UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

ESCOLA DE QUÍMICA

ENGENHARIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS

MARCELA COSTA FERREIRA

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DA NANOFILTRAÇÃO DE SOLUÇÕES DE ELETRÓLITOS

RIO DE JANEIRO

2017

Marcela Costa Ferreira

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DA NANOFILTRAÇÃO DE SOLUÇÕES DE ELETRÓLITOS

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Ciências (D.Sc.).

Orientadores: Fabiana Valéria da Fonseca
Cristiano Piacsek Borges
Heloísa Lajas Sanches Fernandes

Rio de Janeiro
Dezembro de 2017

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DA NANOFILTRAÇÃO DE SOLUÇÕES DE ELETRÓLITOS

Marcela Costa Ferreira

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA ESCOLA DE QUÍMICA DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO, COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS À OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM CIÊNCIAS.

Aprovada por:

Prof[a]. Fabiana Valéria da Fonseca, D.Sc.
EQ / UFRJ (Orientadora)

Prof. Cristiano Piacsek Borges, D.Sc.
COPPE / UFRJ (Orientador)

Prof[a]. Heloísa Lajas Sanches Fernandes, D.Sc.
EQ / UFRJ (Orientadora)

Prof. Eduardo Rocha de Almeida Lima, D.Sc.
UERJ

Prof. Alberto Claudio Habert, Ph.D.
COPPE / UFRJ

Prof. Amaro Gomes Barreto Junior, D.Sc.
EQ / UFRJ

Prof. Luiz Fernando Lopes Rodrigues Silva, D.Sc.
EQ / UFRJ

Rio de Janeiro
Dezembro de 2017

FICHA CATALOGRÁFICA

Ferreira, Marcela Costa
Modelagem e simulação da nanofiltração de soluções de eletrólitos / Marcela Costa Ferreira. -- 2017
212 f.: il.
Orientadores: Fabiana Valéria da Fonseca, Cristiano Piacsek Borges e Heloísa Lajas Sanches Fernandes

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos. EQ / UFRJ, Rio de Janeiro, 2017.

1. Nanofiltração. 2. Modelagem Matemática. 3. Composição Iônica. 4. Água de Injeção. 5. Condição de Deslizamento. I. da Fonseca, Fabiana Valéria *et al*., (Orient). II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos. III. Título.

Dedicatória

Dedico esta tese a você, filho(a), que ainda é do tamanho de um limãozinho, mas que já me dá toda a força que eu preciso. Das descobertas ao longo desta tese, você é a melhor e mais linda de todas!

“O que sabemos é uma gota; o que ignoramos é um oceano”.

(Isaac Newton)

AGRADECIMENTOS

Os anos nos quais esta tese foi concebida foram muito atribulados. Competindo com um tema de alto teor de complexidade teve um pouco de tudo: teve excesso de trabalho na empresa, teve mudança de cidade, mudança de país, teve doença de família, casamento, e agora uma surpresinha nos últimos meses... Enfim, teve de tudo! Mas é assim mesmo. A vida não para pra que a gente termine uma tese de doutorado com tranquilidade. E nem deveria. Afinal, é o que acontece na vida – e na tese – que nos tornam as pessoas que somos hoje, com uma visão muito mais amadurecida de tudo que nos rodeia – seja na vida ou na tese. O doutorado foi um longo e árduo caminho pelo qual decidi seguir na busca de uma visão melhor dos fenômenos da natureza no qual, inesperadamente, acabei descobrindo a mim mesma. Posso dizer com toda segurança que a pessoa que encerra esta etapa não é a mesma que a iniciou. Este caminho, no entanto, é muito tortuoso para se seguir sozinho, e por isso eu não teria conseguido sem o apoio e suporte de pessoas essenciais às quais eu gostaria de prestar meu mais profundo agradecimento neste espaço. Inicialmente, agradeço a Deus e ao Universo por toda a força e energia que recebi ao longo destes atribulados anos. Agradeço também imensamente aos meus familiares, em especial minha mãe Marcia, meu marido Fernando, meu irmão Marcel e minha avó Yeda, que sempre me incentivaram e me aguentaram nos momentos mais difíceis. Não poderia também deixar de agradecer aos meus orientadores, Fabiana, Heloísa e Cristiano, por terem me acolhido e me guiado neste caminho, independentemente se eu estava no Rio, em São Paulo, no México ou onde fosse. À Heloísa, um agradecimento especial pelas horas que gastamos em sua sala em *brainstormings* imaginando os fenômenos que estariam ocorrendo em um mundo nanoscópico dentro do poro de uma nanomembrana – uma verdadeira filosofia! Agradeço, enfim, a todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para que esta tese fosse concluída como uma experiência enriquecedora e deixando uma sensação de que ainda há muito mais a se descobrir.

RESUMO

FERREIRA, Marcela Costa. **Modelagem e simulação da nanofiltração de soluções de eletrólitos**. Rio de Janeiro, 2017. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017).

A crescente demanda energética mundial exigirá um maior aproveitamento dos recursos fósseis disponíveis até que as energias renováveis possam se estabelecer de maneira sólida. Nesse contexto, a injeção de água de baixa salinidade como técnica de recuperação terciária de petróleo se apresenta como uma alternativa promissora. Em paralelo, as membranas de nanofiltração vêm ganhando destaque em processos industriais de separação iônica devido às suas características como alta seletividade, facilidade de operação e baixo custo operacional. O principal objetivo desta tese foi avaliar a possibilidade de produção de água de baixa salinidade por nanofiltração para ser utilizada como água de injeção para processos de recuperação avançada de petróleo através de modelos preditivos. A eficiência de separação dos processos de nanofiltração envolve fenômenos complexos que ocorrem na superfície e poros das membranas. Nesta tese, uma análise crítica dos modelos mais difundidos na literatura foi realizada e alterações foram propostas de forma a incluir efeitos como pH, não idealidade das soluções e condição de deslizamento na parede dos poros. Simulações dos modelos propostos foram realizadas no software Scilab utilizando diferentes membranas e soluções constituídas pelos principais íons presentes na água do mar e os resultados foram comparados com valores experimentais. Os valores obtidos mostram que os modelos propostos foram capazes de estimar as propriedades da membrana e eficiência do processo de forma satisfatória, com desvios inferiores a 10% para todas as membranas e soluções estudadas. Os resultados obtidos para a simulação com a água do mar mostram que a utilização da nanofiltração para geração de água de injeção de baixa salinidade apresenta potencial promissor.

Palavras-chave: Água de Injeção; Água de baixa salinidade; Nanofiltração; Modelagem; Condição de contorno com deslizamento.

ABSTRACT

FERREIRA, Marcela Costa. **Modelagem e simulação da nanofiltração de soluções de eletrólitos**. Rio de Janeiro, 2017. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017).

The increasing global energy demand will require a better use of the fossil resources available until renewable energies can be established in a solid way. In this context, the injection of low salinity water as a tertiary oil recovery technique is a promising alternative. In parallel, nanofiltration membranes are assuming increasing importance in industrial ion separation processes due to their characteristics such as high selectivity, ease of operation and low operational costs. The main objective of this thesis was to evaluate the possibility of production of low salinity water by nanofiltration to be used as injection water for enhanced oil recovery processes with predictive models. The separation efficiency of the nanofiltration processes involves complex phenomena occurring at the surface and within the membrane pores. In this thesis, a critical analysis of the most widespread models used in the literature was performed and alterations were proposed to include effects such as pH, non-ideality of solutions and a slip boundary condition on the pore wall. Simulations of the proposed models were performed in Scilab software using different membranes and solutions constituted by the ions manly present in the seawater and the simulated results were compared with the experimental ones. The obtained values showed that the proposed models were able to estimate membrane properties and process efficiency satisfactorily, with deviations below 10% for all membranes and solutions studied. The results obtained for the simulation with seawater show that the use of nanofiltration for the generation of low salinity injection water has a promising potential.

Keywords: Water Injection; Low salinity water; Nanofiltration; Modeling; Slip boundary condition.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO 1
1.1 Motivação 1
1.2 Objetivos 5
1.3 Organização da tese 5
CAPÍTULO 2: FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA 7
2.1 Injeção de água como método de recuperação 7
2.1.1 Conceitos 7
2.1.2 Composição da água do mar 9
2.1.3 Problemas associados à injeção de água do mar 10
2.1.4 Injeção de água do mar de salinidade reduzida 11
2.1.4.1 Vantagens e desvantagens da injeção de água de baixa salinidade 13
2.1.4.2 Mecanismos de interação da água de baixa salinidade *14*
2.2 Princípios da nanofiltração 17
2.2.1. O processo de separação por Nanofiltração 17
2.2.2. Morfologia da membrana 19
2.2.3. Densidade de carga superficial da membrana 21
2.2.4. Mecanismos de exclusão 27
2.2.4.1 Exclusão Estérica *27*
2.2.4.2 Exclusão Eletrostática *28*
2.2.4.3 Exclusão Dielétrica *29*
2.2.5. Mecanismos de transporte 31
2.2.6. Características de desempenho da separação por NF 32
2.2.6.1 Parâmetros de desempenho *32*
2.2.6.2 Influência dos parâmetros de operação *33*
2.2.6.3 Incrustação e Polarização da Concentração *35*
2.3 Módulos industriais de membranas de NF 38
2.3.1 Geometria do módulo 38
2.3.2 Configurações do módulo 39
2.4 Unidade de remoção de sulfato 42
2.4.1 Captação 42
2.4.2 Pré-tratamento 42
2.4.3 Remoção de Sulfato por NF 43

2.5 Modelagem da nanofiltração: estado da arte 44
2.5.1 Modelos de transporte de massa em membranas 44
2.5.2 Princípios da difusão em sistemas eletrolíticos multicomponentes 49
2.5.2.1. Equações Generalizadas de Maxwell-Stefan (GMS) *49*
2.5.2.2. Equações de Nerst-Plank (NP) *52*
2.5.3 Descrição matemática do modelo DSPM 53
2.5.3.1. Equações de transporte *55*
2.5.3.2. Equilíbrio de partição *60*
2.5.3.3. Modelo de Born *62*
2.5.4 Coeficientes de atividade 64
CAPÍTULO 3: MODELAGEM DO ESCOAMENTO COM CONDIÇÃO DE DESLIZAMENTO 65
3.1 Hipótese do contínuo e condição de deslizamento 65
3.1.1 Teoria do escoamento de fluidos em nanocanais 65
3.1.2 Modelagem do escoamento em nanocanais com deslizamento 69
3.2 Alterações na viscosidade do solvente 73
3.2.1 Modelagem da viscosidade média em base geométrica 74
3.2.2 Modelagem da viscosidade média com condição de deslizamento 76
3.3 Aplicação da hipótese do deslizamento nesta tese 79
CAPÍTULO 4: METODOLOGIA 80
4.1 Simulação das composições das soluções de alimentação 80
4.1.1 Simulação da composição das soluções eletrolíticas diluídas 81
4.1.2 Simulação da composição da água do mar artificial 82
4.2 Parâmetros de operação e propriedades físicas 83
4.2.1 Propriedades da solução 83
4.2.2 Propriedade dos solutos 83
4.2.3 Propriedades da membrana 84
4.2.4 Parâmetros de operação 84
4.3 Polarização da concentração 85
4.4 Cálculo dos parâmetros de ajuste 86
4.5 Algoritmo de resolução 88
4.6 Organização das simulações 92
4.7 Otimização preliminar via metodologia de superfícies de resposta 92

CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES 98
5.1 Determinação das rejeições intrínsecas 98
5.2 Modelos com condição de não-deslizamento 100
5.2.1 Fluxo de permeado de sistemas binários 100
5.2.2 Rejeição iônica de sistemas binários 103
5.2.3 Otimização preliminar das condições de operação 108
5.2.3.1 Análise estatística 108
5.2.3.2 Análise residual 111
5.2.3.3 Efeito das variáveis 113
5.2.3.4 Superfícies de resposta 115
5.2.3.5 Otimização 117
5.3 Modelos com condição de deslizamento 120
5.3.1 Membranas de polietersulfona 120
5.3.1.1 Determinação dos parâmetros do modelo 120
5.3.1.2 Rejeição de soluções binárias 126
5.3.2 Membrana de poliamida 129
5.3.2.1 Determinação dos parâmetros do modelo 129
5.3.2.2 Sistemas iônicos binários 133
5.3.2.3 Sistemas iônicos ternários 136
5.3.2.4 Sistemas iônicos quaternários 138
5.4 Simulação da composição da água do mar 139
5.4.1 Determinação de parâmetros 140
5.4.2 Desempenho do modelo para a água artificial 142
5.4.3 Otimização preliminar das condições de operação 145
5.4.3.1 Análise estatística 145
5.4.3.2 Análise residual 148
5.4.3.3 Efeito das variáveis 151
5.4.3.4 Superfícies de resposta 153
5.4.3.5 Otimização 158
5.5 Avaliação da produção de água de injeção de baixa salinidade por NF 160
CAPÍTULO 6: CONCLUSÕES E SUGESTÕES 163
6.1 Conclusões 163
6.2 Sugestões 166
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 167

APÊNDICE A: DESENVOLVIMENTO DAS EQUAÇÕES DE TRANSPORTE 182
A.1 Simplificação das Equações da Continuidade e Navier-Stokes 182
A.2 Obtenção das constantes de integração das equações de velocidade 183
A.3 Obtenção da velocidade média através da integração na área do poro 183
APÊNDICE B: OBTENÇÃO DA VELOCIDADE MÉDIA COM DESLIZAMENTO 185
B.1 Obtenção dos perfis de velocidade nas camadas externa e interna 185

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Ângulos de Contato em sistemas óleo-água-sólido (adaptado de HOLTER, 2012). 12

Figura 2.2 - Modificação da camada elétrica dupla e mecanismo de extração de óleo aderido nas partículas minerais: (1) em presença de água de alta salinidade; (2) em presença de água de baixa salinidade; (3) penetração dos íons Na^+ na camada dupla, deslocando íons divalentes e (4) quebra das pontes e liberação do óleo (ATTHAWUTTHISIN, 2012). 15

Figura 2.3 – Perfil de publicações sobre nanofiltração na base Scopus (adaptado de MOHAMMAD *et al*., 2015) 19

Figura 2.4 – Esquema da camada dupla elétrica na interface membrana-solução (adaptado de ARTUG, 2007 e DELGADO *et al.*, 2007).....22

Figura 2.5 – Efeito de Donnan na distribuição das espécies iônicas entre os lados da membrana: (a) sistema binário e (b) sistema ternário.....29

Figura 2.6 – Moléculas de água orientadas no poro com constante dielétrica reduzida. 30

Figura 2.7 – Força de imagem causada por um íon (adaptado de OATLEY *et al*., 2012).....31

Figura 2.8 – Influência dos parâmetros de operação no desempenho da membrana de NF (Adaptado de DOW, 2005): (a) pressão, (b) concentração da alimentação, (c) temperatura e (d) recuperação.....33

Figura 2.9 – Polarização da concentração na membrana. 37

Figura 2.10 – Módulo Espiral de membranas de nanofiltração (KOCH, 2017). 39

Figura 2.11 – Esquema da separação contínua por Nanofiltração.....40

Figura 2.12 – Exemplo de um sistema de estágio único com seis membranas por módulo.....41

Figura 2.13 - Exemplo de um sistema de dois estágios com seis membranas por módulo 41

Figura 2.14 - Fluxograma simplificado do processo de dessalinização por NF (PETRÓLEO E ENERGIA, 2012).....44

Figura 2.15 - Modelos de transporte em membranas de nanofiltração. 47

Figura 2.16 - Diagrama esquemático dos domínios da modelagem da nanofiltração.....54

Figura 3.1 – Representação esquemática do deslizamento: (a) deslizamento verdadeiro e (b) deslizamento aparente. A região sombreada em (b) indica uma fina camada de líquido aderida à parede sólida (adaptado de LAUGA *et al*., 2005).....68

Figura 3.2 - Esquema de coordenadas para escoamento no poro cilíndrico.....70

Figura 3.3 – Deslizamento na parede do nanoporo (adaptado de AMEUR & GALLIÉRO, 2012).....71

Figura 3.4 – Esquema no nanoporo com uma camada de água adsorvida – área transversal 75

Figura 4.1 – Resolução numérica dos modelos de transporte e exclusão no poro.....91

Figura 5.1 - Fluxos de permeado experimentais e simulados em função da pressão aplicada para as membranas NF90 e NP030: (a) NaCl, (b) Na_2SO_4, (c) $CaSO_4$ e (d) $MgSO_4$ 102

Figura 5.2 - Rejeição nas membranas NF90 e NP030 *vs* pressão aplicada para as diferentes soluções de único sal a 25 mmol.L^{-1}. A linha sólida representa a rejeição calculada com o modelo modificado considerando a DE e a linha tracejada representa a rejeição usando o modelo modificado que não considera a DE: (a) NaCl, (b) Na_2SO_4, (c) $CaSO_4$ e (d) $MgSO_4$.....106

Figura 5.3 – Gráfico de probabilidade normal dos resíduos dos valores observados comparados aos valores preditos: (a) para rejeição e (b) para SEC. 112

Figura 5.4 – Histograma de frequência dos resíduos: (a) para rejeição e (b) para SEC.....113

Figura 5.5 – Gráficos de Pareto dos efeitos das variáveis: (a) para rejeição e (b) para SEC.....114

Figura 5.6 – Superfícies de resposta para a rejeição em função da: (a) temperatura e pressão efetiva; (b) concentração de alimentação e pressão efetiva e (c) concentração de alimentação e temperatura.116

Figura 5.7 – Superfícies de resposta para SEC em função da: (a) temperatura e pressão efetiva; (b) concentração de alimentação e pressão efetiva e (c) concentração de alimentação e temperatura.....116

Figura 5.8 – Perfis *desirability* para os valores ótimos de rejeição e SEC considerando a menor concentração de alimentação como sendo: (a) 25 mol.m^{-3}; (b) 50 mol.m^{-3} e (c) 75 mol.m^{-3}. 119

Figura 5.9 – Fluxo de permeado experimental em função da pressão efetiva para diferentes soluções em membranas NP010 e NP030: (a) NaCl, (b) $MgSO_4$, (c) $CaSO_4$ e (d) Na_2SO_4.....121

Figura 5.10 – Distâncias de deslizamento para diferentes soluções: (a) membrana NP010 e (b) membrana NP030. 125

Figura 5.11 – Rejeição iônica prevista e experimental para a membrana NP010. A linha sólida representa a consideração do deslizamento, a linha tracejada representa a consideração do não-deslizamento e os símbolos representam os resultados experimentais: (a) NaCl, (b) $MgSO_4$, (c) $CaSO_4$ e (d) Na_2SO_4. 127

Figura 5.12 – Rejeição iônica prevista e experimental para a membrana NP030. A linha sólida representa a consideração do deslizamento, a linha tracejada representa a consideração do não-deslizamento e os símbolos representam os resultados experimentais: (a) NaCl, (b) $MgSO_4$, (c) $CaSO_4$ e (d) Na_2SO_4. 127

Figura 5.13 – Fluxo de permeado experimental em função da pressão efetiva para diferentes soluções: (a) NaCl, (b) $MgSO_4$, (c) $CaSO_4$, (d) Na_2SO_4, (e) NaCl + Na_2SO_4 e (f) NaCl + $MgSO_4$.....130

Figura 5.14 - Distância de deslizamento em diferentes soluções iônicas: (a) distância de deslizamento vs. pressão efetiva e (b) distância de deslizamento vs. inverso da pressão efetiva 131

Figura 5.15 – Desempenho dos modelos propostos 2 e 3 e resultados experimentais para a solução com NaCl. A linha contínua representa o modelo 3 com a condição de deslizamento e a linha tracejada representa o modelo 2 com a condição de não-deslizamento: (a) rejeição vs. pressão efetiva e (b) fluxo de permeado vs. pressão efetiva. 134

Figura 5.16 – Desempenho dos modelos propostos 2 e 3 e resultados experimentais para a solução com Na_2SO_4. A linha contínua representa o modelo 3 com a condição de deslizamento e a linha tracejada representa o modelo 2 com a condição de não-deslizamento: (a) rejeição vs. pressão efetiva e (b) fluxo de permeado vs. pressão efetiva. 134

Figura 5.17 – Desempenho dos modelos propostos 2 e 3 e resultados experimentais para a solução com $MgSO_4$. A linha contínua representa o modelo 3 com a condição de deslizamento e a linha tracejada representa o modelo 2 com a condição de não-deslizamento: (a) rejeição vs. pressão efetiva e (b) fluxo de permeado vs. pressão efetiva. 134

Figura 5.18 – Desempenho dos modelos propostos 2 e 3 e resultados experimentais para a solução com $CaSO_4$. A linha contínua representa o modelo 3 com a condição de deslizamento e a linha tracejada representa o modelo 2 com a condição de não-deslizamento: (a) rejeição vs. pressão efetiva e (b) fluxo de permeado vs. pressão efetiva. 135

Figura 5.19 – Desempenho dos modelos propostos 2 e 3 e resultados experimentais para a solução com NaCl e Na_2SO_4. A linha contínua representa o modelo 3 com a condição de deslizamento e a linha tracejada representa o modelo 2 com a condição de não-deslizamento: (a) rejeição vs. pressão efetiva e (b) fluxo de permeado vs. pressão efetiva. 136

Figura 5.20 – Desempenho dos modelos propostos 2 e 3 e resultados experimentais para a solução com NaCl e $MgSO_4$. A linha contínua representa o modelo 3 com a condição de deslizamento e a linha tracejada representa o modelo 2 com a condição de não-deslizamento: (a) rejeição vs. pressão efetiva e (b) fluxo de permeado vs. pressão efetiva. 138

Figura 5.21 – Distância de deslizamento para a água artificial com diferentes viscosidades no poro: (a) distância de deslizamento vs. pressão efetiva e (b) distância de deslizamento vs. inverso da pressão efetiva. 141

Figura 5.22 – Rejeição simulada e experimental em função da pressão aplicada para os 6 íons mais abundantes na água do mar: (a) Mg^{2+}, (b) SO_4^{2-}, (c) Na^+, (d) Ca^{2+}, (e) Cl^- e (f) K^+. 143

Figura 5.23 – Gráfico de probabilidade normal dos resíduos dos valores observados comparados aos valores preditos: (a) para TDS, (b) para J_v e (c) para SEC. 149

Figura 5.24 – Histograma de frequência dos resíduos: (a) para TDS, (b) para J_v e (c) para SEC. 150

Figura 5.25 – Gráficos de Pareto dos efeitos das variáveis: (a) para TDS, (b) para J_v e (c) para SEC 152

Figura 5.26 – Superfícies de resposta para o TDS em função da: (a) concentração de alimentação e pressão aplicada; (b) concentração de alimentação e temperatura e (c) temperatura e pressão aplicada. 154

Figura 5.27 – Superfícies de resposta para J_v em função da: (a) concentração de alimentação e pressão aplicada; (b) concentração de alimentação e temperatura e (c) temperatura e pressão aplicada. 155

Figura 5.28 – Superfícies de resposta para SEC em função da: (a) concentração de alimentação e pressão aplicada; (b) concentração de alimentação e temperatura e (c) temperatura e pressão aplicada. 157

Figura 5.29 – Perfis *desirability* para os valores ótimos de rejeição e SEC considerando a menor concentração de alimentação como sendo: (a) 27286 mg/L e (b) 35000 mg/L. 159

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Métodos Avançados de Recuperação de Petróleo em reservatórios 8

Tabela 2.2 - Composição média dos principais elementos da água do mar (adaptado de DOW, 2005) 9

Tabela 2.3 – Membranas de nanofiltração comerciais (adaptado de MOHAMMAD *et al*., 2015) 20

Tabela 2.4 – Influência dos parâmetros de operação no desempenho da membrana de NF (Adaptado de DOW, 2005).....35

Tabela 2.5 – Mecanismos de despolarização da membrana (adaptado de FANE, 2005).....37

Tabela 4.1 – Modelos propostos nesta tese 80

Tabela 4.2 – Concentrações dos íons da água do mar artificial 83

Tabela 4.3 – Raio de Stokes, difusividade e volume parcial molar dos íons 83

Tabela 4.4 – Características das membranas de nanofiltração estudadas.....84

Tabela 4.5 – Condições de operação das soluções iônicas 84

Tabela 4.6 – Resumo das simulações realizadas.....92

Tabela 4.7 – Resumo das simulações realizadas para solução de NaCl.....93

Tabela 4.8 – Resumo das simulações realizadas para água do mar 93

Tabela 4.9 – Projeto de simulações para a permeação de solução de NaCl. 95

Tabela 4.10 – Projeto de simulações para a permeação da água do mar.....95

Tabela 5.1 – Comparação entre rejeições reais e observadas – sais simples 98

Tabela 5.2 – Comparação entre rejeições reais e observadas – mistura ternária 98

Tabela 5.3 – Comparação entre rejeições reais e observadas – mistura quaternária.....99

Tabela 5.4 – Comparação entre rejeições reais e observadas – água do mar artificial.....99

Tabela 5.5 – Comparação entre fluxos de permeado calculados e experimentais 103

Tabela 5.6 – Constante dielétrica e densidade de carga da membrana determinados através da modelagem de soluções de único sal com as membranas NF90 e NP030. 104

Tabela 5.7 – Comparação entre as rejeições simulada e experimental para a membrana NF90.....108

Tabela 5.8 – Planejamento fatorial e variáveis de resposta. 109

Tabela 5.9 – Análise de variância (ANOVA) para o modelo polinomial de rejeição 110

Tabela 5.10 – Análise de variância (ANOVA) para o modelo polinomial de SEC. 110

Tabela 5.11 – Coeficientes de regressão dos modelos polinomiais para rejeição e SEC. 111

Tabela 5.12 – Coeficientes da equação de regressão do fluxo de permeado experimental para as membranas NP010 e NP030.....121

Tabela 5.13 – Espessura efetiva da membrana **δ** (μm) e parâmetro relacionado ao deslizamento **as** (10^{-5} Pa m) obtido para soluções iônicas nas membranas NP010 e NP030. 122

Tabela 5.14 – Distâncias de deslizamento para o escoamento de soluções salinas através das membranas NP010 e NP030.....122

Tabela 5.15 – Constantes dielétricas e desvios médios em ralação às rejeições experimentais para as membranas NP010 e NP030.....123

Tabela 5.16 – Comparação entre os valores de rejeição simulados e experimentais através do desvio médio obtidos para as membranas NP010 e NP030. 128

Tabela 5.17 – Coeficientes da equação de regressão do fluxo de permeado experimental para a membrana NF90. 130

Tabela 5.18 – Espessura efetiva da membrana **δ** (μm) e parâmetro relacionado ao deslizamento **as** (10^{-5} Pa m) obtido para soluções iônicas na membrana NF90.....131

Tabela 5.19 – Constantes dielétricas para as soluções iônicas binárias, ternárias e quaternárias na membrana NF90. 132

Tabela 5.20 – Comparação entre os valores de rejeição simulados e os experimentais para as soluções de sais simples na membrana NF90.....135

Tabela 5.21 – Comparação entre os valores de rejeição simulados e os experimentais para o sistema iônico ternário na membrana NF90. 137

Tabela 5.22 - Comparação entre os valores de rejeição simulados e os experimentais para o sistema iônico quaternário na membrana NF90. 139

Tabela 5.23 – Coeficientes da equação de regressão do fluxo de permeado experimental para a água do mar artificial. 140

Tabela 5.24 – Coeficientes da equação de regressão do fluxo de permeado experimental para a água do mar artificial. 140

Tabela 5.25 – Comparação entre as rejeições médias simuladas e experimentais para a água do mar artificial. 142

Tabela 5.26 – Planejamento fatorial e variáveis de resposta – água do mar. 145

Tabela 5.27 – Análise de variância (ANOVA) para o modelo polinomial de TDS no permeado. 146

Tabela 5.28 – Análise de variância (ANOVA) para o modelo polinomial de fluxo de permeado. 146

Tabela 5.29 – Análise de variância (ANOVA) para o modelo polinomial de SEC. 147

Tabela 5.30 – Coeficientes de regressão dos modelos polinomiais para rejeição e SEC. 147

Tabela 5.31 – Composição dos permeados das simulações de água do mar na membrana NF90 – baixa pressão (Krayeem, 2016).....161

Tabela 5.32 – Composição dos permeados das simulações de água do mar na membrana NF90 – alta pressão.....161

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolos Latinos

a_i	Atividade do íon i; mol m^{-3}
a_s	Parâmetro relacionado ao deslizamento; 10^{-5} Pa m
A_E	Área transversal da camada externa do poro (adsorvida); m^2
A_I	Área transversal da camada interna do poro; m^2
A_T	Área transversal total do poro; m^2
A_M	Área efetiva da membrana; m^2
c_i	Concentração do íon i no poro; mol m^{-3}
$c_i(0)$	Concentração do íon i na entrada do poro; mol m^{-3}
$c_i(\Delta x)$	Concentração do íon i na saída do poro; mol m^{-3}
$C_{i,f}$	Concentração do íon i na solução de alimentação; mol m^{-3}
$C_{i,p}$	Concentração do íon i na solução de permeado; mol m^{-3}
$C_{i,w}$	Concentração do íon i na parede da membrana; mol m^{-3}
d	Espessura da camada de solvente orientada; m
d_{dc}	Espessura da dupla camada elétrica; m
d_h	Diâmetro hidráulico; m
$D_{i,p}$	Coeficiente de difusão no poro para o íon i; m^2 s^{-1}
$D_{i,\infty}$	Coeficiente de difusão no seio da solução para o íon i; m^2 s^{-1}
e_0	Carga elétrica elementar; 1,602177 x 10^{-19} C
F	Constante de Faraday; 96487 C mol^{-1}
I	Força iônica da solução; mol m^{-3}

j_i	Fluxo iônico do íon i; mol m^{-2} s^{-1}
J_v	Fluxo volumétrico; m^3 m^{-2} s^{-1}
k_B	Constante de Boltzmann; 1,38066 x 10^{-23} J K^{-1}
k_c	Coeficiente de transferência de massa; m s^{-1}
$K_{i,c}$	Fator de impedimento para convecção do íon i; adimensional
$K_{i,d}$	Fator de impedimento para difusão do íon i; adimensional
l_s	Distância de deslizamento; m
M	Massa molecular do soluto; g mol^{-1}
N_A	Constante de Avogadro; 6,022 x 10^{23} mol^{-1}
r_i	Raio de Stokes do soluto; m
r_{int}	Raio da interface entre as camadas de água adsorvida e não adsorvida; m
r_p	Raio do poro efetivo; m
R	Constante universal dos gases; J mol^{-1} K^{-1}
Re	Número de Reynolds; adimensional
R_{calc}	Rejeição calculada; adimensional
R_{lim}	Rejeição limite; adimensional
R_{obs}	Rejeição observada; adimensional
R_{real}	Rejeição real; adimensional
s	Salinidade da solução; Kg m^{-3}
Sc	Número de Schmidt; adimensional
Sh	Número de Sherwood; adimensional
T	Temperatura absoluta; K

u_x	Perfil de velocidades do solvente; m s^{-1}
$U_{x,nd}$	Velocidade média do solvente (condição de não-deslizamento); m s^{-1}
$U_{x,d}$	Velocidade média do solvente (condição de deslizamento); m s^{-1}
V_i	Volume parcial molar do íon; m^3 mol^{-1}
x	Posição axial no poro; m
X_d	Densidade de carga efetiva da membrana, mol m^{-3}
z_i	Valência do íon i; adimensional

Símbolos Gregos

γ_i	Coeficiente de atividade do íon i no poro; adimensional
${\gamma_i}^0$	Coeficiente de atividade do íon i na solução; adimensional
Δc	Variação da concentração do soluto; g m^{-3}
ΔP	Diferença de pressão aplicada (força motriz); N m^{-2}
ΔP_e	Diferença de pressão efetiva (força motriz); N m^{-2}
ΔW_i	Barreira de energia de solvatação de Born; J
Δx	Espessura da membrana; m
$\Delta \pi$	Diferença de pressão osmótica, Pa
$\Delta \varphi$	Potencial de fluxo, V
$\Delta \psi_D \vert_{x=0}$	Potencial de Donnan no poro na interface de alimentação; V
$\Delta \psi_D \vert_{x=\Delta x}$	Potencial de Donnan no poro na interface do permeado; V
ε	Porosidade da membrana; adimensional

ε_b	Constante dielétrica no seio da solução; adimensional
ε_p	Constante dielétrica no poro; adimensional
ε^*	Constante dielétrica na camada de água orientada; adimensional
ε_0	Permissividade do espaço livre; 8,85419 x 10^{-12} C^2 J^{-1} m^{-1}
ζ	Potencial zeta; V
η	Viscosidade média do solvente no poro (caso não-deslizamento); N.s m^{-2}
η^*	Viscosidade média do solvente no poro (caso deslizamento); N.s m^{-2}
η_0	Viscosidade do solvente em solução; N.s m^{-2}
η_E	Viscosidade do solvente na camada externa de água orientada; N.s m^{-2}
η_I	Viscosidade do solvente na camada interna (meio do poro); N.s m^{-2}
λ_0	Condutividade da solução; Ω^{-1} m^{-1}
λ_D	Comprimento de Debye; m
λ_i	Razão entre raio de Stokes e raio do poro; adimensional
μ_i	Potencial eletroquímico do íon *i*; J mol^{-1}
ρ	Densidade do solvente em solução; kg m^{-3}
σ_s	Densidade de carga superficial; C m^{-2}
τ_{rx}	Tensão na direção x em uma área perpendicular à direção r; N m^{-2}
Φ_i	Coeficiente de partição estérico do íon i; adimensional
ψ	Potencial elétrico; V

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

1.1 Motivação

A demanda por combustíveis fósseis, em particular o petróleo, corresponde a mais de 80% do total da energia utilizada no mundo. Mesmo com a ampliação da matriz energética e inclusão de fontes renováveis e com menor impacto ambiental, esta situação ainda não deve ser alterada nas próximas décadas, o que leva à necessidade de maior aproveitamento dos recursos disponíveis. Neste contexto, se faz necessário o desenvolvimento de tecnologias inovadoras que permitam aumentar a recuperação do óleo contido nos reservatórios que continuarão a ser explorados visando atender à crescente demanda energética mundial (HASSENKAM *et al.*, 2012).

Atualmente, as técnicas de recuperação primária e secundária de petróleo são bem difundidas e classificadas como métodos convencionais de recuperação. No entanto, estas técnicas são capazes de recuperar apenas de 15 a 30% do óleo original (ZHOU *et al.*, 2013). Assim, métodos terciários, chamados de métodos de recuperação avançada de petróleo (EOR - *Enhanced Oil Recovery*) vêm sendo desenvolvidos para aumentar a eficiência de extração de óleo e prolongar a vida útil de reservatórios maduros.

A injeção de água do mar vem sendo considerada uma técnica de recuperação secundária, já que não são injetadas substâncias especiais que causem a alteração do reservatório. No entanto, a água injetada possui composição diferente da água de formação original e pode perturbar o equilíbrio estabelecido do sistema do reservatório. Com o estabelecimento de um novo equilíbrio, as propriedades de molhabilidade podem ser alteradas, o que pode resultar em um aumento da recuperação de petróleo. Desta forma, a composição da água injetada pode ser um fator importante para melhorar a eficiência de extração, agindo como um processo de recuperação terciária. Por exemplo, mostrou-se que a injeção de água com baixa salinidade pode gerar um aumento na recuperação de petróleo em relação à injeção de água do mar original (HADIA *et al.*, 2013).

A água do mar, antes de ser injetada em poços de petróleo, deve ter seu teor de sulfatos reduzido a fim de evitar problemas de precipitação e formação de sulfetos, causando entupimentos e corrosão na tubulação. O método atualmente mais utilizado é a separação por membranas de nanofiltração. Embora haja diversos trabalhos sobre o processo, poucos se

referem ao estudo da modelagem visando à água de injeção, em particular para o controle de sua composição iônica.

A nanofiltração (NF) é um processo de separação por membranas que tem recebido significativa atenção atualmente e permanece promissora no futuro devido às suas características de baixa demanda energética, alta seletividade e facilidade de operação, o que leva a reduzidos custos operacionais e impactos ambientais. As membranas de NF consistem em uma camada de suporte com uma camada porosa ativa que contém poros de diâmetros de aproximadamente 1 nm. O processo de separação por membranas de NF é dependente de eventos hidrodinâmicos e interfaciais que ocorrem na superfície da membrana e dentro dos poros, envolvendo complexos mecanismos de exclusão estéricos, dielétricos e de partição eletrostática entre as espécies presentes nas soluções e as membranas. Além disso, as propriedades do fluido no interior dos poros da membrana podem ser alteradas devido ao seu confinamento no espaço nanométrico, o que também influencia no processo de separação (BANDINI, 2005; BOURANENE *et al*., 2009; BOWEN & WELFOOT, 2002; OATLEY *et al.*, 2012).

A predição do desempenho da separação por nanofiltração através de modelos tem sido uma área relevante de pesquisa nas últimas décadas. Há uma crescente necessidade de se desenvolver modelos que permitam o desenvolvimento de novos sistemas de membranas e a otimização de instalações existentes. Tais modelos devem ser capazes de prever o fluxo e rejeição iônica em função da diferença de pressão para cada sistema de membranas e determinar as propriedades da membrana necessárias para se atingir uma determinada retenção desejada de forma realística (BANDINI, 2005; STRAATSMA *et al*., 2002).

Atualmente, os modelos preditivos mais amplamente adotados são baseados na equação de Nerst - Planck expandida (ENP) para descrever a transferência de massa através da membrana, a qual considera três importantes mecanismos de transporte iônico: (a) difusão como resultado dos gradientes de concentração, (b) eletromigração como resultado dos gradientes de potencial elétrico e (c) convecção causada pela diferença de pressão através da membrana (BOURANENE *et al*., 2009; BOWEN & WELFOOT, 2002; MOHAMMAD *et al*., 2007; MOHAMMAD *et al*., 2015; ZERAFAT *et al*., 2013). Um dos modelos mais estudados é o modelo DSPM (*Donnan-Steric Pore Model*), originalmente proposto por Bowen e Mukhtar (1996). Este modelo considera fatores de impedimento para corrigir efeitos do confinamento nas propriedades de transporte convectivas e difusivas e um equilíbrio de

partição iônico resultantes de mecanismos estéricos e elétricos na entrada e saída dos poros. Embora este modelo tenha sido considerado acurado na descrição de sistemas simples, tais como aqueles constituídos por moléculas orgânicas, ele não foi capaz de descrever tão bem sistemas com cátions multivalentes. Para melhorar a capacidade de predição deste modelo, Bowen e Welfoot (2002) o revisaram propondo algumas modificações tais como a incorporação de um mecanismo de exclusão dielétrica relacionado à variação da energia de solvatação causada pela reorientação das moléculas de água no poro devido ao confinamento, causando uma redução na sua constante dielétrica. No mesmo período, Bandini e Vezzani (2003) propuseram o modelo DSPM-DE (*Donnan-Steric Pore Model and Dielectric Exclusion*) incorporando outra descrição da exclusão dielétrica causada por um fenômeno denominado "forças de imagem", o qual relaciona a exclusão dielétrica à interação entre o íon e as cargas elétricas induzidas pelo próprio íon na interface de materiais de diferentes constantes dielétricas em relação à solução.

Os modelos descritos, apesar de considerarem vários mecanismos complexos que ocorrem nos poros, utilizam ainda muitas simplificações e ignoram alguns fenômenos de forma a facilitar a sua resolução. Por exemplo, nos modelos DSPM e DSPM-DE a densidade de carga da membrana é obtida por uma função empírica relacionada à concentração eletrolítica na alimentação através de uma isoterma de Freundlich (BANDINI & VEZZANI, 2003; BOWEN & MUKHTAR, 1996). Esse modelo independe do tipo de eletrólito em solução e não considera nenhum efeito de pH. Esta consideração se mostrou apropriada para o caso de algumas soluções de sais simples e misturas em algumas membranas, mas falhou em muitos outros casos (BANDINI, 2005).

Existem atualmente muitas variações da modelagem do processo separação por membranas de nanofiltração no que tange à metodologia de resolução, simplificações e extensões. No entanto, em essência, estes modelos estão sempre relacionados à equação de Nerst-Planck e consideram um escoamento padrão do tipo Hagen-Poiseuille através dos nanoporos (MOHAMMAD *et al.*, 2015). A equação de Hagen-Poiseuille deriva das equações de Navier-Stokes considerando que a velocidade do fluido se reduz à zero na parede do poro, ou seja, uma condição de não-deslizamento. Esta é uma consideração comum para descrever o escoamento de um fluido Newtoniano clássico; no entanto, as reduzidas escalas dos nanoporos fazem com que efeitos moleculares como o deslizamento na parede se tornem mais relevantes. Segundo Sharp e colaboradores (2005), a condição de deslizamento na parede pode ocorrer em canais com diâmetros inferiores a aproximadamente 3 nm. Entretanto,

mesmo nestas condições, a hidrodinâmica do contínuo ainda seria capaz de descrever o escoamento de líquidos devido às fortes forças de interação entre as moléculas.

O fenômeno do deslizamento em escalas micro e nanoscópicas é influenciado por diversos fatores físicos, tais como a natureza das moléculas que compõem o fluido e o sólido, rugosidade da superfície, molhabilidade, temperatura, pressão e viscosidade do fluido, mas as causas do deslizamento continuam sendo assunto de discussão (AMEUR & GALLIÉRO, 2012; ELLIS & THOMPSON, 2004).

A condição de contorno com deslizamento tem recebido atenção recentemente devido à crescente importância dos processos industriais em escalas micro e nanoscópicas. O mecanismo de deslizamento possui aplicações em muitos campos, incluindo a medição de forças intermoleculares e de superfície e a determinação do escoamento em micro e nanoporos. Velocidades de deslizamento tanto em superfícies hidrofóbicas quanto em hidrofílicas vêm sido reportadas através de uma variedade de técnicas experimentais e simulações computacionais em diferentes fluidos e superfícies (CHOI *et al.*, 2003; ELLIS & THOMPSON, 2004). No entanto, até o momento, esta discussão não está presente no contexto da permeação de soluções eletrolíticas através de membranas de nanofiltração carregadas.

Com base no exposto nesta introdução, para se desenvolver um modelo preditivo acurado capaz de prever o desempenho do processo e melhorar sua eficiência, faz-se necessária uma clara compreensão dos complexos fenômenos que governam a separação e permeação de íons por membranas de nanofiltração e das alterações das propriedades dos fluidos confinados que influenciam na eficiência do processo. O desenvolvimento de um modelo com estas características torna possível a simulação de condições de operação para novas aplicações, entre elas, o tratamento da água do mar para injeção em poços com composição iônica especificada como recuperação terciária de petróleo, cujos mecanismos, que envolvem a interação entre os íons da água injetada, a rocha e a água de formação presente no reservatório também devem ser bem compreendidos.

1.2 Objetivos

O objetivo geral desta tese é utilizar modelos de transporte de espécies iônicas em nanoporos para simular o processo de permeação e assim avaliar a possibilidade de se produzir água de injeção de baixa salinidade com composição iônica controlada a partir da água do mar para ser utilizada como técnica de recuperação avançada de petróleo por nanofiltração.

Para se alcançar este propósito, os objetivos específicos desta tese são:

- Avaliar a adequabilidade das premissas usadas nos modelos mais difundidos e propor alternativas de forma a se considerar fenômenos realísticos;
- Analisar a influência dos parâmetros de operação e das características da membrana e do confinamento na rejeição de íons em soluções binárias, ternária e quaternária através da simulação de modelos implementados no software Scilab;
- Investigar a influência da consideração da condição de contorno com deslizamento na predição do desempenho de membranas comerciais de nanofiltração;
- Realizar uma otimização preliminar das condições de operação do processo de permeação da água do mar de forma a se obter as melhores respostas de desempenho;
- Avaliar a utilização da nanofiltração para controle da concentração iônica da água do mar de forma a se obter a composição desejada para ser usada na injeção de poços como técnica de recuperação terciária.

1.3 Organização da tese

Esta tese está dividida em seis capítulos. O Capítulo 1 apresentou uma introdução geral ao assunto abordado nesta tese, explicitando a motivação deste estudo e os objetivos pretendidos. O Capítulo 2 é dedicado à apresentação da fundamentação teórica sobre os princípios da utilização da água de baixa salinidade em processos de recuperação de petróleo e sobre o processo de separação iônica por membranas de nanofiltração, abordando a compreensão dos mecanismos complexos que governam o transporte iônico através dos

poros, as unidades industriais e o estado da arte da modelagem da nanofiltração. No Capítulo 3 é discutida a validade da consideração da hipótese do contínuo no escoamento em nanocanais e é realizada a modelagem do escoamento em membranas de nanofiltração considerando a condição de contorno com deslizamento entre o fluido e as paredes do nanoporo. Também é discutida a alteração da viscosidade da água devido ao confinamento e é proposta uma correlação que considera o efeito do deslizamento. O Capítulo 4 apresenta a metodologia desenvolvida neste trabalho para simulação e avaliação da permeação de soluções eletrolíticas diluídas (soluções binária, ternária e quaternária) e concentradas (água do mar). No Capítulo 5 são apresentados os resultados e discussões obtidos ao longo desta tese. Finalmente, o Capítulo 6 sintetiza as conclusões deste trabalho e apresenta as sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2: FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Injeção de água como método de recuperação

2.1.1 Conceitos

A produção de petróleo a partir de um poço ocorre devido a dois principais efeitos (THOMAS, 2004):

- Descompressão, que causa a expansão dos fluidos contidos no reservatório e contração do volume poroso.
- Deslocamento de um fluido por outro fluido.

A energia do reservatório é manifestada através da pressão à qual os fluidos estão submetidos e com a qual são capazes de vencer a resistência dos canais porosos (THOMAS, 2004). À medida que o fluido é produzido, a pressão interna do reservatório se reduz e métodos de recuperação adicionais podem ser necessários.

Os métodos de recuperação visam à obtenção adicional de petróleo além daquela que se obteria com a energia natural do reservatório. A recuperação pode ser classificada como primária, secundária ou terciária, embora a definição para cada classificação ainda seja controversa (THOMAS, 2004). As definições mais comuns para os tipos de recuperação são apresentadas a seguir.

Recuperação primária

É a produção resultante da atuação da energia natural do reservatório. Os principais mecanismos naturais que mantêm a pressão do reservatório são: gás em solução, capa de gás e influxo de água. O fator de recuperação médio desses mecanismos em relação ao volume de óleo original é inferior a 20% para reservatório com gás em solução, 20-30% para capa de gás e 30 a 40% para influxo de água (THOMAS, 2004).

Recuperação secundária ou convencional

Adotando-se a conotação cronológica, é definida como o segundo esforço para se aumentar a recuperação de óleo em um reservatório. Considerando a natureza do processo,

pode ser definida como a injeção de fluidos no reservatório (geralmente água ou gás) com a finalidade se manter a pressão, garantindo a produção, ao fazer o óleo escoar para fora dos poros e ocupar o espaço deixado por ele (BRESSAN, 2008; THOMAS, 2004). Pode ser considerado um processo mecânico, já que a sua finalidade é apenas deslocar o óleo para fora dos poros da rocha, sem considerar as interações de natureza química entre os fluidos ou entre os fluidos e a rocha (THOMAS, 2004). O fator de recuperação adicional dos métodos secundários é entre 20 a 35% do volume original de petróleo ou OOIP (do inglês, *Original Oil in Place*).

Recuperação terciária ou avançada

Também conhecido como EOR (do inglês, *Enhanced Oil Recovery* ou Recuperação Avançada de Petróleo), é o terceiro esforço de recuperação de petróleo adotando-se a conotação cronológica. Também envolve a injeção de fluidos no reservatório, mas é constituída por métodos não-mecânicos (THOMAS, 2004). Alguns dos métodos de recuperação terciária ou avançada são mostrados na Tabela 2.1:

Tabela 2.1 – Métodos Avançados de Recuperação de Petróleo em reservatórios

Métodos	**Aplicação**	**Exemplos**
Térmicos	Reservatório com óleos muito viscosos	- Injeção de fluidos aquecidos - Combustão *in situ*
Químicos	Necessidade de interação química entre fluidos para melhorar o deslocamento	- Injeção de polímeros - Injeção de tensoativos
Biológicos	Produção de substâncias provenientes de microrganismos que auxiliam na recuperação	- Injeção de microrganismos escolhidos
Eletromagnéticos	Aquecimento do reservatório	- Aplicação de diferença de potencial entre poços do campo, gerando ondas eletromagnéticas

Após a extração natural do petróleo contido no reservatório, a injeção de água é o método mais comum de recuperação de petróleo (ATTHAWUTTHISIN, 2012), mantendo a pressão do reservatório acima do ponto de bolha e aumentando o seu fator de recuperação através do deslocamento do óleo em direção ao poço por forças viscosas.

Considerando este método, a água do mar é geralmente a escolha de fluido para a injeção em operações *offshore* e próximas à costa, devido à sua abundância e compatibilidade aceitável com a salinidade da maioria dos reservatórios (BADER, 2007).

A injeção de água do mar é considerada uma técnica de recuperação secundária, já que não são injetadas substâncias especiais que causem a alteração do reservatório (AUSTAD *et al*., 2010). Assim, espera-se um comportamento puramente mecânico de deslocamento do óleo para fora dos poros durante o processo de injeção de água, não se esperando interações iônicas ou interferências do fluido na rocha-reservatório.

2.1.2 Composição da água do mar

A composição da água do mar apresenta, em média, as concentrações mostradas na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 - Composição média dos principais elementos da água do mar (adaptado de DOW, 2005)

Íon	**Concentração (mg/L)**
Cálcio (Ca^{2+})	410
Magnésio (Mg^{2+})	1.310
Sódio (Na^{+})	10.900
Potássio (K^{+})	390
Bário (Ba^{2+})	0,05
Estrôncio (Sr^{2+})	13
Ferro (Fe^{3+})	<0,02
Manganês (Mn^{2+})	<0,01
Sílica (SiO_2)	0,04 – 8
Cloro (Cl^{-})	19.700
Sulfato (SO_4^{2-})	2.740
Fluoreto (F^{-})	1,4
Brometo (Br^{-})	65
Nitrato (NO_3^{-})	<0,7
Bicarbonato (HCO_3^{-})	152
Boro (B^{3+})	4 - 5
Outros	
TDS (Total de Sólidos Dissolvidos)	35.000 mg/L
pH	8,1

A água do mar com TDS de 35.000 mg/L é considerada padrão, já que sua composição é aproximadamente a mesma em todo o mundo. No entanto, em alguns locais o teor de TDS pode variar em uma faixa ampla, podendo ir de 7.000 mg/L no Mar Báltico até mais de 45.000 mg/L no Mar Vermelho e Golfo Pérsico (DOW, 2005).

2.1.3 Problemas associados à injeção de água do mar

Conforme se pode observar na Tabela 2.2 mostrada anteriormente, a água do mar em geral contém quantidades elevadas do íon sulfato (SO_4^{2-}), em torno de 2.700 mg/L, enquanto que a água de formação nos reservatórios de petróleo contém, em geral, íons cálcio (Ca^{2+}), bário (Ba^{2+}) e/ou estrôncio (Sr^{2+}). O contato entre as águas de formação e do mar pode causar a geração de sais de sulfatos insolúveis que precipitam, conforme reações representadas pelas Equações 2.1 a 2.3, podendo reduzir a permeabilidade do reservatório e também causar deposições nos internos das tubulações (BADER, 2007).

$$Ca^{2+} + {SO_4}^{2-} \rightarrow CaSO_4 \downarrow \tag{2.1}$$

$$Ba^{2+} + {SO_4}^{2-} \rightarrow BaSO_4 \downarrow \tag{2.2}$$

$$Sr^{2+} + {SO_4}^{2-} \rightarrow SrSO_4 \downarrow \tag{2.3}$$

Além disso, nos poços geralmente há a presença de bactérias redutoras de sulfato, que metabolizam o sulfato liberando gás sulfídrico (H_2S). A injeção de água do mar rica em sulfatos pode causar a proliferação de tais bactérias e contínua formação de H_2S no poço, tornando o reservatório ácido. Isto pode causar a acidificação do gás e do óleo, fazendo-os perder valor, além de gerar problemas de corrosão nos equipamentos.

Dessa maneira, antes da injeção no poço a água do mar deve passar por um processo de remoção de sulfato no qual são utilizadas membranas de nanofiltração (NF) capazes de reduzir o teor de sulfato para valores inferiores a 100 mg/L. A operação da NF, em geral, é conduzida com diferenças de pressões através das membranas entre 20 a 30 bar (SU *et al.*, 2012), conforme será detalhado posteriormente neste trabalho.

Outro fator de preocupação na composição da água destinada à injeção é a presença de oxigênio dissolvido, cujo teor de saturação está em torno de 8 mg/L (VASCONCELOS, 2009). A presença desta quantidade de oxigênio na água pode causar corrosão nas tubulações e colunas de produção, prejudicando ou interrompendo o processo. Dessa forma, a unidade de remoção de sulfatos utiliza uma desaeradora, para reduzir o teor de oxigênio de 8 mg/L para 0,050 mg/L (50 μg/L). Como o teor máximo recomendado de oxigênio na água é de 0,010

mg/L (VASCONCELOS, 2009), é necessária também a injeção de sequestrantes de oxigênio antes da injeção no poço, tais como bissulfito de sódio, $NaHSO_3$, que reage e consome o oxigênio dissolvido em soluções aquosas, gerando íons sulfato.

2.1.4 Injeção de água do mar de salinidade reduzida

Apesar de a injeção de água ser considerada um método secundário puramente mecânico, estudos têm mostrado que a água injetada que possui composição diferente da água de formação original pode perturbar o equilíbrio estabelecido do sistema do reservatório (AUSTAD *et al*., 2010).

Durante o processo de estabelecimento de um novo equilíbrio, as propriedades de molhabilidade da rocha podem ser alteradas, o que pode resultar em um aumento da recuperação de petróleo.

A molhabilidade de um sistema rocha-fluido é definida como a habilidade de um fluido, na presença de outro, em se espalhar na superfície da rocha, sendo um fator importante nos processos de escoamento dos fluidos pelos interstícios das rochas do reservatório na produção de óleo e gás (TORSÆTER & ABTAHI, 2003).

A tendência de uma gota de líquido, quando colocada em uma superfície sólida, em se espalhar e cobrir a superfície ou ficar na forma arredondada é medida através do ângulo de contato (HUNTER, 1993). No caso de o líquido se espalhar, o ângulo de contato Θ tende ao máximo. Já se a tendência for formar gotículas sobre a superfície, o ângulo Θ diminui.

Quando dois líquidos imiscíveis estão em contato com uma superfície sólida, o líquido com maior afinidade físico-química pelo material constituinte do sólido tende a se espalhar ou aderir à superfície (TORSÆTER & ABTAHI, 2003). Assim, em um sistema óleo – água–sólido, para que o sistema seja completamente molhável à água, o ângulo de contato do óleo com o sólido deve ser mínimo, próximo de 0° com praticamente nenhum contato entre as duas fases, e o ângulo de contato da água com o sólido deve ser máximo, ou seja, próximo de 180° (HOLTER, 2012). Tais condições podem ser observadas na Figura 2.1 a seguir.

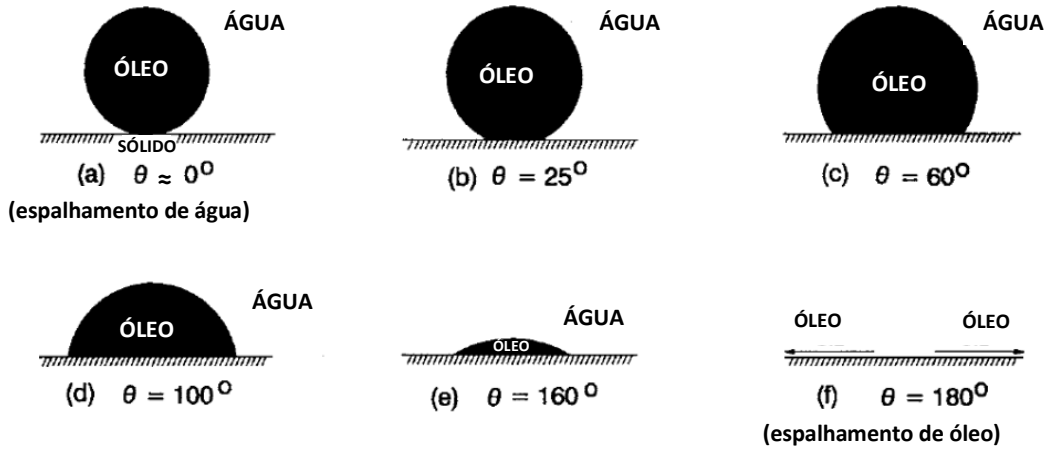


Figura 2.1 - Ângulos de Contato em sistemas óleo-água-sólido (adaptado de HOLTER, 2012).

Quando um reservatório é molhável à água, considera-se que o processo de recuperação de óleo por injeção de água é mais eficiente (HOLTER, 2012).

A molhabilidade de um reservatório depende, em geral, dos seguintes fatores (TORSÆTER & ABTAHI, 2003):

- Material da rocha e geometria do poro.
- Mecanismos geológicos (acúmulo e migração).
- Composição e quantidade de óleo e água.
- Parâmetros físicos, como pressão e temperatura.
- Mecanismo durante a produção, como mudanças na saturação, pressão e composição.

A molhabilidade na superfície dos poros de uma rocha ainda não é completamente compreendida, sendo objeto de muitos estudos.

Assim, a injeção de água com composição diferente da água de formação é capaz de alterar propriedades de molhabilidade, agindo como um processo de recuperação terciária (AUSTAD *et al.*, 2010). O efeito da composição iônica da água de injeção foi mostrado por Hadia e colaboradores (2013), os quais observaram através de experimentos com arenitos Berea de diferentes molhabilidades que a injeção de água com menor salinidade do que a água do mar pode gerar um aumento na recuperação de petróleo presente nas rochas areníticas.

As avaliações sobre a utilização de água de baixa salinidade como método avançado de recuperação de petróleo indicam que o TDS da água injetada deve estar entre 200 mg/L e

5.000 mg/L, enquanto que a água do mar injetada sem redução da salinidade possui TDS em torno de 35.000 mg/L, conforme apresentado na Tabela 2.2.

A redução da salinidade para valores inferiores a 200 mg/L pode ser prejudicial à produção, pois a água com muito baixa salinidade pode danificar a estrutura do reservatório. A água de formação na maioria dos reservatórios é tipicamente hipersalina contendo íons cloreto e cátions alcalinos como cálcio, estrôncio, bário e, em alguns casos, rádio. A injeção de água com muito baixa salinidade, além de ser uma opção mais cara tanto para campos *offshore* como *onshore*, pode causar danos devido à incompatibilidade de salinidade. Se a água de injeção possuir salinidade muito diferente da água de formação, as argilas nos reservatórios podem inchar ou se dispersar, fazendo com que partículas sejam liberadas e bloqueiem os poros (BADER, 2007).

Dessa maneira, a produção de água de baixa salinidade para injeção com o intuito de aumentar a produção deve ser conduzida determinando a composição ótima da água de injeção, adequando-se às características do reservatório para que seus benefícios sejam percebidos.

2.1.4.1 Vantagens e desvantagens da injeção de água de baixa salinidade

Diversos estudos têm evidenciado as possíveis vantagens da injeção de água de baixa salinidade (GAMAGE *et al*., 2011; HADIA *et al*., 2011; HADIA *et al*., 2013; FATHI *et al*., 2010; HASANOV, 2010).

Em laboratório, demonstrou-se que o fator de recuperação de óleo pode aumentar em 40% com a utilização de água com baixa salinidade. Além disso, este procedimento está sendo considerado ambientalmente mais seguro, quando comparado a outros métodos como a injeção de polímeros e surfactantes (HASANOV, 2010).

No entanto, algumas desvantagens e desafios do método, listados a seguir, devem ser considerados (HASANOV, 2010).

- Os mecanismos responsáveis pelos efeitos da injeção de água de baixa salinidade ainda não são plenamente compreendidos.
- Os custos de produção da água de baixa salinidade podem variar bastante, a depender de sua disponibilidade, principalmente em aplicações *offshore*.

- A injeção de água de salinidade muito reduzida pode ser perigosa, devido à possibilidade de causar danos ao reservatório e bloqueio dos poros.
- A composição mais adequada da água de injeção deve ser bem determinada.

2.1.4.2 Mecanismos de interação da água de baixa salinidade

Estudos encontrados na literatura (ATTHAWUTTHISIN, 2012; HUGHES *et al.*, 2012; ZEINIJAHROMI *et al.*, 2011) demonstram a influência da injeção da água de baixa salinidade no aumento da recuperação de petróleo em reservatórios. No entanto, conforme mencionado anteriormente, os mecanismos responsáveis por este fenômeno ainda não estão bem compreendidos, havendo diversas hipóteses que tentam justificá-lo. Os principais mecanismos são descritos a seguir.

Migração de partículas minerais por indução

Este mecanismo é definido como a remoção de pequenas partículas minerais das superfícies das rochas em condições de baixa salinidade. A migração das partículas acaba por bloquear poros estreitos, causando desvios microscópicos da água injetada, forçando-a a seguir por outros caminhos (HUGHES *et al.*, 2012).

A visão tradicional da migração de partículas é que ela deveria ser evitada devido ao efeito de redução de permeabilidade no reservatório. No entanto, a redução induzida da permeabilidade efetiva à água em algumas regiões do reservatório pode melhorar a mobilidade e o desempenho da extração de óleo (ZEINIJAHROMI *et al.*, 2011). Com a redução da permeabilidade o tempo no qual ocorre a chegada do fluido injetado no poço produtor (*breakthrough*) aumenta, bem como a eficiência da inundação (ATTHAWUTTHISIN, 2012).

A migração das partículas minerais se deve provavelmente à expansão da camada elétrica dupla e aos mecanismos de troca iônica (ATTHAWUTTHISIN, 2012). A camada elétrica dupla consiste em uma camada interna com íons positivos adsorvidos e uma camada externa difusa com íons predominantemente negativos. A espessura da camada elétrica dupla (d_{dc}) depende da concentração de íons na fase aquosa ([íons]) e de sua carga (z), como descrito na Equação 2.4.

$$d_{dc} \propto \frac{1}{\sqrt{[íons]\sqrt{z}}} \tag{2.4}$$

A relação anterior mostra que a camada dupla expande em presença de água de baixa salinidade comparado à presença de água de alta salinidade. A Figura 2.2 mostra a expansão da camada dupla ao se reduzir a salinidade da água.

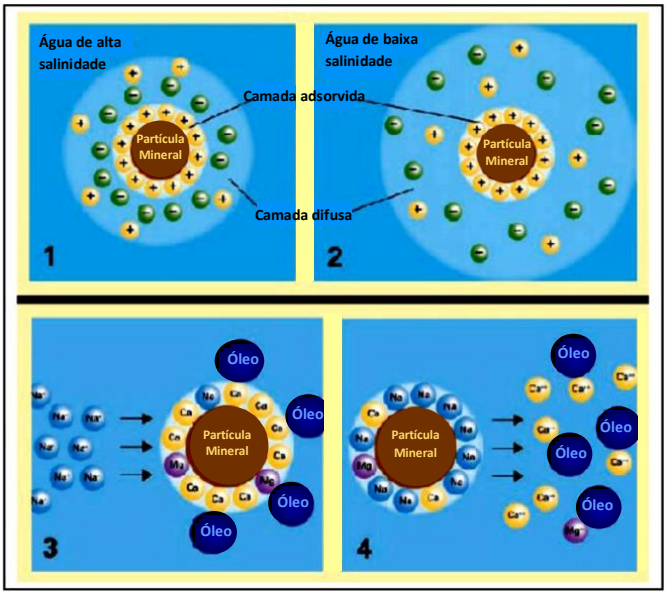


Figura 2.2 - Modificação da camada elétrica dupla e mecanismo de extração de óleo aderido nas partículas minerais: (1) em presença de água de alta salinidade; (2) em presença de água de baixa salinidade; (3) penetração dos íons Na^+ na camada dupla, deslocando íons divalentes e (4) quebra das pontes entre íons divalentes e o óleo e liberação do óleo (ATTHAWUTTHISIN, 2012).

A camada adsorvida de íons positivos contém íons divalentes como cálcio (Ca^{2+}) e magnésio (Mg^{2+}), presentes na água de formação, que agem como pontes entre a partícula mineral negativa e os compostos polares presentes nas gotículas de óleo. No mecanismo proposto na literatura, ao se injetar água de baixa salinidade a dupla camada se expande, permitindo que íons monovalentes presentes na água, como o sódio (Na^+), consigam penetrar na dupla camada (Figura 2.2, quadro 3). Os íons monovalentes então deslocam os íons divalentes de forma a aumentar a repulsão eletrostática entre as partículas minerais e o óleo. Quando as forças repulsivas superam as forças de ligação das pontes catiônicas multivalentes, a ligação entre óleo e partículas minerais se quebra e o óleo é dessorvido (Figura 2.2, quadro 4) (ATTHAWUTTHISIN, 2012).

Outros parâmetros influenciam a liberação de partículas minerais, tais como pH, temperatura e velocidade. No entanto, a redução da salinidade da água injetada é o método mais prático de controle da mobilidade por indução da migração de partículas minerais, já que os demais parâmetros não são facilmente alteráveis (ZEINIJAHROMI *et al.*, 2011).

Alterações de molhabilidade

A alteração das características do reservatório de molhável ao óleo para molhável à água geralmente aumenta a recuperação durante a inundação por água (HUGHES *et al.*, 2012; SHALABI *et al.*, 2014).

Até o momento, as evidências experimentais indicam que as alterações de molhabilidade são produto de uma interação complexa entre a rocha, a água e o óleo que depende da temperatura e do histórico de saturação (HUGHES *et al.*, 2012). Tais alterações podem ser explicadas por dois mecanismos: Troca Iônica Multicomponente (MIE – Multicomponent Ion Exchange) e Indução por pH.

- Troca Iônica Multicomponente (MIE)

Baseia-se na ideia de que os cátions multivalentes presentes na água de formação, em especial o Ca^{2+} e o Mg^{2+}, formam uma ponte entre o óleo negativamente carregado e as partículas minerais. Os cátions se ligariam aos componentes polares presentes na fase óleo (resinas e asfaltenos) formando complexos organo-metálicos e promovendo condições favoráveis ao molhamento da superfície da rocha pelo óleo. Durante a injeção da água de baixa salinidade ocorre a troca iônica, removendo os compostos orgânicos polares e os complexos organo-metálicos da superfície. Como resultado, tem-se uma superfície mais hidrofílica, molhável à água, o que resulta no aumento da recuperação de óleo (ATTHAWUTTHISIN, 2012).

Dessa forma considera-se que as argilas minerais, principalmente a caulinita, devem estar presentes. Além disso, a água de formação deve conter alguma concentração de íons Ca^{2+} e Mg^{2+} para que o método funcione e o óleo cru deve conter componentes polares (HUGHES *et al.*, 2012).

- Indução por pH

Segundo Austad e colaboradores (2010), nas condições do reservatório, o pH da água de formação é cerca de 5 devido aos gases ácidos dissolvidos como CO_2 e H_2S. Neste pH, componentes ácidos e protonados do óleo cru e cátions, especialmente os divalentes provenientes da água de formação como o Ca^{2+} estão adsorvidos nas argilas minerais.

Ao se injetar a água de baixa salinidade, promovendo a dessorção do Ca^{2+}, o pH na vizinhança da argila mineral próxima à interface aumenta, já que o Ca^{2+} é substituído pelo H^+

da água. A rápida reação entre OH^- e o material ácido e protonado adsorvido causa a dessorção do material orgânico da argila, obtendo-se aumento na recuperação do óleo (AUSTAD *et al*., 2010).

Este mecanismo requer a presença de argilas com alta capacidade de troca iônica, sendo as principais, em ordem decrescente de importância: montmorillonita, illita/mica e caulinita, além da presença de compostos polares no óleo cru (HUGHES *et al.*, 2012).

Tendo em vista que os mecanismos descritos anteriormente são todos factíveis, é possível que as observações de aumento na recuperação de óleo devido à injeção de água de baixa salinidade sejam resultado de uma combinação de todos os efeitos.

2.2 Princípios da nanofiltração

A água do mar apresenta um teor elevado de sulfatos em sua composição, podendo ocasionar problemas na produção conforme descrito anteriormente. Dessa maneira, antes da injeção no poço a água do mar deve passar por um processo de remoção de sulfato, no qual são utilizadas membranas de nanofiltração (NF).

2.2.1. O processo de separação por Nanofiltração

Reporta-se que o desenvolvimento da nanofiltração teve início em torno da década de 70 em uma tentativa de se desenvolver membranas de osmose inversa (OI) que operassem a menores pressões, reduzindo os custos energéticos do processo (VAN DER BRUGGEN & GEENS, 2008).

As membranas de NF possuem uma característica única de separação seletiva de íons divalentes e multivalentes, sendo capazes de processar a água do mar e gerar água salina com baixo conteúdo de sulfato (SU *et al*., 2012).

As características das membranas de nanofiltração ficam entre as de ultrafiltração (UF), que possuem tamanho de poro maior, e as de osmose inversa (OI), que possuem maior capacidade de retenção para íons monovalentes (SCHAEP *et al.*, 1998). A massa molar nominal de exclusão (MWCO – molecular weight cut off) para as membranas NF, definida como a massa molar da molécula com 90% de rejeição pela membrana, é na faixa de 150 a 300 Dalton (SHÄFER *et al.*, 2005).

As membranas NF tipicamente possuem as seguintes características (VAN DER BRUGGEN & GEENS, 2008; PAUL & JONS, 2016):

- Diâmetros de poro menores que 2 nm.
- Alta rejeição de íons multivalentes (>99%).
- Baixa a moderada rejeição de íons monovalentes (0-70%).
- Alta rejeição de compostos orgânicos com massa molar entre 150 e 300 Dalton.
- Rejeição de íons neutros e positivos relacionada principalmente ao seu tamanho e formato.

A eficiência de separação dos sistemas de nanofiltração está relacionada a um complexo mecanismo que inclui efeitos estéricos, dielétricos e eletrostáticos entre a membrana e a solução, sendo normalmente explicado em termos de efeitos de carga e tamanho (BANDINI, 2005; BOURANENE *et al*., 2009). O transporte de solutos sem carga ocorre por convecção devido a uma diferença de pressão e por difusão devido ao gradiente de concentração através da membrana. Para os componentes com carga, ocorre também interação eletrostática entre o componente e a membrana, uma vez que a maioria das membranas de nanofiltração contêm grupos iônicos fixos (SCHAEP *et al.*, 1998).

As membranas de nanofiltração possuem aplicações em diversas áreas tais como abrandamento para remoção da dureza e tratamento de água, farmacêutica, alimentos e biotecnologia. Em plantas de dessalinização, a NF é comumente usada como pré-tratamento da água do mar (MOHAMMAD *et al*., 2007).

Estudos envolvendo a nanofiltração vêm se intensificado nos últimos anos, o que pode ser observado pelo crescente número de publicações em diferentes áreas. A Figura 2.3 mostra os principais assuntos abordados em 1642 publicações entre os anos de 2008 e 2015. Nota-se que tópicos tais como modelagem da nanofiltração e projeto de sistemas de separação ainda possuem uma parcela reduzida em relação ao total de estudos publicados (aproximadamente 7% e 0,5%, respectivamente), o que torna estes estudos ainda mais necessários. Além disso, apesar de a nanofiltração ser usada com sucesso no processo de tratamento de água para injeção em poços há mais de 30 anos, não há muitos trabalhos de pesquisa sobre essa aplicação (SU *et al.*, 2012).

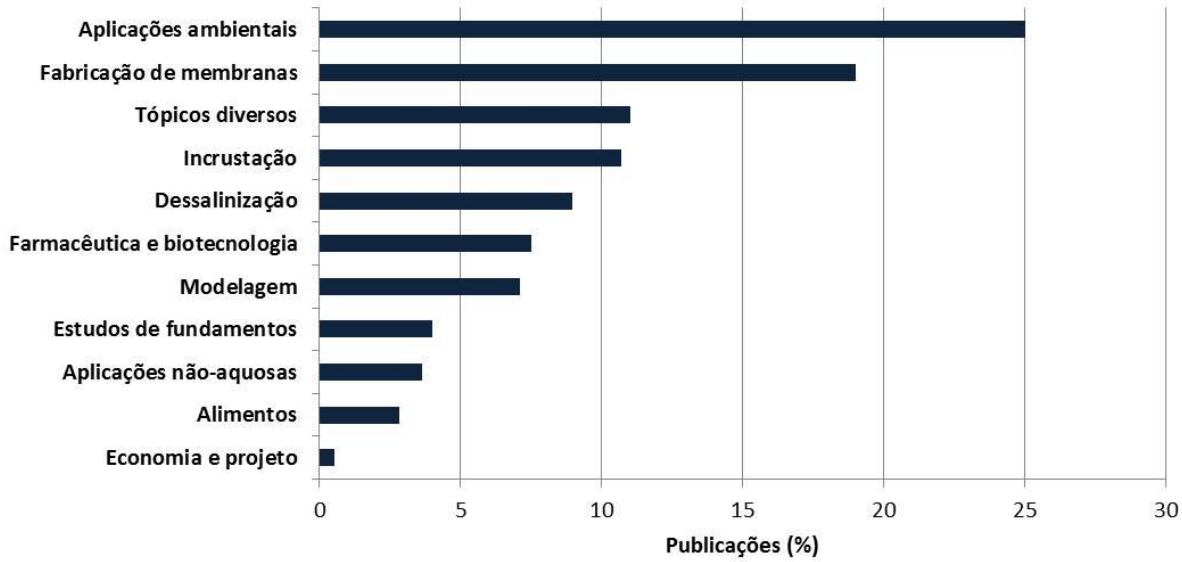


Figura 2.3 – Perfil de publicações sobre nanofiltração na base Scopus (adaptado de MOHAMMAD *et al*., 2015)

2.2.2. Morfologia da membrana

Tradicionalmente, os materiais usados em membranas de nanofiltração são constituídos de polímeros orgânicos (VAN DER BRUGGEN & GEENS, 2008). As membranas de nanofiltração normalmente consistem em uma fina camada ativa de poliamida ou outros compostos, através da qual a separação ocorre, sobre uma camada de suporte polimérico de polissulfona. A membrana tem uma boa estabilidade mecânica devido à camada de suporte porosa, que apresenta uma resistência mínima à permeação e tem um carácter não seletivo (ARTUG, 2007).

Em comparação com a as membranas de acetato de celulose (AC), por exemplo, uma das desvantagens das membranas de poliamida é a baixa tolerância ao cloro e a alta propensão à deposição de sedimentos na superfície da membrana ou dentro de seus poros. No entanto, elas são mais estáveis em solventes orgânicos do que as membranas de AC e não são compactados sob certas pressões aplicadas como ocorre com as de AC (ARTUG, 2007). Além disso, as membranas de poliamida apresentam alta rejeição a sais (LINDER & KEDEM, 2005).

Algumas membranas comerciais e suas propriedades conforme especificadas pelo fabricante são apresentadas na Tabela 2.3 (MOHAMMAD *et al*., 2015).

Tabela 2.3 – Membranas de nanofiltração comerciais (adaptado de MOHAMMAD *et al*., 2015)

Membrana	Fabricante	MWCO (Da)	T. máxima (°C)	Faixa de pH	Rejeição de sais	Material da camada ativa
NF270	Dow Filmtec	200–400	45	2–11	> 97%	Poliamida composta
NF200	Dow Filmtec	200–400	45	3–10	50–65% $CaCl_2$ 3% MgSO4	Poliamida composta
NF90	Dow Filmtec	200–400	45	3–10	85–95% NaCl > 97% $CaCl_2$	Poliamida composta
TS80	TriSep	150	45	2–11	99%	Poliamida
TS40	TriSep	200	50	3–10	99%	Polipiperazinamina
XN45	TriSep	500	45	2–11	95%	Poliamida
UTC20	Toray	180	35	3–10	60%	Polipiperazinamina
TR60	Toray	400	35	3–8	55%	Poliamida composta reticulada
CK	GE Osmonics	2000	30	5–6.5	94% $MgSO_4$	Acetato de celulose
DK	GE Osmonics	200	50	3–9	98% $MgSO_4$	Poliamida
DL	GE Osmonics	150–300	90	1–11	96% $MgSO_4$	Poliamida composta aromática
HL	GE Osmonics	150–300	50	3–9	98% $MgSO_4$	Poliamida composta aromática
NFX	Synder	150–300	50	3–10.5	99% $MgSO_4$ 40% NaCl	Poliamida composta
NFW	Synder	300–500	50	3–10.5	97% $MgSO_4$ 20% NaCl	Poliamida composta
NFG	Synder	600–800	50	4–10	50% $MgSO_4$ 10% NaCl	Poliamida composta
TFC SR100	Koch	200	50	4–10	> 99%	Poliamida composta
SR3D	Koch	200	50	4–10	> 99%	Poliamida composta
SPIRAPRO	Koch	200	50	3–10	99%	Poliamida composta
ESNA1	Nitto-Denko	100–300	45	2–10	89%	Poliamida composta
NTR7450	Nitto-Denko	600–800	40	2–14	50%	Poli(éter sulfona)
NP010	Nadir	-		95	35 - 75% Na_2SO_4	Poli(éter sulfona)
NP030	Nadir	-		95	80 - 95% Na_2SO_4	Poli(éter sulfona)

As membranas de nanofiltração contêm grupos funcionais que podem ser carregados, dependendo do pH da solução em contato com a membrana. Tipicamente, as membranas de NF são negativamente carregadas, com ponto isoelétrico em torno de pH 3 – 4 (VAN DER BRUGGEN & GEENS, 2008). Os mecanismos envolvidos na formação da densidade de carga superficial da membrana são discutidos a seguir.

2.2.3. Densidade de carga superficial da membrana

Quando a membrana entra em contato com uma solução eletrolítica, ela adquire uma carga elétrica através de diversos mecanismos, dentre os quais a dissociação de grupos funcionais e adsorção de íons da solução. Dessa forma, as cargas das membranas são influenciadas pelo tipo e concentração das espécies iônicas da solução eletrolítica (SCHAEP & VANDECASTEELE, 2001; BANDINI, 2005).

O estado elétrico da superfície da membrana é determinado pela distribuição de íons ao redor dela. A carga superficial da membrana pode influenciar a distribuição de íons na solução devido à condição de eletroneutralidade de forma que a concentração de contra-íons próximos à membrana é maior do que na solução. Isto faz com que uma dupla camada elétrica seja gerada na superfície da solução (SCHAEP & VANDECASTEELE, 2001). Esta camada é composta pela camada de Stern, imóvel e de carga fixa e firmemente ligada à superfície e a camada difusa, móvel (ARTUG, 2007, DELGADO *et al*., 2007). A camada de Stern também pode ser subdividida pela camada interna de Helmholtz (conhecida por IHL), onde alguns íons com maior afinidade pela superfície são adsorvidos de forma mais específica, e pela camada externa de Helmholtz (OHL), onde os íons interagem por forças eletrostáticas e onde se inicia a camada difusa (DELGADO *et al.*, 2007) . Este esquema é apresentado na Figura 2.4.

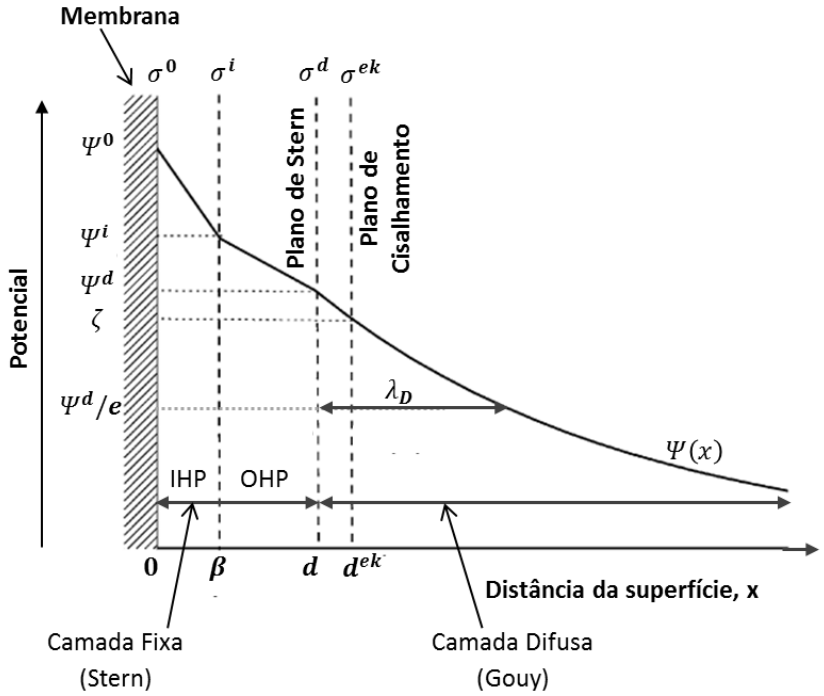


Figura 2.4 – Esquema da camada dupla elétrica na interface membrana-solução (adaptado de ARTUG, 2007 e DELGADO *et al.*, 2007)

Uma diferença de potencial é criada entre a superfície e a solução devido à carga da membrana. O potencial elétrico diminui na direção da solução até que chegue a zero. A espessura da camada dupla é representada pelo comprimento de Debye λ_D que é definido como a espessura da camada difusa quando o potencial tem um valor de Ψ^d/e, onde Ψ^d é o potencial no plano de Stern (potencial de Stern) e e = 2,718, e é calculado com a Equação 2.5 a seguir (ARTUG, 2007; SCHAEP & VANDECASTEELE, 2001).

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{RT\varepsilon_0\varepsilon_b}{2F^2I}} \tag{2.5}$$

Onde R é a constante universal dos gases (J mol^{-1} K^{-1}), T é a temperatura absoluta (K), ε_0 é a permissividade do espaço livre (8,85419 x 10^{-12} C^{2}J^{-1}m^{-1}), ε_b é a constante dielétrica no seio da solução (adimensional), F é a constante de Faraday (96487 C mol^{-1}) e I é a força iônica definida pela Equação 2.6 (mol m^{-3}).

$$I = 0{,}5 \sum_i^n z_i{}^2\, C_i \tag{2.6}$$

Durante o escoamento tangencial pela superfície carregada, uma fina camada do fluido, chamada camada estagnante, adere-se à superfície em uma extensão desde a superfície

até uma distância d^{ek}, originando o plano de cisalhamento (Figura 2.4). O potencial neste plano é identificado como potencial zeta (DELGADO *et al.*, 2007).

O plano de Stern é definido como uma "fronteira" entre as camadas difusa e não difusa, enquanto que o plano de cisalhamento seria uma "fronteira" entre os fluidos móveis e imóveis, sendo ambos os planos uma abstração da realidade. Em geral, estudos mostram que o plano de cisalhamento fica localizado muito próximo do plano de Stern (DELGADO *et al.*, 2007).

Apesar de o potencial de Stern ser o real potencial que influencia no comportamento das partículas carregadas, ele não é mensurável. Considera-se, desta forma, que o potencial zeta pode substituí-lo, sendo determinado com base na natureza da superfície, sua carga (normalmente determinada pelo pH), concentração eletrolítica da solução, natureza dos eletrólitos e do solvente e potencial de fluxo.

O potencial de fluxo é definido por Delgado e colaboradores (2007) como sendo a diferença de potencial em condição de corrente elétrica nula causada pelo escoamento de um fluido sob gradiente de pressão através de um capilar, diafragma ou membrana. Este potencial é criado pelo acúmulo de cargas causado pelo movimento dos contra-íons na membrana.

A relação entre o potencial zeta ζ (V), o potencial de fluxo $\Delta\varphi$ (V) e a diferença de pressão aplicada ΔP (Nm^{-2}) é dada pela Equação de Helmholtz-Smoluchowski que, para soluções de baixa condutividade de superfície (concentração de eletrólitos em torno de a 10^{-3} M) pode ser considerada conforme a Equação 2.7 a seguir (HAGMEYER & GIMBEL, 1999; ARTUG, 2007).

$$\zeta = \frac{\Delta\varphi}{\Delta P}\frac{\eta_0}{\varepsilon_0\varepsilon_b}\lambda_0 \qquad (2.7)$$

Onde η_0 é a viscosidade do solvente em solução ($N.s\ m^{-2}$), ε_0 é a permissividade do espaço livre ($8{,}85419 \times 10^{-12}\ C^2\ J^{-1}\ m^{-1}$), ε_b é a constante dielétrica no poro (adimensional) e λ_0 é a condutividade da solução ($\Omega^{-1}\ m^{-1}$).

De forma a se evitar o possível efeito da condutância interfacial no potencial de fluxo, subestimando o potencial zeta, no caso de membranas com poros pequenos, esta equação é normalmente corrigida pela abordagem de Fairbrother-Mastin (Equação 2.8) a qual considera as resistências e medidas de condutividade em condições nas quais a condutância interfacial se torna desprezível.

$$\zeta = \left(\frac{\Delta\varphi}{\Delta P}\right)\frac{\eta_0}{\varepsilon_0\varepsilon_b}\frac{\lambda_0}{\lambda_h}\frac{R}{R_h} \tag{2.8}$$

onde λ_0 é a condutividade do eletrólito em circulação ($S.m^{-1}$), η_0 é a viscosidade do solvente no seio da solução ($N.s\ m^{-2}$) e Rh e R são as resistências elétricas medidas ao longo do canal contendo a solução salina de referência e a solução eletrolítica, respectivamente.

Neste modelo considera-se que a densidade de carga superficial efetiva da membrana é similar à densidade de carga na superfície de cisalhamento e pode então ser calculada com a Equação de Gouy-Chapmann (HUNTER, 1981) (Equação 2.9), que relaciona a densidade de carga e o potencial zeta.

$$\sigma_s = \left[2\varepsilon_0\varepsilon_b k_b T \sum_i C_i N_A \left(exp\left(-\frac{z_i e\zeta}{k_b T}\right) - 1\right)\right]^{0,5} \tag{2.9}$$

Esta equação pode ser simplificada para a equação 2.10 (SCHAEP & VANDECASTEELE, 2001):

$$\sigma_s = \frac{\varepsilon_0\varepsilon_b\,\zeta}{\lambda_D} \tag{2.10}$$

Assim, a densidade de carga superficial efetiva da membrana pode ser estimada a partir do potencial zeta da membrana, que por sua vez é calculado a partir do potencial de fluxo determinado através de analisadores eletrocinéticos.

Considerando que a carga superficial da membrana é uniformemente distribuída no volume vazio do poro, a densidade de carga da membrana pode ser convertida para unidades de concentração através da Equação 2.11 a seguir (HAGMEYER & GIMBEL, 1999).

$$X_d = \frac{2\sigma_s}{r_p F} \tag{2.11}$$

Segundo Bandini (2005), a carga das membranas poliméricas é geralmente negativa em pH alto (acima do ponto isoelétrico), aumentando com o pH, e fica positiva em pH baixo (abaixo do ponto isoelétrico). Além disso, o ponto isoelétrico dependeria da concentração de eletrólitos e a adsorção de ânions prevaleceria na membrana, já que possuem menor raio de hidratação do que cátions, além de maior polarizabilidade.

Hagmeyer e Gimbel (1999) determinaram o potencial zeta de duas membranas (Desal 5 DK e NTR-729) para vários valores de pH em solução de KCl e encontraram o ponto isoelétrico em torno de pH 4 para ambas. Para estas membranas, acima deste pH os grupos

carboxila funcionais estariam dissociados, resultando em uma membrana negativamente carregada. Abaixo deste pH, os grupos carboxila não se dissociariam, mas os grupos amina funcionais seriam protonados de forma que a membrana ficaria positivamente carregada. Segundo os autores, haveria também evidências de que ao se aumentar a concentração do *bulk*, a carga de superfície da membrana aumentaria consideravelmente devido à adsorção de ânions.

Modelagem do mecanismo de formação de carga

Vários modelos de transporte e partição foram desenvolvidos de modo que a carga da membrana foi considerada como um parâmetro ajustável a ser calculado exclusivamente por ajuste dos dados de rejeição através de equações dos mesmos modelos. Nos modelos de transporte de íons mais difundidos, DSPM e DSPM-DE (serão discutidos posteriormente neste Capítulo), a carga da membrana é considerada como uma função empírica que aumenta com a concentração de alimentação dos eletrólitos, de acordo com a isoterma de Freundlich (independente do tipo de eletrólito e não contém efeito de pH). Esse modelo tem se mostrado bom no caso de um sal presente ou algumas misturas multicomponentes, falhando em outras (BANDINI, 2005).

A maneira como este mecanismo é modelado depende basicamente do entendimento de como a formação da carga da membrana ocorre. Bandini (2005) lista algumas propostas de abordagem encontradas para a solução deste problema:

- Determinação da carga por ajuste de dados de rejeição do sal em várias concentrações (carga como parâmetro de ajuste).
- Consideração da carga como função da força iônica e pH através da elaboração de dados de potencial zeta, de acordo com ajustes simples ou modelos semi-empíricos.
- Uso de reações de equilíbrio químico para modelar as dissociações ácido-base dos grupos funcionais que caracterizam a carga fixa da membrana.
- Elaboração de dados de potencial zeta de acordo com um modelo que leva em conta tanto a dissociação ácido-base dos grupos funcionais como a adsorção de íons específicos.

Segundo Bowen e Mukhtar (1996), que usaram o modelo DSPM para prever o desempenho de membranas de nanofiltração, métodos como medições eletrocinéticas ou titulação não poderiam ser usados de forma inequívoca para determinação da carga da membrana, uma vez que esta possui um tamanho de poro efetivo muito pequeno. Além disso,

apesar de a espessura efetiva da membrana estar relacionada à sua camada ativa, seu cálculo demandaria uma premissa sobre a porosidade da membrana, que não poderia ser determinada diretamente para poros nanométricos.

Assim, os autores consideraram que a melhor maneira de se obter a carga da membrana seria através dos dados de rejeição de sais. A carga efetiva da membrana seria relacionada à concentração iônica através de uma isoterma de Freundlich.

Os autores investigaram seis membranas de nanofiltração através deste método e reportaram que para uma das membranas estudadas (PES5) o modelo foi validado experimentalmente para soluções de NaCl e Na_2SO_4, com um ajuste considerado bom entre o estimado pelo modelo e os experimentos.

Hagmeyer e Gimbel (1999) utilizaram medidas de potencial zeta para calcular a densidade de carga fixa da membrana e usá-la no modelo para prever o seu desempenho. Os autores consideraram a Equação de Nerst-Planck para o transporte, bem como condições de eletroneutralidade nas soluções externas e na membrana. O potencial zeta da superfície da membrana foi determinado usando um analisador eletrocinético. Após a determinação do parâmetro, os autores realizaram experimentos em duas membranas (Desal 5DK e PVD1) em pH 7, acima do ponto isoelétrico. Os resultados mostraram uma boa correlação entre a rejeição prevista e a obtida para o NaCl em uma faixa de concentração de 2 a 50 mmol/l e também para misturas ternárias de NaCl e Na_2SO_4.

Bandini (2005) em seu trabalho desenvolveu o modelo chamado “adsorção anfotérica”. Grupos funcionais hidrofílicos estão relacionados com a dissociação ácido/base e com a ligação dos contra-íons, enquanto os sítios hidrofóbicos suportam cargas derivadas da adsorção competitiva entre ânions e cátions.

A autora estudou o caso da solução de NaCl na membrana Desal DK com o objetivo de obter uma descrição matemática da carga da membrana na qual a contribuição de cada mecanismo de formação da carga ficasse em evidência. Foi detectado que o efeito do pH na mudança de sinal da carga da membrana seria primeiramente relacionado à presença de grupos hidrofílicos enquanto que o efeito da ligação dos contra-íons reduziria a carga negativa da membrana com a concentração de eletrólitos. No entanto, para soluções de NaCl, a carga negativa da membrana aumenta com a concentração de eletrólitos, o que seria explicado considerando que a adsorção do cloro nos sítios hidrofóbicos seria o mecanismo dominante. A

autora comparou os resultados obtidos com o modelo aos dados experimentais e obteve um bom ajuste, em acordo com os obtidos por outros autores. O diferencial deste trabalho não foi um melhor ajuste dos dados experimentais, e sim uma maior informação dada pelo modelo sobre o tipo de mecanismo de formação de carga que estava ocorrendo.

Nesta tese, o modelo de densidade de carga da membrana a ser utilizado levará em conta a força iônica e pH da solução através da elaboração de dados de potencial zeta. Este modelo foi escolhido levando-se em conta a importância do pH da solução na formação da carga da membrana, o que não é levado em conta nos modelos de ajuste dos dados de rejeição a diferentes concentrações, e à menor dependência de dados experimentais e parâmetros a ajustar, o que ocorre em modelos que evidenciam os termos de dissociação de grupos funcionais e adsorção de íons à membrana. Para este modelo, serão utilizadas as equações mostradas ao longo deste item e dados de potencial zeta obtidos por medições. Os resultados serão comparados com os dados experimentais.

2.2.4. Mecanismos de exclusão

A rejeição em membranas de nanofiltração é normalmente referenciada como sendo supostamente governada por três principais mecanismos:

- Exclusão Estérica
- Exclusão Eletrostática
- Exclusão Dielétrica

Os mecanismos citados são detalhados a seguir.

2.2.4.1 Exclusão Estérica

O efeito estérico está relacionado à razão entre os raios dos íons e dos poros das membranas (FADAEI *et al.*, 2012), sendo portanto uma exclusão baseada no tamanho.

Este efeito é o mecanismo dominante para partículas de maiores tamanhos, como coloides, e moléculas sem carga. No entanto, este efeito não deve ser negligenciado para íons devido ao raio de hidratação. Em soluções aquosas, os íons são rodeados por moléculas de água (PONTALIER *et al.*, 1997).

2.2.4.2 Exclusão Eletrostática

A exclusão eletrostática é causada pela existência de cargas na membrana e suas interações com os íons em solução.

Este fenômeno é particularmente importante nos co-íons (em relação à carga da membrana), que normalmente possuem tamanhos um pouco menores do que o tamanho dos poros das membranas. Os co-íons são repelidos pela carga da membrana, fazendo com que os contra-íons tendam a permanecer junto aos co-íons de forma a manter a eletroneutralidade no sistema (ARTUG, 2007).

Os sais com íons monovalentes permeam mais facilmente na membrana do que os sais que possuem co-íons de maior valência (ARTUG, 2007), dando às membranas de nanofiltração a característica de separar íons monovalentes dos multivalentes em uma mistura.

A influência da interação eletrostática na rejeição também depende da concentração iônica da solução. Quando a concentração iônica é alta, as cargas da solução podem blindar as da membrana, fazendo com que os íons sejam menos repelidos pela membrana e possam permear mais facilmente, reduzindo a rejeição (PONTALIER *et al.*, 1997).

Um dos efeitos mais comumente considerados nos processos de separação por NF e relacionados à exclusão eletrostática é o efeito de Donnan (ARTUG, 2007). Este efeito surge quando dois compartimentos contendo eletrólitos são separados por uma membrana que é impermeável a pelo menos um dos eletrólitos. A presença deste eletrólito impermeável altera a distribuição dos íons entre os lados da membrana até que o sistema alcance o equilíbrio conhecido por equilíbrio de Donnan. Durante o equilíbrio de Donnan, ânions e cátions não podem permear de forma independente, mas sim de forma a manter a eletroneutralidade, ou seja, de forma que a soma das cargas seja zero. Isso explica a rejeição de sais monovalentes mais permeáveis na presença de um co-íon impermeável. Enquanto o co-íon é repelido pela membrana de NF carregada, os contra-íons também serão rejeitados devido à restrição de eletroneutralidade (PONTALIER *et al.*, 1997; ARTUG, 2007).

A influência do efeito de Donnan é comumente explicada através de um exemplo de uma solução ternária contendo íons SO_4^{2-}, Na^+ e Cl^- que será permeada através de uma membrana negativamente carregada separando as fases I e II. Supõe-se que o íon SO_4^{2-} é repelido pela membrana, enquanto os íons Na^+ e Cl^- podem permear mais facilmente. Enquanto os íons sulfato são quase completamente retidos, os íons Na^+ passam pela

membrana e criam um excesso de carga positiva no lado do permeado (fase II). Consequentemente, os íons Cl^- irão permear junto com os íons Na^+ para a fase II devido à eletroneutralidade, fazendo com que a razão entre a concentração de íons Cl^- na fase II em relação à fase I aumente, podendo ser observadas rejeições negativas para o Cl^- caso esta razão aumente. No entanto, a presença de sulfato cria um excesso de carga negativa na fase I, reduzindo a permeação do Na^+ (ARTUG, 2007). A Figura 2.5 ilustra a ocorrência desse fenômeno.

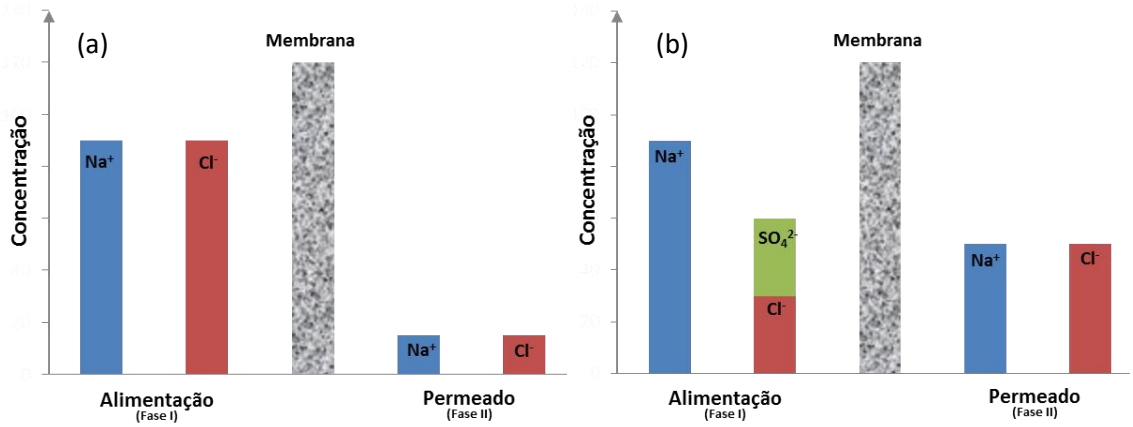


Figura 2.5 – Efeito de Donnan na distribuição das espécies iônicas entre os lados da membrana: (a) sistema binário e (b) sistema ternário.

A diferença de concentração dos íons no seio da solução e na membrana gera uma diferença de potencial na interface, conhecida como potencial de Donnan, cujo efeito é repelir o co-íon da membrana (ARTUG, 2007).

2.2.4.3 Exclusão Dielétrica

A consideração da ocorrência de uma exclusão dielétrica como um mecanismo alternativo de rejeição surgiu diante de um cenário onde os modelos previam cargas efetivas de membrana extremamente altas e fisicamente irreais, além de rejeições baixas. Dessa forma, inferiu-se que mecanismos de separação adicionais poderiam estar ocorrendo (OATLEY *et al.*, 2012). O mecanismo de exclusão dielétrica de íons em membranas foi primeiramente considerado por Gluekauf (1967) e posteriormente por outros autores (YAROSHCHUK, 2000; BOWEN & WELFOOT, 2002; BANDINI & VEZZANI, 2003). No entanto, este fenômeno ainda é muito menos compreendido que os demais mecanismos de exclusão e diferentes hipóteses tentam justificá-lo (MOHAMMAD *et al.*, 2015).

Uma das explicações possíveis foi proposta por Bowen e Welfoot (2002), que consideraram que o confinamento do solvente (água) nos poros em escala atômica da membrana de NF geraria uma reorientação das moléculas de água confinadas, o que levaria à uma redução de sua constante dielétrica. Quando um íon é transferido de um solvente com uma constante dielétrica para outro com uma constante dielétrica menor, uma barreira de energia de solvatação é criada (OATLEY *et al*., 2012). Este efeito é conhecido como efeito Born e levaria à rejeição dos íons pelos poros da membrana (FADAEI *et al.*, 2012). A Figura 2.6 ilustra a orientação das moléculas de água com constante dielétrica reduzida no interior do poro.

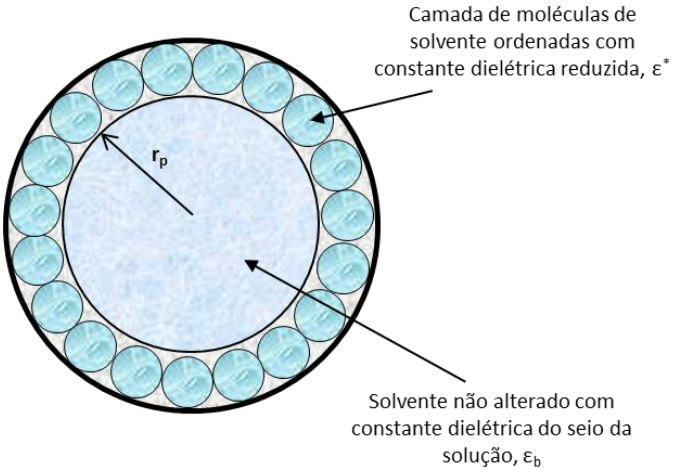


Figura 2.6 – Moléculas de água orientadas no poro com constante dielétrica reduzida.

Outra explicação para este fenômeno estaria relacionada à diferença entre as constantes dielétricas na solução dentro do poro e do polímero constituinte da membrana. A exclusão dielétrica ocorreria quando um íon interagisse com as cargas elétricas induzidas pelo próprio íon presentes na interface entre os materiais de constantes dielétricas diferentes, ou seja, entre a membrana e o solvente. Esta interação seria descrita como uma interação com uma carga fictícia ou com uma "imagem" do íon (OATLEY *et al*., 2012). Este efeito é conhecido como força de imagem (FADAEI *et al.*, 2012) e é esquematizado na Figura 2.7.

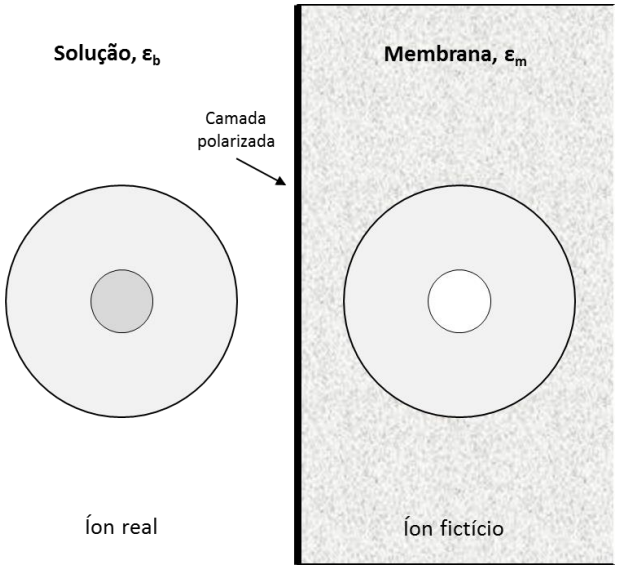


Figura 2.7 – Força de imagem causada por um íon (adaptado de OATLEY *et al.*, 2012)

Se a constante dielétrica da membrana for menor que a do solvente, então esta força de imagem será sempre repulsiva tanto para ânions quanto para cátions. A magnitude desta força depende da valência do íon, da razão entre as constantes dielétricas da membrana e da solução e da geometria do poro (OATLEY *et al.*, 2012).

2.2.5. Mecanismos de transporte

O transporte de massa através das membranas de NF ocorre basicamente através de três mecanismos causados por diferentes gradientes presentes ao longo da membrana:

- Convecção, devido à presença de um gradiente de pressão.
- Difusão, devido à presença de um gradiente de concentração.
- Eletromigração, devido à presença de um gradiente de potencial elétrico.

Estes três mecanismos de transporte devem ser considerados durante a modelagem de um processo de permeação em membranas de nanofiltração. A influência de cada um deles na rejeição iônica dependerá do tipo de íon presente e das condições de operação do sistema (ARTUG, 2007).

Desta forma, o transporte difusivo depende do gradiente de concentração, mas é independente da pressão, enquanto que o transporte convectivo aumenta com a pressão. O potencial elétrico se deve ao excesso de carga gerado por uma corrente elétrica convectiva devido ao movimento do fluido carregado (PONTALIER *et al.*, 1997; ARTUG, 2007).

Os principais modelos propostos para descrever a transferência de massa considerando esses mecanismos de transporte e suas equações serão detalhados posteriormente ao longo deste Capítulo.

2.2.6. Características de desempenho da separação por NF

2.2.6.1 Parâmetros de desempenho

Há três parâmetros essenciais para se avaliar o desempenho de uma unidade de nanofiltração: fluxo de permeado, rejeição de solutos e recuperação de água (VAN DER BRUGGEN & GEENS, 2008). Tais parâmetros são definidos a seguir.

Fluxo de permeado

O fluxo de permeado J (m^3/m^2h) é definido como a quantidade transportada através da membrana por unidade de área, conforme Equação 2.12.

$$\mathrm{J} = \frac{Q_P}{A_M} \tag{2.12}$$

Onde Q_P é a vazão volumétrica de permeado (m^3/h) e A_M é a área superficial da membrana (m^2).

Rejeição de soluto

A rejeição de solutos Rej pode ser definida como a diferença relativa de solutos removida da alimentação pela membrana, conforme Equação 2.13.

$$\mathrm{Rej} = 1 - \frac{C_P}{C_F} \tag{2.13}$$

Onde C_P é a concentração do soluto no permeado e C_F é a concentração na alimentação, ambos em mol/m^3.

Recuperação de água

A recuperação de água Y é um parâmetro que possui maior relação com o projeto industrial do que com as características da membrana em si. Pode ser definido como a fração da alimentação que sai do sistema como corrente de permeado, conforme Equação 2.14.

$$Y = \frac{Q_P}{Q_F} \tag{2.14}$$

Onde Q_P é a vazão volumétrica de permeado que deixa o sistema (m³/h) e Q_F é a vazão volumétrica de alimentação do sistema (m³/h).

2.2.6.2 Influência dos parâmetros de operação

Os parâmetros de operação influenciam o desempenho do processo em condições específicas. O fluxo e a rejeição, que são os principais parâmetros intrínsecos da membrana, são influenciados principalmente pelos seguintes parâmetros (DOW, 2005):

- Pressão
- Temperatura
- Recuperação de água
- Concentração na alimentação

A Figura 2.8 a seguir ilustra a maneira típica como cada um destes parâmetros influencia o fluxo de permeado e a rejeição de sais.

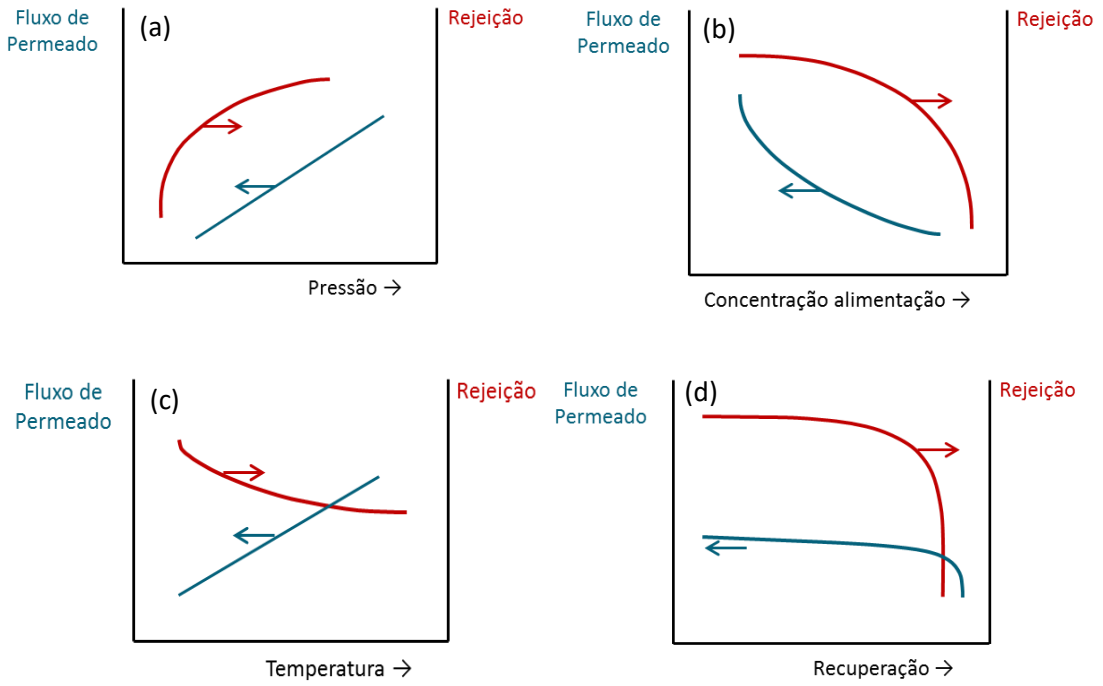


Figura 2.8 – Influência dos parâmetros de operação no desempenho da membrana de NF (Adaptado de DOW, 2005): (a) pressão, (b) concentração da alimentação, (c) temperatura e (d) recuperação.

O aumento da pressão efetiva no processo de separação por membranas de NF causa o aumento tanto da rejeição quanto do fluxo de permeado (Figura 2.8a). O fluxo de permeado em geral mostra uma relação linear com a pressão aplicada, conforme determinado experimentalmente por diversos autores (BOWEN & WELFOOT, 2002; MOHAMMAD *et al*., 2007; BOWEN *et al*., 1997, OATLEY-RADCLIFFE *et al*., 2014, NICOLINI *et al*., 2016). Conforme a pressão de alimentação aumenta e, por consequência, o fluxo de permeado, o transporte de água através da membrana se sobrepõe ao transporte de sais, diminuindo a passagem de sais e gerando um aumento na rejeição. No entanto, há um limite de pressão a partir do qual não há mais aumento na rejeição (DOW, 2005).

A concentração iônica possui uma relação direta com a pressão osmótica da solução: quanto maior a concentração iônica, maior a pressão osmótica. Tendo em vista que a diferença de pressão efetiva através da membrana é resultado da diferença entre a pressão aplicada e a pressão osmótica, observa-se uma menor diferença de pressão efetiva, força motriz do transporte convectivo. Como consequência, observa-se um menor fluxo de permeado para uma pressão aplicada constante (Figura 2.8b).

Conforme mostrado na Figura 2.8b, o aumento da concentração de alimentação também causa uma redução da rejeição. Isso pode ser explicado pelo aumento do transporte difusivo causado pelo aumento da concentração, fazendo com que o transporte de sais através da membrana seja maior. Além disso, conforme mencionado anteriormente, no caso de soluções eletrolíticas em membranas carregadas, quando a concentração iônica é alta as cargas da solução podem blindar as da membrana, fazendo com que os íons sejam menos repelidos pela membrana e possam permear mais facilmente, reduzindo a rejeição (PONTALIER *et al*., 1997).

O aumento da temperatura do sistema causa um aumento quase linear do fluxo de permeado (Figura 2.8c). Isso se deve ao fato de que o aumento da temperatura faz com que a viscosidade da solução eletrolítica aquosa seja menor e a taxa de difusão da água através da membrana, maior. Nota-se também na Figura 2.8c que a rejeição de sais diminui com a temperatura, indicando que uma maior difusão de sais através da membrana estaria ocorrendo (DOW, 2005). No entanto, esta observação não é unânime na literatura de separação por membranas de nanofiltração. Bannoud (2001) investigou a influencia da pressão, recuperação e temperatura na eficiência de separação dos sais $CaSO_4$, $MgSO_4$ e NaCl através da membrana de nanofiltração NF45 (DOW FilmTec). Utilizando uma pressão aplicada de 5 bar,

o autor observou um aumento na rejeição do $MgSO_4$ com o aumento da temperatura entre 20 e 30°C. O resultado foi atribuído ao fato de que o aumento de transporte do solvente não é acompanhado pelo transporte de sais, fazendo com que a rejeição aumente.

Conforme discutido anteriormente, a recuperação de água é definida como a fração da vazão de alimentação que é obtida como corrente de permeado. Quanto maior for a recuperação, maior será a concentração de sais na corrente de alimentação residual, fazendo com que a pressão osmótica nessa corrente aumente. Se a pressão osmótica for tão alta quanto a pressão aplicada, o efeito da pressão como força motriz pode ser anulado, diminuindo ou interrompendo o processo de permeação e fazendo com que o fluxo de permeado e a rejeição diminuam ou mesmo parem por completo (DOW, 2005).

A influência dos parâmetros de operação no desempenho do processo discutida anteriormente é resumida na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 – Influência dos parâmetros de operação no desempenho da membrana de NF (Adaptado de DOW, 2005)

Efeito do aumento dos Parâmetros de Operação	Fluxo de Permeado	Rejeição
Pressão efetiva	Aumenta	Aumenta
Concentração na alimentação	Diminui	Diminui
Temperatura	Aumenta	Diminui
Recuperação	Diminui	Diminui

2.2.6.3 Incrustação e Polarização da Concentração

Nos processos de separação por membranas, em geral, dois fenômenos são os principais responsáveis pela diminuição do fluxo de permeado com o tempo: formação de incrustações na superfície da membrana (*fouling*) e polarização da concentração. Tais fenômenos são descritos a seguir.

Formação de Incrustações

A formação de incrustações em membranas é um fenômeno extremamente comum e uma das principais preocupações em termos econômicos e de operação ao se projetar uma unidade de separação por membranas (PERRY & GREEN, 1999).

A incrustação em membranas pode ser orgânica, biológica ou inorgânica, sendo os dois primeiros tipos predominantes. A incrustação biológica é iniciada com a adesão de microrganismos na superfície e produção de um biofilme constituído de polissacarídeos, outras substâncias orgânicas e uma complexa comunidade de células microbiológicas difícil de ser removido (LI *et al.*, 2013).

Os principais fenômenos responsáveis pela formação de incrustações são (HABERT *et al.*, 2006; MOHAMMAD *et al*., 2015):

- Adsorção de moléculas do soluto na superfície da membrana ou nos poros.
- Entupimento dos poros por moléculas ou partículas em suspensão.
- Depósito de material em suspensão na superfície da membrana.
- Formação de camada de gel próximo à superfície da membrana devido à polarização da concentração.

O controle da incrustação em membranas de NF normalmente é feito através de limpezas periódicas com injeção de produtos químicos. No entanto, muitas membranas não apresentam resistência química suficiente aos produtos de limpeza (ZODROW *et al.*, 2009) e podem se deteriorar com o tempo.

Para diminuir a frequência de limpezas e aumentar a vida útil da membrana é comum e muito importante a existência de etapas de pré-tratamento da água, removendo grande parte dos materiais incrustantes. A etapa de pré-tratamento será discutida posteriormente.

Polarização da Concentração

A polarização da concentração é um fenômeno inerente a qualquer processo de transporte seletivo e está relacionado ao aumento da concentração das espécies retidas próximo à superfície da membrana, provocando um movimento difusivo deste soluto no sentido de retorno ao seio da solução (HABERT *et al*., 2006). A polarização da concentração pode ser representada por um gradiente de concentração adjacente à membrana como ilustrado na Figura 2.9.

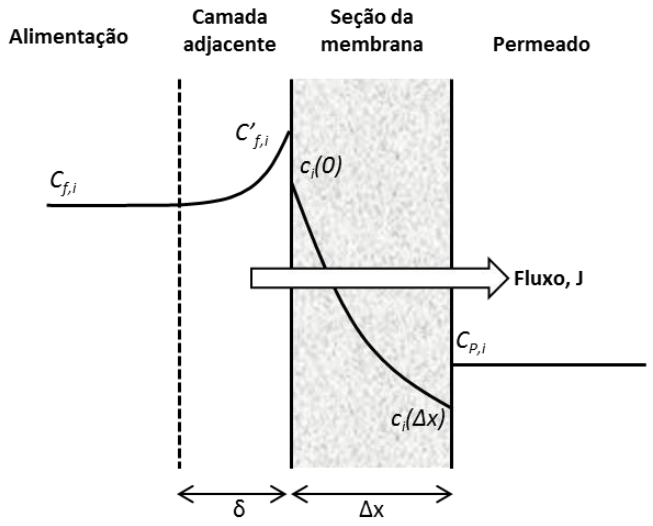


Figura 2.9 – Polarização da concentração na membrana.

A magnitude da polarização da concentração é determinada pelo balanço entre a convecção em direção à membrana devido ao fluxo de solvente J e o transporte de retorno da membrana em direção ao seio da solução devido ao gradiente de concentração formado (FANE, 2005). Alguns dos possíveis mecanismos de transporte de retorno são listados na Tabela 2.5.

Tabela 2.5 – Mecanismos de despolarização da membrana (adaptado de FANE, 2005)

Mecanismo	Espécies envolvidas
Difusão molecular (coeficiente de transferência de massa)	Íons, macromoléculas, coloides pequenos (<0.05µm)
Migração induzida por interação (forças de superfície e eletrocinéticas)	Partículas, coloides
Difusão por cisalhamento (coeficiente de transferência de massa)	Particulas e coloides grandes (>0.05µm)

Dentre os mecanismos de transporte de retorno listados na Tabela 2.5, o mais comum é o difusivo e é representado pelo coeficiente de transferência de massa. A polarização da concentração reduz a capacidade de separação da membrana, tendo em vista que a rejeição observada é menor do que do que a rejeição intrínseca da membrana e, à medida que a polarização da concentração aumenta, a rejeição observada se torna ainda menor (FANE, 2005).

A polarização da concentração é influenciada pelas condições de escoamento da corrente de alimentação e diminui na medida em que se aumenta a velocidade de escoamento da alimentação (HABERT *et al.*, 2006; PERRY & GREEN, 1999).

2.3 Módulos industriais de membranas de NF

2.3.1 Geometria do módulo

O módulo de membranas condiciona membranas conectadas em série ou em paralelo. Sua principal função é dar suporte à membrana e proporcionar uma melhor gestão da operação. O tipo de geometria do módulo dependerá da forma das membranas, que podem ser planas ou cilíndricas.

As membranas planas são depositadas sobre um suporte poroso que lhes confere resistência mecânica. Os principais tipos de módulos utilizados para condicionar membranas planas são as de Placa e Quadro e a Espiral (HABERT *et al*., 2006).

O módulo Espiral é o mais usado em processos com membranas de nanofiltração. Neste módulo utilizam-se membranas planas enroladas em torno de um tubo central através do qual o permeado escoa. As membranas são coladas em três lados formando “folhas”. O lado interno destas folhas contém um espaçador poroso projetado para suportar a membrana sem colapsar durante a operação. Sua função é conduzir o permeado até o tubo coletor. Um segundo espaçador é localizado entre as folhas e serve para escoar a solução de alimentação, melhorando a transferência de massa (FANE, 2005; HABERT *et al*., 2006).

A solução de alimentação pressurizada escoa paralelamente ao canal de permeado através dos espaçadores localizados entre as folhas. O fluido então permeia através das membranas, entra nas folhas e escoa radialmente através do espaçador de permeado em espiral até chegar ao tubo coletor de permeado (FANE, 2005). Um esquema do funcionamento do módulo espiral é apresentado na Figura 2.10.

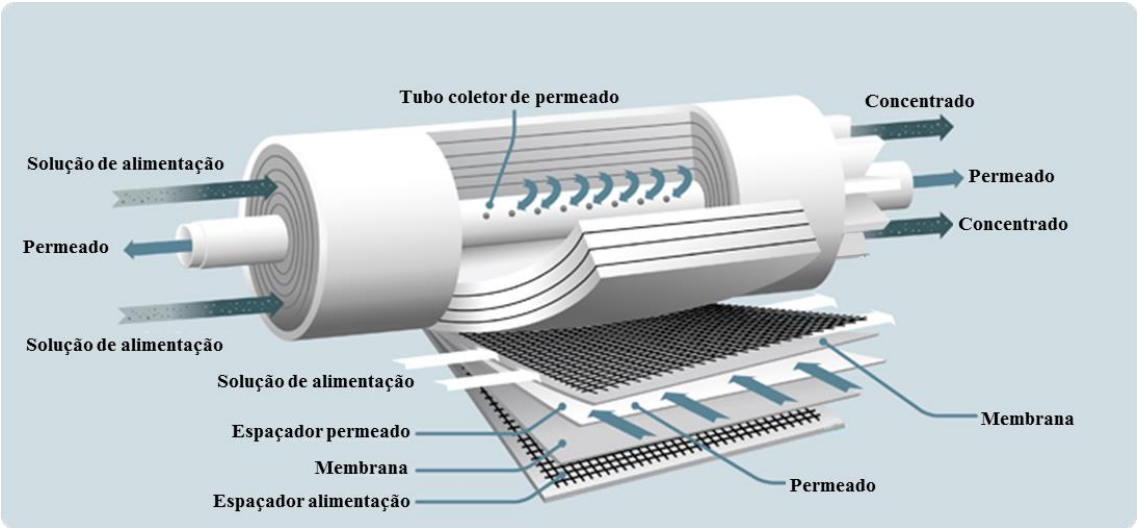


Figura 2.10 – Módulo Espiral de membranas de nanofiltração (KOCH, 2017).

Os módulos são condicionados em vasos de pressão capazes de suportar as altas pressões de operação e podem conter vários elementos de membrana conectados em série.

Algumas vantagens do módulo espiral que o tornam uma escolha mais adequada para a indústria é a sua elevada relação entre área de membrana e volume do módulo (500 – 1000 m^2/m^3), o que influencia no tamanho e custo do sistema, e a padronização industrial destes módulos. Sua principal desvantagem é a dificuldade de limpeza e por isso a incrustação nas membranas deve ser evitada através de pré-tratamentos eficientes (FANE, 2005).

2.3.2 Configurações do módulo

O sistema de separação por nanofiltração a partir da água do mar é composto por uma corrente de entrada (água de alimentação) e duas correntes de saída (permeado e concentrado). O desempenho do sistema completo é normalmente caracterizado pela vazão e qualidade do permeado e a operação é normalmente contínua conforme indicado na Figura 2.11.

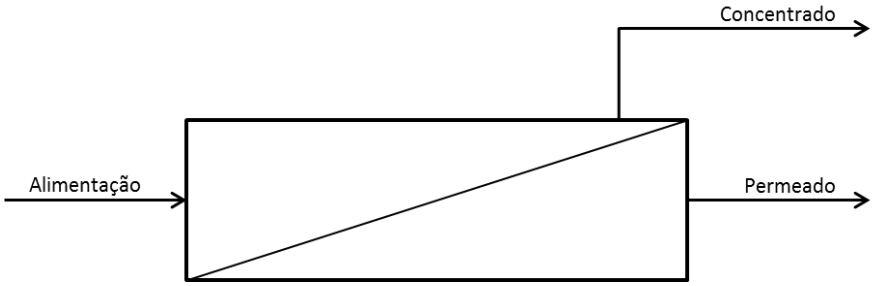


Figura 2.11 – Esquema da separação contínua por Nanofiltração

A maioria dos sistemas de NF é projetada para vazão de permeado e recuperação constantes. A recuperação de água em sistemas tratamento de água do mar por nanofiltração é normalmente em torno de 50% por estágio, devido à pressão osmótica da corrente de concentrado. A diferença de pressão necessária para produzir uma determinada vazão de permeado depende do fluxo de permeado desejado (vazão de permeado dividida pela área da membrana) (DOW, 2005).

O módulo de membranas normalmente contém até oito membranas conectadas em série, sendo que a corrente de concentrado da primeira membrana se torna a alimentação da segunda e assim por diante. As correntes de permeado de todas as membranas são conectadas na saída do módulo (DOW, 2005).

Quando dois ou mais módulos são arranjados em paralelo tem-se um estágio de membranas. Os sistemas de nanofiltração podem ter um ou múltiplos estágios, a depender da vazão de permeado e recuperação pretendidas. Para recuperações de água de até 50%, o sistema de estágio único é geralmente suficiente nos processos de remoção de sulfato, enquanto que para recuperações maiores são necessários mais estágios, a depender do número de membranas em cada módulo (DOW, 2005). Exemplos de sistemas de estágio único e dois estágios são mostrados nas Figuras 2.12 e 2.13.

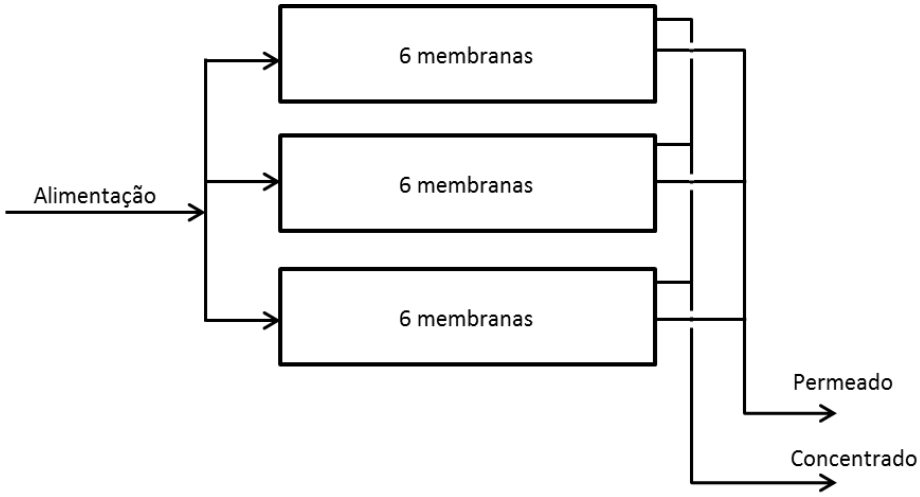


Figura 2.12– Exemplo de um sistema de estágio único com seis membranas por módulo

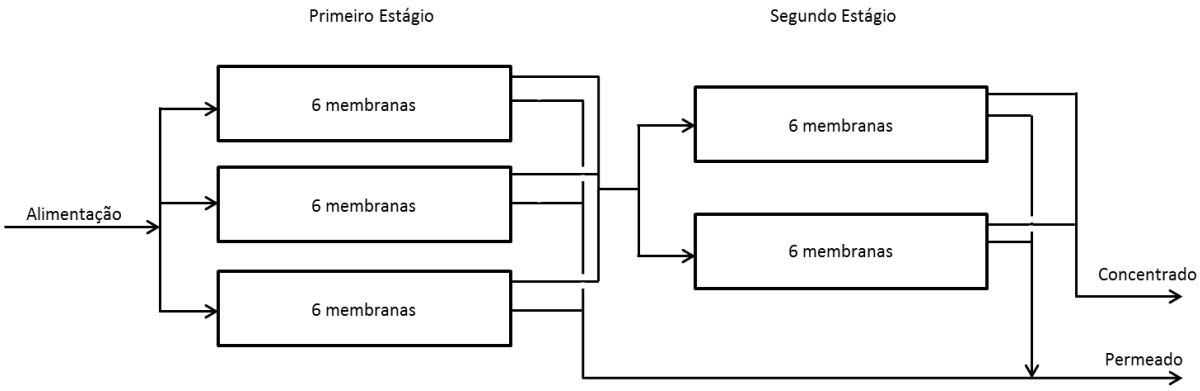


Figura 2.13 - Exemplo de um sistema de dois estágios com seis membranas por módulo

O projeto de um sistema de múltiplos estágios deve considerar as seguintes restrições (FANE, 2005):

- Há um limite superior de vazão por elemento de membrana para se evitar elevadas perdas de carga axiais;
- Há um limite inferior de vazão por elemento de membrana para se evitar a polarização da concentração;
- Há uma recuperação máxima por estágio e total de forma a minimizar a ocorrência de incrustações.

Estas restrições determinam o número de estágios e de elementos em série por estágio.

2.4 Unidade de remoção de sulfato

Tipicamente, as unidades de remoção de sulfato por nanofiltração são projetadas para obter uma recuperação de água de 75%. A pressão de operação, em geral, é mantida em torno de 20 a 40 bar (HUGHES *et al.*, 2012). Os principais componentes de uma planta de remoção de sulfato são: bombas de captação de água do mar, filtros grossos e filtros finos (ou membranas de microfiltração), bombas centrífugas para pressurização da alimentação, vasos de pressão com as membranas de NF, unidade para redução do teor de oxigênio e bombas de injeção de água a alta pressão.

2.4.1 Captação

Inicialmente ocorre a captação da água do mar através de bombas a uma profundidade média de até 100 m abaixo do nível do mar. A captação da água em profundidades elevadas não é recomendada devido à possibilidade de haver vida marinha e sólidos, prejudicando a eficiência do processo. Nesta etapa ocorre também a dosagem de hipoclorito de sódio para eliminação dos microrganismos presentes na água.

2.4.2 Pré-tratamento

No projeto de uma unidade de separação por membranas, a etapa mais crítica é o pré-tratamento, capaz de determinar o sucesso ou fracasso da instalação (EBRAHIM *et al.*, 2001; VAN DER BRUGGEN & VANDECASTEELE, 2002). No caso da unidade de remoção de sulfato por NF o pré-tratamento da água é essencial no desempenho do processo, uma vez que a água do mar contém partículas que podem afetar o tempo de vida das membranas. Dessa forma, o pré-tratamento é projetado com os seguintes objetivos (EBRAHIM *et al.*, 2001):

- Prevenir a incrustação (*fouling*) das membranas;
- Manter o desempenho das membranas (rejeição de sal e recuperação de água);
- Prolongar o tempo de vida das membranas.

Um pré-tratamento ineficaz pode intensificar a formação de incrustações na membrana e aumentar a frequência de limpezas, assim como reduzir a recuperação de água ou aumentar a pressão de operação. Esses efeitos reduzem a qualidade do produto e o tempo de vida da membrana (WOLF *et al.*, 2005), impactando nos custos operacionais.

Atualmente, a tecnologia de pré-tratamento é dividida em convencional e não convencional. O pré-tratamento convencional consiste tipicamente de desinfecção e processos de filtração, com filtros multimeios e cartucho (PRIHASTO *et al.*, 2009, GREENLEE *et al.*, 2009), enquanto que o não convencional consiste na filtração por membranas de micro e ultrafiltração. O pré-tratamento convencional, com filtros grossos e finos, ainda é o mais amplamente utilizado em unidades de remoção de sulfato por NF.

Assim, após a etapa de captação, a água do mar segue para o pré-tratamento em filtros grossos, geralmente filtros de areia, para a remoção de partículas maiores. Tais filtros em geral possuem um grau de filtração de 40 µm.

A filtração em filtros cartucho, que são considerados filtros finos com retenção nominal em torno de 5 µm, é a última etapa do pré-tratamento convencional da água do mar e remove partículas que passaram pelos filtros grossos.

Na etapa de pré-tratamento também são injetadas substâncias tais como:

- Sequestrante de cloro: removem o cloro residual da etapa de eletrocloração, que pode danificar o material das membranas de NF.
- Biocida: eliminam microrganismos remanescentes na água para se evitar a incrustação orgânica e biológica nas membranas.
- Inibidor de precipitação (*scale inhibitor*): evitam a precipitação de sais nas membranas.

2.4.3 Remoção de Sulfato por NF

Após a passagem pelos filtros cartucho, a água é bombeada para os trens de membranas de nanofiltração (sistemas multi-estágios) através de bombas centrífugas de alimentação. Em geral, um trem é composto por dois estágios de membranas. A água passa inicialmente pelo primeiro estágio, que opera com recuperação de água em torno de 50%, o que corresponde a uma corrente de permeado com concentração de sulfato abaixo de 100 mg/L e outra corrente, denominada como rejeito, com concentração média de sulfato de 6.000 mg/L.

O rejeito do primeiro estágio alimenta o segundo estágio, que também opera com recuperação de água em torno de 50%. Assim, o rejeito total resultante do tratamento da água do mar nos dois estágios representa 25% da alimentação total do sistema. O permeado do

segundo estágio irá se somar ao permeado do primeiro estágio, representando assim 75% da alimentação total do sistema.

Após o tratamento pelas membranas, o permeado ainda passa pela torre desaeradora para reduzir a concentração de oxigênio de aproximadamente 8 mg/L para 50 µg/L, reduzindo os efeitos corrosivos no processo.

A água dessulfatada e com teor de oxigênio reduzido é, então, injetada no poço através das bombas de injeção de alta pressão para atuar na recuperação secundária de petróleo.

A Figura 2.14 apresenta esquematicamente uma unidade de remoção de sulfato por nanofiltração.

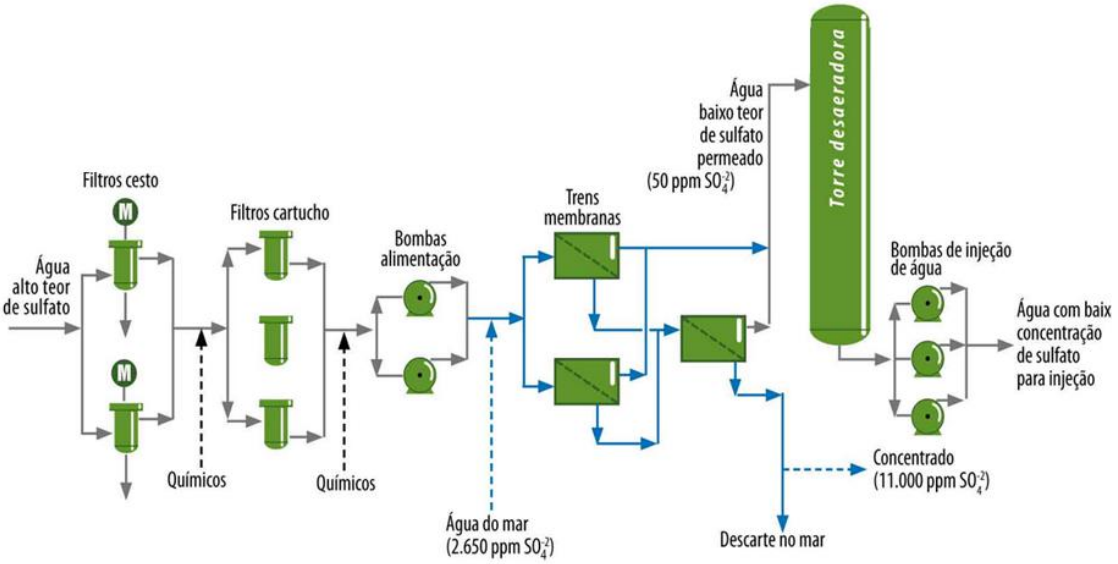


Figura 2.14 - Fluxograma simplificado do processo de remoção de sulfato por NF (PETRÓLEO E ENERGIA, 2012).

2.5 Modelagem da nanofiltração: estado da arte

2.5.1 Modelos de transporte de massa em membranas

Modelos são essenciais quando se deseja prever o desempenho de uma membrana, entender o mecanismo de separação, selecionar uma membrana para uma aplicação específica e projetar ou otimizar um processo. Os modelos de transporte em membranas de nanofiltração permitem estimar a composição do permeado em função da composição de alimentação e condições de operação.

Durante as últimas duas décadas, a previsão do desempenho de membranas tem sido uma área de pesquisa relevante (OATLEY-RADCLIFFE *et al.*, 2014). A ênfase na busca de modelos preditivos teve início em modelos puramente empíricos, onde um grande número de experimentos era necessário e funções eram estabelecidas a partir da regressão linear dos dados experimentais. Dessa forma, as funções obtidas eram estritamente dependentes das condições experimentais e os parâmetros do modelo não tinham um significado físico.

Em seguida, surgiram os modelos semi-empíricos, dependentes de um menor número de experimentos e que requerem um maior entendimento físico do processo. Podem ser divididos em dois grupos (ARTUG, 2007): os modelos dependentes das características das membranas e os independentes ou fenomenológicos, cuja descrição do sistema é do tipo "caixa preta", baseados na termodinâmica dos processos irreversíveis (TI).

O modelo semi-empírico dependente da membrana mais amplamente utilizado é o Modelo da Solução – Difusão ou SD (ARTUG, 2007), considerado principalmente para a modelagem de membranas de osmose inversa (OI). Neste modelo, a força motriz é o gradiente de potencial químico; e interações eletrostáticas, que possuem papel importante nas membranas de nanofiltração, não são levadas em conta. A membrana é considerada não-porosa e homogênea, através da qual os componentes se difundem devido ao gradiente de potencial químico. Outro aspecto deste modelo é que a rejeição é independente da concentração de alimentação da membrana (ARTUG, 2007), enquanto que nos processos com membranas de nanofiltração a relação entre concentração de alimentação e rejeição é significativa.

Nos modelos semi-empíricos fenomenológicos independentes, a membrana é vista como uma "caixa preta" que não contém a descrição do transporte iônico e, portanto, não é possível caracterizar suas propriedades estruturais e elétricas (SCHÄFER *et al.*, 2005). Esses modelos apresentam uma relação linear entre a força motriz do transporte e o fluxo próximo ao equilíbrio termodinâmico expresso por uma constante fenomenológica através da qual as interações entre os componentes e a membrana ocorrem (ARTUG, 2007).

Um dos modelos semi-empíricos fenomenológicos mais utilizados é o Modelo Spiegler-Kedem (SK). Este modelo utiliza um coeficiente de reflexão que representa a seletividade de uma membrana ao soluto e pode ser determinado quando a diferença de pressão osmótica é compensada pela diferença de pressão hidráulica quando não há fluxo de

permeado. Para uma membrana não-seletiva, o efeito da pressão osmótica desapareceria e o transporte convectivo seria predominante (ARTUG, 2007). Assim como no modelo SD, no modelo SK a rejeição independe da concentração de sais e os efeitos de carga elétrica não são considerados, não sendo, portanto, um modelo realístico para as membranas de NF. No entanto, algumas adaptações deste modelo consideram a dependência entre concentração e rejeição (SCHIRG & WIDMER, 1992) e a exclusão eletrostática (PERRY & LINDER, 1989).

Os modelos físicos ou mecanísticos levam em conta os parâmetros estruturais da membrana, as propriedades físico-químicas da solução e as interações dos componentes entre si e com a membrana. Nesses modelos, em geral, o transporte é descrito pela Equação de Nerst-Planck expandida (ENP), que será detalhada posteriormente.

Um dos modelos físicos inicialmente utilizados foram os modelos espaço-carga. Estes modelos descrevem o fluxo de espécies eletricamente carregadas através de capilares. Os íons são tratados como cargas pontuais e distribuições radiais e axiais do potencial elétrico e das concentrações ao longo do poro são consideradas. As distribuições radiais são descritas pela equação de Poisson-Boltzmann, o transporte dos íons pela ENP e o fluxo volumétrico pela Equação de Navier-Stokes. A limitação da aplicação desses modelos advém principalmente da complexidade numérica dos cálculos (BOWEN & WELFOOT, 2002).

Os modelos espaço-carga deram origem a modelos físicos mais simplificados e mais facilmente aplicáveis, tais como o modelo Tsuru, o modelo DSPM (*Donnan-Steric Pore Model*) e o modelo DSPM-DE (*Donnan-Steric Pore Model and Dielectric Exclusion*). Esses modelos consideram a aproximação de que a concentração iônica e o potencial são radialmente homogêneos ao longo do poro, consideração esta que se mostrou válida quando a densidade de carga superficial é pequena e os poros são suficientemente estreitos (BOWEN & WELFOOT, 2002).

Outras considerações desses modelos são de que a membrana é homogênea, a distribuição da densidade de carga é uniforme na membrana, o transporte iônico pode ser quantificado utilizando as difusividades do seio da solução e o fluxo volumétrico é descrito pela equação de Hagen-Poiseuille (ARTUG, 2007). Segundo Wang e colaboradores (1995), quando o diâmetro do poro considerado é inferior a 2 nm, não há distinção entre os modelos espaço-carga e os modelos aproximados, já que as variações radiais seriam muito pequenas.

A Figura 2.15 sintetiza os principais modelos de transporte em membranas de nanofiltração descritos anteriormente.

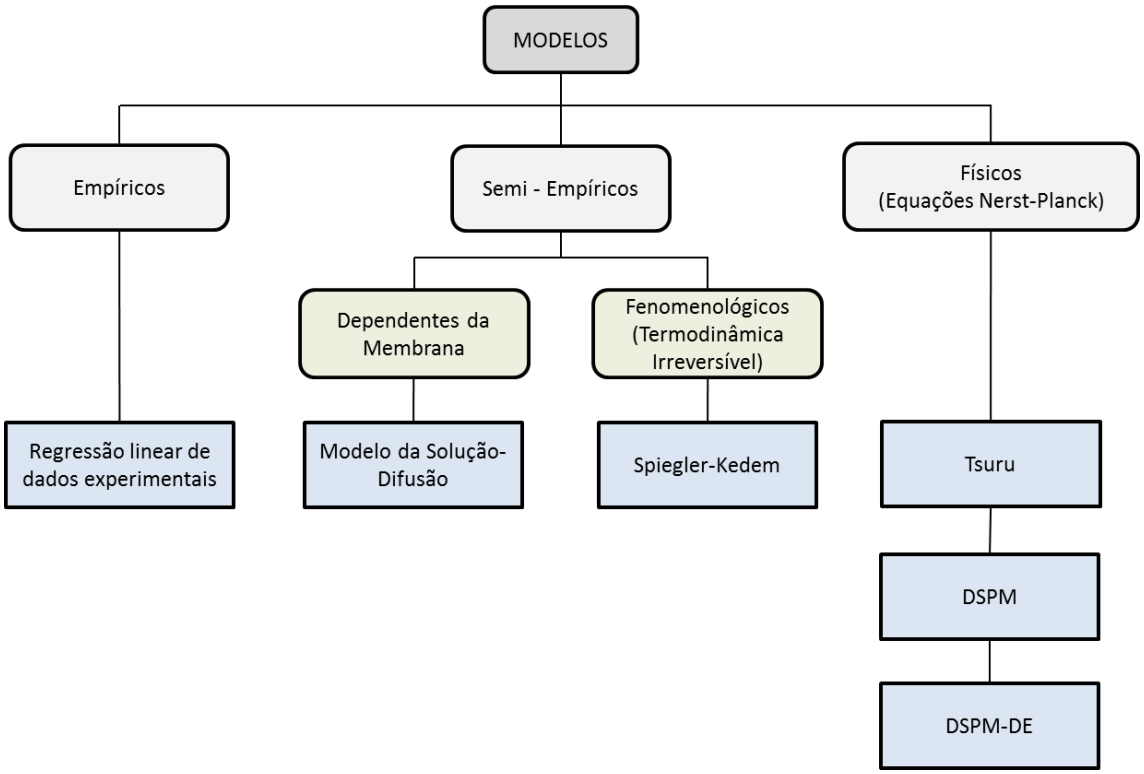


Figura 2.15 - Modelos de transporte em membranas de nanofiltração.

Dentre as abordagens propostas, a mais amplamente utilizada é a de modelos baseados na ENP (ZERAFAT *et al.*, 2013). Este modelo considera três importantes mecanismos do transporte iônico em membranas, sendo eles: (a) difusão como resultado do gradiente de concentração, (b) eletromigração como resultado do gradiente de potencial elétrico e (c) convecção causada pela diferença de pressão através da membrana (AHMAD, 2005).

A principal limitação da modelagem da nanofiltração é a necessidade de parâmetros característicos do modelo, tais como o raio de poro e a densidade de carga da membrana, que não são facilmente mensurados (OATLEY-RADCLIFFE *et al.*, 2014).

O modelo DSPM é um dos mais estudados na literatura de nanofiltração. Este modelo foi proposto inicialmente por Bowen e Mukhtar (1996) e posteriormente revisado em Bowen e colaboradores (1997), Bowen e Mohammad (1998) e Bowen e Welfoot (2002). Ele descreve o transporte iônico na membrana em termos da espessura efetiva da membrana, da densidade de carga da membrana e do raio de poro efetivo (BOWEN *et al.*, 1997; BOWEN &

WELFOOT, 2002; MOHAMMAD *et al.*, 2007; ZERAFAT *et al.*, 2013). Ele considera a Equação de Nerst-Planck Expandida (ENP), modificada a partir das Equações de Nerst-Panck (NP) (descritas posteriormente neste trabalho na Seção 2.5.2.2) de forma a incluir fatores de impedimento e partição de equilíbrio devido à combinação de mecanismos elétricos (Donnan) e estéricos nas interfaces membrana/solução (ZERAFAT *et al.*, 2013). Conforme discutido previamente, enquanto os efeitos estéricos são causados pela diferença entre o raio de poro da membrana e o raio do íon, o efeito de Donnan é resultado da distribuição de cargas entre a membrana e os íons em solução. Os efeitos combinados determinam a seletividade da membrana a determinados íons.

Apesar de o modelo DSPM original ter sido capaz de descrever com sucesso sistemas simples, como soluções constituídas por moléculas orgânicas, ele não foi tão bem-sucedido na descrição de modelos com cátions multivalentes. O equilíbrio de Donnan sozinho não era capaz de explicar as altas rejeições medidas para estes íons já que este fenômeno é favorável à partição de cátions dentro de membranas negativamente carregadas (VEZZANI & BANDINI, 2002).

Com o objetivo de se melhorar a capacidade de predição deste modelo, Bowen e Welfoot (2002) revisaram o modelo DSPM de modo a incorporar termos relativos à exclusão dielétrica no poro relacionada à variação da energia de solvatação causada pela reorientação de uma única camada de moléculas de água dentro do poro devido ao confinamento, o que faz com que sua constante dielétrica seja menor (modelo de Born), conforme discutido na Seção 2.2.4.3. Tais modificações resultaram em melhores previsões da rejeição de íons divalentes. A maneira como este fenômeno foi incorporado no modelo será detalhado na próxima Seção deste trabalho.

O modelo DSPM-DE foi posteriormente proposto por Bandini e Vezzani (2003) e é basicamente uma extensão do modelo DSPM, com a inclusão de um termo referente à descrição da exclusão dielétrica pelas forças de imagem, causadas pela diferença entre as constantes dielétricas da solução e da membrana, conforme discutido anteriormente na Seção 2.2.4.3.

A magnitude das forças de imagem depende, dentre outros fatores discutidos na Seção 2.2.4.3, da razão entre as constantes dielétricas da membrana e da solução. No entanto, como o tamanho reduzido dos poros das membranas de nanofiltração faz com que a constante

dielétrica do solvente no poro se reduza e se aproxime à da membrana, o efeito das forças de imagem nessas membranas seria reduzido e a barreira de energia de solvatação, aumentada (BOWEN & WELFOOT, 2002).

Oatley e colaboradores (2012) revisaram estas duas principais descrições da exclusão dielétrica e realizaram uma série de experimentos de permeação de soluções de NaCl, KCl, Na_2SO_4 e $MgSO_4$ através de duas membranas de nanofiltração diferentes, NF270 e NF99HF. Os autores então realizaram simulações considerando que a exclusão dielétrica se devia exclusivamente à redução da constante dielétrica do solvente em uma única camada de moléculas ordenadas, encontrando boa correlação experimental. As constantes dielétricas no poro foram então calculadas e se mostraram muito similares entre todos os sais estudados, indicando que esta descrição é suficientemente acurada para cálculos de engenharia, sem a necessidade de se considerar as forças de imagem.

O modelo DSPM revisado que considera a exclusão dielétrica devido à variação da energia de solvatação será utilizado como base nesta tese. A descrição matemática das equações que governam este modelo será apresentada detalhadamente neste Capítulo.

2.5.2 Princípios da difusão em sistemas eletrolíticos multicomponentes

2.5.2.1. Equações Generalizadas de Maxwell-Stefan (GMS)

O transporte de massa é comumente descrito através de duas abordagens gerais. São elas as equações clássicas de Fick e as equações de Maxwell-Stefan.

A diferença básica entre as duas abordagens é a maneira como os fluxos e as forças motrizes são definidos. Enquanto na Lei de Fick o fluxo de uma espécie é considerado uma função linear dos coeficientes de difusão de todas as espécies, na abordagem de Maxwell-Stefan o contrário ocorre (DE LINT, 2003). Outra diferença é em relação à força motriz do transporte, já que a Equação de Fick considera o gradiente de concentração como força motriz, conforme mostrado na Equação 2.15 a seguir, enquanto que na abordagem de Maxwell-Stefan essas forças são normalmente relacionadas aos gradientes de potencial químico e elétrico.

$$J_i = -D\frac{dC_i}{dz} \tag{2.15}$$

Na abordagem de Maxwell-Stefan, a força total que age em uma espécie é contrabalanceada pelo atrito desta espécie com os vários componentes que compõe o sistema. A consideração explícita do atrito entre diferentes componentes torna esta abordagem mais adequada para sistemas multicomponentes e por isso ela é mais amplamente utilizada para modelar o transporte em membranas de NF.

As Equações de Maxwell-Stefan

As equações de Maxwell-Stefan foram desenvolvidas por Maxwell e Stefan próximo ao ano de 1870 e foram generalizadas por Taylor e Krishna em 1993 (TAYLOR & KRISHNA, 1993; LU, 2007).

Em um sistema multicomponente, a velocidade média de uma espécie é determinada por diversos fatores, como o movimento da mistura como um todo, o gradiente de potencial que move a espécie em relação à mistura e o atrito com outras espécies, que limita o seu movimento. Dessa forma, a força motriz de uma espécie e o atrito total podem ser considerados iguais e em direções opostas (WESSELINGH & KRISHNA, 1990).

A força motriz generalizada $\boldsymbol{d_i}$ que age sobre a espécie i é definida pela Equação 2.16.

$$-\boldsymbol{d_i} = \sum_{j=1}^{n} x_j \frac{(\boldsymbol{u_i} - \boldsymbol{u_j})}{\mathcal{D}_{ij}} \tag{2.16}$$

O lado direito da Equação 2.15 representa o atrito entre as espécies i e j, que considera a diferença entre as velocidades médias de i e j $(\mathbf{u_i} - \mathbf{u_j})$, a composição de j e o coeficiente de Maxwell-Stefan para o par i-j em uma mistura multicomponente.

A força motriz generalizada d_i para o transporte de uma espécie em um sistema com múltiplos eletrólitos contém essencialmente duas contribuições: a primeira é relacionada ao gradiente de potencial químico e a segunda à presença de um campo elétrico externo. Tais contribuições são representadas na Equação 2.17 para a força motriz.

$$\boldsymbol{d_i} = -\frac{x_i}{RT}(\nabla\mu_i + \boldsymbol{F_i}) \tag{2.17}$$

O potencial químico do componente i (μ_i) age como uma força motriz composicional, representando o trabalho reversível necessário para separar um mol da espécie *i* em uma

mistura (WESSELINGH & KRISHNA, 1990). A força elétrica $\boldsymbol{F_i}$ é considerada uma força molar externa causada pelo gradiente de potencial eletrostático $\nabla\phi$ e é representada pela Equação 2.18 (KRISHNA, 1987).

$$\boldsymbol{F_i} = -z_i\mathcal{F}\nabla\phi \tag{2.18}$$

Substituindo-se a Equação 2.18 na Equação 2.17 para a força motriz e igualando-se ao atrito representado pelo lado direito da Equação 2.16, tem-se que:

$$\frac{x_i}{RT}(\nabla\mu_i + z_i\mathcal{F}\nabla\phi) = \sum_{\substack{j=1\\ j\neq i}}^{n} x_j \frac{(\boldsymbol{u_i}-\boldsymbol{u_j})}{\mathcal{D}_{ij}} \tag{2.19}$$

O fluxo molar N_i do componente i em relação a coordenadas fixas é expresso através da Equação 2.20:

$$\boldsymbol{N_i} = x_i c\boldsymbol{u_i} \tag{2.20}$$

O fluxo molar N_i é igual ao fluxo molar difusivo de i (J_i) em relação à velocidade média molar mais o fluxo de i na solução em relação a uma referência, conforme descrito pela Equação 2.21 (HINES & MADDOX, 1985).

$$\boldsymbol{N_i} = \boldsymbol{J_i} + x_i \sum_{i=1}^{n} \boldsymbol{N_i} \tag{2.21}$$

Isolando o termo referente à velocidade da espécie i na Equação 2.20 e substituindo-se na Equação 2.19, tem-se que:

$$\frac{x_i}{RT}(\nabla\mu_i + z_i\mathcal{F}\nabla\phi) = \sum_{\substack{j=1\\ j\neq i}}^{n}\left(\frac{\boldsymbol{x_j N_i} - \boldsymbol{x_i N_j}}{c\cdot\mathcal{D}_{ij}}\right), \qquad \text{i=1, 2, ..., n} \tag{2.22}$$

A Equação 2.22 representa a equação generalizada de Maxwell-Stefan (GMS) para o transporte isotérmico e isobárico de espécies em sistemas eletrolíticos.

É conveniente considerar o n-ésimo componente do sistema como sendo o solvente da solução eletrolítica (neste estudo, a água) e estacionário (KRISHNA, 1987). Dessa forma,

$$\boldsymbol{N_n} = 0 \tag{2.23}$$

E o fluxo difusivo de i em relação à espécie n pode ser escrito como:

$$J_i^{\,n} = N_i - x_i N_n = c_i(\boldsymbol{u_i} - \boldsymbol{u_n}) \tag{2.24}$$

A informação sobre a velocidade do solvente é necessária para se calcular os fluxos N_i das espécies, pois:

$$N_i = J_i^{\,n} + c_i \boldsymbol{u_n} \tag{2.25}$$

Substituindo N_i pelo fluxo difusivo de i em relação à espécie n, J_i^n na equação GMS (Equação 2.22), tem-se que:

$$\frac{x_i}{RT}(\nabla\mu_i + z_i\mathcal{F}\nabla\phi) = \sum_{\substack{j=1\\ j\neq i}}^{n}\left(\frac{x_j J_i^{\,n} - x_i J_j^{\,n}}{c\mathcal{D}_{ij}}\right), \qquad \text{i=1, 2, ..., n-1} \tag{2.26}$$

A Equação 2.26 é aplicada a n-1 componentes, já que $J_n^{\,n} = 0$.

2.5.2.2. Equações de Nerst-Plank (NP)

As equações de Nerst-Plank (NP) são uma simplificação das equações generalizadas de Maxwell-Stefan (GMS) para um sistema considerado infinitamente diluído. Levam-se em consideração as seguintes condições para o sistema diluído:

- Efeitos da matriz porosa são desconsiderados.
- A membrana é omitida como componente.
- O termo referente ao gradiente de pressão é normalmente pequeno e desconsiderado.
- As frações molares dos componentes (x_i) são aproximadamente zero e a fração molar do solvente é aproximadamente 1.
- Os coeficientes de atividade são considerados unitários.

Tais considerações levam a modificações nos termos das equações de Maxwell-Stefan. As modificações são mostradas nas equações a seguir.

$$\frac{x_i}{RT}\nabla ln(\gamma_i x_i) = \nabla x_i \tag{2.27}$$

$$-\frac{\overline{V_i} x_i \Delta p}{RT} = 0 \tag{2.28}$$

$$D_{ij} = D_{iM} = D_{i,\infty} \tag{2.29}$$

$$\sum_{\substack{j=1 \\ j\neq i}}^{n} \frac{x_j}{\mathcal{D}_{ij}} = \frac{1}{D_{i,\infty}} D_{i,\infty} \tag{2.30}$$

$$-\frac{x_i}{\mathcal{D}_{ij}} = 0 \tag{2.31}$$

Os coeficientes de difusão $D_{i,\infty}$ são iguais aos coeficientes de difusão íon-solvente de Maxwell-Stefan à diluição infinita (TAYLOR & KRISHNA, 1993).

Substituindo as equações anteriores na equação GMS (2.25) e (2.26), tem-se que:

$$-\nabla x_i - \frac{x_i z_i \mathcal{F} \nabla \phi}{RT} = \frac{N_i - c_i u_n}{c D_{i,\infty}} \tag{2.32}$$

Dessa forma, a equação do fluxo fica:

$$N_i = -c D_{i,\infty} \nabla x_i - z_i x_i c D_{i,\infty} \frac{\mathcal{F}}{RT} \nabla \phi + c_i u_n \tag{2.33}$$

Rearranjando a equação para explicitar a concentração do componente i no fluxo, tem-se:

$$N_i = -D_{i,\infty} \nabla c_i - z_i c_i D_{i,\infty} \frac{\mathcal{F}}{RT} \nabla \phi + c_i u_n \tag{2.34}$$

Como o sistema é considerado infinitamente diluído, tem-se que $N_i = J_i$ e, portanto:

$$J_i = -D_{i,\infty} \nabla c_i - z_i c_i D_{i,\infty} \frac{\mathcal{F}}{RT} \nabla \phi + c_i u_n \tag{2.35}$$

A Equação 2.35 representa as equações de Nerst-Planck (NP) para o transporte isotérmico e isobárico de espécies em sistemas eletrolíticos diluídos.

2.5.3 Descrição matemática do modelo DSPM

Conforme discutido anteriormente, o modelo DSPM descreve o transporte iônico na membrana através da Equação de Nerst-Planck Expandida (ENP), modificada a partir das Equações de Nerst-Panck (NP) de forma a incluir fatores de impedimento e partição de equilíbrio devido à combinação de mecanismos estéricos, elétricos (Donnan) e dielétricos.

Algumas considerações são adotadas para os modelos unidimensionais (GOZÁLVEZ-ZAFRILLA & SANTAFÉ-MOROS, 2008):

- Efeitos radiais são médios e apenas o gradiente de concentração ao longo da espessura Δx da membrana é considerado.
- Nos contornos da membrana (entrada da solução de alimentação e saída de permeado), a partição dos íons entre a membrana e a solução é definida pelo Equilíbrio de Donnan.
- A distribuição de grupos iônicos fixos (densidade de carga) é uniforme.
- Transporte de soluto e solvente ocorrem em poros cilíndricos de raio efetivo médio r_p.

A Figura 2.16 mostra um diagrama esquemático dos domínios considerados na modelagem da nanofiltração.

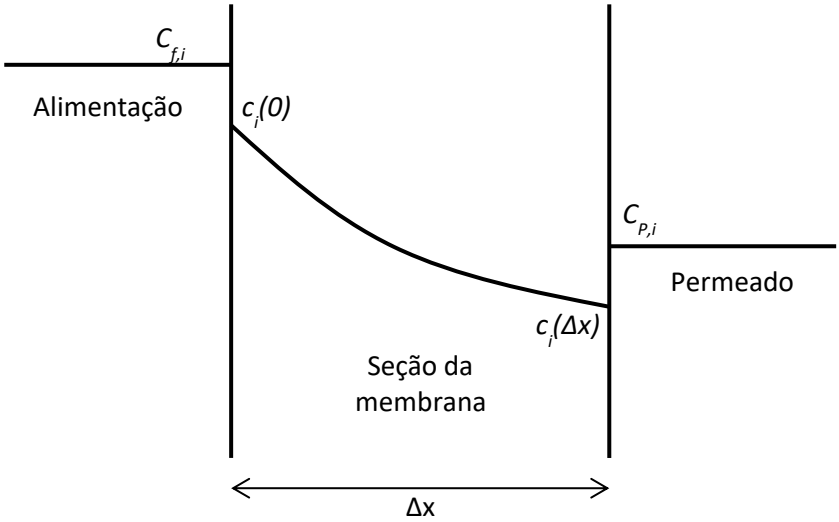


Figura 2.16 - Diagrama esquemático dos domínios da modelagem da nanofiltração.

Na versão mais recente do modelo DSPM (BOWEN & WELFOOT, 2002), a rejeição iônica é caracterizada através do uso de dois parâmetros: o raio de poro médio (r_p) e a densidade de carga da membrana (X_D). A espessura efetiva da membrana, apesar de ser um parâmetro de caracterização da membrana e influenciar no cálculo do fluxo de permeado, em geral não influencia a rejeição iônica. A densidade de carga da membrana é obtida por ajuste dos dados de rejeição, sendo uma função empírica relacionada à concentração iônica na solução representada por uma isoterma de Freundlich (BANDINI & VEZZANI, 2003).

2.5.3.1. Equações de transporte

Velocidade média no poro e diferença de pressão

A diferença de pressão estabelecida entre ambos os lados da membrana relaciona-se à velocidade média do solvente através dos poros da membrana que pode ser representado pela equação de Hagen-Poiseuille (Equação 2.36), suposição que foi considerada em diversos estudos de modelagem em membranas de NF (GOZÁLVEZ-ZAFRILLA & SANTAFÉ-MOROS, 2008; BOWEN & WELFOOT, 2002).

$$U = \frac{r_p^2 \Delta P_e}{8\eta \Delta x} \tag{2.36}$$

Onde:

U = velocidade média do solvente; m/s
r_p = Raio do poro efetivo médio; m
η = Viscosidade do solvente nos poros; N.s/m²
Δx = Espessura da membrana, m
ΔP_e = Diferença de pressão efetiva (força motriz)

A diferença de pressão efetiva (ΔP_e) é definida por:

$$\Delta P_e = \Delta P - \Delta \pi \tag{2.37}$$

Onde ΔP é a diferença de pressão aplicada e $\Delta \pi$ é a diferença de pressão osmótica.

Para que ocorra fluxo de permeado, a diferença de pressão aplicada deve ser maior do que a diferença de pressão osmótica.

O fluxo volumétrico J_v baseado na área da membrana é representado pela Equação 2.38, na qual a porosidade da membrana (ε) é considerada:

$$J_v = U\varepsilon \tag{2.38}$$

Substituindo-se a Equação 2.36 na Equação 2.38, o fluxo volumétrico é representado por:

$$J_v = \frac{r_p^2 \Delta P_e}{8\eta\delta} \tag{2.39}$$

onde δ é a espessura efetiva da membrana, definida pela Equação 2.40 (BARGEMAN *et al.*, 2005):

$$\delta = \Delta x/\varepsilon \tag{2.40}$$

A espessura de membrana efetiva normalmente é obtida diretamente através dos dados de permeabilidade da água pura (P_m), conforme Equação 2.41:

$$\delta = \frac{r_p^2}{8\eta P_m} \tag{2.41}$$

Diferença de pressão osmótica

A pressão osmótica é uma propriedade do fluido que depende da concentração de sais e da temperatura e pode ser calculada através da equação a seguir.

$$\pi = RTC_i \tag{2.42}$$

A inclusão da diferença de pressão osmótica $\Delta\pi$ é importante, pois em concentrações elevadas de solutos de baixa massa molar, ΔP_e pode ficar significativamente diferente da diferença de pressão aplicada ΔP (BOWEN & WELFOOT, 2002).

A diferença de pressão osmótica $\Delta\pi$ é normalmente calculada levando-se em conta as concentrações na entrada (alimentação) e na saída (permeado) do poro, podendo ser estimada através da equação de van't Hoff (Equação 2.43) a baixas concentrações (NOORDMAN *et al.*, 1997).

$$\Delta\pi = RT\sum_{i=1}^{n}\left(C_{i,f} - C_{i,p}\right) \tag{2.43}$$

Outros modelos também se mostraram adequados para se prever com sucesso a pressão osmótica, como a equação de Pitzer, capaz de prever a pressão osmótica desde soluções diluídas até soluções de força iônica igual a 6 M. No entanto, a equação de Pitzer necessita informação de muitos parâmetros referentes aos sais, os quais normalmente não estão disponíveis (MOHAMMAD *et al.*, 2007). A equação de van't Hoff, por outro lado, é mais simples e atende ao requisito de se ter um modelo preditivo com menor dependência de

dados experimentais. Além disso, é reportado que a equação de van't Hoff pode ser utilizada sem desvios significativos na previsão da pressão osmóticas de soluções mais concentradas, com concentrações até aproximadamente 1M (MOHAMMAD *et al.*, 2007).

Fluxo iônico

O transporte dos solutos se dá através dos eventos de convecção, difusão e forças elétricas, resultando em um fluxo j_i através da membrana. Este fenômeno é representado pela Equação de Nerst-Planck Expandida (ENP), Equação 2.44, mostrada a seguir.

$$j_i = K_{i,c} c_i U - \frac{c_i D_{i,\infty} K_{i,d}}{RT} \frac{d\mu_i}{dx} \tag{2.44}$$

A ENP apresentada se diferencia da equação de Nerst-Planck devido ao uso de coeficientes para a convecção e a difusão nos poros. Tais coeficientes são necessários para corrigir o transporte convectivo e difusivo no seio de uma solução para um soluto confinado em um poro (GOZÁLVEZ-ZAFRILLA & SANTAFÉ-MOROS, 2008).

Os fatores de impedimento para a convecção $K_{i,c}$ e para a difusão $K_{i,d}$ representam os efeitos do confinamento nos poros sobre as espécies em movimento. O coeficiente de difusão em relação ao seio da solução é descrito pela Equação 2.45 a seguir.

$$D_{i,p} = D_{i,\infty} K_{i,d} \tag{2.45}$$

Onde:

$D_{i,p}$ = Coeficiente de difusão no poro para o íon i; m² / s

Os valores dos fatores de impedimento para a convecção e difusão dependem da razão entre o raio de Stokes[1] do soluto (r_i) e o raio de poro da membrana (r_p), conforme Equação 2.46. As Equações 2.47 e 2.48 mostram as relações entre esta razão e os fatores de impedimento sugeridos por Bowen e Mohammad (1998) válidos para $0 < \lambda_i < 0.8$.

$$\lambda_i = \frac{r_i}{r_p} \tag{2.46}$$

[1] O raio de Stokes de um soluto é o raio de uma esfera que apresenta o mesmo coeficiente de difusão segundo a Equação de Stokes-Einstein.

$$K_{i,c} = \left(1 + {\lambda_i}^2\right)\left(1 + 0{,}054\lambda_i - 0{,}988{\lambda_i}^2 + 0{,}441{\lambda_i}^3\right) \quad (2.47)$$

$$K_{i,d} = 1 - 2{,}3\lambda_i + 1{,}154{\lambda_i}^2 + 0{,}224{\lambda_i}^3 \quad (2.48)$$

O potencial eletroquímico μ_i presente na ENP (Equação 2.44) é relacionado à concentração através do coeficiente de atividade γ_i e é definido por:

$$\mu_i = RT \ln a_i + V_i P + z_i F\psi + constante \quad (2.49)$$

$$a_i = \gamma_i c_i \quad (2.50)$$

Onde:

a_i = Atividade do íon i; mol/m³

c_i = Concentração do íon i no poro; mol/m³

F = Constante de Faraday; 96487 C/mol

V_i = Volume parcial molar do íon; m3 / mol

z_i = Valência do íon i; adimensional

ψ = Potencial elétrico; V

γ_i = Coeficiente de atividade do íon i no poro; adimensional

A diferenciação da equação 2.49 e substituição na ENP (Equação 2.44), juntamente com a substituição da Equação 2.45 na ENP implica na seguinte equação para o fluxo iônico (Equação 2.51):

$$j_i = K_{i,c} c_i U - c_i D_{i,p} \frac{d[ln\gamma_i]}{dx} - \frac{c_i D_{i,p}}{RT} V_i \frac{dP}{dx} - D_{i,p} \frac{dc_i}{dx} - \frac{z_i c_i D_{i,p}}{RT} F \frac{d\psi}{dx} \quad (2.51)$$

Considerando-se que as concentrações dos íons dentro do poro são pequenas, admite-se que a solução possui comportamento ideal. Dessa forma, a equação para o fluxo iônico pode ser representada pela Equação 2.52.

$$j_i = K_{i,c} c_i U - D_{i,p} \frac{dc_i}{dx} - \frac{z_i c_i D_{i,p}}{RT} F \frac{d\psi}{dx} - \frac{c_i D_{i,p}}{RT} V_i \frac{dP}{dx} \quad (2.52)$$

Considerando-se fluxo laminar nos poros da membrana, o gradiente de pressão foi definido utilizando-se a relação de Hagen-Poiseuille conforme Equação 2.53 a seguir.

$$\frac{dP}{dx} = \frac{\Delta P_e}{\Delta x} = \frac{8\eta U}{r_p^2} \tag{2.53}$$

Balanço de massa no permeado

Como a transferência de massa ocorre em estado estacionário, não há termos de acúmulo. Dessa forma, os fluxos molares através dos contornos devem ser iguais aos fluxos através da membrana (NOORDMAN *et al.*, 1997).

Um balanço de massa na saída do permeado correlaciona o fluxo molar à concentração da espécie i na saída do permeado ($C_{i,p}$) e à velocidade média do solvente nos poros da membrana, conforme Equação 2.54 a seguir, considerando que exteriormente à saída do poro o transporte de íons ocorre por convecção apenas, não havendo gradientes de concentração ou potencial (ARTUG, 2007; BOWEN & WELFOOT, 2002; DÉON *et al.*, 2011; GOZÁLVEZ-ZAFRILLA AND SANTAFÉ-MOROS, 2008; ZERAFAT *et al.*, 2013).

$$j_i = C_{i,p} U \tag{2.54}$$

Perfil de concentração na membrana

Substituindo as Equações 2.53 e 2.54 na Equação 2.52 obtém-se a equação que representa o gradiente de concentração ao longo da membrana (Equação 2.55).

$$\frac{dc_i}{dx} = \frac{U}{D_{i,p}} \left[\left(K_{i,c} - \frac{D_{i,p}}{RT} V_i \frac{8 \cdot \eta}{r_p^2} \right) c_i - C_{i,p} \right] - \frac{z_i c_i}{RT} F \frac{d\psi}{dx} \tag{2.55}$$

Neste modelo definiu-se o número adimensional *Y* para melhor visualização (Equação 2.56), reescrevendo o gradiente de concentração conforme Equação 2.57 a seguir.

$$Y_i = \frac{D_{i,p}}{RT} V_i \frac{8 \cdot \eta}{r_p^2} \tag{2.56}$$

$$\frac{dc_i}{dx} = \frac{U}{D_{i,p}} \left[\left(K_{i,c} - Y_i \right) c_i - C_{i,p} \right] - \frac{z_i c_i}{RT} F \frac{d\psi}{dx} \tag{2.57}$$

Condições de eletroneutralidade

As condições de eletroneutralidade são aplicáveis na solução de alimentação, na membrana e na solução do permeado, conforme Equações 2.58, 2.59 e 2.60. A densidade de carga efetiva da membrana X_d (mol/m³) é considerada constante.

Alimentação: $$\sum_{i=1}^{n} z_i\, C_{i,F} = 0 \quad (2.58)$$

Membrana: $$\sum_{i=1}^{n} z_i\, c_i = -X_d \quad (2.59)$$

Permeado: $$\sum_{i=1}^{n} z_i\, C_{i,P} = 0 \quad (2.60)$$

Diferenciando-se a Equação 2.59 em relação à espessura de membrana *x* têm-se:

$$\sum_{i=1}^{n} z_i \frac{dc_i}{dx} = 0 \quad (2.61)$$

Multiplicando-se a Equação 2.57 por z_i e somando para todos os íons, pode-se utilizar a relação obtida na Equação 2.61 para obter a expressão para o gradiente de potencial elétrico na membrana, conforme a Equação 2.62.

$$\frac{d\psi}{dx} = \frac{\sum_{i=1}^{n} \frac{z_i \cdot V}{D_{i,p}} \left[\left(K_{i,c} - Y_i \right) c_i - C_{i,p} \right]}{\frac{F}{RT} \cdot \sum_{i=1}^{n} z_i{}^2 c_i} \quad (2.62)$$

2.5.3.2. Equilíbrio de partição

A distribuição dos íons entre a solução e os poros da membrana é expressa considerando o efeito de Donnan e os efeitos estéricos. A teoria de equilíbrio de Donnan relaciona o potencial eletroquímico na solução, alimentação ou permeado, ao potencial eletroquímico dentro dos poros da membrana, gerando uma diferença na distribuição dos íons entre os lados da membrana. A contribuição simultânea do efeito de Donnan e do efeito de impedimento estérico geométrico é representada pela equação de partição Donnan-Estérico, conforme as Equações 2.63 e 2.64 para alimentação e permeado, respectivamente.

Interface Alimentação/Membrana: $$\frac{\gamma_i c_i(0)}{\gamma_i{}^0 C_{i,F}} = \Phi_i exp\left(-\frac{z_i \cdot F}{RT} \Delta\psi_D \big|_{x=0} \right) \quad (2.63)$$

Interface Membrana/Permeado: $$\frac{\gamma_i c_i(\Delta x)}{\gamma_i{}^0 C_{i,P}} = \Phi_i \, exp\left(-\frac{z_i F}{RT}\Delta\psi_D|_{x=\Delta x}\right) \quad (2.64)$$

Onde:

γ_i = Coeficiente de atividade do íon i no poro; adimensional

$\gamma_i{}^0$ = Coeficiente de atividade do íon i na solução; adimensional

$c_i(0)$ = Concentração do íon i na entrada do poro; mol / m³

$c_i(\Delta x)$ = Concentração do íon i na saída do poro; mol / m³

$C_{i,F}$ = Concentração do íon i na solução de alimentação; mol / m³

$C_{i,P}$ = Concentração do íon i na solução de permeado; mol / m³

Φ_i = Coeficiente de partição estérico do íon i; adimensional

z_i = Valência do íon i; adimensional

$\Delta\psi_D|_{x=0}$ = Potencial de Donnan no poro na interface com a solução de alimentação; V

$\Delta\psi_D|_{x=\Delta x}$ = Potencial de Donnan no poro na interface com a solução do permeado; V

Usualmente considera-se a que a solução possui comportamento ideal e os coeficientes de atividade são unitários (BOWEN & WELFOOT, 2002).

O coeficiente de partição Φ_i é definido na Equação 2.65 como uma relação da concentração de soluto no seio da solução (alimentação ou permeado) e no poro, sendo calculado a partir do parâmetro λ_i, definido anteriormente na Equação 2.46.

$$\Phi_i = (1 - \lambda_i)^2 \quad (2.65)$$

A partir das equações definidas anteriormente é possível estimar as concentrações iônicas na saída de permeado a partir das condições de entrada na alimentação e de dois parâmetros relacionados à membrana: o raio médio efetivo de poro (r_p) e a densidade de carga da membrana (X_d).

A obtenção da concentração iônica no lado do permeado permite avaliar a rejeição da membrana para cada íon. Conforme detalhado anteriormente, a rejeição é um parâmetro de avaliação da eficiência do processo de separação por nanofiltração e está relacionada à quantidade de soluto que é retida pela membrana, sendo definido através da Equação 2.13.

2.5.3.3. Modelo de Born

Conforme discutido anteriormente, apesar de o modelo DSPM original descrito anteriormente ser capaz de descrever com sucesso sistemas simples, como soluções constituídas por moléculas orgânicas, ele não foi tão bem-sucedido na descrição de modelos com cátions multivalentes.

Dessa forma, Bowen e Welfoot revisaram o modelo DSPM de forma a incorporar termos relativos à exclusão dielétrica no poro (BOWEN & WELFOOT, 2002). Tais modificações resultaram em melhores previsões da rejeição de contra-íons multivalentes.

A implementação desta consideração no modelo ocorre pela inclusão de um termo de energia de solvatação na partição entre a solução e a membrana como mostrado nas Equações 2.66 e 2.67 (alimentação e permeado, respectivamente).

$$\frac{\gamma_i c_i(0)}{\gamma_i{}^0 C_{i,F}} = \Phi_i \, exp\left(-\frac{z_i F}{RT}\Delta\psi_D|_{x=0}\right) exp\left(-\frac{\Delta W_i}{kT}\right) \tag{2.66}$$

$$\frac{\gamma_i c_i(\Delta x)}{\gamma_i{}^0 C_{i,P}} = \Phi_i \, exp\left(-\frac{z_i F}{RT}\Delta\psi_D|_{x=\Delta x}\right) exp\left(-\frac{\Delta W_i}{kT}\right) \tag{2.67}$$

Sendo,

$$\Delta W_i = \frac{z_i{}^2 e^2}{8\pi\varepsilon_0 r_i}\left(\frac{1}{\varepsilon_p} - \frac{1}{\varepsilon_b}\right) \tag{2.68}$$

Onde:

ΔW_i = Barreira de energia de Born à solvatação

ε_p = Constante dielétrica no poro; adimensional

ε_b = Constante dielétrica no seio da solução; adimensional

ε_0 = Permissividade do espaço livre; 8,85419 x 10^{-12} $C^2 J^{-1} m^{-1}$

r_i = raio efetivo do íon "i"

e = carga elementar, $1{,}6022\times10^{-19}$ C

O modelo original de Born considera o raio iônico; no entanto, foi mostrado que esta consideração pode superestimar a energia de solvatação (ISRAELACHVILI, 1991). Em uma tentativa de resolver este problema, Rashin e Honig (1985) propuseram uma reavaliação do

modelo de Born através da introdução do raio da cavidade, o qual foi considerado próximo ao raio covalente para cátions e próximo ao raio iônico para ânions. Esta consideração forneceu uma correlação satisfatória com os dados experimentais, sendo os melhores resultados obtidos ao se aumentar o raio da cavidade em 7% para ambos os cátions e ânions. No entanto, existe um nível considerável de incerteza associado aos valores exatos do raio de cavidade que deveriam ser usados, enquanto que os raios hidrodinâmicos (Stokes) podem ser mais facilmente obtidos através de experimentos simples com interpretação inequívoca (BOWEN & WELFOOT, 2002). Neste trabalho, o raio de Stokes foi considerado de forma a manter a consistência entre as equações de transporte e de partição.

No modelo de Bowen e Welfoot (2002), os autores consideram que o solvente confinado nos poros é constituído de uma única camada de moléculas orientadas com constante dielétrica que se aproxima do limite de alta frequência da camada ($\varepsilon^* \approx 6$) e que no meio do poro o solvente possui as propriedades dielétricas do seio da solução. Considera-se que a camada de água orientada tem espessura de uma molécula de água, d = 0,28 nm.

Assim, a constante dielétrica média no poro é estimada pela da Equação 2.69 a seguir, desenvolvida em base geométrica e considerando a constante dielétrica no seio da solução (ε_b) igual a 80 (constante dielétrica da água a 20°C).

$$\varepsilon_p = 80 - 2(80 - \varepsilon^*)\left(\frac{d}{r_p}\right) + (80 - \varepsilon^*)\left(\frac{d}{r_p}\right)^2 \qquad (2.69)$$

Onde:

$\boldsymbol{d}$ = *Espessura da camada de solvente orientada; m*

$\boldsymbol{\varepsilon_p}$ = Constante dielétrica média no poro; adimensional

$\boldsymbol{\varepsilon}^*$ = Constante dielétrica na camada de água orientada; adimensional

O ordenamento das moléculas no interior dos poros das membranas de nanofiltração também altera a viscosidade do solvente (BOWEN & WELFOOT, 2002). Este assunto será discutido em detalhes na Seção 3.2.1 desta tese.

2.5.4 Coeficientes de atividade

Nos modelos de transporte iônico através de membranas de nanofiltração é usual considerar um comportamento de solução ideal, com coeficientes de atividade unitários (BOWEN & WELFOOT, 2002), conforme já mencionado anteriormente. No entanto, soluções eletrolíticas concentradas desviam da idealidade; além disso, mesmo as soluções diluídas podem apresentar comportamento não-ideal devido à forte interação eletrostática com os grupos iônicos da membrana (TSURU *et al.*, 1991).

Um dos modelos mais conhecidos usados para se calcular o coeficiente de atividade dos íons é o modelo de Debye – Hückel. No entanto, este modelo não considera o raio dos íons na solução, fato este que é corrigido no modelo de Debye – Hückel estendido, no qual os coeficientes de atividade são calculados conforme Equação 2.70 (SAMSON & MARCHAND, 1999).

$$ln\gamma_i = \frac{-Az_i{}^2\sqrt{I}}{1+Br_i\sqrt{I}} \tag{2.70}$$

Os parâmetros A e B da Equação 2.70 são definidos nas Equações 2.71 e 2.72.

$$A = \frac{\sqrt{2}F^2 e_0}{8\pi(\varepsilon_b\varepsilon_0 RT)^{3/2}} \tag{2.71}$$

$$B = \sqrt{\frac{2F^2}{\varepsilon_b\varepsilon_0 RT}} \tag{2.72}$$

Onde e_0 representa a carga elétrica elementar (1,602177 x 10^{-19} C).

Nesta tese, o modelo de Debye – Hückel estendido será considerado na modelagem de membranas de nanofiltração.

CAPÍTULO 3: MODELAGEM DO ESCOAMENTO COM CONDIÇÃO DE DESLIZAMENTO

3.1 Hipótese do contínuo e condição de deslizamento

3.1.1 Teoria do escoamento de fluidos em nanocanais

A modelagem do escoamento de um fluido depende do tipo de modelo de fluido que se está considerando. Há basicamente duas maneiras de classificá-lo: como um conjunto de moléculas ou como um meio contínuo. A primeira consideração se refere aos modelos moleculares, como os determinísticos e estatísticos. A segunda abordagem de fluido se refere aos modelos contínuos, como, por exemplo, os de Euler, Navier-Stokes e Burnett (GAD-EL-HAK, 2005).

Ao se utilizar a aproximação do contínuo, considera-se que propriedades locais, tais como densidade e velocidade, são definidos como valores médios sobre elementos suficientemente grandes comparados à estrutura microscópica, de tal forma que um grande número de moléculas dentro de cada elemento de fluido é considerado (GAD-EL-HAK, 2005).

Em relação à modelagem do escoamento de fluidos em membranas de nanofiltração apresentada na Seção 2.5 desta tese, há diversas variações no que se refere à metodologia de resolução, simplificações ou expansões; no entanto, em essência, os modelos alternativos estão sempre relacionados à equação de Nerst-Planck e consideram um padrão de escoamento do tipo Hagen-Poiseuille através dos nanoporos (MOHAMMAD *et al.*, 2015). A equação de Hagen-Poiseuille (Equação 2.36) é derivada das equações de Navier-Stokes com a consideração de que a velocidade do fluido se reduz à zero nas paredes do poro, ou seja, uma condição de contorno de não-deslizamento, que é uma consideração comum para descrever um escoamento de fluido Newtoniano. No entanto, os escoamentos em micro e nanocanais diferem do escoamento em canais macroscópicos, pois a pequena escala faz com que efeitos moleculares, como o deslizamento na parede, possam ficar mais relevantes (SHARP *et al.*, 2005).

No caso de escoamento de gases, a validade da hipótese do contínuo pode ser avaliada pelo número de Knudsen, definido na Equação 3.1.

$$K_n = \frac{\lambda}{L_S} \tag{3.1}$$

Onde K_n é o número de Knudsen, λ é o caminho livre médio em um gás e L_S é a dimensão característica do canal. A análise do número de Knudsen leva às condições abaixo descritas (GAD-EL-HAK, 2005; SHARP *et al.*, 2005).

- Se $K_n < 10^{-3}$: a hipótese do contínuo e de não-deslizamento na parede é válida.
- Se $10^{-3} < K_n < 10^{-1}$: efeitos de não-equilíbrio podem começar a ocorrer. As equações de Navier-Stokes são válidas. Condições de deslizamento modificadas podem ser usadas em modelos contínuos.
- Se $K_n > 10^{-1}$: a consideração de meio contínuo não é mais aplicável e equações de ordem elevada, como as equações de Burnett, podem substituir as equações de Navier-Stokes.
- Se $K_n > 10^{0}$: é provável que a aproximação do contínuo falhe totalmente em descrever o escoamento e o fluido pode ser modelado como ele realmente é, ou seja, um conjunto de moléculas (modelagem molecular).

Embora líquidos e gases obedeçam às mesmas equações de movimento, eles se distinguem bastante pelo grau de aproximação e intensidade de movimentos das moléculas que os constituem. A densidade de líquidos é cerca de mil vezes maior que a densidade de gases, dessa forma o espaçamento entre as moléculas em um líquido é aproximadamente dez vezes menor que em gases (a distância média entre as moléculas de um gás é cerca de uma ordem de grandeza superior ao diâmetro das moléculas). Dessa forma, os mecanismos de transporte de massa, momento e energia em um líquido são bem diferentes dos de um gás (GAD-EL-HAK, 2005; SHARP *et al.*, 2005).

Assim, as moléculas de um líquido não têm um “caminho livre médio”, mas estudos mostram que o espaçamento na rede cristalina (δ) pode ser usado como uma medida similar. O espaçamento na rede cristalina é definido conforme Equação 3.2 (PROBSTEIN,1994).

$$\delta = \left(\frac{\bar{V}_i}{N_A}\right)^{1/3} \tag{3.2}$$

Onde $\bar{V}_i$é o volume molar de i e N_A é o número de Avogadro.

Em líquidos, a condição de deslizamento na parede poderá ocorrer em canais com diâmetros menores do que aproximadamente 3 nm. No entanto, a hidrodinâmica do contínuo pode descrever bem escoamentos em tais canais devido às fortes forças de interação entre as moléculas (SHARP *et al.*, 2005).

Nesta tese, propõe-se analisar processos de nanofiltração de soluções iônicas aquosas em membranas de nanofiltração, cujo diâmetro médio de poros considerado é aproximadamente 1 nm. O número de Knudsen para este caso está, portanto, na faixa entre $1{,}0x10^{-1}$ a $3{,}0x10^{-1}$ dependendo da composição da solução estudada. Como se trata de um meio líquido considera-se que a hipótese do contínuo pode continuar sendo aplicável, porém é provável que efeitos de deslizamento na parede já ocorram nesta escala, podendo invalidar a hipótese de não-deslizamento classicamente adotada para modelagem em membranas de nanofiltração.

O fenômeno do deslizamento em escalas micro e nanométricas é influenciado por vários fatores físicos, tais como as espécies do fluido e do sólido, a rugosidade da superfície, a molhabilidade, a temperatura, a pressão e a viscosidade do fluido (AMEUR & GALLIÉRO, 2012). Têm-se considerado que os líquidos de base aquosa são mais propensos a deslizar em superfícies hidrofóbicas devido à fraca interação entre o líquido e o sólido, como indicado pelo ângulo de contato elevado (NETO *et al.*, 2005). No entanto, alguns pesquisadores demostraram a ocorrência do deslizamento também em superfícies hidrofílicas: Craig e colaboradores (2001) detectaram o deslizamento em um fluido aquoso Newtoniano delimitado por superfícies sólidas relativamente hidrofílicas (ângulo de contato de 70°) através de medições de força; Bonaccurso e colaboradores (2002) detectaram um deslizamento significativo para a água em superfícies completamente hidrofílicas tais como mica e vidro (ângulo de contato de 0°); Choi e colaboradores (2003) examinaram experimentalmente os efeitos de deslizamento do escoamento de água em microcanais hidrofílicos e hidrofóbicos de 1 e 2 µm e identificaram a presença de uma distância de deslizamento em ambas as superfícies; Ho e colaboradores (2011) demonstraram, usando simulações de dinâmica molecular, que as superfícies hidrofílicas também podem apresentar deslizamento de água. Embora usualmente se tenha percebido que a quantidade de deslizamento aumenta com o ângulo de contato, Lauga e colaboradores (2007) resumiram os resultados de mais de 20 trabalhos nos quais o deslizamento foi medido em sistemas completa e parcialmente molháveis que mostraram, no entanto, uma fraca correlação entre deslizamento

e ângulo de contato. Atualmente, a influência das propriedades de molhabilidade no deslizamento permanece incerta e precisa ser investigada mais a fundo.

Até o momento não há uma explicação universalmente aceita sobre como ocorre o deslizamento de fato; no entanto, alguns modelos foram propostos. Dois principais conceitos de deslizamento vêm sendo usados: (a) deslizamento molecular "verdadeiro" (do inglês, *true molecular slip*), no qual as moléculas de líquido estão efetivamente deslizando na superfície do sólido e (b) deslizamento "aparente" (do inglês, *apparent slip*), no qual o deslizamento pode ocorrer na interface fluido/fluido ao invés de na interface sólido/fluido se uma fina camada de moléculas estiver fortemente aderida à superfície do sólido, mas o gradiente de velocidade próximo ao sólido é tão grande que as moléculas que estão além desta camada parecem deslizar na superfície (NETO *et al.*, 2005). Uma representação destes dois mecanismos é mostrada na Figura 3.1.

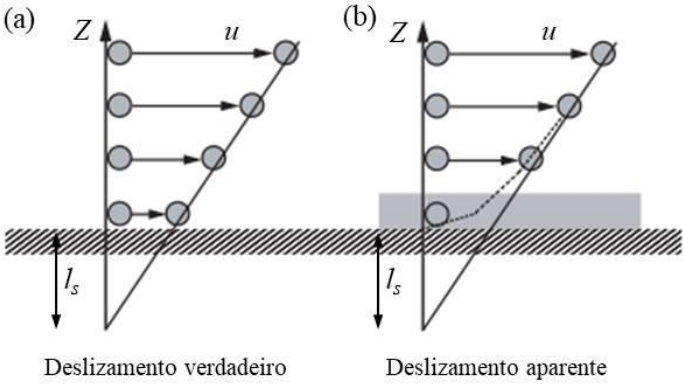


Figura 3.1 – Representação esquemática do deslizamento: (a) deslizamento verdadeiro e (b) deslizamento aparente. A região sombreada em (b) indica uma fina camada de líquido aderida à parede sólida (adaptado de LAUGA *et al.*, 2005).

Atualmente não há um método capaz de medir diretamente o movimento das camadas moleculares do líquido próximo à superfície nos nanocanais, e por isso a distinção experimental entre os dois conceitos de deslizamento é considerada muito improvável e, de um ponto de vista prático, pouco importante (LAUGA *et al.*, 2007; NETO *et al.*, 2005).

A coexistência de uma camada estruturada de moléculas de água orientada próxima à parede do poro apresentando viscosidade aumentada com a ocorrência do deslizamento no poro foi observada por diversos pesquisadores que propuseram meios através dos quais esta condição simultânea poderia ocorrer. Ho e colaboradores (2011) mostraram que, se sítios de adsorção estão presentes na superfície e são próximos o suficiente um do outro de forma a

permitir que as moléculas de água possam facilmente migrar de um para o outro, e considerando que as interações fluido/sólido não são muito fortes, o deslizamento do fluido pode ocorrer. Dessa forma, esta camada estaria em movimento, e não imóvel, justificando a influência da viscosidade aumentada da camada de moléculas orientadas nas propriedades de transporte do fluido dentro do poro. Sun e colaboradores (2002) e Schmatko e colaboradores (2005) sugeriram que o ordenamento das moléculas de líquido na superfície sólida poderia na realidade reduzir o atrito entre as camadas vizinhas e então facilitar o deslizamento de uma camada de moléculas sobre a outra, independentemente das interações fluido/sólido.

A condição de deslizamento na parede tem recebido nova atenção na medida em que as escalas micro e nano vêm ganhando importância nos processos industriais. O mecanismo de deslizamento possui aplicações em diversas áreas, incluindo a determinação de forças intermoleculares e de superfície e no escoamento em micro e nanocanais. A ocorrência do deslizamento vem sendo reportada tanto em superfícies hidrofílicas quanto em superfícies hidrofóbicas através de uma variedade de técnicas experimentais e simulações computacionais utilizando diferentes fluidos e superfícies, sendo também estudado frequentemente na análise de escoamentos em nanotubos de carbono e ainda se sabe pouco a respeito deste tipo de escoamento (CHOI *et al.*, 2003; COX & HILL, 2011; ELLIS & THOMPSON, 2004). No entanto, até o momento, esta discussão não está presente no contexto dos processos de permeação de soluções eletrolíticas através de membranas de nanofiltração carregadas. A influência da consideração do deslizamento na previsibilidade do desempenho de modelos não está reportada na literatura de membranas de nanofiltração e uma melhor compreensão deste fenômeno se faz necessária.

3.1.2 Modelagem do escoamento em nanocanais com deslizamento

O escoamento estacionário de um fluido Newtoniano pode ser descrito pelas equações da Continuidade e de Navier-Stokes, conforme mostrado nas Equações 3.3 e 3.4 (BIRD *et al.*, 2002).

$$\nabla(\rho \boldsymbol{u}) = 0 \tag{3.3}$$

$$(\boldsymbol{u}\nabla)\boldsymbol{u} = \frac{1}{\rho}(-\nabla p + \eta \nabla^2 \boldsymbol{u}) \tag{3.4}$$

Onde $\boldsymbol{u}$ é a velocidade do fluido, ρ a sua densidade e η a sua viscosidade.

As coordenadas para o escoamento nos poros cilíndricos são representadas no esquema da Figura 3.1.

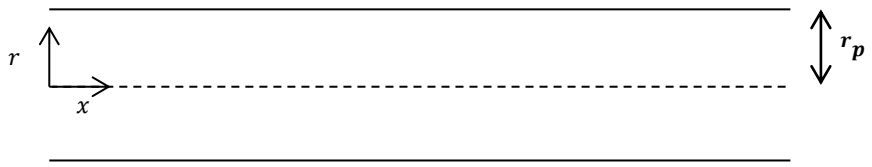


Figura 3.2 - Esquema de coordenadas para escoamento no poro cilíndrico

Para este estudo, coordenadas cilíndricas e as seguintes hipóteses foram adotadas:

- Poros cilíndricos;
- Escoamento laminar;
- Escoamento permanente;
- Escoamento apenas na direção *x* ($u_x \neq 0$), não havendo escoamento radial ($u_r = 0$) nem tangencial ($u_\theta = 0$);
- Escoamento completamente desenvolvido;
- Efeitos gravitacionais desprezíveis;
- Escoamento axissimétrico.

A partir das hipóteses anteriores, é possível simplificar alguns termos das equações da continuidade e do movimento. Esta simplificação é mostrada no Apêndice A.1.

Integrando-se as equações simplificadas da Continuidade e Navier-Stokes em relação à *r* tem-se a Equação 3.5:

$$u_x = -\left(\frac{1}{\eta}\frac{\Delta p}{\Delta x}\right)\frac{r^2}{4} + C_1 lnr + C_2 \tag{3.5}$$

A Equação 3.5 representa o perfil de velocidades do solvente no interior no nanoporo cilíndrico, onde C_1 e C_2 são as constantes de integração.

Os perfis de velocidade do escoamento de fluidos contínuos com deslizamento diferem daqueles em um escoamento sem deslizamento apelas pelas condições de contorno associadas às equações de Navier-Stokes.

A condição de contorno na parede considerando a hipótese do não-deslizamento (CC1_não-deslizamento) é:

$$u_x|_{r=r_p} = 0 \tag{3.6}$$

Para se considerar os efeitos de deslizamento na parede, é recorrente a utilização da condição de contorno de deslizamento parcial de Maxwell (1879) por diversos autores (COX & HILL, 2011; AMEUR & GALLIÉRO, 2012; ZHANG & CHEN, 2014), conforme Equação 3.7.

CC1_deslizamento: $$u_x|_{r=r_p} = -l_s \left.\frac{\partial u_x}{\partial r}\right|_{r=r_p} \tag{3.7}$$

Na Equação 3.7, l_s é a "distância de deslizamento", definida como a distância a partir da interface na qual a velocidade do fluido se iguala à velocidade da superfície (AMEUR & GALLIÉRO, 2012). A condição de deslizamento corresponde a $l_s > 0$, enquanto a condição usual de não-deslizamento corresponde à $l_s = 0$. A configuração da condição de deslizamento é mostrada na Figura 3.3.

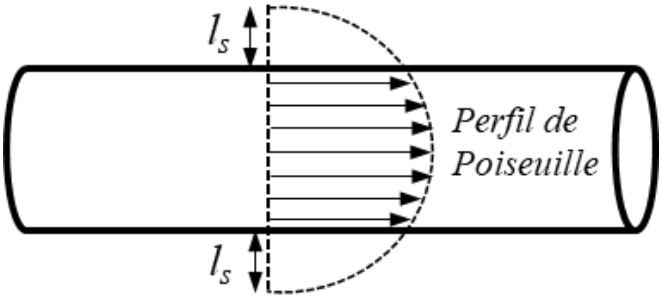


Figura 3.3 – Deslizamento na parede do nanoporo

A segunda condição de contorno (CC2), tanto para problemas de deslizamento quanto para os de não-deslizamento, está relacionada à simetria do perfil de velocidades quando $r = 0$ e pode ser escrita conforme mostrado na Equação 3.8.

CC2: $$\left.\frac{\partial u_x}{\partial r}\right|_{r=0} = 0 \tag{3.8}$$

As constantes de integração C_1 e C_2 da Equação 3.5 são obtidas com a aplicação das condições de contorno CC1_não-deslizamento e CC2 (para o caso de não-deslizamento) ou CC1_deslizamento e CC2 (para o caso com deslizamento) na Equação 3.5 conforme mostrado no Apêndice A.2.

Substituindo as constantes de integração obtidas na Equação 3.5, os perfis de velocidade no nanoporo nas condições de não-deslizamento e deslizamento são descritos conforme Equações 3.9 e 3.10, respectivamente.

Condição de não-deslizamento: $$u_{x,nd}(r) = \frac{{r_p}^2}{4\eta}\frac{\Delta P}{\Delta x}\left[1 - \left(\frac{r}{r_p}\right)^2\right] \quad (3.9)$$

Condição de deslizamento: $$u_{x,d}(r) = \frac{{r_p}^2}{4\eta}\frac{\Delta P}{\Delta x}\left[1 - \left(\frac{r}{r_p}\right)^2 + \frac{2l_s}{r_p}\right] \quad (3.10)$$

Nota-se que a consideração da condição de deslizamento (Equação 3.10) implica em um termo adicional na equação relacionada ao perfil de velocidades tradicional que considera o não-deslizamento (Equação 3.9).

A velocidade média U_x do solvente no poro pode ser calculada através da integração de $u_{x,nd}(r)$ ou $u_{x,d}(r)$ na área do poro. Esta integração é mostrada no Apêndice A.3.

Após rearranjos, tem-se que as velocidades médias para as condições de não-deslizamento e de deslizamento são, respectivamente:

Condição de não-deslizamento: $$U_{x,nd} = \frac{{r_p}^2}{8\eta}\frac{\Delta p}{\Delta x} \quad (3.11)$$

Condição de deslizamento: $$U_{x,d} = \frac{{r_p}^2}{8\eta}\frac{\Delta p}{\Delta x}\left(1 + \frac{4l_s}{r_p}\right) \quad (3.12)$$

Nota-se que a Equação 3.11 é idêntica à Equação 2.36 apresentada no Capítulo 2, representando, portanto, a equação de Hagen-Poiseuille descrita nos modelos DSPM e DSPM-DE, que não consideram a condição do deslizamento. Já a Equação 3.12 apresenta um fator de correção ao modelo contínuo de Hagen-Poiseuille de forma a se considerar a condição de deslizamento nas paredes do nanoporo, representado pelo termo adicional $\left(1 + \frac{4l_s}{r_p}\right)$ à velocidade média.

Com as Equações 3.11 e 3.12 poderia ser possível determinar a distância de deslizamento indiretamente calculando-se a velocidade média ou fluxo de permeado com a Equação 3.11 (condição de não-deslizamento) e comparando os valores calculados com os experimentais. Se o fenômeno do deslizamento estivesse ocorrendo, o fluxo medido seria maior do que os preditos com o modelo de não-deslizamento por um fator igual a $\left(1 + \frac{4l_s}{r_p}\right)$.

Alguns estudos usaram esta técnica para determinar a distância de deslizamento em canais microscópicos (CHENG & GIORDANO, 2002; CHOI *et al.*, 2003).

No entanto, considerando a alteração das propriedades do solvente no nanoporo, é possível inferir que haja uma relação de dependência entre a viscosidade na camada de água orientada e a distância de deslizamento. Assim, a viscosidade calculada com os modelos com condição de deslizamento e de não-deslizamento seriam diferentes. Esta relação foi investigada nesta tese e será apresentada neste Capítulo.

3.2 Alterações na viscosidade do solvente

As propriedades de um fluido confinado em um nanoporo de dimensões comparáveis ao tamanho das moléculas confinadas podem ser drasticamente diferentes das propriedades do fluido no seio da solução devido à variação da estrutura do fluido confinado induzida pela interação com as paredes do nanoporo (CHANDRA *et al.*, 2014; WU *et al*,, 2016).

Há pelo menos três fatores principais que influenciam na variação das propriedades dos fluidos confinados: a dimensão da região de confinamento, seu formato e o quanto o fluido confinado é afetado pela interação com a parede do poro (CHANDRA *et al.*, 2014).

O fluido confinado no interior do nanoporo pode ser separado em duas regiões, sendo uma a camada interna ao poro, distante da superfície da parede, e a outra a camada externa anular, próxima à superfície da parede do poro.

Se a força de interação entre o fluido e a parede na camada externa for maior do que a força de interação intermolecular no fluido na camada interna, um ordenamento das moléculas do fluido é induzido nesta camada, cuja espessura poderia aumentar com a força de interação entre o fluido e a parede (WU *et al.*, 2016). A viscosidade nesta camada seria, então, maior do que a viscosidade no seio da solução.

Por outro lado, se a interação fluido-fluido for mais significativa do que a interação fluido-parede, espera-se que a viscosidade da camada externa seja menor do que da camada interna (CHANDRA *et al.*, 2014).

Nos processos de separação iônica por membranas de nanofiltração aplicadas na dessalinização de água, costuma-se preferir as membranas hidrofílicas devido ao seu menor potencial de formação de incrustações (WEIS *et al.*, 2005). Nesses casos, geralmente a

interação entre o fluido e a parede será mais significativa e, portanto, espera-se um aumento da viscosidade na camada externa nessas aplicações.

Evidências indicam que de fato há um aumento da viscosidade nas membranas de nanofiltração e que este aumento seria maior com a diminuição do raio de poro, embora seja difícil de quantificar este efeito devido à falta de dados relevantes sobre os tamanhos de poros das membranas (BOWEN & WELFOOT, 2002). No entanto, se considera que a organização da água confinada nos poros permaneceria intacta sob tensão de cisalhamento promovida pelo escoamento da solução (ISRAELACHVILI *et al.*, 1990), hipótese que não será considerada neste trabalho.

Estudos em Ressonância Magnética Nuclear concluíram que apenas uma camada de moléculas de água seria adsorvida nas paredes e a viscosidade estimada desta camada adsorvida seria dez vezes superior à da água no seio da solução (BELFORT *et al.*, 1974; BOWEN & WELFOOT, 2002).

3.2.1 Modelagem da viscosidade média em base geométrica

A versão mais recente do modelo DSPM (BOWEN & WELFOOT, 2002) considera o fenômeno de aumento da viscosidade do solvente no poro devido a uma camada de moléculas de água orientadas na parede do poro e utilizam as seguintes hipóteses:

- A camada de água orientada teria espessura de uma molécula de água, d = 0,28 nm.
- A viscosidade da camada de água adsorvida nas paredes do poro seria 10 vezes superior à viscosidade da água no centro do poro, conforme determinado em experimentos de Belfort e colaboradores (1974).
- A viscosidade utilizada para se corrigir todos os parâmetros dependentes dessa grandeza é a média das viscosidades da camada e do centro do poro levando-se em conta as áreas transversais de cada seção.

Um esquema da área transversal do nanoporo cilíndrico é mostrado na Figura 3.3 a seguir, onde r_p é o raio do poro, r_{int} é o raio da interface entre as camadas, d é a espessura da camada de água adsorvida, η_0 é a viscosidade da água no centro do poro e η é a viscosidade média.

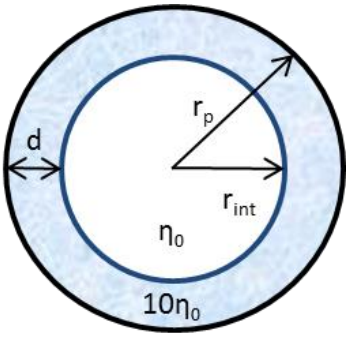


Figura 3.4 – Esquema no nanoporo com uma camada de água adsorvida – área transversal

Fazendo-se a média das viscosidades na área, tem-se que:

$$\eta A_T = \eta_0 A_I + 10\eta_0 A_E \tag{3.13}$$

Onde:

A_T = Área transversal total do poro; m²

A_I = Área transversal da camada interna do poro; m²

A_E = Área transversal da camada externa do poro (adsorvida); m²

Substituindo-se as áreas por suas definições, tem-se que:

$$\eta\pi {r_p}^2 = \eta_0\pi\left(r_p - d\right)^2 + 10\eta_0\left[\pi {r_p}^2 - \pi\left(r_p - d\right)^2\right] \tag{3.14}$$

Rearranjando:

$$\eta\pi {r_p}^2 = \eta_0\pi\left({r_p}^2 - 2dr_p + d^2\right) + 10\eta_0\pi\left(-2dr_p + d^2\right) \tag{3.15}$$

Rearranjando:

$$\eta {r_p}^2 = 18\eta_0 r_p d - 9\eta_0 d^2 + \eta_0 {r_p}^2 \tag{3.16}$$

Finalmente:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 18\frac{d}{r_p} - 9\left(\frac{d}{r_p}\right)^2 + 1 \tag{3.17}$$

A Equação 3.17 representa a viscosidade média em relação à área do poro utilizada no modelo DSPM atualizado ao se considerar o efeito da camada de água adsorvida nas paredes

do poro com viscosidade aumentada, o que interfere nos fenômenos de transporte ao longo do poro.

A alteração da viscosidade também afeta a difusividade dos solutos, portanto este parâmetro deve ser corrigido na Equação 2.45 conforme Equação 3.18.

$$D_{i,p}{}' = D_{i,p}\frac{\eta_0}{\eta} = K_{i,d}D_{i,\infty}\ \frac{\eta_0}{\eta} \tag{3.18}$$

3.2.2 Modelagem da viscosidade média com condição de deslizamento

A Equação 3.17 usada nos modelos DSPM e DSPM-DE é uma abordagem simplificada para o cálculo da viscosidade média no poro que não leva em conta os efeitos de deslizamento.

Uma solução alternativa do cálculo da viscosidade média no poro seria a resolução da equação de Navier-Stokes nas camadas interna (região com raio r_{int} na Figura 3.4) e externa (região anular com espessura d na Figura 3.4) do poro. Esta solução será desenvolvida a seguir considerando-se o efeito do deslizamento e será utilizada durante as simulações para comparação com o modelo atualmente difundido da viscosidade média nas camadas.

É importante mencionar que a validade da equação de Navier-Stokes em dimensões sub-nanométricas tem sido um assunto de debate. No entanto, um número relevante de estudos experimentais levou à conclusão de que ela ainda é válida na descrição da hidrodinâmica de fluidos mesmo se o líquido for reduzido para apenas algumas camadas moleculares (BOCQUET & BARRAT, 2007; WAN & HUANG, 2017). Isso se deve às fortes forças de interação entre as moléculas do líquido, sugerindo que considerações do contínuo ainda poderiam ser válidas caso uma condição de contorno com deslizamento fosse aplicada. A aplicação da condição de contorno com deslizamento é considerada, portanto, uma correção para garantir a validade das equações de Navier-Stokes, já que leva em conta o efeito de escala do escoamento do fluido em escalas nanométricas de forma a considerar as interações interfaciais entre o fluido e o sólido (SHARP *et al*., 2005, WAN & HUANG, 2017).

O perfil de velocidades dentro do poro cilíndrico obtido (Equação 3.5) foi aplicado nas duas camadas (interna e externa). A camada interna representa o meio do poro onde a água não tem suas propriedades alteradas em relação ao seio da solução e a camada externa representa o anel formado pela água adsorvida nas paredes do poro, conforme descrito anteriormente.

As condições de contorno para cada camada são:

Camada externa

CC1(e): $u_x|_{r=r_p} = -l_s \left.\frac{\partial u_x}{\partial r}\right|_{r=r_p}$ (Deslizamento) (3.19)

CC2(e): $u_x|_{r=r_{int}} = u_{x,int}$ (Interface entre camadas) (3.20)

Camada interna

CC1(i): $u_x|_{r=r_{int}} = u_{x,int}$ (Interface entre camadas) (3.21)

CC2(i): $\left.\frac{\partial u_x}{\partial r}\right|_{r=0} = 0$ (Simetria) (3.22)

Os perfis de velocidade nas camadas externa e interna são obtidos aplicando-se as condições de contorno representadas pelas Equações 3.19 a 3.22 na Equação 3.5. Este desenvolvimento é mostrado no Apêndice B.

Após a integração das velocidades de cada camada na área do poro e diversos rearranjos (mostrados no Apêndice B), chega-se à velocidade média é representada pela Equação 3.23:

$$U_x = \frac{\Delta p}{\Delta x}\frac{{r_p}^2}{8}\left[\frac{1}{\eta_E}\left(1 - \frac{{r_{int}}^4}{{r_p}^4} + 4\frac{l_s}{r_p}\right) + \frac{1}{\eta_I}\left(\frac{{r_{int}}^4}{{r_p}^4}\right)\right] \tag{3.23}$$

A Equação 3.23 também pode ser escrita na forma:

$$U_x = \frac{\Delta p}{\Delta x}\frac{{r_p}^2}{8}\left(1 + \frac{4l_s}{r_p}\right)\left\{\frac{1}{\left(1+\frac{4l_s}{r_p}\right)}\left[\frac{1}{\eta_E}\left(1 - \frac{{r_{int}}^4}{{r_p}^4} + 4\frac{l_s}{r_p}\right) + \frac{1}{\eta_I}\left(\frac{{r_{int}}^4}{{r_p}^4}\right)\right]\right\} \tag{3.24}$$

Ou, colocando nos moldes da Equação 3.12:

$$U_x = \frac{{r_p}^2}{8\eta^*}\frac{\Delta p}{\Delta x}\left(1 + \frac{4l_s}{r_p}\right) \tag{3.25}$$

Onde:

$$\eta^* = \left\{\frac{1}{\left(1+\frac{4l_s}{r_p}\right)}\left[\frac{1}{\eta_E}\left(1 - \frac{{r_{int}}^4}{{r_p}^4} + 4\frac{l_s}{r_p}\right) + \frac{1}{\eta_I}\left(\frac{{r_{int}}^4}{{r_p}^4}\right)\right]\right\}^{-1} \tag{3.26}$$

A Equação 3.26 representa a viscosidade média no poro para o escoamento considerando o deslizamento. Nesta equação, η^* representa a viscosidade média no poro, η_I

representa a viscosidade na camada interna do poro, considerada idêntica à do seio da solução ($\eta_I = \eta_0$) e η_E representa a viscosidade da camada de água adsorvida nas paredes do poro. No caso de não-deslizamento, a viscosidade média é obtida considerando $l_s = 0$ na Equação 3.26.

Diversos estudos (BARRAT & BOCQUET, 1999; MEINHART, 2007; PAHLAVAN & FREUND, 2011) reportaram que a distância de deslizamento depende da pressão de tal forma que o aumento da pressão faz com que a distância de deslizamento diminua consideravelmente e se aproxime de modo assintótico de zero na medida em que a pressão tende a infinito. Esta relação é descrita com a Equação 3.27, onde a_s é um parâmetro relacionado ao deslizamento, constante para cada solução.

$$l_s = \frac{a_s}{\Delta P_e} \tag{3.27}$$

Substituindo a Equação 3.27 na Equação 3.23 e após rearranjos, a velocidade média por ser escrita conforme Equação 3.28:

$$U_x = \left(\frac{{r_p}^4\eta_I - {r_{int}}^4\eta_I + {r_{int}}^4\eta_E}{8\eta_I\eta_E{r_p}^2}\right)\frac{\Delta P_e}{\Delta x} + \frac{r_p a_s}{2\eta_E\Delta x} \tag{3.28}$$

A Equação 3.28 implica que a velocidade média seria resultado da soma de um termo do escoamento tipo Poiseuille com um termo adicional dependente do parâmetro a_s. Este termo adicional poderia estar relacionado a um efeito de escoamento eletroosmótico da solução eletrolítica na membrana carregada devido ao campo elétrico gerado, no qual o potencial estaria implicitamente incluído no termo a_s. Nesta condição, no caso em que ΔP_e = 0, ou seja, na ausência de um gradiente de pressão imposto, ainda se observaria um fluxo eletroosmótico. Essa solução também foi proposta por Masliyah e Bhattachaejee (2006) para o escoamento de soluções eletrolíticas em capilares circulares carregados, os quais deduziram que a velocidade no interior do capilar seria a soma dos termos de Poiseuille e eletrocinético, sendo este último positivo para superfícies negativamente carregadas.

O fluxo volumétrico J_v baseado na área da membrana pode ser obtido com a Equação 3.29, na qual a porosidade (ε) da membrana é considerada (BARGEMAN *et al.*, 2005):

$$J_v = U_x\varepsilon \tag{3.29}$$

Substituindo a Equação 3.28 na Equação 3.29, tem-se:

$$J_v = \left(\frac{{r_p}^4\eta_I - {r_{int}}^4\eta_I + {r_{int}}^4\eta_E}{8\eta_I\eta_E{r_p}^2}\right)\frac{\Delta P_e}{\delta} + \frac{r_p a_s}{2\eta_E\delta} \tag{3.30}$$

onde δ é a espessura efetiva da membrana, definida pela Equação 3.31 (BARGEMAN *et al.*, 2005):

$$\delta = \Delta x/\varepsilon \tag{3.31}$$

3.3 Aplicação da hipótese do deslizamento nesta tese

Conforme descrito, nesta tese irá se considerar membranas de nanofiltração utilizadas em processos de dessalinização da água do mar, cujos diâmetros levam a números de Knudsen entre $1{,}0\text{x}10^{-1}$ a $3{,}0\text{x}10^{-1}$ sendo recomendada, portanto, a utilização do modelo do contínuo com uma correção que considere possíveis efeitos de deslizamento discutido no item anterior.

Muitos autores (BOWEN & WELFOOT, 2002; GOZÁLVEZ-ZAFRILLA & SANTAFÉ-MOROS, 2008; MOHAMMAD *et al.*, 2007; DÉON *et al.*, 2011) consideram implicitamente que a hipótese do contínuo com a condição de não-deslizamento pode ser válida, utilizando a expressão da velocidade de Hagen-Poiseuille proveniente da resolução das equações de Navier-Stokes. Nessa condição, boas correlações experimentais vêm sendo verificadas.

Alguns autores (AMEUR & GALLIÉRO, 2012; PRŮŠA, 2009; ZHANG & CHEN, 2014; COX & HILL, 2011; KAVIANI, 2012), no entanto, verificaram que a não consideração do efeito de deslizamento na parede na modelagem de escoamentos em poros nanométricos leva frequentemente a resultados imprecisos.

Dessa forma, nesta tese serão feitas simulações do processo de permeação em membranas de nanofiltração considerando-se ambas as condições de não-deslizamento e de deslizamento. O objetivo será analisar a influência da consideração deste fenômeno nos resultados finais e contrastá-los com a verificação experimental.

CAPÍTULO 4: METODOLOGIA

4.1 Simulação das composições das soluções de alimentação

A modelagem do transporte iônico através da nanofiltração nesta tese se deu através de modelos propostos baseados nos modelos originais DSPM e DSPM-DE. Estes modelos foram modificados de forma a se considerar a influência do pH através da incorporação do potencial zeta como dado de entrada para se calcular a densidade de carga da membrana, a não-idealidade das soluções através da introdução de modelos de coeficientes de atividade, a ocorrência de deslizamento nas paredes do poro através da alteração das condições de contorno das equações de Navier-Stokes e a determinação da viscosidade média no poro através da resolução das equações de Navier-Stokes em duas camadas considerando o deslizamento, e não através de uma aproximação geométrica como no modelo original. A Tabela 4.1 a seguir resume as principais diferenças entre os modelos propostos que foram simulados nesta tese e os modelos originais DSPM e DSPM-DE.

Tabela 4.1 – Modelos propostos nesta tese

Modelo	**Efeito de exclusão dielétrica**	**Densidade de carga da membrana**	**Efeito do pH**	**Idealidade das soluções**	**Viscosidade média**	**Efeito de deslizamento**
DSPM (original)	Não	Isoterma	Não	Ideal	Geométrica	Não
DSPM-DE (original)	Sim	Isoterma	Não	Ideal	Geométrica	Não
Modelo 1 (proposto)	Não	Potencial zeta	Sim	Não-ideal	Navier-Stokes	Não
Modelo 2 (proposto)	Sim	Potencial zeta	Sim	Não-ideal	Navier-Stokes	Não
Modelo 3 (proposto)	Sim	Potencial zeta	Sim	Não-ideal	Navier-Stokes	Sim

Os modelos propostos foram simulados no software Scilab com os objetivos de validá-los e de avaliar a influência dos fatores considerados no processo de permeação e no desempenho dos modelos.

4.1.1 Simulação da composição das soluções eletrolíticas diluídas

Para esta avaliação, reproduziu-se as condições experimentais utilizadas por Nicolini e colaboradores (2016), que avaliou o desempenho de membranas de nanofiltração através de experimentos à temperatura controlada com soluções de alimentação que consistiam de soluções iônicas binárias com um único sal (NaCl, Na_2SO_4, $MgSO_4$ e $CaSO_4$), solução iônica ternária com mistura de sais (NaCl com Na_2SO_4) e solução iônica quaternária com mistura de sais (NaCl com $MgSO_4$).

O aparato experimental de Nicolini e colaboradores (2016) consistiu em um tanque de alimentação de 10 L. A solução de alimentação circulava através da célula de membranas com vazão e pressão de operação ajustadas por um medidor de vazão e uma válvula agulha, respectivamente. A recirculação permitiu que a concentração fosse mantida aproximadamente constante. Usou-se uma membrana plana circular com área superficial de filtração de 28 cm². A solução de alimentação foi circulada através do canal de alimentação (área transversal de 0,6 cm²) a uma vazão de 40 L h^{-1}, correspondendo a uma velocidade de 0,2 ms^{-1}.

Para as soluções com um único sal, relacionou-se a concentração dos íons à condutividade iônica em amostras das correntes de alimentação e de permeado. As concentrações dos íons em soluções eletrolíticas mais complexas foram obtidas por diferentes métodos. O íon SO_4^{2-} foi determinado por cromatografia iônica (Metrohm, 882 Compact IC Plus) com coluna Metrosep A Supp 5 – 150/4. Os íons Na^+, Ca^+ e Mg^{2+} foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica (Perkin Elmer Analyst 200/400) e ICPOES Perkin Elmer Optma 5300 DV usando argônio, ar sintético e nitrogênio. O íon Cl^- foi determinado por análise potencimétrica com potenciômetro Metrohm 808 titrando eletrodo de prata sensível e 0.05 mol.L^{-1} $AgNO_3$ como solução titrante.

Após a validação dos modelos por comparação dos resultados simulados com os experimentais, selecionou-se aquele que mostrou maior correlação com as observações reais. Utilizando-se o modelo selecionado e os parâmetros de ajuste determinados, efetuou-se a simulação de solução similar à água do mar real, constituída dos seis principais íons presentes (Na^+, Cl^-, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+} e SO_4^{2-}).

Os parâmetros de operação e as propriedades físicas dos componentes do sistema de nanofiltração considerados nos modelos e usados nas simulações são detalhados posteriormente.

4.1.2 Simulação da composição da água do mar artificial

Nos processos industriais de remoção de sulfato da água do mar por nanofiltração, as pressões de operação empregadas estão normalmente na faixa de 20 a 30 bar (SU *et al.*, 2012). Já para os processos de dessalinização da água do mar por osmose inversa, as pressões de operação se encontram na faixa de 55 a 82 bar. As temperaturas de operação normalmente se encontram próximas a ambiente e a concentração iônica da água do mar tem por base os valores médios apresentados na Tabela 2.2, com TDS em torno de 35.000 mg/L.

Dessa forma, simulou-se a permeação de uma solução eletrolítica similar à água do mar, chamada de "água do mar artificial". Esta solução possui as mesmas características da água do mar padrão no que tange ao pH e às concentrações iônicas.

Com o objetivo de se validar o modelo proposto para prever o desempenho de membranas de nanofiltração no processo de dessalinização da água do mar, consideraram-se as condições experimentais usadas por Liu e colaboradores (2016), que investigaram a dessalinização da água do mar sintética usando membranas de nanofiltração.

Os experimentos com a água artificial foram conduzidos por Liu e colaboradores (2016) usando a membrana de nanofiltração NF90-4040 com área de seção transversal de 10 cm^2 a uma vazão de $2m^3h^{-1}$, correspondendo a uma velocidade de 0,6 ms^{-1}. A água do mar era pressurizada por uma bomba de alta pressão. Após atingir o valor de pressão designado, a água do mar a alta pressão era tratada em um sistema de nanofiltração em dois estágios. O sistema também contou com condutivímetros e medidores de vazão para se medir a condutividade e vazão das soluções de alimentação, permeado e concentrado, respectivamente.

A perda de carga (diferença de pressão entre a solução de alimentação e a solução de concentrado) típica de um elemento de membrana da Dow Filmtec é em torno de 0,3 bar (DOW ANSWER CENTER). Nas simulações, considerou-se portanto que a perda de carga ao longo do elemento foi desprezível. Na composição iônica da alimentação foram considerados os seis íons mais abundantes na água do mar (Na^+, Cl^-, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} e SO_4^{2-}), cuja soma das concentrações equivale a aproximadamente 99% da composição total da água do mar real.

As composições das correntes de alimentação usadas por Liu e colaboradores (2016) com os íons considerados nas simulações desta tese são mostradas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Concentrações dos íons da água do mar artificial

Íon	Concentração alimentação (mg/L)	Concentração alimentação (mol/m³)
Na^+	10.900	474
K+	390	10
Ca^{2+}	410	10
Mg^{2+}	1.300	54
Cl^-	19.700	556
SO_4^{2-}	2.730	28

4.2 Parâmetros de operação e propriedades físicas

A primeira etapa para se resolver as equações dos modelos depende do conhecimento das propriedades do solvente, dos íons e da membrana, assim como das condições de operação tais como pressão e temperatura. Nesta tese, estes parâmetros serão provenientes da literatura ou obtidos por correlações empíricas.

4.2.1 Propriedades da solução

As soluções de alimentação consistem em soluções eletrolíticas tendo a água como solvente. As propriedades físicas da solução aquosa dependem da temperatura e da salinidade. A Equação 4.1 representa a correlação usada nesta tese para estimar a viscosidade da água salina no seio da solução (SASSI & MUJTABA, 2012).

$$\eta_0 = 1{,}234 \times 10^{-6} exp\left(0{,}00212s + \frac{1965}{T}\right) \tag{4.1}$$

Onde *s* representa a salinidade da solução (Kg m^{-3}).

Conforme discutido anteriormente, esta propriedade pode ser alterada no interior do poro.

4.2.2 Propriedade dos solutos

As propriedades dos íons usados nas simulações, tais como raio de Stokes, difusividade no seio da solução e volume parcial molar, são mostradas na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Raio de Stokes, difusividade e volume parcial molar dos íons

Íons	r_i (nm)	$D_{i,\infty}$ (10^{-9} m^2 s^{-1})	V_i (cm^3 mol^{-1})
Na^+	0,184	1,333	-1,20
Ca^{2+}	0,310	0,791	-18,04
Mg^{2+}	0,348	0,720	-21,57
Cl^-	0,121	2,031	17,82
SO_4^{2-}	0,231	1,062	14,18

4.2.3 Propriedades da membrana

As simulações foram baseadas em três membranas de nanofiltração comerciais, sendo elas NP010 e NP030 (Microdyn-Nadir) e NF90 (DowFilmTec), cujas características são mostradas na Tabela 4.4. As principais diferenças entre as membranas estudadas são os tamanhos de raio de poro e o material da camada ativa, onde ocorre a separação. Enquanto as membranas NP010 e NP030 são compostas por uma camada seletiva de polietersulfona (PES), a membrana NF90 é composta por uma camada de poliamida (PA).

Tabela 4.4 – Características das membranas de nanofiltração estudadas

Características	**NP010**	**NP030**	**NF90**
Fornecedor	Microdyn-Nadir	Microdyn-Nadir	Dow FilmTec
Material da camada seletiva[a]	Polietersulfona	Polietersulfona	Poliamida
Temperatura máxima, ºC[a]	95	95	45
Raio de poro médio	1,29[b]	0,93[b]	0,55[c]
Faixa de pH[a]	0-14	0-14	3-9

[a]Informado pelo fabricante; [b] KOVÁCS & SAMHABER, 2008; [c] MOHAMMAD *et al*., 2007; WANG *et al*., 2016; HILAL *et al*., 2005.

4.2.4 Parâmetros de operação

As condições de operação influenciam no desempenho do processo de nanofiltração e serão investigadas por simulação dos modelos implementados.

As condições de operação usadas por Nicolini e colaboradores (2016) em seus experimentos de nanofiltração foram reproduzidos nas simulações das soluções iônicas binárias, ternárias e quaternárias com a finalidade de se comparar os resultados preditos com os experimentais sob as mesmas bases e assim ser capaz de validar o modelo. Tais condições são mostradas na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Condições de operação das soluções iônicas

Sais	**Concentração de alimentação (mol L^{-1})**	**pH**	**Potencial zeta (mV)**
NaCl	0,025	5,83	-11,13
Na_2SO_4	0,025	6,22	-14,21
$MgSO_4$	0,025	7,52	-19,41
$CaSO_4$	0,025	5,83	-11,13
NaCl + Na_2SO_4	0,025 + 0,025	6,55	-15,70
NaCl + $MgSO_4$	0,020 + 0,025	7,02	-18,01

Nestes experimentos também se considerou temperatura de 25ºC e pressões aplicadas de 5, 10, 15 e 20 bar. Nas simulações adotou-se a faixa de pressões de 0 a 20 bar.

Para a água artificial, as pressões aplicadas foram 32, 34, 36 e 38 bar, o pH foi considerado neutro (7,1) e o potencial zeta correspondente igual a -18,01 mV.

4.3 Polarização da concentração

As rejeições observadas durante os experimentos (R_{obs}) são definidas conforme Equação 4.2.

$$R_{obs} = 1 - \frac{C_p}{C_f} \tag{4.2}$$

onde C_p e C_f representam as concentrações de soluto medidas nos lados do permeado e da alimentação, respectivamente.

No entanto, conforme discutido na Seção 2.2.6.3 do Capítulo 2 desta tese, na presença da polarização da concentração a concentração real na entrada da membrana é a concentração na parede (C_w), a qual é maior do que a concentração na alimentação (C_f). Consequentemente, a rejeição intrínseca, comumente conhecida na literatura de membranas como rejeição real do soluto (R_{real}) é maior do que a rejeição observada e é definida conforme Equação 4.3:

$$R_{real} = 1 - \frac{C_p}{C_w} \tag{4.3}$$

A concentração na parede pode ser relacionada à concentração na alimentação através da Equação 4.4 (MOHAMMAD *et al.*, 2007):

$$\frac{C_w - C_p}{C_f - C_p} = \exp\left(\frac{J_v}{k_c}\right) \tag{4.4}$$

onde J_v é o fluxo volumétrico através da membrana e k_c é o coeficiente de transferência de massa na camada polarizada.

Muitos trabalhos que empregaram módulos com escoamento tangencial em experimentos de permeação em escala de bancada reportaram polarização da concentração baixa ou desprezível (BANDINI, 2003; BOWEN & MOHAMMAD, 1998). No presente trabalho, o coeficiente de transferência de massa para a célula com escoamento tangencial laminar foi calculado com a Equação 4.5 (SCHOCK & MIQUEL, 1987). As rejeições reais foram usadas na comparação com as rejeições calculadas pelo modelo.

$$\mathrm{Sh} = \frac{\mathrm{k_c d_h}}{\mathrm{D_\infty}} = 1{,}85\mathrm{Re}^{0{,}33}\mathrm{Sc}^{0{,}33}(\mathrm{d_h/L})^{0{,}33} \tag{4.5}$$

onde $\mathrm{d_h}$ é o diâmetro hidráulico (m), L é o comprimento do canal (m), Re é o número de Reynolds, Sc é o número de Schmidt e Sh é o número de Sherwood.

4.4 Cálculo dos parâmetros de ajuste

Os fluxos de permeado experimentais ($J_{\mathrm{v,exp}}$) de cada solução podem ser relacionados à pressão efetiva ΔP_e através de regressão linear, sendo escritos na forma da Equação 4.6:

$$J_{\mathrm{v,exp}} = a_i \Delta P_e + b_i \tag{4.6}$$

Na equação clássica de Hagen-Poiseuille sem deslizamento, o termo b_i da Equação 4.6 é zero, portanto este termo é comumente também negligenciado em reportes experimentais através de gráficos lineares do fluxo de permeado em função da pressão efetiva com intercepto na origem. No entanto, este parâmetro não será negligenciado nesta tese e será usado para se investigar a ocorrência do deslizamento.

A espessura efetiva da membrana (δ) foi determinada correlacionando-se o coeficiente angular a_i da equação do fluxo de permeado experimental (Equação 4.6) com o coeficiente angular da Equação 3.30 para cada solução, conforme Equação 4.7:

$$\delta = \frac{{r_p}^4\eta_I - {r_{int}}^4\eta_I + {r_{int}}^4\eta_E}{8\eta_I\eta_E{r_p}^2 a_i} \tag{4.7}$$

O parâmetro relacionado ao deslizamento a_s, constante para cada solução, pode então ser calculado correlacionando-se o termo b_i da Equação 4.6 com o segundo termo do lado direito da Equação 3.30, conforme Equação 4.8:

$$a_s = \frac{2\eta_E\delta}{r_p}\, b_i \tag{4.8}$$

A distância de deslizamento l_s pode então ser calculada com a Equação 3.27 para todo o intervalo de pressões experimentais.

É importante mencionar que o raio de poro efetivo r_p pode ser obtido a partir dos dados de rejeição experimental de solutos neutros no caso limite de pressões muito altas onde o número de Péclet tende ao infinito ($P_e \to \infty$), o qual é o mesmo procedimento descrito por Bowen e Welfoot (2002) e por Bandini e Vezzani (2003) para a determinação do raio de poro médio nos modelos sem deslizamento DSPM e DSPM-DE, respectivamente. A validade deste procedimento também para o modelo com deslizamento se deve ao fato de que, conforme

descrito anteriormente, no caso limite no qual a pressão é muito alta a distância de deslizamento torna-se nula e a condição de não-deslizamento é recuperada. O cálculo do raio de poro médio pode então ser realizado com a Equação 4.9. Neste trabalho, os raios médios usados para as membranas NF90, NP010 e NP030 foram retirados da literatura e referenciados anteriormente na Tabela 4.4.

$$R_{lim} = 1 - \Phi\left(K_c - \frac{K_d D_\infty}{RT} V_s \frac{8\eta_b}{{r_p}^2}\right) \tag{4.9}$$

Uma vez que os valores de todos os parâmetros são conhecidos, o valor da constante dielétrica da camada de água orientada, ε^*, pode ser estimado, variando-o em cada simulação. O valor ótimo de ε^* é aquele que permite a melhor correlação das rejeições experimentais em todo o intervalo de pressões, conforme proposto por Bowen e Welfoot (2002).

Embora haja evidencias suficientes do aumento de viscosidade nos poros nanométricos, é difícil quantificar o valor exato deste aumento. Bowen e Welfoot (2002) consideraram que a viscosidade na camada externa (η_E) seria 10 vezes maior do que no seio da solução baseado nos experimentos de Belfort e colaboradores (1974). Outros estudos mais recentes com uso de microscopia de força atômica reportaram aumentos de viscosidade da água confinada com magnitude de até quatro ordens de grandeza em relação à solução (LI *et al*., 2007; ORTIZ-YOUNG *et al*., 2013).

Por isso, neste trabalho a viscosidade da camada externa foi investigada e os seguintes casos foram considerados:

- Simulação de soluções diluídas (sistemas binário, ternário e quaternário) através da membrana NF90: η_E/η_o = 10 (premissa de Bowen e Welfoot (2002)).
- Simulação de soluções diluídas (sistemas binários) através das membranas NP010 e NP030: (a) η_E/η_o = 10, (b) η_E/η_o = 20 e (c) η_E/η_o = 30.
- Simulação da composição da água do mar através da membrana NF90: (a) η_E/η_o = 10, (b) η_E/η_o = 40 e (c) η_E/η_o = 70.

O objetivo destas análises não foi a determinação do valor exato do aumento da viscosidade, mas sim a avaliação da influência do aumento considerado na acurácia de predição do modelo. Todas as simulações foram então realizadas considerando os diferentes valores de aumento de viscosidade e os resultados foram comparados entre si e com os experimentais.

4.5 Algoritmo de resolução

A partir das informações de alimentação do sistema e condições de operação do processo de permeação nas membranas NP010, NP030 e NF90, solucionou-se as equações dos modelos com e sem deslizamento baseados na equação de transporte de Nerst-Planck expandida através de uma rotina numérica implementada no software Scilab.

As concentrações dos íons na entrada da membrana, $c_i(0)$, foram calculados a partir das concentrações de alimentação $C_{i,f}$ com as equações de partição devido ao equilíbrio de Donnan e a efeitos estéricos e dielétricos. As concentrações dos íons dentro do poro foram relacionadas entre si através da condição de eletroneutralidade.

A resolução do perfil de concentrações no poro, representado pelas equações ENP (*Extended Nernst-Planck*), depende dos valores das concentrações dos íons no permeado, os quais são desconhecidos. Dessa forma, a resolução destas equações envolveu um processo iterativo, sendo necessária uma estimativa inicial das concentrações no permeado, $C_{i,p}$. Uma vez que o perfil de concentrações no poro foi resolvido, as concentrações na saída do poro, $c_i(\Delta x)$, puderam ser determinadas. Como $c_i(\Delta x)$ também está em equilíbrio com $C_{i,p}$, as concentrações dos íons no permeado foram estimadas a partir das equações de partição. Este procedimento iterativo foi repetido até que a restrição de convergência fosse alcançada. Neste ponto, foi possível calcular as rejeições e fluxos de permeado e compará-los com os resultados experimentais.

A resolução numérica detalhada do modelo seguiu as etapas mostradas a seguir:

Dados de entrada

I. Introduzir os parâmetros de operação: temperatura (T), pressão (ΔP).

II. Introduzir os parâmetros da membrana: tamanho de poro (r_p), potencial zeta (ζ).

III. Introduzir os parâmetros dos íons: concentrações de alimentação ($C_{i,f}$), difusividade ($D_{i,\infty}$), raio de Stokes (r_i), volume parcial molar (V_i), valência dos íons (z_i).

IV. Introduzir os fluxos de permeados experimentais (U_{exp}) como uma função linear da pressão efetiva experimental (ΔP_e). Esta relação é obtida por regressão linear.

Parâmetros calculados

V. Calcular os parâmetros da membrana: densidade de carga efetiva X_d (Equação 2.11), espessura efetiva da membrana δ (Equação 4.7), parâmetro de deslizamento a_s (Equação 4.8) e distância de deslizamento l_s (Equação 3.27).

VI. Calcular os parâmetros do solvente: viscosidade no seio da solução η_0 (Equação 4.1), viscosidade na camada interna η_I, viscosidade na camada externa η_E.

VII. Calcular os parâmetros de transporte e exclusão: fatores de impedimento para convecção $K_{i,c}$ (Equação 2.47), fatores de impedimento para difusão $K_{i,d}$ (Equação 2.48), razão entre o raio iônico e o raio do poro λ_i (Equação 2.46), coeficiente de difusão no poro $D_{i,p}$ (Equação 3.18), coeficiente de partição estérica Φ_i (Equação 2.65), barreira de energia de solvatação de Born ΔW_i (Equação 2.68), coeficiente de atividade no poro (Equação 2.70).

Condições na entrada do poro – Equilíbrio de Donnan

VIII. Resolver o sistema formado por i equações de partição na entrada do poro (Equação 2.66) e equação de eletroneutralidade no poro (Equação 2.59) para determinar as concentrações dos i íons na entrada do poro $c_i(0)$ e o potencial de Donnan na entrada do poro $\Delta\psi_D(0)$.

Transporte no poro

IX. Estimar $i-1$ concentrações de permeado ($C_{i,p,guess}$) e calcular a $i^{ésima}$ concentração de permeado estimada através da equação de eletroneutralidade no permeado (Equação 2.60).

X. Resolver $i-1$ equações ENP (Equação 2.57) através do comando ODE do Scilab usando as concentrações de permeado estimadas para determinar as concentrações de $i-1$ íons na saída do poro $c_i(\Delta x)$.

XI. Calcular a concentração na saída do poro do $i^{ésimo}$ íon através da equação de eletroneutralidade no poro (Equação 2.59).

Condições na saída do poro – Equilíbrio de Donnan

XII. Resolver o sistema formado por i equações de partição na saída do poro (Equação 2.67) e a equação de eletroneutralidade na corrente de permeado (Equação 2.60) para determinar as concentrações no permeado calculadas $C_{i,p}$ e o potencial de Donnan na saída do poro $\Delta\psi_D(\Delta x)$.

Procedimento iterativo

XIII. Checar se $\left|C_{i,p} - C_{i,p,guess}\right| < 10^{-6}$. Repetir as etapas X a XIV até que esta restrição seja alcançada.

Resultados

XIV. Calcular o fluxo de permeado (Equação 3.30).

XV. Calcular a rejeição iônica (Equação 2.13).

Um esquema deste algoritmo é ilustrado na Figura 4.1 a seguir.

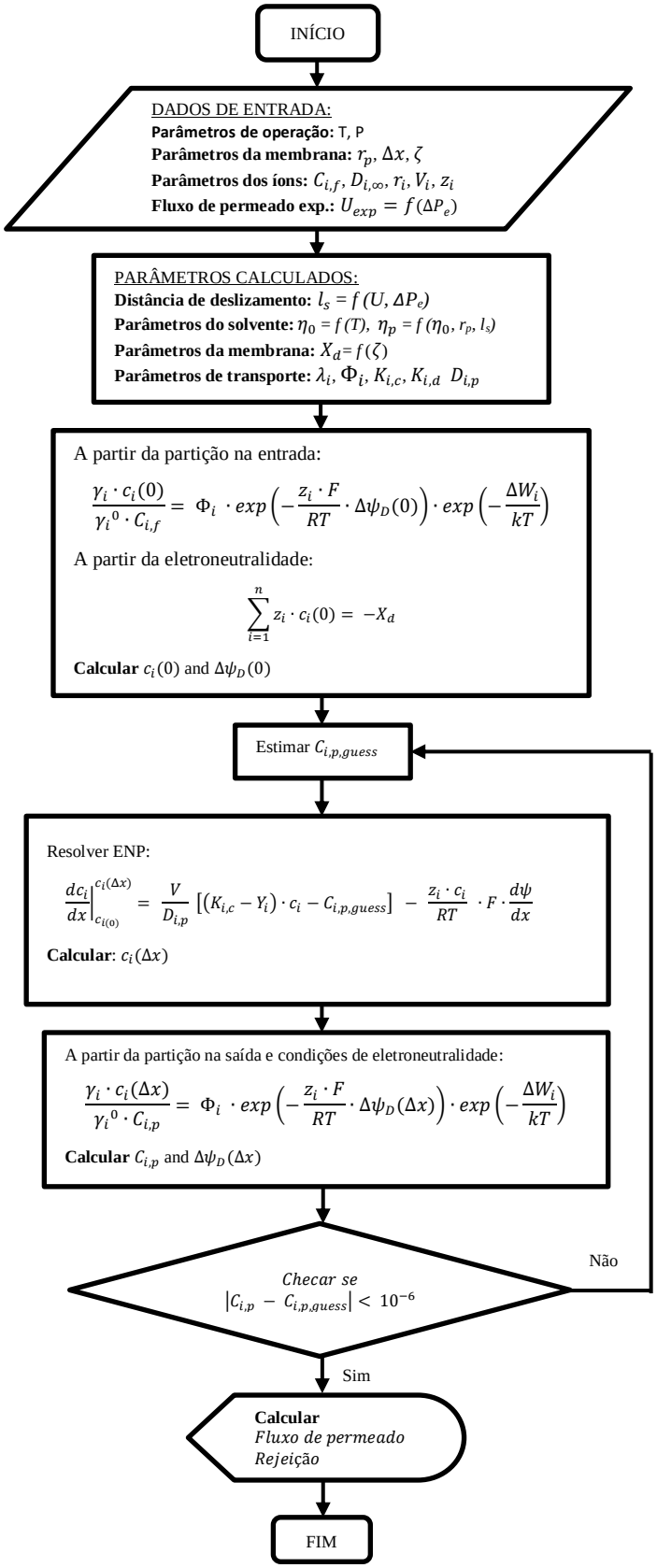


Figura 4.1 – Resolução numérica dos modelos de transporte e exclusão no poro

4.6 Organização das simulações

A Tabela 4.6 apresenta um resumo dos modelos, soluções e membranas que foram consideradas em cada simulação. As simulações considerando a condição de não-deslizamento foram realizadas com o objetivo de se avaliar a importância da consideração da exclusão dielétrica na permeação de sais simples através da membrana NF90, que dentre as membranas estudadas é aquela que apresenta maior aplicação industrial atualmente em processos de dessalinização, e através da membrana NP030, que é uma membrana de polietersulfona.

Em seguida, realizou-se a simulação dos modelos que consideram tanto a exclusão dielétrica quanto a condição de deslizamento (modelo 3), com o objetivo de se avaliar a influência desta consideração na permeação de sais simples através de membranas polietersulfona (NP010 e NP030). Finalmente, esta análise foi ampliada para o estudo da permeação de sais simples e misturas ternária e quaternária e água do mar artificial através de membranas de poliamida (NF90).

Tabela 4.6 – Resumo das simulações realizadas

Modelos	Membrana	Sais simples	Mistura ternária	Mistura quaternária	Água do mar
Modelos com condição de não-deslizamento	NF90	X			
	NP030	X			
Modelos com condição de deslizamento	NP010	X			
	NP030	X			
	NF90	X	X	X	X

4.7 Otimização preliminar via metodologia de superfícies de resposta

A metodologia de superfície de resposta (RSM) demonstrou ser uma ferramenta estatística eficaz para encontrar as condições que otimizam uma ou várias respostas para sistemas complexos, incluindo processos de filtração com membranas (CAI *et al.*, 2012; STROESCU *et al.*, 2013). O uso eficiente do RSM como ferramenta de otimização em processos de membrana foi validado em muitos estudos (CAI *et al.*, 2012; MAHER *et al.*, 2014; DADARI *et al.*, 2016; MADAENI *et al.*, 2011; TANSEL & DIZGE, 2011). O uso do RSM ganhou importância no processo de planejamento e otimização devido à sua

simplicidade na correlação dos parâmetros e precisão na previsão das respostas medidas (TANSEL & DIZGE, 2011).

Dessa forma, neste trabalho também foram investigados os efeitos e interações de parâmetros de operação tais como pressão, temperatura e concentração de alimentação em respostas de desempenho do processo de permeação através da membrana comercial de poliamida NF90 usando a metodologia de superfície de respostas. Esta análise também foi utilizada para se identificar as condições em que as respostas são ótimas dentro do intervalo de simulação considerado.

A análise foi aplicada para dois casos: permeação da solução diluída de NaCl e permeação da água do mar concentrada contendo seis íons. Três parâmetros independentes (pressão efetiva, temperatura e concentração de alimentação do sal, no caso do NaCl e pressão aplicada, temperatura e concentração total de alimentação no caso da água do mar) foram variados entre três valores, gerando 27 diferentes combinações de condições de operação a serem simuladas para cada caso. As respostas de desempenho observadas para cada caso foram: (a) rejeição iônica e consumo específico de energia (SEC, do inglês *Specific Energy Consumption*) para a solução de NaCl e (b) total de TDS no permeado, fluxo de permeado e SEC para a água do mar. Um resumo das condições de operação consideradas e respostas observadas para cada caso é mostrado nas Tabelas 4.7 e 4.8:

Tabela 4.7 – Resumo das simulações realizadas para solução de NaCl

Solução NaCl	Parâmetros considerados
Pressão efetiva (bar)	10, 20 e 30
Temperatura (^{0}C)	20, 25 e 30
Concentração alimentação (mol/m^3)	25, 50 e 75
Respostas observadas	Rejeição iônica e SEC

Tabela 4.8 – Resumo das simulações realizadas para água do mar

Água do mar	Parâmetros considerados
Pressão aplicada (bar)	34, 36 e 38
Temperatura (^{0}C)	20, 25 e 30
Concentração alimentação (mg/L)	27.286, 31.108 e 35.000
Respostas observadas	TDS no permeado, fluxo de permeado e SEC

Os valores dos parâmetros utilizados nas simulações da água do mar foram os usados experimentalmente por Liu e colaboradores (2016), embora neste trabalho de referência não se tenha realizado experimentos de todas as combinações possíveis das variáveis.

O consumo específico de energia (SEC) foi escolhido como resposta observada por ser um indicador da eficiência energética do processo. Ele é expresso em termos de energia consumida em kWh por volume recuperado em forma de permeado em m³ e é calculado com a Equação 4.10.

$$\mathrm{SEC} = \left[\frac{1}{\mathrm{Y}}\frac{\Delta \mathrm{P}}{36\eta_{\mathrm{eff}}}\right] \tag{4.10}$$

Onde ΔP é a pressão aplicada (bar), Y é a recuperação do sistema (razão entre a vazão de permeado e a de alimentação) e η_{eff} é a eficiência global da bomba no sistema. Para a solução diluída de NaCl com baixa vazão de alimentação (0,04 m³/h), considerou-se a recuperação unitária e eficiência da bomba de 50%. Para a água do mar concentrada com vazão de alimentação de 2 m³/h, considerou-se o valor de eficiência da bomba igual a 80% (valor extraído a partir dos dados de Liu e colaboradores (2016)) e recuperação calculada a partir dos dados da área de membrana e fluxo de permeado conforme Equação 4.11:

$$Y = \frac{\mathrm{J}_v A_m}{Q_f} \tag{4.11}$$

Onde J_v é o fluxo de permeado em m³/m²s, A_m é a área efetiva da membrana utilizada por Liu e colaboradores (2016) cujo valor é 38 m² e Q_f é a vazão de alimentação em m³/s.

Os valores das respostas observadas para cada sistema foram obtidos através da simulação da permeação dos íons usando os modelos de não-deslizamento para a solução de NaCl e de deslizamento para a água do mar conforme metodologia descrita neste Capítulo.

Um planejamento fatorial 3^k com duas variáveis independentes para a solução de NaCl (rejeição e SEC) e três variáveis independentes para a água do mar (TDS no permeado, fluxo de permeado e SEC) e três fatores k para cada sistema (pressão, temperatura e concentração de alimentação) foi utilizado para avaliar os efeitos dos fatores nas variáveis de resposta nos processos de permeação de NaCl e água do mar através da membrana NF90. Os projetos de simulações são mostrados nas Tabelas 4.9 e 4.10 em termos de variáveis originais e codificadas (1, 0, -1) para ambos os sistemas.

Tabela 4.9 – Projeto de simulações para a permeação de solução de NaCl.

Corrida	ΔP_e (bar)		T (ºC)		C_f (mol.m^{-3})	
	Original	Código	Original	Código	Original	Código
1	10	-1	20	-1	25	-1
2	10	-1	20	-1	50	0
3	10	-1	20	-1	75	1
4	10	-1	25	0	25	-1
5	10	-1	25	0	50	0
6	10	-1	25	0	75	1
7	10	-1	30	1	25	-1
8	10	-1	30	1	50	0
9	10	-1	30	1	75	1
10	20	0	20	-1	25	-1
11	20	0	20	-1	50	0
12	20	0	20	-1	75	1
13	20	0	25	0	25	-1
14	20	0	25	0	50	0
15	20	0	25	0	75	1
16	20	0	30	1	25	-1
17	20	0	30	1	50	0
18	20	0	30	1	75	1
19	30	1	20	-1	25	-1
20	30	1	20	-1	50	0
21	30	1	20	-1	75	1
22	30	1	25	0	25	-1
23	30	1	25	0	50	0
24	30	1	25	0	75	1
25	30	1	30	1	25	-1
26	30	1	30	1	50	0
27	30	1	30	1	75	1

Tabela 4.10 – Projeto de simulações para a permeação da água do mar.

Corrida	ΔP (bar)		T (ºC)		C_f (mg.L^{-1})	
	Original	Código	Original	Código	Original	Código
1	34	-1	20	-1	27286	-1
2	34	-1	20	-1	31108	0
3	34	-1	20	-1	35000	1
4	34	-1	25	0	27286	-1
5	34	-1	25	0	31108	0
6	34	-1	25	0	35000	1
7	34	-1	30	1	27286	-1
8	34	-1	30	1	31108	0
9	34	-1	30	1	35000	1
10	36	0	20	-1	27286	-1
11	36	0	20	-1	31108	0
12	36	0	20	-1	35000	1
13	36	0	25	0	27286	-1
14	36	0	25	0	31108	0
15	36	0	25	0	35000	1
16	36	0	30	1	27286	-1
17	36	0	30	1	31108	0
18	36	0	30	1	35000	1
19	38	1	20	-1	27286	-1
20	38	1	20	-1	31108	0
21	38	1	20	-1	35000	1
22	38	1	25	0	27286	-1

23	38	1	25	0	31108	0
24	38	1	25	0	35000	1
25	38	1	30	1	27286	-1
26	38	1	30	1	31108	0
27	38	1	30	1	35000	1

Um modelo polinomial de segunda ordem foi utilizado para regressão com os dados simulados usando o software Statistica (versão de teste 13, Statsoft Inc.) de acordo com a Equação 4.12:

$$Y_k = b_{k0} + \sum_{i=1}^{3} b_{ki} x_i + \sum_{i=1}^{3} b_{kii}\, {x_i}^2 + \sum_{i=1}^{3} \sum_{j=j+1}^{3} b_{kij}\, x_i x_j \qquad (4.12)$$

onde b_{k0}, b_{ki}, b_{kii} e b_{kij} são os coeficientes de regressão, Y_k são as variáveis de resposta e x_i são as variáveis independentes. O coeficiente de determinação R^2 foi considerado para medir a acurácia do modelo de regressão. A premissa da ocorrência de resíduos normalmente distribuídos, inerente à análise de regressão, também foi avaliada usando o gráfico de probabilidade normal dos resíduos e realizando o teste de Shapiro-Wilk.

Nos processos de permeação da membrana, geralmente é desejável obter as rejeições mais elevadas com o menor consumo específico de energia. No processo da permeação da água do mar com o objetivo de gerar permeado apto a ser utilizado como processo de recuperação terciária de petróleo, também é desejável maximizar o fluxo de permeado e minimizar o TDS total no permeado e o consumo específico de energia. Assim, um estudo de otimização foi realizado para obter as melhores condições operacionais que levam aos melhores resultados. Para isso, a abordagem da função *desirability*, proposta por Derringer e Suich (1980), foi utilizada com o software Statistica.

A abordagem da função *desirability* consiste em converter cada variável de resposta Y_k em uma função *desirability* individual d_k na escala $0 \leq d_k \leq 1$. Se a resposta for totalmente desejável, $d_k = 1$ e se a resposta estiver fora da região aceitável, $d_k = 0$. As variáveis independentes são escolhidas para maximizar a função objetivo *desirability* global, D, definida pela Equação 4.13 (CALADO & MONTGOMERY, 2003).

$$D = (d_1(Y_1) \times d_2(Y_2) \times \ldots \times d_k(Y_k))^{1/k} \qquad (4.13)$$

onde k é o número de variáveis de resposta.

Se o valor alvo para a resposta Y_k for um valor máximo, a função *desirability* individual d_k é definida pela Equação 4.14; se for um valor mínimo, a Equação 4.15 é aplicada (CALADO & MONTGOMERY, 2003).

$$d_k = \begin{cases} 0 & \text{se } Y_k < Y_{kmin} \\ \left(\frac{Y_k - Y_{kmin}}{Y_{ktarget} - Y_{kmin}}\right)^s & \text{se } Y_{kmin} \leq Y_k \leq Y_{ktarget} \\ 1 & \text{se} > Y_{ktarget} \end{cases} \tag{4.14}$$

$$d_k = \begin{cases} 1 & \text{se } Y_{ktarget} < Y_k \\ \left(\frac{Y_{kmax} - Y_k}{Y_{kmax} - Y_{ktarget}}\right)^t & \text{se } Y_{ktarget} \leq Y_k \leq Y_{kmax} \\ 0 & \text{se} > Y_{kmax} \end{cases} \tag{4.15}$$

onde $Y_{ktarget}$ é o valor alvo, Y_{kmin} é o valor mínimo aceitável para resposta e Y_{kmax} é o valor máximo aceitável para a resposta. Os parâmetros *s* e *t* são os pesos de resposta. Neste trabalho, foi definido $s = t = 1$, gerando funções *desirability* lineares.

A função objetivo *desirability* global D (Equação 4.13) é então determinada em função das variáveis de resposta, definidas pelos modelos polinomiais em função das variáveis independentes codificadas x_i (Equação 4.12), e é maximizada no Statistica utilizando procedimentos de otimização como o método Simplex.

CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Determinação das rejeições intrínsecas

As rejeições iônicas intrínsecas, comumente conhecidas como reais na literatura de membranas, foram calculadas com base nas rejeições observadas experimentais através da consideração do fenômeno da polarização da concentração. As concentrações na parede foram calculadas com a Equação 4.4 e as rejeições reais com a Equação 4.3. Os resultados são apresentados nas Tabelas 5.1 (sais simples), 5.2 (misturas ternárias), 5.3 (misturas quaternárias) e 5.4 (água do mar artificial) para pressões aplicadas mínimas (5 bar para sais simples e misturas ternárias e quaternárias e 32 bar para água do mar artificial) e máximas (20 bar para sais simples e misturas ternárias e quaternárias e 38 bar para água do mar artificial).

Tabela 5.1 – Comparação entre rejeições reais e observadas – sais simples

Sais simples	ΔP (bar)	NF90			NP010			NP030		
		R_{obs}	R_{real}	ΔR %	R_{obs}	R_{real}	ΔR %	R_{obs}	R_{real}	ΔR %
NaCl	20	0.940	0.961	2.1	0.092	0.147	5.6	0.299	0.326	2.8
	5	0.932	0.937	0.5	0.070	0.079	0.9	0.244	0.250	0.6
$MgSO_4$	20	0.988	0.993	0.5	0.245	0.416	17.1	0.637	0.683	4.7
	5	0.989	0.990	0.1	0.247	0.286	3.8	0.550	0.560	1.0
$CaSO_4$	20	0.990	0.995	0.5	0.344	0.528	17.4	0.695	0.733	3.9
	5	0.995	0.996	0.1	0.362	0.403	4.2	0.607	0.618	1.1
Na_2SO_4	20	0.993	0.996	0.2	0.484	0.639	15.5	0.787	0.812	2.5
	5	0.992	0.993	0.1	0.534	0.573	3.9	0.806	0.812	0.6

Tabela 5.2 – Comparação entre rejeições reais e observadas – mistura ternária

Mistura ternária	ΔP (bar)	NF90			NP010			NP030		
		R_{obs}	R_{real}	ΔR %	R_{obs}	R_{real}	ΔR %	R_{obs}	R_{real}	ΔR %
Na^+	20	0.832	0.889	5.7	0.621	0.744	12.4	0.794	0.820	2.6
	5	0.822	0.840	1.8	0.628	0.661	3.3	0.784	0.790	0.7
Cl^-	20	0.580	0.691	11.1	0.400	0.543	14.3	0.561	0.601	4.0
	5	0.556	0.587	3.1	0.421	0.457	3.5	0.571	0.581	1.0
SO_4^{2-}	20	0.999	0.999	0.0	0.767	0.854	8.7	0.949	0.957	0.7
	5	0.998	0.998	0.0	0.765	0.789	2.5	0.925	0.928	0.3

Tabela 5.3 – Comparação entre rejeições reais e observadas – mistura quaternária

Mistura quaternária	ΔP (bar)	NF90			NP010			NP030		
		R_{obs}	R_{real}	ΔR %	R_{obs}	R_{real}	ΔR %	R_{obs}	R_{real}	ΔR %
Na^+	20	0.858	0.913	5.5	0.850	0.916	6.6	0.758	0.791	3.3
	5	0.758	0.783	2.4	0.676	0.708	3.2	0.680	0.690	1.0
Cl^-	20	0.819	0.887	6.8	0.619	0.759	13.9	0.388	0.434	4.6
	5	0.694	0.722	2.9	0.182	0.205	2.3	0.191	0.198	0.7
Mg^{2+}	20	0.960	0.977	1.6	0.922	0.958	3.6	0.934	0.945	1.1
	5	0.934	0.942	0.8	0.921	0.931	1.0	0.926	0.929	0.3
SO_4^{2-}	20	0.980	0.988	0.9	0.960	0.979	1.9	0.967	0.972	0.6
	5	0.967	0.971	0.4	0.960	0.965	0.5	0.962	0.964	0.2

Tabela 5.4 – Comparação entre rejeições reais e observadas – água do mar artificial

Água do mar artificial	ΔP (bar)	NF90		
		R_{obs}	R_{real}	ΔR %
Na^+	38	0.886	0.906	2.0
	32	0.861	0.878	1.8
Cl^-	38	0.892	0.911	1.9
	32	0.871	0.887	1.6
Mg^{2+}	38	0.965	0.972	0.7
	32	0.950	0.957	0.7
SO_4^{2-}	38	0.985	0.988	0.3
	32	0.979	0.982	0.3
Ca^{2+}	38	0.969	0.975	0.6
	32	0.959	0.965	0.6
K^+	38	0.880	0.901	2.1
	32	0.852	0.871	1.9

Nota-se das Tabelas 5.1 a 5.4 que o efeito da polarização da concentração aumenta com o aumento da pressão aplicada para todas as soluções e membranas consideradas, como consequência do aumento do fluxo na membrana que faz com que o incremento da concentração de espécies retidas próximo à superfície da membrana seja maior (OATLEY *et al.*, 2012).

Estes resultados também mostram que a polarização da concentração foi baixa nas condições estudadas, especialmente para as membranas NF90 e NP030, com valores da diferença entre as rejeições reais e observadas entre 0% e 11,1%. O efeito da polarização da concentração também se mostrou maior nos íons monovalentes Cl^-, Na^+ e K^+ devido à maior difusividade destes íons.

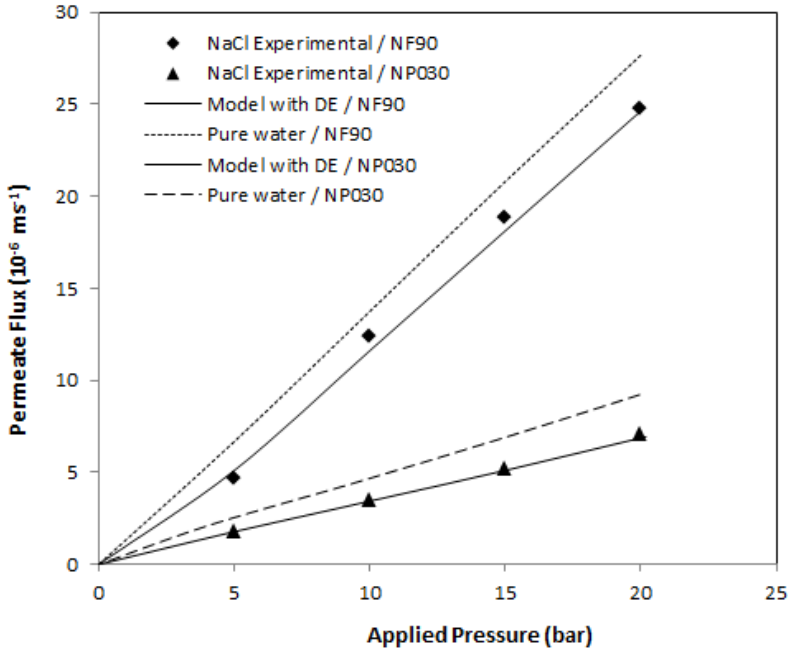
5.2 Modelos com condição de não-deslizamento

Nesta Seção são apresentados os resultados dos modelos propostos 1 e 2 (ver Tabela 4.1 do Capítulo 4), aplicados ao transporte das soluções binárias contendo NaCl, Na_2SO_4, $MgSO_4$, $CaSO_4$ através da membrana de nanofiltração NF90. O objetivo destas simulações foi avaliar a relevância da consideração da exclusão dielétrica na permeação de sais simples.

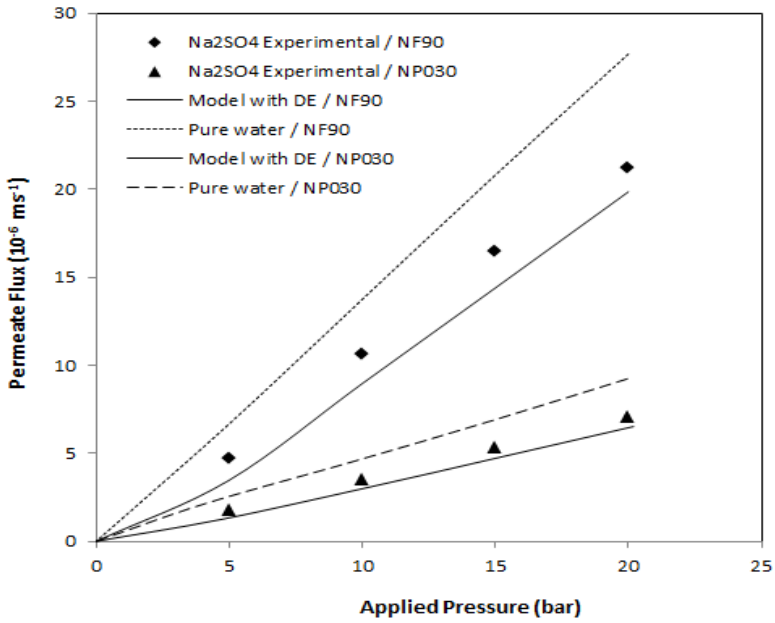
5.2.1 Fluxo de permeado de sistemas binários

Os valores de permeabilidade da água pura nas membranas NF90 e NP030 foram determinados experimentalmente por Nicolini e colaboradores (2016) como sendo 4,69 $Lh^{-1}m^{-2}bar^{-1}$ e 1,53 $Lh^{-1}m^{-2}bar^{-1}$, respectivamente. A espessura efetiva da membrana foi então determinada, neste trabalho, com a Equação 2.41 e os valores calculados foram 0,49 µm e 9,9 µm para as membranas NF90 e NP030, respectivamente. A diferença entre os valores das espessuras das duas membranas reflete a baixa permeabilidade da membrana NP030 comparada à membrana NF90.

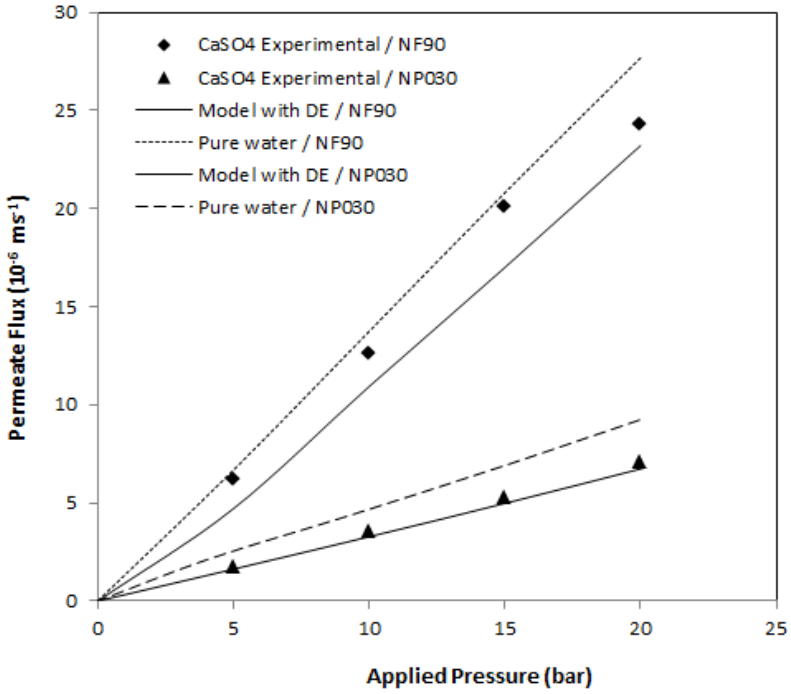
Os fluxos de permeado calculados foram determinados com a Equação 2.39. A Figura 5.1 mostra os resultados dos fluxos de permeado simulados em função da pressão aplicada para cada solução em contraste com os fluxos experimentais e de água pura através das membranas.


NaCl Experimental / NF90
NaCl Experimental / NP030
Model with DE / NF90
Pure water / NF90
Model with DE / NP030
Pure water / NP030
Permeate Flux (10^{-6} ms^{-1})
Applied Pressure (bar)
0
5
10
15
20
25
30

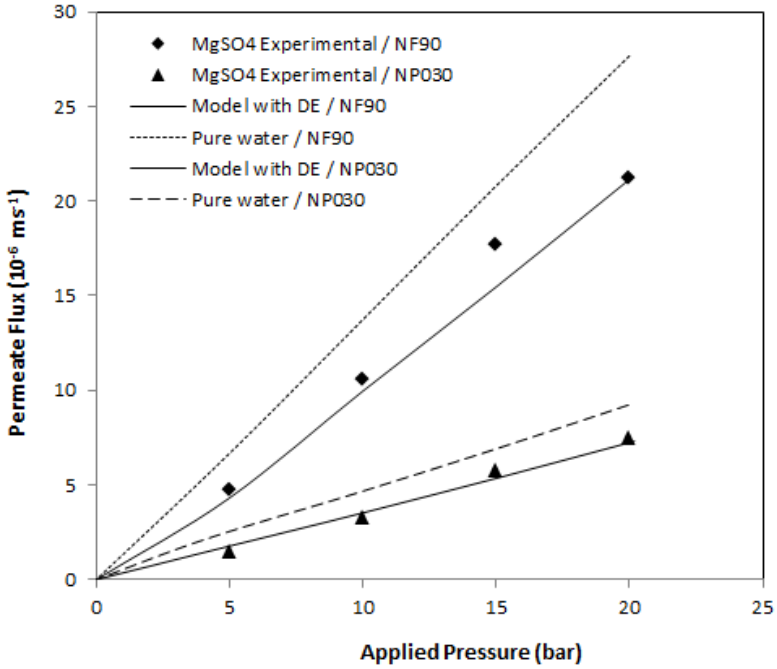
(a)


Na2SO4 Experimental / NF90
Na2SO4 Experimental / NP030
Model with DE / NF90
Pure water / NF90
Model with DE / NP030
Pure water / NP030
Permeate Flux (10^{-6} ms^{-1})
Applied Pressure (bar)
0
5
10
15
20
25
30

(b)



(c)



(d)

Figura 5.1 - Fluxos de permeado experimentais e simulados em função da pressão aplicada para as membranas NF90 e NP030: (a) NaCl, (b) Na_2SO_4, (c) $CaSO_4$ e (d) $MgSO_4$

Nota-se que a redução de fluxo de permeado em relação ao de água pura devido ao efeito osmótico pode ser observada mesmo em baixas concentrações, e portanto não deve ser negligenciado no modelo. Observa-se também que, para todos os sais estudados, existe uma relação linear entre os fluxos calculados e a pressão aplicada, o que está de acordo com os resultados experimentais.

A Tabela 5.5 mostra a comparação entre os valores calculados e os experimentais com base no desvio médio para todos os sais estudados. Os resultados mostram que a pressão osmótica pode ser estimada de forma satisfatória usando a equação de van't Hoff (Equação 2.43).

Tabela 5.5 – Comparação entre fluxos de permeado calculados e experimentais

Sal	**ΔP (bar)**	**NF90**			**NP030**		
		Fluxo experimental (10^{-6} m/s)	*Fluxo calculado (10^{-6} m/s)*	*Desvio (%)*	*Fluxo experimental (10^{-6} m/s)*	*Fluxo calculado (10^{-6} m/s)*	*Desvio (%)*
NaCl	20	24,73	24,64	0,37	7,07	6,95	1,64
	15	18,85	18,13	3,79	5,23	5,18	1,02
	10	12,37	11,61	6,15	3,53	3,44	2,51
	5	4,71	5,09	8,01	1,77	1,66	5,76
$MgSO_4$	20	21,20	21,15	0,23	7,53	7,32	2,77
	15	17,67	15,47	12,44	5,78	5,43	6,09
	10	10,60	9,96	6,01	3,26	3,53	8,53
	5	4,71	4,31	8,54	1,50	1,65	10,08
$CaSO_4$	20	24,31	23,21	4,54	7,07	6,81	3,69
	15	20,12	17,00	15,54	5,30	5,04	4,86
	10	12,60	10,93	13,28	3,53	3,28	7,19
	5	6,23	4,69	24,72	1,77	1,51	14,28
Na_2SO_4	20	21,20	19,85	6,38	7,07	6,52	7,77
	15	16,49	14,39	12,74	5,30	4,78	9,90
	10	10,60	8,96	15,51	3,53	2,99	15,52
	5	4,71	3,46	26,51	1,77	1,23	30,36

5.2.2 Rejeição iônica de sistemas binários

As primeiras simulações realizadas foram as do modelo 1 proposto, nas quais não se considerou a exclusão dielétrica (com base no modelo DSPM). O objetivo foi investigar as consequências da não consideração deste fenômeno e assim avaliar sua importância.

No caso das simulações do modelo proposto 1 sem exclusão dielétrica, a constante dielétrica no poro ε_p foi considerada igual à constante dielétrica no seio da solução (ε_b =80) para todas as soluções de único sal.

Em seguida realizou-se as simulações do modelo 2 proposto, considerando a exclusão dielétrica. Nestas simulações, a magnitude da constante dielétrica na camada de água ordenada (ε^*) foi determinada para cada solução de único sal realizando-se simulações com

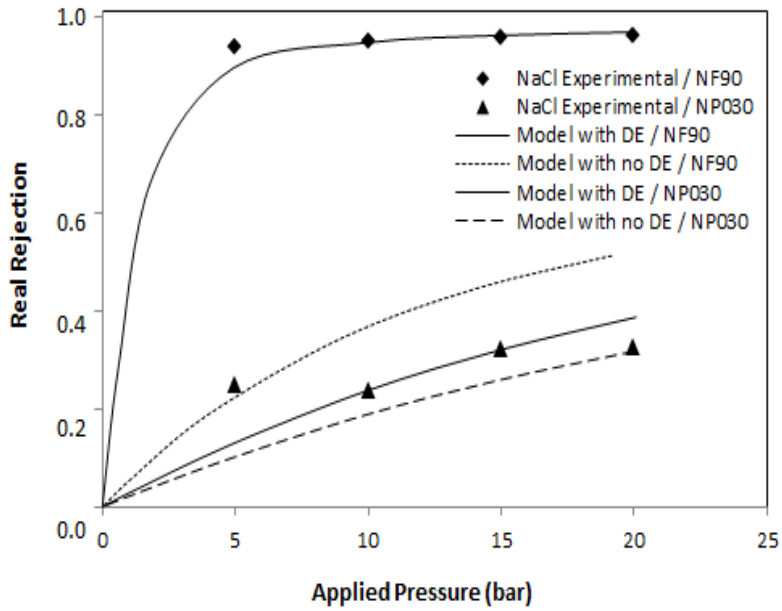
diferentes valores de ε^* entre os dois valores limite ($\varepsilon^* = 6$, quando a água dentro do poro está completamente polarizada e $\varepsilon^* = 80$, quando não há polarização) e selecionando-se aquele com o qual o modelo apresentou maior correlação em relação aos dados experimentais. Os valores ótimos encontrados foram $\varepsilon^* = 33 \pm 2$ e $\varepsilon^* = 67 \pm 5$ para as membranas NF90 e NP030, respectivamente. As constantes dielétricas no poro foram então calculadas com a Equação 2.69 (Capítulo 2) e são apresentadas na Tabela 5.6.

Os valores do potencial zeta para cada solução em diferentes pH's determinados experimentalmente por Nicolini e colaboradores (2016) foram usados para calcular a densidade de carga da membrana X_D em mol/m^{3}com a Equação 2.11 (Capítulo 2). Tais resultados são apresentados na Tabela 5.6 e foram usados como parâmetros de ajuste para as simulações do modelo.

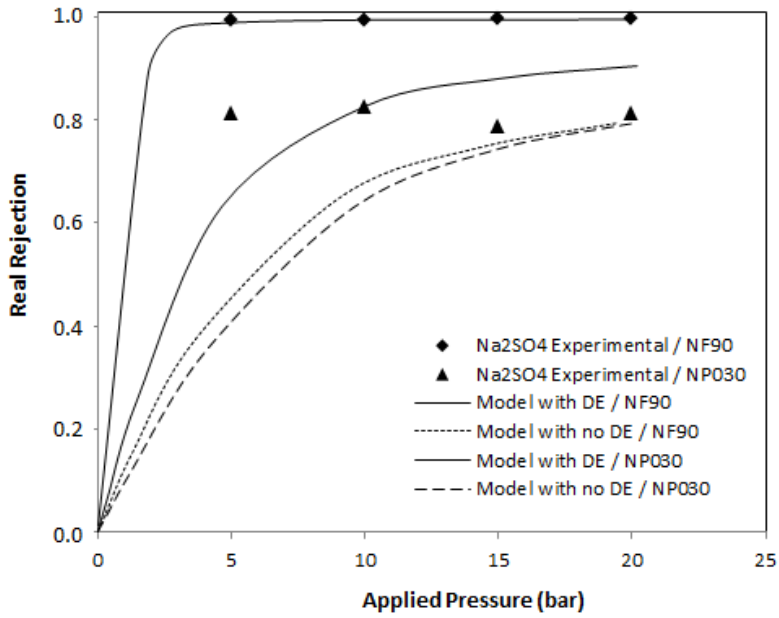
Tabela 5.6 – Constante dielétrica e densidade de carga da membrana determinados através da modelagem de soluções de único sal com as membranas NF90 e NP030.

Sal	**NF90**			**NP030**		
	ε^*	ε_p	X_D	ε^*	ε_p	X_D
NaCl	30	42	-455,8	73	76	-143,61
Na_2SO_4	36	47	-1394,0	63	71	-774,8
$MgSO_4$	33	44	-751,4	67	73	-429,6
$CaSO_4$	32	44	-607,2	63	71	-366.1

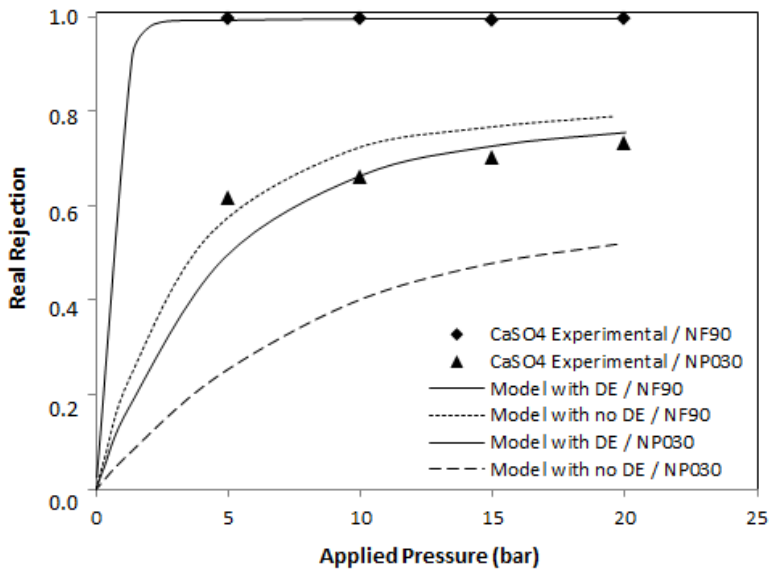
A Figura 5.2 mostra as rejeições simuladas em função da pressão aplicada para as soluções de único sal contendo NaCl, Na_2SO_4, $CaSO_4$ e $MgSO_4$ com e sem a consideração da exclusão dielétrica (DE) para as membranas NF90 e NP030.


1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
Real Rejection
0
5
10
15
20
25
Applied Pressure (bar)
NaCl Experimental / NF90
NaCl Experimental / NP030
Model with DE / NF90
Model with no DE / NF90
Model with DE / NP030
Model with no DE / NP030

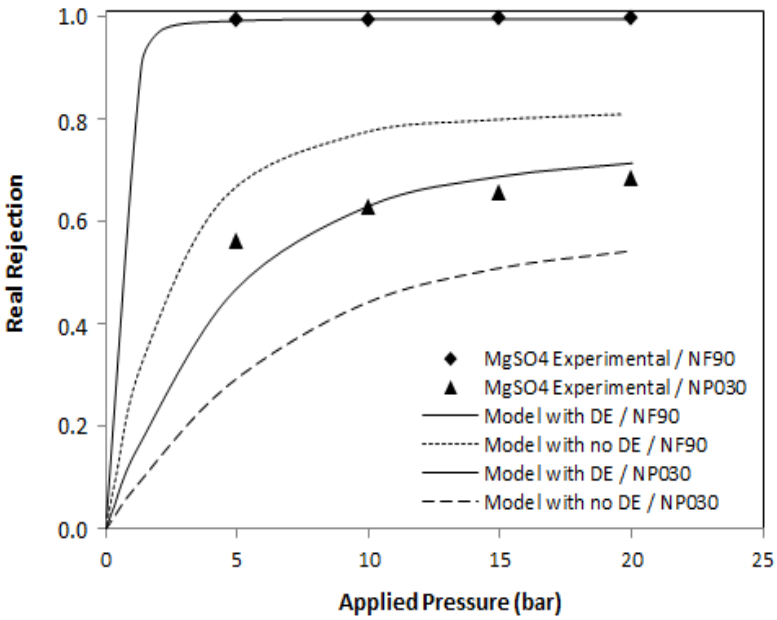
(a)


1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
Real Rejection
0
5
10
15
20
25
Applied Pressure (bar)
Na2SO4 Experimental / NF90
Na2SO4 Experimental / NP030
Model with DE / NF90
Model with no DE / NF90
Model with DE / NP030
Model with no DE / NP030

(b)



(c)



(d)

Figura 5.2 - Rejeição nas membranas NF90 e NP030 *vs* pressão aplicada para as diferentes soluções de único sal a 25 mmol.L^{-1}. A linha sólida representa a rejeição calculada com o modelo modificado considerando a DE e a linha tracejada representa a rejeição usando o modelo modificado que não considera a DE: (a) NaCl, (b) Na_2SO_4, (c) $CaSO_4$ e (d) $MgSO_4$.

A Figura 5.2 mostra que, embora o fluxo de solvente aumente linearmente com a pressão, a rejeição permanece praticamente constante, indicando que o fluxo iônico também aumenta com a pressão. A ordem crescente da rejeição foi Na_2SO_4 > $CaSO_4$ = $MgSO_4$ > NaCl para ambas as membranas. Esta sequência observada de rejeição é consequência da repulsão eletrostática aniônica e da atração preferencial da membrana negativa por cátions divalentes. O aumento da concentração de cátions divalentes na superfície da membrana reduz a exclusão

elétrica de ânions e, assim, a rejeição de sais. A menor rejeição observada para o NaCl seria uma combinação da menor repulsão aniônica devido ao Cl^- ser um íon monovalente e o menor raio de hidratação iônico.

Para todos os sais estudados, o modelo que considera a exclusão dielétrica ($\varepsilon^* < 80$) previu valores de rejeição superiores ao previsto pelo modelo que não considera esse fenômeno ($\varepsilon^* = 80$). Além disso, o modelo com exclusão dielétrica levou a uma maior aproximação entre os resultados simulados e os experimentais, indicando que as exclusões estérica e eletrostática sozinhas não são capazes de descrever o comportamento do sistema. Isto enfatiza a importância da consideração deste efeito nas simulações.

Os valores de ε^* calculados (Tabela 5.6) se encontram dentro do intervalo de valores de 30 a 36 para a membrana NF90 e 63 a 73 para a membrana NP030. Dessa forma, a constante dielétrica média da camada orientada determinada foi $\varepsilon^* = 33 \pm 2$ para a membrana NF90 e $\varepsilon^* = 67 \pm 5$ para a membrana NP030. O resultado da membrana NF90 está em acordo com o reportado por Bowen e Welfoot (2002) e por Oatley e colaboradores (2012), que obtiveram valores de $\varepsilon^* = 31$, $\varepsilon^* = 34.5 \pm 2.5$ e $\varepsilon^* = 35.5 \pm 1.5$ para as membranas Desal-5-DK, NF270 e NF99HF respectivamente, as quais também são membranas de poliamida.

Os resultados das constantes dielétricas para a membrana NP030, que é uma membrana de polietersulfona, são interessantes, já que diferem significativamente dos reportados na literatura para membranas de poliamida. Essa divergência pode ser atribuída, em parte, tanto a diferenças no material da camada ativa como no tamanho de poro dessas membranas, já que as membranas de poliamida normalmente possuem poros muito reduzidos chegando muitas vezes à metade dos tamanhos de poro das membranas de polietersulfona. Isso sugere que a interação entre solvente e membrana e a reorganização das moléculas de solvente na parede dos poros das membranas de polietersulfona são bem diferentes das membranas de poliamida, já que a magnitude da constante dielétrica no poro permanece próxima à do seio da solução ($\varepsilon_p = 73 \pm 2$ para a membrana NP030 e $\varepsilon_p = 44 \pm 2$ para a membrana NF90), refletindo a maior liberdade das moléculas de água em se movimentar nas membranas de poliamida.

A redução da constante dielétrica para ambas as membranas, ainda que em diferentes magnitudes, também suporta a hipótese da ocorrência de moléculas de água ordenadas com propriedades modificadas e sugere que a inclusão do termo de energia de solvatação é adequada para se descrever a exclusão dielétrica para ambas as membranas NF90 e NP030.

Os desvios das rejeições médias previstas pelo modelo com exclusão dielétrica em relação aos resultados experimentais são apresentados na Tabela 5.7.

Tabela 5.7 – Comparação entre as rejeições simulada e experimental para a membrana NF90.

Sal	**NF90 Desvio médio (%)**		**NP030 Desvio médio (%)**	
	COM exclusão dielétrica	**SEM exclusão dielétrica**	**COM exclusão dielétrica**	**SEM exclusão dielétrica**
NaCl	1,52	57,71	4,60	6,83
Na_2SO_4	0,13	35,10	9,18	17,86
$CaSO_4$	0,19	29,23	4,43	27,27
$MgSO_4$	0,06	23,68	4,06	18,97

Desta forma, observou-se um ajuste satisfatório entre os resultados simulados e experimentais com o modelo que considera a exclusão dielétrica para ambas as membranas. A acurácia obtida na previsão dos resultados experimentais usando esta consideração variou de aproximadamente 98,5% (para o NaCl) a 99,9% (para o MgSO4) para a membrana NF90 e de aproximadamente 90,8% (para o NaCl) a 95,9% (para o $MgSO_4$) para a membrana NP030.

Nota-se também que os desvios do modelo em relação aos resultados experimentais são maiores quando a pressão efetiva é menor. Isto indica que possivelmente algum efeito relacionado à pressão não está sendo considerado nos modelos. Além disso, o modelo foi capaz de gerar resultados mais acurados para as membranas de poliamida (NF90) do que para as membranas de polietersulfona (NP030).

5.2.3 Otimização preliminar das condições de operação

5.2.3.1 Análise estatística

Um planejamento fatorial 3^k com duas variáveis independentes (rejeição e consumo específico de energia) e três fatores k (pressão efetiva, temperatura e concentração de alimentação) foi utilizado para avaliar os efeitos dos fatores nas variáveis de resposta no processo de permeação de NaCl através da membrana NF90. Os resultados da simulação usando o modelo com condição de não-deslizamento e exclusão dielétrica para as duas respostas resultantes são mostrados na Tabela 5.8 em termos de variáveis originais e codificadas (1, 0, -1).

Tabela 5.8 – Planejamento fatorial e variáveis de resposta.

Corrida	ΔP_e (bar)		T (ºC)		C_f (mol.m^{-3})		Rej	SEC (kWh.m^{-3})
	Original	Código	Original	Código	Original	Código		
1	10	-1	20	-1	25	-1	0.9597	0.62
2	10	-1	20	-1	50	0	0.9290	0.68
3	10	-1	20	-1	75	1	0.9011	0.74
4	10	-1	25	0	25	-1	0.9625	0.62
5	10	-1	25	0	50	0	0.9342	0.68
6	10	-1	25	0	75	1	0.9085	0.74
7	10	-1	30	1	25	-1	0.9650	0.62
8	10	-1	30	1	50	0	0.9388	0.69
9	10	-1	30	1	75	1	0.9150	0.75
10	20	0	20	-1	25	-1	0.9783	1.18
11	20	0	20	-1	50	0	0.9617	1.24
12	20	0	20	-1	75	1	0.9465	1.30
13	20	0	25	0	25	-1	0.9795	1.18
14	20	0	25	0	50	0	0.9642	1.24
15	20	0	25	0	75	1	0.9501	1.31
16	20	0	30	1	25	-1	0.9808	1.18
17	20	0	30	1	50	0	0.9664	1.25
18	20	0	30	1	75	1	0.9533	1.31
19	30	1	20	-1	25	-1	0.9845	1.73
20	30	1	20	-1	50	0	0.9726	1.80
21	30	1	20	-1	75	1	0.9617	1.86
22	30	1	25	0	25	-1	0.9853	1.73
23	30	1	25	0	50	0	0.9742	1.80
24	30	1	25	0	75	1	0.9640	1.87
25	30	1	30	1	25	-1	0.9860	1.74
26	30	1	30	1	50	0	0.9755	1.80
27	30	1	30	1	75	1	0.9660	1.87

Os dados de pressão efetiva, temperatura e concentração foram analisados e relacionados às duas respostas consideradas (rejeição e consumo de energia específico) por modelos de regressão polinomial de segunda ordem com o software Statistica (versão de teste 13, Statsoft Inc.). A adequação dos modelos foi testada pela análise de variância (ANOVA). A significância estatística de cada termo foi indicada pelo valor p. Verificou-se que o termo de temperatura quadrática e as interações entre os termos quadráticos de todas as variáveis (exceto a de $\Delta P_e^2 \times C_f$ para ambas as respostas rejeição e SEC e $\Delta P_e \times C_f^2$ para resposta SEC) não foram estatisticamente significantes (valor $p > 0,05$) e foram removidos dos modelos. A ANOVA resultante com termos estatisticamente significantes para as respostas rejeição e SEC são mostradas nas Tabelas 5.9 e 5.10, respectivamente.

Tabela 5.9 – Análise de variância (ANOVA) para o modelo polinomial de rejeição .

	SS[a]	df[b]	MS[c]	F-value	P-value
ΔP_e	0.0070	1	0.0070	14214.37	< 0.0001
ΔP_e^2	0.0006	1	0.0006	1186.49	< 0.0001
T	0.0001	1	0.0001	297.20	< 0.0001
C_f	0.0055	1	0.0055	11150.82	< 0.0001
C_f^2	0.0000	1	0.0000	7.98	0.0117
$\Delta P_e \times T$	0.0000	1	0.0000	67.81	< 0.0001
$\Delta P_e \times C_f$	0.0008	1	0.0008	1628.88	< 0.0001
$\Delta P_e^2 \times C_f$	0.0001	1	0.0001	136.55	< 0.0001
$T \times C_f$	0.0000	1	0.0000	40.95	< 0.0001
Erro	0.0000	17	0.0000		
Total SS	0.0142	26			
R^2: 0.9994					
R^2 ajustado: 0.9991					

[a] SS – soma dos quadrados
[b] df – graus de liberdade
[c] MS – quadrados médios

Tabela 5.10 – Análise de variância (ANOVA) para o modelo polinomial de SEC.

	SS[a]	df[b]	MS[c]	F-value	P-value
ΔP_e	5.6177	1	5.6177	218931375	< 0.0001
ΔP_e^2	0.0000	1	0.00007	562	< 0.0001
T	0.0001	1	0.00017	4936	< 0.0001
C_f	0.0728	1	0.0727	2834850	< 0.0001
C_f^2	0.0000	1	0.0000	280	< 0.0001
$\Delta P_e \times T$	0.0000	1	0.0000	21	0.0003
$\Delta P_e \times C_f$	0.0001	1	0.0001	2875	< 0.0001
$\Delta P_e \times C_f^2$	0.0000	1	0.0000	40	< 0.0001
$\Delta P_e^2 \times C_f$	0.0000	1	0.0000	240	< 0.0001
$T \times C_f$	0.0000	1	0.0000	971	< 0.0001
Erro	0.0000	16	0.0000		
Total SS	5.6907	26			
R^2: 1.0					
R^2 ajustado: 1.0					

[a] SS – soma dos quadrados
[b] df – graus de liberdade
[c] MS – quadrados médios

Os coeficientes de regressão em termos de variáveis originais são mostrados na Tabela 5.11 para ambas as respostas.

Tabela 5.11 – Coeficientes de regressão dos modelos polinomiais para rejeição e SEC.

Variáveis	**Coeficientes de regressão**	
	Rejeição	SEC
Intercepto	0.965334	0.002811
$\boldsymbol{\Delta P_e}$	0.001844	0.055272
$\boldsymbol{\Delta P_e{}^2}$	-0.000017	0.000009
$\boldsymbol{T}$	0.000721	0.000039
$\boldsymbol{C_f}$	-0.002296	0.002228
$\boldsymbol{C_f{}^2}$	0.000001	-0.000003
$\boldsymbol{\Delta P_e \times T}$	-0.000033	-0.000004
$\boldsymbol{\Delta P_e \times C_f}$	0.000099	0.000022
$\boldsymbol{\Delta P_e \times C_f{}^2}$	-	0.000000
$\boldsymbol{\Delta P_e{}^2 \times C_f}$	-0.000002	-0.000000
$\boldsymbol{T \times C_f}$	0.000010	0.000012

As formas reduzidas de modelos polinomiais são representadas pelas Equações 5.1 e 5.2:

$$Rej = 0.965334 + 0.001844\boldsymbol{\Delta P_e} - 0.000017\boldsymbol{\Delta P_e{}^2} + 0.000721\boldsymbol{T} - 0.002296\boldsymbol{C_f} + 0.000001\boldsymbol{C_f{}^2} - 0.000033\boldsymbol{\Delta P_e \times T} + 0.000099\boldsymbol{\Delta P_e \times C_f} - 0.000002\boldsymbol{\Delta P_e{}^2 \times C_f} + 0.000010\boldsymbol{T \times C_f} \quad (5.1)$$

$$SEC = 0.002811 + 0.055272\boldsymbol{\Delta P_e} + 0.000009\boldsymbol{\Delta P_e{}^2} + 0.000039\boldsymbol{T} - 0.002228\boldsymbol{C_f} - 0.000003\boldsymbol{C_f{}^2} - 0.000004\boldsymbol{\Delta P_e \times T} + 0.000022\boldsymbol{\Delta P_e \times C_f} + 0.000012\boldsymbol{T \times C_f} \quad (5.2)$$

5.2.3.2 Análise residual

A distribuição residual foi analisada para avaliar a suposição de distribuição normal. Se esta suposição está correta, uma linha reta deve ser obtida em um gráfico de probabilidade normal. Os gráficos de probabilidade normal para rejeição e SEC são mostrados na Fig. 5.3.

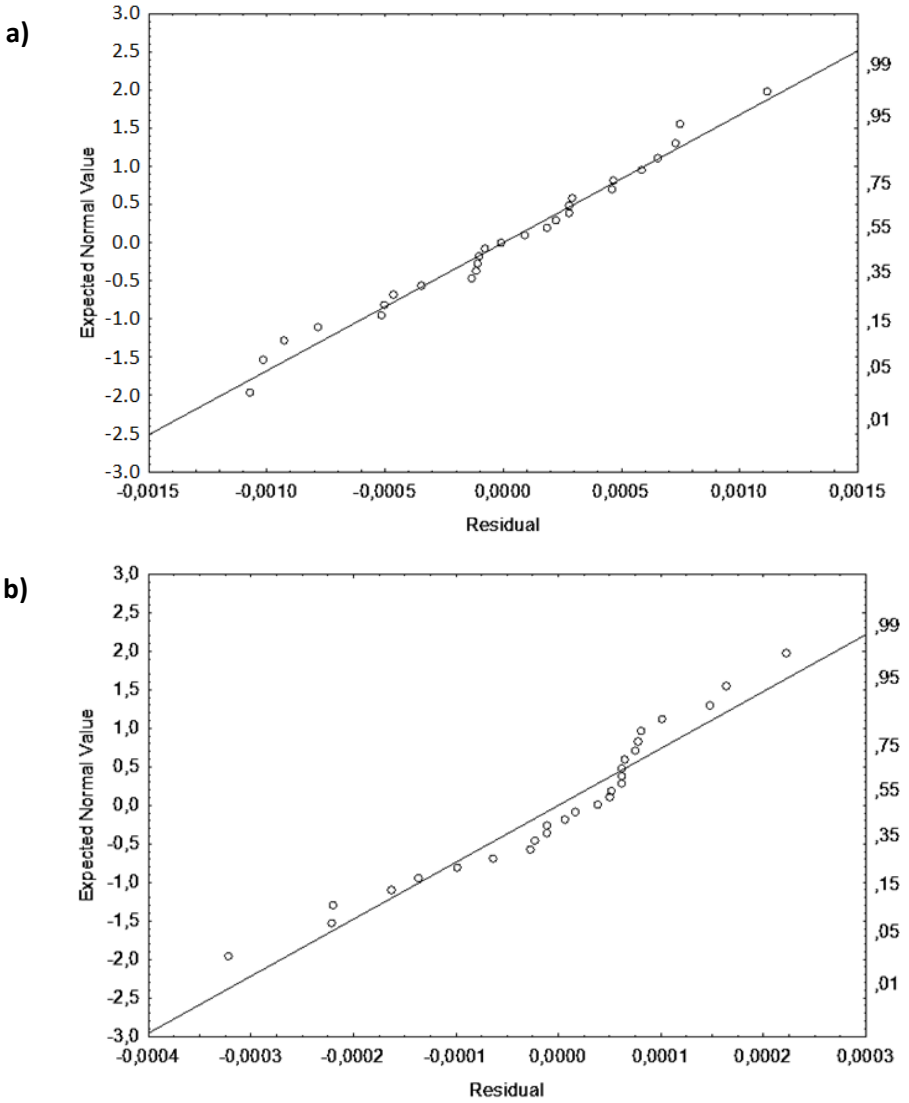
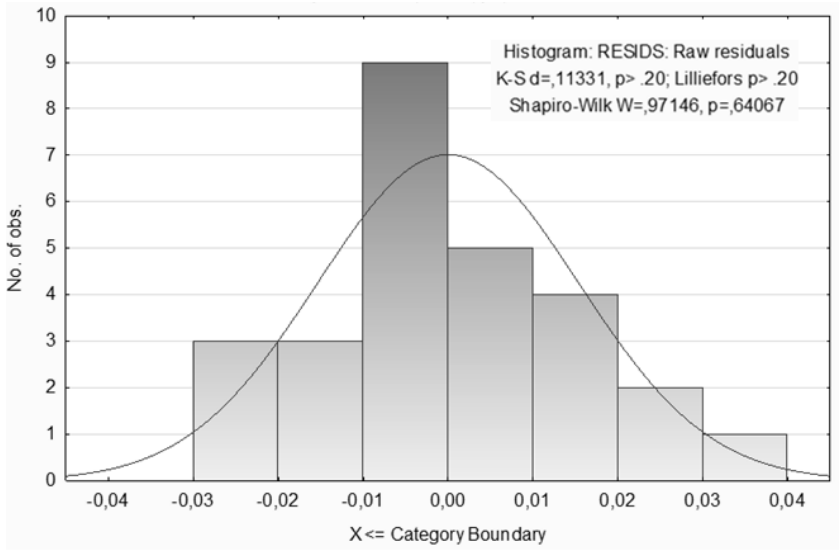


Figura 5.3 – Gráfico de probabilidade normal dos resíduos dos valores observados comparados aos valores preditos: (a) para rejeição e (b) para SEC.

Nota-se que, tanto para a rejeição quanto para SEC, uma linha aproximadamente reta é obtida, indicando que os modelos de regressão são adequados. Isso também reflete os altos valores do R^2 ajustado para ambos os casos.

Para complementar esta investigação, o teste de Shapiro-Wilk foi realizado para obter uma análise quantitativa do teste de normalidade. A Fig. 5.4 mostra o histograma de frequência dos resíduos para ambas as respostas.

a)



b)

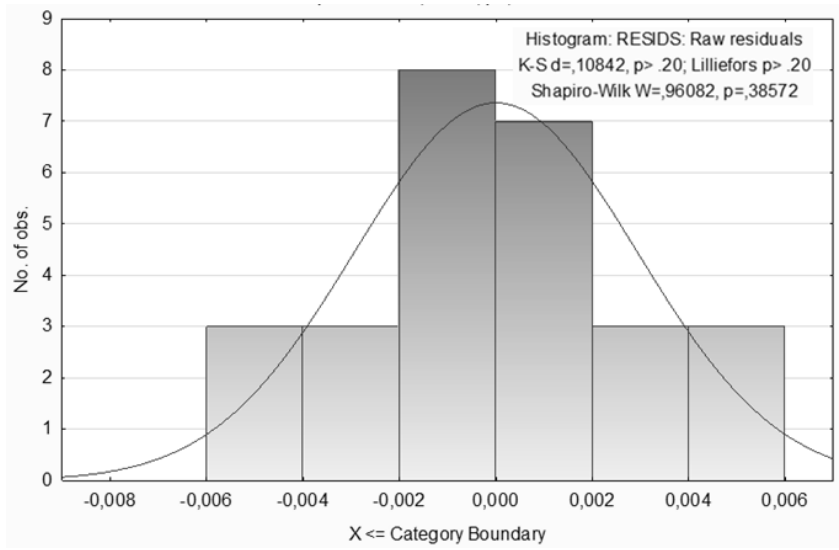


Figura 5.4 – Histograma de frequência dos resíduos: (a) para rejeição e (b) para SEC.

É possível observar que o valor p > 0,05 para ambos os casos (valor p = 0,64067 para rejeição e valor p = 0,38572 para SEC), confirmando que a suposição de normalidade está correta. A hipótese nula de resíduos normalmente distribuídos é então aceita.

5.2.3.3 Efeito das variáveis

O grau de influência de cada fator nas respostas rejeição e SEC são indicados nos gráficos de Pareto representados pela Figura 5.5. Os comprimentos das barras indicam os valores absolutos dos efeitos.

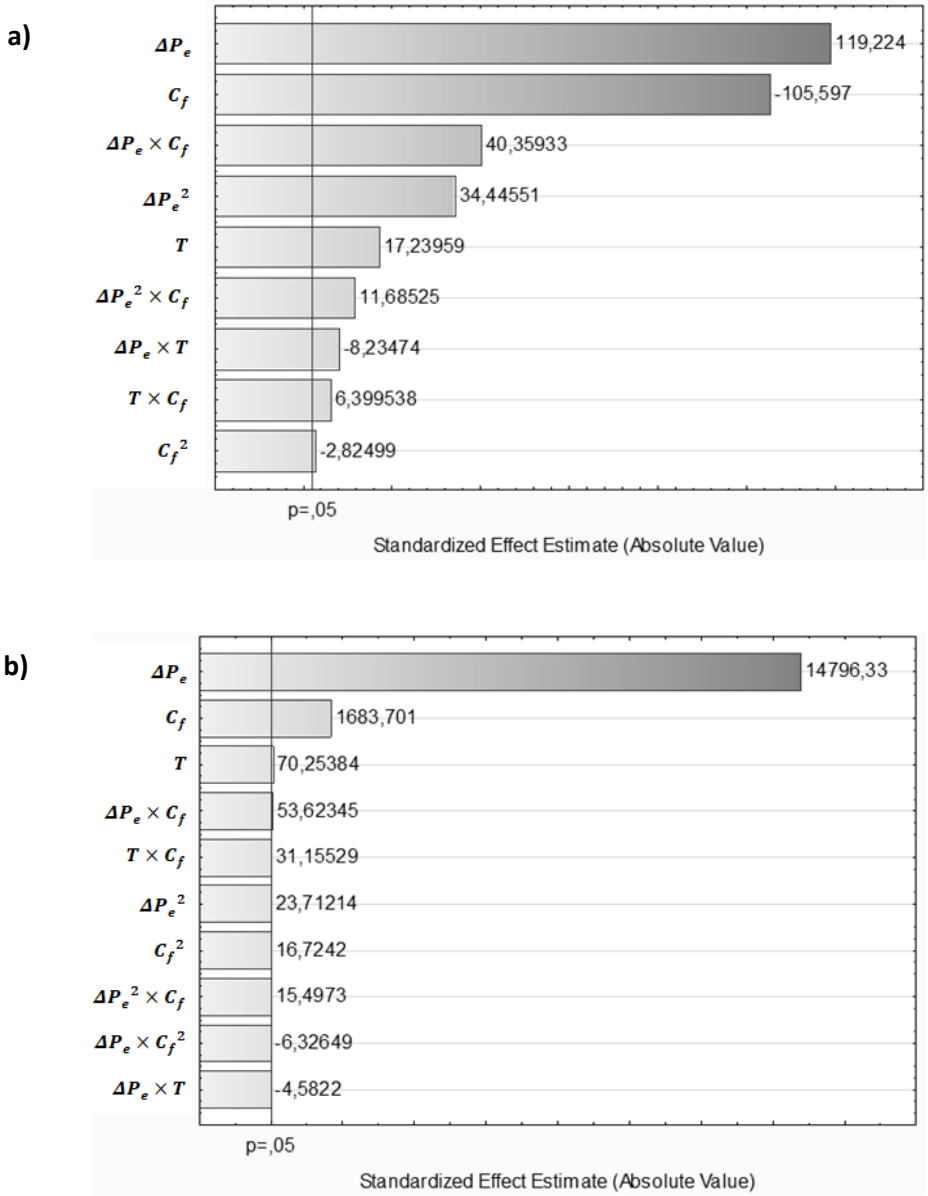


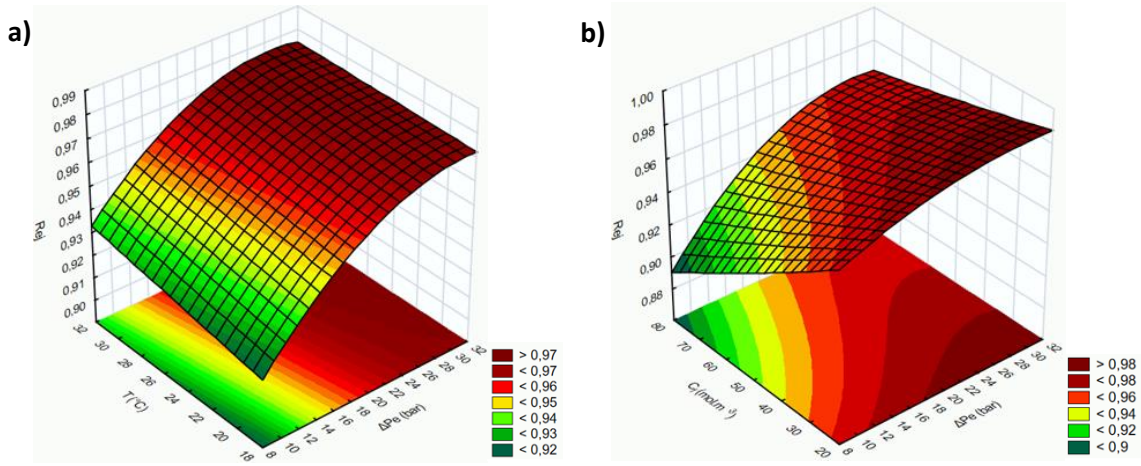
Figura 5.5 – Gráficos de Pareto dos efeitos das variáveis: (a) para rejeição e (b) para SEC.

Na Figura 5.5a é possível notar que o termo que varia linearmente com a diferença de pressão efetiva tem o efeito mais significativo sobre a rejeição, conforme esperado para um processo de separação por pressão. O segundo fator significativo é a concentração da alimentação, o que mostra um efeito quase tão alto quanto a pressão efetiva. No entanto, esses efeitos são inversos: enquanto a rejeição aumenta com o aumento da pressão efetiva, ela diminui com o aumento da concentração. Como consequência, para soluções altamente concentradas, a pressão efetiva também pode ser muito alta para se atingir a mesma rejeição. Também pode ser observado na Figura 5.5a que os termos de interação da pressão efetiva linear com a concentração de alimentação e o termo quadrático de pressão efetiva são mais significativos do que o termo que varia linearmente com a temperatura.

Na Figura 5.5b nota-se que o consumo específico de energia, assim como a rejeição, é mais afetado pela pressão efetiva em primeiro lugar, seguida pela concentração de alimentação. No entanto, ao contrário da rejeição, o efeito da pressão efetiva é muito mais significativo do que o efeito da concentração de alimentação. Isso ocorre porque o consumo de energia está diretamente relacionado à pressão aplicada que deve ser fornecida pela bomba para alimentar o sistema. A concentração de alimentação também afeta o consumo de energia porque altas concentrações levam a maiores pressões osmóticas, exigindo uma maior pressão aplicada fornecida pela bomba para que o fluido escoe através da membrana. O terceiro efeito significativo é a temperatura, seguida pela interação e termos quadráticos que são similarmente significantes.

5.2.3.4 Superfícies de resposta

Os modelos previstos e os efeitos das variáveis são apresentados nas Figuras 5.6 e 5.7 no formato de gráficos de superfícies de resposta 3-D para as respostas rejeição e SEC, respectivamente. Esses gráficos são obtidos representando-se duas variáveis dentro do intervalo de simulação e mantendo a terceira variável constante no nível zero (valor médio).



c)

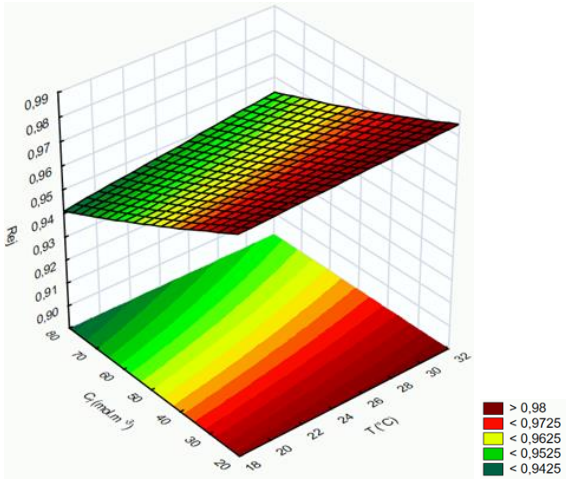
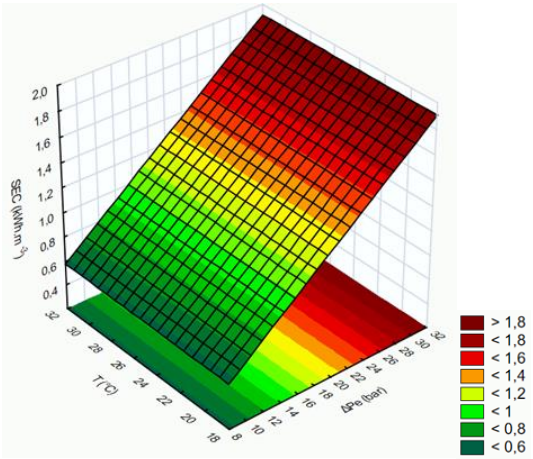
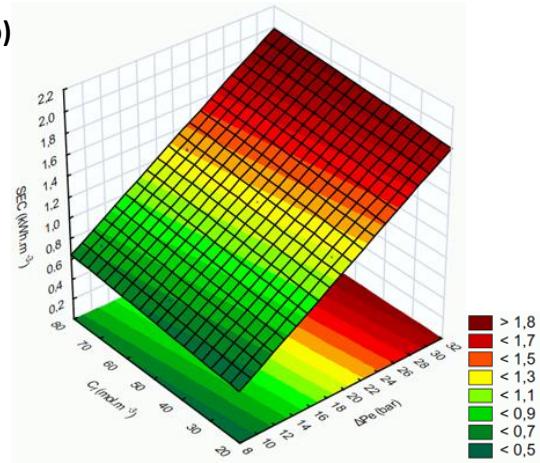


Figura 5.6 – Superfícies de resposta para a rejeição em função da: (a) temperatura e pressão efetiva; (b) concentração de alimentação e pressão efetiva e (c) concentração de alimentação e temperatura.

a)



b)



c)

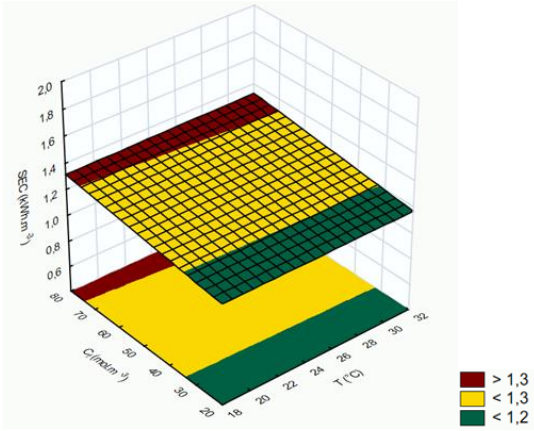


Figura 5.7 – Superfícies de resposta para SEC em função da: (a) temperatura e pressão efetiva; (b) concentração de alimentação e pressão efetiva e (c) concentração de alimentação e temperatura.

Conforme discutido anteriormente, a pressão efetiva é o fator mais importante tanto para a rejeição quanto para a SEC. Conforme mostrado na Figura 5.6a, pode-se obter uma alta

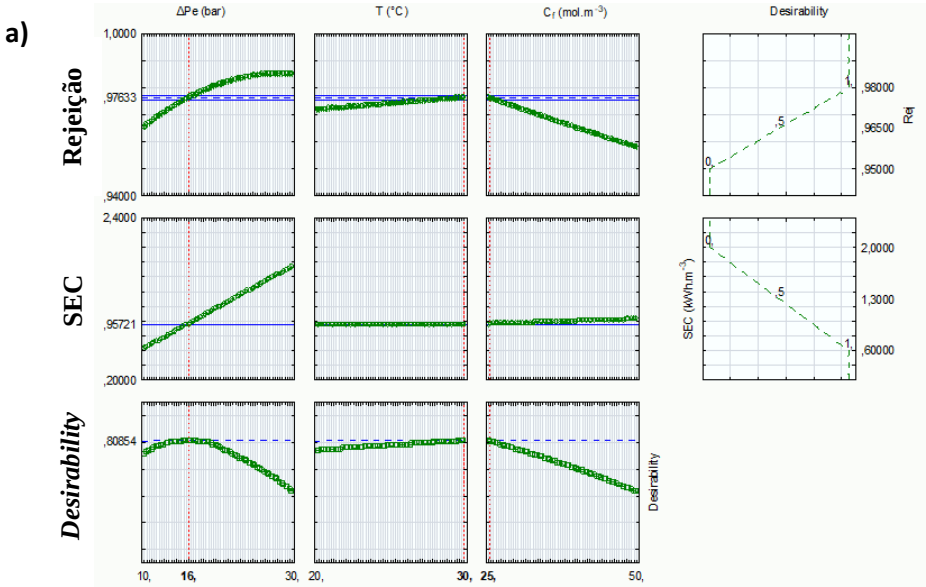
rejeição (acima de 96%) quando ΔP_e > 16-20 bar a temperaturas entre 20 e 30°C e considerando uma concentração de alimentação constante igual a 50 mol.m^{-3}. No entanto, para concentrações mais elevadas, os valores de rejeição acima de 96% só são obtidos com pressões efetivas mais altas, como mostrado na Figura 5.6b. Para valores de concentração de alimentação acima de 75 mol.m^{-3} e considerando uma temperatura constante igual a 25 °C, é necessária uma pressão efetiva acima de 25 bar para obter rejeições mais elevadas. Para uma pressão constante igual a 20 bar, quanto maior a concentração de alimentação e menor a temperatura, menor a rejeição, como mostrado na Figura 5.6c. Isso pode ser explicado pelo aumento do transporte difusivo causado pelo aumento da concentração, fazendo com que o transporte de sais através da membrana seja maior. Por outro lado, o aumento da temperatura faz com que a viscosidade do solvente diminua, causando um aumento no transporte de solvente que não é acompanhado pelo transporte de sais, fazendo com que a rejeição aumente. Como se pode observar na Figura 5.6c, podem ser obtidas rejeições acima de 96% com C_f < 50 mol.m^{-3} em todas as temperaturas dentro da faixa de simulação (20 °C < T < 30 °C); no entanto, uma concentração de alimentação máxima de cerca de 65 mol.m^{-3} é permitida a 30 °C para obter rejeições mais elevadas a 20 bar.

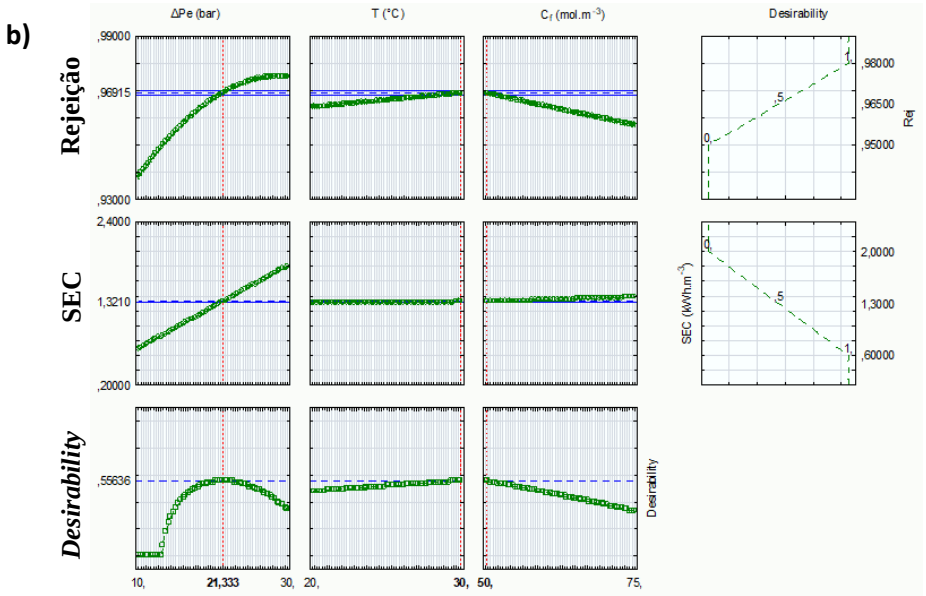
A Figura 5.7a mostra que, quanto maior a pressão efetiva, maior o consumo de energia específico, fazendo com que o processo seja menos eficiente em termos energéticos. Com uma concentração de alimentação fixa igual a 50 mol.m^{-3}, pode notar-se na Figura 5.7a que a influência da temperatura é muito pequena em comparação com a pressão efetiva. Conforme discutido anteriormente, isso ocorre porque o consumo de energia está diretamente relacionado à pressão aplicada que deve ser fornecida pela bomba para alimentar o sistema. Quando a temperatura é mantida constante a 25 °C, o consumo de energia diminui com a diminuição da concentração de alimentação, conforme mostrado na Figura 5.7b. Isso ocorre porque, em concentrações mais baixas, a pressão osmótica é menor. Quando a pressão efetiva é mantida constante a 20 bar, a influência da temperatura é um pouco mais significante: para cada concentração considerada, quanto menor for a temperatura, menor a SEC, como mostrado na Figura 5.7c.

5.2.3.5 Otimização

Um procedimento de otimização foi realizado para encontrar as condições de operação que levam simultaneamente a uma rejeição máxima e um consumo específico de energia mínimo para o transporte de NaCl através da membrana NF90 nas condições da simulação.

Para isso, utilizou-se a função *desirability* do software Statistica. Foi selecionado um valor de rejeição alvo igual a Rej ≥ 98% (nível de *desirability* de 1 em uma escala de 0-1) e um valor de rejeição mínimo aceitável igual a 95% (nível de *desirability* de 0 para rejeição abaixo desse valor). No caso da resposta da SEC, o valor alvo foi SEC ≤ 0,6 kWh.m^{-3} (nível de *desirability* igual a 1) e o valor máximo aceitável estabelecido foi 2,0 kWh.m^{-3} (nível de *desirability* igual a 0 acima desse valor). Os perfis *desirability* resultantes são mostrados na Figura 5.8a-c para uma concentração mínima de alimentação igual a 25, 50 e 75 mol.m^{-3}, respectivamente.





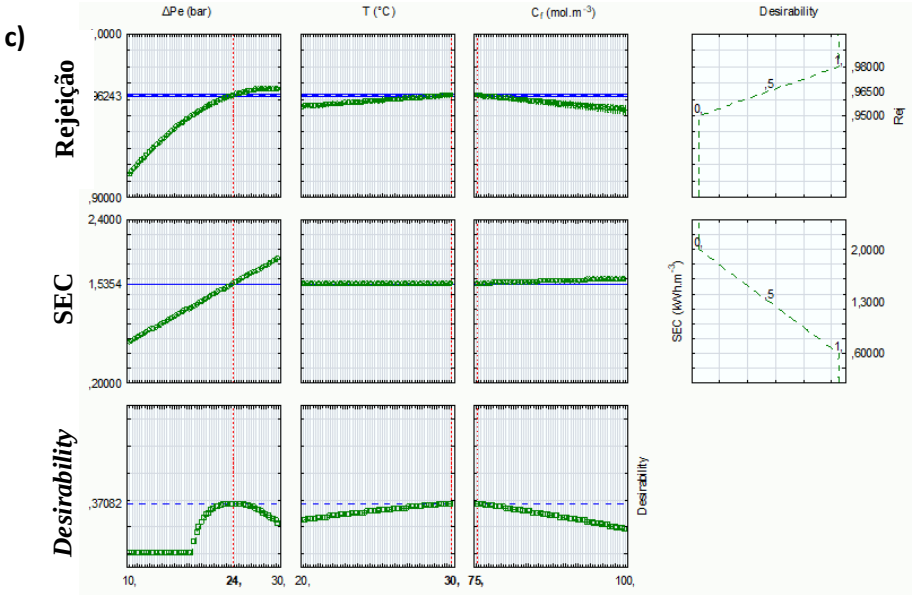


Figura 5.8 – Perfis *desirability* para os valores ótimos de rejeição e SEC considerando a menor concentração de alimentação como sendo: (a) 25 mol.m^{-3}; (b) 50 mol.m^{-3} e (c) 75 mol.m^{-3}.

A Figura 5.8a mostra que os valores ótimos dos parâmetros de operação dentro da faixa de simulação que otimizam a rejeição e o consumo específico de energia para permeação de NaCl através da membrana NF90 foram: ΔP_e = 16 bar, T = 30ºC e C_f = 25 mol.m^{-3}. Esses valores de operação levam a um valor de rejeição igual a 97,6% e um valor de SEC igual a 0,96 kWh.m^{-3}. Uma vez que as concentrações mais baixas levam a maiores valores de rejeição e menores valores de SEC, espera-se que o valor de concentração que leva aos valores ótimos de ambas as respostas seria a concentração mínima dentro da faixa de simulação. Para avaliar as condições ótimas considerando concentrações fixas mais altas, a abordagem do *desirability* foi repetida considerando concentrações mínimas mais elevadas. A Figura 5.8b mostra que, para uma concentração mínima de alimentação igual a 50 mol.m^{-3}, os valores de pressão e temperatura efetivos ótimos são ΔP_e = 21,3 bar e T = 30 ºC, com um valor de rejeição igual a 96,9% e um valor de SEC igual a 1,32 kWh.m^{-3}. Para uma concentração mínima de alimentação igual a 75 mol.m^{-3}, os valores ótimos são ΔP_e = 24 bar e T = 30ºC, com um valor de rejeição igual a 96,2% e um valor de SEC igual a 1,54 kWh.m^{-3}. Isso indica que, para soluções mais complexas e concentradas, são necessárias pressões mais elevadas. Nestes casos, o uso de dispositivos de recuperação de energia pode ser uma alternativa para reduzir o consumo de energia e obter maiores rejeições.

5.3 Modelos com condição de deslizamento

Nesta Seção são apresentados os resultados dos modelos propostos 2 e 3 (ver Tabela 4.1 do Capítulo 4), baseados no modelo no qual a exclusão dielétrica é incluída. Estes modelos consideram a condição de contorno de não deslizamento e de deslizamento, respectivamente, nas equações de Navier-Stokes e viscosidade média calculada com base nas equações de transporte em cada camada do poro.

O modelo com condição de não-deslizamento foi incluído nesta sessão para ser contrastado com o modelo com condição de deslizamento sob os mesmos cenários com o objetivo de se avaliar a influência deste fenômeno.

5.3.1 Membranas de polietersulfona

Nesta Seção são reportados os resultados das simulações da permeação de sais simples através das membranas de polietersulfona NP010 e NP030.

5.3.1.1 Determinação dos parâmetros do modelo

Os fluxos de permeado experimentais ($J_{\mathrm{v,exp}}$) para cada solução estudada foram relacionados à pressão efetiva ΔP_e através de regressão linear na forma da Equação 4.6.

A Figura 5.9 mostra os gráficos de $J_{\mathrm{v,exp}}$ em função de ΔP_e e a equação de regressão em cada caso para ambas as membranas. A Tabela 5.12 mostra os coeficientes a_i e b_i para cada solução.

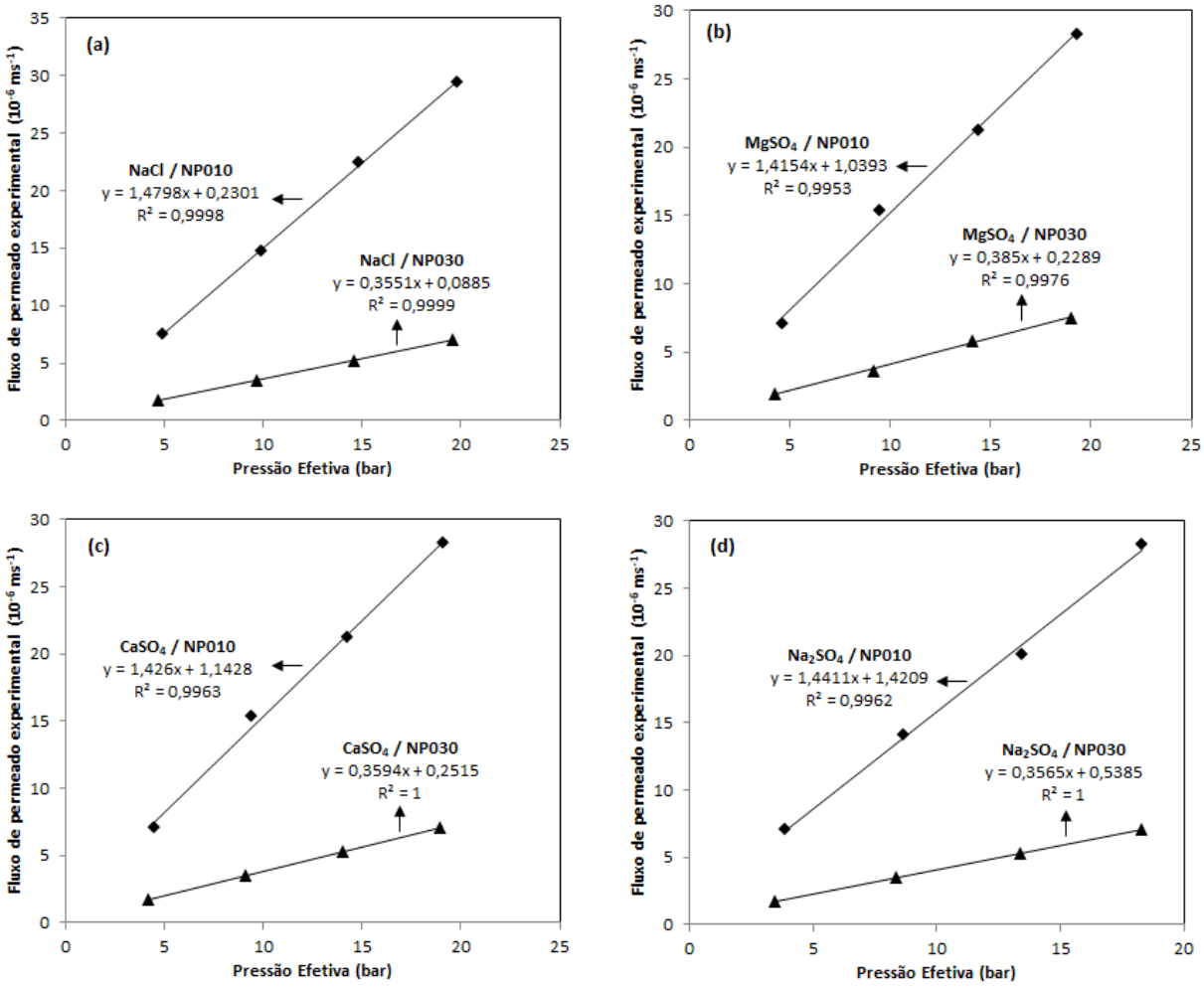


Figura 5.9 – Fluxo de permeado experimental em função da pressão efetiva para diferentes soluções em membranas NP010 e NP030: (a) NaCl, (b) $MgSO_4$, (c) $CaSO_4$ e (d) Na_2SO_4.

Tabela 5.12 – Coeficientes da equação de regressão do fluxo de permeado experimental para as membranas NP010 e NP030.

Sal	NP010		NP030	
	a_i (10^{-11} m $Pa^{-1}s^{-1}$)	b_i (10^{-6} m^3 $m^{-2}s^{-1}$)	a_i (10^{-11} m $Pa^{-1}s^{-1}$)	b_i (10^{-6} m^3 $m^{-2}s^{-1}$)
NaCl	1,48	0,23	0,35	0,09
$MgSO_4$	1,41	1,04	0,38	0,23
$CaSO_4$	1,43	1,14	0,36	0,25
Na_2SO_4	1,44	1,42	0,36	0,54

É interessante notar que o coeficiente b_i da Equação 4.6 não é nulo para nenhuma solução, como se pode notar na Figura 5.9 e Tabela 5.12, ao contrário do que se esperaria pela definição de fluxo ao se considerar a equação de Hagen-Poiseuille sem deslizamento. A magnitude do valor deste parâmetro representa valores tão elevados quanto 37% do valor do

fluxo de permeado para a solução de Na_2SO_4 na máxima pressão experimental para a membrana NP010 e 17% para a solução de Na_2SO_4 na máxima pressão experimental para a membrana NP030, portanto não deve ser negligenciado. Isto pode sugerir que há algum efeito adicional ocorrendo que cause o aumento do fluxo de permeado e que não possa ser predito pela equação de Hagen-Poiseuille usada na condição de não-deslizamento (Equação 2.36). Nesta tese, este aumento de fluxo será analisado como um possível efeito da ocorrência do deslizamento.

Os valores da espessura efetiva da membrana δ e do parâmetro relacionado ao deslizamento a_s foram então calculados com as Equações 4.7 e 4.8, respectivamente, para cada um dos três valores de η_E/η_0 considerados. Os resultados são apresentados na Tabela 5.13.

Tabela 5.13 – Espessura efetiva da membrana **δ** (μm) e parâmetro relacionado ao deslizamento $\mathbf{a_s}$ (10^{-5} Pa m) obtido para soluções iônicas nas membranas NP010 e NP030.

Sal	**NP010**						**NP030**					
	η_E/η_0 = 10		η_E/η_0 = 20		η_E/η_0 = 30		η_E/η_0 = 10		η_E/η_0 = 20		η_E/η_0 = 30	
	δ	a_s	**δ**	a_s	**δ**	a_s	**δ**	a_s	**δ**	a_s	**δ**	a_s
NaCl	6.5	2.2	6.1	4.1	5.9	6.0	10.2	1.8	8.9	3.2	8.5	4.6
$MgSO_4$	6.8	10.4	6.3	19.3	6.2	28.2	9.3	4.4	8.2	7.6	7.8	10.9
$CaSO_4$	6.8	11.3	6.3	21.0	6.1	30.7	10.0	5.1	8.8	9.0	8.4	12.9
Na_2SO_4	6.7	13.9	6.2	25.9	6.0	37.8	10.1	11.1	8.9	19.4	8.5	27.8

Uma vez determinados todos os parâmetros, a distância de deslizamento l_s foi calculada com a Equação 3.27 ao longo de todo o intervalo de pressões experimentais. A Tabela 5.14 mostra os valores das distâncias de deslizamento obtidas nas máximas e mínimas pressões experimentais (5 e 20 bar) para cada solução e membrana em todos os três casos com diferentes considerações de aumento de viscosidade.

Tabela 5.14 – Distâncias de deslizamento para o escoamento de soluções salinas através das membranas NP010 e NP030.

Sal	**NP010**						**NP030**					
	l_s (nm)						l_s (nm)					
	$\boldsymbol{\eta_E/\eta_0}$ **= 10**		$\boldsymbol{\eta_E/\eta_0}$ **= 20**		$\boldsymbol{\eta_E/\eta_0}$ **= 30**		$\boldsymbol{\eta_E/\eta_0}$ **= 10**		$\boldsymbol{\eta_E/\eta_0}$ **= 20**		$\boldsymbol{\eta_E/\eta_0}$ **= 30**	
	5 bar	20 bar	5 bar	20 bar	5 bar	20 bar	5 bar	20 bar	5 bar	20 bar	5 bar	20 bar
NaCl	0.04	0.01	0.08	0.02	0.12	0.03	0.04	0.01	0.07	0.01	0.10	0.02
$MgSO_4$	0.22	0.05	0.42	0.10	0.61	0.15	0.10	0.02	0.18	0.04	0.25	0.06
$CaSO_4$	0.25	0.06	0.47	0.11	0.69	0.16	0.12	0.03	0.21	0.05	0.31	0.07
Na_2SO_4	0.36	0.08	0.67	0.14	0.98	0.21	0.32	0.06	0.56	0.11	0.81	0.15

Nota-se na Tabela 5.14 que a membrana NP010 apresenta maiores distâncias de deslizamento do que a membrana NP030 para cada pressão e aumento de viscosidade considerados para todas as soluções estudadas. Isso poderia ser atribuído à maior hidrofobicidade da membrana NP010 conforme reportado por Nicolini e colaboradores (2016), o que levaria a uma menor interação entre o fluido e a parede do poro e promoveria um maior efeito de deslizamento.

A constante dielétrica da camada de água orientada ε^* foi determinada para cada solução e membrana como sendo o valor com o qual a melhor correlação com a rejeição experimental foi obtida. Os valores ótimos de ε^* e os desvios médios entre as rejeições calculadas e experimentais são apresentados na Tabela 5.15.

Tabela 5.15 – Constantes dielétricas e desvios médios em ralação às rejeições experimentais para as membranas NP010 e NP030.

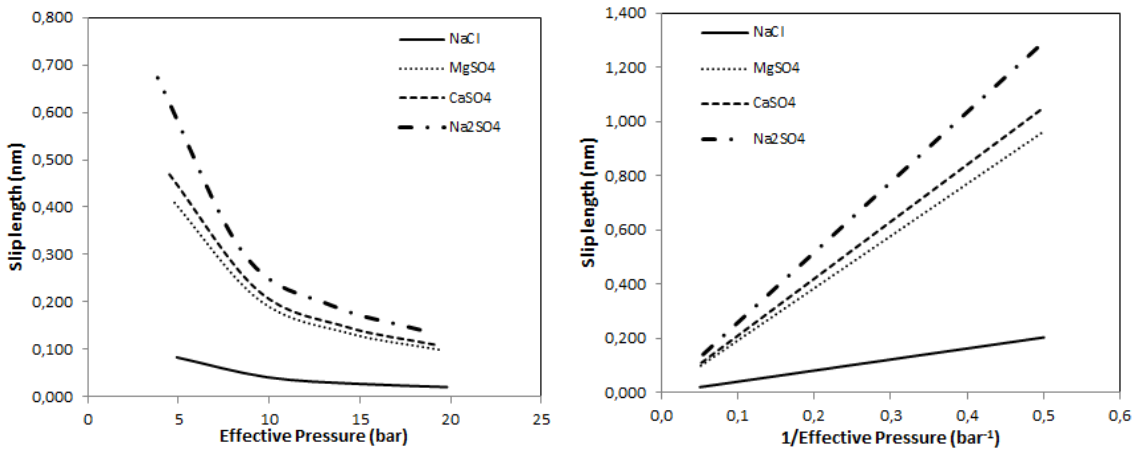
Sal	**NP010**						**NP030**					
	η_E/η_0 = 10		η_E/η_0 = 20		η_E/η_0 = 30		η_E/η_0 = 10		η_E/η_0 = 20		η_E/η_0 = 30	
	ε*	Dev. (%)	**ε***	Dev. (%)	**ε***	Dev. (%)	**ε***	Dev. (%)	**ε***	Dev. (%)	**ε***	Dev. (%)
NaCl	76,5	1,1	77,3	0,9	78,1	0,9	76,0	4,6	76,0	4,0	76,0	3,9
$MgSO_4$	71,5	1,2	73,0	2,1	74,1	3,1	69,0	2,1	70,0	1,2	72,0	0,4
$CaSO_4$	65,5	1,8	68,5	2,6	71,0	3,6	64,0	2,9	65,0	2,0	67,5	0,9
Na_2SO_4	72,0	3,0	76,5	0,8	80,0	0,7	79,0	6,8	79,0	4,5	79,0	3,4
Média	**71,4**	**1,8**	**73,8**	**1,6**	**75,8**	**2,1**	**72,0**	**4,1**	**72,5**	**2,9**	**73,6**	**2,2**

Nota-se na Tabela 5.15 que os menores valores médios de desvio foram obtidos com as considerações η_E/η_0 = 20 para a membrana NP010 e η_E/η_0 = 30 para a membrana NP030. Esta diferença pode ser devido ao fato de a membrana NP010 possuir maior raio de poro (1,29 nm) do que a membrana NP030 (0,93 nm), já que são reportadas fortes evidências de que o aumento da viscosidade em nanoporos seria maior quanto menor fosse o tamanho do poro (BOWEN & WELFOOT, 2002). Este resultado também sugere que a premissa mais utilizada na literatura de membranas de NF de que o aumento de viscosidade seria η_E/η_0 = 10 pode não ser válida para todas as membranas. A divergência em relação a essa premissa, considerada por Bowen e Welfoot (2002) no modelo DSPM atualizado baseado nos experimentos de Belfort e colaboradores (1974), poderia ser atribuída às diferenças nos tamanhos de poro entre as membranas NP010 e NP030 (1,29 nm e 0,93 nm) e os considerados nos experimentos de Belfort e colaboradores (1974) (2,4 nm a 25 nm) e nas características das membranas.

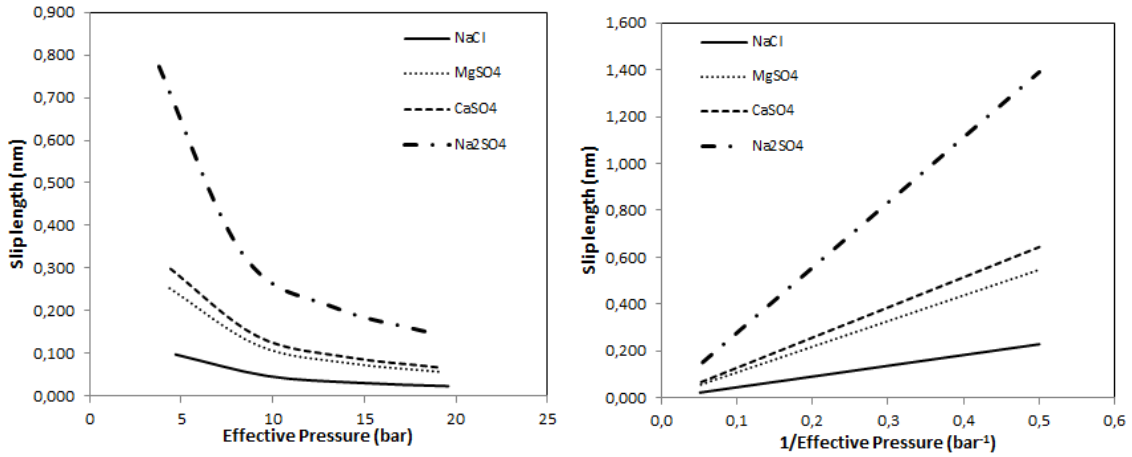
As constantes dielétricas no poro, ε_p, foram então determinadas com a Equação 2.69 para os melhores casos (η_E/η_0 = 20 para a membrana NP010 e η_E/η_0 = 30 para a NP030), com valores médios iguais a ε_p = 78 ± 1,6 para a membrana NP010 e ε_p = 77 ± 2,6 para a membrana NP030. Estes resultados são interessantes, pois são bastante diferentes dos reportados na literatura para membranas de poliamida, cujos valores foram: ε_p = 36 a 40 para a membrana Desal-5-DK (BOWEN & WELFOOT, 2002; OATLEY *et al.*, 2013), ε_p = 41 para a membrana NF99HF (OATLEY *et al.*, 2012), ε_p = 40 para a membrana NF270 (OATLEY *et al.*, 2012). Esta divergência pode ser atribuída a diferenças no material constituinte da camada ativa das membranas, já que NP010 e NP030 são membranas de polietersulfona, e também a diferenças no tamanho de poro das membranas, já que os poros das membranas de poliamida costumam ser bem menores. Isto sugere que a interação entre o solvente e a membrana e a reorganização das moléculas do solvente nas membranas de polietersulfona são bastante diferentes das membranas de poliamida. Além disso, o mecanismo de exclusão dielétrica é menos importante nestas membranas, já que a magnitude da constante dielétrica no poro permanece próxima à da solução não confinada.

Os valores das espessuras de membrana efetiva calculados para os melhores casos foram δ = 6.2 ± 0.1 µm e 8.3 ± 0.3 µm para as membranas NP010 e NP030, respectivamente, conforme indicado na Tabela 5.13. A diferença entre os valores das espessuras efetivas das duas membranas reflete a permeabilidade relativamente baixa da membrana NP030 comparada à da membrana NP010.

A Figura 5.10 mostra os valores das distâncias de deslizamento calculadas para os melhores casos em função da pressão efetiva e do inverso da pressão efetiva para todas as soluções estudadas.



(a)



(b)

Figura 5.10 – Distâncias de deslizamento para diferentes soluções: (a) membrana NP010 e (b) membrana NP030.

A Figura 5.10 mostra que a distância de deslizamento diminui com o aumento da pressão efetiva para ambas as membranas NP010 e NP030, o que foi uma premissa considerada neste estudo. Isto poderia ser consequência do maior cisalhamento imposto pelo fluido, fazendo com que a velocidade na parede se aproxime de zero, atingindo a condição de não-deslizamento. Um comportamento similar foi reportado por Barrat e Bocquet (1999) e por Pahlavan e Freund (2011), os quais observaram uma diminuição da distância de deslizamento com a pressão, atingindo o limite de não-deslizamento em taxas de cisalhamento elevadas considerando, respectivamente, uma parede fixa e uma em movimento em escalas atômicas.

A diminuição da distância de deslizamento com o aumento da pressão pode ser explicado, em parte, pelos seguintes motivos: (a) em menores pressões, as forças de adesão entre a parede e o fluido são menores, fazendo com que a velocidade na parede não seja nula e fazendo com que o deslizamento ocorra de forma mais pronunciada do que em pressões maiores; (b) o aumento da pressão aplicada pode causar um aumento na temperatura, fazendo com que a energia cinética dos átomos e, portanto, a transferência de momento devido às colisões com a parede também aumentem. O aumento das colisões faz com que a velocidade na parede se reduza e se aproxime de zero, reduzindo o valor da distância de deslizamento (PAHLAVAN & FREUND, 2011) e (c) o coeficiente de atrito entre a parede e o fluido tende a aumentar com a pressão, o que também faz com que o deslizamento seja menor.

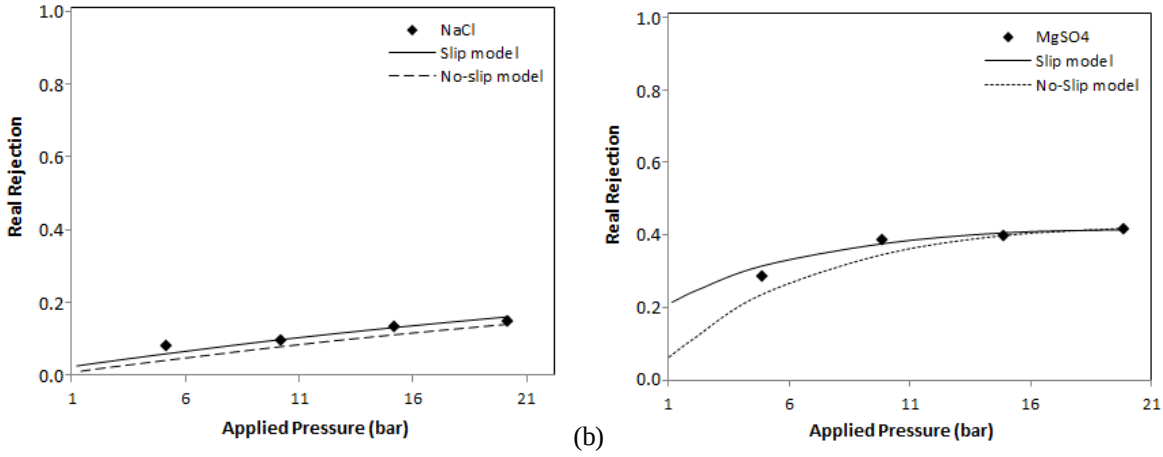
Para ambas as membranas, a solução contendo Na_2SO_4 apresentou as maiores distâncias de deslizamento, seguida pelas soluções contendo $CaSO_4$ e $MgSO_4$ conforme

mostrado na Figura 5.10. Este comportamento pode ser atribuído ao fato de que as soluções contendo co-íons divalentes SO_4^{2-} exibem maior repulsão elétrica pela membrana negativamente carregada e assim um maior efeito de deslizamento na parede. Além disso, os contra-íons monovalentes Na^+ exibem uma menor atração elétrica pela membrana do que os cátions divalentes, fazendo com que a solução de Na_2SO_4 apresente um maior deslizamento. Por outro lado, o co-íon monovalente Cl^- exibe uma menor repulsão elétrica pela membrana, fazendo com que a solução contendo NaCl apresente as menores distâncias de deslizamento para ambas as membranas.

5.3.1.2 Rejeição de soluções binárias

As simulações das permeações através das membranas de nanofiltração foram realizadas considerando-se as premissas, equações e parâmetros discutidos anteriormente. Os modelos considerando o deslizamento e o não-deslizamento foram comparados entre si e em relação aos dados experimentais com o objetivo de se investigar a influência da consideração do deslizamento no transporte iônico através dos nanoporos.

A Figura 5.11 apresenta os resultados da rejeição simulada nos casos das considerações de deslizamento e de não-deslizamento para as diferentes soluções iônicas em função da pressão efetiva em contraste com as rejeições experimentais para as membranas NP010 e NP030.



(a) (b)

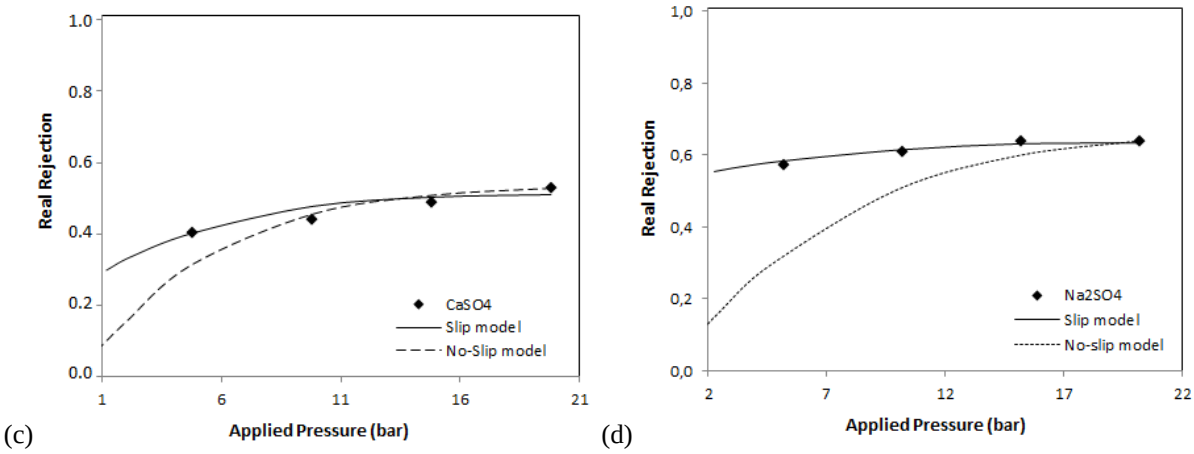


Figura 5.11 – Rejeição iônica prevista e experimental para a membrana NP010. A linha sólida representa a consideração do deslizamento, a linha tracejada representa a consideração do não-deslizamento e os símbolos representam os resultados experimentais: (a) NaCl, (b) $MgSO_4$, (c) $CaSO_4$ e (d) Na_2SO_4.

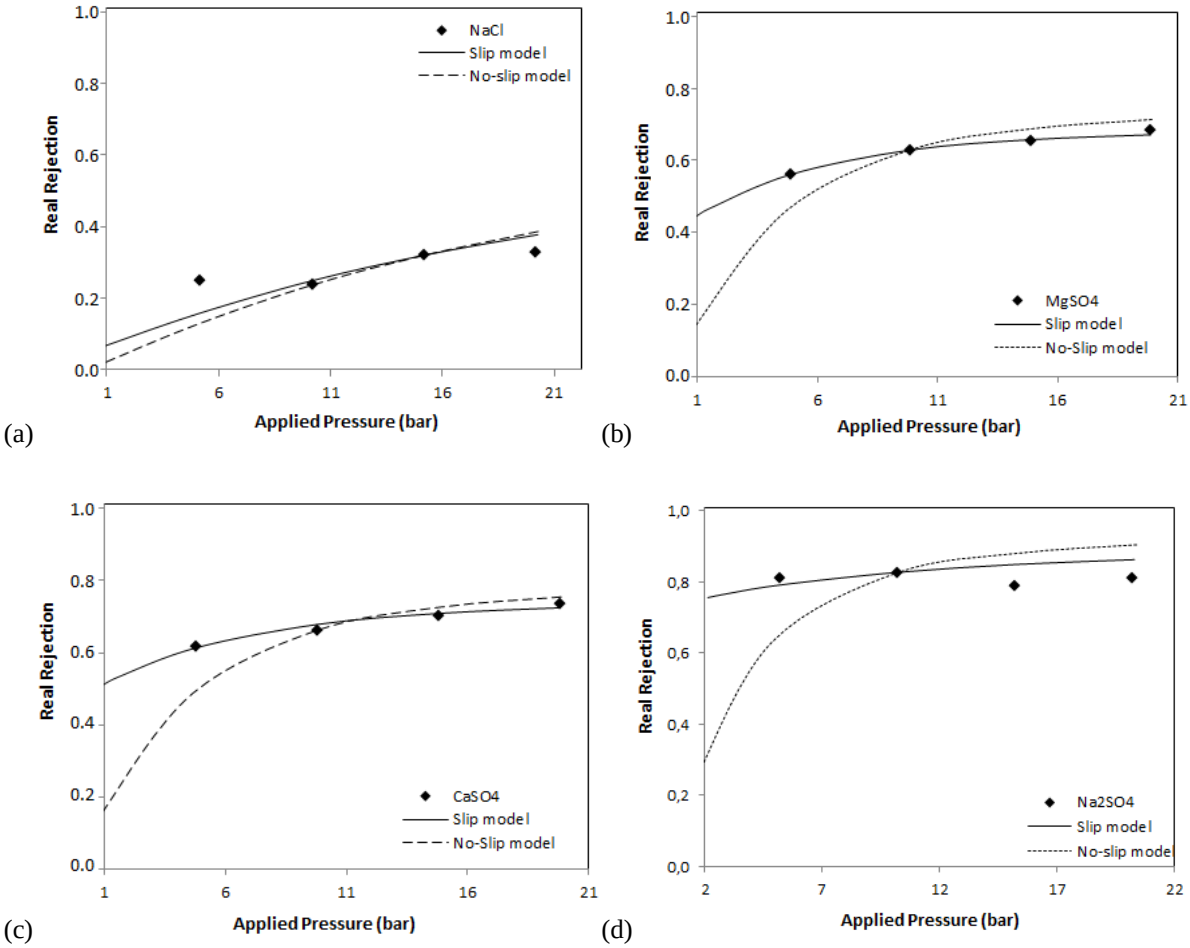


Figura 5.12 – Rejeição iônica prevista e experimental para a membrana NP030. A linha sólida representa a consideração do deslizamento, a linha tracejada representa a consideração do não-deslizamento e os símbolos representam os resultados experimentais: (a) NaCl, (b) $MgSO_4$, (c) $CaSO_4$ e (d) Na_2SO_4.

Nota-se pelas Figuras 5.11 e 5.12 que as predições da rejeição para todas as soluções considerando a condição de deslizamento apresentam uma boa correlação com os dados experimentais para ambas as membranas NP010 e NP030. Os desvios médios dos valores de rejeição previstos pelo modelo que considera o deslizamento em relação aos valores experimentais se encontram no intervalo entre 0,7% a 1,8% para a membrana NP010 e entre 0,9% a 3,9% para a membrana NP030, enquanto que para o modelo com a condição de não-deslizamento os desvios médios foram de 2,0% a 10,6% para a membrana NP010 e de 4,0% a 9,2% conforme apresentado na Tabela 5.16.

Tabela 5.16 – Comparação entre os valores de rejeição simulados e experimentais através do desvio médio obtidos para as membranas NP010 e NP030.

Sal	**NP010 Desvio médio (%)**		**NP030 Desvio médio (%)**	
	Modelo com deslizamento	**Modelo sem deslizamento**	**Modelo com deslizamento**	**Modelo sem deslizamento**
NaCl	0,9	2,0	3,9	4,6
$MgSO_4$	1,2	2,4	0,4	4,0
$CaSO_4$	1,8	3,2	0,9	4,4
Na_2SO_4	0,7	10,6	3,4	9,2

Comparando-se os resultados das simulações do modelo que considera a condição de deslizamento aos do modelo que considera a condição de não-deslizamento, nota-se que, nas mesmas condições, a consideração do não-deslizamento subestima a rejeição iônica (Figuras 5.11 e 5.12) a baixas pressões para ambas as membranas. A maior rejeição obtida ao se considerar a condição de deslizamento pode ser explicada pelo fato de que o deslizamento causa um aumento no fluxo do solvente em relação ao fluxo dos solutos. No entanto, conforme a pressão efetiva aumenta, a diferença entre os dois casos diminui. Isso se deve ao fato de que o deslizamento diminui com o aumento da pressão efetiva, conforme observado anteriormente na Figura 5.10.

Outro fato interessante a se notar é que a diferença entre os valores de rejeição preditos pelos modelos que consideram o deslizamento e o não-deslizamento para a solução de NaCl foi menor do que para as outras soluções iônicas consideradas, indicando que o efeito de deslizamento possui uma menor influência na permeação desta solução, conforme discutido na Seção 5.3.3.1. Isto sugere que a condição de não-deslizamento poderia ser utilizada para este sal com um menor erro em ambas as membranas. No entanto, para as

soluções contendo ânions divalentes, o efeito do deslizamento mostrou ser importante para se obter uma maior acurácia na predição da rejeição e não deve ser desprezado.

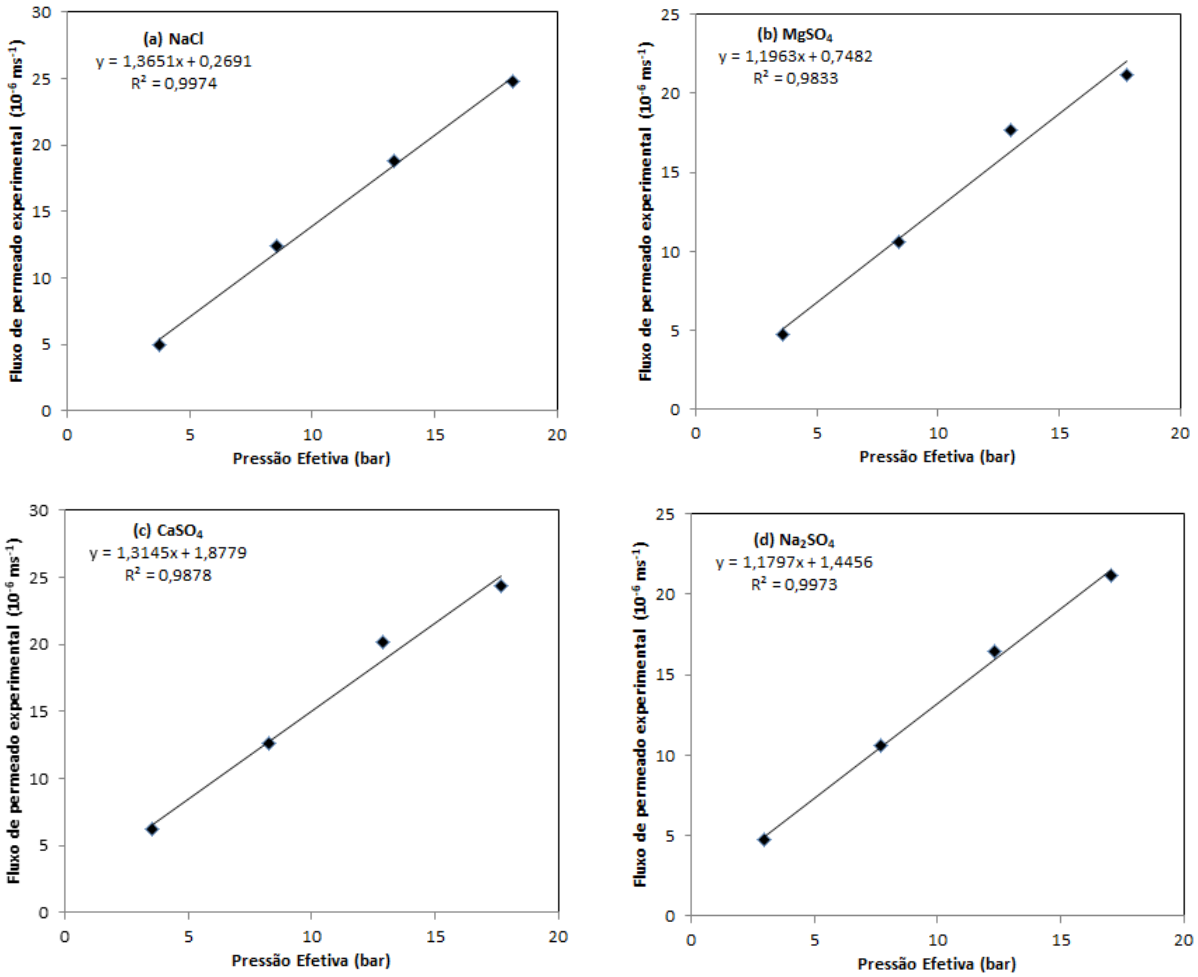
5.3.2 Membrana de poliamida

Nesta Seção são reportados os resultados das simulações da permeação de sais simples e misturas iônicas ternária e quaternária através da membrana de poliamida NF90.

5.3.2.1 Determinação dos parâmetros do modelo

Os fluxos de permeado experimentais ($J_{\mathrm{v,exp}}$) para cada solução estudada foram relacionados à pressão efetiva ΔP_e através de regressão linear na forma da Equação 4.6.

A Figura 5.13 mostra os gráficos de $J_{\mathrm{v,exp}}$ em função de ΔP_e e a equação de regressão em cada caso. A Tabela 5.17 mostra os coeficientes a_i e b_i para cada solução.



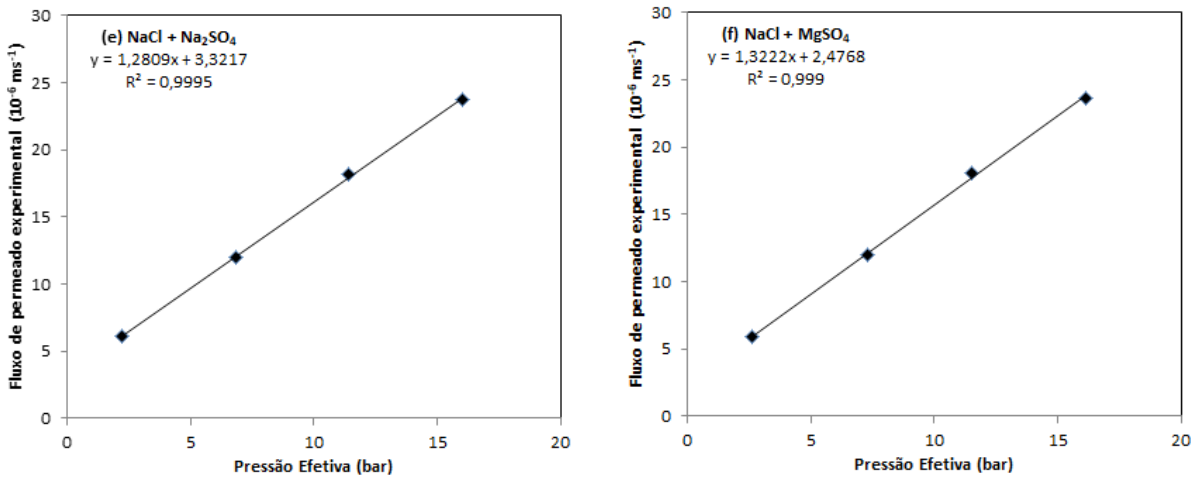


Figura 5.13 – Fluxo de permeado experimental em função da pressão efetiva para diferentes soluções: (a) NaCl, (b) $MgSO_4$, (c) $CaSO_4$, (d) Na_2SO_4, (e) NaCl + Na_2SO_4 e (f) NaCl + $MgSO_4$.

Tabela 5.17 – Coeficientes da equação de regressão do fluxo de permeado experimental para a membrana NF90.

Sal	a_i **(10^{-11} m Pa^{-1}s^{-1})**	b_i **(10^{-6} m^3 m^{-2}s^{-1})**
NaCl	1,37	0,27
$MgSO_4$	1,20	0,75
$CaSO_4$	1,31	1,88
Na_2SO_4	1,18	1,45
NaCl + Na_2SO_4	1,28	3,32
NaCl + $MgSO_4$	1,32	2,48

É interessante notar que, assim como no caso das membranas de polietersulfona, o coeficiente b_i da Equação 4.6 não é nulo para nenhuma solução, como se pode notar na Figura 5.13 e Tabela 5.17, ao contrário do que se esperaria pela definição de fluxo ao se considerar a equação de Hagen-Poiseuille sem deslizamento. A magnitude do valor deste parâmetro representa entre 5% do valor do fluxo de permeado para a solução de NaCl até 55% para a solução de mistura ternária, portanto não deve ser negligenciado. Isto pode sugerir que há algum efeito adicional ocorrendo que cause o aumento do fluxo de permeado e que não possa ser predito pela equação de Hagen-Poiseuille usada na condição de não-deslizamento (Equação 2.36). Nesta tese, este aumento de fluxo será analisado como um possível efeito da ocorrência do deslizamento.

Os valores da espessura efetiva da membrana δ e do parâmetro relacionado ao deslizamento a_s foram então calculados com as Equações 4.7 e 4.8, respectivamente. Os resultados são apresentados na Tabela 5.18.

Tabela 5.18 – Espessura efetiva da membrana **δ** (µm) e parâmetro relacionado ao deslizamento $\mathbf{a_s}$ (10^{-5} Pa m) obtido para soluções iônicas na membrana NF90.

Solução	**δ (µm)**	a_s **(10^{-5} Pa m)**
NaCl	0,45	0,41
$MgSO_4$	0,51	1,29
$CaSO_4$	0,46	3,23
Na_2SO_4	0,52	2,49
NaCl + Na_2SO_4	0,47	5,17
NaCl + $MgSO_4$	0,46	3,85

Nota-se da Tabela 5.18 que o valor médio determinado para a espessura efetiva da membrana foi 0,48 µm, com um baixo desvio-padrão (0,03 µm). Este valor difere do reportado por Mohammad e colaboradores (2007), que foi 1,34 µm, referência da qual o valor do raio de poro médio foi considerado neste trabalho. O motivo desta diferença é que no trabalho mencionado a espessura efetiva da membrana foi calculada a partir da equação clássica de Hagen-Poiseuille na condição de não-deslizamento sem considerar nenhum aumento de viscosidade no interior do poro. Como nesta equação a espessura efetiva e a viscosidade são inversamente proporcionais, a menor viscosidade considerada pelos autores resultou em uma espessura efetiva calculada maior.

Uma vez determinados todos os parâmetros, a distância de deslizamento l_s foi calculada com a Equação 3.27 ao longo de todo o intervalo de pressões experimentais. A Figura 5.14 mostra os valores das distâncias de deslizamento calculadas em função da pressão efetiva e do inverso da pressão efetiva para cada solução.

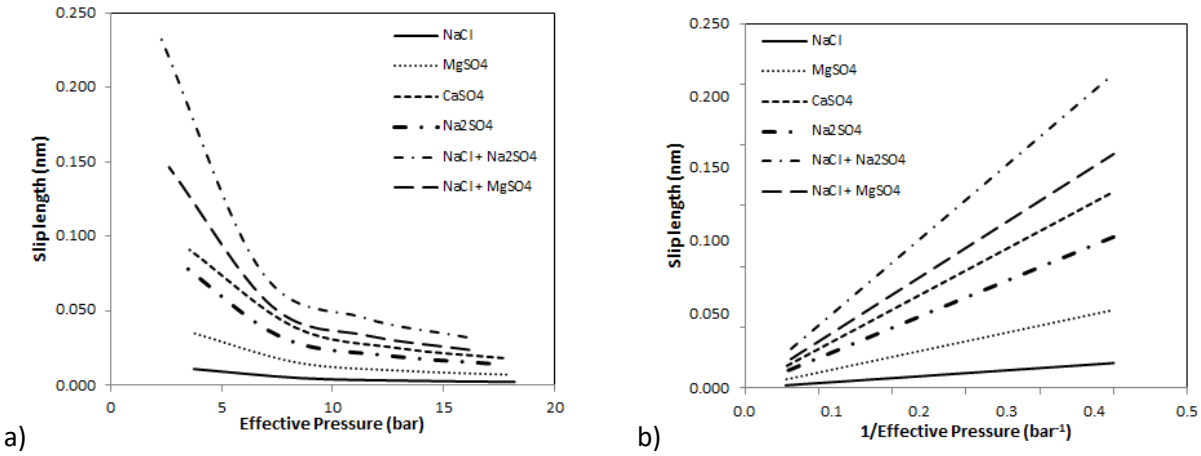


Figura 5.14 - Distância de deslizamento em diferentes soluções iônicas: (a) distância de deslizamento vs. pressão efetiva e (b) distância de deslizamento vs. inverso da pressão efetiva

A Figura 5.14 mostra que a distância de deslizamento diminui com o aumento da pressão efetiva, assim como no caso das membranas de polietersulfona, o que foi uma premissa considerada neste estudo. Isto poderia ser consequência do maior cisalhamento imposto pelo fluido, fazendo com que a velocidade na parede se aproxime de zero, atingindo a condição de não-deslizamento.

A solução binária NaCl apresentou os menores valores de distância de deslizamento (Figura 5.14), se mostrando próxima à condição de não-deslizamento em praticamente todas as pressões. Este comportamento pode ser atribuído novamente ao fato de que o co-íon monovalente Cl^- apresenta menor repulsão elétrica pela membrana, favorecendo a interação do fluido com a parede. Por outro lado, soluções iônicas com um único sal contendo o co-íon SO_4^{2-} exibem uma repulsão elétrica maior pela membrana de NF negativamente carregada e, portanto, um maior efeito de deslizamento na parede. Além disso, o contra-íon monovalente Na^+ exibe menor atração elétrica pela membrana do que os cátions divalentes, fazendo com que a mistura NaCl + Na_2SO_4 apresente o maior deslizamento.

A constante dielétrica da camada de água orientada ε^* foi determinada para cada solução como sendo o valor com o qual a melhor correlação com a rejeição experimental foi obtida. As constantes dielétricas no poro foram então determinadas com a Equação 2.69. Os resultados são apresentados na Tabela 5.19.

Tabela 5.19 – Constantes dielétricas para as soluções iônicas binárias, ternárias e quaternárias na membrana NF90.

Sal	**ε^***	**ε_p**
NaCl	29	41
$MgSO_4$	33	44
$CaSO_4$	33	44
Na_2SO_4	36	47
NaCl + Na_2SO_4 (1:1)	44	53
NaCl + $MgSO_4$ (1:1)	22	36

Os valores de ε^* estimados e apresentados na Tabela 5.19 se encontram entre os dois valores limite (ε^*= 6 e ε^*=80), indicando que a água dentro do poro está polarizada ($\varepsilon^* < 80$), mas não completamente ($\varepsilon^* > 6$). Para as soluções binárias de sais simples, estes valores estão no intervalo entre 29 e 36, com valor médio igual a $\varepsilon^* = 33 \pm 3$, o qual está em acordo com o reportado por Bowen e Welfoot (2002), que obtiveram o valor ε^*= 31 para a membrana

Desal-5-DK e Oatley e colaboradores (2012), que obtiveram os valores ε^*= 34,5 ± 2,5 e ε^*= 35,5 ± 1,5 para as membranas NF270 e NF99HF, também de poliamida.

Comparando-se estes resultados com os obtidos com o modelo sem deslizamento com exclusão dielétrica (ε^* = 33 ± 2), apresentados na Seção 5.2.2, nota-se que o valor médio da constante dielétrica é o mesmo que o obtido ao se considerar o deslizamento (ε^* = 33 ± 3), indicando que este parâmetro não é influenciado pela consideração do deslizamento.

Segundo Wang e Anderko (2001), o valor da constante dielétrica diminui com o aumento da concentração iônica devido aos efeitos de solvatação iônica. Isso seria uma consequência do maior campo elétrico ao redor de cada íon, orientando as moléculas de água dipolares em sua vizinhança, criando uma camada de hidratação que circunda os íons e reduzindo então a resposta total dos dipolos ao campo externo (LEVY *et al*., 2012). A redução da constante dielétrica parece ser ainda mais importante em soluções contendo íons divalentes fortemente cosmotrópicos tais como o Mg^{2+} e o SO_4^{2-} já que estes íons são capazes de solvatar muitas moléculas, levando a uma maior energia de solvatação (menor constante dielétrica) e ainda mais quanto maior a concentração de íons divalentes. Isso poderia explicar, em parte, a menor constante dielétrica obtida para a mistura quaternária NaCl + $MgSO_4$ comparada às demais soluções na Tabela 5.19. Por outro lado, a mistura ternária NaCl + Na_2SO_4 possui uma menor proporção de íons divalentes e não possui o cátion divalente Mg^{2+}, que atrai moléculas de água de forma ainda mais forte do que os ânions, enquanto que os íons Na^+ e Cl^- são cosmótropos fracos (DÉON *et al*., 2009; WANG & ANDERKO, 2001), o que poderia explicar sua maior constante dielétrica estimada.

5.3.2.2 Sistemas iônicos binários

Simulações dos modelos com e sem deslizamento foram feitas considerando as premissas, equações e parâmetros discutidos anteriormente aplicados a ambas as condições de deslizamento e de não-deslizamento com o objetivo de se investigar a influência deste fenômeno no transporte iônico através de nanoporos.

As Figuras 5.15 a 5.18 mostram os resultados da rejeição e do fluxo de permeado obtidos com as simulações para os cenários de não-deslizamento e de deslizamento em função da pressão aplicada. Tais resultados estão contrastados com os resultados experimentais.

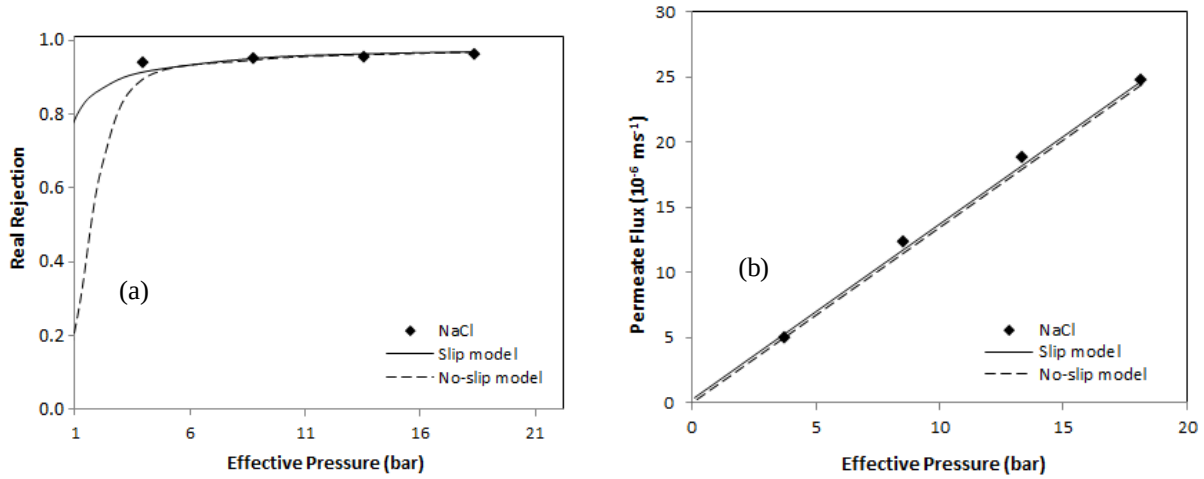


Figura 5.15 – Desempenho dos modelos propostos 2 e 3 e resultados experimentais para a solução com NaCl. A linha contínua representa o modelo 3 com a condição de deslizamento e a linha tracejada representa o modelo 2 com a condição de não-deslizamento: (a) rejeição vs. pressão efetiva e (b) fluxo de permeado vs. pressão efetiva.

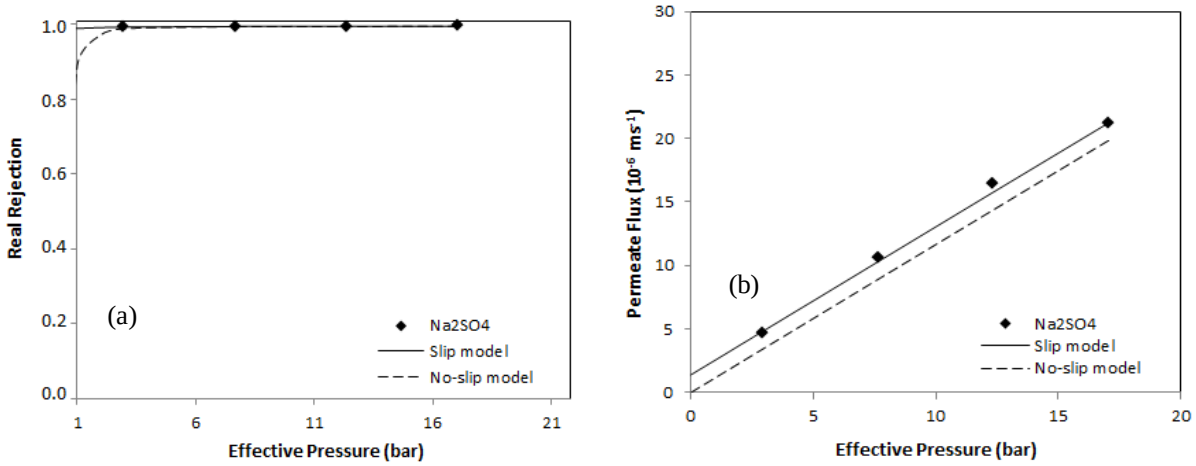


Figura 5.16 – Desempenho dos modelos propostos 2 e 3 e resultados experimentais para a solução com Na_2SO_4. A linha contínua representa o modelo 3 com a condição de deslizamento e a linha tracejada representa o modelo 2 com a condição de não-deslizamento: (a) rejeição vs. pressão efetiva e (b) fluxo de permeado vs. pressão efetiva.

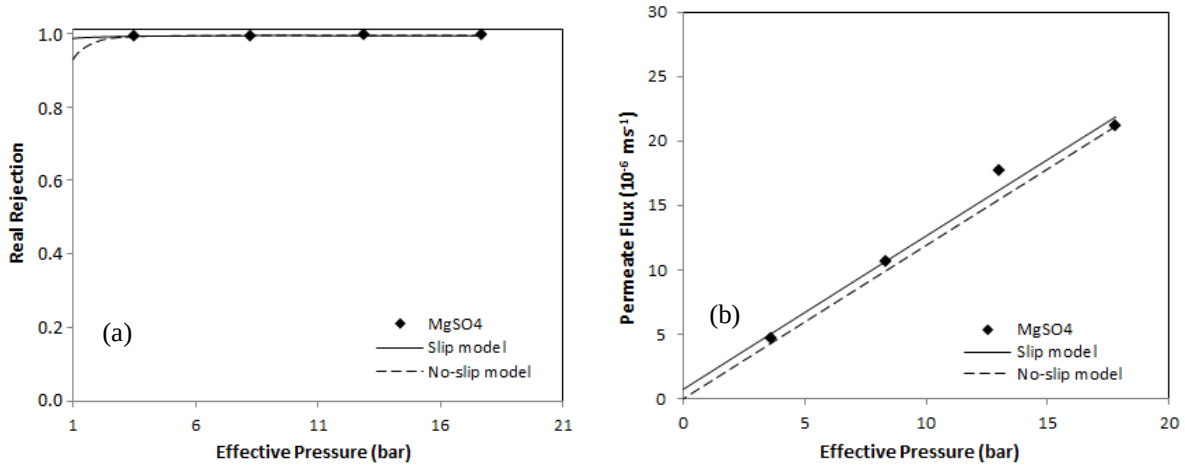


Figura 5.17 – Desempenho dos modelos propostos 2 e 3 e resultados experimentais para a solução com $MgSO_4$. A linha contínua representa o modelo 3 com a condição de deslizamento e a linha tracejada representa o modelo 2 com a condição de não-deslizamento: (a) rejeição vs. pressão efetiva e (b) fluxo de permeado vs. pressão efetiva.

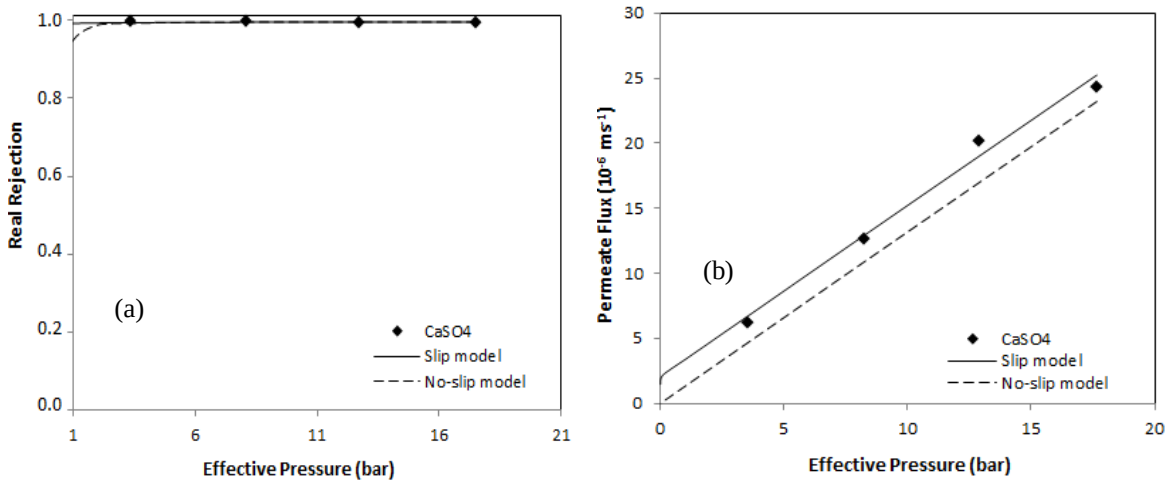


Figura 5.18 – Desempenho dos modelos propostos 2 e 3 e resultados experimentais para a solução com $CaSO_4$. A linha contínua representa o modelo 3 com a condição de deslizamento e a linha tracejada representa o modelo 2 com a condição de não-deslizamento: (a) rejeição vs. pressão efetiva e (b) fluxo de permeado vs. pressão efetiva.

Nota-se que a previsão tanto da rejeição quanto do fluxo de permeado para todas as soluções de único sal (Figuras 5.15 a 5.18) para o modelo que considera a condição de deslizamento apresenta uma boa correlação com os resultados experimentais.

Os desvios médios dos valores de rejeição previstos pelo modelo com deslizamento aos experimentais variaram de 0,02% a 1,10% conforme mostrado na Tabela 5.20.

Tabela 5.20 – Comparação entre os valores de rejeição simulados e os experimentais para as soluções de sais simples na membrana NF90.

Sal	**Desvio médio (%)**	
	Modelo com deslizamento	**Modelo sem deslizamento**
NaCl	1,10	1,52
Na_2SO_4	0,02	0,13
$CaSO_4$	0,12	0,19
$MgSO_4$	0,06	0,06

Comparando os casos com as condições de deslizamento e de não-deslizamento, nota-se que, para todas as soluções de sais simples, as duas considerações levaram praticamente aos mesmos valores de rejeição calculada. A inclusão da consideração do deslizamento implicou em apenas uma pequena melhora na previsibilidade do modelo com deslizamento, como pode ser observado na Tabela 5.20.

A diferença entre os valores preditos nos casos com e sem deslizamento para a solução de NaCl foi maior do que para os outros sais apesar dos menores valores de distância de deslizamento calculados para esta solução (ver Figura 5.7), indicando que o efeito do

deslizamento teve uma influência mais significativa na permeação desta solução. Isso poderia ser atribuído às menores rejeições observadas para este sal como consequência da menor repulsão aniônica do íon monovalente Cl^- e da permeação do Cl^- junto com o Na^+ de forma a se manter a eletroneutralidade na corrente de permeado. Como o deslizamento causa um aumento no fluxo de solvente em detrimento da passagem de sais, uma maior rejeição é observada em relação à condição de não-deslizamento.

O modelo com deslizamento foi capaz de prever valores de fluxo de permeado mais próximos aos valores experimentais do que o modelo com condição de não-deslizamento, conforme mostrado nas Figuras 5.15b, 5.16b, 5.17b e 5.18b. As diferenças entre os fluxos de permeado preditos pelos modelos com e sem deslizamento foram mais relevantes nas soluções contendo o co-íon divalente SO_4^{2-}, especialmente no caso das soluções de $CaSO_4$ e Na_2SO_4. Isso é uma consequência do maior valor do parâmetro b_i determinado a partir dos fluxos experimentais apresentados para estas soluções (ver Tabela 5.17), os quais podem ser calculados com o modelo que considera o deslizamento, mas não com o modelo que não considera o deslizamento. Dessa forma, quanto maior for este parâmetro, maior será a diferença nos valores de fluxo de permeado calculados pelos dois modelos.

5.3.2.3 Sistemas iônicos ternários

Os resultados do desempenho dos modelos 2 e 3 em relação à previsão da rejeição de cátions e ânions e do fluxo de permeado para a solução iônica ternária composta pela mistura dos sais NaCl e Na_2SO_4 e contendo os íons Na^+, Cl^- e SO_4^{2-} são apresentados na Figura 5.19.

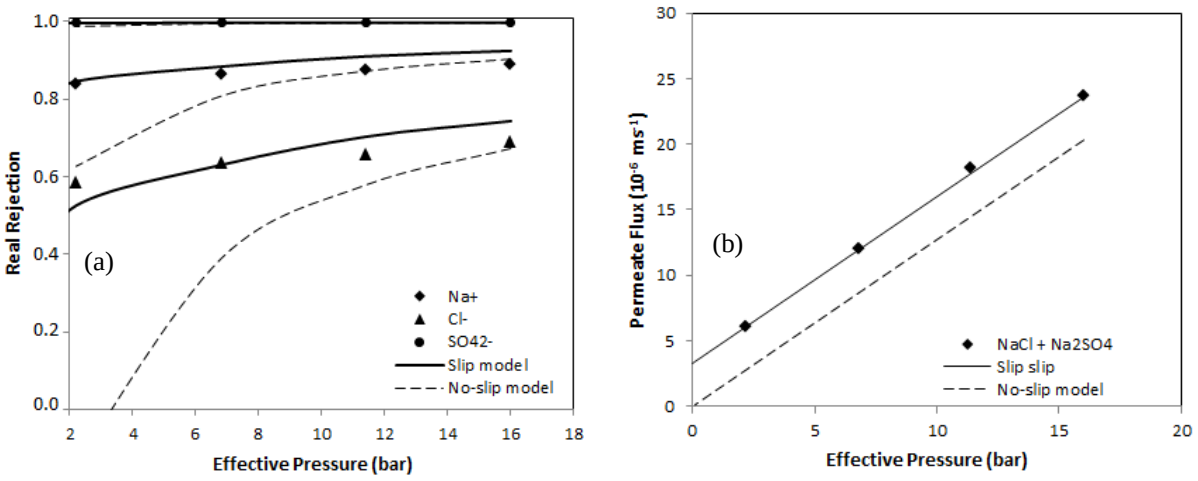


Figura 5.19 – Desempenho dos modelos propostos 2 e 3 e resultados experimentais para a solução com NaCl e Na_2SO_4. A linha contínua representa o modelo 3 com a condição de deslizamento e a linha tracejada representa o modelo 2 com a condição de não-deslizamento: (a) rejeição vs. pressão efetiva e (b) fluxo de permeado vs. pressão efetiva.

Nota-se que as previsões do modelo com deslizamento também apresentam uma boa correlação entre os resultados simulados e os experimentais tanto para a rejeição quanto para o fluxo de permeado.

Os desvios dos valores de rejeição previstos pelo modelo com deslizamento em relação aos valores experimentais variaram de 0,17% para o SO_4^{2-} a 4,06% para o Cl^-, conforme mostrado na Tabela 5.21.

Tabela 5.21 – Comparação entre os valores de rejeição simulados e os experimentais para o sistema iônico ternário na membrana NF90.

Mistura iônica ternária	**Desvio médio (%)**	
	Modelo com deslizamento	**Modelo sem deslizamento**
$NaCl + Na_2SO_4$		
Na^+	2,49	6,75
Cl^-	4,06	23,63
SO_4^{2-}	0,17	0,42

Nota-se na Figura 5.19a que o modelo com a condição de não-deslizamento subestima as rejeições iônicas, especialmente no caso de pressões mais baixas e íons monovalentes. A diferença média entre os valores previstos nas condições de deslizamento e de não-deslizamento depende fortemente do tipo de íon, sendo mínima para o SO_4^{2-} (apenas 0,25%) e muito mais significativa para o Cl^- (19,57%).

A presença da condição de deslizamento causa um aumento no fluxo de água (Figura 5.19b) que não é acompanhado por um aumento no transporte de íons. Como consequência, há um aumento na rejeição de todos os íons devido ao menor transporte iônico em relação à condição de não-deslizamento, como pode ser observado na Figura 5.19a.

O ânion SO_4^{2-} exibe a maior rejeição devido à forte repulsão pela membrana NF90 negativamente carregada, dessa forma o efeito de deslizamento parece ser menos importante, especialmente a maiores pressões (Figura 5.19a). O cátion Na^+ possui uma atração preferencial pela membrana e uma maior passagem de sal, levando a uma menor rejeição e a um efeito de deslizamento mais significativo, especialmente quanto menor for a pressão. O ânion Cl^- possui uma menor repulsão aniônica por ser um íon monovalente. Além disso, a rejeição preferencial do co-íon divalente SO_4^{2-} favorece a permeação do Cl^- com o Na^+ de forma a manter a eletroneutralidade. Como consequência, uma menor rejeição é observada para o ânion Cl^-. Neste caso, o efeito de deslizamento é ainda mais relevante, aumentando

muito a rejeição prevista em comparação com os valores previstos pelo modelo de não-deslizamento. Além disso, o modelo com condição de deslizamento mostrou uma correlação superior com os resultados experimentais.

A presença da condição de deslizamento causa um aumento no fluxo de água (Figura 5.19b) que não é acompanhado por um aumento no transporte de íons. Como consequência, há um aumento na rejeição de todos os íons devido ao menor transporte iônico em relação à condição de não-deslizamento, como pode ser observado na Figura 5.19a.

5.3.2.4 Sistemas iônicos quaternários

Os resultados do desempenho dos modelos 2 e 3 em relação à previsão da rejeição de cátions e ânions e do fluxo de permeado para a solução iônica quaternária composta pela mistura dos sais NaCl e $MgSO_4$ e contendo os íons Na^+, Cl^-, Mg^{2+} e SO_4^{2-} são apresentados na Figura 5.20.

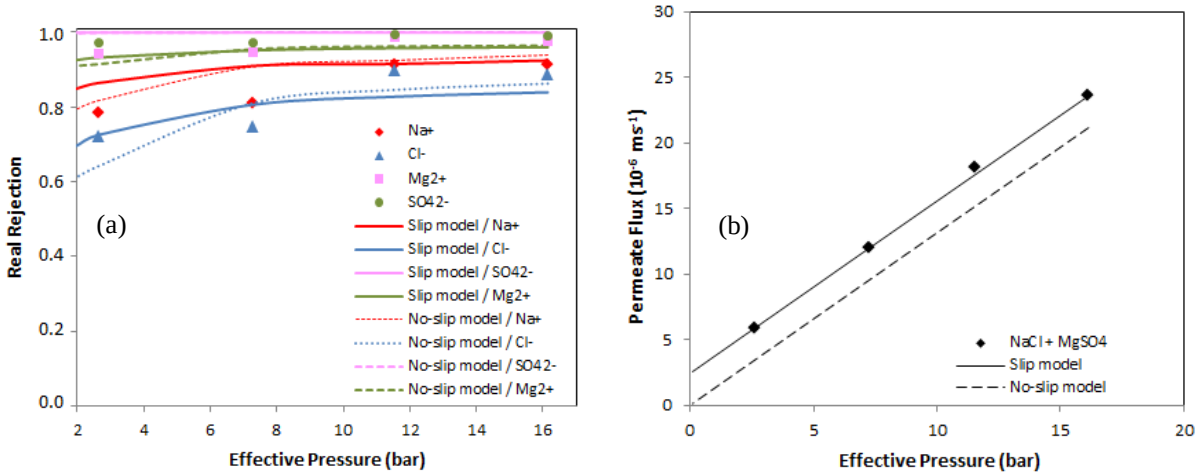


Figura 5.20 – Desempenho dos modelos propostos 2 e 3 e resultados experimentais para a solução com NaCl e $MgSO_4$. A linha contínua representa o modelo 3 com a condição de deslizamento e a linha tracejada representa o modelo 2 com a condição de não-deslizamento: (a) rejeição vs. pressão efetiva e (b) fluxo de permeado vs. pressão efetiva.

Os desvios dos valores de rejeição previstos pelos modelos com e sem deslizamento em relação aos valores experimentais são mostrados na Tabela 5.22.

Tabela 5.22 - Comparação entre os valores de rejeição simulados e os experimentais para o sistema iônico quaternário na membrana NF90.

Mistura iônica quaternária	Desvio médio (%)	
	Modelo com deslizamento	Modelo sem deslizamento
$NaCl + MgSO_4$		
Na^+	4,90	4,28
Cl^-	4,48	5,51
Mg^{2+}	1,58	1,88
SO_4^{2-}	1,76	1,78

Nota-se na Figura 5.20 que os valores de rejeição previstos pelo modelo com condição de deslizamento também mostraram uma boa correlação com os valores experimentais, especialmente para os íons divalentes SO_4^{2-} e Mg^{2+}.

Assim como no caso das misturas iônicas ternárias, o ânion SO_4^{2-} foi o mais rejeitado dentre os demais íons e o efeito de deslizamento foi menos significativo neste caso, já que apresentou a menor diferença de valores de rejeição estimados pelos modelos com condição de deslizamento e de não-deslizamento. Para os cátions Mg^{2+} é esperada uma forte atração eletrostática pela membrana, no entanto outros fatores podem influenciar na permeação do cátion como o efeito estérico e restrições de eletroneutralidade (íons Mg^{2+} são rejeitados junto com íons SO_4^{2-}).

O ânion Cl^- permeia juntamente ao cátion Na^+ devido às restrições de eletroneutralidade e um maior efeito de deslizamento influencia as rejeições tanto do Na^+ quanto do Cl^-, especialmente em pressões menores.

Em relação à previsão do fluxo de permeado (Figura 5.20b), o modelo com deslizamento novamente mostra ser capaz de prever valores que apresentam muito boa correlação com os resultados experimentais e de reproduzir o aumento do fluxo de permeado causado pela consideração do deslizamento.

5.4 Simulação da composição da água do mar

Conforme descrito no Capítulo 4 desta tese, a partir do modelo validado anteriormente com as soluções diluídas para a membrana NF90 efetuou-se a simulação da permeação da água do mar usando as condições experimentais descritas por Liu e colaboradores (2016).

As simulações consideraram a concentração real dos íons na água do mar (Tabela 4.2), no qual se considerou aproximadamente 99% da concentração total da água representada por 6 íons (Na^+, Cl^-, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} e SO_4^{2-}) e pressões aplicadas de 32, 34, 36 e 38 bar.

5.4.1 Determinação de parâmetros

Os fluxos de permeado experimentais ($J_{\mathrm{v,exp}}$) da água do mar artificial também foram relacionadas à pressão efetiva através de um regressão linear na forma da Equação 4.6 da mesma maneira que para as soluções diluídas. A Tabela 5.23 mostra os coeficientes angular a_i e linear b_i obtidos.

Tabela 5.23 – Coeficientes da equação de regressão do fluxo de permeado experimental para a água do mar artificial.

Solução	$\boldsymbol{a_i}$ **(10^{-11} m Pa^{-1}s^{-1})**	$\boldsymbol{b_i}$ **(10^{-6} m^3 m^{-2}s^{-1})**
Água do mar artificial	0,43	2,47

Os valores da espessura efetiva da membrana δ e do parâmetro relacionado ao e deslizamento a_s foram então calculados com as Equações 4.7 e 4.8 para cada um dos três valores de η_E/η_0 considerados. Os resultados são mostrados na Tabela 5.24.

Tabela 5.24 – Espessura efetiva da membrana e parâmetro a_s para a água do mar artificial.

Solução	$\boldsymbol{\eta_E/\eta_0}$ **= 10**		$\boldsymbol{\eta_E/\eta_0}$ **= 40**		$\boldsymbol{\eta_E/\eta_0}$ **= 70**	
	δ	$\boldsymbol{a_s}$	**δ**	$\boldsymbol{a_s}$	**δ**	$\boldsymbol{a_s}$
Água do mar artificial	1,39	12,04	0,74	25,81	0,65	39.59

Nota-se na Tabela 5.24 que, para o mesmo aumento considerado no estudo das soluções diluídas (η_E/η_0 = 10), a espessura efetiva obtida no estudo da água artificial (1,39 µm) é bastante superior do que o obtido para as soluções diluídas (0,48 µm). Tal diferença reflete a menor permeabilidade experimental obtida por Liu e colaboradores (2016) (0.47 L h^{-1} m^{-2} bar^{-1}) para a água artificial em comparação à obtida por Nicolini e colaboradores (2016) (4.69 L h^{-1} m^{-2} bar^{-1}). No entanto, conforme se pode ver na Tabela 5.24, a espessura efetiva calculada diminui com o aumento da viscosidade, conforme esperado, e se aproxima do valor obtido para as soluções diluídas.

Uma vez que os parâmetros foram determinados, a distância de deslizamento l_s foi calculada com a Equação 3.27 ao longo de todo o intervalo de pressões experimentais. A

Figura 5.21 mostra os valores de distância de deslizamento obtidos em função da pressão efetiva e inverso da pressão efetiva para cada aumento de viscosidade considerado.

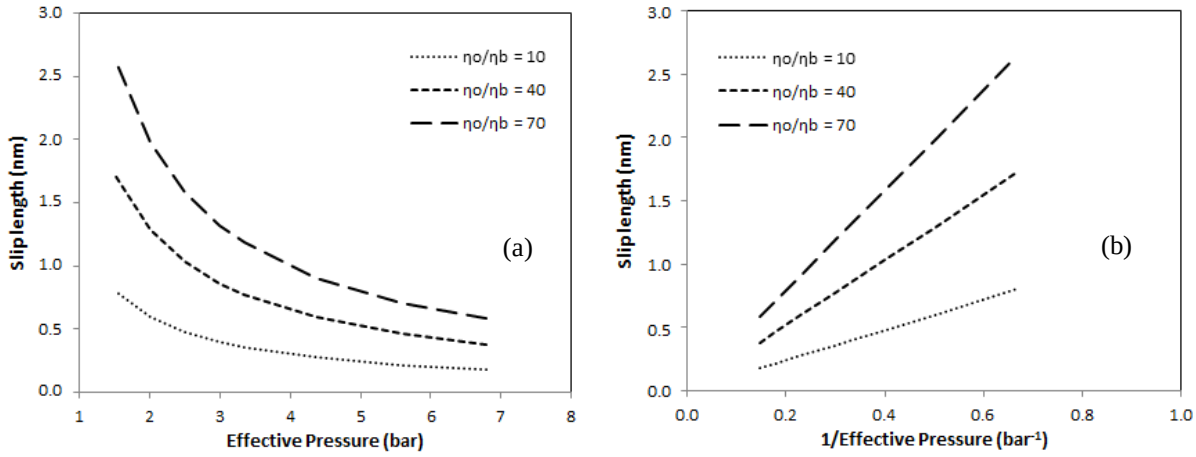


Figura 5.21 – Distância de deslizamento para a água artificial com diferentes viscosidades no poro: (a) distância de deslizamento vs. pressão efetiva e (b) distância de deslizamento vs. inverso da pressão efetiva.

Nota-se que, além de diminuir com o aumento da pressão efetiva, conforme discutido previamente para as soluções diluídas, a distância de deslizamento aumenta com a viscosidade dada uma pressão efetiva conforme mostrado na Figura 5.21. Esse resultado está em acordo com o reportado por Craig e colaboradores (2001) e Du e colaboradores (2004), os quais sugeriram que a distância de deslizamento aumentaria com o aumento da viscosidade do liquido usando ressonadores de cristal de quartzo e uma grande quantidade de líquidos com coeficientes de atrito calculado semelhantes entre si. Os pesquisadores observaram que o líquido com a maior distância de deslizamento também era o fluido mais viscoso.

As constantes dielétricas da camada orientada (ε^*) foram determinadas para cada caso de aumento de viscosidade considerado como o valor com o qual a melhor correlação com as rejeições experimentais foram obtidas. Os valores ótimos encontrados foram $\varepsilon^* = 6$, $\varepsilon^* = 8{,}4$ e $\varepsilon^* = 9{,}9$ para $\eta_E/\eta_0 = 10$, $\eta_E/\eta_0 = 40$ e $\eta_E/\eta_0 = 70$, respectivamente.

Os menores valores das constantes dielétricas obtidas para a água do mar artificial comparado aos valores obtidos para as soluções diluídas refletem um efeito de solvatação iônica mais pronunciado devido às maiores concentrações iônicas, especialmente as dos íons divalentes fortemente cosmotrópicos tais como o Mg^{2+} e o SO_4^{2-}, conforme discutido previamente na Seção 5.3.2.

Os desvios médios entre as rejeições calculadas e experimentais são apresentados na Tabela 5.25.

Tabela 5.25 – Comparação entre as rejeições médias simuladas e experimentais para a água do mar artificial.

Íon na água do mar artificial	Desvio médio (%)			
	Modelo sem deslizamento (η_E/η_0 = 10)	Modelo com deslizamento		
		η_E/η_0 = 10	η_E/η_0 = 40	η_E/η_0 = 70
Mg^{2+}	9,28	2,35	1,15	0,50
SO_4^{2-}	1,09	1,37	1,35	1,31
Na^+	24,04	2,31	1,22	1,54
Ca^{2+}	9,72	1,89	0,89	0,38
Cl^-	23,11	2,75	1,44	1,52
K^+	26,39	10,47	7,97	6,06
Média	**15,10**	**3,52**	**2,34**	**1,89**

Na Tabela 5.25 é possível observar uma diminuição do desvio médio com o aumento da viscosidade, sendo os menores valores de desvio obtidos ao se considerar η_O/η_0 = 70. Nesta condição, o aumento da previsibilidade do modelo com deslizamento foi de aproximadamente 13% (média total para todos os íons) comparado ao modelo sem deslizamento. Como mostrado anteriormente na Figura 5.21, o aumento da viscosidade causa um aumento na distância de deslizamento, sendo essa a causa mais provável da diminuição do desvio médio observado já que a rejeição iônica calculada no modelo sem deslizamento depende fracamente da viscosidade.

Estes resultados divergem da premissa de que a viscosidade na camada ordenada seria dez vezes superior à da solução não-confinada considerada por Bowen e Welfoot (2002) no modelo DSPM atualizado, baseado nos experimentos de Belfort e colaboradores (1974). Esta divergência poderia ser atribuída às diferenças nos tamanhos de poro entre as membranas NF90 (0,55 nm) e os considerados nos experimentos de Belfort e colaboradores (1974) (2,4 nm a 25 nm), nas características das membranas e na concentração da solução de alimentação. O fato de que estes resultados são diferentes é interessante, pois sugere que a premissa η_E/η_0 = 10 pode não ser válida para todas as membranas de nanofiltração, incluindo os casos de permeação da água do mar, ao contrário do que é atualmente considerado pela maioria dos modelos.

5.4.2 Desempenho do modelo para a água artificial

Os resultados da simulação do modelo para água do mar contendo 6 íons foram contrastados com os resultados experimentais de Liu e colaboradores (2016). A Figura 5.22 mostra as rejeições simuladas para cada um dos íons considerados com os modelos com e sem

deslizamento em função da pressão aplicada em contraste com os resultados experimentais considerando o aumento de viscosidade representado como η_E/η_b = 70.

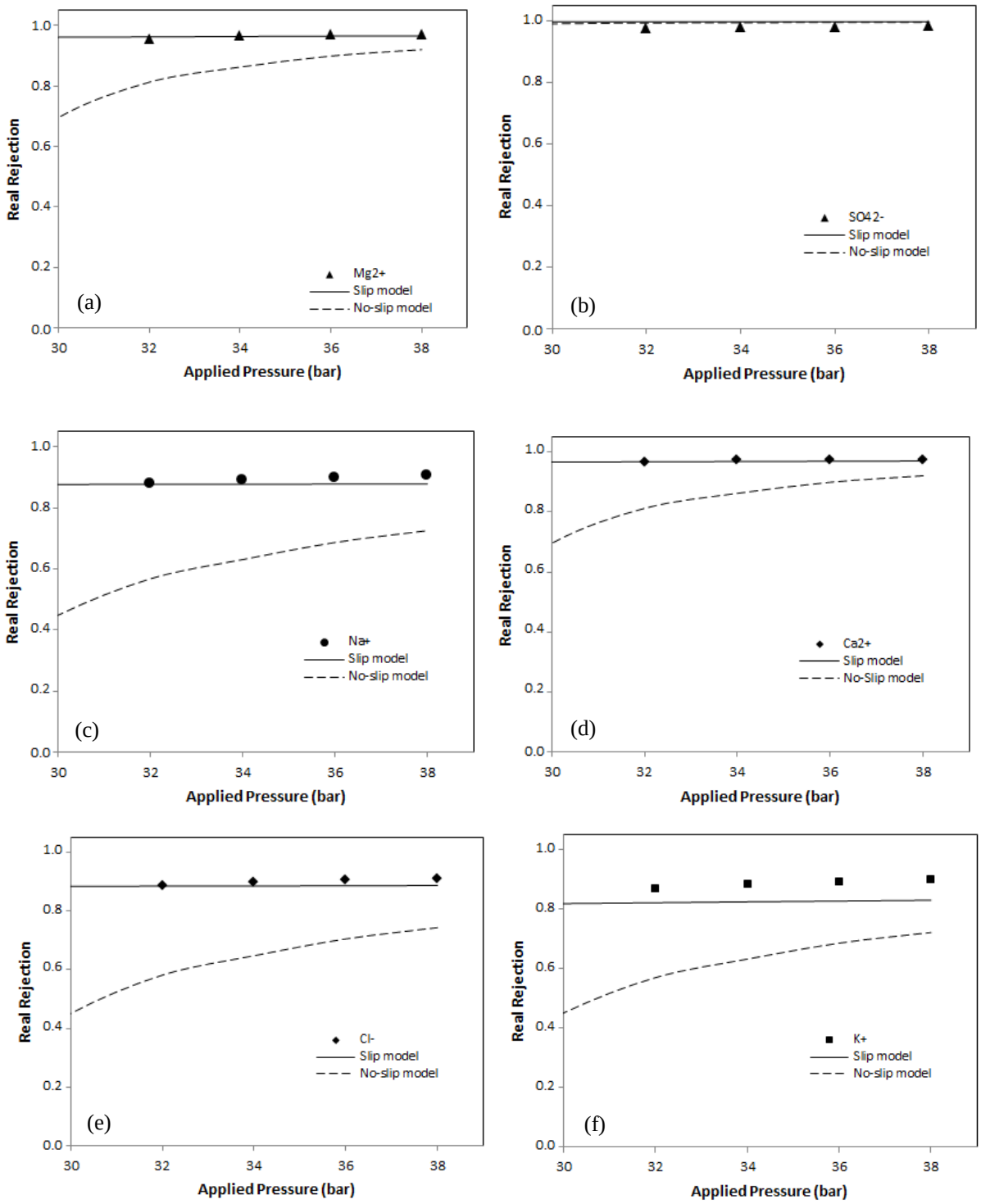


Figura 5.22 – Rejeição simulada e experimental em função da pressão aplicada para os 6 íons mais abundantes na água do mar: (a) Mg^{2+}, (b) SO_4^{2-}, (c) Na^+, (d) Ca^{2+}, (e) Cl^- e (f) K^+.

Nota-se que o modelo foi capaz de reproduzir a tendência de rejeição dos diferentes íons presentes na água do mar nas condições dos experimentos. Dessa forma, as maiores

rejeições foram obtidas pelo ânion divalente SO_4^{2-}, devido à forte repulsão pela membrana NF90 negativamente carregada, seguido pelos cátions divalentes Mg^{2+} e Ca^{2+}, sendo a rejeição destes provavelmente influenciadas pelo efeito estérico e restrições de eletroneutralidade no permeado (cátions Mg^{2+} e Ca^{2+} são rejeitados junto com ânions SO_4^{2-}).

Já os íons monovalentes (Na^+, K^+ e Cl^-) foram os menos rejeitados devido a efeitos estéricos (são os íons de menor tamanho) e de carga. O Cl^- é um ânion mais fracamente repelido pela membrana negativa devido ao seu caráter monovalente e também permeia com o Na^+ de forma a manter a eletroneutralidade.

O modelo foi capaz de reproduzir de forma satisfatória a rejeição de todos os íons considerados na água do mar artificial considerando o deslizamento e a condição de viscosidade η_O/η_0 = 70, apresentando boa correlação com os dados experimentais, conforme se pode observar na Tabela 5.25 e Figura 5.22. Os desvios médios entre os valores de rejeição preditos e os experimentais variaram entre 0,38% a 6,06% conforme mostrado na Tabela 5.25.

Comparando-se as simulações do modelo com deslizamento com as do modelo sem deslizamento, nota-se que o modelo com a condição de não-deslizamento subestima a rejeição dos íons, especialmente quando as pressões aplicadas são baixas (Figura 5.22). Conforme a pressão aplicada aumenta, a diferença entre os valores previstos pelos dois modelos se torna menor, como no caso das misturas diluídas.

Outro fato interessante a se notar é que a diferença entre os valores da rejeição predita nos casos com e sem deslizamento foi maior para os íons monovalentes (Figuras. 5.22(c), (e) e (f)) do que para os divalentes, indicando que o efeito do deslizamento possui maior influência na permeação dos íons monovalentes. Isso pode ser devido à menor rejeição observada para estes íons comparada aos divalentes conforme discutido anteriormente. Como o deslizamento causa um aumento no fluxo de solvente em relação ao fluxo iônico, a rejeição aumenta.

Tendo em vista a aplicação industrial da dessalinização com membranas de nanofiltração com objetivo principal de redução de sulfato da água do mar, na qual as pressões de operação empregadas estão normalmente na faixa de 20 a 30 bar (SU *et al.*, 2012), o modelo mostrou uma acurácia encorajadora e, por ser capaz de reproduzir os dados experimentais de duas referências distintas da literatura, em condições operacionais diferentes, foi considerado validado neste trabalho.

5.4.3 Otimização preliminar das condições de operação

5.4.3.1 Análise estatística

Um planejamento fatorial 3^k com três variáveis independentes (TDS total no permeado em mg/L, consumo específico de energia em kWh/m³ e fluxo de permeado em m³/m²s) e três fatores k (pressão aplicada em bar, temperatura em °C e concentração total de alimentação em mg/L) foi utilizado para avaliar os efeitos dos fatores nas variáveis de resposta no processo de permeação da água do mar através da membrana NF90. Os resultados da simulação usando o modelo com condição de deslizamento e exclusão dielétrica para as duas respostas resultantes são mostrados na Tabela 5.26 em termos de variáveis originais e codificadas (1, 0, -1). Os parâmetros do modelo foram os mesmos determinados na Seção 5.4.1. A polarização da concentração gerou diferenças entre as rejeições reais e observadas inferior a 2%, conforme mostrado na Tabela 5.4, e por simplificação foi desprezada nestas simulações.

Tabela 5.26 – Planejamento fatorial e variáveis de resposta – água do mar.

Corrida	ΔP (bar)		T (ºC)		C_f (mg.L^{-1})		TDS (mg.L^{-1})	J_v (10^{-6} m³/m²s)	SEC (kWh.m^{-3})
	Original	Código	Original	Código	Original	Código			
1	34	-1	20	-1	27286	-1	1781,66	5,15	3,35
2	34	-1	20	-1	31108	0	2608,82	4,53	3,81
3	34	-1	20	-1	35000	1	3636,11	3,93	4,39
4	34	-1	25	0	27286	-1	1923,39	5,70	3,03
5	34	-1	25	0	31108	0	2795,68	5,01	3,45
6	34	-1	25	0	35000	1	3874,55	4,36	3,96
7	34	-1	30	1	27286	-1	2069,38	6,29	2,74
8	34	-1	30	1	31108	0	2988,19	5,52	3,13
9	34	-1	30	1	35000	1	4132,89	4,78	3,61
10	36	0	20	-1	27286	-1	1701,36	5,64	3,24
11	36	0	20	-1	31108	0	2494,18	5,01	3,65
12	36	0	20	-1	35000	1	3472,79	4,40	4,15
13	36	0	25	0	27286	-1	1838,08	6,24	2,93
14	36	0	25	0	31108	0	2673,44	5,54	3,30
15	36	0	25	0	35000	1	3707,19	4,86	3,76
16	36	0	30	1	27286	-1	1979,10	6,89	2,65
17	36	0	30	1	31108	0	2858,68	6,11	2,99
18	36	0	30	1	35000	1	3948,19	5,37	3,41
19	38	1	20	-1	27286	-1	1628,13	6,12	3,15
20	38	1	20	-1	31108	0	2388,71	5,49	3,52
21	38	1	20	-1	35000	1	3323,76	4,87	3,96
22	38	1	25	0	27286	-1	1759,45	6,79	2,84
23	38	1	25	0	31108	0	2562,07	6,07	3,18
24	38	1	25	0	35000	1	3552,38	5,38	3,59
25	38	1	30	1	27286	-1	1895,77	7,50	2,57
26	38	1	30	1	31108	0	2739,47	6,70	2,88
27	38	1	30	1	35000	1	3787,53	5,92	3,26

Os dados de pressão aplicada, temperatura e concentração foram analisados e relacionados às três respostas consideradas (TDS no permeado, fluxo de permeado e consumo

de energia específico) por modelos de regressão polinomial de segunda ordem com o software Statistica (versão de teste 13, Statsoft Inc.). A adequação dos modelos foi testada pela análise de variância (ANOVA). A significância estatística de cada termo foi indicada pelo valor p.

Realizou-se o teste ANOVA e os termos que não foram estatisticamente significantes (valor p > 0,05) foram removidos dos modelos. A ANOVA resultante com termos estatisticamente significantes para as respostas TDS, J_v e SEC são mostradas nas Tabelas 5.27, 5.28 e 5.29, respectivamente.

Tabela 5.27 – Análise de variância (ANOVA) para o modelo polinomial de TDS no permeado.

	SS[a]	df[b]	MS[c]	F-value	P-value
ΔP_e	262956	1	262956	11276,7	< 0,0001
$\Delta P_e{}^2$	192	1	192	8,2	0,0102
T	629584	1	629584	26999,2	< 0,0001
C_f	15790456	1	15790456	677161,4	< 0,0001
$C_f{}^2$	49820	1	49820	2136,5	< 0,0001
$\Delta P_e \times T$	556	1	556	23,9	0,0001
$\Delta P_e \times C_f$	19926	1	19926	854,5	< 0,0001
$T \times C_f$	30309	1	30309	1299,8	< 0,0001
Erro	420	18	23		
Total SS	16792402	26			
R^2: 0,99998					
R^2 ajustado: 0,99996					

[a] SS – soma dos quadrados
[b] df – graus de liberdade
[c] MS – quadrados médios

Tabela 5.28 – Análise de variância (ANOVA) para o modelo polinomial de fluxo de permeado.

	SS[a]	df[b]	MS[c]	F-value	P-value
ΔP_e	5,07565	1	5,075651	145801,9	< 0,0001
T	5,48435	1	5,484346	157542,0	< 0,0001
T^2	0,00191	1	0,001906	54,7	< 0,0001
C_f	8,62637	1	8,626372	247799,0	< 0,0001
$C_f{}^2$	0,00273	1	0,002730	78,4	< 0,0001
$\Delta P_e \times T$	0,03654	1	0,036540	1049,6	< 0,0001
$\Delta P_e \times C_f$	0,00209	1	0,002088	60,0	< 0,0001
$T \times C_f$	0,06757	1	0,067565	1940,9	< 0,0001
Erro	0,00063	18	0,000035		
Total SS	19,30187	26			
R^2: 0,99997					
R^2 ajustado: 0,99995					

[a] SS – soma dos quadrados
[b] df – graus de liberdade
[c] MS – quadrados médios

Tabela 5.29 – Análise de variância (ANOVA) para o modelo polinomial de SEC.

	SS[a]	df[b]	MS[c]	F-value	P-value
$\boldsymbol{\Delta P_e}$	0,353665	1	0,353665	5765,98	< 0,0001
$\boldsymbol{\Delta P_e}^2$	0,001267	1	0,001267	20,65	0,0003
$\boldsymbol{T}$	1,989661	1	1,989661	32438,47	< 0,0001
$\boldsymbol{T}^2$	0,003100	1	0,003100	50,54	< 0,0001
$\boldsymbol{C_f}$	3,190434	1	3,190434	52015,30	< 0,0001
$\boldsymbol{C_f}^2$	0,009541	1	0,009541	155,55	< 0,0001
$\boldsymbol{\Delta P_e \times T}$	0,001917	1	0,001917	31,26	< 0,0001
$\boldsymbol{\Delta P_e \times C_f}$	0,030422	1	0,030422	495,99	< 0,0001
$\boldsymbol{T \times C_f}$	0,017414	1	0,017414	283,91	< 0,0001
Erro	0,001043	17	0,000061		
Total SS	5,598264	26			
R^2: 0,99981					
R^2 ajustado: 0,99972					

[a] SS – soma dos quadrados
[b] df – graus de liberdade
[c] MS – quadrados médios

Os coeficientes de regressão em termos de variáveis originais são mostrados na Tabela 5.30 para todas as respostas.

Tabela 5.30 – Coeficientes de regressão dos modelos polinomiais para rejeição e SEC.

Variáveis	Coeficientes de regressão		
	TDS	J_v	SEC
Intercepto	2748,05	5,56	3,35
$\boldsymbol{\Delta P_e}$	-241,73	1,06	-0,28
$\boldsymbol{\Delta P_e}^2$	-5,66	0,00	-0,01
$\boldsymbol{T}$	2748,05	1,10	-0,66
$\boldsymbol{T}^2$	0,00	-0,02	-0,02
$\boldsymbol{C_f}$	374,04	-1,38	0,84
$\boldsymbol{C_f}^2$	1873,23	-0,02	-0,04
$\boldsymbol{\Delta P_e \times T}$	-91,12	0,11	0,02
$\boldsymbol{\Delta P_e \times C_f}$	-13,62	-0,03	-0,10
$\boldsymbol{T \times C_f}$	-81,50	-0,15	-0,08

As formas reduzidas de modelos polinomiais são representadas pelas Equações 5.3, 5.4 e 5.5:

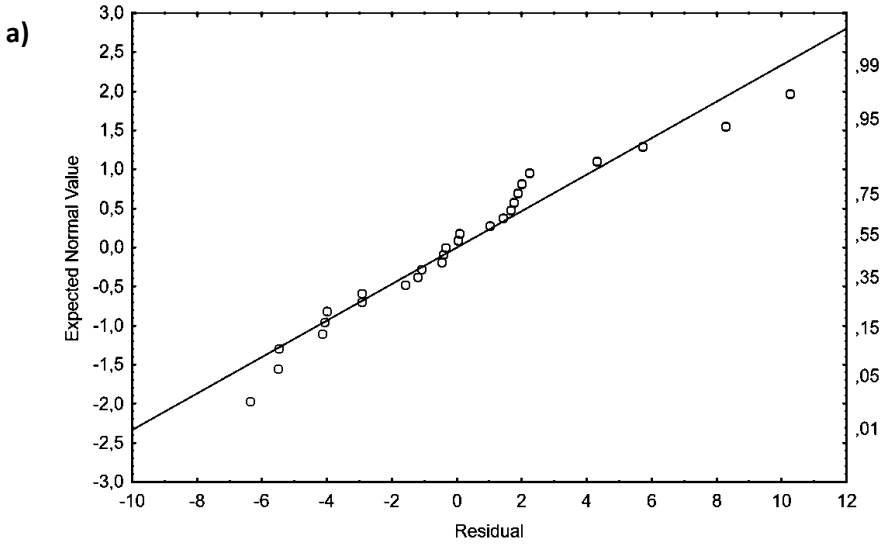
$$TDS = 2748{,}05 - 241{,}73\boldsymbol{\Delta P_e} - 5{,}66\boldsymbol{\Delta P_e}^2 + 2748{,}05\boldsymbol{T} + 374{,}04\boldsymbol{C_f} + 1873{,}23\boldsymbol{C_f}^2 - 91{,}12\boldsymbol{\Delta P_e \times T} - \\ -13{,}62\boldsymbol{\Delta P_e \times C_f} - 81{,}50\boldsymbol{T \times C_f} \quad (5.3)$$

$$J_v = 5{,}56 + 1{,}06\boldsymbol{\Delta P_e} + 1{,}10\boldsymbol{T} \pm 0{,}02\boldsymbol{T^2} - 1{,}38\boldsymbol{C_f} - 0{,}02\boldsymbol{C_f}^2 - 0{,}11\boldsymbol{\Delta P_e} \times \boldsymbol{T} - 0{,}03\boldsymbol{\Delta P_e} \times \boldsymbol{C_f} - \\ -0{,}15\boldsymbol{T} \times \boldsymbol{C_f} \quad (5.4)$$

$$SEC = 3{,}35 - 0{,}28\boldsymbol{\Delta P_e} - 0{,}01\boldsymbol{\Delta P_e}^2 - 0{,}66\boldsymbol{T} - 0{,}02\boldsymbol{T^2} + 0{,}84\boldsymbol{C_f} - 0{,}04\boldsymbol{C_f}^2 + 0{,}02\boldsymbol{\Delta P_e} \times \boldsymbol{T} - \\ -0{,}10\boldsymbol{\Delta P_e} \times \boldsymbol{C_f} - 0{,}08T \times \boldsymbol{C_f} \quad (5.5)$$

5.4.3.2 Análise residual

A distribuição residual foi novamente analisada para avaliar a suposição de distribuição normal. Se esta suposição está correta, uma linha reta deve ser obtida em um gráfico de probabilidade normal. Os gráficos de probabilidade normal para TDS, J_v e SEC são mostrados na Fig. 5.23.



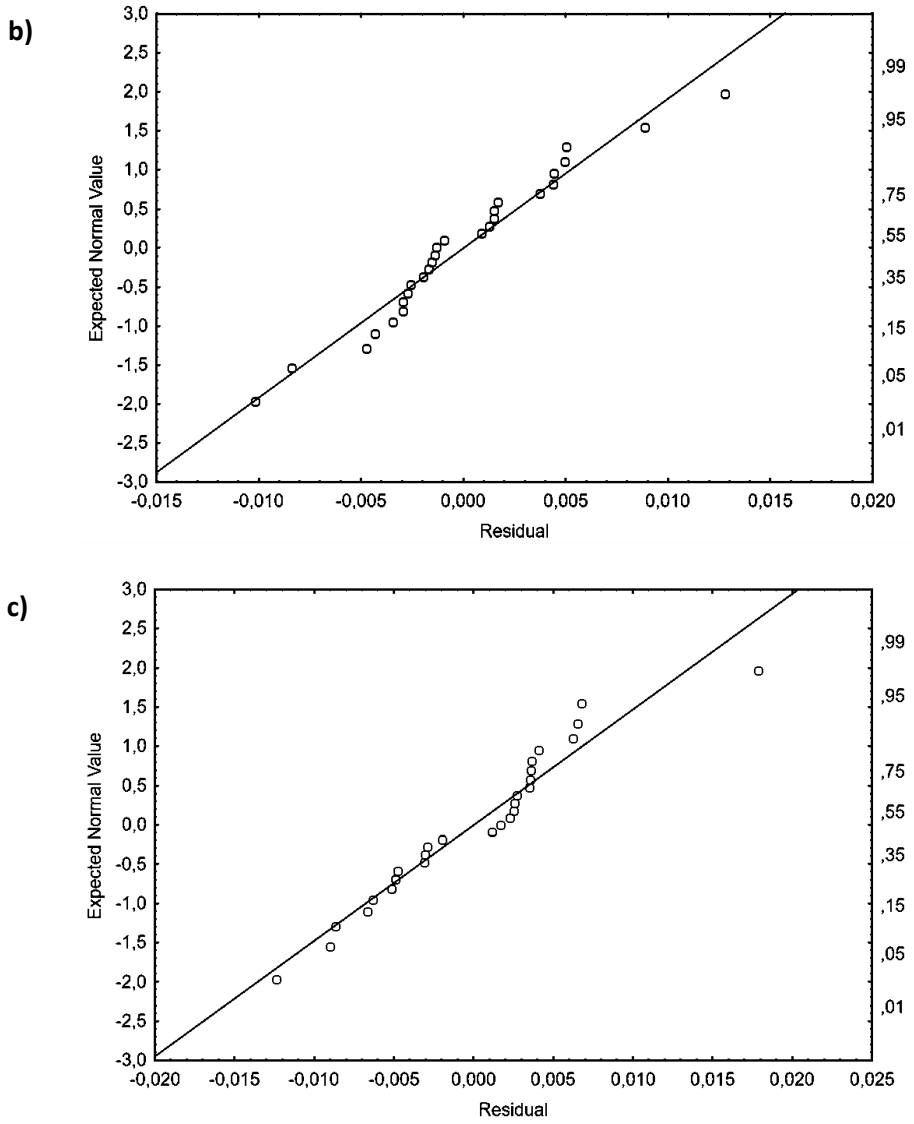


Figura 5.23 – Gráfico de probabilidade normal dos resíduos dos valores observados comparados aos valores preditos: (a) para TDS, (b) para J_v e (c) para SEC.

Nota-se que, tanto para a rejeição quanto para SEC, uma linha aproximadamente reta é obtida, indicando que os modelos de regressão são adequados. Isso também reflete os altos valores do R^2 ajustado para todos os casos.

Para complementar esta investigação, o teste de Shapiro-Wilk foi realizado para obter uma análise quantitativa do teste de normalidade. A Figura 5.24 mostra o histograma de frequência dos resíduos para todas as respostas.

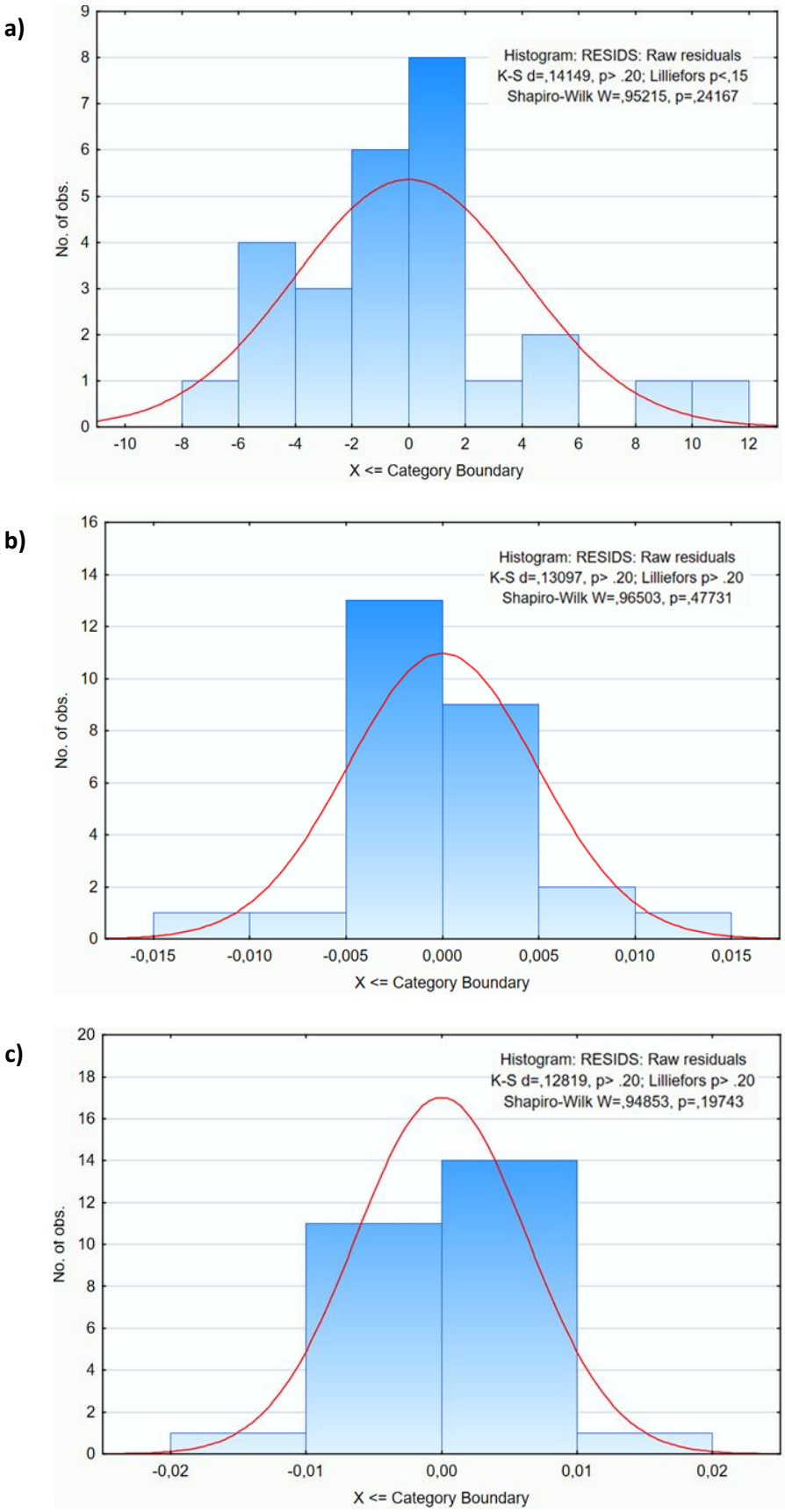


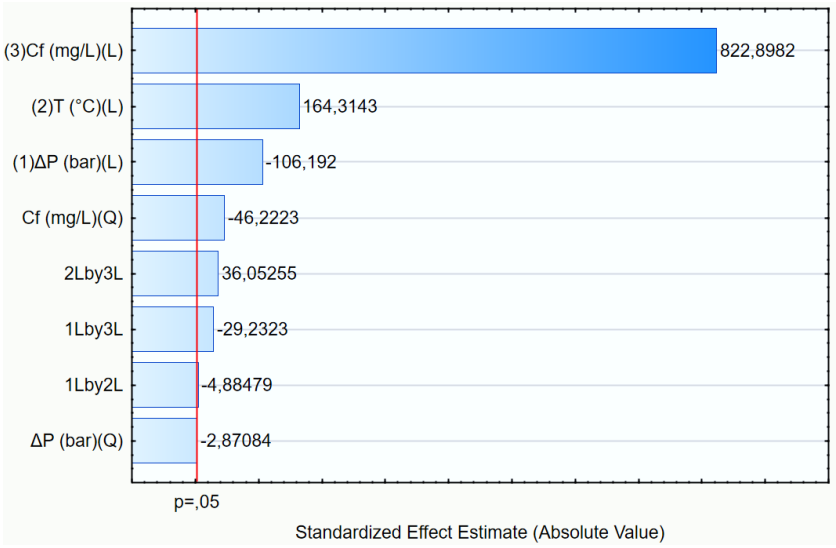
Figura 5.24 – Histograma de frequência dos resíduos: (a) para TDS, (b) para J_v e (c) para SEC.

É possível observar que o valor p > 0,05 para todos os casos (valor p = 0,24167 para TDS, 0,47731 para J_v e 0,19743 para SEC), confirmando que a suposição de normalidade está correta. A hipótese nula de resíduos normalmente distribuídos é então aceita.

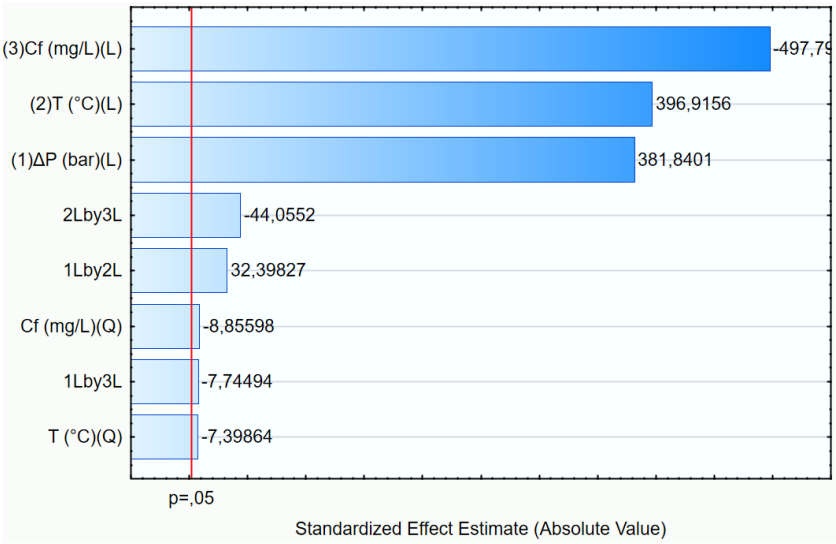
5.4.3.3 Efeito das variáveis

O grau de influência de cada fator nas respostas TDS, J_v e SEC são indicados nos gráficos de Pareto representados pela Figura 5.25. Os comprimentos das barras indicam os valores absolutos dos efeitos.

a)



b)



c)

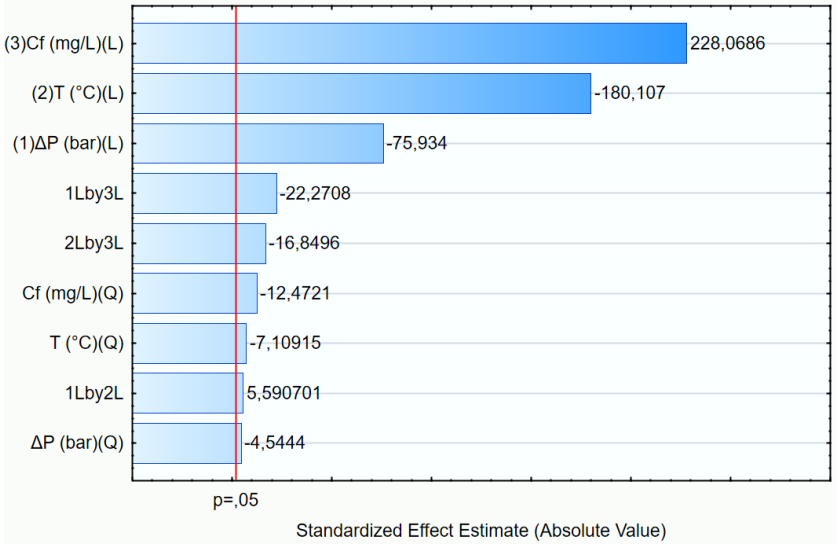


Figura 5.25 – Gráficos de Pareto dos efeitos das variáveis: (a) para TDS, (b) para J_v e (c) para SEC.

Na Figura 5.25a é possível notar que a concentração linear tem o efeito mais significativo sobre o TDS do permeado, indicando a importância do transporte difusivo através da membrana. Em seguida, os fatores mais significativos são a temperatura e a pressão aplicada, com efeitos semelhantes, porém inversos.

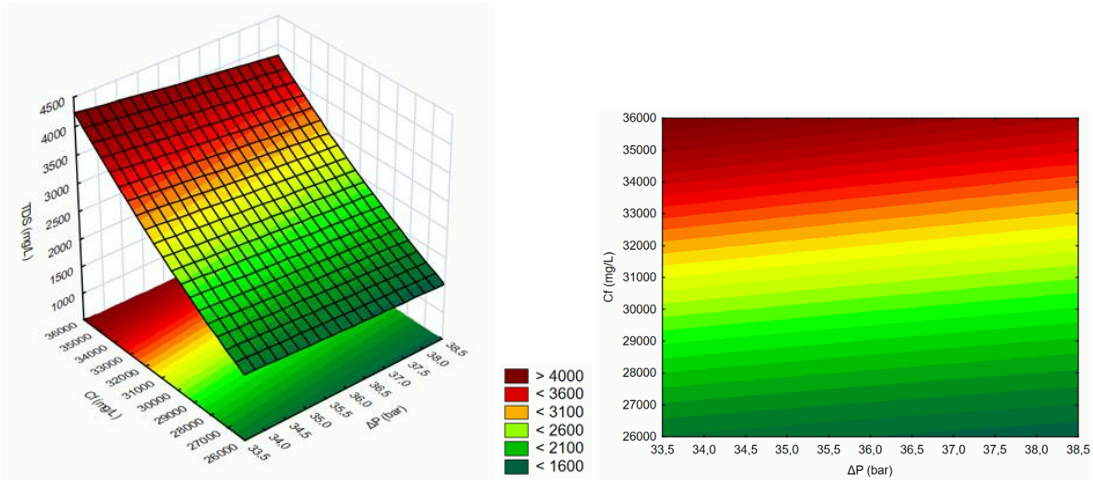
Na Figura 5.25b nota-se que, assim como para o TDS, o fluxo de permeado é mais afetado pela concentração em primeiro lugar, seguido de perto pela temperatura e pressão aplicada. Isso ocorre porque a concentração influencia diretamente na diferença de pressão osmótica através da membrana, fazendo com que a pressão efetiva transmembrana (diferença entre pressão aplicada e pressão osmótica) seja menor levando, consequentemente, a um menor valor de fluxo. Já a temperatura influencia diretamente na viscosidade da solução, que é indiretamente proporcional ao fluxo. Assim, quanto maior a temperatura, menor a viscosidade e maior o fluxo, e vice-versa.

Na Figura 5.25b nota-se que o consumo específico de energia, assim como o TDS e o fluxo de permeado, é mais afetado pela concentração da alimentação em primeiro lugar, seguida pela temperatura e pressão aplicada. Este efeito se deve novamente ao aumento da pressão osmótica com o aumento da concentração, diminuindo a eficiência da separação conforme será discutido em seguida.

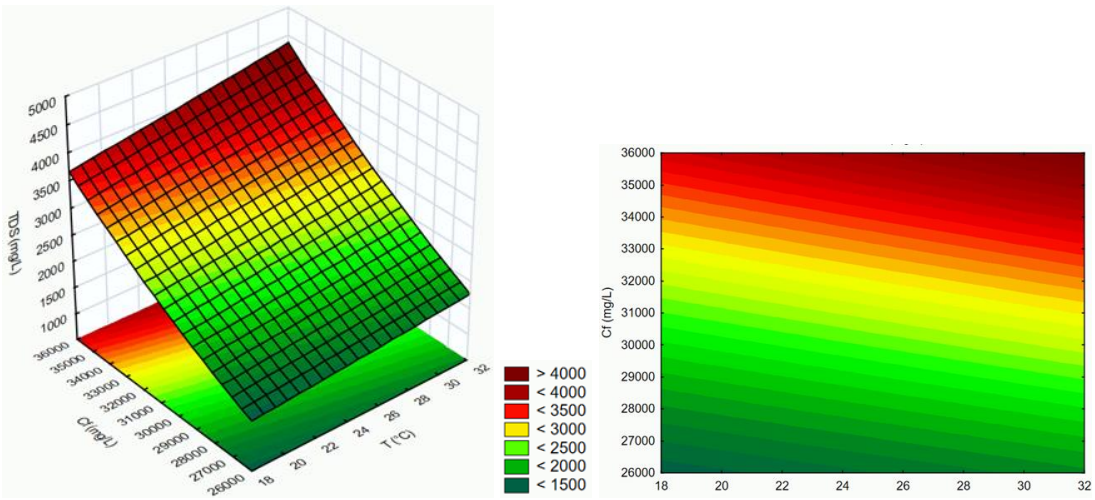
5.4.3.4 Superfícies de resposta

Os modelos previstos e os efeitos das variáveis são apresentados nas Figuras. 5.26, 5.27 e 5.28 no formato de gráficos de superfícies de resposta 3-D para as respostas TDS, J_v e SEC, respectivamente. Esses gráficos são obtidos representando-se duas variáveis dentro do intervalo de simulação e mantendo a terceira variável constante no nível zero (valor médio).

a)



b)



c)

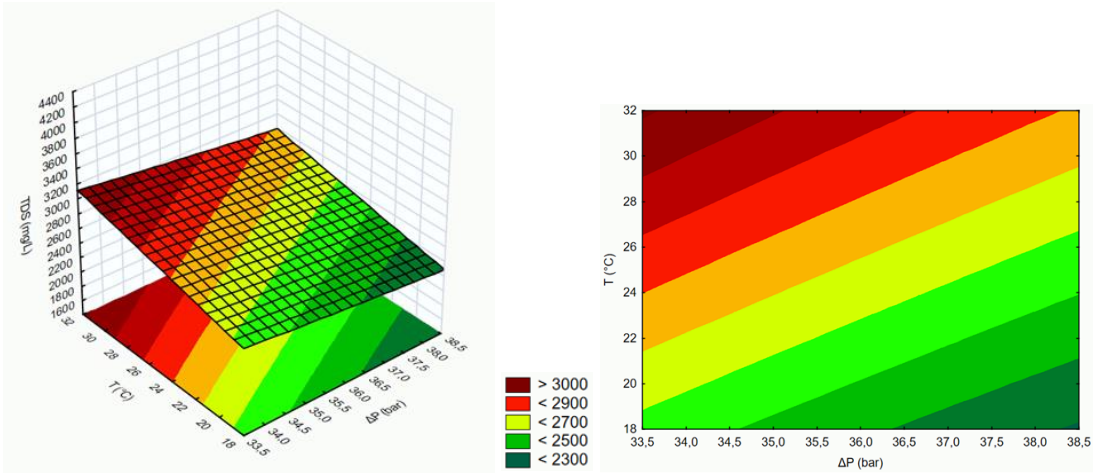


Figura 5.26 – Superfícies de resposta para o TDS em função da: (a) concentração de alimentação e pressão aplicada; (b) concentração de alimentação e temperatura e (c) temperatura e pressão aplicada.

Conforme discutido anteriormente, a concentração é o fator mais importante para todas as respostas analisadas. Conforme mostrado na Figura 5.26a, pode-se obter valores reduzidos de TDS (abaixo de 3600 mg/L) quando C_f < 3300 - 3400 mg/L para pressões aplicadas entre 34 e 38 bar e considerando uma temperatura constante igual a 25°C. A redução da concentração faz com que o transporte de sais ao longo da membrana seja menor e, portanto, a concentração de íons no permeado seja menor.

No entanto, mantendo-se a pressão aplicada com valor constante de 36 bar, valores mais baixos de TDS são obtidos na medida em que a temperatura é menor, conforme mostrado na Figura 5.26b. Esse resultado é o inverso do obtido para o estudo das condições de operação do transporte de solução de NaCl diluído através da membrana NF90 (Seção 5.2.3.4), no qual o aumento da temperatura causava uma maior rejeição do sal. No caso da solução iônica concentrada, o aumento da temperatura causa uma diminuição da viscosidade da solução e consequente aumento do fluxo de permeado que é acompanhado por uma maior difusão dos sais, fazendo com que a rejeição seja menor e a concentração de sais no permeado, maior. Esse resultado é condizente com o reportado pela DOW (2005), fabricante das membranas NF90, para o transporte de água do mar, e também está de acordo com o reportado por Liu e colaboradores (2016) através de experimentos. No caso da solução diluída, o aumento do transporte do solvente não foi acompanhado por um aumento no transporte do sal, fazendo com que a rejeição aumentasse, resultado que está de acordo com o reportado por Bannoud (2001) e descrito na Seção 2.2.6.2 deste trabalho.

Mantendo-se a concentração de alimentação constante no valor médio de 31.000 mg/L, nota-se pela Figura 5.26c que a influência da temperatura e da pressão aplicada são similares, porém com efeitos opostos: os menores valores de TDS no permeado são obtidos quanto maior for a pressão aplicada e menor a temperatura.

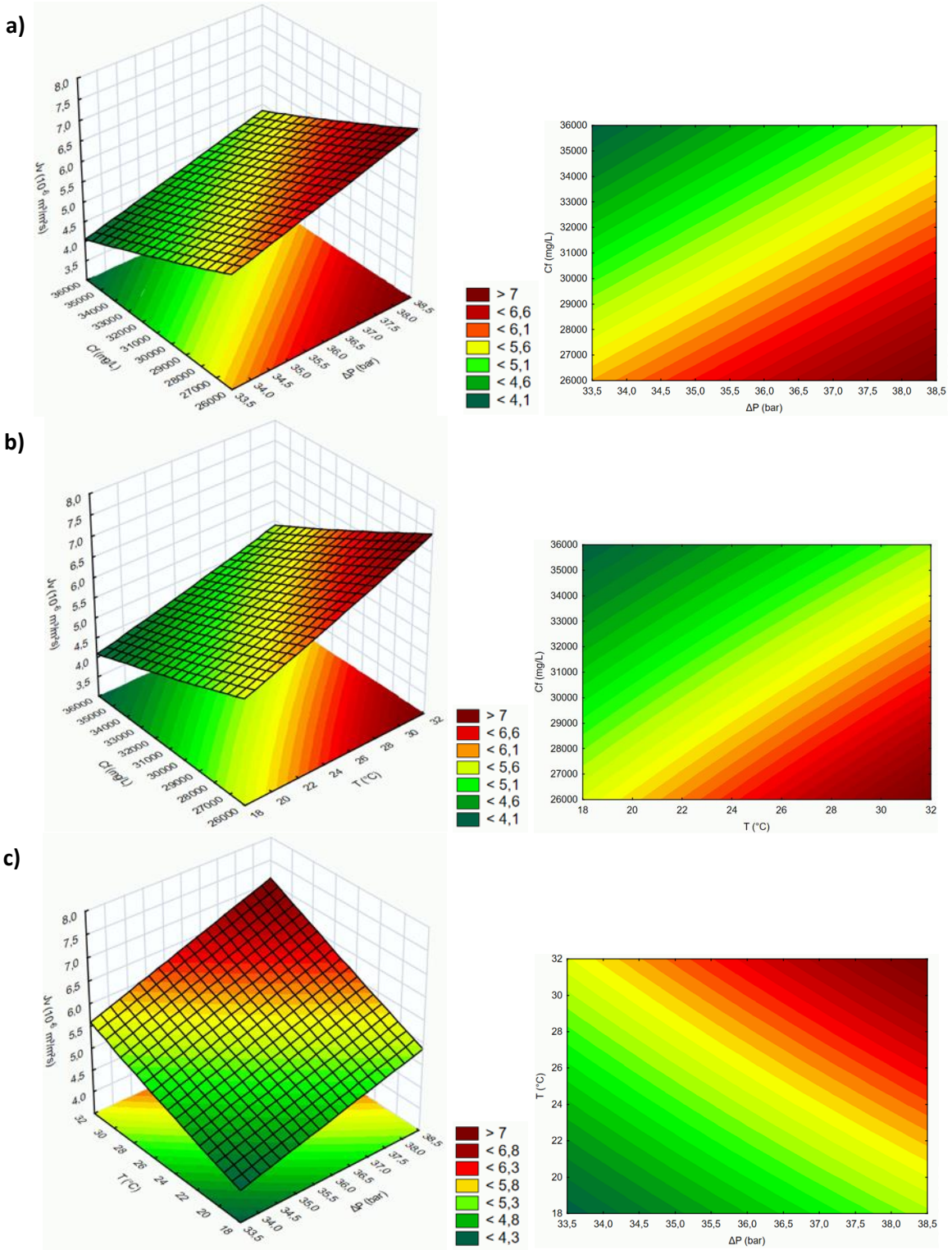


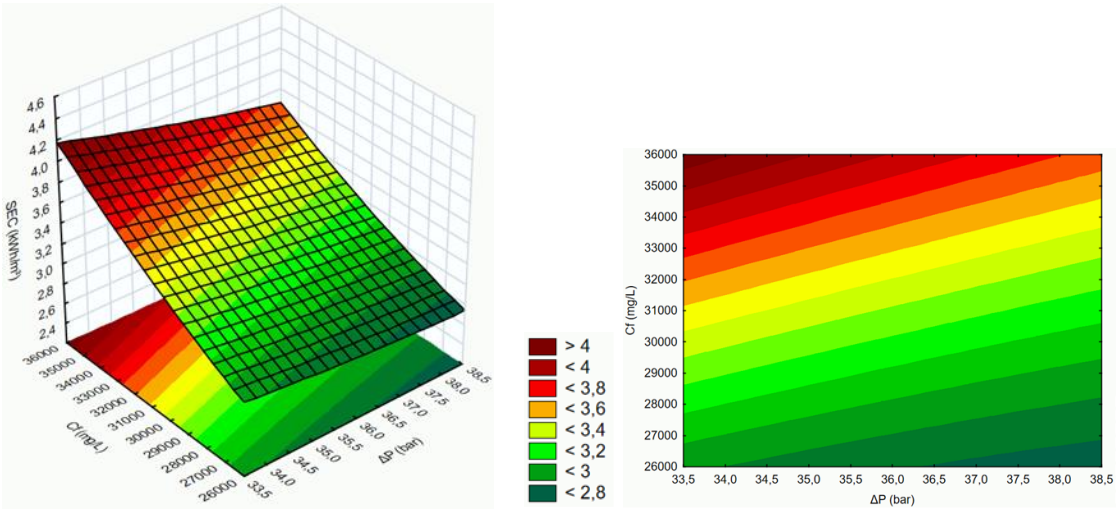
Figura 5.27 – Superfícies de resposta para J_v em função da: (a) concentração de alimentação e pressão aplicada; (b) concentração de alimentação e temperatura e (c) temperatura e pressão aplicada.

A Figura 5.27a mostra que, a uma temperatura constante de 25 °C, o fluxo de permeado aumenta com o aumento da pressão aplicada, conforme previsto pela equação de Hagen-Poiseuille, e diminuição da concentração. Conforme a concentração aumenta, a pressão osmótica se torna mais elevada e o fluxo de permeado é reduzido.

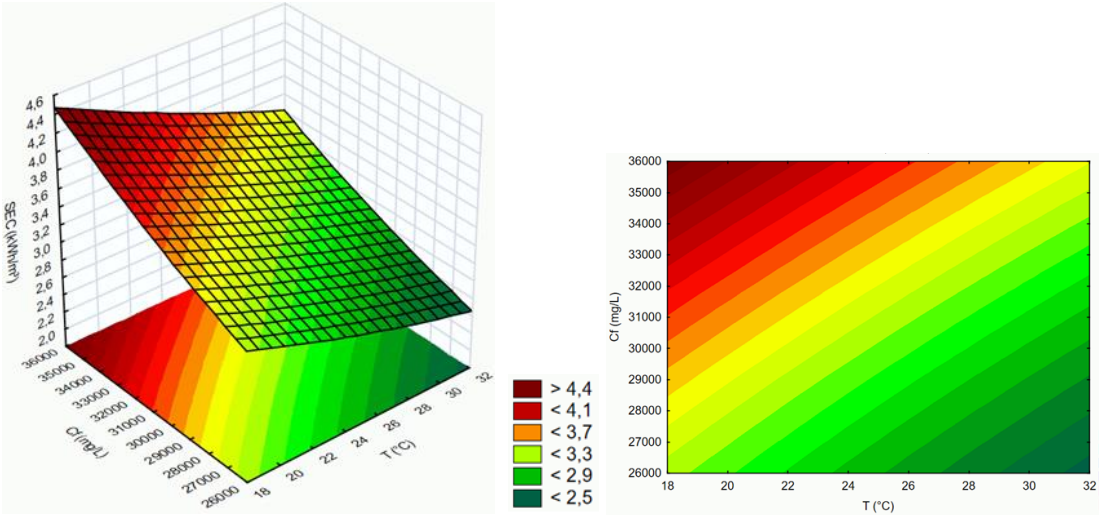
Mantendo-se a pressão aplicada constante a 36 bar, nota-se na Figura 5.27b que, quanto maior a temperatura, maior o fluxo de permeado, já que neste caso a viscosidade da solução é reduzida. Também se pode notar, novamente, o aumento do fluxo de permeado com a diminuição da concentração de alimentação, conforme discutido anteriormente.

Ao se manter a concentração de alimentação constante no valor médio de 31.000 mg/L, nota-se que os maiores fluxos de permeado são obtidos em temperaturas e pressões aplicadas mais elevadas, conforme discutido anteriormente.

a)



b)



c)

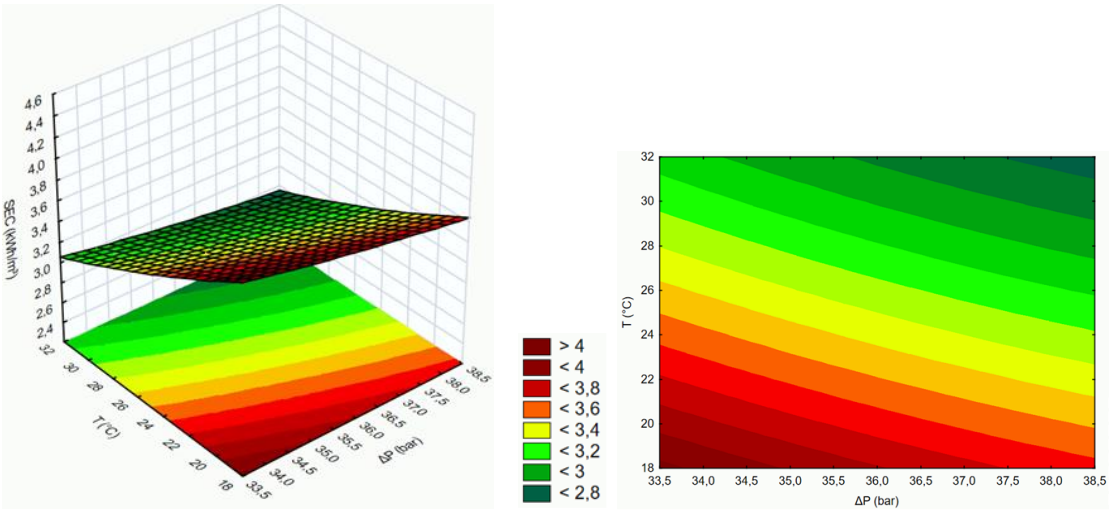


Figura 5.28 – Superfícies de resposta para SEC em função da: (a) concentração de alimentação e pressão aplicada; (b) concentração de alimentação e temperatura e (c) temperatura e pressão aplicada.

A Figura 5.28a mostra que, quanto maior a concentração de alimentação, maior o consumo específico de energia, o que é explicado pela maior pressão osmótica que causa uma redução no fluxo de permeado conforme comentado anteriormente. O menor fluxo reduz a eficiência do processo, diminuindo a recuperação do sistema e, consequentemente, aumentando o consumo específico, que é uma medida baseada na produção de permeado. Nota-se também que o aumento da pressão aplicada reduz o SEC. Embora este resultado pareça contra intuitivo, já que o consumo específico de energia é diretamente proporcional à pressão aplicada, ele pode ser explicado pelo fato de que o fluxo de permeado aumenta quase linearmente com o aumento da pressão aplicada, conforme discutido anteriormente. Isso faz com que a recuperação do sistema seja maior, reduzindo o SEC. Esse resultado está de acordo com os resultados experimentais de Liu e colaboradores (2016) para o mesmo sistema. No caso das soluções muito diluídas, a recuperação foi considerada aproximadamente constante e igual a 1, portanto esse resultado não foi observado.

Considerando a pressão aplicada constante igual a 36 bar, nota-se na Figura 5.28b que menores valores do SEC foram obtidos em temperaturas mais elevadas. Este efeito está novamente relacionado ao aumento do fluxo de permeado, já que temperaturas mais elevadas causam a diminuição da viscosidade do solvente e aumento do fluxo de permeado, conforme discutido anteriormente.

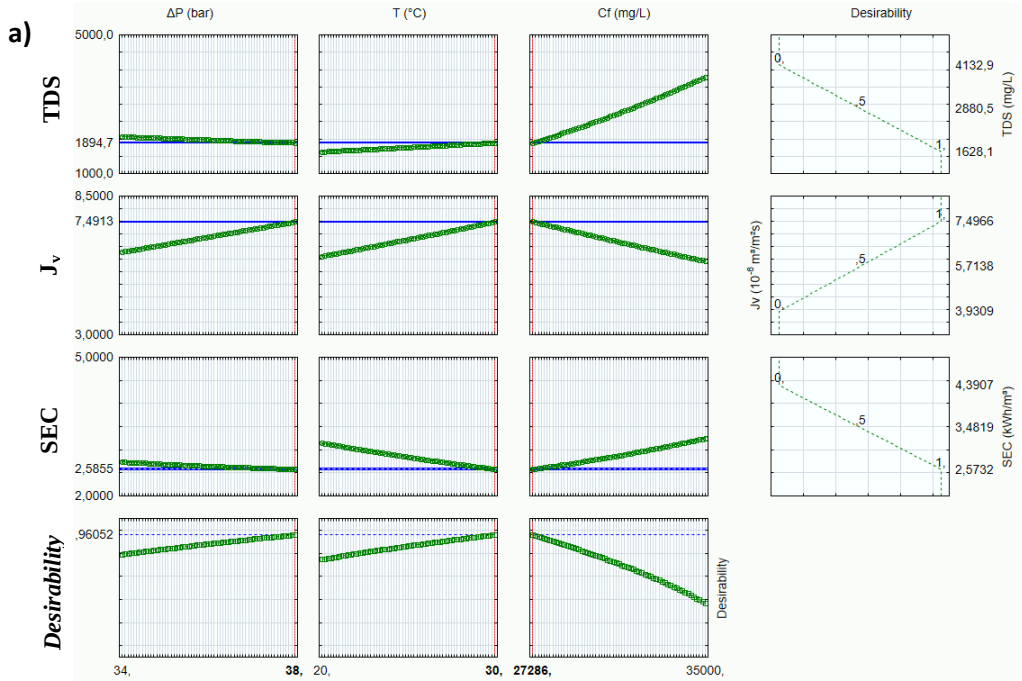
Finalmente, na Figura 5.28c pode-se observar que o SEC é minimizado a pressões aplicadas e temperaturas elevadas. Considerando-se a concentração de alimentação constante e igual a 31.000 mg/L, valores de SEC inferiores a 3 podem ser obtidos com pressões

aplicadas em torno de 33,5 bar e temperaturas acima de 30°C, até pressões aplicadas em torno de 38 bar e temperaturas acima de 26°C.

5.4.3.5 Otimização

Um processo de otimização foi realizado para encontrar as condições de operação que levam simultaneamente a um TDS mínimo, um fluxo de permeado máximo e um consumo específico de energia mínimo para o transporte da água do mar através da membrana NF90 nas condições da simulação. Essas são as condições desejadas para se maximizar o desempenho da membrana em um processo de dessalinização parcial. Para isso, utilizou-se novamente a função *desirability* do software Statistica.

Foi selecionado um valor de TDS alvo igual a TDS ≤ 1.600 mg/L (nível de *desirability* de 1 em uma escala de 0-1) e um valor de TDS máximo aceitável igual a 4.100 mg/L (nível de *desirability* de 0 para rejeição abaixo desse valor). Esses foram os valores mínimo e máximo obtidos nas condições das simulações. Para a resposta fluxo de permeado, selecionou-se como valor alvo Jv ≥ 7,5 × 10^{-6} m³/m²s (valor máximo das simulações) e o valor mínimo 3,9 × 10^{-6} m³/m²s (valor mínimo das simulações). No caso da resposta do SEC, o valor alvo foi SEC ≤ 2,6 kWh.m^{-3} (nível de *desirability* igual a 1) e o valor máximo aceitável de 4,4 kWh.m^{-3} (nível de *desirability* igual a 0 acima desse valor). Os perfis *desirability* resultantes são mostrados na Figura 5.29a-b considerando concentrações de alimentação mínimas de 27.286 mg/L e 35.000 mg/L, respectivamente.



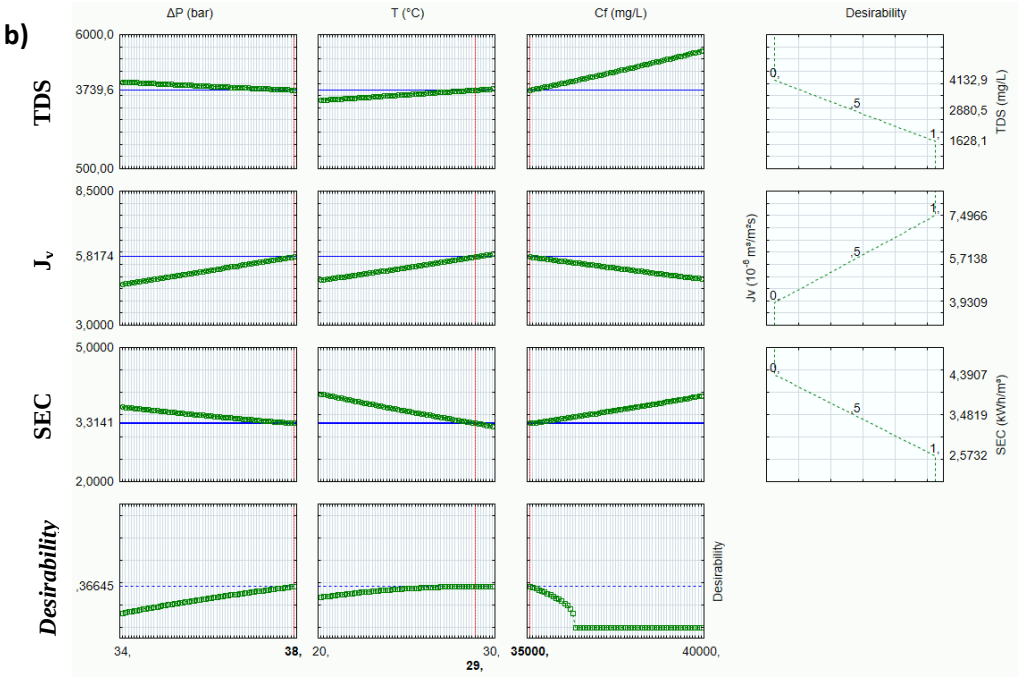


Figura 5.29 – Perfis *desirability* para os valores ótimos de rejeição e SEC considerando a menor concentração de alimentação como sendo: (a) 27286 mg/L e (b) 35000 mg/L.

A Figura 5.29a mostra que os valores ótimos dos parâmetros de operação dentro da faixa de simulação que otimizam o TDS, o fluxo de permeado e o consumo específico de energia para permeação da água do mar através da membrana NF90 foram: ΔP = 38 bar, T = 30ºC e C_f = 27.286 mg/L. Esses valores de operação levam a um valor de TDS no permeado igual a 1.895 mg/L, um fluxo de permeado de 7,5 × 10^{-6} m³/m²s e um valor de SEC igual a 2,6 kWh.m^{-3}. Uma vez que as concentrações mais baixas levam simultaneamente a menores valores de TDS no permeado, maiores fluxos de permeado e menores valores de SEC, espera-se que o valor de concentração que leva aos valores ótimos de todas as respostas seria a concentração mínima dentro da faixa de simulação.

Para avaliar as condições ótimas considerando a concentração de alimentação com valor encontrado na água do mar típica, ou seja, 35.000 mg/L, a abordagem do *desirability* foi repetida considerando este valor de concentração como mínimo. A Figura 5.29b mostra que, para uma concentração mínima de alimentação igual a 35.000 mg/L, os valores de pressão e temperatura efetivos ótimos são ΔP = 38 bar e T = 29 ºC, com um valor de TDS no permeado igual a 3.740 mg/L, um fluxo de permeado igual a 5,8 × 10^{-6} m³/m²s e um valor de SEC igual a 3,3 kWh.m^{-3}. No entanto, neste caso, a função *desirability* global é reduzida, com valor de aproximadamente 0,40, indicando que ao se aumentar a concentração a eficiência de obtenção dos valores alvo é reduzida. No entanto, tais condições já enquadrariam a água produzida

neste processo no critério desejado de TDS no permeado para técnica de recuperação terciária de petróleo, no qual se sugere que este valor deva estar entre 200 mg/L e 5.000 mg/L. A pressão aplicada para se obter esta concentração determinada foi 38 bar, estando acima das pressões usualmente aplicadas no processo de remoção apenas do sulfato (20 a 30 bar, gerando valores de TDS próximos a 30.000 mg/L no permeado, portanto inadequado como técnica de recuperação terciária, apenas secundária) e bem abaixo das pressões usualmente empregadas no processos de dessalinização da água do mar por osmose inversa (em torno de 55 bar, gerando valores de TDS no permeado em geral abaixo de 200 mg/L, também inadequado para uso em recuperação terciária). Para se aumentar a eficiência energética do processo, o uso de dispositivos de recuperação de energia pode ser uma alternativa para reduzir o consumo específico.

5.5 Avaliação da produção de água de injeção de baixa salinidade por NF

Conforme discutido no item 2.1.4 (Capítulo 2), a composição ideal da água de baixa salinidade a ser utilizada como técnica de recuperação terciária de petróleo depende do conhecimento de diversos fatores, tais como características do poço, do óleo e da água de formação do reservatório. No entanto, estudos indicaram que, para se perceber os benefícios desta técnica o TDS da água de injeção deve estar entre 200 mg/L e 5.000 mg/L. Já a água dessulfatada utilizada como técnica secundária possui TDS aproximadamente 30.000 mg/L.

A Tabela 5.31 mostra as concentrações em mg/L das correntes de permeado para as pressões aplicadas de 10, 20 e 30 bar obtidas experimentalmente através da permeação da água do mar em membrana NF90 por Krayeem (2016), que investigou a dessalinização da água do mar real usando membranas de nanofiltração (NF90). A Tabela 5.32 mostra as concentrações em mg/L das correntes de permeado para cada pressão aplicada previstas na simulação da composição da água do mar realizada no item 5.3 deste Capítulo com base nas condições experimentais de Liu e colaboradores (2016) (32, 34, 36 e 38 bar).

Tabela 5.31 – Composição dos permeados dos experimentos com água do mar na membrana NF90 – baixa pressão (Krayeem, 2016).

Íon	Concentração alimentação (mg/L)	Concentração permeado @ 10 bar (mg/L)	Concentração permeado @ 20 bar (mg/L)	Concentração permeado @ 30 bar (mg/L)
Cl^-	20.799	14.179,55	9.494,50	4.699,49
Na^+	12.800	8.800,00	5.400,00	2.600,00
SO_4^{2-}	2.958	363,00	187,00	35,00
Mg^{2+}	1.452	259,00	125,00	49,00
Ca^{2+}	481	82,00	53,00	20,00
K^+	445	324,96	201,97	112,98
TDS	38.935	**24.008,51**	**15.461,48**	**7.516,47**

Tabela 5.32 – Composição dos permeados das simulações de água do mar na membrana NF90 – alta pressão.

Íon	Concentração alimentação (mg/L)	Concentração permeado @ 32 bar (mg/L)	Concentração permeado @ 34 bar (mg/L)	Concentração permeado @ 36 bar (mg/L)	Concentração permeado @ 38 bar (mg/L)
Cl^-	19.700	2.543,38	2.346,22	2.227,92	2129,34
Na^+	10.900	1.520,55	1.384,30	1.308,00	1242,60
SO_4^{2-}	2.730	57,33	51,87	49,14	40,95
Mg^{2+}	1.300	65,00	49,40	46,80	45,50
Ca^{2+}	410	16,81	13,12	13,12	12,71
K^+	390	57,72	52,65	50,31	46,80
TDS	35.430	**4.260,789**	**3.897,558**	**3.695,291**	**3.517,901**

Nota-se da Tabela 5.32 que a membrana de nanofiltração NF90 é capaz de produzir uma corrente de permeado com valor de TDS dentro do limite aceitável para utilização como recuperação terciária nas condições consideradas a partir da pressão aplicada de 32 bar, ao mesmo tempo em que atende à restrição máxima de sulfato (100 mg/L) necessária para se evitar precipitações no reservatório e proliferação de bactérias redutoras de sulfato.

A partir da modelagem do transporte da água do mar apresentada nas seções 5.4.1 e 5.4.2 deste trabalho, foi possível estudar o efeito de diferentes parâmetros de operação no desempenho do processo e realizar uma otimização preliminar de forma a se obter o menor valor de TDS no permeado ao mesmo tempo em que se buscou maximizar o fluxo de permeado e minimizar o consumo específico de energia, conforme mostrado na Seção 5.4.3. Considerando a concentração de alimentação típica da água do mar, 35.000 mg/L, obteve-se valores ótimos de pressão e temperatura iguais a 38 bar e 29 ºC, respectivamente, com um valor de TDS no permeado igual a 3.740 mg/L, um fluxo de permeado igual a $5{,}8 \times 10^{-6}$ m^3/m^2s e um valor de SEC igual a 3,3 $kWh.m^{-3}$.

Esta foi uma análise técnica preliminar que indica que as membranas de nanofiltração, em especial as de poliamida e especificamente a NF90, possuem potencial interessante para geração de água de baixa salinidade a ser utilizada como técnica de recuperação terciária. A partir desta análise, estudos mais avançados de otimização dos parâmetros de operação e configurações do sistema se fazem necessários para se tentar reduzir ainda mais o TDS da água a ser injetada e otimizar os demais parâmetros de desempenho do processo.

Nas unidades industriais atuais de remoção de sulfato, as pressões aplicadas se situam em torno de 20 - 30 bar. O presente estudo indica que, para se atingir a concentração salina ideal da água de injeção de baixa salinidade, esta pressão deveria ser superior, já que para pressões até 30 bar o TDS obtido é superior a 5.000 mg/L, conforme mostra a Tabela 5.31. No entanto, deve-se ter em conta que a injeção desta água pode acarretar um aumento de até 40% do volume original de petróleo, podendo fazer com que a razão gasto de energia por volume de óleo recuperado seja menor, tornando o processo mais eficiente. Além disso, também seria possível reduzir a pressão aplicada do processo de nanofiltração e diluir a corrente de permeado com parte do permeado da osmose inversa, já presente em plataformas de petróleo para geração de água de utilidade não salina.

CAPÍTULO 6: CONCLUSÕES E SUGESTÕES

6.1 Conclusões

Esta tese abordou o estudo do controle da composição iônica da água do mar através do processo de separação por membranas de nanofiltração tendo em vista a importância deste processo como uma opção econômica e ambientalmente favorável para geração de água de injeção de salinidade reduzida a ser utilizada em processos de recuperação terciária de petróleo.

Os mecanismos complexos que ocorrem na superfície das membranas e dentro dos poros e que governam a eficiência de separação das membranas de nanofiltração foram modelados a partir dos modelos mais difundidos na literatura, baseados nas principais equações e considerações do modelo DSPM, modificado nesta tese de forma a considerar o efeito do pH através da inclusão de modelo de cálculo da densidade de carga da membrana com dados de potencial zeta, a utilização de coeficientes de atividade não-ideais, um modelo osmótico e a consideração da condição de contorno de deslizamento no perfil de velocidades dentro do poro. Com os modelos propostos, estudou-se a influência de diversos fatores no desempenho do processo e na variação das propriedades do solvente confinado nos poros, tais como o tipo de membrana e material constituinte da camada ativa (NF90 com camada de poliamida e NP010 e NP030 com camada de polietersulfona), a composição da solução de alimentação (sais binários, mistura ternária, mistura quaternária e água do mar), concentração e pH das soluções e a consideração de condições de contorno de não-deslizamento ou de deslizamento na parede da membrana. Os modelos propostos foram validados através da comparação dos resultados simulados no software Scilab com resultados experimentais reportados na literatura por dois diferentes autores.

A partir dos resultados obtidos com os modelos propostos, pôde-se inferir as seguintes conclusões:

(1) Foram encontrados indícios para suportar a suposição da ocorrência do deslizamento na interface entre a solução iônica e a parede do poro das membranas estudadas. Tais evidências provêm do fato de que o modelo tradicional que considera a condição de

não-deslizamento não é capaz de prever com acurácia o desempenho da separação iônica a baixas pressões, o que ocorre com o modelo que considera o deslizamento. Além disso, a magnitude do deslizamento se mostrou coerente de acordo com as propriedades dos fluidos e membranas estudados.

(2) O transporte iônico considerando o deslizamento, apesar de depender de muitas variáveis, pode ser caracterizado por uma distância de deslizamento que depende da pressão efetiva através da membrana, do tipo de solução eletrolítica e do material que compõe a camada ativa da membrana. Observou-se que a distância de deslizamento diminui com o aumento da pressão efetiva e é mais pronunciado em soluções que contém íons SO_4^{2-} devido à maior repulsão que este ânion exibe pelas membranas de NF negativamente carregadas, causando um maior efeito de deslizamento na parede.

(3) A redução das constantes dielétricas no poro para cada membrana se mantiveram aproximadamente constantes para cada par solução – membrana estudado e esta observação não foi alterada com a inclusão da condição de deslizamento. Notou-se que a exclusão dielétrica é mais pronunciada na membrana de poliamida do que na membrana de polietersulfona, tendo em vista que os valores médios da constante dielétrica no poro obtidas para a membrana de poliamida (NF90) foram ε_p = 44 ± 2 (redução de 45% em relação à constante dielétrica da solução não-confinada), enquanto que para as membranas de polietersulfona os valores médios foram ε_p = 78 ± 1,6 para a membrana NP010 e ε_p = 77 ± 2,6 para a membrana NP030 (reduções de 2,5% e 3,8%, respectivamente, em relação à constante dielétrica da solução não-confinada). Isto sugere que a interação entre o solvente e a membrana e a reorganização das moléculas de água nas membranas de poliamida e nas de polietersulfona são bastante diferentes entre si.

(4) Considerando as membranas de polietersulfona, a membrana NP010 apresentou maiores distâncias de deslizamento do que as membranas NP030 para todas as soluções, o que foi relacionado à maior hidrofobicidade das membranas NP010, levando a uma menor interação entre o fluido e a parede do poro e promovendo um maior efeito de deslizamento. Esta observação ressalta a importância da influência da hidrofobicidade da superfície no deslizamento.

(5) Embora os modelos de nanofiltração mais comumente utilizados considerem que a viscosidade da camada de água ordenada no poro é dez vezes superior à da solução não-confinada, os resultados obtidos nesta tese indicam que, ao se considerar o deslizamento, este aumento na viscosidade parece ser ainda maior. Observou-se que a viscosidade da água nesta camada que apresentou resultados com maior acurácia em relação aos dados experimentais foi 20 e 30 vezes superior à observada no seio da solução para as membranas de polietersulfona NP010 e NP030, chegando a 70 vezes superior na membrana de poliamida NF90 no caso da água do mar artificial. Estes resultados indicaram que a consideração de que a viscosidade na camada ordenada é dez vezes superior à no seio da solução não é válida para todas as membranas de nanofiltração.

(6) A consideração da hipótese do deslizamento leva a um aumento na rejeição de sais em comparação à obtida com o modelo de não-deslizamento nas mesmas condições para todas as membranas estudadas. No entanto, conforme a pressão aumenta, o efeito de deslizamento diminui e as diferenças entre os resultados dos modelos com deslizamento e com não-deslizamento ficam menores.

(7) O modelo proposto com a condição de deslizamento foi capaz de prever os valores das rejeições experimentais com boa acurácia, com desvios-médios em relação aos valores experimentais para a membrana NF90 em torno de 0,3% para misturas binárias, 2,2% para ternárias, 3,2% para quaternárias e 1,9% para a água do mar, para a membrana NP010 em torno de 1,6% e para a membrana NP030 em torno de 2,2%. A acurácia da predição considerando o deslizamento foi superior àquela considerando o não-deslizamento, especialmente a baixas pressões. Estes resultados ressaltam a importância de se considerar o escoamento com deslizamento nos modelos de nanofiltração de forma a melhorar a predição da rejeição de soluções eletrolíticas.

(8) O modelo proposto também foi capaz de prever os valores da rejeição salina da água do mar em concentrações reais com boa acurácia. Mostrou-se, através destas simulações, que as membranas de nanofiltração, em especial a membrana de poliamida NF90, são capazes de produzir correntes de permeado com concentração total de sais próxima à faixa desejável para ser injetada no poço como técnica de recuperação terciária.

6.2 Sugestões

Como sugestões para novos trabalhos, destacam-se:

- Estudos mais detalhados e maior entendimento dos fenômenos de transporte em escala nanométrica e da influência das propriedades das paredes dos poros neste transporte.
- Avaliação de outras membranas comerciais.
- Otimização das condições de operação de forma a produzir água para injeção com salinidade dentro da faixa desejada com menores custos operacionais.
- Modelagem e simulação de módulos em série e sistemas multi-estágio, considerando as condições hidrodinâmicas macroscópicas dentro dos canais de alimentação e permeado.
- Avaliação econômica do projeto de adequação de uma plataforma de petróleo para produção da água de baixa salinidade considerando as unidades já existentes ou novas.
- Investigação do aumento real de recuperação de petróleo em rochas areníticas e carbonáticas usando a água de baixa salinidade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMAD, A. L., CHONG, M. F., BHATIA, S., 2005, "Mathematical modeling and simulation of the multiple solutes system for nanofiltration process", *Journal of Membrane Science*, v. 253, pp. 103-115.

AMEUR, D., GALLIÉRO, G., 2012, "Slippage of binary fluid mixtures in a nanopore", Microfluid Nanofluid, v. 15, pp. 183-189.

ARTUG, G., 2007, "Modelling and Simulation of Nanofiltration Membranes". Ph.D. Thesis, Hamburg-Harburg University; Izmir, Turkey: 2007.

ATTHAWUTTHISIN, N., 2012, "Numerical Simulation of Low Salinity Water Flooding Assisted with Chemical Flooding for Enhanced Oil Recovery". Master Thesis - Norwegian University of Science and technology, Department of Petroleum Engineering and Applied Geophysics.

AUSTAD, T., REZAEI DOUST, A. AND PUNTERVOLD, T., 2010, "Chemical Mechanism of Low Salinity Water Flooding in Sandstone Reservoirs", Paper SPE 129767 presented at the 2010 SPE Improved Oil Recovery Symposium held in Tulsa, Oklahoma, USA, 24-28 April.

BADER, M. S. H., 2007, "Sulfate Removal Technologies For Oil Fields Seawater Injection Operations", Journal of Petroleum Science and Engineering, v. 55, pp. 93-110.

BANDINI, S., 2005, "Modelling the mechanism of charge formation in NF membranes: Theory and application", Journal of Membrane Science, v. 264, pp. 75–86.

BANDINI S., VEZZANI, D., 2003, "Nanofiltration modeling: the role of dielectric exclusion in membrane characterization", Chem. Eng. Sci., v. 58, pp. 3303-3326.

BANNOUD, A. H., 2001, “Elimination de la dureté et des sulfates contenus dans les eaux par nanofiltration”, Desalination, v. 137, pp. 133–139.

BARGEMAN, G., VOLLENBROEK, J. M., STRAATSMA, J., SCHROËN, C. G. P. H., Boom, R. M., 2005, “Nanofiltration of multi-component feeds. Interactions between neutral and charged components and their effect on retention”, J. Membr. Sci., v. 247, pp. 11-20.

BARRAT, J-L., BOCQUET, L.,1999, “Large Slip Effect at a Nonwetting Fluid-Solid Interface”, Phys. Rev. Lett., v. 82, pp. 4671-4674.

BELFORT, G., SCHERIG, J., SEEVERS, D. O., 1974, “Nuclear magnetic resonance relaxation studies of adsorbed water on porous glass of varying sizes”, J. Colloid Interface Sci., v. 47, pp. 106–116.

BIRD, R. B., STEWART, W. E., LIGHTFOOT, E. N., 2002, “Transport Phenomena” (Second Edition). John Wiley & Sons.

BOCQUET, L., BARRAT, J. – L., 2007, “Flow boundary conditions from nano- to micro-scales”, Soft Matter, v. 3, pp. 685–693.

BONACCURSO, E., KAPPL, M., BUTT, H.-J., 2002, “Hydrodynamic force measurements: Boundary slip of water on hydrophilic surfaces and electrokinetic effects”, Phys. Rev. Lett., v. 88, pp. 76103.

BOURANENE, S., FIEVET, P., SZYMCZYK, A., 2009, “Investigating nanofiltration of multi-ionic solutions using the steric, electric and dielectric exclusion model”, Chem. Eng. Sci., v. 64, pp. 3789 – 379.

BOWEN, W. R., MOHAMMAD, A. W. 1998, “Characterization and prediction of nano-ltration membrane performance—a general assessment”, Institution of Chemical Engineers, 76A, 885–893.

BOWEN, W. R., MOHAMMAD, A. W., 1998b, “Diafiltration by Nanofiltration: Prediction and Optimisation”, A. I. Ch. E. J., v. 44, pp. 1799-1812.

BOWEN, W. R., MOHAMMAD, A. W., HILAI, N., 1997, “Characterisation of nanofiltration membranes for predictive purposes - use of salts, uncharged solutes and atomic force microscopy”, Journal of Membrane Science, v. 126, pp. 91–105.

BOWEN, W. R., MUKHTAR, H., 1996, “Characterisation and prediction of separation performance of nanofiltration membranes”, Journal of Membrane Science, v. 112, pp. 263–274.

BOWEN, W. R., WELFOOT, J. S., 2002, “Modelling the performance of membrane nanofiltration—critical assessment and model development”, Chemical Engineering Science, v. 57, pp. 1121-1137.

BRESSAN, L. W., 2008, “Recuperação Avançada de Petróleo”. Apresentação do Centro de Excelência em Pesquisa sobre Armazenamento de Carbono - PUCRS.

CAI, M., WANG, S., LIANG, H.-H., 2012, “Optimization of ultrasound-assisted ultrafiltration of Radix astragalus extracts with hollow fiber membrane using response surface methodology”, Sep. Purif. Technol., v. 100, pp. 74–81.

CALADO, V., MONTGOMERY, D., 2003, Planejamento de Experimentos usando o Statistica, E-papers Serviços Editoriais: Rio de Janeiro (2003).

CHANDRA, S., SINGH, R., SINGH M. P., 2014, “Properties of Materials Confined in Nano-Pores”. Department of Physics, Banaras Hindu University, Varanasi, Volume 221 - 005, India.

CHENG, J.T., GIORDANO, N., 2002, “Fluid flow through nanometer-scale channels”, Phys. Rev. E., v. 65, pp. 031206.

CHOI, C.-H., JOHAN, K., WESTIN, A., BREUER, K.S., 2003, “Apparent slip flows in hydrophilic and hydrophobic microchannels”, Phys. Fluids, v. 15, pp. 2897–2902.

COX, B. J., HILL, J. M., 2011, “Flow through a circular tube with a permeable Navier slip boundary”, Nanoscale Res. Lett., v. 6:389.

CRAIG, V. S. J., NETO, C., WILLIAMS, D. R. M., 2001, “Shear-Dependent Boundary Slip in an Aqueous Newtonian Liquid”, Phys. Rev. Lett., v. 87, pp. 4504.

DADARI, S., RAHIMI, M., ZINADINI, S., 2016, “Crude oil desalter effluent treatment using high flux synthetic nanocomposite NF membrane-optimization by response surface methodology”, Desalination, v. 377, pp. 34–46.

DE LINT, W. B. S., 2003, “Transport of electrolytes through ceramic nanofiltration membranes”, Tese de Doutorado. Universiteit Twente, Enschede, Países Baixos.

DELGADO, A. V., GONZÁLEZ-CABALLERO, F., HUNTER, R. J., KOOPAL, L. K., LYKLEMA, J., 2007, “Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena”, J. Colloid Interface Sci., v. 309, pp. 194–224.

DÉON, S., DUTOURNIÉ, P., LIMOUSY, L., BOURSEAU, P., 2009, “Transport of salt mixtures through nanofiltration membranes: Numerical identification of electric and dielectric contributions”, Sep. Purif. Technol., v. 69, pp. 225–233.

DÉON, S., ESCODA, A., FIEVET, P., 2011, “A transport model considering charge adsorption inside pores to describe salts rejection by nanofiltration membranes”, Chem. Eng. Sci., v. 66, pp. 2823–2832.

DERRINGER, G., SUICH, R., 1980, “Simultaneous Optimization of Several Response Variables”, Journal of Quality Technology, v. 12, pp. 214-219.

DOW, 2005, “Dow Liquid Separations – FILMTEC Reverse Osmosis Membrane Technical Manual”. Disponível em: http://www.dow.com/elibrary.

DU, B., GOUBAIDOULLINE, I., JOHANNSMANN, D., 2004, “Effects of Laterally Heterogeneous Slip on the Resonance Properties of Quartz Crystals Immersed in Liquids”, Langmuir, v. 20, pp. 10617-10624.

EBRAHIM, S., ABDEL-JAWAD, M., BOU-HAMAD, S., SAFAR, M., 2001, “Fifteen years of R&D program in seawater desalination at KISR Part I. Pretreatment technologies for RO systems”, Desalination, v. 135, pp. 141-153.

ELLIS, J. S., THOMPSON, M., 2004, “Slip and coupling phenomena at the liquid–solid interface”, Phys. Chem. Chem. Phys., v. 21, pp. 4928 – 4938.

FADAEI, F., HOSHYARGAR, V., SHIRAZIAN, S., ASHRAfiZADEH, S. N., 2012, “Mass transfer simulation of ion separation by nanofiltration considering electrical and dielectrical effects”, Desalination, v. 284, pp. 316-323.

FANE, A. G., “Module design and operation”, In: Schafer, A. I., Fane, A. G., Waite, T. D., Nanofiltration – Principles and Applicatons, 2 ed., chapter 4, Elsevier Science Publishers B.V New York, EUA, 2005.

FATHI, S.J., AUSTAD, T., STRAND, S., 2010, “"Smart Water" as wettability modifier in chalk: The effect of salinity and ionic composition”, Energy & Fuels, v. 24: 2514-2519.

GAD-EL-HAK, M., 2005, “Differences between liquid and gas transport at the microscale”, Bulletin of The Polish Academy of Sciences, v. 53, n. 4, pp. 301-316.

GAMAGE, P., THYNE, G., 2011, “Comparison of Oil Recovery by Low Salinity Waterflooding in Secondary and Tertiary Recovery Modes”. Paper SPE 14375-PP apresentado no SPE Annual Technical Conference and Exhibition em Denver, Colorado, USA, 30 Outubro–2 Novembro 2011.

GLUEKAUF, E., 1967, “Proceeding of the first international symposium on water desalination”, Washington DC, vol. 1, pp. 143.

GOERTZ, M., HOUSTON, J. E., ZHU, X.-Y., 2007, “Hydrophilicity and the Viscosity of Interfacial Water”, Langmuir, v. 23, pp. 5491-5497.

GOZÁLVEZ-ZAFRILLA, J.M., SANTAFÉ-MOROS, A., 2008, “Nanofiltration Modeling Based on the Extended Nernst-Planck Equation under Different Physical Modes”. Excerpt from the Proceedings of the COMSOL Conference 2008 Hannover.

GREENLEE, L., LAWLER, D., FREEMAN, B., MARROT, B., MOULIN, P., 2009, "Reverse osmosis desalination: Water sources, technology and today's challenges", Water Research, v. 43, pp. 2317-2348.

HABERT, A. C., BORGES, C. P., NOBREGA, R., 2006. "Processos de Separação por Membranas". 1 ed. Rio de Janeiro: E-papers, 2006, 180 p.

HADIA, N., ASHRAF, A., TWEHEYO, M. T., TORSÆTER, O., 2013, "Laboratory investigation on effects of initial wettabilities on performance of low salinity waterflooding", Journal of Petroleum Science and Engineering, v. 105, pp. 18-25.

HADIA, N., LEHNE, H.H., KUMAR ,K.G., SELBOE, K., STENSEN, J.Å., TORSÆTER, O., 2011, "Laboratory Investigation of Low Salinity Waterflooding on Reservoir Rock Samples from the Frøy Field". Paper SPE 141114 apresentado no SPE Middle East Oil and Gas Show and Conference, Manama, Bahrain, 20-23 Março 2011.

HAGMEYER, G., GIMBEL, R., 1999, "Modelling the rejection of nanofiltration membranes using zeta potential measurements", Separation and Purification Technology, v. 15, pp. 19–30.

HASSENKAM, T., MITCHELL, A. C., PEDERSEN, C. S., SKOVBJERG, L. L., BOVET, N., STIPP, S. L. S., 2012, "The low salinity effect observed on sandstone model surfaces", Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 403, pp. 79– 86.

HASANOV, B., 2010, "Application of Low Salinity Water Injection to NORNE Field E-Segment", Department of Petroleum Engineering and Applied Geophysics.

HILAL, N., AL-ZOUBI, H., DARWISH, N. A., MOHAMMAD, A. W., 2005, "Characterisation of nanofiltration membranes using atomic force microscopy", Desalination, v. 177, pp. 187-199.

HINES A. L., MADDOX, R. N., 1985. "Mass Transfer: Fundamentals and Applications". Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey 07632.

HO, T. A., PAPAVASSILIOUA, D. V., LEEB, L. L., STRIOLO, A., 2011, “Liquid water can slip on a hydrophilic surface”, Proc Natl Acad Sci USA, v. 108(39), pp. 16170-16175.

HOLTER, K. E., 2012, “Simulation of Low Salinity Waterflooding in a Synthetic Reservoir Model and Frøy Field Reservoir Model”, Thesis - Norwegian University of Science and Technology, Department of Petroleum Engineering and Applied Geophysics.

HUGHES, D., LAW, S., PITT, G., 2012, “Low Salinity EOR "State of Play" Review”. Final raport conducted for DECC – Department of Energy and Climate Change, Senergy, Setembro 2012.

HUNTER, R. J., 1981. “Zeta potential in colloid science: Principles and applications”. London: Academic Press, 1981.

HUNTER, R. J., 1993, “Introduction to modern colloid science”. Oxford: Oxford University, 338 p. (Oxford science publications).

ISRAELACHVILI, J. N., 1991, “Intermolecular and Surface Forces”, London: Academic Press, 1991

ISRAELACHVILI, J., MCGUIGGAN, P., GEE, M., HOMOLA, A., ROBBINS, M., THOMPSON, P., 1990, “Liquid dynamics in molecularly thin films”, Journal of Physics: Condensed Matter, v. 2, pp. SA89 – SA98.

KAVIANI, F., MIRDAMADI, H. R., 2012, “Influence of Knudsen number on fluid viscosity for analysis of divergence in fluid conveying nano-tubes”, Computational Materials Science, v. 61, pp. 270–277.

KOCH MEMBRANE SYSTEMS, 2017. Disponível em www.kochmembrane.com. Acessado em 31/05/2017.

KOVÁCS, Z., SAMHABER, W., 2008, “Characterization of nanofiltration membranes with uncharged solutes”, Membrantechnika, v. 12, pp. 22–36.

KRAYEEM, R. H. A., 2016, “Seawater Desalination Characteristics Using Variable Combinations of NF and RO Membranes”. M.Sc. dissertation, Islamic University of Gaza, Gaza Strip, State of Palestine.

KRISHNA, R., 1987, “Diffusion in Multicomponent Electrolyte Systems”, Chemical Engineering Journal, v. 35, pp. 19-24.

LAUGA, E., BRENNER, M. P., STONE, H. A., 2007, “Microfluidics: the no-slip boundary condition”, in Handbook of Experimental Fluid Dynamics (Chapter 19), New York: Springer (2007), pp. 1219-1240.

LEVY, A., ANDELMAN, D., Orland, H., 2012, “Dielectric Constant of Ionic Solutions: A Field-Theory Approach”, Phys. Rev. Lett., v. 108, pp. 227801.

LI, T.-D., GAO, J., SZOSZKIEWICZ, R., LANDMAN, U., RIEDO, E., 2007, “Structured and viscous water in subnanometer gaps”, Phys. Rev. B, v. 75, pp. 115415.

LI, J-H., SHAO, X-S., ZHOU, Q. Y., LI, M-Z., ZHANG, Q-Q., 2013, “The double effects of silver nanoparticles on the PVDF membrane: Surface hydrophobicity and antifouling performance”, Applied Surface Science, v. 265, pp. 663–670.

LINDER, C., KEDEM, O., “History of Nanofiltration Membranes 1960 to 1990”, In: Schafer, A. I., Fane, A. G., Waite, T. D., Nanofiltration – Principles and Applicatons, 2 ed., chapter 2, Elsevier Science Publishers B.V New York, EUA, 2005.

LIU, Y., WANG, J., SUN, X., 2016, “Energy-saving "NF/EDR" integrated membrane process for seawater desalination Part I. Seawater desalination by NF membrane with high desalination capacity”, Desalination, v. 397, pp. 165–173.

LU, K., 2007, “The Application of Generalised Maxwell-Stefan Equations to Protein Gels”. Disseração (Mestrado em Engenharia) - Department of Chemical and Process Engineering, University of Canterbury, Christchurch, 2007.

MADAENI, S. S., ARAST, N., RAHIMPOUR, F., ARAST, Y., 2011, “Fabrication optimization of acrylonitrile butadiene styrene (ABS)/polyvinylpyrrolidone (PVP)

nanofiltration membrane using response surface methodology", Desalination, v. 280, pp. 305–312.

MAHER, A., SADEGHI, M., MOHEB, A., 2014, "Heavy metal elimination from drinking water using nanofiltration membrane technology and process optimization using response surface methodology", Desalination, v. 352, pp. 166–173.

MASLIYAH, J. H., BHATTACHARJEE, S., 2006, "Electrokinetic and colloid transport phenomena". John Wiley & Sons.

MEINHART, C.D., 2007, "Surface/fluid interactions in micro & nano-channels", AFSOR, FA9950-04-0106.

MOHAMMAD, A. W., HILAL N., AL-ZOUBI H., DARWISH N. A., 2007, "Prediction of permeate fluxes and rejections of highly concentrated salts in nanofiltration membranes", J. Membr. Sci., v. 289, pp. 40-50.

MOHAMMAD, A. W., TEOW, Y. H., ANG, W. L., CHUNG, Y. T., OATLEY-RADCLIFFE, D. L., HILAL, N., 2015, "Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects", Desalination, v. 356, pp. 226–254.

NETO, C., EVANS, D. R., BONACCURSO, E., BUTT, H.-J., CRAIG, V. S. J., 2005, "Boundary slip in Newtonian liquids: a review of experimental studies", Rep. Prog. Phys., v. 68, pp. 2859–2897.

NICOLINI, J. V., BORGES, C. P., FERRAZ, H. C., 2016, "Selective rejection of ions and correlation with surface properties of nanofiltration membranes", Sep. Purif. Technol., v. 171, pp. 238–247.

NOORDMAN, T.R., VONK, P., DAMEN, V.H.J.T., BRUL, R., SCHAAFSMA, S.H., DE HAAS, M., WESSELINGH, J.A., 1997, "Rejection of Phosphates by a ZrO2 Ultrafiltration Membrane", J. Membr. Sci., v. 135, pp. 203-210.

OATLEY, D. L., LLENAS, L., ALJOHANI, N. H. M., WILLIAMS, P. M., MARTÍNEZ-LLADÓ, X., ROVIRA, M., PABLO, J., 2013, "Investigation of the dielectric properties of nanofiltration membranes", Desalination, v. 315, pp. 100-106.

OATLEY, D. L., LLENAS, L., PÉREZ, R., WILLIAMS, P. M., 2012, "Review of the dielectric properties of nanofiltration membranes and verification of the single oriented layer approximation", Advances in Colloid and Interface Science, v. 173, pp. 1–11.

OATLEY-RADCLIFFE, D. L., WILLIAMS, S. R., BARROW, M. S., WILLIAMS, P. M., 2014, "Critical appraisal of current nanofiltration modelling strategies for seawater desalination and further insights on dielectric exclusion", Desalination v. 343, pp. 154-161.

ORTIZ-YOUNG, D., CHIU, H.-C., KIM, S., VOÏTCHOVSKY, K., RIEDO, E., 2013, "The interplay between apparent viscosity and wettability in nanoconfined water", Nat. Commun., v. 4, pp. 4:2482.

PAHLAVAN, A. A., FREUND, J. B., 2011, "Effect of solid properties on slip at a fluid-solid interface", Phys Rev E., v. 83, pp. 021602.

PAUL, M., JONS, S. D., 2016, "Chemistry and fabrication of polymeric nanofiltration membranes: A review", Polymer, v. 103, pp. 417–456.

PERRY, M., LINDNER , C., 1989, "Intermediate reverse osmosis ultrafiltration (RO UF) membranes for concentration and desalting for low nolecular weight organic solutes", Desalination, v. 71, pp. 233–245

PERRY, R. H., GREEN, D. W., 1999, "Perry's Chemical Handbook". 7ª edição. New York: MacGraw – Hill.

PONTALIER, P., ISMAIL, A., GHOUL, M., 1997, "Mechanisms for the selective rejection of solutes in nanofiltration membranes", Sep. Purif. Technol., v. 12, pp. 175–181.

PRIHASTO, N., LIU, Q-F., KIM, S-H., 2009, "Pre-treatment strategies for seawater desalination by reverse osmosis system", Desalination, v. 249, pp. 308-316.

PROBSTEIN, R.F., 1994, “Physicochemical Hydrodynamics: An Introduction”, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York.

PRŮŠA, V., 2009, “On the influence of boundary condition on stability of Hagen–Poiseuille flow”, Computers and Mathematics with Applications, v. 57, pp. 763–771.

RASHIN, A. A., HONIG, B., 1985, “Reevaluation of the Born model of ion hydration”, J. Phys. Chem., v. 89, pp. 5588.

SAMSON, E., MARCHAND, J., 1999, “Numerical Solution of the Extended Nernst–Planck Model”, Journal of Colloid and Interface Science, v. 215, pp. 1-8.

SASSI, K. M., MUJTABA, I. M., 2012, “Effective design of reverse osmosis based desalination process considering wide range of salinity and seawater temperature”, Desalination, v. 306, pp. 8-16.

SCHAEP, J., VANDECASTEELE, C., 2001, “Evaluating the charge of nanofiltration membranes”, Journal of Membrane Science, v. 188, pp. 129–136.

SCHAEP, J., VAN DER BRUGGEN, B., VANDECASTEELE, C., WILMS, D., 1998, “Influence of ion size and charge in nanofiltration”, Separation and Purification Technology, v. 14, pp. 155–162.

SCHÄFER, A. L., FANE, A. G., WAITE, T. D., 2005, “Nanofiltration – Principles and Applications”, Published by Elsevier Advanced Technology.

SCHIRG , P., WIDMER , F., 1992, “Characterization of nanofiltration membranes for the separation of aqueous dye salt solutions”, Desalination, v. 89, pp. 89–107.

SCHMATKO, T., HERVET, H., LEGER, L., 2005, “Friction and Slip at Simple Fluid-Solid Interfaces: The Roles of the Molecular Shape and the Solid-Liquid Interaction”, Phys. Rev. Lett., v. 94, pp. 244501.

SCHOCK, G., MIQUEL, A., 1987, “Mass transfer and pressure loss in spiral wound modules”, Desalination, v. 64, pp. 339–352.

SHALABI, E. W. A., SEPEHRNOORI, K., DELSHAD, M., 2014, “Mechanisms behind low salinity water injection in carbonate reservoirs”, Fuel, v. 121, pp. 11–19.

SHARP, K. V., ADRIAN, R. J., SANTIAGO, J. G., MOLHO, J. I., 2005, “Liquid flows in microchannels”, in: M. Gad-el-Hak (ed.), The MEMS Handbook, CRC Press, 2005.

SEMIÃO, A.J.C., SCHÄFER, A.I., 2013, “Removal of adsorbing estrogenic micropollutants by nanofiltration membranes. Part A—Experimental evidence”, J. Membr. Sci., v. 431, pp. 244-256.

STRAATSMA, J., BARGEMAN, G., VAN DER HORST, H. C., WESSELINGH, J. A., 2002, “Can nanofiltration be predicted by a model?”, J. Membr. Sci., v. 198, pp. 273 - 284.

STROESCU, M., STOICA-GUZUN, A., GHERGU, S., CHIRA, N., JIPA, I., 2013, “Optimization of fatty acids extraction from Portulaca oleracea seed using response surface methodology”, Ind Crops Prod., v. 43, pp. 405–411.

SU, B., DOU, M., GAO, X., SHANG, Y., GAO, C., 2012, “Study on seawater nanofiltration softening technology for offshore oilfield water and polymer flooding”, Desalination, v. 297, pp. 30–37.

SUN, G., BONACCURSO, E., FRAZ, V., Butt, H.-J., 2002, “Confined liquid: Simultaneous observation of a molecularly layered structure and hydrodynamic slip”, J. Chem. Phys., v. 117, pp. 10311-10314.

TANSEL, B., DIZGE, N., 2011, “Multi objective performance analysis of nanofiltration process to loading parameters by response surface approach”, Desalination, v. 272, pp. 164–169.

TAYLOR R., KRISHNA R., 1993, “Multicomponent Mass Transfer”. Wiley, New York, 1993, pp. 37-49.

THOMAS, J. E. (ORGANIZADOR), 2004. “Fundamentos de Engenharia de Petróleo” – 2ª edição – Rio de Janeiro. Interciência – Petrobras.

TORSÆTER, O., ABTAHI, M., 2003, “Experimental Reservoir Engineering Laboratory Work Book”. Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norway.

TSURU T., NAKAO, S.-I., KIMURA S., 1991, “Calculation of ion rejection by extended Nerst-Plank equation with charged reverse osmosis membranes for single and mixed electrolyte solutions”, J. Chem. Eng. JPN, v. 24 (4), pp. 511-517.

VAN DER BRUGGEN, B., GEENS, J., “Nanofiltration”, In: Li, N. N., Fane, A. G., Ho, W. S. W., Matsuura, T., Advanced Membrane Technology and Applications, chapter 11, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, EUA, 2008.

VAN DER BRUGGEN, B., VANDECASTEELE, C., 2002, “Distillation vs. membrane filtration: overview of process evolutions in seawater desalination”, Desalination, v. 143, pp. 207-218.

VASCONCELOS, M. A., 2009, “Contribuição da unidade de remoção de sulfato na redução de perdas por incrustação: um estudo comparado aplicado ao caso de uma plataforma de produção “offshore””. Faculdade Salesiana Maria Auxiliadora.

VEZZANI, D., BANDINI, S., 2002, “Donnan equilibrium and dielectric exclusion for characterization of nanofiltration membranes”, Desalination, v. 149, pp. 477-483.

WAN, L., HUANG, Y., 2017, “Slip length of confined liquid with small roughness of solid-liquid interfaces”, Phys Rev E., v. 95, pp. 1–9.

WANG, J., LUO, J., ZHANG, X., WAN, Y., 2016, “Concentration of ionic liquids by nanofiltration for recycling: Filtration behavior and modeling”, Sep. Purif. Technol., v. 165, pp. 18-26.

WANG , X., TSURU, T., NAKAO, S., KIMURA, S., 1995, “Electrolyte transport through nanofiltration membranes by the space-charge model and the comparison with Theorell-Meyer-Sievers model”, Journal of Membrane Science, v. 103, pp. 117–133.

WANG, P., ANDERKO, A., 2001, “Computation of dielectric constants of solvent mixtures and electrolyte solutions”, Fluid Phase Equilib., v. 186, pp. 103–122.

WEIS, A., BIRD, M. R., NYSTRÖM, M., WRIGHT, C., 2005, “The influence of morphology, hydrophobicity and charge upon the long-term performance of ultrafiltration membranes fouled with spent sulphite liquor”, Desalination, v. 175, pp. 73-85

WESSELINGH, J. A., KRISHNA, R, 1990. “Mass Transfer”. Ellis Horwood, New York.

WOLF, P. H., SIVERNS, S., MONTI, S., 2005, “UF membranes for RO desalination pretreatment”, Desalination, v. 182, pp. 293-300.

WU, K., CHEN, Z., XU, J., HU, Y., LI, J., DONG, X., LIU, Y., CHEN, M, 2016, “A universal model of water flow through nanopores in unconventional reservoirs: relationships between slip, wettability and viscosity”, Apresentado no SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Dubai, UAE, 26-28 Setembro 2016. SPE-181543-MS.

YAROSHCHUK, A. E., 2000, “Dielectric exclusion of ions from membranes”, Adv. Colloid Interface Sci., v. 85, pp. 193-230.

ZEINIJAHROMI, A., LEMON, P., BEDRIKOVETSKY, P., 2011, “Effects of induced fines migration on water cut during waterflooding”, Journal of Petroleum Science and Engineering, v. 78, pp. 609–617.

ZERAFAT, M. M., SHARIATI-NIASSAR, M., HASHEMI, S. J., SABBAGHI, S., ISMAIL, A. F., MATSUURA, T., 2013, “Mathematical modeling of nanofiltration for concentrated electrolyte solutions”, Desalination, v. 320, pp. 17-23.

ZHANG, C., CHEN, Y., 2014, “Slip behavior of liquid flow in rough nanochannels”, Chemical Engineering and Processing, v. 85, pp. 203-208.

ZHOU, X., DONG, M., MAINI, B., 2013, “The dominant mechanism of enhanced heavy oil recovery by chemical flooding in a two-dimensional physical model”, Fuel, v. 108, pp. 261–268.

ZODROW, K., BRUNET, L., MAHENDRA, S., LI, D., ZHANG, A., LI, Q., ALVAREZ, P. J. J., 2009, “Polysulfone ultrafiltration membranes impregnated with silver nanoparticles

show improved biofouling resistance and virus removal", Water Research, v. 43, pp. 715–723.

APÊNDICE A: DESENVOLVIMENTO DAS EQUAÇÕES DE TRANSPORTE

A.1 Simplificação das Equações da Continuidade e Navier-Stokes

A partir das premissas consideradas na Seção 3.1.2 é possível simplificar alguns termos das Equações da Continuidade e Navier-Stokes conforme mostrado a seguir:

Equação da continuidade: $$\frac{\partial u_x}{\partial x} = 0 \tag{A.1}$$

Equação do movimento (direção r): $$0 = -\frac{\partial p}{\partial r} \tag{A.2}$$

Equação do movimento (direção θ): $$0 = -\frac{\partial p}{\partial \theta} \tag{A.3}$$

Equação do movimento (direção x): $$0 = -\frac{\partial p}{\partial x} + \eta \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial u_x}{\partial r}\right) \tag{A.4}$$

Como u_x é função somente de r, as derivadas parciais do segundo termo da Equação A.4 podem ser substituídas por derivadas ordinárias. Além disso, as Equações A.2 e A.3 indicam que a pressão p é função apenas de x.

A única maneira de uma função dependente apenas de r ser igual a uma função dependente apenas de x é que cada termo individualmente seja igual a uma constante, como por exemplo, C_0 (BIRD et al., 2002).

Dessa forma, a Equação A.4 fica:

$$\eta \frac{1}{r}\frac{d}{dr}\left(r\frac{du_x}{dr}\right) = C_0 = \frac{\mathrm{d}p}{dx} = -\frac{\Delta P}{\Delta x} \tag{A.5}$$

E então:

$$\frac{d}{dr}\left(r\frac{du_x}{dr}\right) = -\frac{r}{\eta}\frac{\Delta P}{\Delta x} \tag{A.6}$$

Integrando-se uma vez a Equação A.6 em relação à r, tem-se:

$$r\frac{du_x}{dr} = -\left(\frac{1}{\eta}\frac{\Delta p}{\Delta x}\right)\frac{r^2}{2} + C_1 \tag{A.7}$$

$$\frac{du_x}{dr} = -\left(\frac{1}{\eta}\frac{\Delta p}{\Delta x}\right)\frac{r}{2} + \frac{C_1}{r} \tag{A.8}$$

Onde C_1 é a constante de integração.

A.2 Obtenção das constantes de integração das equações de velocidade

A velocidade u_x é finita, portanto a aplicação da condição de contorno 2 (CC2) no perfil de velocidades mostrado na Equação 3.5 implica que:

$$C_1 = 0 \tag{A.9}$$

Aplicando-se então as condições de contorno 1 de não-deslizamento (CC1_não-deslizamento) e a de deslizamento (CC1_deslizamento), respectivamente, no perfil de velocidades descrito pela Equação 3.5 e considerando que $C_1 = 0$ conforme concluído anteriormente (Equação A.9), tem-se que:

Condição de não-deslizamento: $$0 = -\left(\frac{1}{\eta}\frac{\Delta p}{\Delta x}\right)\frac{{r_p}^2}{4} + C_2 \tag{A.10}$$

Condição de deslizamento: $$-l_s\left[-\left(\frac{1}{\eta}\frac{\Delta p}{\Delta x}\right)\frac{r_p}{2}\right] = -\left(\frac{1}{\eta}\frac{\Delta p}{\Delta x}\right)\frac{r^2}{4} + {C_2}' \tag{A.11}$$

Portanto, isolando-se as constantes de integração para a condição de não-deslizamento (C_2) e para a condição de deslizamento (${C_2}'$) nas Equações A.10 e A.11, tem-se que:

Condição de não-deslizamento: $$C_2 = \left(\frac{1}{\eta}\frac{\Delta p}{\Delta x}\right)\frac{{r_p}^2}{4} \tag{A.12}$$

Condição de deslizamento: $${C_2}' = -l_s\left[-\left(\frac{1}{\eta}\frac{\Delta p}{\Delta x}\right)\frac{r_p}{2}\right] + \left(\frac{1}{\eta}\frac{\Delta p}{\Delta x}\right)\frac{r^2}{4} \tag{A.13}$$

A.3 Obtenção da velocidade média através da integração na área do poro

A velocidade média do solvente no poro U_x pode ser calculada através da integração do perfil de velocidades na área, conforme mostrado na Equação A.14:

$$U_x = \frac{1}{A_T}\int_{A_{r=r_0}}^{A_{r=r_p}} u_x(r)dA \tag{A.14}$$

Onde A_T é a área total do poro e dA é a área infinitesimal no raio r, definidas pelas Equações A.15 e A.16.

$$A_T = \pi {r_p}^2 \tag{A.15}$$

$$dA = 2\pi r dr \tag{A.16}$$

Substituindo-se as Equação A.15 e A.16 em A.14, tem-se para as condições de não-deslizamento e de deslizamento, respectivamente:

Condição de não-deslizamento: $$U_{x,nd} = \frac{1}{\pi {r_p}^2} \int_{r=0}^{r=r_p} \frac{{r_p}^2}{4\eta} \frac{\Delta P}{\Delta x} \left[1 - \left(\frac{r}{r_p}\right)^2\right] 2\pi r dr \tag{A.17}$$

Condição de deslizamento: $$U_{x,d} = \frac{1}{\pi {r_p}^2} \int_{r=0}^{r=r_p} \frac{{r_p}^2}{4\eta} \frac{\Delta P}{\Delta x} \left[1 - \left(\frac{r}{r_p}\right)^2 + \frac{2l_s}{r_p}\right] 2\pi r dr \tag{A.18}$$

Rearranjando e integrando, tem-se:

Condição de não-deslizamento: $$U_{x,nd} = \frac{1}{\pi {r_p}^2} \frac{{r_p}^2}{4\eta} \frac{\Delta P}{\Delta x} 2\pi \int_{r=0}^{r=r_p} \left[r - \frac{r^3}{{r_p}^2}\right] dr \tag{A.19}$$

$$U_{x,nd} = \frac{1}{2\eta} \frac{\Delta P}{\Delta x} \left[\frac{{r_p}^2}{2} - \frac{{r_p}^4}{4\,{r_p}^2}\right] \tag{A.20}$$

Condição de deslizamento: $$U_{x,d} = \frac{1}{\pi {r_p}^2} \frac{{r_p}^2}{4\eta} \frac{\Delta P}{\Delta x} 2\pi \int_{r=0}^{r=r_p} \left[r - \frac{r^3}{{r_p}^2} + \frac{2l_s r}{r_p}\right] dr \tag{A.21}$$

$$U_{x,d} = \frac{1}{2\eta} \frac{\Delta P}{\Delta x} \left[\frac{{r_p}^2}{2} - \frac{{r_p}^4}{4\,{r_p}^2} + \frac{2l_s {r_p}^2}{2\,r_p}\right] \tag{A.22}$$

APÊNDICE B: OBTENÇÃO DA VELOCIDADE MÉDIA COM DESLIZAMENTO

B.1 Obtenção dos perfis de velocidade nas camadas externa e interna

O perfil de velocidades nas camadas externa e interna foram obtidas aplicando-se as condições de contorno definidas pelas Equações 3.19 a 3.22 na Equação 3.5.

Assim, o perfil de velocidades na camada **externa** fica:

Aplicando CC1(e): $$-l_s\left[-\left(\frac{1}{\eta_E}\frac{\Delta p}{\Delta x}\right)\frac{r_p}{2}+\frac{C_{1E}}{r_p}\right]=-\left(\frac{1}{\eta_E}\frac{\Delta p}{\Delta x}\right)\frac{{r_p}^2}{4}+C_{1E}lnr_p+C_{2E} \quad \text{(B.1)}$$

Aplicando CC2(e): $$u_{x,int}=-\left(\frac{1}{\eta_E}\frac{\Delta p}{\Delta x}\right)\frac{{r_{int}}^2}{4}+C_{1E}lnr_{int}+C_{2E} \quad \text{(B.2)}$$

Subtraindo-se a equação B.1 da equação B.2 tem-se que:

$$u_{x,int}+l_s\left[-\left(\frac{1}{\eta_E}\frac{\Delta p}{\Delta x}\right)\frac{r_p}{2}+\frac{C_{1E}}{r_p}\right]=-\left(\frac{1}{\eta_E}\frac{\Delta p}{\Delta x}\right)\frac{({r_{int}}^2-{r_p}^2)}{4}+C_{1E}ln\left(\frac{r_{int}}{r_p}\right) \quad \text{(B.3)}$$

Rearranjando:

$$C_{1E}ln\left(\frac{r_{int}}{r_p}\right)-\frac{C_{1E}}{r_p}l_s=u_{x,int}-l_s\left(\frac{1}{\eta_E}\frac{\Delta p}{\Delta x}\right)\frac{r_p}{2}+\left(\frac{1}{\eta_E}\frac{\Delta p}{\Delta x}\right)\frac{({r_{int}}^2-{r_p}^2)}{4} \quad \text{(B.4)}$$

Chegando-se a:

$$C_{1E}=\frac{u_{x,int}-\frac{1}{\eta_E}\frac{\Delta p}{\Delta x}\left[\frac{r_p}{2}l_s-\frac{({r_{int}}^2-{r_p}^2)}{4}\right]}{ln\left(\frac{r_{int}}{r_p}\right)-\frac{l_s}{r_p}} \quad \text{(B.5)}$$

A partir da equação B.1, isolando-se C_{2E}, tem-se:

$$C_{2E}=-C_{1E}lnr_p+\left(\frac{1}{\eta_E}\frac{\Delta p}{\Delta x}\right)\frac{{r_p}^2}{4}+\left(\frac{1}{\eta_E}\frac{\Delta p}{\Delta x}\right)\frac{r_p}{2}l_s-\frac{C_{1E}}{r_p}l_s \quad \text{(B.6)}$$

O perfil de velocidades na camada **interna** fica:

Aplicando CC1(i): $$u_{x,int}=-\left(\frac{1}{\eta_I}\frac{\Delta p}{\Delta x}\right)\frac{{r_{int}}^2}{4}+C_{1I}lnr_{int}+C_{2I} \quad \text{(B.7)}$$

Aplicando CC2(i): $$u_x|_{r=0} = -\left(\frac{1}{\eta_I}\frac{\Delta p}{\Delta x}\right)\frac{r^2}{4}\bigg|_{r=0} + C_{1I}\,lnr|_{r=0} + C_{2I} \tag{B.8}$$

Chegando-se a:

$$C_{1I} = 0 \qquad (u_x \text{ é finita}) \tag{B.9}$$

$$C_{2I} = u_{x,int} + \left(\frac{1}{\eta_I}\frac{\Delta p}{\Delta x}\right)\frac{{r_{int}}^2}{4} \tag{B.10}$$

Uma relação válida é que a tensão realizada pelo fluido da camada externa na interface é a mesma tensão sentida pelo fluido na camada interna da interface.

Assim, pela Lei de Newton da viscosidade tem-se que (BIRD *et al*, 2002):

$$\tau_{rx} = \eta\,\frac{du_{x,int}}{dr} \tag{B.11}$$

Onde:

τ_{rx} = Tensão na direção x em uma área perpendicular à direção r.

Dessa forma, tem-se para as camadas:

Externa: $$\tau_{rxE} = \eta_E\left[\left(-\frac{1}{\eta_E}\frac{\Delta p}{\Delta x}\right)\frac{r}{2} + \frac{1}{r}\left(\frac{u_{x,int} - \left(\frac{1}{\eta_E}\frac{\Delta p}{\Delta x}\right)\left(\frac{r_p}{2}l_s - \frac{{r_{int}}^2 - {r_p}^2}{4}\right)}{ln\left(\frac{r_{int}}{r_p}\right) - \frac{l_s}{r_p}}\right)\right] \tag{B.12}$$

Interna: $$\tau_{rxI} = -\left(\frac{\Delta p}{\Delta x}\right)\frac{r}{2} \tag{B.13}$$

Igualando-se as tensões externa e interna avaliadas em $r = r_{int}$, tem-se:

$$\frac{\eta_E}{r_{int}}\left(u_{x,int} - \left(\frac{1}{\eta_E}\frac{\Delta p}{\Delta x}\right)\left(\frac{r_p}{2}l_s - \frac{{r_{int}}^2 - {r_p}^2}{4}\right)\right) = \left[\frac{\Delta p}{\Delta x}\frac{r_{int}}{2} - \frac{\Delta p}{\Delta x}\frac{r_{int}}{2}\right]\left[ln\left(\frac{r_{int}}{r_p}\right) - \frac{l_s}{r_p}\right] \tag{B.14}$$

O termo do lado direito da equação B.14 é nulo. Logo, a velocidade na interface é:

$$u_{x,int} = \left(\frac{1}{\eta_E}\frac{\Delta p}{\Delta x}\right)\left(\frac{r_p}{2}l_s - \frac{{r_{int}}^2 - {r_p}^2}{4}\right) \tag{B.15}$$

A partir da equação B.15 é possível calcular C_{1E}, C_{2E} e C_{2I}, através das equações B.5, B.7 e B.10 respectivamente. Assim, tem-se que:

$$C_{1E} = \frac{\left(\frac{1}{\eta_E}\frac{\Delta p}{\Delta x}\right)\left(\frac{r_p}{2}l_s - \frac{{r_{int}}^2 - {r_p}^2}{4}\right) - \frac{1}{\eta_E}\frac{\Delta p}{\Delta x}\left[\frac{r_p}{2}l_s - \frac{({r_{int}}^2 - {r_p}^2)}{4}\right]}{ln\left(\frac{r_{int}}{r_p}\right) - \frac{l_s}{r_p}} = 0 \tag{B.16}$$

$$C_{2E} = \left(\frac{1}{\eta_E}\frac{\Delta p}{\Delta x}\right)\frac{{r_p}^2}{4} + \left(\frac{1}{\eta_E}\frac{\Delta p}{\Delta x}\right)\frac{r_p}{2}l_s = \left(\frac{1}{\eta_E}\frac{\Delta p}{\Delta x}\right)\frac{{r_p}^2}{4}\left(1 + \frac{2l_s}{r_p}\right) \tag{B.17}$$

$$C_{2I} = \left(\frac{1}{\eta_E}\frac{\Delta p}{\Delta x}\right)\left(\frac{r_p}{2}l_s - \frac{{r_{int}}^2 - {r_p}^2}{4}\right) + \left(\frac{1}{\eta_I}\frac{\Delta p}{\Delta x}\right)\frac{{r_{int}}^2}{4} \tag{B.18}$$

Os perfis de cada camada podem ser expressos por:

Externa: $$u_{xE} = -\left(\frac{1}{\eta_E}\frac{\Delta p}{\Delta x}\right)\frac{r^2}{4} + C_{2E} \tag{B.19}$$

Interna: $$u_{xI} = -\left(\frac{1}{\eta_I}\frac{\Delta p}{\Delta x}\right)\frac{r^2}{4} + C_{2I} \tag{B.20}$$

A velocidade média U_x do solvente no poro pode ser calculada através de integração das velocidades em cada camada na área do poro. Assim,

$$U_x = \frac{1}{A_T}\int_{A_{r=r_{int}}}^{A_{r=r_p}} u_{xE}\, dA + \frac{1}{A_T}\int_{A_{r=0}}^{A_{r=r_{int}}} u_{xI}\, dA \tag{B.21}$$

Onde A_T é a área total do poro e dA é a área infinitesimal no raio r, definidas pelas Equações B.22 e B.23 a seguir.

$$A_T = \pi {r_p}^2 \tag{B.22}$$

$$dA = 2\pi r dr \tag{B.23}$$

Substituindo-se as Equações B.19, B.20, B.22 e B.23 na Equação 3.65, tem-se:

$$U_x = \frac{2\pi}{\pi {r_p}^2}\int_{r_{int}}^{r_p}\left[-\left(\frac{1}{\eta_E}\frac{\Delta p}{\Delta x}\right)\frac{r^3}{4} + C_{2E}r\right]dr + \frac{2\pi}{\pi {r_p}^2}\int_0^{r_{int}}\left[-\left(\frac{1}{\eta_I}\frac{\Delta p}{\Delta x}\right)\frac{r^3}{4} + C_{2I}r\right]dr \tag{B.24}$$

Integrando, tem-se:

$$U_x = \frac{2}{{r_p}^2}\left[-\frac{1}{\eta_E}\frac{\Delta p}{\Delta x}\left(\frac{{r_p}^4 - {r_{int}}^4}{16}\right) + C_{2E}\left(\frac{{r_p}^2 - {r_{int}}^2}{2}\right)\right] + \frac{2}{{r_p}^2}\left[-\frac{1}{\eta_I}\frac{\Delta p}{\Delta x}\frac{{r_{int}}^4}{16} + C_{2I}\frac{{r_{int}}^2}{2}\right] \tag{B.25}$$

Substituindo-se as constantes definidas nas Equações B.17 e B.18 na Equação B.25, tem-se:

$$U_x = \frac{2}{{r_p}^2}\left[-\frac{1}{\eta_E}\frac{\Delta p}{\Delta x}\left(\frac{{r_p}^4-{r_{int}}^4}{16}\right)+\left[\left(\frac{1}{\eta_E}\frac{\Delta p}{\Delta x}\right)\frac{{r_p}^2}{4}\left(1+\frac{2l_s}{r_p}\right)\right]\left(\frac{{r_p}^2-{r_{int}}^2}{2}\right)\right]+$$

$$+\frac{2}{{r_p}^2}\left\{-\frac{1}{\eta_I}\frac{\Delta p}{\Delta x}\frac{{r_{int}}^4}{16}+\left[\left(\frac{1}{\eta_E}\frac{\Delta p}{\Delta x}\right)\left(\frac{r_p}{2}l_s-\frac{{r_{int}}^2-{r_p}^2}{4}\right)+\left(\frac{1}{\eta_I}\frac{\Delta p}{\Delta x}\right)\frac{{r_{int}}^2}{4}\right]\frac{{r_{int}}^2}{2}\right\} \quad \text{(B.26)}$$

Rearranjando:

$$U_x = \frac{2}{{r_p}^2}\left\{\frac{1}{\eta_E}\frac{\Delta p}{\Delta x}\left[\frac{-{r_p}^4}{16}+\frac{{r_{int}}^4}{16}+\frac{{r_p}^2}{4}\left(1+\frac{2l_s}{r_p}\right)\left(\frac{{r_p}^2-{r_{int}}^2}{2}\right)\right]\right\}+$$

$$+\frac{2}{{r_p}^2}\left\{-\frac{1}{\eta_I}\frac{\Delta p}{\Delta x}\frac{{r_{int}}^4}{16}+\left[\left(\frac{1}{\eta_E}\frac{\Delta p}{\Delta x}\right)\left(\frac{r_p}{2}l_s-\frac{{r_{int}}^2-{r_p}^2}{4}\right)\frac{{r_{int}}^2}{2}+\left(\frac{1}{\eta_I}\frac{\Delta p}{\Delta x}\right)\frac{{r_{int}}^4}{8}\right]\right\} \quad \text{(B.27)}$$

Rearranjando:

$$U_x = \frac{1}{\eta_E}\frac{\Delta p}{\Delta x}\left[\frac{-{r_p}^2}{8}+\frac{{r_{int}}^4}{8\,{r_p}^2}+\frac{1}{2}\left(1+\frac{2l_s}{r_p}\right)\left(\frac{{r_p}^2-{r_{int}}^2}{2}\right)\right]-$$

$$-\frac{1}{\eta_I}\frac{\Delta p}{\Delta x}\frac{{r_{int}}^4}{8\,{r_p}^2}+\left(\frac{1}{\eta_E}\frac{\Delta p}{\Delta x}\right)\left(\frac{{r_{int}}^2}{2\,r_p}l_s-\frac{{r_{int}}^4}{4\,{r_p}^2}+\frac{{r_{int}}^2}{4}\right)+\left(\frac{1}{\eta_I}\frac{\Delta p}{\Delta x}\right)\frac{{r_{int}}^4}{4\,{r_p}^2} \quad \text{(B.28)}$$

Rearranjando:

$$U_x = \frac{1}{\eta_E}\frac{\Delta p}{\Delta x}\frac{{r_p}^2}{8}\left[-1+\frac{{r_{int}}^4}{{r_p}^4}+4\left(1+\frac{2l_s}{r_p}\right)\left(\frac{1}{2}-\frac{{r_{int}}^2}{2\,{r_p}^2}\right)\right]-$$

$$-\frac{1}{\eta_I}\frac{\Delta p}{\Delta x}\frac{{r_p}^2}{8}\left(\frac{{r_{int}}^4}{{r_p}^4}-2\frac{{r_{int}}^4}{{r_p}^4}\right)+\frac{1}{\eta_E}\frac{\Delta p}{\Delta x}\frac{{r_p}^2}{8}\left(4\frac{{r_{int}}^2}{{r_p}^3}l_s-2\frac{{r_{int}}^4}{{r_p}^4}+2\frac{{r_{int}}^2}{{r_p}^2}\right) \quad \text{(B.29)}$$

Rearranjando:

$$U_x = \frac{\Delta p}{\Delta x}\frac{{r_p}^2}{8}\left\{\frac{1}{\eta_E}\left[-1+\frac{{r_{int}}^4}{{r_p}^4}+\left(4+\frac{8l_s}{r_p}\right)\left(\frac{1}{2}-\frac{{r_{int}}^2}{2\,{r_p}^2}\right)+\left(4\frac{{r_{int}}^2}{{r_p}^3}l_s-2\frac{{r_{int}}^4}{{r_p}^4}+2\frac{{r_{int}}^2}{{r_p}^2}\right)\right]+\right.$$

$$\left.+\frac{1}{\eta_I}\left(\frac{{r_{int}}^4}{{r_p}^4}\right)\right\} \quad \text{(B.30)}$$

Rearranjando:

$$U_x = \frac{\Delta p}{\Delta x}\frac{{r_p}^2}{8}\left[\frac{1}{\eta_E}\left(-1+\frac{{r_{int}}^4}{{r_p}^4}+2-2\frac{{r_{int}}^2}{{r_p}^2}+4\frac{l_s}{r_p}-4\frac{{r_{int}}^2}{{r_p}^3}l_s+4\frac{{r_{int}}^2}{{r_p}^3}l_s-2\frac{{r_{int}}^4}{{r_p}^4}+\right.\right.$$

$$\left.\left.+2\frac{{r_{int}}^2}{{r_p}^2}\right)+\frac{1}{\eta_I}\left(\frac{{r_{int}}^4}{{r_p}^4}\right)\right] \quad \text{(B.31)}$$

O rearranjo da Equação B.31 leva à equação da velocidade média representada pela Equação 3.23 na Seção 3.2.1.