta-se qualquer influência proveniente do restante do circuito do equipamento. A fonte controlável opera em uma faixa de 0 a 30 V e 0 a 5 A e apresenta incerteza de medição em relação à leitura de  $\pm 1\%$  para tensão e  $\pm 2\%$  para corrente. Através da fonte controlável é possível fixar a tensão de entrada e deixar a corrente variável, de acordo com a necessidade da bomba.

Um transdutor de pressão, modelo WTP-4010, do fabricante Warme e faixa de operação de 0 a 20 bar, com incerteza de  $\pm 0,25\%$  F.E. foi conectado à linha de saída da bomba, sendo ligado a um sistema de aquisição de dados, composto por um módulo analógico para sinal de saída na faixa de 0 a 10 V, que tem por objetivo transmitir as informações para um computador, onde um programa específico desenvolvido no software *Labview* armazena os dados e os converte em arquivos TDMS e posteriormente em planilhas eletrônicas, fazendo o registro das medidas de pressão em tempo real. A leitura da pressão é feita em intervalos de 0,1 s, sendo obtida a média dos valores durante 10 s em torno do instante requerido. O gráfico da Figura 12 mostra o comportamento típico da pressão exercida pela bomba durante três horas de experimento, para determinado teste conduzido sob tensão de 24 V.



Figura 12 - Comportamento típico da pressão da bomba durante 3 horas de experimento

Por ser do tipo diafragma, a bomba apresenta certa pulsação, caracterizando o comportamento ondulatório da pressão, que diminui com a queda da tensão de alimentação. Para tensões mais baixas, onde a potência da bomba é reduzida, os desvios em relação ao cálculo da média da pressão para cada instante analisado são menores, como mostra a Figura 13.

As vazões foram medidas localmente por dois rotâmetros, modelo TRV-140, do fabricante Tecnofluid, ambos com faixa de operação de 0,2 a 50 L/h, com incerteza de  $\pm 2$  % F.E. A partir da correlação para o cálculo da densidade das soluções, apresentada no Apêndice 1, as vazões mássicas foram obtidas. A condutividade elétrica foi monitorada com a utilização de um condutivímetro de bancada, da marca Ion, modelo DDS-120W, com incerteza de  $\pm 1$ % F.E., para cada faixa de medição dos eletrodos, como especificado no Apêndice 2. O condutivímetro também fornece a temperatura da solução com incerteza de  $\pm 1$ °C em relação à leitura.

As amostras de água da alimentação foram retiradas do próprio reservatório, das partes superior e inferior, para análise, e as do rejeito e do permeado foram retiradas das mangueiras de saída do equipamento de osmose reversa. As análises foram feitas em triplicata e a condutividade elétrica média foi obtida para cada instante analisado. A partir dos dados da condutividade elétrica e das curvas de calibração, apresentadas no Apêndice 2, foram calculados os valores das concentrações mássicas das soluções.



Figura 13 - Comportamento da pressão para as tensões de (a) 24 V, (b) 20 V e (c) 16 V

## 3.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A solução de alimentação é preparada no próprio tanque de alimentação (ponto 1), como ilustra a Figura 9 (item 3.1), no qual cloreto de sódio (NaCl) granulado e sem iodo é pesado em uma balança semi-analítica de precisão  $\pm 0,01$  g, modelo BL3200H, do fabricante Shimadzu e adicionado à água pura, previamente transferida para o tanque de alimentação. Após 15 minutos de agitação, as condutividades elétricas superiores e inferiores são medidas para verificar a homogeneidade da solução. A agitação é constante para que a concentração que entra no sistema de osmose reversa seja constante durante todo o teste.

As carcaças dos filtros são esvaziadas e a solução de alimentação começa a ser bombeada pela bomba auxilar (ponto 02) para um rotâmetro (ponto 03) seguindo até a entrada do equipamento de osmose reversa. A pressão fornecida pela bomba auxiliar foi medida e é igual a 0,2 bar. A solução segue, então, para a bomba de pressurização (ponto 04), esta que está ligada à fonte controlável (ponto 05), passando através de um transdutor de pressão (ponto 06) para o vaso que contém a membrana (ponto 08), onde a solução é alimentada axialmente à membrana. O módulo de aquisição de dados (ponto 07) conectado ao transdutor de pressão faz o registro da pressão em tempo real e os envia ao computador.

O permeado e o rejeito, efluentes do vaso da membrana, são armazenados em reservatórios específicos (pontos 10 e 11), sendo a vazão do rejeito medida por um rotâmetro (ponto 09). A contagem do tempo do teste é iniciada quando a água de alimentação começa a ser bombeada para o equipamento de osmose reversa, após a fonte de alimentação controlável ser ligada, e a pressão começar a ser medida. As coletas de amostras do permeado, do rejeito e de água da alimentação, para controle da condutividade, assim como a medida da tensão e da corrente fornecidas pela fonte controlável e as vazões de alimentação e do rejeito, são realizadas em intervalos de 15 minutos. A vazão mássica de permeado é obtida pela diferença entre as vazões mássicas de alimentação e do rejeito.

Os experimentos tem duração de 3 horas e o regime permanente é alcançado quando a vazão, a pressão, a potência e as concentrações do permeado e do rejeito atingem valores constantes, considerando-se que os dados devem estar dentro da faixa de incerteza de medição de cada variável ou da incerteza combinada. As Figuras 14 a 18 apresentam as variáveis medidas durante três horas de teste, para a concentração de alimentação de 5,0 g/L. O regime permanente foi alcançado a partir de 90 minutos, visto que as concentrações do permeado e do rejeito não entram em regime permanente logo no início do teste, como observado para as demais variáveis. Dessa forma, somente os dados nesta condição foram considerados na análise experimental.







Figura 15 - Potência da bomba durante 3 horas de teste



Figura 16 - Comportamento da pressão da bomba durante 3 horas de teste



Figura 18 - Comportamento da concentração do rejeito durante 3 horas de teste

O permeado produzido durante os experimentos foi empregado nos testes seguintes e de acordo com a sua condutividade de saída, se necessário, foi filtrado mais de uma vez. Após cada teste, água limpa foi bombeada pelo equipamento, por aproximadamente duas horas, a fim de que os resíduos de sal fossem eliminados do sistema.

## 3.3. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Devido à limitação do equipamento, indicado para purificação de água potável, a concentração máxima testada foi de 10 g/L para que a pressão osmótica da alimentação não excedesse a pressão máxima exercida pela bomba. Tal concentração foi também utilizada nos trabalhos de GUPTA *et al.* (2007) e MERDAW *et al.* (2010). Segundo GUPTA *et al.* (2007), com

tal concentração, a solução ainda pode ser considerada como diluída. A temperatura dos experimentos foi fixada em  $25^{\circ}C \pm 1^{\circ}C$ .

Um experimento fatorial foi realizado a fim de identificar os efeitos de cada variável e suas interações sobre as eficiências de segunda lei e de separação. O experimento fatorial, também denominado de DOE (*Design of Experiments*), tem por objetivo a variação simultânea dos fatores, ao invés de se analisar um por vez. Os fatores de um experimento são as variáveis do processo e os níveis são as opções de cada variável. O efeito de um fator é a resposta devida à alteração do nível do fator (MONTGOMERY, 2013). Os fatores do presente estudo são a concentração da alimentação, a tensão de alimentação da bomba e a vazão nominal da membrana utilizada. Cada fator possui três níveis, ou seja, três opções a serem testadas.

Dessa forma, para análise da permeabilidade da membrana e da eficiência do processo, e a fim de identificar os limites de dessalinização em equipamento de baixa capacidade, o experimento fatorial realizado foi do tipo  $3^k$ , com k = 3, totalizando 27 experimentos. Foram testadas as concentrações de alimentação em três níveis, 1, 5 e 10 g/L, variando as tensões de alimentação da bomba de pressurização em 16, 20 e 24 V para três membranas comerciais, cujas capacidades nominais de produção são 50, 75 e 100 gpd (8, 12 e 16 L/h), denominadas de membrana M1, M2 e M3, respectivamente. A Tabela 3 apresenta os testes realizados assim como os valores máximos e mínimos de cada fator (M = vazão nominal da membrana, V = tensão e C<sub>f</sub> = concentração da alimentação) e variável analisada. As variáveis respostas são:

- 1. Eficiência de segunda lei  $(\eta)$ ;
- 2. Vazão de permeado  $(\dot{Q}_n)$ ;
- 3. Rejeição salina (RS);
- 4. Fator de vazão (K<sub>f</sub>);
- 5. Pressão de bombeamento (p<sub>f</sub>).

O modelo empregado para a análise fatorial que relaciona a tensão, a concentração da alimentação e a vazão nominal de cada membrana é dado pela seguinte expressão adimensional:

$$\begin{split} \widetilde{X} &= \lambda_{0} + \lambda_{1}\widetilde{M} + \lambda_{2}\widetilde{V} + \lambda_{3}\widetilde{C}_{f} + \lambda_{4}\widetilde{M}^{2} + \lambda_{5}\widetilde{M}\widetilde{V} + \lambda_{6}\widetilde{M}\widetilde{C}_{f} + \lambda_{7}\widetilde{V}^{2} + \lambda_{8}\widetilde{V}\widetilde{C}_{f} + \lambda_{9}\widetilde{C}_{f}^{2} \\ &+ \lambda_{10}\widetilde{M}^{2}\widetilde{V} + \lambda_{11}\widetilde{M}\widetilde{V}^{2} + \lambda_{12}\widetilde{M}^{2}\widetilde{C}_{f} + \lambda_{13}\widetilde{M}\widetilde{C}_{f}^{2} + \lambda_{14}\widetilde{V}^{2}\widetilde{C}_{f} + \lambda_{15}\widetilde{V}\widetilde{C}_{f}^{2} + \lambda_{16}\widetilde{M}\widetilde{V}\widetilde{C}_{f} \\ &+ \lambda_{17}\widetilde{M}^{2}\widetilde{V}\widetilde{C}_{f} + \lambda_{18}\widetilde{M}\widetilde{V}^{2}\widetilde{C}_{f} + \lambda_{19}\widetilde{M}\widetilde{V}\widetilde{C}_{f}^{2} + \lambda_{20}\widetilde{M}^{2}\widetilde{V}^{2}\widetilde{C}_{f} + \lambda_{21}\widetilde{M}^{2}\widetilde{V}\widetilde{C}_{f}^{2} \\ &+ \lambda_{22}\widetilde{M}\widetilde{V}^{2}\widetilde{C}_{f}^{2} + \lambda_{23}\widetilde{M}^{2}\widetilde{V}^{2}\widetilde{C}_{f}^{2} + \lambda_{24}\widetilde{M}^{2}\widetilde{V}^{2} + \lambda_{25}\widetilde{M}^{2}\widetilde{C}_{f}^{2} + \lambda_{26}\widetilde{V}^{2}\widetilde{C}_{f}^{2} \end{split}$$
(35)

onde X representa as seis variáveis experimentais analisadas e o símbolo ~ indica que o termo foi adimensionalizado através da equação a seguir:

$$\widetilde{F} = \frac{F - \left(\frac{F_{Min} + F_{Max}}{2}\right)}{\left(\frac{F_{Max} - F_{Min}}{2}\right)}$$
(36)

onde F indica o fator (M, V ou  $C_f$ ). Os coeficientes das equações foram regredidos utilizando o Método dos Mínimos Quadrados (MMQ) e foram plotados em diagramas de Pareto, para cada variável resposta, os quais mostram a amplitude de cada coeficiente e o seu efeito sobre a variável resposta. A tabela com os valores dos coeficientes juntamente com as respectivas combinações de fatores, bem como os diagramas referentes a cada análise são apresentados no Capítulo 5.

N°		М		V		Cf	n	Kf	pf	Qp	RS
teste	<u>(g</u>	ipd)	(	V)		(g/l)	1	(L/bar h)	(bar)	(L/h)	NO
1	1	50	1	24	1	1,2	0,150	1,378	6,653	6,500	0,968
2	1	50	1	24	2	5,1	0,365	0,967	7,554	2,500	0,936
3	1	50	1	24	3	10,2	0,541	0,542	8,007	0,500	0,716
4	1	50	2	20	1	1,1	0,161	1,526	6,100	6,500	0,962
5	1	50	2	20	2	5,1	0,421	1,169	7,077	2,500	0,924
6	1	50	2	20	3	10,2	0,610	0,423	7,537	0,500	0,629
7	1	50	3	16	1	1,5	0,224	1,348	5,479	4,500	0,957
8	1	50	3	16	2	5,1	0,487	1,564	6,106	2,000	0,897
9	1	50	3	16	3	10,3	0,764	0,522	6,334	0,500	0,513
10	2	75	1	24	1	1,2	0,151	1,670	6,636	8,000	0,891
11	2	75	1	24	2	5,3	0,339	0,948	7,780	3,000	0,826
12	2	75	1	24	3	10,2	0,476	0,479	8,097	1,000	0,586
13	2	75	2	20	1	1,1	0,183	1,978	5,794	8,000	0,884
14	2	75	2	20	2	5,2	0,393	0,916	7,169	2,500	0,796
15	2	75	2	20	3	10,2	0,530	0,509	7,536	1,000	0,538
16	2	75	3	16	1	1,1	0,179	1,714	5,221	6,000	0,887
17	2	75	3	16	2	5,2	0,457	1,069	6,241	2,000	0,782
18	2	75	3	16	3	10,3	0,664	0,734	6,581	1,000	0,494
19	3	100	1	24	1	1,2	0,169	1,766	6,088	7,500	0,904
20	3	100	1	24	2	5,2	0,406	0,903	6,898	2,000	0,848
21	3	100	1	24	3	10,3	0,590	0,151	7,473	0,500	0,372
22	3	100	2	20	1	1,2	0,189	1,748	5,509	6,500	0,890
23	3	100	2	20	2	5,2	0,437	0,677	6,657	1,500	0,805
24	3	100	2	20	3	10,3	0,673	0,158	6,938	0,500	0,327
25	3	100	3	16	1	1,1	0,174	1,695	4,972	5,500	0,904
26	3	100	3	16	2	5,3	0,460	0,481	6,272	1,000	0,728
27	3	100	3	16	3	10,2	0,726	0,149	6,291	0,500	0,234
Mín		50		16		1,1	0,150	0,149	4,972	0,500	0,234
Máx		100		24		10,3	0,764	1,978	8,097	8,000	0,968

Tabela 3 - Plano de testes do experimento fatorial

A fim de se avaliar o comportamento das variáveis do processo desconsiderando-se os efeitos osmóticos, 3 experimentos em duplicata foram realizados com água pura, para cada membrana, com o sistema totalmente limpo, e outros 3 foram realizados imediatamente após os experimentos de concentrações 1, 5 e 10 g/L, sem que o sistema fosse previamente limpo, para a avaliação da deposição de sal na membrana. Repetições foram feitas para as concentrações de 5 e 10 g/L e tensões de 16 e 20 V, pelo fato de serem as concentrações e tensões mais críticas. Testes com água pura foram repetidos para as três tensões. As Tabelas 4 a 6 mostram que os resultados se mantiveram constantes e dentro das incertezas de medição de cada parâmetro medido ou calculado. As incertezas de medição são tratadas com mais detalhes no Apêndice 3.

Tabela 4 - Repetitividade da bancada para membrana M1

V	Cf	Qf	Pf	Ср	Qp	Cr	Qr	Wb	RS	ηb	Wmín	η
(V)	(g/L)	(L/h)	(bar)	(g/L)	(L/h)	(g/L)	(L/h)	(W)	(%)	(%)	(W)	(%)
	0,0015	15,00	6,05	0,00059	10,00	0,0071	5,00	9,96	57,90	21,36	0,0041	0,041
	±0,00007	±1,0	±0,41	±0,00007	±1,0	±0,00007	±1,0	±0,49	±5,08	±2,11	±0,00029	±4,57
24 V	0,0015	14,50	6,10	0,00055	9,50	0,0066	5,00	9,96	62,38	20,84	0,0040	0,040
	±0,00007	±1,0	±0,40	±0,00007	±1,0	±0,00007	±1,0	±0,49	±4,95	±2,10	±0,00029	±4,49
20.1/	0,0018	12,00	5,20	0,00061	8,00	0,0053	4,00	7,07	61,30	20,10	0,0039	0,055
	±0,00007	±1,0	±0,27	±0,00007	±1,0	±0,00007	±1,0	±0,40	±5,11	±2,50	±0,00029	±4,82
20 V	0,0012	12,00	5,33	0,00061	8,00	0,0048	4,00	7,11	58,54	20,60	0,0036	0,037
	±0,00007	±1,0	±0,26	±0,00007	±1,0	±0,00007	±1,0	±0,41	±5,40	±2,55	±0,00029	±4,89
46.14	0,0013	10,00	4,20	0,00057	6,50	0,0035	3,50	4,99	57,37	18,17	0,0024	0,049
	±0,00007	±1,0	±0,22	±0,00007	±1,0	±0,00007	±1,0	±0,32	±5,72	±2,81	±0,00029	±5,30
10 V	0,0013	10,00	4,30	0,00056	7,00	0,0034	3,00	5,02	57,43	18,58	0,0024	0,048
	±0,00007	±1,0	±0,21	±0,00007	±1,0	±0,00007	±1,0	±0,32	±5,76	±2,86	±0,00029	±5,28
20.14	5,13	8,0	7,08	0,39	2,5	6,62	5,5	8,55	92,41	18,39	3,60	42,10
	±0,1	±1,0	±0,19	±0,1	±1,0	±0,1	±1,0	±0,40	±1,96	±2,31	±0,2	±3,5
20 V	5,13	7,5	7,20	0,45	2,5	6,60	5,0	8,43	91,16	17,79	3,38	40,13
	±0,1	±1,0	±0,18	±0,1	±1,0	±0,1	±1,0	±0,40	±1,95	±2,39	±0,2	±3,5
46.14	10,26	6,0	6,33	5,01	0,5	10,57	5,5	6,44	51,32	16,39	4,92	76,38
	±0,1	±1,0	±0,12	±0,1	±1,0	±0,1	±1,0	±0,32	±1,06	±2,75	±0,2	±4,0
10 V	10,39	6,0	6,53	5,09	0,5	10,67	5,5	6,80	51,13	16,00	4,97	73,06
	±0,1	±1,0	±0,12	±0,1	±1,0	±0,1	±1,0	±0,32	±1,07	±2,69	±0,2	±4,0

V	C f	Qf	Рf	Ср	Qp	Cr	Qr	Wb	RS	ŋь	W mín	η
(V)	(g/L)	(L/h)	(bar)	(g/L)	(L/h)	(g/L)	(L/h)	(W)	(%)	(%)	(W)	(%)
	0,0022	20,00	4,70	0,00071	16,00	0,0147	4,00	8,84	67,94	23,63	0,0080	0,089
24 V	±0,00007	±1,0	±0,50	±0,00007	±1,0	±0,001	±1,0	±0,49	±3,34	±2,22	±0,0004	±5,51
	0,0019	19,50	4,97	0,00063	16,00	0,0146	3,50	9,01	66,62	24,20	0,0078	0,073
	±0,00007	±1,0	±0,47	±0,00007	±1,0	±0,001	±1,0	±0,48	±3,93	±2,24	±0,0004	±5,43
	0,0012	16,00	4,05	0,00065	12,50	0,0179	3,50	6,54	52,22	21,09	0,0035	0,055
20.17	±0,00007	±1,0	±0,28	±0,00007	±1,0	±0,001	±1,0	±0,40	±6,64	±2,34	±0,0003	±5,88
20 V	0,0012	15,50	4,39	0,00061	12,50	0,0176	3,00	6,92	50,53	21,14	0,0034	0,049
	±0,00007	±1,0	±0,26	±0,00007	±1,0	±0,001	±1,0	±0,41	±6,37	±2,41	±0,0003	±5,59
	0,0020	12,50	3,33	0,00082	9,50	0,028	3,00	4,70	58,70	17,68	0,0040	0,095
16 \/	±0,00007	±1,0	±0,20	±0,00007	±1,0	±0,001	±1,0	±0,32	±3,82	±2,64	±0,0003	±6,00
10 V	0,0010	12,00	3,51	0,00081	9,50	0,025	2,50	4,83	56,02	17,76	0,0038	0,042
	±0,00007	±1,0	±0,20	±0,00007	±1,0	±0,001	±1,0	±0,32	±3,83	±2,63	±0,0003	±5,96
	5,21	7,00	7,17	1,06	2,50	6,98	4,50	8,14	79,61	14,87	3,20	39,25
20.1/	±0,1	±1,0	±0,20	±0,1	±1,0	±0,1	±1,0	±0,40	±1,95	±2,44	±0,46	±6,36
20 V	5,12	7,00	7,34	1,05	2,50	7,12	4,50	8,32	79,73	17,16	3,15	37,83
	±0,1	±1,0	±0,18	±0,1	±1,0	±0,1	±1,0	±0,41	±1,98	±2,43	±0,46	±5,68
	10,27	5,50	6,58	5,20	1,00	10,80	4,50	6,80	49,42	12,68	4,51	66,36
16.\/	±0,1	±1,0	±0,12	±0,1	±1,0	±0,1	±1,0	±0,32	±1,07	±2,69	±0,82	±12,72
10 V	10,10	5,00	6,75	5,27	1,00	10,94	4,00	6,64	49,57	14,13	4,04	60,88
	±0,1	±1,0	±0,11	±0,1	±1,0	±0,1	±1,0	±0,32	±1,15	±2,80	±0,82	±12,45

Tabela 5 - Repetitividade da bancada para membrana M2

Tabela 6 - Repetitividade da bancada para membrana M3

V	C f	Qf	Рf	Ср	Qp	Cr	Qr	Wь	RS	ŊЬ	W mín	η
(V)	(g/L)	(L/h)	(bar)	(g/L)	(L/h)	(g/L)	(L/h)	(W)	(%)	(%)	(W)	(%)
	0,0024	17,50	5,08	0,00081	14,00	0,0073	3,50	8,77	67,00	22,94	0,0076	0,087
24.1/	±0,00007	±1,00	±0,52	±0,00007	±1,00	±0,001	±1,00	±0,48	±3,05	±2,26	±0,0004	±5,16
24 V	0,0024	17,00	5,17	0,00079	13,00	0,0079	4,00	8,89	67,46	22,47	0,0073	0,083
	±0,00007	±1,00	±0,48	±0,00007	±1,00	±0,001	±1,00	±0,49	±3,01	±2,23	±0,0004	±5,05
	0,0032	15,00	4,40	0,00079	11,50	0,015	3,50	6,67	55,69	21,64	0,0084	0,126
	±0,00007	±1,00	±0,34	±0,00007	±1,00	±0,001	±1,00	±0,40	±4,46	±2,51	±0,0005	±5,42
20 V	0.0018	14.00	4.45	0.00082	10.50	0.0072	3.50	6.71	55.15	20.34	0.0046	0.069
	±0,00007	±1,00	±0,34	±0,00007	±1,00	±0,001	±1,00	±0,40	±4,20	±2,45	±0,0006	±5,34
	0.0025	12.00	2.40	0.00092	0.00	0.0090	2.00	1 5 1	EC 40	10 72	0.0052	0.116
	+0.0025	+1 00	3,49 +0.20	+0.00003	9,00 +1.00	0,0089 +0.001	3,00 +1.00	4,54 +0 32	50,42 +2 97	+2.85	+0.0052	0,110 +5.94
16 V	10,00007	1,00	±0,20	10,00007	1,00	10,001	±1,00	10,02	12,57	12,00	10,0004	10,04
	0,0018	12,00	3,45	0,00080	9,00	0,0064	3,00	4,51	55,88	18,59	0,0039	0,088
	±0,00007	±1,00	±0,19	±0,00007	±1,00	±0,001	±1,00	±0,32	±3,12	±2,84	±0,0003	±6,00
	5,15	7,00	6,44	1,00	1,50	5,88	5,50	7,25	80,53	14,76	3,16	43,70
20.17	±0,1	±1,00	±0,20	±0,1	±1,00	±0,1	±1,00	±0,41	±1,98	±2,49	±0,46	±7,32
20 V	5,36	6,50	6,66	1,13	1,50	5,94	5,00	7,53	78,94	14,14	3,04	40,38
	±0,1	±1,00	±0,21	±0,1	±1,00	±0,1	±1,00	±0,40	±1,90	±2,51	±0,47	±6,59
	10,18	5,50	6,34	7,80	0,50	11,10	5,00	6,17	23,35	13,38	4,48	72,59
16 V	±0,1	±1,00	±0,12	±0,1	±1,00	±0,1	±1,00	±0,32	±1,16	±2,84	±0,82	±13,98
10 V	10,35	5,50	6,29	7,71	0,50	10,91	5,00	6,00	25,57	13,64	4,54	75,73
	±0,1	±1,00	±0,12	±0,1	±1,00	±0,1	±1,00	±0,32	±1,12	±2,94	±0,83	±14,38

## 3.4. SÍNTESE DA ETAPA EXPERIMENTAL

Neste capítulo foi apresentado o trabalho experimental desenvolvido, que compreende a descrição do equipamento empregado, dos instrumentos para o monitoramento das variáveis do processo e do procedimento utilizado para a execução dos testes. Com a construção da bancada experimental foi possível a obtenção dos dados necessários para a avaliação do desempenho termodinâmico do processo de osmose reversa, testando-se diferentes concentrações de cloreto de sódio, potências de bombeamento e membranas. A fim de se propor melhorias, visando a diminuição das perdas energéticas e o aumento da eficiência do processo, um experimento fatorial foi delineado para a análise da influência da concentração da alimentação, da tensão e da vazão nominal da membrana sobre as principais variáveis respostas: eficiência de segunda lei, vazão de permeado, rejeição salina, fator de vazão e pressão de bombeamento. Os resultados são discutidos no Capítulo 5.

## 4. MODELO SEMI-EMPÍRICO

#### 4.1. ASPECTOS GERAIS

Neste capítulo é apresentado o modelo proposto, desenvolvido tanto com base teórica como experimental, sendo válido somente para o intervalo de concentração, tensão e vazão nominal da membrana testado. Foram assumidas as seguintes hipóteses simplificativas:

• Processo isotérmico e adiabático: tanto a temperatura do processo quanto a do ambiente são constantes e uniformes, dessa forma não há troca de calor entre o sistema e a sua vizinhança;

- Efeito da polarização por concentração desprezível ( $\phi = 1$ );
- Membrana ideal ( $\sigma = 1$ );

• Solução de alimentação ideal e incompressível: como a concentração de alimentação é muito menor que a de solvente e, desprezando-se o efeito da polarização, a solução pode ser considerada como ideal.

A Figura 19 mostra que, para a obtenção da eficiência de segunda lei do sistema, é necessária a imposição de valores para a concentração de alimentação, a tensão e a temperatura. Os dados empíricos são provenientes da correlação para o cálculo da densidade, em função da concentração de alimentação, e da curva característica da bomba.



Figura 19 - Representação do modelo semi-empírico para a obtenção da eficiência termodinâmica

A vazão de permeado, por sua vez é obtida a partir da imposição da concentração de alimentação, da tensão e da temperatura. Os dados empíricos provêm dos ajustes para a curva da bomba e para o fator de vazão de cada membrana, ambos em função da concentração e da tensão. A partir da rejeição salina, calculada por uma equação ajustada com base nos dados experimentais, obtém-se a concentração do permeado, sendo dependente da concentração de alimentação, como ilustra a Figura 20.



Figura 20 - Representação do modelo semi-empírico para a obtenção da vazão de permeado

## 4.2. MODELO TEÓRICO

A eficiência de segunda lei definida pela equação (33) é dada pela razão entre a potência mínima necessária para a separação e a potência real fornecida pela bomba. A primeira é obtida por:

$$\dot{\mathbf{W}}_{\mathrm{min}} = -\dot{Q}_f \rho_f T \overline{R} \left[ y_s \ln y_s + (1 - y_s) \ln(1 - y_s) \right]$$
(37)

onde  $\dot{Q}_f$  e  $\rho_f$  são a vazão e a densidade da alimentação do processo, esta última sendo calculada pela correlação fornecida no Apêndice 1. A fração molar de NaCl foi calculada pela relação:

$$y_s = x_s \frac{MM_{mist}}{MM_s}$$
(38)

onde  $x_s$  é a fração mássica de sal na solução,  $MM_s$  e  $MM_{mist}$  são respectivamente as massas molares de NaCl e da mistura, sendo a massa molar da mistura calculada por:

$$MM_{mist} = \frac{1}{\sum (x_i / MM_i)}$$
(39)

onde o índice i se refere aos componentes da mistura (água e NaCl).

A potência de bombeamento é calculada a partir da equação (34), onde a pressão hidráulica na entrada da bomba  $(p_i)$  é a pressão fornecida pela bomba auxiliar (1,12 bar). Substituindo as equações (34) e (37) na equação (33), obtém-se a seguinte expressão para o cálculo da eficiência de segunda lei:

$$\eta = \frac{-\rho_f T \overline{R} \left[ y_s \ln y_s + (1 - y_s) \ln(1 - y_s) \right] \eta_b}{10^5 \Delta p_b}$$
(40)

onde a razão entre  $\Delta p_b e \eta_b$  é obtida através de um ajuste empírico em função da concentração da alimentação e da tensão. Logo, a eficiência de segunda lei torna-se independente da concentração do permeado e da vazão de alimentação, variando somente em função da concentração de alimentação, da tensão e da temperatura.

Partindo-se da equação (22) proposta por SHARIF *et al.* (2009), e da equação (7) para o cálculo da pressão osmótica, e considerando que a variação da pressão hidráulica através da membrana é igual à diferença entre a pressão de bombeamento da alimentação e a pressão de saída do permeado, esta última sendo igual a pressão atmosférica, que de acordo com o SIMEPAR (2016) é 0,92 bar, a vazão de permeado é dada por:

$$\dot{Q}_{p} = K_{f} \left[ p_{f} - p_{p} - \sigma \phi \beta RT \left( C_{f} - C_{p} \right) \right]$$
(41)

onde  $K_f$  e  $p_f$  são obtidos empiricamente em função da concentração da alimentação e da tensão,  $\sigma$ = 1 (admitindo que a membrana é ideal) e  $\phi$  = 1 (fenômeno da polarização é desprezado). A concentração do permeado é obtida partindo-se a equação (10) para o cálculo da rejeição salina, dessa forma,  $C_p$  é função somente da concentração de alimentação, sendo dado por:

$$C_p = C_f \left( 1 - RS \right) \tag{42}$$

De um modo geral, a rejeição salina representa a eficiência da separação do NaCl da água.

Para fins práticos, é interessante definir a condição operacional em termos das variáveis do processo analisadas que permitem a ótima eficiência da separação. Neste contexto, fez-se uso de um modelo empírico a fim de se determinar a concentração ótima de NaCl a ser processada, para cada membrana estudada. Como o efeito da tensão sobre a rejeição salina foi pequeno, este foi desprezado. Assim, o ajuste das curvas, a partir dos dados experimentais foi realizado com o uso do software comercial LAB Fit (SILVA e SILVA, 1999), segundo o qual foi ajustada a equação a seguir, com R<sup>2</sup> maior que 0,95 para as três membranas:

$$RS_{i} = a_{1,i} \exp\left\{a_{2,i}C_{f} + a_{3,i}\left(C_{f}\right)^{0.5}\right\}$$
(43)

onde o índice *i* representa cada membrana. As concentrações de alimentação ótimas foram obtidas através da determinação das raízes da função *f*, dada pela equação (44), que representa a derivada de  $RS_i$  em relação a  $C_f$ . Como essa derivada está implícita em  $C_f$ , o método numérico de Newton-Raphson foi aplicado para calcular as raízes desejadas.

$$f = a_{1,i} \left[ a_{2,i} + \frac{0.5a_{3,i}}{(C_f)^{0.5}} \right] \exp\left[ a_{2,i}C_f + a_{3,i}(C_f)^{0.5} \right] = 0$$
(44)

## 4.3. REGRESSÃO DOS DADOS

A elevação de pressão da bomba é igual à diferença entre a pressão medida na saída da bomba e a pressão proveniente da bomba auxiliar (1,12 bar). A partir dos dados experimentais e da eficiência da bomba, obtida pela equação (34), foram desenvolvidos modelos empíricos para  $\Delta p_b / \eta_b$  e  $\Delta p_b$  em função da concentração de alimentação e da tensão. Os ajustes empregam as seguintes formas polinomiais:

$$\frac{\Delta p_b}{\eta_b} = b_0 + b_1 c_f + b_2 c_f^2 + b_3 V + b_4 V^2 + b_5 c_f V + b_6 c_f^2 V + b_7 c_f V^2 + b_8 c_f^2 V^2$$
(45)

$$\Delta p_b = c_0 + c_1 c_f + c_2 c_f^2 + c_3 V + c_4 V^2 + c_5 c_f V + c_6 c_f^2 V + c_7 c_f V^2 + c_8 c_f^2 V^2$$
(46)

onde os coeficientes das equações foram regredidos utilizando o Método dos Mínimos Quadrados (MMQ) e são apresentados nas Tabelas 7 e 8. A faixa de erro dos ajustes foi de  $\pm 10$  %, como mostram as Figuras 21 e 22.

Tabela 7 - Coeficientes da equação (45)

b <sub>0</sub>	b <sub>1</sub>	b <sub>2</sub>	b <sub>3</sub>	b <sub>4</sub>	b <sub>5</sub>	b <sub>6</sub>	b <sub>7</sub>	b <sub>8</sub>
69,0	-8,95	0,22	-5,61	0,15	1,29	-0,042	-0,029	0,0011

Tabela 8 - Coeficientes da equação (46)

<b>C</b> <sub>0</sub>	<b>C</b> <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	<b>C</b> <sub>3</sub>	<b>C</b> <sub>4</sub>	<b>C</b> 5	С <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>
1,11	0,56	-0,086	0,15	0,00018	-0,010	0,0058	0,00005	-0,00012



Figura 21 - Faixa de erro para o ajuste da equação (45)



Figura 22 - Faixa de erro para o ajuste da equação (46)

A partir das medições da vazão de permeado, da pressão de bombeamento, da temperatura e das concentrações da alimentação e do permeado, e com base na equação (41), foi determinado

o fator de vazão, em cada condição testada, cujos valores são apresentados na Tabela 23 do Apêndice 4. Com base nos dados do fator de vazão foi então desenvolvido um modelo empírico, para cada membrana, em função da concentração de alimentação e da tensão:

$$K_{f1} = e_0 + e_1 c_f + e_2 c_f^2 + e_3 V + e_4 V^2 + e_5 c_f V + e_6 c_f^2 V + e_7 c_f V^2 + e_8 c_f^2 V^2$$
(47)

$$K_{f2} = f_0 + f_1 c_f + f_2 c_f^2 + f_3 V + f_4 V^2 + f_5 c_f V + f_6 c_f^2 V + f_7 c_f V^2 + f_8 c_f^2 V^2$$
(48)

$$K_{f3} = g_0 + g_1 c_f + g_2 c_f^2 + g_3 V + g_4 V^2 + g_5 c_f V + g_6 c_f^2 V + g_7 c_f V^2 + g_8 c_f^2 V^2$$
(49)

onde os coeficientes das equações foram determinados utilizando o MMQ e são apresentados nas Tabelas 9 a 11. A faixa de incerteza do ajuste foi de  $\pm 3$  % como mostra a Figura 23.

Tabela 9 - Coeficientes do modelo empírico para a equação (47)

e <sub>0</sub>	e <sub>1</sub>	e <sub>2</sub>	e <sub>3</sub>	e4	<b>e</b> <sub>5</sub>	e <sub>6</sub>	e <sub>7</sub>	e <sub>8</sub>
-10,10	4,62	-0,32	1,10	-0,026	-0,42	0,027	0,00927	-0,00058

Tabela 10 - Coeficientes do modelo empírico para a equação (48
--

f <sub>0</sub>	f <sub>1</sub>	f <sub>2</sub>	f <sub>3</sub>	f <sub>4</sub>	f <sub>5</sub>	f <sub>6</sub>	f <sub>7</sub>	f <sub>8</sub>
-10,5	4,08	-0,27	1,28	-0,032	-0,44	0,029	0,011	-0,00072

Tabela 11 - Coeficientes do modelo empírico para a equação (49)

<b>g</b> <sub>0</sub>	<b>g</b> 1	<b>g</b> <sub>2</sub>	g <sub>3</sub>	<b>g</b> <sub>4</sub>	<b>g</b> 5	$g_6$	<b>g</b> <sub>7</sub>	<b>g</b> <sub>8</sub>
-1,20	0,59	-0,045	0,35	-0,0090	-0,12	0,0085	0,0036	-0,00026



Figura 23 - Faixa de incerteza entre os fatores de vazão experimentais e ajustados

# 4.4. SÍNTESE DA ETAPA DE MODELAGEM

Neste capítulo foi apresentada a modelagem do sistema, que inclui modelos para a determinação da eficiência de segunda lei do processo, da vazão de permeado e da rejeição salina, bem como a regressão dos dados experimentais para a obtenção das curvas características da bomba e dos fatores de vazão das membranas, empregados no modelo semi-empírico.

## 5. RESULTADOS

O presente capítulo trata dos resultados obtidos, sendo dividido em duas secções. Primeiramente são abordados os resultados do experimento fatorial juntamente com a análise de tendências das variáveis experimentais em função da concentração de NaCl e da tensão. Na segunda parte é mostrada a validação e os resultados do modelo.

### 5.1. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Nesta seção são apresentados os resultados para as variáveis respostas do experimento fatorial, bem como as respectivas tendências observadas para todas as variáveis medidas. O estudo do sistema de osmose reversa mostrou que a pressão osmótica, função da concentração de alimentação, rege o processo de separação, uma vez que, para que ocorra a transferência de massa através da membrana, a pressão exercida pela bomba deve ser superior à pressão osmótica da solução.

A ordenada do diagrama de Pareto, mostrado na Figura 24, para a eficiência de segunda lei, rejeição salina e vazão de permeado, indica os números dos coeficientes, descritos na Tabela 12. As barras de maior amplitude, no diagrama, sugerem que os respectivos fatores associados a estes coeficientes exercem os maiores efeitos sobre a variável resposta, sendo positivos ou negativos.

A concentração de alimentação (coef. 4) apresentou um efeito significativo em todas as variáveis examinadas, porém os outros dois fatores considerados, vazão nominal da membrana (coef. 2) e tensão (coef. 3) têm uma influência menor. Para certas respostas, como a eficiência de segunda lei, os resultados obtidos através da variação da tensão foram ligeiramente diferentes. Em contrapartida, foram praticamente os mesmos, como por exemplo para a rejeição salina. O efeito da vazão nominal da membrana também foi distinto, sendo muito inferior ao da concentração de NaCl.

O diagrama de Pareto mostra que a concentração da alimentação tem o maior efeito positivo sobre a eficiência de segunda lei. Dessa forma, o aumento deste fator leva ao aumento da eficiência. Os efeitos negativos mais significativos, cujo aumento dos fatores contribui para a redução da eficiência de segunda lei, são observados para a tensão e a concentração de alimentação ao quadrado (coef. 10). Portanto, nota-se que a concentração de alimentação tem impacto tanto positivo como negativo na eficiência de segunda lei, sugerindo a existência de uma inflexão. Isto indica que pode haver uma concentração de alimentação ótima em que a eficiência

de segunda lei atinge um ponto de máximo.



Figura 24 - Efeito dos coeficientes sobre as principais variáveis respostas

A Figura 25 ilustra o comportamento da eficiência de segunda lei em função da concentração de alimentação e da tensão para cada membrana, empregando superfícies tipo *spline* (STATSOFT Inc., 2005) para a análise simultânea da influência das duas variáveis. Observa-se, para as três membranas, que o aumento da concentração de alimentação proporciona maiores eficiências de segunda lei e que o efeito da tensão é pequeno, podendo ser desprezado. Assim, nota-se que a potência mínima exerce maior impacto sobre a eficiência de segunda lei, visto que o incremento da concentração de alimentação provoca o seu aumento de forma expressiva, como mostra a Figura 26.

A potência de bombeamento manteve-se constante independentemente do aumento da concentração de sal da alimentação, sendo que, para cada tensão alimentada, os valores foram bem próximos para as três membranas, diminuindo somente com a redução da tensão, de acordo com a Figura 27. O experimento fatorial evidencia que a contribuição da concentração de

alimentação sobre a rejeição salina é negativa. Dessa forma, o incremento da concentração reduz a rejeição salina. Já a tensão exerce efeito positivo, porém, pequeno em relação ao da concentração. A rejeição salina foi ligeiramente maior para a membrana M1 por conta de sua menor permeabilidade, como mostra a Figura 28.

N° coeficiente	Coeficiente	Fator(es)	η	Q <sub>p</sub> (L/h)	RS
1	λΟ	-	-0,1500	-0,5680	0,4981
2	λ1	М	0,0262	-0,1329	-0,1781
3	λ2	V	-0,2095	0,1258	0,0698
4	λ3	Cf	0,5720	-0,9438	-0,4822
5	λ4	M²	0,1513	-0,1338	0,1685
6	λ5	M*V	0,0615	0,0320	0,0521
7	λ6	M*Cf	0,0278	-0,0047	-0,1514
8	λ7	V2	0,0246	0,0213	0,0235
9	λ8	V*Cf	-0,1235	-0,1499	0,0600
10	λ9	Cf <sup>2</sup>	-0,1813	0,6508	-0,1938
11	λ10	M²*V	0,0581	-0,0458	0,0478
12	λ11	M*V²	-0,0280	0,0391	-0,0064
13	λ12	M <sup>2</sup> *Cf	0,1994	0,1253	-0,1382
14	λ13	M*Cf <sup>2</sup>	0,0456	0,1384	-0,0726
15	λ14	V <sup>2</sup> *Cf	0,0966	0,1262	-0,0002
16	λ15	V*Cf <sup>2</sup>	0,0271	0,0236	-0,0049
17	λ16	M*V*Cf	0,0182	-0,0158	-0,0089
18	λ17	M <sup>2</sup> *V*Cf	0,0021	0,0106	0,0574
19	λ18	M*V <sup>2</sup> *Cf	-0,0254	-0,0480	-0,0249
20	λ19	M*V*Cf <sup>2</sup>	-0,0150	-0,0194	-0,0731
21	λ20	M <sup>2*</sup> V <sup>2*</sup> Cf	-0,0646	-0,0699	-0,0378
22	λ21	M <sup>2*</sup> V*Cf <sup>2</sup>	-0,0501	0,0323	0,0117
23	λ22	M*V <sup>2</sup> *Cf <sup>2</sup>	-0,0362	0,0120	0,0024
24	λ23	M <sup>2*</sup> V <sup>2*</sup> Cf <sup>2</sup>	0,0146	0,1157	0,0189
25	λ24	M <sup>2*</sup> V <sup>2</sup>	-0,0300	-0,0376	-0,0529
26	λ25	M <sup>2</sup> *Cf <sup>2</sup>	0,0136	-0,1313	-0,1951

Tabela 12 - Coeficientes e fatores do experimento fatorial de acordo com a variável resposta

Para os testes com água pura, certo grau de rejeição salina também foi observado, o que se deve ao fato da água utilizada não apresentar 100% de pureza, sendo as concentrações de alimentação da ordem de aproximadamente 0,0012 a 0,0032 g/L. Por fim, nota-se que a concentração ótima de operação, onde a rejeição salina é máxima, compreende o intervalo de 1 a 5 g/L para todas as membranas, independentemente da tensão.



Figura 25 - Eficiência de segunda lei em função da concentração e da tensão para membrana (a) M1, (b) M2 e (c) M3



Figura 26 - Potência mínima de separação para tensão de (a) 24 V, (b) 20 V e (c) 16 V



Figura 27 - Potência de bombeamento para tensão de (a) 24 V, (b) 20 V e (c) 16 V



Figura 28 - Rejeição salina para tensão de (a) 24 V, (b) 20 V e (c) 16 V

O incremento da concentração de alimentação implica no aumento da potência mínima necessária para a separação, devido ao aumento da pressão osmótica. Assim, maiores pressões de bombeamento são requeridas para a separação. Os fatores que contribuem para o aumento da pressão de bombeamento são a concentração de alimentação e a tensão, como mostra o diagrama de Pareto para a pressão (Apêndice 4). A Figura 29 mostra que a pressão de bombeamento apresenta crescimento logarítmico com o aumento da concentração da alimentação, e diminui levemente com a redução da tensão de alimentação da bomba, em consequência da redução da potência. Nota-se também que as pressões de bombeamento, para cada tensão, são similares para as três membranas, dentro da faixa de incertezas. Os testes com água pura mostraram que, quando as forças osmóticas são desprezíveis, a pressão de bombeamento é mínima.

Observa-se que a concentração de alimentação tem efeito negativo sobre a vazão de permeado. Portanto, a vazão de permeado é reduzida com o aumento da concentração de NaCl. Apesar do aumento do "*head*" da bomba com o aumento da concentração da alimentação, tanto a vazão de permeado como a de alimentação apresentaram redução exponencial, como mostra a Figura 30. Isso se deve à diminuição das perdas por atrito, o que sugere que a camada iônica formada na superfície da membrana, cuja concentração é superior a da alimentação, promovendo uma maior resistência ao escoamento da solução. Deste modo, para as maiores eficiências de segunda lei, foram observadas as menores vazões de permeado, visto que a tendência da potência mínima é aumentar com a concentração de alimentação. Para as concentrações de 5 e 10 g/L, as vazões de alimentação e de permeado foram similares dentro das incertezas de medição, independentemente da potência de bombeamento. Verifica-se que, mesmo com a diminuição da potência, é possível obter a mesma produção de permeado, utilizando qualquer uma das membranas. A vazão de rejeito permaneceu constante independentemente da potência de bombeamento e da concentração de NaCl, dentro das incertezas de medição.

A eficiência da bomba é função do "*head*" da bomba, da potência de bombeamento e da vazão de alimentação. Considerando que a potência de bombeamento e as vazões de alimentação são semelhantes para uma mesma concentração de alimentação e tensão testadas, e que a potência é constante com a concentração, a diminuição da vazão de alimentação leva à diminuição exponencial da eficiência da bomba, como mostra a Figura 31.

A Figura 32 mostra por sua vez que a concentração do permeado aumenta exponencialmente com a concentração de alimentação, sendo maior para as membranas M2 e M3, cujas permeabilidades são maiores, em virtude das maiores vazões nominais, elevando-se expressivamente para a concentração de alimentação de 10 g/L.



Figura 29 - Pressão de bombeamento para tensão de (a) 24 V, (b) 20 V e (c) 16 V




Figura 30 - Vazões para tensão de (a) 24 V, (b) 20 V e (c) 16 V



Figura 31 - Eficiência da bomba para tensão de (a) 24 V, (b) 20 V e (c) 16 V



Figura 32 - Concentração do permeado para tensão de (a) 24 V, (b) 20 V e (c) 16 V

O aumento da tensão reflete na diminuição da concentração de permeado, já que, sob maiores pressões de bombeamento, de acordo com a literatura, pode ocorrer a redução do diâmetro médio dos poros devido à compactação do material polimérico da membrana proporcionando, assim, uma menor passagem de sal, o que faz com que a rejeição salina seja reduzida com o aumento da concentração. Mesmo sendo observada a redução da rejeição salina com o aumento da concentração de alimentação, a concentração do rejeito aumentou como mostra a Figura 33, já que a vazão de alimentação diminuiu.

Segundo o experimento fatorial, o efeito da concentração de alimentação sobre o fator de vazão é negativo e superior aos efeitos da tensão e da vazão nominal da membrana, de acordo com o diagrama de Pareto para o fator de vazão (Apêndice 4). O comportamento do fator de vazão obtido experimentalmente para cada membrana é mostrado na Figura 34. Observa-se que, com o aumento da concentração, o fator de vazão tende a diminuir e para cada membrana, mostrou um comportamento específico, o que pode ser explicado pelo fato de que, provavelmente, cada uma apresenta uma microestrutura distinta, mesmo que todas sejam compostas pelo mesmo material polimérico (poliamida). Devido às diferenças entre as vazões nominais de cada membrana (50, 75 e 100 gpd), e também por serem fabricadas por empresas diferentes, a permeabilidade pode variar em razão das possíveis diferenças entre as tramas do material polimérico e os processos de manufatura. Para a membrana M1, para tensões próximas de 16 V, foi observado um ponto de máximo, onde o fator de vazão atingiu um valor máximo para a concentração de alimentação de 5 g/L, o que não foi observado para as outras membranas. Este fenômeno se deve possivelmente ao efeito da polarização ser maior para esta membrana, sob tensões menores, devido à sua menor permeabilidade. Em razão da queda da pressão de bombeamento com a redução da tensão e com o aumento da concentração, a resistência ao escoamento é aumentada, dificultando a transferência de massa através da membrana.

Os testes realizados para avaliação do acúmulo de sal na membrana, quando o processo foi alimentado com água pura, foram feitos imediatamente após os testes com altas concentrações de NaCl, mostrando a necessidade da limpeza do sistema antes de cada teste, devido ao acúmulo de sal na membrana, de acordo com as Figuras 35 e 36. Os símbolos quadrados representam o teste com água pura realizado com o sistema previamente limpo, sem acúmulo de sal na membrana, enquanto os demais pontos se referem aos testes após os experimentos com altas concentrações de sal. Observa-se que tanto a concentração do rejeito como a de permeado são maiores no início dos testes, principalmente quando a concentração anterior foi de 10 g/L, mostrando que o sal dos testes anteriores ficou acumulado na membrana, já que a tubulação que conduz a alimentação até a membrana foi limpa com água pura, antes do início do experimento.



Figura 33 - Concentração do rejeito para tensão de (a) 24 V, (b) 20 V e (c) 16 V



Figura 34 - Fator de vazão em função da concentração e da tensão para membrana (a) M1, (b) M2 e (c) M3



Figura 35 - Avaliação da concentração do permeado para membrana (a) M1, (b) M2 e (c) M3



Figura 36 - Avaliação da concentração do rejeito para membrana (a) M1, (b) M2 e (c) M3

### 5.2. RESULTADOS DA MODELAGEM

Os resultados obtidos pelo modelo para o cálculo da eficiência de segunda lei, rejeição salina e vazões de permeado e de rejeito foram comparados com os dados experimentais, onde uma concordância na faixa de  $\pm 10$  % foi observada para todas as variáveis, como mostram as Figuras 37 a 40. Verificou-se que o modelo é capaz de reproduzir os dados experimentais dentro das incertezas de medição ou propagadas.



Figura 37 - Faixa de incertezas entre as eficiências de segunda lei experimental e calculada pelo modelo semiempírico



Figura 38 - Faixa de incertezas entre as rejeições salinas experimental e calculada pelo modelo semi-empírico



Figura 39 - Faixa de incertezas entre as vazões de permeado experimental e calculada pelo modelo semi-empírico



Figura 40 - Faixa de incertezas entre as vazões de rejeito experimental e calculada pelo modelo semi-empírico

A Figura 41 apresenta o comportamento da eficiência de segunda lei em função da concentração de alimentação, separadaemente para cada tensão. A eficiência aumentou de aproximadamente 20 % para 80 %, com o aumento da concentração de sal da alimentação, dentro do intervalo de variação investigado. Os resultados experimentais e calculados mostram um efeito positivo da concentração de alimentação na eficiência de segunda lei, validando assim a Equação (40) ( $R^2 \approx 0.97$ ). A boa concordância entre os resultados experimentais e calculados de eficiência de segunda lei é devida ao fato de que o conjunto de dados obtidos pela relação ( $p_f - p_i$ )/ $\eta_b$  utilizado para determinar os coeficientes empíricos da Equação (45) foi o mesmo empregado para calcular os valores experimentais da eficiência. Em ambos os casos, a relação  $p_f$ 

-  $p_i$  foi proveniente de leituras de pressão obtidas com um transdutor de pressão, enquanto  $\eta_b$  foi calculada através da Equação (34) em função da pressão, da vazão volumétrica de alimentação, da tensão aplicada e da corrente. As distintas eficiências observadas para as diferentes tensões, porém com valores de concentração de alimentação semelhantes, são atribuídas ao efeito positivo da tensão sobre a potência fornecida à bomba. A potência de bombeamento é o denominador da Equação (40) e pode também ser dada pelo produto entre a tensão e a corrente. Isso significa que, quando a tensão é reduzida, a eficiência deve aumentar, como foi observado experimentalmente.

A razão para o aumento quase linear da eficiência de segunda lei com o aumento da concentração de alimentação é o aumento do trabalho mínimo. A Equação (40) revela que o aumento da eficiência tende a um valor máximo quando a concentração de alimentação se aproxima de uma fração molar de NaCl próxima a 50%, como mostra a Figura 42. A concentração máxima testada foi de 0,3 % molar e, por consequência, o incremento da concentração de alimentação tendeu para o aumento da eficiência de segunda lei sem atingir um ponto de máximo.



Figura 41 - Comparação entre as eficiências de segunda lei experimental (símbolos) e obtidas pela equação (40) em função da concentração de NaCl (linhas sólidas) para (a) V = 16 V, (b) V = 20 V e (c) V = 24 V.



Figura 42 - Especulação termodinâmica do comportamento do trabalho mínimo em função da fração de NaCl

Tanto o trabalho mínimo como a eficiência de segunda lei são aumentados com o incremento da concentração de alimentação, devido às perdas por atrito serem reduzidas por conta da diminuição da vazão de permeado, quando a concentração de alimentação aumenta num intervalo abaixo da fração molar de 0,5. Tal proposição está de acordo com o entendimento geral de que eficiências elevadas são obtidas utilizando-se membranas com baixo fluxo de permeado (SHARIF *et al.*, 2009).

O modelo clássico de Spiegler-Kedem foi capaz de reproduzir a variação da vazão de permeado nas condições operacionais examinadas ( $\mathbb{R}^2 \approx 0.99$ ). Neste caso, o parâmetro ajustado do modelo ( $K_{f,i}$ ) tem um significado físico que pode explicar o efeito da membrana na variação da vazão de permeado. Como  $K_f$  representa o produto entre a área superficial ativa e a permeabilidade da membrana, quando  $K_f$  é aumentado, espera-se que a vazão também aumente. De um modo geral,  $K_f$  explica os valores ligeiramente maiores de vazão de permeado obtidos quando o processo foi conduzido utilizando-se a membrana M2 em vez da M3, isto é, para valores idênticos de concentração de alimentação e de tensão, o valor de  $K_f$  calculado para a membrana 2 foi sempre superior ao obtido para a membrana 3. A Figura 43 reporta apenas os resultados para as membranas M2 e M3 devido às maiores diferenças em termos de vazão de permeado serem observadas ao se comparar tais membranas.

Comparando-se as Figuras 43a e 43b, nota-se que para a concentração de alimentação de aproximadamente 1,5 g/L, o aumento da tensão foi responsável por um incremento da vazão de permeado. Como já discutido, o aumento da tensão afeta positivamente a potência fornecida à bomba que é convertida diretamente em um ganho de pressão. Assim, analisando-se a Equação (41) a partir da qual a vazão de permeado foi calculada, conclui-se que a variação da pressão

exercida pela bomba devido a uma modificação da tensão é a principal razão para a influência deste fator na vazão de permeado.



Figura 43 - Comparação entre as vazões experimental (símbolos) e obtidas pela equação (41) em função da concentração de NaCl (linhas sólidas) para (a) V = 16 V, (b) V = 20 V e (c) V = 24 V. Quadrados e linhas sólidas: M2; Losangos e linhas tracejadas: M3.

Uma questão de importância prática é a eficiência de separação do sal da água nas diferentes condições operacionais, que pode ser examinada com base nos dados de rejeição salina mostrados na Figura 44. Novamente, a resposta de interesse apresenta maior sensibilidade à concentração de alimentação, cujo incremento contribui para o aumento da concentração de sal no permeado, reduzindo assim a rejeição salina e a eficiência de separação de sal. Neste ponto, vale ressaltar que os valores experimentais mais baixos de concentração de alimentação não são zero, motivo pelo qual a rejeição salina não foi nula. De acordo com a Equação (43), a inclinação das curvas calculadas para a rejeição salina em função da concentração de alimentação é igual a zero quando a concentração de NaCl de alimentação compreende a faixa de aproximadamente 1,7 a 2,6 g/L, como mostra a Tabela 13. A concentração ótima é menor para a membrana M3 devido a esta membrana apresentar maior permeabilidade, o que implica em uma maior concentração de permeado. Dessa forma, para que a rejeição salina seja máxima, ao empregar-se membranas de maiores capacidades, a concentração ótima deve ser reduzida.



Figura 44 - Comparação entre as rejeições salinas experimental (símbolos) e obtidas pela equação (43) em função da concentração de NaCl (linhas sólidas) para membrana (a) M1, (b) M2 e (c) M3.

Membrana	Pará esti	àmetro mado	Incerteza	R²	c <sub>f ótima</sub> (g/L)
	a <sub>1,1</sub>	0,6064	0,0038		
M1	a <sub>2,1</sub>	-0,1925	0,0024	0,999	2,60
	a <sub>3,1</sub>	0,6210	0,0083		
	a <sub>1,3</sub>	0,5211	0,0421		
M2	a <sub>2,2</sub>	-0,2211	0,0326	0,981	2,57
	a <sub>3,2</sub>	0,7084	0,1103		
	<b>a</b> <sub>1,3</sub>	0,6009	0,0889		
M3	a <sub>2,3</sub>	-0,2723	0,0719	0,960	1,71
	a <sub>3,3</sub>	0,7114	0,2230		

Tabela 13 - Parâmetros da equação (43) e concentrações de alimentação ótimas

O modelo adotado para o cálculo da derivada da rejeição de sal em relação à concentração de soluto da alimentação foi suficientemente confiável para ser usado neste procedimento de otimização, representando mais de 96 % das variações da rejeição salina devido a mudanças na concentração de alimentação. O ponto de máximo observado não era esperado, pois o limite da função que define a rejeição salina quando a concentração se aproxima de zero levaria a uma

rejeição de sal de 100 %. No entanto, nota-se que a concentração de permeado é dependente da concentração de alimentação de tal forma que  $dC_p/dC_f$  não é zero, diminuindo assim a rejeição de sal à medida que a concentração de alimentação se aproxima de zero. Além disso, a incerteza estimada para as concentrações de soluto (~10<sup>-2</sup> g/L), bem como a reprodutibilidade dos resultados experimentais de rejeição salina quando  $C_f$  se aproxima de zero ( $\approx 0,6\pm 0,1$ ) corrobora as inflexões observadas como verdadeiras evidências experimentais. Portanto, deve haver uma concentração de alimentação ótima que maximiza a eficiência de separação (rejeição salina).

Vale ressaltar que a eficiência de segunda lei compara o trabalho mínimo consumido para um processo de separação ideal (isto é, 100% de rejeição salina) com o trabalho real necessário para uma separação não ideal. A Figura 45 ilustra o produto entre as eficiências de segunda lei e de separação, fornecendo assim uma eficiência combinada que tem como referência a quantidade mínima de energia necessária para um processo de separação não ideal. Observa-se que a eficiência combinada alcança valores ótimos para a concentração de alimentação que variam de 4 a 8 g/L, sendo a eficiência combinada de aproximadamente 45 %, 40 % e 35 % para as membranas M1, M2 e M2, respectivamente, para a tensão de 16 V, e para a tensão de 24 V de aproximadamente 35 %, 30 % e 25 % para M1, M2 e M3, respectivamente.



Figura 45 - Eficiência combinada ( $\eta$ RS) calculada em função da concentração de NaCl para as membranas M1, M2 e M3 para as tensões de V=16 V (a), V=20 V (b) e V=24 V (c).

A eficiência combinada seguiu a tendência observada para a rejeição salina, com uma

concentração de alimentação ótima de aproximadamente 4 g/L para a membrana M3 e de 8 g/L para as membranas M1 e M2, enquanto a eficiência de segunda lei apresentou um aumento monotônico com a concentração de alimentação. Nota-se que as curvas apresentam uma redução acentuada a partir da concentração de alimentação ótima para os níveis de concentração maiores e menores, particularmente para a membrana M3, que apresenta valores de eficiência combinada semelhantes tanto para a concentração de 2 como para a de 10 g/L, o que é devido à menor eficiência de segunda lei quando o processo transcorre utilizando-se a primeira concentração e à menor rejeição salina quando a segunda concentração é testada.

## 5.3. SÍNTESE DOS RESULTADOS

Na primeira parte deste capítulo foram apresentados os resultados obtidos para o experimento fatorial, que compreende a análise da influência dos fatores em estudo (vazão nominal da membrana, tensão e concentração da solução de alimentação) sobre os indicadores de desempenho do sistema (eficiência de segunda lei, vazão de permeado e rejeiçao salina), bem como da tendência experimental observada para cada variável em função da variação dos fatores. A validação do modelo semi-empírico para a obtenção dos indicadores de desempenho foi apresentada na segunda parte do capítulo, onde os dados obtidos pelo modelo foram validados contra os dados experimentais, sendo observada uma concordância de  $\pm 10$  %. Através do modelo, concluiu-se que há uma concentração ótima em que a eficiência de segunda lei e a rejeição salina são máximas.

#### 6. CONCLUSÕES

Neste estudo foi desenvolvida uma metodologia para avaliar o comportamento de um sistema de dessalinização por osmose reversa. Uma unidade de dessalinização comercial de pequena capacidade foi instrumentada a fim de obter um conjunto de dados experimentais composto por 27 pontos para diferentes tensões de alimentação da bomba, membranas e concentrações de água de alimentação.

Os testes foram conduzidos de acordo com um experimento fatorial, cujo objetivo foi a identificação dos fatores de maior efeito que afetam os indicadores de desempenho do sistema. Modelos estatísticos considerando interação aos pares entre os fatores e termos quadráticos foram desenvolvidos para estimar as respostas examinadas como uma função da concentração de sal na corrente de alimentação, da tensão imposta à bomba e do tipo de membrana, com variação de três níveis de todas as variáveis dependentes.

Os resultados experimentais foram essencialmente utilizados para determinação da *i*) eficiência de segunda lei da operação, *ii*) vazão de permeado, e *iii*) rejeição salina como uma medida da condição ótima de operação em termos de eficiência de separação de sal. Um modelo semi-empírico foi empregado para calcular a primeira resposta de interesse em função da razão entre a perda de carga e a eficiência da bomba, estimada com base em uma correlação empírica envolvendo a concentração de sal na alimentação e a tensão como fatores. A segunda resposta de interesse também foi calculada por um modelo semi-empírico, mas tendo como variáveis dependentes a pressão imposta pela bomba e o fator de vazão, ambos estimados por duas correlações empíricas tendo novamente a concentração de sal na alimentação e a tensão como fatores. A concentração do permeado foi obtida com base no ajuste das curvas de rejeição salina, para cada membrana, em função da concentração de alimentação, desprezando-se o efeito da tensão.

Os resultados evidenciam que o aumento da tensão tem efeito desprezível sobre a eficiência de segunda lei, pois incrementa igualmente o trabalho mínimo e o trabalho da bomba, cuja razão representa a resposta em questão. O aumento da concentração de alimentação contribui significativamente para o incremento do trabalho mínimo até uma concentração de alimentação de sal 0,3 % molar, e de forma pouca expressiva para o incremento do trabalho da bomba. O efeito combinado do aumento deste fator sobre o trabalho mínimo e da bomba é um acréscimo efetivo da eficiência de segunda lei, garantido até uma operação que envolva uma concentração salina de alimentação igual ou inferior a 0,3 % em termos molares. O incremento do trabalho mínimo como causa do incremento da concentração salina decorre da menor perda

de carga da operação de bombeamento, visto que o aumento da concentração de sal reduz o fluxo através da membrana, devido à diminuição das perdas por atrito. A redução do fluxo de permeado em função do aumento da concentração salina corrobora esta hipótese.

A análise dos resultados de rejeição salina indica que o efeito da tensão sobre esta variável é insignificante, porém a mesma varia de forma não linear em função da concentração salina na corrente de alimentação. Este comportamento indica que, em termos de eficiência de separação, a operação no sistema investigado apresenta uma condição ótima de operação em termos da concentração de alimentação na faixa de 1,7 a 2,6 g/L. Dessa forma, o sistema de baixa capacidade avaliado é eficiente dentro das condições ótimas de operação.

### 6.1. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O presente estudo deixa alguns pontos para serem desenvolvidos em futuras pesquisas, tal que o entendimento do desempenho termodinâmico de um sistema de dessalinização por osmose reversa de baixa capacidade possa ser mais aprofundado. Os tópicos a seguir constituem os avanços a serem buscados:

• Melhoria da aquisição dos dados experimentais, como a obtenção em tempo real dos dados de condutividade e de vazão, para que os erros de leitura sejam minimizados;

• Utilização de valores para os coeficientes de polarização e de reflexão diferentes da unidade, com base no ajuste de dados experimentais ou na literatura, a fim de se levar em consideração o efeito da polarização por concentração e a não idealidade da membrana;

• Análise da estrutura microscópica das membranas, com o objetivo de entender como os parâmetros microestruturais influenciam os indicadores de desempenho do sistema;

• Avanços no modelo termodinâmico, como o desenvolvimento de um modelo totalmente físico, para que o comportamento dos indicadores de desempenho possa ser avaliado fora do intervalo das condições operacionais testadas;

• Estudo da formação de incrustação na membrana em regime transiente.

# 7. REFERÊNCIAS

AMJAD, Z., Reverse Osmosis – Membrane technology, Water chemistry and Insdustrial applications, Van Nostrand Reinhold, New York, 1993.

ATTARDE, D.; JAIN, M.; GUPTA, S. K., Modeling of a forward osmosis and a pressureretarded osmosis spiral wound module using the Spiegler-Kedem model and experimental validation, Separation and Purification Technology, 164 (2016) 182 – 197.

BARROS, M., **A solução que vem do mar,** Revista Veja, Edição 2426, ano 48, n° 20, pág 74, 20/05/2015.

BEJAN, A.; NIELD, D. A.; Convection in porous media. 3<sup>nd</sup> edition, Springer, New York, 2006.

BLUMBERG, E; NETTO, J. M. de A., Alcalinidade e dureza das águas naturais, Revista DAE, Edição nº 28, 1987.

BÖDDEKER, K. W., Liquid Separations with membranes, An introduction to barrier interference, Springer, Berlin, 2008.

ÇENGEL, Y. A.; BOLES, M. A., **Termodinâmica**, McGraw-Hill, 5<sup>a</sup> edição, São Paulo – SP, 2006.

CHEN, J.; GUANGHUA, L., Marine reverse osmosis desalination plant a case study, Desalination, 174 (2005) 299 -303.

EL-DESSOUKY, H. T.; ETTOUNEY, H. M., Fundamentals of Salt Water Desalination, 1<sup>st</sup> edition, Elsevier, Amsterdam, 2002.

El-EMAM, R. S.; DINCER, I., Thermodynamic and thermoeconomic analyses of seawater reverse osmosis desalination plant with energy recovery, Energy, 64 (2014) 154 -163.

GEANKOPLIS, C. J., **Transport Processes and Separation Process Principles**, 4<sup>th</sup> edition, Prentice Hall, New Jersey, 2003.

GUPTA, V. K., HWANG, S. T., KRANTZ, W. B., GREENBERG, A. R. Characterization of nanofiltration and reverse osmosis membrane performance for aqueous salt solutions using irreversible thermodynamics, Desalination 208 (2007) 1-18.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R., **Processos de Separação por Membranas,** Escola Piloto em Engenharia Química – COPPE/ UFRJ, e-papers, Rio de Janeiro, RJ, 2006.

HENDERSON, N.; BRÊTTAS, J.; SACCO, W., A three-parameter Kozeny–Carman generalized equation for fractal porous media, Chemical Engineering Science 65 (2010) 4432-4442.

HUMPHREY, J. L.; KELLER, G. E., Separation Process Technology, McGraw-Hill, New York, 1997.

HUNG, L. Y.; LUE, S. J.; YOU, J. H., Mass- transfer modeling of reverse-osmosis performance on 0,5-2% salty water, Desalination, 265 (2011) 67-73.

INMETRO, Guia para a expressão da incerteza de medição, ABNT, 3ª ed., Rio de Janeiro, 2003.

KARAGIANNIS, C. I.; SOLDATOS, P. G., Water desalination cost literature: review and assessment, Desalination, 223 (2008) 448-456.

KHAWAJI, A. D.; KUTUBKHANAH, I. K.; WIE, J. M., Advances in seawater desalination technologies, Desalination, 221 (2008) 47-69.

MAJALI, F.; ETTOUNEY, H., ABDEL-JABBAR, N.; QIBLAWEY, H., Design and operating characteristics of pilot scale reverse osmosis plants, Desalination, 222 (2008) 441-450.

MALAEB, L.; AYOUB, G. M., Reverse Osmosis technology for water treatment: state of the art review, Desalination, 267 (2011) 1-8.

MERDAW; A. A; SHARIF, A. O.; DERWISH, G. A. W., Water permeabiblity in polymeric membranes, Part I, Desalination, 260 (2010a) 180-192.

MERDAW; A. A; SHARIF, A. O.; DERWISH, G. A. W., Water permeabiblity in polymeric membranes, Part II, Desalination, 257 (2010b) 184-194.

MERDAW; A. A; SHARIF, A. O.; DERWISH, G. A. W., Mass Transfer in pressure-driven membrane separation processes, Part I, Chemical Engineering Journal, 168 (2011a) 215-228.

MERDAW; A. A; SHARIF, A. O.; DERWISH, G. A. W., Mass Transfer in pressure-driven membrane separation processes, Part II, Chemical Engineering Journal, 168 (2011b) 229-240.

MISTRY, K. H.; MCGOVERN, R.; THIEL, G. P.; SUMMERS, E. K.; ZUBAIR, S. M.; LIENHARD, J. H., Entropy generation analysis of desalination technologies, Entropy, 13 (2011) 1829 -1864.

MMA – Ministério do Meio Ambiente, **Programa Água Doce – Documento Base,** Secretaria de Recursos Hídricos e Recursos Urbanos, Brasília – DF, 2012.

MS - Ministério da Saúde, Portaria do Nº 2914 de 12/12/2011.

MONTGOMERY, D. C., **Design and Analysis of Experiments**, 8<sup>th</sup> edition, John Wiley & Sons, New York, 2013.

NOBLE, R. D.; STERN, S. A., Membrane Separations Technology Principles and Applications, Elsevier, Amsterdam ,1995.

PERRY, R. H., **Perry's Chemical Engineer's Handbook**, 7<sup>th</sup> edition, McGraw-Hill, New York, 1997.

PRATA, A. T., Lubrificação hidrodinâmica de mancais radiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1992.

SHARQAWY, M. H.; ZUBAIR, S. M.; LIENHARD, J. H., Second law analyses of reverse osmosis desalination plants: An alternative design using pressure-retarded osmosis, Energy, 36 (2011) 6617-6626.

SHARIF, A. O.; MERDAW, A. A.; AL-BAHADILI, H.; AL-TAEE, A.; AL-ALIBI, S.; RAHAL, Z.; DERWISH, G. A. W., A new theoretical approach to estimate the specific energy consumption of reverse osmosis and other pressure-driven liquid-phase membrane processes, Desalination and Water Treatment, 3 (2009) 111-119.

SHENVI, S. S.; ISLOOR, A. M.; ISMAIL, A. F., A review on RO membrane technology: Developments and challenges, Desalination, 368 (2015) 10-26.

SILVA, W., SILVA, C.P., Lab Fit Curve Fitting Software – V 7.2.49, 1999.

SIMEPAR, 2016. **Condições atuais em Curitiba.** Disponível em: <u>http://www.simepar.br/site/internas/conteudo/meteorologia/grafico.shtml?id=25264916</u>. Acessado em 02 de setembro de 2016.

SOUZA, J. C. S., Segurança Hídrica e Planejamento, Revista Água - ABAS (Associação Brasileira de Águas Subterrâneas), Ano 7, n. 43, Janeiro/ Fevereiro, (2015) 29.

SPIEGLER, K. S., Salt-Water Purification, John Wiley & Sons, New York, 1962.

SPIEGLER, K. S.; KEDEM, O., Thermodynamics of hyperfiltration (reverse osmosis): Criteria for efficient membranes, Desalination, 1 (1966) 311-326.

STATSOFT Inc., Statistica (data analysis software system). Version 7.1, 2005.

TOFFOLETTO, M.; MERDAW, A. A.; SHARIF, A. O.; BERTUCCO, A., Experimental approaches to feed solution permeability in pressure-driven membrane separation processes, Membrane Science, 364 (2010) 27-33.

ZAIDI, S. M. J.; FADHILLAH, F.; KHAN, Z.; ISMAIL, A. F., Salt and water transport in reverse osmosis thin film composite seawater desalination membranes, Desalination, 368 (2015) 202-213.

# **APÊNDICE 1 – PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS**

De acordo com EL-DESSOUKY *et al.* (2002), as propriedades termodinâmicas densidade ( $\rho$ ) e viscosidade ( $\mu$ ) para soluções de Cloreto de Sódio podem ser obtidas através de correlações, as quais são apresentadas nesta secção. A correlação para a densidade, em kg/m<sup>3</sup> é dada pela equação:

$$\rho = (A_1F_1 + A_2F_2 + A_3F_3 + A_4F_4)10^3$$

onde, os parâmetros da equação são obtidos em função da concentração da solução (X), em ppm e da temperatura (T), em °C, pelas expressões a seguir:

$$B = \frac{\frac{2X}{1000} - 150}{150}$$

$$A = \frac{2T - 200}{160}$$

$$G_1 = 0.5$$

$$G_2 = B$$

$$G_3 = 2B^2 - 1$$

$$A_1 = 4.032219G_1 + 0.115313G_2 + 3.26x10^{-4}G_3$$

$$A_2 = -0.108199G_1 + 1.571x10^{-3}G_2 - 4.23x10^{-4}G_3$$

$$A_3 = -0.012247G_1 + 1.74x10^{-3}G_2 - 9x10^{-6}G_3$$

$$A_4 = 6.92x10^{-4}G_1 - 8.7x10^{-5}G_2 - 5.3x10^{-5}G_3$$

$$F_1 = 0.5$$

$$F_2 = A$$

$$F_3 = 2A^2 - 1$$

$$F_4 = 4A^3 - 3A$$

A viscosidade da solução, em Pa s, é obtida através da correlação:

$$\mu_f = u_w u_r 10^{-3}$$

onde,  $u_w$  e  $u_r$  são função da concentração da solução (*S*), em g/kg, e da temperatura, em °C, pelas seguintes relações:

$$u_{w} = \exp\left(-3.79418 + \frac{604.129}{139.18 + T}\right)$$
$$u_{r} = 1 + AS + BS^{2}$$
$$S = 10^{-3} X$$
$$A = 1.474x10^{-3} + 1.5x10^{-5} T - 3.927x10^{-8} T^{2}$$
$$B = 1.0734x10^{-5} - 8.5x10^{-8} T - 2.23x10^{-10} T^{2}$$

Ambas as correlações são válidas para os intervalos de concentração de 0 a 160.000 ppm (160 g/L) e de temperatura de 10 a 180°C. As Figuras 46 e 47 mostram a variação da densidade e da viscosidade com a concentração de sal para a temperatura de 25°C.



Figura 46 - Gráfico da variação da densidade com a concentração de sal a 25°C



Figura 47 - Gráfico da variação da viscosidade com a concentração de sal a 25°C

# **APÊNDICE 2 – CALIBRAÇÃO DO CONDUTIVÍMETRO**

Toda vez que o equipamento foi ligado e quando ocorreu a troca do eletrodo, foi realizada a calibração do equipamento empregando solução padrão de condutividade de valor 1408  $\mu$ S/cm a 25°C. Nesta seção são apresentadas as curvas de calibração, que foram construídas para cinco faixas de concentração, cujos erros foram menores que +/-5,0%. O intervalo de 0,001 a 0,01 g/L pertence à curva de calibração para o eletrodo K = 0,1, mostrada na Figura 48, e as demais faixas de concentração para o eletrodo 1,0, apresentadas nas Figuras 49 a 52. Para a elaboração das curvas foram medidas as condutividades de soluções preparadas com água pura, de condutividade menor que 3,0  $\mu$ S/cm, sendo adicionado NaCl, de acordo com as concentrações requeridas, padronizando a temperatura das soluções em 25°C.



Figura 48 - Curva de calibração para faixa de 0,001 a 0,01 g/L



Figura 49 - Curva de calibração para faixa de 0,01 a 0,1 g/L



Figura 50 - Curva de calibração para faixa de 0,1 a 1,0 g/L



Figura 51 - Curva de calibração para faixa de 1,0 a 10,0 g/L



Figura 52 - Curva de calibração para faixa de 10,0 a 20,0 g/L

Da relação linear entre condutividade e concentração, representadas por  $\psi$  e *C*, respectivamente, tem-se que:  $C_i = \frac{\psi_i - b}{a}$ 

onde, *a* e *b* são os parâmetros de calibração, para cada faixa de leitura dos eletrodos do condutivímetro, como mostra a Tabela 14. Para a faixa de concentração de 0,001 a 0,01 g/L, a curva de calibração foi ajustada a partir da origem, sendo assim o parâmetro *b* nulo.

Eletrodo	Faixa de medição (ppm)	а	b
0,1	0 – 10	2889,3	-
	10 – 100	2032,22	2,94
1.0	100 – 1000	1998,14	19,04
1,0	1000 – 10.000	1633,74	665,94
	10.000 - 20.0000	1304,90	3751,89

Tabela 14 - Coeficientes da equação de calibração

Os dados da calibração são apresentados nas Tabelas 15 e 16.  $K_m$  e  $C_m$  são a condutividade e a concentração medidas,  $\psi_c$  e  $C_c$  a condutividade e a concentração calculadas e  $E_{\psi}$  e  $E_c$  os respectivos erros, sendo obtidos pela equação:

# $Erro = rac{Valor\ medido}{Valor\ calculado-Valor\ medido}$

$oldsymbol{\psi}_{m}$	C <sub>m</sub>	C <sub>C</sub>	$\pmb{\psi}_{ ext{c}}$	E <sub>C</sub> (%)	E <sub>ψ</sub> (%)
2,93	0,00100	0,00101	2,89	-1,409	1,389
2,91	0,00100	0,00101	2,89	-0,716	0,711
2,93	0,00100	0,00101	2,89	-1,409	1,389
8,72	0,00200	0,00201	8,70	-0,313	0,207
8,72	0,00200	0,00201	8,70	-0,313	0,207
8,72	0,00200	0,00201	8,70	-0,313	0,207
14,87	0,00400	0,00413	14,48	-3,370	2,619
14,84	0,00400	0,00412	14,48	-3,110	2,422
14,84	0,00400	0,00412	14,48	-3,110	2,422
20,10	0,00600	0,00594	20,26	0,918	-0,792
20,10	0,00600	0,00594	20,26	0,918	-0,792
20,10	0,00600	0,00594	20,26	0,918	-0,792
25,90	0,00800	0,00795	26,04	0,596	-0,532
25,90	0,00800	0,00795	26,04	0,596	-0,532
25,90	0,00800	0,00795	26,04	0,596	-0,532
31,90	0,01000	0,01003	31,82	-0,290	0,262
31,90	0,01000	0,01003	31,82	-0,290	0,262
31,80	0,01000	0,00999	31,82	0,057	-0,051

Tabela 15 - Dados da calibração para o eletrodo 0,1

 $C_m$  $C_C$ E<sub>C</sub> (%)  $\psi_m$  $\psi_{c}$ E<sub>ψ</sub> (%) 25,50 0,01000 0,00966 26,19 3,398 -2,708 0,01000 0,00991 26,00 26,19 0,938 -0,733 25,30 0,01000 0,00956 26,19 4,383 -3,520 46,30 0,02000 0,01990 46,51 0,523 -0,459 45,80 0,02000 0,01965 46,51 1,753 -1,556 46,20 0,02000 0,01985 46,51 0,769 -0,677 87,50 0,04000 0,04017 87,16 -0,422 0,392 87,70 0,04000 0,04027 87,16 -0,668 0,620 87,80 0,04000 0,04032 87,16 -0,791 0,733 128,50 0,06000 0,06034 127,80 -0,574 0,544 128,50 0,06000 0,06034 127,80 -0,574 0,544 129,00 0,06000 0,06059 127,80 -0,984 0,930 169,60 0,08000 0,08057 168,44 -0,711 0,681 169,30 0,08000 0,08042 168,44 -0,526 0,505 0,08000 169,60 0,08057 168,44 -0,711 0,681 208,00 0,10000 0,09946 209,09 0,536 -0,523 208,00 0,10000 0,09946 209,09 0,536 -0,523 207,00 0,10000 0,09897 209,09 1,028 -1,009425,00 0,20000 0,20171 421,58 -0,855 0,804 425,00 0,20000 0,20171 421,58 -0,855 0,804 424,00 0,20000 0,20121 421,58 -0,605 0,570 832,00 0,40000 0,40540 821,20 -1,351 1,298 832,00 0,40000 0,40540 821,20 -1,351 1,298 830,00 0,40000 0,40440 821,20 -1,101 1,060 1231,00 0,60000 0,60509 1220,82 -0,849 0,827 1231,00 0,60000 0,60509 1220,82 -0,849 0,827 1230,00 0,60000 0,60459 1220,82 -0,766 0,746 1621,00 0,80000 0,80028 1620,44 -0,035 0,034 1622,00 0,80000 0,80078 1620,44 -0,097 0,096 1622,00 0,80000 0,80078 1620,44 -0,097 0,096 2010,00 1,00000 0,99496 2020,06 0,504 -0,501 2010,00 1,00000 0,99496 2020,06 0,504 -0,501 2010,00 1,00000 0,99496 2020,06 0,504 -0,501 3940,00 2,00000 2,00229 3936,26 -0,114 0,095 3910,00 2,00000 1,98392 3936,26 0,804 -0,672 3930,00 2,00000 1,99617 3936,26 0,192 -0,159 7460,00 4,00000 4,15691 7203,66 -3,923 3,436 7430,00 4,00000 4,13854 7203,66 -3,464 3,046 7460,00 4,00000 4,15691 7203,66 -3,923 3,436 10740,00 6,00000 6,16462 10471,06 -2,744 2,504 10750,00 6,00000 6,17074 10471,06 -2,846 2,595 10720,00 6,00000 6,15238 10471,06 -2,540 2,322 13810,00 8,00000 8,04379 13738,46 -0,547 0,518 13820,00 8,00000 8,04991 13738,46 -0,624 0,590

Tabela 16 - Dados da calibração para o eletrodo 1,0

13810,00	8,00000	8,04379	13738,46	-0,547	0,518
16720,00	10,00000	9,82502	17005,86	1,750	-1,710
16740,00	10,00000	9,83726	17005,86	1,627	-1,588
16690,00	10,00000	9,80666	17005,86	1,933	-1,893
19570,00	12,00000	12,11846	19415,42	-0,987	0,790
19550,00	12,00000	12,10313	19415,42	-0,859	0,688
19520,00	12,00000	12,08014	19415,42	-0,668	0,536
22100,00	14,00000	14,05730	22025,22	-0,409	0,338
22000,00	14,00000	13,98067	22025,22	0,138	-0,115
22100,00	14,00000	14,05730	22025,22	-0,409	0,338
24600,00	16,00000	15,97316	24635,02	0,168	-0,142
24500,00	16,00000	15,89653	24635,02	0,647	-0,551
24500,00	16,00000	15,89653	24635,02	0,647	-0,551
27200,00	18,00000	17,96565	27244,82	0,191	-0,165
27300,00	18,00000	18,04228	27244,82	-0,235	0,202
27100,00	18,00000	17,88902	27244,82	0,617	-0,534
29900,00	20,00000	20,03477	29854,62	-0,174	0,152
29900,00	20,00000	20,03477	29854,62	-0,174	0,152
29900,00	20,00000	20,03477	29854,62	-0,174	0,152

## **APÊNDICE 3 – ESTIMATIVA DAS INCERTEZAS**

Nesta seção são apresentadas as estimativas das incertezas experimentais, baseadas nas incertezas dos instrumentos, bem como das incertezas propagadas, com base no Guia para expressão da incerteza de medição do INMETRO, (2003), as quais fornecem a confiabilidade dos valores obtidos indiretamente, pelo emprego de equações a partir dos dados obtidos diretamente dos instrumentos.

A incerteza padrão de medição (u) é obtida pela relação entre as incertezas dos tipos A  $(u_0)$ e B  $(u_s)$ , sendo a primeira referente à incerteza padrão das medidas (desvio padrão) e a segunda ao instrumento de medição, pela equação:

$$u = \sqrt{u_0^2 + u_s^2}$$

As variáveis medidas de forma direta são a vazão, pressão, temperatura, tensão e corrente de alimentação da bomba e condutividade. A Tabela 17 mostra as incertezas do tipo B fornecidas pelos fabricantes de cada equipamento da bancada.

Variável	Instrumento	Incerteza
Vazão	Rotâmetro	±1 L/h
Pressão	Transmissor de pressão	±0,05 bar
Temperatura	Sensor do condutivímetro	±1°C
Tensão	Fonte de alimentação controlável	±1% leitura
Corrente	Fonte de alimentação controlável	±2% leitura

Tabela 17 - Incertezas tipo B associadas aos instrumentos de medição

A incerteza para a condutividade é especificada de acordo com o eletrodo utilizado na medição, de acordo com a Tabela 18.

Tabela 18 - Incertezas tipo B associadas aos eletrodos do condutivímetro

_			Incerteza	
Eletrodo	Faixa de medição (µS/cm)	(µS/cm)	(g/L)	(mol/l)
0.1	0 - 1,99	0,02	0,00001	1,7x10 <sup>-7</sup>
0,1	2 - 19,99	0,2	0,00007	1,2x10 <sup>-6</sup>
	20 - 199,99	2,0	0,001	1,2x10 <sup>-5</sup>
1,0	200 – 1.999,99	20,0	0,01	1,2x10⁻⁴
	2.000 - 19.999,99	200,0	0,1	1,7x10⁻³

As incertezas do tipo A foram determinadas para as variáveis pressão e concentração, cujos

valores foram obtidos através da média aritmética de um intervalo de dados, em regime permanente. Para as variáveis obtidas indiretamente, foram determinadas as incertezas propagadas e estas acrescidas ao cálculo da incerteza padrão de medição. Considerando y como a variável calculada e  $x_n$  as respectivas variáveis mensuradas, a incerteza propagada de uma dada variável é expressa pela equação:

$$u_{p} = \sqrt{\left(\frac{\partial y}{\partial x_{1}}\Delta x_{1}\right)^{2} + \left(\frac{\partial y}{\partial x_{2}}\Delta x_{2}\right)^{2} + \ldots + \left(\frac{\partial y}{\partial x_{n}}\Delta x_{n}\right)^{2}}$$

onde,  $\frac{\partial y}{\partial x_1}$ ,  $\frac{\partial y}{\partial x_2}$  e  $\frac{\partial y}{\partial x_n}$  indicam a derivada da variável de interesse em relação a cada variável

relacionada com a sua obtenção e  $\Delta x_1$ ,  $\Delta x_2$  e  $\Delta x_n$  referem-se a incerteza do tipo B dos instrumentos. Na sequência são apresentados os cálculos das incertezas propagadas para as variáveis indiretas.

#### Concentração:

Da relação linear entre condutividade e concentração, sabe-se que a concentração é dada pela relação:

$$C_i = \frac{\psi_i - b}{a}$$

onde, o índice i refere-se à alimentação ou ao permeado, respectivamente, representados por f ou p nas expressões a seguir. Sendo função somente da condutividade, a incerteza propagada para a concentração é obtida por:

$$u_{C_i} = \sqrt{\left(\frac{\partial C_i}{\partial k} \Delta x_{k_i}\right)^2}$$

onde:  $\frac{\partial C_i}{\partial k} = \frac{1}{a}$ 

# **<u>Potência da bomba:</u>** $\dot{W}_b = iV$

Sendo a potência da bomba função da tensão e da corrente, a sua respectiva incerteza propagada é obtida pela equação:

$$u_{\dot{W}_{real}} = \sqrt{\left(\frac{\partial \dot{W}_{real}}{\partial i}\Delta x_i\right)^2 + \left(\frac{\partial \dot{W}_{real}}{\partial V}\Delta x_V\right)^2}$$

onde:

$$\frac{\partial \dot{W}_{real}}{\partial i} = V, \ \frac{\partial \dot{W}_{real}}{\partial V} = i$$

**Rejeição salina:** 
$$RS = \frac{C_f - C_p}{C_f} = 1 - \frac{C_p}{C_f}$$

A incerteza propagada para a rejeição salina é dada em função das concentrações da alimentação e do permeado, pela relação:

$$u_{RS} = \sqrt{\left(\frac{\partial RS}{\partial C_f} \Delta x_{C_f}\right)^2 + \left(\frac{\partial RS}{\partial C_p} \Delta x_{C_p}\right)^2}$$

onde:

$$\frac{\partial RS}{\partial C_f} = \frac{C_p}{C_f^2}, \quad \frac{\partial RS}{\partial C_p} = -\frac{1}{C_f}$$

**Eficiência da bomba:** 
$$\eta_b = \frac{p_f \dot{V}_f}{\dot{W}_b} = \frac{p_f \dot{V}_f}{iV}$$

A eficiência da bomba depende das medidas de pressão, vazão de alimentação, tensão e corrente, sendo calculada pela equação:

$$u_{\eta_b} = \sqrt{\left(\frac{\partial \eta_b}{\partial p_f} \Delta x_{p_f}\right)^2 + \left(\frac{\partial \eta_b}{\partial \dot{V}_f} \Delta x_{\dot{V}_f}\right)^2 + \left(\frac{\partial \eta_b}{\partial i} \Delta x_i\right)^2 + \left(\frac{\partial \eta_b}{\partial V} \Delta x_V\right)^2}$$

onde:

$$\frac{\partial \eta_b}{\partial P_b} = \frac{\dot{V}_f}{\dot{W}_b}, \qquad \frac{\partial \eta_b}{\partial \dot{V}} = \frac{p_f}{\dot{W}_b}, \qquad \frac{\partial \eta_b}{\partial i} = -\frac{P_f \dot{V}_f}{i^2 V}, \qquad \frac{\partial \eta_b}{\partial V} = -\frac{P_f \dot{V}_f}{V^2 i}$$

**Potência mínima de separação:**  $\dot{W}_{min} = -\dot{M}_{f}TR_{m}(y_{s} \ln y_{s} + y_{a} \ln y_{a})$ 

A incerteza propagada da potência mínima de separação é dada em função da vazão de alimentação, da temperatura e das frações molares de cloreto de sódio e de água, tal que:

$$u_{\dot{W}_{min}} = \sqrt{\left(\frac{\partial \dot{W}_{min}}{\partial \dot{M}_{f}} \Delta x_{\dot{M}_{f}} \rho_{f}\right)^{2} + \left(\frac{\partial \dot{W}_{min}}{\partial T} \Delta x_{T}\right)^{2} + \left(\frac{\partial \dot{W}_{min}}{\partial y_{s}} \Delta x_{C_{f}}\right)^{2} + \left(\frac{\partial \dot{W}_{min}}{\partial y_{a}} \Delta x_{C_{f}}\right)^{2}}$$

onde, a incerteza para a vazão mássica, é obtida pela multiplicação da incerteza da vazão volumétrica pela densidade da solução de alimentação, e as derivadas em relação a cada variável são:

$$\frac{\partial \dot{W}_{min}}{\partial \dot{M}_{f}} = -TR_{m}(y_{s} \ln y_{s} + y_{a} \ln y_{a}), \quad \frac{\partial \dot{W}_{min}}{\partial T} = -\dot{M}_{f}R_{m}(y_{s} \ln y_{s} + y_{a} \ln y_{a}),$$
$$\frac{\partial \dot{W}_{min}}{\partial y_{s}} = -\dot{M}_{f}TR_{m}(1 + \ln y_{s}), \quad \frac{\partial \dot{W}_{min}}{\partial y_{a}} = -\dot{M}_{f}TR_{m}(1 + \ln y_{a})$$

**Eficiência de segunda lei:** 
$$\eta = \frac{\dot{W}_{min}}{\dot{W}_{real}} = \frac{-\dot{M}_f T R_m (y_s \ln y_s + y_a \ln y_a)}{iV}$$

A eficiência exergética além de ser função das mesmas variáveis que a potência mínima, é dependente da tensão e da corrente, e sua incerteza propagada é dada pela equação:

$$u_{\eta} = \sqrt{\left(\frac{\partial \eta}{\partial \dot{M}_{f}} \Delta x_{\dot{M}_{f}} \rho_{f}\right)^{2} + \left(\frac{\partial \eta}{\partial T} \Delta x_{T}\right)^{2} + \left(\frac{\partial \eta}{\partial y_{s}} \Delta x_{c_{f}}\right)^{2} + \left(\frac{\partial \eta}{\partial y_{a}} \Delta x_{c_{f}}\right)^{2} + \left(\frac{\partial \eta}{\partial i} \Delta x_{i}\right)^{2} + \left(\frac{\partial \eta}{\partial V} \Delta x_{V}\right)^{2}}$$

onde:

$$\frac{\partial \eta}{\partial \dot{M}_{f}} = \frac{-TR_{m}(y_{s} \ln y_{s} + y_{a} \ln y_{a})}{iV}, \quad \frac{\partial \eta}{\partial T} = \frac{-M_{f}R_{m}(y_{s} \ln y_{s} + y_{a} \ln y_{a})}{iV},$$
$$\frac{\partial \eta}{\partial y_{s}} = \frac{-\dot{M}_{f}TR_{m}(1 + \ln y_{s})}{iV}, \quad \frac{\partial \eta}{\partial y_{a}} = \frac{-\dot{M}_{f}TR_{m}(1 + \ln y_{a})}{iV},$$
$$\frac{\partial \eta}{\partial i} = \frac{\dot{M}_{f}TR_{m}(y_{s} \ln y_{s} + y_{a} \ln y_{a})}{i^{2}V}, \quad \frac{\partial \eta}{\partial V} = \frac{\dot{M}_{f}TR_{m}(y_{s} \ln y_{s} + y_{a} \ln y_{a})}{V^{2}i}$$

As incertezas de medição são mostradas juntamente com os dados experimentais no Apêndice 4.

# **APÊNDICE 4 – DADOS EXPERIMENTAIS**

Nesta seção são apresentados os dados experimentais juntamente com suas respectivas incertezas de medição. As Tabelas 19 a 21 referem-se aos dados experimentais para as membranas M1, M2 e M3, respectivamente.

C f	Q f	Рf	Ср	Qp	Cr	Qr	Wb	RS	<b>η</b> b	W mín	η
(g/L)	(L/h)	(bar)	(g/L)	(L/h)	(g/L)	(L/h)	(W)	(%)	(%)	(W)	(%)
V=24 V											
0,0015	15,0	6,05	0,0006	10,0	0,0071	5,0	9,96	63,38	21,36	0,0041	0,041
±0,00007	±1,0	±0,41	±0,00007	±1,0	±0,00009	±1,0	±0,49	±5,40	±2,09	±0,0003	±4,57
1,23	12,0	6,65	0,04	6,5	3,10	5,5	10,34	96,79	18,42	1,66	14,97
±0,1	±1,0	±0,38	±0,01	±1,0	±0,1	±1,0	±0,48	±0,85	±2,05	±0,16	±3,10
5,10	8,5	7,55	0,33	2,5	6,95	6,0	10,45	93,57	14,95	3,81	36,47
±0,1	±1,0	±0,31	±0,1	±1,0	±0,1	±1,0	±0,49	±1,97	±2,14	±0,46	±5,06
10,16	7,0	8,01	2,89	0,5	10,78	6,5	10,52	71,64	13,06	5,69	54,08
±0,1	±1,0	±0,29	±0,1	±1,0	±0,1	±1,0	±0,49	±1,02	±2,11	±0,82	±8,29
V=20 V											
0,0018	14,00	5,20	0,0006	9,0	0,0053	4,0	7,07	66,00	20,09	0,0039	0,055
±0,00007	±1,0	±0,27	±0,00007	±1,0	±0,00007	±1,0	±0,40	±4,25	±2,50	±0,0003	±4,82
1,13	11,00	6,10	0,04	6,5	2,86	4,5	8,11	96,20	19,43	1,31	16,12
±0,1	±1,0	±0,19	±0,01	±1,0	±0,1	±1,0	±0,40	±0,94	±2,42	±0,15	±3,43
5,13	8,00	7,08	0,39	2,5	6,62	5,5	8,55	92,41	15,94	3,60	42,10
±0,1	±1,0	±0,19	±0,1	±1,0	±0,1	±1,0	±0,40	±1,96	±2,27	±0,46	±6,02
10,19	6,50	7,54	3,78	0,5	10,57	6,0	8,69	62,89	13,71	5,29	60,96
±0,1	±1,0	±0,18	±0,1	±1,0	±0,1	±1,0	±0,40	±1,04	±2,40	±0,82	±9,99
					V = 16	V					
0,0013	10,00	4,20	0,0006	6,50	0,0035	3,5	4,99	57,36	18,17	0,0024	0,049
±0,00007	±1,0	±0,22	±0,00007	±1,0	±0,00009	±1,0	±0,32	±6,86	±2,86	±0,0003	±5,30
1,50	9,00	5,48	0,06	4,50	3,13	4,5	6,16	95,74	18,43	1,38	22,41
±0,1	±1,0	±0,16	±0,01	±1,0	±0,1	±1,0	±0,32	±0,71	±2,74	±0,17	±4,10
5,13	7,00	6,10	0,53	2,00	6,12	5,0	6,48	89,72	15,50	3,15	48,69
±0,1	±1,0	±0,13	±0,1	±1,0	±0,1	±1,0	±0,32	±1,96	±2,62	±0,46	±7,77
10,26	6,00	6,33	5,01	0,50	10,56	5,5	6,44	51,32	13,96	4,92	76,38
±0,1	±1,0	±0,12	±0,1	±1,0	±0,1	±1,0	±0,32	±1,06	±2,75	±0,83	±13,53

Tabela 19 - Dados experimentais para membrana M1

C f	Q f	<b>P</b> f	Ср	Qp	Cr	Qr	Wb	RS	ηb	W mín	η
(g/L)	(L/h)	(bar)	(g/L)	(L/h)	(g/L)	(L/h)	(W)	(%)	(%)	(W)	(%)
	V=24 V										
0,0022	20,00	4,97	0,00063	16,00	0,015	4,00	9,01	66,62	24,19	0,0066	0,073
±0,00007	±1,0	±0,51	±0,00007	±1,0	±0,0001	±1,0	±0,49	±3,35	±2,15	±0,0004	±5,50
1,21	12,00	6,64	0,12	8,00	4,07	4,00	10,10	89,06	18,80	1,52	15,06
±0,1	±1,0	±0,37	±0,01	±1,0	±0,1	±1,0	±0,49	±1,32	±2,06	±0,16	±3,12
5,28	7,50	7,78	0,92	3,00	7,72	4,50	10,21	82,59	13,96	3,46	33,91
±0,1	±1,0	±0,30	±0,1	±1,0	±0,1	±1,0	±0,48	±1,92	±2,23	±0,47	±5,18
10,25	6,00	8,10	4,25	1,00	11,07	5,00	10,21	58,63	11,60	4,85	47,57
±0,1	±1,0	±0,28	±0,1	±1,0	±0,1	±1,0	±0,48	±1,04	±2,22	±0,83	±8,49
					V=20	V					
0,0012	15,50	4,40	0,00061	12,50	0,018	3,50	7,04	50,53	21,13	0,0034	0,049
±0,00007	±1,0	±0,26	±0,00007	±1,0	±0,0001	±1,0	±0,40	±6,63	±2,40	±0,0002	±5,87
1,11	12,00	5,79	0,13	8,00	3,64	4,00	7,68	88,38	21,08	1,40	18,28
±0,1	±1,0	±0,19	±0,01	±1,0	±0,1	±1,0	±0,40	±1,33	±2,50	±0,15	±3,69
5,21	7,00	7,17	1,06	2,50	6,98	4,50	8,14	79,61	14,87	3,20	39,25
±0,1	±1,0	±0,20	±0,1	±1,0	±0,1	±1,0	±0,40	±1,95	±2,44	±0,46	±6,36
10,22	5,50	7,54	4,74	1,00	11,01	4,50	8,48	53,82	11,88	4,49	52,96
±0,1	±1,0	±0,18	±0,1	±1,0	±0,1	±1,0	±0,40	±1,05	±2,47	±0,82	±10,16
					V = 16	V					
0,0020	12,50	3,51	0,00054	9,50	0,028	3,00	4,83	39,48	17,76	0,0040	0,041
±0,00007	±1,0	±0,20	±0,00007	±1,0	±0,0003	±1,0	±0,32	±3,82	±2,62	±0,0003	±6,01
1,06	9,50	5,22	0,12	6,00	3,47	3,50	5,99	88,71	18,85	1,07	17,88
±0,1	±1,0	±0,16	±0,01	±1,0	±0,1	±1,0	±0,32	±1,35	±2,72	±0,14	±3,88
5,21	6,50	6,24	1,14	2,00	7,02	4,50	6,49	78,16	14,76	2,96	45,73
±0,1	±1,0	±0,12	±0,1	±1,0	±0,1	±1,0	±0,32	±1,95	±2,67	±0,46	±7,78
10,27	5,50	6,58	5,20	1,00	10,80	4,50	6,80	49,42	12,68	4,51	66,36
±0,1	±1,0	±0,12	±0,1	±1,0	±0,1	±1,0	±0,32	±1,07	±2,69	±0,82	±12,72

Tabela 20 - Dados experimentais para membrana M2

Tabela 21 - Dados experimentais para membrana M3

Cf	Qf	Рf	Ср	Qp	Cr	Qr	Wb	RS	ŋь	W mín	η
(g/L)	(L/h)	(bar)	(g/L)	(L/h)	(g/L)	(L/h)	(W)	(%)	(%)	(W)	(%)
V=24 V											
0,0024	17,50	5,08	0,00091	14,00	0,010	3,50	8,77	62.77	22,94	0,008	0,087
±0,00007	±1,00	±0,51	±0,00007	±1,00	±0,00009	±1,00	±0,48	±3,06	±2,24	±0,0004	±5,14
1,20	12	6,09	0,11	7,50	3,14	4,50	8.94	90,40	19,19	1,51	16,87
±0,1	±1,00	±0,37	±0,01	±1,00	±0,1	±1,00	±0,49	±1,14	±2,18	±0,16	±3,37
5,23	8,00	6,90	0,79	2,00	6,29	6,00	9,03	84,83	14,67	3,66	40,60
±0,1	±1,00	±0,30	±0,1	±1,00	±0,1	±1,00	±0,49	±1,94	±2,34	±0,47	±6,13
10,30	6,5	7,47	6,47	0,50	10,45	6,00	9,06	37,19	13,04	5,34	58,98
±0,1	±1,00	±0,28	±0,1	±1,00	±0,1	±1,00	±0,48	±1,13	±2,24	±0,83	±9,76
V=20 V											
0,0032	15,00	4,40	0,0011	11,50	0,019	3,50	6,66	64,68	21,64	0,008	0,13
±0,00007	±1,00	±0,26	±0,00007	±1,00	±0,0001	±1,00	±0,40	±2,34	±2,49	±0,0002	±5,41
1,15	11,00	5,51	0,13	6,50	2,96	4,50	7,05	88,98	19,82	1,33	18,93
±0,1	±1,00	±0,19	±0,01	±1,00	±0,1	±1,00	±0,40	±1,25	±2,56	±0,15	±3,80
5,15	7,00	6,44	1,00	1,50	5,88	5,50	7,25	80,53	14,76	3,16	43,70
±0,1	±1,00	±0,20	±0,1	±1,00	±0,1	±1,00	±0,41	±1,98	±2,49	±0,46	±7,32
10,30	6,00	6,94	6,94	0,50	10,55	5,50	7,33	32,65	13,64	4,93	67,31
±0,1	±1,00	±0,18	±0,1	±1,00	±0,1	±1,00	±0,40	±1,13	±2,63	±0,82	±11,85
					V = 16	5 V					
0,0025	12,00	3,49	0,00083	9,00	0,009	3,00	4,54	66,51	18,73	0,005	0,12
±0,00007	±1,00	±0,20	±0,00007	±1,00	±0,00008	±1,00	±0,32	±3,13	±2,86	±0,0003	±5,94
1,05	8,50	4,97	0,10	5,50	2,96	3,00	5,47	90,44	17,39	0,95	17,35
±0,1	±1,00	±0,16	±0,01	±1,00	±0,1	±1,00	±0,32	±1,30	±2,86	±0,14	±3,95
5,30	6,00	6,27	1,44	1,00	6,00	5,00	6,05	72,77	14,69	2,78	45,98
±0,1	±1,00	±0,12	±0,1	±1,00	±0,1	±1,00	±0,32	±1,94	±2,90	±0,46	±8,47
10,18	5,50	6,34	7,80	0,50	11,10	5,00	6,17	23,35	13,38	4,48	72,59
±0,1	±1,00	±0,12	±0,1	±1,00	±0,1	±1,00	±0,32	±1,16	±2,84	±0,82	±13,98
±0,1	±1,00	±0,12	±0,1	±1,00	±0,1	±1,00	±0,32	±1,16	±2,84	±0,82	

Membrana	V (V)	с <sub>f</sub> (g/L)	K <sub>f experimental</sub> (L/bar h)
	24	1,236	1,38
	24	5,102	0,97
_	24	10,157	0,54
	20	1,129	1,53
M1	20	5,126	1,17
_	20	10,189	0,42
	16	1,502	1,35
	16	5,134	1,56
	16	10,264	0,52
	24	1,212	1,67
	24	5,276	0,95
_	24	10,250	0,48
	20	1,107	1,98
M2	20	5,211	0,92
_	20	10,222	0,51
	16	1,063	1,71
	16	5,207	1,07
	16	10,270	0,73
	24	1,201	1,77
	24	5,229	0,90
_	24	10,297	0,15
	20	1,153	1,75
M3	20	5,153	0,68
_	20	10,299	0,16
	16	1,052	1,69
	16	5,302	0,48
	16	10,177	0,15

Tabela 22 - Cálculo de  $K_f$  experimental
Os diagramas de Pareto do experimento fatorial, para a pressão de bombeamento e o fator de vazão, são mostrados nas Figuras 53 e 54.



Figura 53 - Efeito dos coeficientes sobre a pressão de bombeamento



Figura 54 - Efeito dos coeficientes sobre o fator de vazão