DESSALINIZAÇÃO DA ÁGUA DA BAÍA DE GUANABARA POR DESTILAÇÃO COM MEMBRANAS EM PERMEADORES COM ESPAÇAMENTO DE AR

Bruno Valim Marques da Silva

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientadores: Fabiana Valéria Fonseca
Cristiano Piacsek Borges

Rio de Janeiro

Fevereiro de 2019

DESSALINIZAÇÃO DA ÁGUA DA BAÍA DE GUANABARA POR DESTILAÇÃO COM MEMBRANAS EM PERMEADORES COM ESPAÇAMENTO DE AR

Bruno Valim Marques da Silva

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS (EPQB) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS.

Examinada por:

Prof. Fabiana Valéria Fonseca, D.Sc.

Prof. Cristiano Piacsek Borges, D.Sc.

Prof. Verônica Maria Araújo Calado, D.Sc.

Eng. Ana Claúdia F. Pedreiras de Cerqueira, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

FEVEREIRO DE 2019

Silva, Bruno Valim Marques da

Dessalinização da água da baía de guanabara por destilação com membranas em permeadores com espaçamento de ar/Bruno Valim Marques da Silva. – Rio de Janeiro: EQ/UFRJ, 2019.

XXI, 111 p.: il.; 29, 7cm.

Orientadores: Fabiana Valéria Fonseca
Cristiano Piacsek Borges

Dissertação (mestrado) – UFRJ/EQ/Programa de Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2019.

Referências Bibliográficas: p. 76 – 84.

1. Destilação. 2. Membrana. 3. Pressão de vapor. I. Fonseca, Fabiana Valéria *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, EQ, Programa de Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos. III. Título.

Aos meus avós, Maria Aparecida
Breves e Francisco Paulo Valim
(in memorian).

Agradecimentos

Gostaria de agradecer, primeiramente, a Deus pelo dom da vida, pois com a ajuda e os ensinamentos dele posso seguir em buscar dos meus sonhos.

Aos meus pais Dulcinéia e Juscelino, minha fonte de inspiração, por todo suporte e apoio durante o período que me dediquei à etapa da minha formação profissional. À minha irmã Simone, que além de irmã, é uma grande amiga, que sempre me ajudou em tudo que eu precisava.

Aos amigos do laboratório PAM, Omayra (minha terceira orientadora) Cátia, Marcos, Karla, Roberto (Bob), Amanda, Nity e Giselle por todo o suporte na execução para realização dessa dissertação.

Aos meus orientadores, Professores Fabiana e Cristiano, ótimos profissionais e pessoas, pela a confiança depositada em mim para fazer essa pesquisa. Terei uma eterna gratidão pelos conhecimentos adquiridos através deles. À Escola de Química, especialmente à Professora Verônica, que me atendeu e acreditou no meu sonho de fazer o mestrado.

Aos amigos, Sérgio, Tamires e Ricardo, que sempre estiveram ao meu lado nos momentos de descontração livrando-me dos dias massacrante de aulas e trabalhos.

À Maria Rosa, uma pessoa muito especial, que entrou na minha vida graças ao mestrado e que permanecerá para sempre ao meu lado. Uma pessoa que me ajuda muito, que com sua paciência me encantou e fez com que eu me tornasse uma pessoa melhor.

À Petrobrás que me deu apoio financeiro para conseguir realizar esta pesquisa e tornar essa dissertação real. Ao time da Rolls Royce e aos engenheiros da Eletronuclear, Laviron, Aurimar, Adenarte, Tiago e Deise, que sempre me apoiaram e motivaram à permanecer nessa carreira acadêmica.

Resumo da Dissertação apresentada à EPQB/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

DESSALINIZAÇÃO DA ÁGUA DA BAÍA DE GUANABARA POR DESTILAÇÃO COM MEMBRANAS EM PERMEADORES COM ESPAÇAMENTO DE AR

Bruno Valim Marques da Silva

Fevereiro/2019

Orientadores: Fabiana Valéria Fonseca
Cristiano Piacsek Borges

Programa: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos

Neste trabalho, utilizou-se a destilação por membranas com espaçamento de ar (DMEA) para estudar o seu desempenho de o processo para dessalinização da água da baía de Guanabara. Um sistema de bancada foi montado a partir da fabricação de um módulo de permeação. Inicialmente, diferentes fatores de entrada foram variados com solução de NaCl para avaliar as variáveis de saída. A temperatura da alimentação foi o único fator de entrada que mostrou real importância ao processo; os demais fatores mostraram pouca importância ao processo, não sendo desprezados. Com a água da baía de Guanabara, foram aplicados os mesmos fatores para avaliar suas respostas e compará-las e, além disso, foram realizados testes de longa duração e testes com o efluente concentrado. Os valores do fluxo do permeado obtidos com os experimentos foram próximos aos realizados com solução de 70 g/L de NaCl. Porém, os valores de rejeição foram inferiores aos valores dos testes anteriores com solução de NaCl. Nos testes de degradação da membrana, notou-se um período de estabilização do sistema, seguido de queda do fluxo, mantendo a rejeição em ascensão. Nos testes com o efluente concentrado, notou-se a redução do fluxo do permeado com o aumento da recuperação de água e a rejeição, praticamente, constante. Uma análise econômica foi elaborada, demonstrando que o alto custo do processo está relacionado ao custo de membrana. Porém, no futuro, com a ascensão do processo no mercado, os custos serão reduzidos podendo equiparar-se ao processo com osmose inversa (OI), atual líder mundial.

Abstract of Dissertation presented to EPQB/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

GUANABARA BAY WATER DESALINATION BY AIR GAP MEMBRANE DISTILLATION

Bruno Valim Marques da Silva

February/2019

Advisors: Fabiana Valéria Fonseca
Cristiano Piacsek Borges

Department: Biochemical and Chemical Process Engineering

In this work, air gap membrane distillation was used to study its performance for the desalination process of Guanabara Bay water. A bench system was developed by manufacturing of a permeation assembly. Different factors were varied with NaCl solutions to evaluate system answers. The feed temperature was the only factor among the evaluated ones that showed importance to the process; feed concentration and flow rate did not show importance for the Guanabara Bay water, the same facotrs were applied to evaluate their responses and in addition, long-term tests and tests with the concentrated effluent were carried out. The values of the permeate flux obtained with the experiments were similar to those of the 70 g/L NaCl solution, however, the rejection values were lower than the NaCl solution tests. In the membrane degradation tests, a period of stabilization of the system was observed, followed by a drop in the flow, keeping the rejection on the rise. The tests with the concentrated effluent showed the reduction of the permeate flux with the increase of the recovery of water and keeping the rejection constant. An economic analysis was elaborated, demonstrating that the higher cost of the process is related to the cost of membrane, but in the future, with the rise of the process in the market, the costs of the membrane will be reduced, being able to equate the process with reverse osmosis, current world leader.

Sumário

Agradecimentos **v**

Lista de Figuras **xi**

Lista de Tabelas **xiv**

Lista de Símbolos **xvi**

Lista de Abreviaturas **xx**

1 Introdução **1**

1.1 Objetivos 3

2 Revisão Bibliográfica **4**

2.1 Panorama sobre a água no mundo 4

2.2 Processo de dessalinização 7

2.2.1 Processos de dessalinização por métodos térmicos convencionais de separação 9

2.2.1.1 Destilação flash com múltiplo estágios (FME) 10

2.2.1.2 Destilação múltiplos efeitos (DME) 11

2.2.1.3 Compressão mecânica de vapor (CMV) 12

2.2.2 Processos de dessalinização com uso de membranas 13

2.2.2.1 Processo de osmose inversa (OI) 14

2.2.2.2 Processo de eletrodiálise (ED) 17

2.3 Processo de destilação por membranas 20
2.3.1 Fundamentos e princípios da destilação por membranas 21
2.3.2 Configurações para o processo de DM 24
2.3.2.1 Destilação por membrana por contato direto (DMCD) 24
2.3.2.2 Destilação por membranas por espaçamento de ar (DMEA) 25
2.3.2.3 Destilação por membranas a vácuo (DMV) 27
2.3.2.4 Destilação por membranas com gás de arraste (DMGA) 28
2.3.3 Características da membrana 30
2.3.4 Permeadores utilizados no processo de destilação por membranas 32
2.3.5 Mecanismos de transporte 34
2.3.5.1 Transferência de massa 34
2.3.5.2 Transferência de calor 38
2.3.6 DMEA aplicado em processos de dessalinização 39

3 Metodologia 42

3.1 Sistema de bancada de DMEA 42
3.2 Projeto do Módulo de DMEA para o sistema de bancada 43
3.3 Operação do sistema de bancada 46
3.4 Experimentos 47
3.5 Preparo de soluções 48
3.6 Comparação do processo de DMEA com a OI 48
3.6.1 Balanço de Massa da DMEA 48
3.6.2 Análise da osmose inversa 51

4 Resultados e Discussões 52

4.1 Avaliação dos Parâmetros 52
4.1.1 Efeito da temperatura de alimentação (T_a) 52
4.1.2 Efeito da concentração da alimentação (C_a) 54

4.1.3 Efeito da temperatura do fluido refrigerante (T_f) 57

4.1.4 Efeito da vazão da alimentação (Q_a) 59

4.2 Dessalinização da água da baía de Guanabara 61

4.2.1 Análise da água de baía de Guanabara 61

4.2.2 Avaliação da água da baia de Guanabara no sistema de DMEA 62

4.3 Teste de estabilidade do processo de DMEA 64

4.4 Análise do comportamento do sistema de DMEA com a água da Baía de Guanabara concentrada 66

4.5 Análise e comparação dos resultados da DMEA e a OI 68

5 Conclusões **72**

5.1 Sugestões para trabalhos futuros 74

5.2 Trabalhos em congressos 75

Referências Bibliográficas **76**

A **85**

B **90**

Lista de Figuras

2.1 Consumo global de água no mundo. Adaptado de SHIKLOMANOV (2014). 5

2.2 Perspectiva da demanda de água no mundo. Adaptado de CLAYTON (2011). 6

2.3 Processo de dessalinização. Adaptado de EL-DESSOUKY e ETTOUNEY (2002). 7

2.4 Tecnologia para o processo de dessalinização no mundo. Adaptado de SHAHZAD *et al.* (2017). 9

2.5 Processo de destilação FME. Adaptado de BUROS (2000). 11

2.6 Processo de DME. Adaptado de BUROS (2000). 12

2.7 Comparação entre as rejeições em diferentes tipos de membranas. Adaptado de KUCERA (2015). 13

2.8 Célula dividida em dois compartimentos divididos por uma membrana semipermeável: (a) movimentação da água por osmose da solução de baixa concentração para de alta concentração e (b) equilíbrio das concentrações em ambos recipientes. Adaptado de KUCERA (2015) . 15

2.9 Processo de osmose com uma pressão aplicada maior do que a pressão osmótica. Adaptado de KUCERA (2015). 16

2.10 Componentes básicos de um processo de dessalinização por osmose inversa. 16

2.11 Diagrama esquemático de uma célula tipo placa-quadro de uma célula de ED. Adaptado de BAKER (2004). 18

2.12 Diagrama de uma típica planta de ED. Adaptado de BAKER (2004). 19

2.13 Fenômenos de polarização de temperatura e de concentração no processo de DM. Adaptado de TAI *et al.* (2019). 23

2.14 Configuração do processo de destilação por membranas por contato direto. 24

2.15 Configuração do processo de destilação por membranas com espaçamento de ar. 26

2.16 Configuração do processo de destilação por membranas a vácuo. . . . 27

2.17 Configuração do processo de destilação por membranas com gás de varredura. 29

2.18 Arranjo em série e em paralelo das resistências à transferência de massa em um processo de DM. Adaptado de AL-ANEZI *et al.* (2012). 36

2.19 Mecanismo de transporte de massa no processo de DM (a) na região de Knudsen, (b) na região contínua e (c) na região de transição. . . . 36

3.1 Representação esquemática do Sistema de bancada para o processo DMEA. 43

3.2 Representação gráfica do projeto do módulo para o sistema de bancada para o processo DMEA. 44

3.3 Representação gráfica da região interna do módulo para o sistema de bancada de DMEA. 46

3.4 Comportamento do fluxo. 49

3.5 Comportamento do fluxo da água da baía de Guanabara em função da temperatura de alimentação. 50

4.1 Representação gráfica da influência da temperatura da solução de alimentação no permeado. 53

4.2 Comportamento do fluxo do permeado e da atividade da água com acréscimo de NaCl na solução de alimentação 55

4.3 Efeito da concentração da alimentação no fluxo do permeado. 56

4.4 Efeito da concentração da alimentação na permeabilidade da membrana. 57

4.5 Efeito da temperatura do fluido refrigerante na diferença de pressão de vapor. 58

4.6 Efeito da variação da temperatura do fluído refrigerante (T_f) no fluxo do permeado. 58

4.7 Efeito da vazão de alimentação no sistema de DMEA na (a) água destilada, (b) solução de 25 g/L de NaCl e (c) solução de 35 g/L de NaCl. 60

4.8 Comparação da variação do fluxo do permeado da água da baía de Guanabara com a solução de NaCl. 63

4.9 Variação da rejeição de sal no permeado em função da temperatura de alimentação com T_f = 20°C e Q_a = 120 L/h. 63

4.10 Comportamento da rejeição de sal do permeado da amostra da água da baía de Guanabara em função da temperatura de alimentação. . . 64

4.11 Comportamento do fluxo do permeado no sistema de DMEA no período de 10 horas a T_a = 80°C, T_f = 20°C e Q_a = 120 L/h. 65

4.12 Comportamento da rejeição de sal do permeado no sistema de DMEA no período de 10 horas a T_a = 80°C, T_f = 20°C e Q_a = 120 L/h. . . . 66

4.13 Comportamento do fluxo do premeado com a recuperação de água de 10%,25% e 50% com T_a=80°C, Q_a=120 L/h, T_f=20°C e Q_f=15 L/min. 67

4.14 Comportamento da rejeição de sal em função da concentração da água da baía de Guanabara. 67

4.15 Análise do custo do processo de destilação com membranas em função do custo da membrana. 71

Lista de Tabelas

2.1 Distribuição da água no mundo. Adaptado de EL-DESSOUKY e ETTOUNEY (2002) 5

2.2 Comparação de diferentes tecnologias para dessalinização. Adaptado de GONZÁLEZ *et al.* (2017) 21

2.3 Comparação dos diferentes tipos de módulos utilizados no processo de destilação por membranas. Adaptado de CURCIO e DRIOLI (2005). 33

2.4 Parâmetros operacionais e fluxo do permeado de diferentes processos de dessalinização através da DMEA 41

3.1 Característica da membrana utilizada no processo de DMEA. 43

3.2 Dimensões dos componentes para o projeto de fabricação do módulo de DMEA 45

3.3 Valores dos parâmetros de entrada do balanço de massa e características do elemento de integração 50

3.4 Parâmetros de entrada do sistema de osmose inversa e características da membrana e configuração utilizadas. 51

4.1 Valores do coeficiênte de determinação e a equação da regreção linear para determinação do efeito da concentração da alimentação no fluxo do permeado 56

4.2 Características da água da baia de Guanabara 62

4.3 Condutividade das amostras da água da baía de Guanabara após serem concentradas no rotaevaporador 66

4.4 Comparação dos processos de DMEA e OI. 68

4.5 Comparação da análise econômica entre os processos de destilação com membranas e osmose inversa 70

Lista de Símbolos

C_a	Concentração de alimentação do processo, p. 46
C_m	Coeficiente do processo de DM, p. 34
C_p	Concentração de saída do módulo de permeação do vapor, p. 62
C_{a1}	Concentração de saída do módulo de permeação, p. 62
C_{ab}	Concentração da alimentação no *bulk*, p. 23
C_{ai}	Concentração de saída do módulo de permeação, p. 62
C_{am}	Concentração da alimentação na superfície membrana, p. 23
C_{kn}	Coeficiente do processo na região de Knudsen, p. 37
C_{pb}	Concentração do permeado no *bulk*, p. 23
C_{pm}	Concentração do permeado na superfície da membrana, p. 23
D	Coeficiente de difusão, p. 37
K_b	Constante de Boltzman, p. 36
K_m	Condutividade térmica média entre a membrana e o vapor, p. 39
K_n	Número de Knudsen, p. 36
M_w	Peso molecular do vapor de água, p. 37
P	Pressão total no interior do poro, p. 36
P_0	Pressão de saturação da água pura em função da temperatura absoluta dada, p. 35

P_a Pressão de vapor na superfície dos poros da membrana no lado alimentação, p. 34

P_b Pressão de vapor na superfície dos poros da membrana no lado do permeado, p. 34

P_v Pressão de vapor, p. 35

$P_{alimentacao}$ Pressão da alimentação, p. 30

P_{ar} Pressão do ar dentro dos poros da membrana, p. 37

P_{poro} Pressão do ar no interior do poro, p. 30

$P_{processo}$ Pressão da solução em ambos os lados da membrana, p. 30

P_{sat} Pressão de vapor de saturação da água, p. 34

Q_a Fluxo de calor da alimentação, p. 38

Q_a Vazão de alimentação do processo, p. 46

Q_m Fluxo de calor na membrana, p. 39

Q_p Fluxo de calor do permeado, p. 39

Q_p Vazão de saída do módulo de permeação do vapor, p. 62

Q_t Fluxo total de calor, p. 39

Q_{a1} Vazão de saída do módulo de permeação, p. 62

Q_{ai} Vazão de saída do módulo de permeação, p. 62

Q_{f1} Vazão de saída do módulo de permeação do fluido refrigerante, p. 62

Q_f Vazão do fluido refrigerante, p. 62

R Constante dos gases reais, p. 35

R Rejeição, p. 62

R_{kn} Resistência de Knudsen, p. 37

T Temperatura absoluta, p. 35

T_a Temperatura de alimentação do processo, p. 46

T_f Temperatura do fluido refrigerante, p. 46

T_m	Temperatura da membrana, p. 34
T_p	Temperatura de saída do módulo de permeação do vapor, p. 62
T_{a1}	Temperatura de saída do módulo de permeação, p. 62
T_{ab}	Temperatura da alimentação no *bulk*, p. 23
T_{ai}	Temperatura de saída do módulo de permeação, p. 62
T_{am}	Temperatura da alimentação na superfície membrana, p. 23
T_{f1}	Temperatura de saída do módulo de permeação do fluido refrigerante, p. 62
T_{pb}	Temperatura do permeado no *bulk*, p. 23
T_{pm}	Temperatura do permeado na superfície da membrana, p. 23
ΔH_v	Variação de entalpia da solução no estado gasoso, p. 35
ΔP	Variação de pressão, p. 15
$\Delta\pi$	Variação de pressão osmótica, p. 15
β	Ângulo de contato entre a solução e a superfície da membrana, p. 30
δ	Espessura da membrana, p. 37
γ	Caminho médio livre, p. 36
γ_L	Tensão superficial da membrana, p. 30
τ	Tortuosidade da membrana, p. 37
a_{NaCl}	Atividade da solução, p. 35
dA	Área do módulo, p. 62
d_e	Diâmetro da molécula, p. 36
d_p	Diâmetro médio de poro, p. 36
h_a	Coeficiente de transferência de calor da alimentação, p. 38
h_m	Coeficiente de transferência de calor na membrana, p. 39
h_p	Coeficiente de transferência de calor do permeado, p. 39

n_f	Número de fibras, p. 62
r	Raio do poro, p. 37
r_{max}	Tamanho máximo de poro, p. 30
x_{NaCl}	Fração molar, p. 35
J	Fluxo de massa, p. 34

Lista de Abreviaturas

CMV	Compressão mecânica a vapor, p. 8
CPC	Coeficientes de polarização de concentração, p. 23
CPT	Coeficientes de polarização de temperatura, p. 23
CTV	Compressão térmica a vapor, p. 8
DMCD	Destilação por membrana por contato direto, p. 24
DMEA	Destilação por membrana a vácuo, p. 24
DME	Destilação de múltiplos efeitos, p. 8
DMGV	Destilação por membrana com gás de varredura, p. 24
DMV	Destilação por membrana com gás de varredura, p. 24
DM	Destilação por membranas, p. 8
ED	Eletrodiálise, p. 8, 17
FAO	Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação, p. 5
FME	Flash em múltiplos estágios, p. 8
GH	Gás hidrato, p. 8
GOR	*Gained output ratio*, p. 25
GPU	*gas permeation unit*, p. 50
HDH	Congelamento e umidificação e desumidificação, p. 8
OD	Osmose direta, p. 8
OI	Osmose inversa, p. 8

OMS	Organização mundial da saúde, p. 7
PLE	Pressão de líquido de entrada, p. 28
PP	Polipropileno, p. 31
PTFE	Politetrafluorestileno, p. 31
PVC	policloreto de vinila, p. 43
PVDF	Fluoreto de polinilinideno, p. 31
ROSA	*Reverse Osmosis System Analysis*, p. 61
STD	Sólidos totais dissolvidos, p. 7, 56
TOC	Carbono orgânicos totais, p. 56
USGS	*United States Geological Survey*, p. 4

Capítulo 1

Introdução

Recursos naturais, como a água potável, sempre foram considerados pontos centrais para o crescimento e desenvolvimento de diversas civilizações desde o início dos tempos. Contudo, de décadas atrás aos dias de hoje, testemunhou-se um aumento significativo de seu consumo, isso devido, principalmente, à melhora dos padrões de vida, ao aumento da população e ao crescimento massivo das indústrias (ALI *et al.*, 2018). Como consequência desses fatores, a escassez de água potável vem se tornando um dos maiores desafios que diversos governos vêm enfrentando, especialmente, em áreas remotas e áridas do globo terrestre.

Segundo as projeções das Nações Unidas, a população mundial em 2050 será de aproximadamente 9 bilhões de pessoas e cerca de 95% desse aumento populacional ocorrerá em países subdesenvolvidos (UNITED NATIONS, 2005), onde concentram-se os maiores índices de pobreza e a deficiência de acesso à água potável. Mais alarmante do que esse aumento populacional é o fato de que, até o ano de 2025, dois terços da população mundial sofrerá com a falta de acesso à água potável no mundo (ALI *et al.*, 2018).

Atualmente, segundo os dados da AQUASTAT da Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (FAO), estima-se um consumo anual de 3928 km^3 de água doce no mundo, sendo que maior parte desse consumo tem por finalidade o uso na agricultura (cerca de 70%), seguido do uso industrial (cerca de 30%) e como menor parcela desse total o uso municipal (AQUASTAT WEBSITE, 2016).

Dentro das indústrias, a água assume um papel fundamental em diversos processos, dentre os quais se destacam o consumo como agente de limpeza, absorvente de calor, agente para transmissão mecânica, matéria-prima, solvente, entre outras finalidades.

Na indústria do petróleo, especificamente na etapa de seu refino, há grande consumo de água, sendo que a maior parte de sua aplicação é voltada para o resfriamento de produtos e correntes intermediárias, combate à prevenção contra incêndios, geração de vapor de água e lavagem e diluição de sais. Segundo o Departamento de Energia dos Estados Unidos, a maior parte do consumo de água em refinarias de petróleo no ano de 2003 foi para reposição de água de resfriamento (48%) logo em seguida, por consumo como água de caldeira (20%), água de incêndio (11%), água de processo (10%), água para consumo humano (6%) e água de lavagem (5%) (AQUASTAT WEBSITE, 2016).

Na realidade brasileira, o consumo de água nas refinarias de petróleo se equipara aos valores demonstrados pelo Departamento de Energia dos Estados Unidos. Segundo AMORIM (2005), dados da Petrobras revelam que a maior parte do consumo de água se dá na reposição de água de resfriamento (46%), água de caldeira (26%), água para consumo humano (19%) e água para incêndio (9%).

Com a grande demanda por água das grandes indústrias e com a possibilidade iminente de que em alguns anos o acesso a esse tipo de recurso será escasso, há um grande esforço de estudos e pesquisas para buscar meios de obtenção de água potável através de recursos não convencionais, como mares, oceanos, rios e lagos que sofrem com o problema de salinização.

A dessalinização tornou-se nas últimas décadas uma alternativa encontrada para a obtenção de água potável por meios não convencionais, conforme foi supracitado, o processo consiste na produção de água potável a partir de uma água com alta concentração de sal, em que a mesma pode ser realizada de diferentes maneiras, porém baseadas no mesmo princípio de que a água e os sais não se separam espontaneamente, e, portanto, exigem alguma fonte de energia como força-motriz para o processo (CIPOLLINA *et al.*, 2009). Até poucos anos, os processos de dessalinização encontravam grandes empecilhos para a sua aplicação, como por exemplo, a elevada demanda de energia, que por sua vez tornavam o processo caro e pouco viável economicamente. Além disso, a dessalinização da água do mar pode gerar problemas como a produção de gases do efeito estufa, poluição de mares e oceanos e ocasionar problemas na fauna marinha devido ao despejo excessivo de seu concentrado (salmoura) em determinadas regiões como, por exemplo, a região costeira.

Atualmente, há diferentes tecnologias que estão em desenvolvimento para atender a demanda mundial com menor uso de energia, elevada eficiência e problemas ambientais supracitados minimizados.

O processo de destilação por membrana consiste em um transporte de vapor conduzido termicamente através de membranas hidrofóbicas porosas não umedeci-

das, sendo a força-motriz a diferença de pressão de vapor entre os dois lados do poro da membrana (KHAYET e MATSUURA, 2011). Esse tipo de processo vem ganhando popularidade, devido a alguns benefícios únicos associados, como por exemplo, o mesmo pode ser conduzido com uso de energia de calor residual, que pode ser proveniente da energia solar, energia geotérmica ou até mesmo de calores liberados de outros processos (DRIOLI *et al.*, 2015).

1.1 Objetivos

Este trabalho apresenta como objetivo geral investigar o processo de dessalinização, com destilação por membrana, da água proveniente da baía de Guanabara, localizada na cidade do Rio de Janeiro, com a finalidade de obter água com baixas concentrações de sais dissolvidos e adequada para uso em processo industrial.

Os objetivos específicos deste trabalho são:

1. Avaliar a eficiência da configuração *air gap* (espaçamento de ar) para o processo de dessalinização;
2. Analisar a viabilidade energética e econômica para aplicação do processo;
3. Avaliar a estabilidade do processo e a influência das principais variáveis operacionais sobre o fluxo de permeado e a rejeição salina.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 Panorama sobre a água no mundo

A água é um dos elementos mais abundantes na Terra. Estima-se que a mesma cubra uma área de 77% do total do planeta com uma distribuição de 361,3 milhões de km^2 em mares e oceanos; 17,5 milhões de km^2 em rios e pântanos; 16,3 milhões de km^2 em calotas polares e geleiras e 2,1 milhões de km^2 em lagos (REBOUÇAS *et al.*, 2015).

O volume de água presente na Terra, segundo a U.S Geological Survey (USGS), é de aproximadamente 1,396 bilhões de km^3, onde 97,5% desse total correspondem à água salgada e apenas 2,5% correspondem à água doce (SHIKLOMANOV, 2014). Na Tabela 2.1, pode-se observar a distribuição de vários recursos hídricos em todo o globo terrestre.

Tabela 2.1: Distribuição da água no mundo. Adaptado de EL-DESSOUKY e ETTOUNEY (2002)

Recurso	**Volume (Km^3)**	**Porcentagem do total de água**	**Porcentagem de água potável**
Água Atmosférica	12900	0,001	0,01
Geleiras	24064000	1,72	68,7
Solo Congelado	300000	0,021	0,86
Rios	2120	0,0002	0,006
Lagos	176400	0.013	0.26
Pântanos	11470	0.0008	0.03
Solos Úmidos	16500	0,0012	0,05
Aquíferos	10530000	0,75	30,1
Litosfera	23400000	1,68	
Oceanos	1338000000	95,81	
Total	1396513390		

Segundo os dados da AQUASTAT WEBSITE (2016) e da Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (FAO), estima-se um consumo anual de 3928 km^3 de água doce no mundo, sendo que a maior parte desse consumo tem por finalidade o uso na agricultura, seguido do uso industrial e como menor parcela desse total o uso municipal. Esses valores podem ser observados na Figura 2.1, em que o gráfico demonstra o consumo global de água por setores no decorrer dos anos até o ano de 2010.

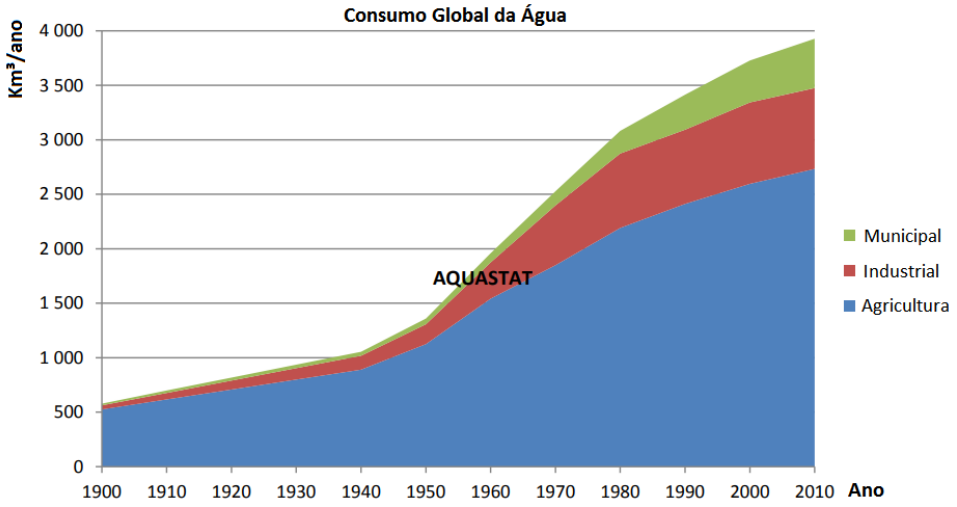


Figura 2.1: Consumo global de água no mundo. Adaptado de SHIKLOMANOV (2014).

A água é um dos elementos fundamentais para a existência e permanência

da vida no planeta Terra. A mesma constitui mais de 60% do organismo humano (SERAFIM *et al.*, 2015). Segundo as projeções das Nações Unidas, a população mundial em 2050 será em torno de 9 bilhões de pessoas e aproximadamente 95% desse aumento ocorrerá em países subdesenvolvidos (UNITED NATIONS, 2005), onde concentram-se os maiores índices de pobreza e deficiência de acesso à água potável.

Na Figura 2.2, pode-se observar o quão grave será o problema da demanda de água em alguns anos, pois nota-se que há uma ascendência nas curvas do gráfico, sugerindo o crescimento da população, da demanda e do consumo de água potável no mundo. Em contrapartida, de maneira estável, existe a curva de disponibilidade da água, na qual estima-se que em alguns anos a demanda de água pela população mundial será maior do que a sua disponibilidade (CLAYTON, 2011). Devido ao aumento na demanda desse recurso, atualmente há um grande esforço de estudos e pesquisas para buscar meios para a extração de água potável de recursos não convencionais de água como mares, rios e lagos que sofrem com salinização. Um dos caminhos para combater esse problema foi através do processo dessalinização, cuja a prática do mesmo vem crescendo muito nas últimas décadas.

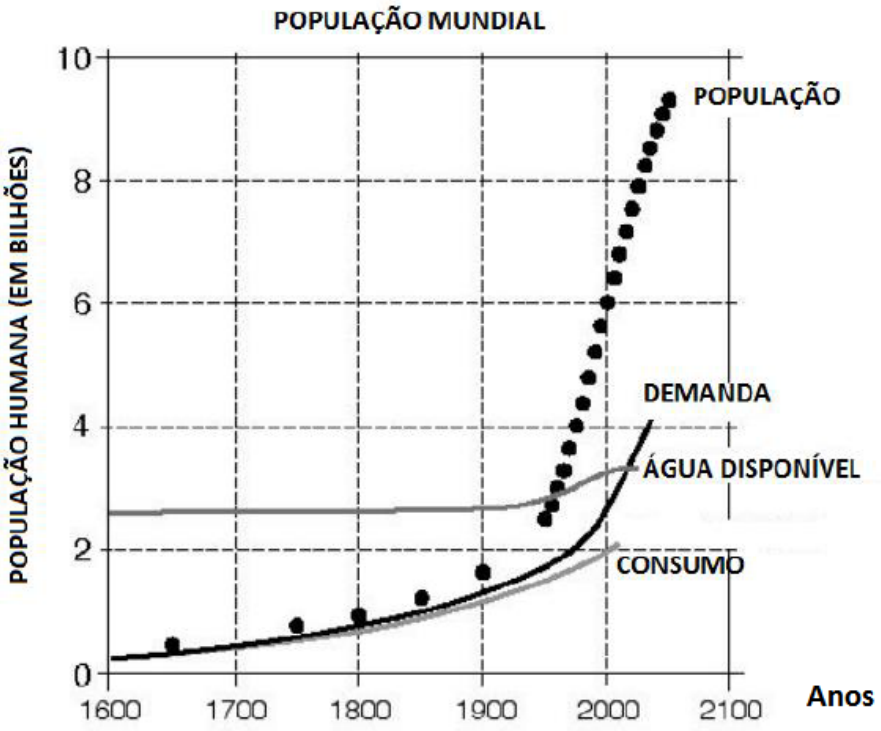


Figura 2.2: Perspectiva da demanda de água no mundo. Adaptado de CLAYTON (2011).

2.2 Processo de dessalinização

Salinidade é definida como a concentração total de íons dissolvidos na água (CROMPTON e WORSFOLD, 1990). Dessa maneira, quanto maior a salinidade presente na água, maior será a quantidade de sólidos totais dissolvidos (STD) nela e, consequentemente, maior será a sua condutividade elétrica.

A salinidade presente na água do mar encontra-se em uma faixa de 35000 – 45000 mg/L; já em uma água considerada salobra, estima-se que sua salinidade esteja na faixa de 10000 mg/L na forma de sais totais dissolvidos, tornando-as impróprias para consumo ou para fins domésticos (ALI *et al.*, 2018).

O processo de dessalinização tem como objetivo a produção de água potável a partir de uma água com alta concentração de sal, onde a mesma pode ser realizada de diferentes maneiras, porém baseada no mesmo princípio de que a água e os sais não se separam espontaneamente. Sendo assim, esse processo exige alguma força-motriz para ser realizado (CIPOLLINA *et al.*, 2009), conforme pode ser visto na Figura 2.3.

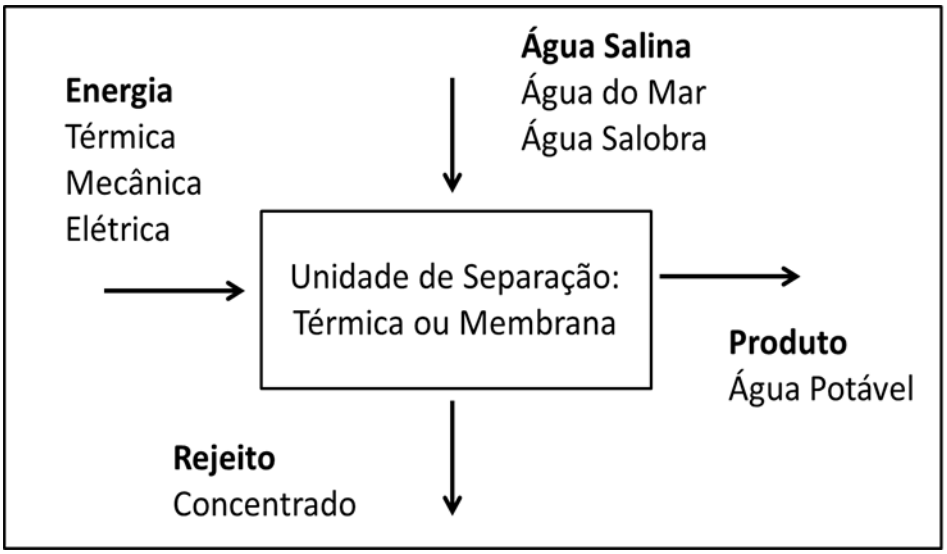


Figura 2.3: Processo de dessalinização. Adaptado de EL-DESSOUKY e ETTOUNEY (2002).

Segundo EL-DESSOUKY e ETTOUNEY (2002), o processo de dessalinização pode ser baseado em dois métodos de separação: método de separação térmica e método de separação por membranas. Por outro lado, para CIPOLLINA *et al.* (2009), os processos de dessalinização podem ser classificados de acordo com três critérios, como pode ser visto a seguir.

- O que é extraído (solvente ou soluto);

- O tipo de metodologia adotado para o processo de separação;
- O tipo de força-motriz utilizado no processo de separação.

Na categoria sobre o que é extraído da água do mar, existe o grupo em que se deseja realizar a extração do sal e o grupo em que se deseja realizar a extração da água. Para o primeiro grupo, existem os processos de eletrodiálise (ED) e troca iônica. Para o segundo grupo, os processos podem ser classificados com a mudança de fase ou não da água. No processo de osmose inversa, a água é separada dos sais dissolvidos sem que haja evaporação. Quando há mudança de fase, a dessalinização pode ocorrer por congelamento da água ou pela formação de vapor. Para evaporação, atualmente, existem os processos de destilação de múltiplos efeitos (DME), compressão térmica a vapor (CTV), compressão mecânica a vapor (CMV), flash em múltiplo estágios (FME) e a destilação por membranas (DM).

A DM é um processo de dessalinização que envolve tanto o uso de métodos térmicos quanto o uso de membranas. Esse tipo de processo consiste em um transporte de vapor conduzido através de membranas hidrofóbicas porosas não umedecidas, sendo a força-motriz a diferença de pressão de vapor entre os dois lados do poro da membrana (KHAYET e MATSUURA, 2011).

A força-motriz utilizada para o processo de separação pode ser energia mecânica, energia térmica ou energia elétrica. Para o uso de energia mecânica como força-motriz, existem os processos de OI e de CMV; para o uso de energia térmica como força-motriz, existem processos em que ocorre a retirada de calor, como o congelamento ou adição de calor como ocorre nos processos de DME, CTV, FME e DM e para o uso de energia elétrica como força-motriz, existe o processo de ED.

Além desses processos supracitados, atualmente existem várias tecnologias emergentes em desenvolvimento para a dessalinização da água, como a DM, osmose direta (OD), gás hidrato (GH) e congelamento e umidificação e desumidificação (HDH).

Na Figura 2.4, é possível notar que, em 2015, 67% da capacidade de dessalinização no mundo era por meios de tecnologias com uso de membranas, e apenas 33% dessa capacidade era por métodos de separação térmicos. Essas tecnologias foram usadas, principalmente, para a dessalinização de água do mar (59%), águas salobra "*brackish water*" (23%), água de superfície de rios ou lagos (7%) e para tratamento de efluentes (5%).

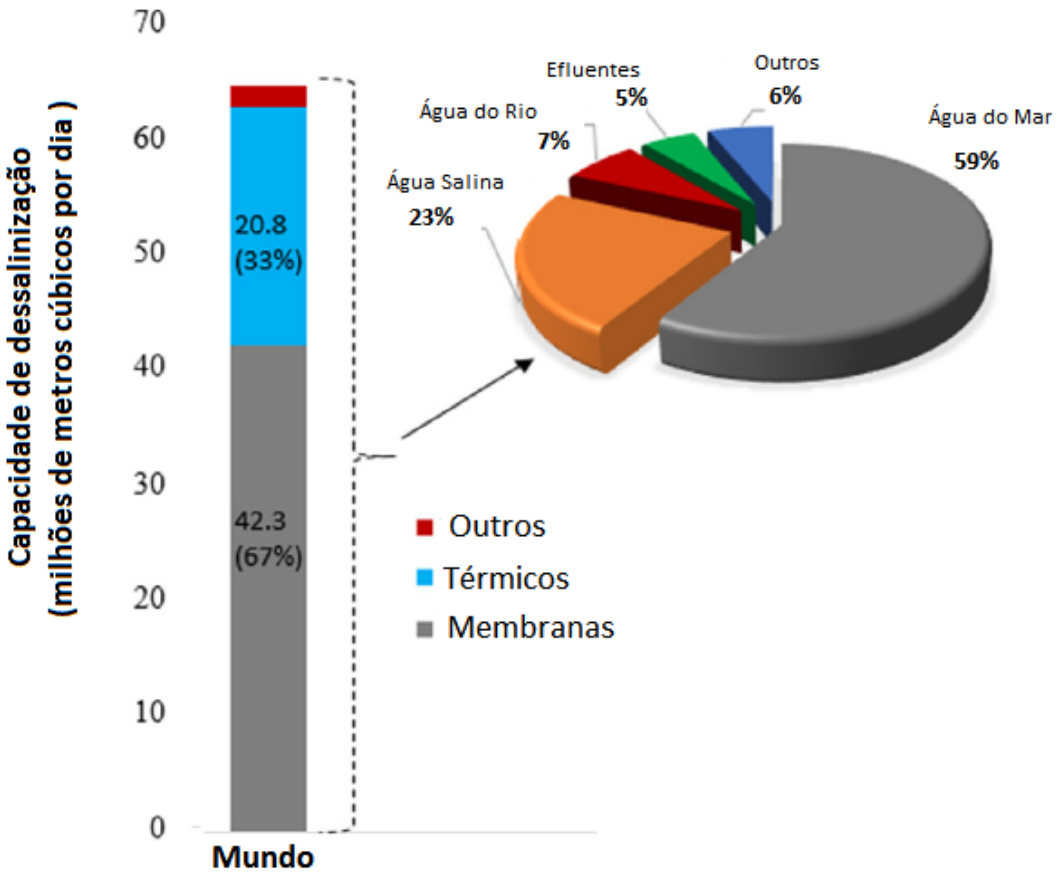


Figura 2.4: Tecnologia para o processo de dessalinização no mundo. Adaptado de SHAHZAD *et al.* (2017).

Segundo a IDA (2019), nos dias de hoje, o processo de dessalinização é praticado em 150 países pelo mundo e existem 19744 usinas de dessalinização com a capacidade de geração de 9 milhões de metros cúbicos por dia. A maior parte das plantas de dessalinização se localizavam, até o ano de 2011, no oriente médio (53,3%),América do Norte (17%), Ásia (10,6%), Europa (10,10%), África (6,2%), América Central (1,8%), América do Sul (0,6%) e Austrália (0,4%) (CLAYTON, 2011).

2.2.1 Processos de dessalinização por métodos térmicos convencionais de separação

Os processos térmicos para dessalinização foram as primeiras tecnologias utilizadas para obtenção de água potável e, atualmente, embora essas tecnologias não sejam os meios mais utilizados no mundo, há ainda bastante aplicação em regiões secas como as do oriente médio. Isso ocorre devido ao seu baixo custo por conta da abundância de combustíveis fósseis presentes nessas regiões (THE NATIONAL

RESEARCH COUNCIL, 2004).

Nos processos térmicos de destilação, a água produzida para consumo apresenta baixas concentrações de STD, chegando a valores menores do que 25 mg/L. Comparando com a água potável para consumo, essa concentração varia dentro de uma faixa de 5 a 50 mg/L (WANG *et al.*, 2011).

Atualmente, três processos térmicos convencionais de destilação representam a maior parte das tecnologias para dessalinização, são elas: estilação FME, DME e a CMV CIPOLLINA *et al.* (2009). O uso do FME corresponde à 87,3% dos métodos convencionais térmicos utilizados no mundo, em seguida, o processo DME corresponde à 12,5% e o processo CMV corresponde à apenas 0,2% (IDA, 2019).

2.2.1.1 Destilação flash com múltiplo estágios (FME)

Esse tipo de processo é aplicado comercialmente desde 1950, possuindo sua maior planta localizada em Al Jabail na Arábia Saudita (WANG *et al.*, 2011). Basicamente, esse processo consiste no princípio da vaporização instantânea ou em flash da água do mar.

Na primeira etapa do processo, a alimentação (água do mar) é aquecida acima da temperatura de saturação dentro de um recipiente fechado, em seguida (segunda etapa) é transportada para outro estágio (uma espécie de câmara) conforme a Figura 2.5, que com uma pressão menor do que o estágio anterior é responsável pela evaporação instantânea (flash) e parcial dessa água sem a adição de calor ao processo. Esse fenômeno de evaporação instantânea ocorre devido à diferença de pressão entre os dois estágios existentes através da mudança de etapas, pois em pressões menores a água do mar ferve em temperaturas menores, assim acelerando o fenômeno de evaporação. No terceiro estágio, o vapor obtido é condensado, sendo recolhido no interior da câmara. A água não evaporada do processo é movida para uma próxima câmara à baixa pressão, e assim sucessivamente até a água do mar deixar todas as câmaras. A salmoura acumulada no último estágio do processo acaba por retornar para a alimentação para passar em todos os estágios novamente.

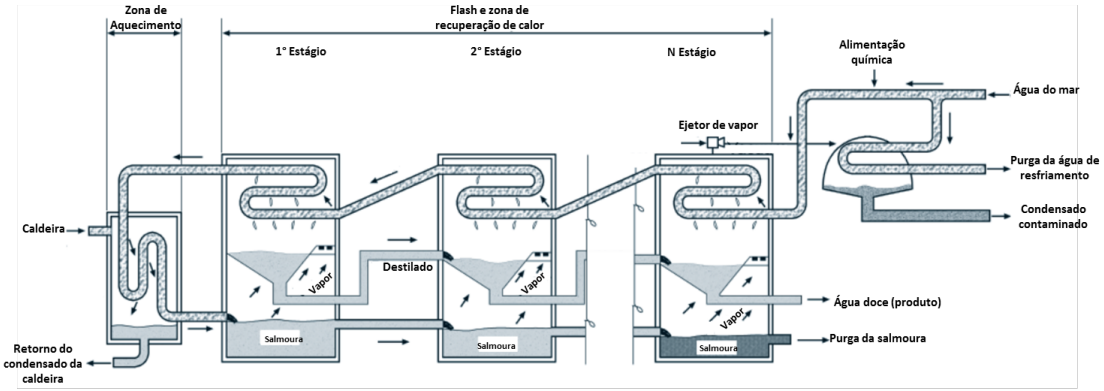


Figura 2.5: Processo de destilação FME. Adaptado de BUROS (2000).

Normalmente uma planta de FME tem entre 4 e 40 estágios que geralmente, operam à temperaturas entre 90 e 120°C. A operação das plantas à elevadas temperaturas (próximo à 120°C) tende à aumentar a eficiência do processo, porém esse mesmo fator, pode aumentar o potencial de incrustações e a corrosão acelerada das superfícies de metais em contato com a água (ELTAWIL, 2008).

A água dessalinizada produzida pelo processo FME contém poucos sais e minerais dissolvidos, em torno de 2-10 mg/L, caso essa água tenha por finalidade o uso como água potável, é necessário a mesma passar por uma etapa de pós-tratamento. Isso ocorre pois a água com poucos sólidos dissolvidos é normalmente sem gosto e insípida e também pode ser muito corrosiva para os materiais usados nos sistemas de distribuição como metais e concreto (KHAWAJI *et al.*, 2008).

A demanda de energia para o processo de FME é muito elevada e o custo dessa energia, geralmente, constitui uma grande parcela do custo da água. Além da grande demanda de energia, esse tipo de processo também necessita de uma elevada área devido às suas numerosas câmaras. Apesar dessas desvantagens, esse tipo de tecnologia é capaz de gerar uma elevada produção por unidade.

2.2.1.2 Destilação múltiplos efeitos (DME)

A DME, na verdade, segue os mesmos princípios do processo de dessalinização de FME, o que diferencia ambos os processos é que ao invés de usar várias câmaras em um único vaso, o DME utiliza vários vasos de maneira sucessiva (KHAWAJI *et al.*, 2008).

O processo de DME inicia-se com a aspersão da água do mar à temperatura ambiente em um conjunto de tubulações com vapor quente (vapor proveniente de outros processos da planta como, por exemplo, vapor da caldeira), ao entrar em

contato com a superfície quente, a água é parcialmente evaporada e coletada através de tubos para ceder calor para as próximas etapas do processo. A água excedente é utilizada como corrente de alimentação para o próximo efeito. Como no FME, nesse tipo de processo, há uma queda de pressão e temperatura na passagem de cada efeito (GUERREIRO, 2009), conforme mostra a Figura 2.6.

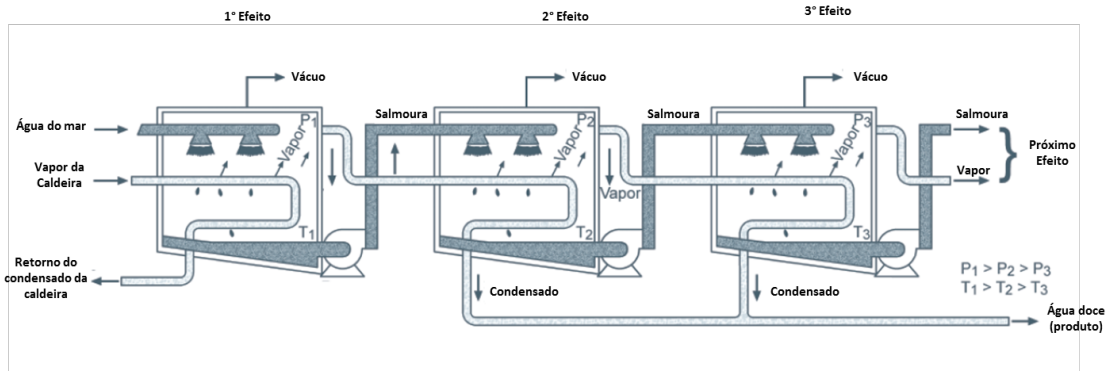


Figura 2.6: Processo de DME. Adaptado de BUROS (2000).

Se comparar o consumo de energia e as temperaturas de operação dos processos de DME e FME, o primeiro processo apresenta um consumo de energia menor na planta do que o processo o segundo, apresentando uma melhor eficiência em relação à termodinâmica e a transferência de calor e menor temperatura de operação se comparado as plantas de FME, reduzindo assim, os efeitos da corrosão e a deposição de sais nas superfícies metálicas (SEMIAT, 2000).

2.2.1.3 Compressão mecânica de vapor (CMV)

A destilação por CMV consiste em um princípio de funcionamento semelhante ao da DME, diferenciando-se apenas na etapa da compressão do vapor de água gerado através da etapa de vaporização (WANG *et al.*, 2011).

Esta tecnologia atua com a ação de um compressor para comprimir o vapor transformando-o em calor devido ao aumento da pressão e temperatura. A água do mar da alimentação é utilizada para resfriar o vapor comprimido, dessa maneira condensando-o e transformando-o em água destilada. Simultaneamente à essa etapa, a água do mar é aquecida e mais vapor é produzido .

Geralmente, esse tipo de processo atua em temperaturas menores do que 70°C, possibilitando a redução de problemas, tais como incrustações e corrosão. Segundo WANG *et al.* (2011), esse tipo de processo apresenta baixa produção de água doce (<100 m^3/dia), sendo geralmente utilizado em resorts ou indústrias.

2.2.2 Processos de dessalinização com uso de membranas

Com a elaboração da primeira membrana assimétrica de OI na década de 50 por Loeb e Sourirajan, os processos com uso de membranas mostraram um elevado progresso no que diz respeito aos processos de dessalinização. Isso pode ser observado na notória redução dos custos do processo com a tecnologia que atualmente produz 67% da água dessalinizada no mundo (SHAHZAD *et al.*, 2017).

Nos processos de dessalinização com o uso de membranas, o produto da dessalinização é obtido pela passagem das moléculas de água (no caso de OI) ou íons (no caso da ED) através de membranas semipermeáveis, onde nelas é aplicada uma força-motriz podendo ser diferença de pressão (acima da pressão osmótica) ou um potencial elétrico para que ocorra a separação da água e de seus sais presentes (SHARON e REDDY, 2015).

Membranas, em geral, agem como uma barreira seletiva que permite que apenas algumas espécies (como água) seletivamente sejam transportadas através dela (KUCERA, 2015). Na Figura 2.7, é possível observar uma comparação entre a seletividade de um processo de filtração comum e diversos tipos de membranas.

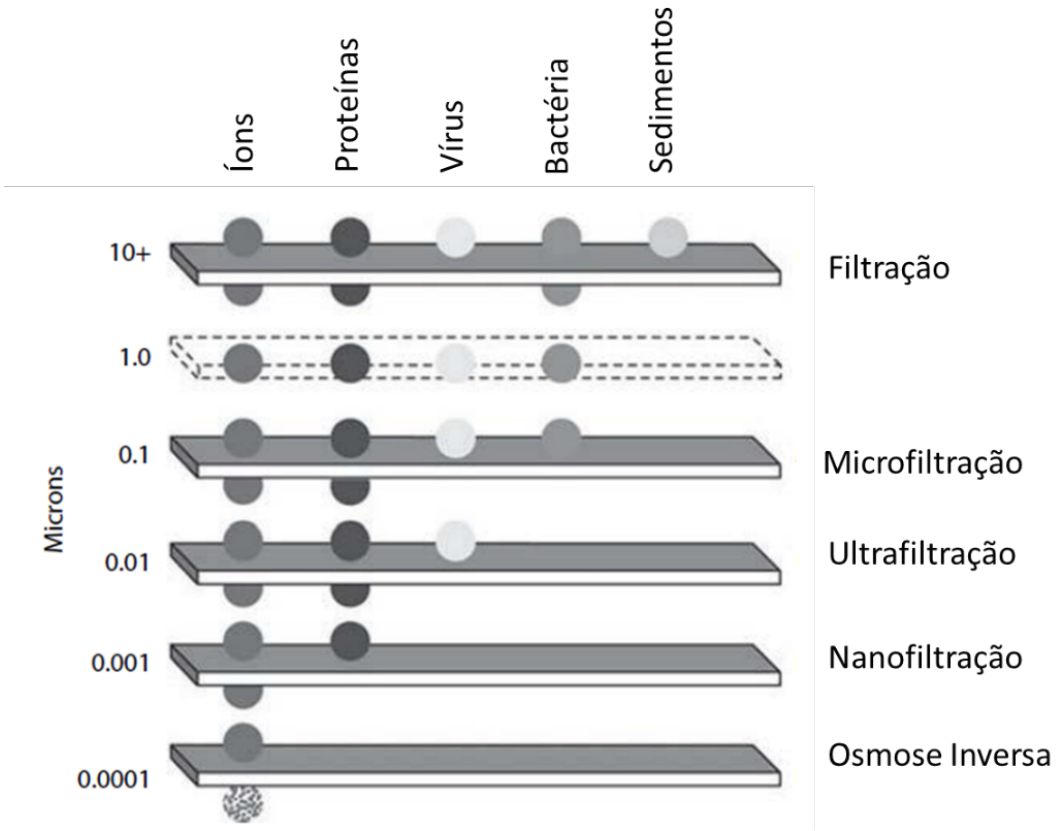


Figura 2.7: Comparação entre as rejeições em diferentes tipos de membranas. Adaptado de KUCERA (2015).

Dentre os processos de dessalinização por membranas disponíveis no mercado, atualmente, podem-se destacar os processos de OI e a ED.

2.2.2.1 Processo de osmose inversa (OI)

O fenômeno natural de osmose é conhecido desde meados do século XVIII, o qual consiste na difusão de um fluido (geralmente água) através de uma membrana de uma solução diluída para uma solução concentrada até atingir o equilíbrio osmótico em ambos os lados da membrana (WANG *et al.*, 2011).

Conforme exemplificado na Figura 2.8a, esse fenômeno está diretamente relacionado à presença do soluto, o que ocasiona uma queda de potencial químico no solvente provocando uma diferença de potencial químico entre os dois lados da membrana e assim gerando um fluxo do solvente na direção da solução diluída para a solução concentrada. À medida que o solvente atravessa a membrana, há o aumento da pressão da solução concentrada, desta forma chegando a uma situação em que a diferença de potencial químico do solvente devido à presença do soluto é compensada pelo aumento na diferença de pressão. Nessa situação não haverá mais força-motriz para o transporte do solvente, considerando assim que o equilíbrio osmótico foi alcançado (HABERT *et al.*, 2006).

Ao alcançar o equilíbrio osmótico não haverá mais fluxo líquido de um lado da membrana para o outro. Entretanto, o lado, que antes possuía uma solução concentrada, agora possui um nível de água maior do que o outro com uma menor concentração, conforme observado na Figura 2.8b.

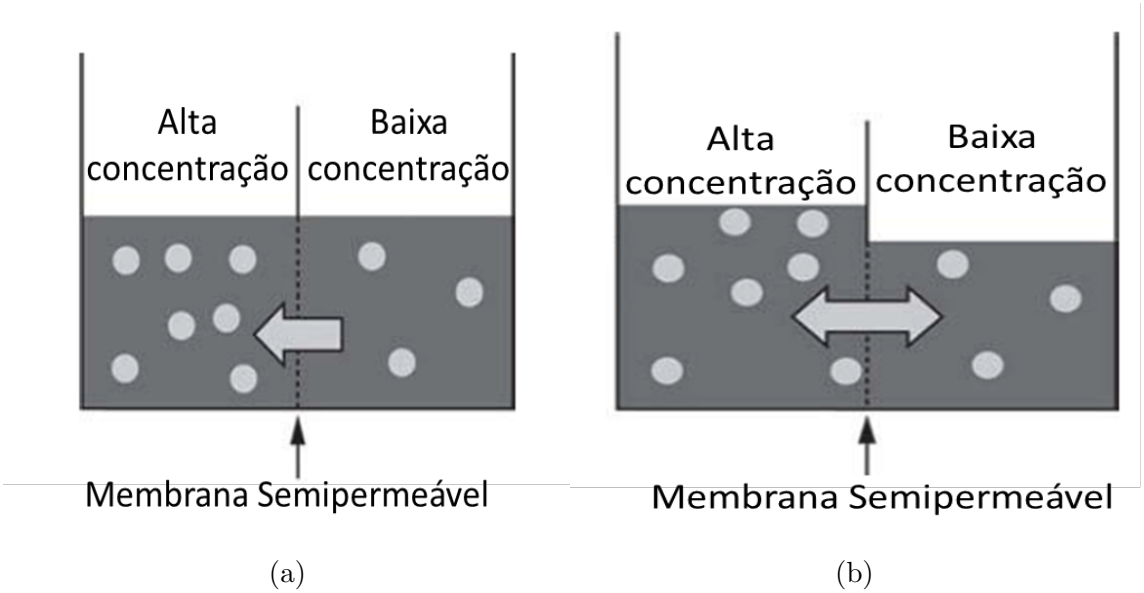


Figura 2.8: Célula dividida em dois compartimentos divididos por uma membrana semipermeável: (a) movimentação da água por osmose da solução de baixa concentração para de alta concentração e (b) equilíbrio das concentrações em ambos recipientes. Adaptado de KUCERA (2015)

A diferença de nível existente entre os dois lados da membrana na Figura 2.8b é definida como a diferença da pressão osmótica entre as duas soluções que agora encontram-se em equilíbrio (KUCERA, 2015).

No processo de OI, um gradiente de pressão é utilizado como força-motriz e a maior pressão é utilizada na solução com maior concentração de soluto. O potencial químico da solução concentrada será maior do que o potencial químico da solução diluída; como consequência disso, o sentido do fluxo osmótico é invertido e passa a ser da solução com maior concentração para a solução diluída. Logo, os íons são retidos em um dos lados da membrana, enquanto a água relativamente pura atravessa a membrana, conforme mostrado na Figura 2.9. Para que esse processo ocorra, a pressão aplicada no lado de maior concentração deve ser maior do que a pressão osmótica da solução ($\Delta P > \Delta\pi$).

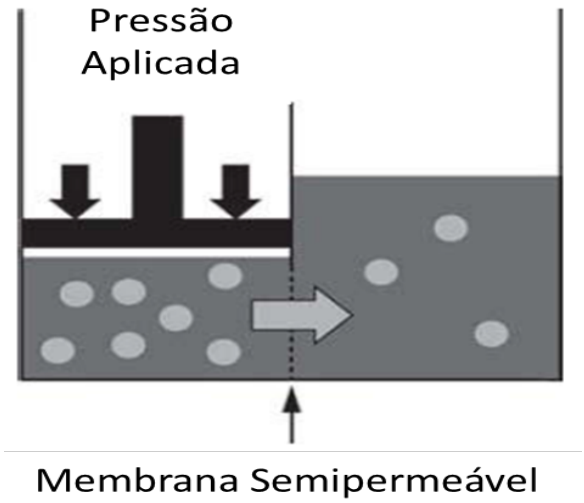


Figura 2.9: Processo de osmose com uma pressão aplicada maior do que a pressão osmótica. Adaptado de KUCERA (2015).

A pressão osmótica é uma propriedade coligativa e, portanto, depende do número de íons, moléculas ou partículas presentes na solução. Assim, para uma mesma concentração mássica, a pressão osmótica de soluções de solutos de baixa massa molar será muito maior do que as soluções de macromoléculas ou de suspensões. Por esse motivo, as pressões de operação em OI são bastante elevadas (HABERT *et al.*, 2006).

Uma planta típica de OI é constituída, conforme a Figura 2.10, por quatro grandes componentes: pré-tratamento da alimentação, bomba de alta pressão, módulo de permeação e o pós-tratamento do permeado (KHAWAJI *et al.*, 2008).

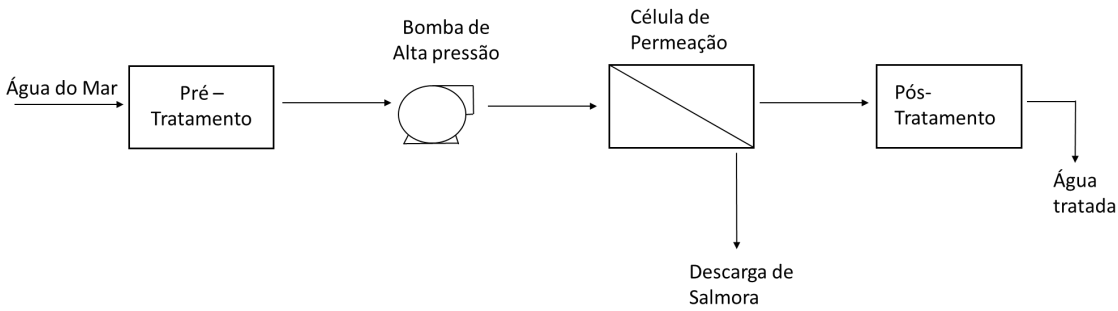


Figura 2.10: Componentes básicos de um processo de dessalinização por osmose inversa.

As membranas utilizadas no processo de OI apresentam características intermediárias entre as membranas porosas e as membranas densas. Essas membranas são semipermeáveis, anisotrópicas e tem um tamanho médio de poros entre 0,1 e 1 nm. O mecanismo de separação na membrana ocorre através de sorção e difusão (BA-

KER, 2004; HABERT *et al.*, 2006) e devido a essa característica, um pré-tratamento é necessário para eliminar componentes indesejáveis da água do mar no processo de dessalinização, pois, caso contrário, a aplicação direta dessa água ao processo de OI pode acarretar problemas como incrustações na superfície da membrana. O tipo de pré-tratamento usado no processo de OI depende das características da água da alimentação, tipo de membrana usada no processo, grau de recuperação e qualidade do permeado a qual se deseja (KHAWAJI *et al.*, 2008).

A grande vantagem da OI está relacionada ao seu baixo custo na produção de água, que é em torno de 0,50 a 0,70 US$/m^3, se comparado com processos de DME e FME que é em torno de 1,0 a 14 US$/m^3, dependendo do custo da energia. O consumo de energia da OI é baixo se comparado à um processo de destilação convencional, porém o custo de bombeamento é ainda considerável (MALEK *et al.*, 1996; VAN DER BRUGGEN e VANDECASTEELE, 2002)

As desvantagens do processo estão relacionadas à formação de incrustações (em inglês, *fouling*) na superfície da membrana. Um pré-tratamento é necessário para garantir a estabilidade do módulo de permeação. Precipitação de sais como, por exemplo, carbonato de cálcio ($CaCO_3$), sulfato de cálcio ($CaSO_4$) e sulfato de bário ($BaSO_4$) é um outro problema que o processo enfrenta dependendo do grau de recuperação do permeado. Em uma recuperação de 50%, a precipitação pode ser efetivamente evitada com a adição de anti-incrustantes (VAN DER BRUGGEN e VANDECASTEELE, 2002).

2.2.2.2 Processo de eletrodiálise (ED)

A eletrodiálise (ED) é um processo de separação por membranas no qual os íons são separados através de uma membrana de troca iônica sob a influência de um gradiente de potencial elétrico (BURN *et al.*, 2015). Tipicamente, uma pilha de ED é constituída por um conjunto de membranas seletivas de troca iônica (membrana catiônica e aniônica) intercaladas com compartimentos para as soluções concentradas e diluídas. Nas extremidades de ambos os lados da célula, há um compartimento no qual encontram-se os eletrodos (CAMPIONE *et al.*, 2018), conforme mostrado na Figura 2.11.

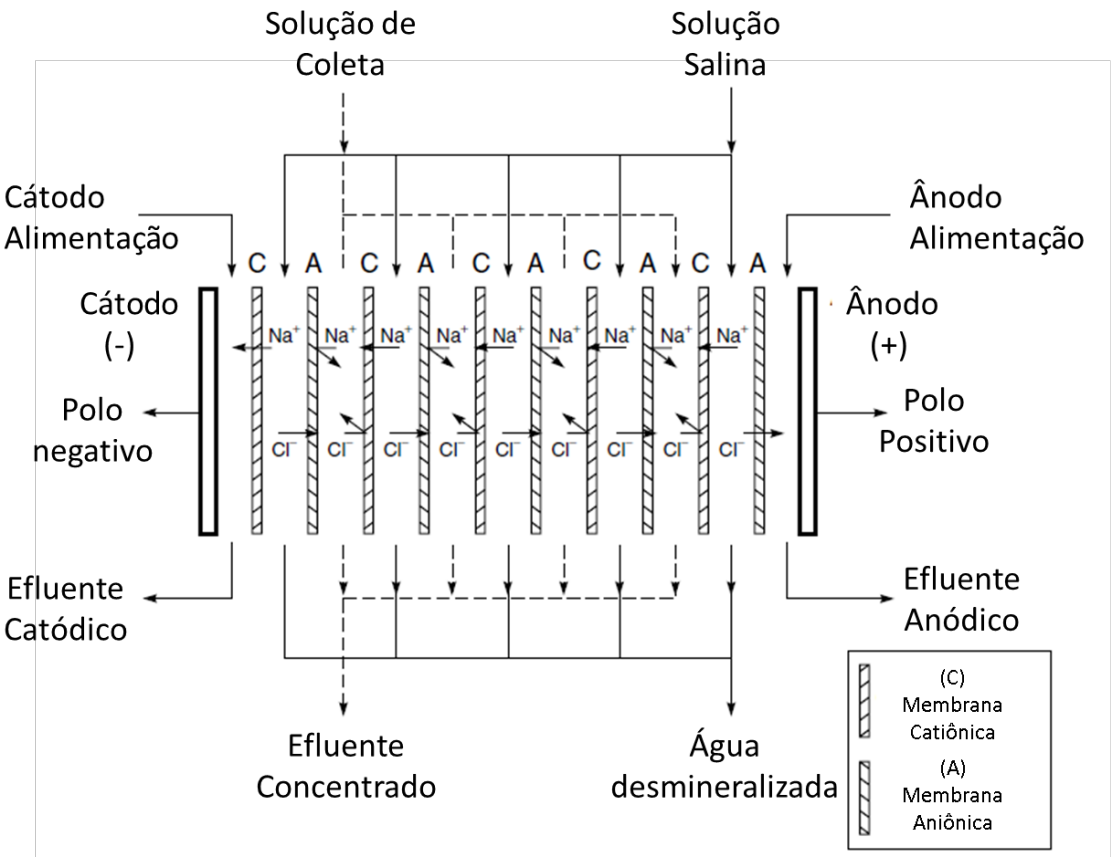


Figura 2.11: Diagrama esquemático de uma célula tipo placa-quadro de uma célula de ED. Adaptado de BAKER (2004).

O processo de ED vem sendo utilizado para processos de dessalinização de águas superficiais e subterrâneas desde meados da década de 50. Essa técnica vem ganhando notoriedade nos últimos anos devido à sua viabilidade e seu desempenho para processos de dessalinização de águas salobras, para produção de sal e para recuperação de ácidos orgânicos (KIM, 2011).

O funcionamento de um sistema de ED ocorre pela utilização de uma diferença de potencial elétrico aplicada nos eletrodos, resultando em uma corrente elétrica através da pilha de membranas que está relacionada ao movimento dos ions de acordo com o campo elétrico aplicado. Em particular, espécies catiônicas (Na^+, K^+, $NH4^+$) tendem a se movimentarem em direção ao cátodo, passando através da membrana catiônica, e por outro lado, espécies aniônicas (Cl^-, $SO4^{2-}$, $PO4^{3-}$) tendem a se movimentarem em direção ao ânodo, passando através da membrana aniônica (BURN *et al.*, 2015).

A presença das membranas de troca iônica como barreiras seletivas para íons garantem que os ânions se movimentem livremente nas proximidades da membrana aniônica e que sejam bloqueadas nas proximidades da membrana catiônica, ocor-

rendo o mesmo com os cátions que, no caso, se movimentam livremente nas proximidades da membrana catiônica e são bloqueados nas proximidades da membrana aniônica (CAMPIONE *et al.*, 2018). Por esse processo, cátions e ânions são obtidos separadamente em uma solução concentrada, enquanto é obtido um solução diluída com poucos sais.

Uma planta convencional de ED consiste de alguns elementos que são responsáveis para o processo de dessalinização, como sistema de pré-tratamento para água de alimentação, conjunto de células com as membranas de troca iônica formando uma pilha, fonte de energia elétrica, uma unidade de controle de processo e um sistema de bombeamento de soluções. Muitas plantas, geralmente, utilizam apenas uma pilha de ED, conforme demonstrado na Figura 2.12, no processo de dessalinização. Coletores podem ser utilizados para permitir que as soluções de alimentação e de concentrado passem através de vários pares de células, porém esse procedimento é considerado como se fosse uma única pilha. Plantas de produção em larga escala costumam a utilizar várias pilhas de ED em série para obter um desempenho melhor do processo (BAKER, 2004).

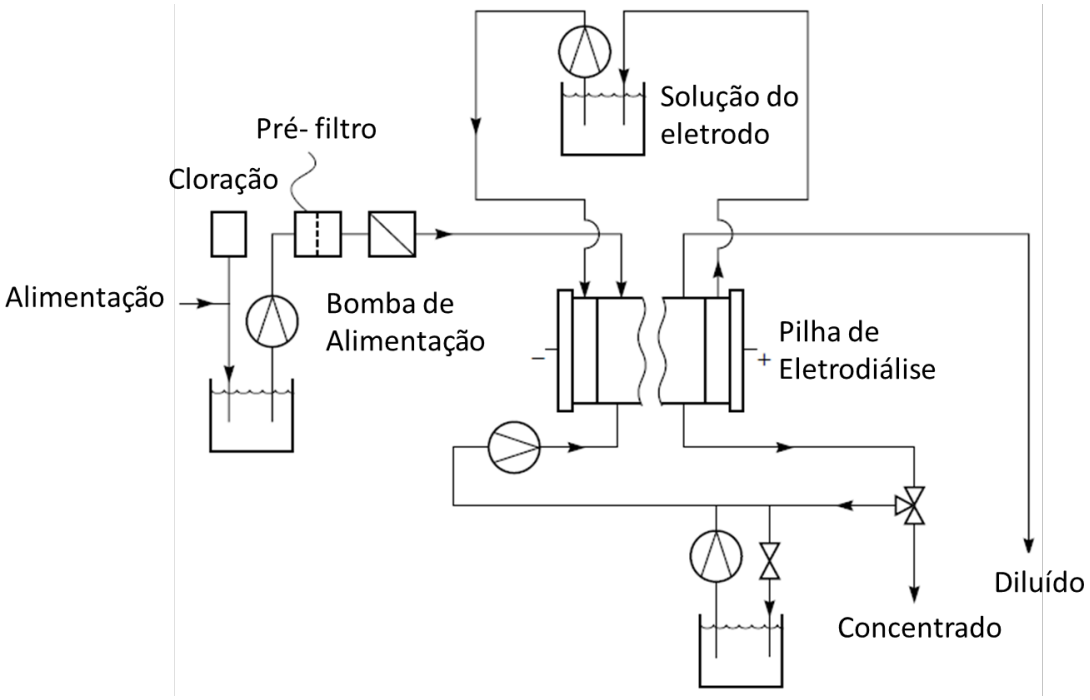


Figura 2.12: Diagrama de uma típica planta de ED. Adaptado de BAKER (2004).

As membranas de troca iônica, atualmente, contêm elevadas concentrações de grupos iônicos fixos, aproximadamente 3-4 meq/g ou mais. Em contato com a água, esses grupos iônicos tendem à absorvê-la, e a repulsão das cargas desses grupos iônicos podem ser responsáveis pelo excessivo inchaço da membrana, por isso que a maioria das membranas de troca iônica são altamente reticuladas (BAKER, 2004).

2.3 Processo de destilação por membranas

O processo de DM consiste no transporte de água no estado vapor através de membranas hidrofóbicas porosas não umedecidas, tendo como força-motriz a diferença de pressão de vapor entre os dois lados do poro da membrana (MECH *et al.*, 2017).

A notoriedade desse processo vem crescendo nas últimas décadas na mesma proporção que a escassez de água vem se tornando um grande problema no mundo. A sua maior vantagem competitiva em relação aos demais processos convencionais de dessalinização se encontra no fato de que a temperatura da solução de alimentação se encontra abaixo do ponto de ebulição no processo de destilação (ASHOOR *et al.*, 2016), e isso significa a possibilidade de utilização de energias renováveis para a sua operação (GONZÁLEZ *et al.*, 2017).

A primeira patente sobre processo de DM foi elaborada no ano de 1963 por Bodell. Quatro anos mais tarde, em 1967, foi realizada a primeira publicação por Findley (ALKHUDHIRI e HILAL, 2018), porém naquela época não houve tanto interesse em manter os estudos sobre o processo devido à sua baixa produção do processo se comparado à tecnologia da OI. Na década de 80, a DM começou a receber maior atenção devido às descobertas relacionadas às membranas. Em 1985 foi criada a primeira membrana hidrofóbica com porosidade de 80% e espessura de 50 μm, bem como, melhorou-se a tecnologia para fabricação de módulos (AIYEJINA *et al.*, 2011; TAI *et al.*, 2019).

Atualmente, as tecnologias mais utilizadas para o processo de dessalinização são a OI, DME e FME (BYRNE *et al.*, 2015). Ao comparar esses processos com a DM, pode-se observar, na Tabela 2.2, que a DM apresenta um elevado consumo de energia térmica (em KWh/m^3 de água destilada) se comparados aos demais processos. Entretanto há um maior consumo de energia térmica. O destaque da DM em relação às demais tecnologias encontra-se no fato da mesma operar em faixas de temperaturas relativamente baixas (40 a 90°C) (MECH *et al.*, 2017) se comparado aos processos convencionais de destilação (que operam acima do ponto de ebulição) não havendo a necessidade da mudança de fase da água e possibilitando a utilização de energias renováveis como fonte de energia térmica como, por exemplo, energia solar (QTAISHAT e BANAT, 2013), energia geotérmica (GONZÁLEZ *et al.*, 2017) e energia térmica dissipada de outros processos (DOW *et al.*, 2017), reduzindo assim os custos na operação. Além disso, o processo de DM é operado a baixas pressões hidrostáticas se comparado aos processos de dessalinização com uso de membranas que operam com gradiente de pressão como força-motriz (OI e nanofiltração) e, como consequência disso, a demanda das propriedades mecânicas da membrana no

processo é menor do que a dos processos citados anteriormente, o que possibilita o uso de membranas com tamanho maior de poros diminuindo os problemas relacionados à incrustação na superfície da membrana (KHAYET e MATSUURA, 2011; TAI *et al.*, 2019).

Tabela 2.2: Comparação de diferentes tecnologias para dessalinização. Adaptado de GONZÁLEZ *et al.* (2017)

Tecnologia	**Consumo de energia térmica (KWh/m³ de água destilada)**	**Consumo de energia elétrica (KWh/m³ de água destilada)**	**Qualidade da água (mg/L) (STD)**
DM	120 - 170	0,6 – 1,8	<10
OI	-	2,5 – 7,0	200 – 500
DME	40,3 – 63,9	2,0 – 2,5	<10
FME	52,8 – 78,3	2,5 – 5,0	<10

Em relação ao consumo de energia elétrica, observa-se que o processo de DM é bem inferior aos demais, limitando-se o consumo apenas na alimentação dos equipamentos de processo como as bombas. Além disso a qualidade da água produzida pelo processo de DM se assemelha à qualidade da água produzida por processos convencionais de destilação. Essa similaridade está relacionada ao fato de que ambos os processos apresentam um método de separação baseado no equilíbrio entre as fases líquida e vapor, por isso ambas apresentam alto fator de rejeição (ASHOOR *et al.*, 2016).

2.3.1 Fundamentos e princípios da destilação por membranas

O termo destilação por membrana (DM) originou-se pelo fato do processo ser análogo aos processos de destilação convencionais requerendo energia para fornecer calor latente de vaporização a fim de realizar a separação sob o equilíbrio líquido vapor (PANGARKAR *et al.*, 2016) e o mesmo é considerado como um processo híbrido, pois integra ao mesmo tempo os benefícios dos processos de destilação convencionais com os dos processos de separação por membranas em uma única unidade (GUDE, 2015).

Nos processos de destilação por membranas, a solução de alimentação e o permeado são separados por uma membrana hidrofóbica. Durante esse processo, a solução de alimentação com elevadas concentrações de solutos é aquecida por

uma fonte de calor, enquanto o permeado se mantém a temperaturas inferiores da alimentação. A diferença da temperatura entre as duas superfícies da membrana permite a formação de uma diferença de pressão de vapor que induz o transporte de água através dos poros da membrana hidrofóbica, gerando o permeado (TAI *et al.*, 2019).

A natureza hidrofóbica da membrana no processo de DM previne que não ocorra a penetração da solução de alimentação no interior de seus poros devido à força de tensão superficial existente neles, consequentemente, interfaces líquido-vapor são formadas nas entradas dos poros (SHIRAZI *et al.*, 2016) permitindo apenas a passagem de vapor, fazendo com que ocorra o acúmulo de solutos não voláteis na superfície da membrana. Eventualmente, a concentração de solutos não voláteis na superfície da membrana é maior do que a presente no *bulk* da solução de alimentação, conduzindo à uma polarização de concentração. A formação de uma camada de polarização no lado da alimentação dificulta o transporte de vapor, reduzindo o fluxo do permeado (TAI *et al.*, 2019).

A transferência de calor no processo de DM ocorre ao mesmo tempo que o transporte de massa, em geral, o fluxo de calor no processo se dá a partir da região de maior temperatura (solução de alimentação) para a região de menor temperatura (permeado) e o fluxo de calor transferido é diretamente proporcional à diferença de temperatura existente entre os lados que se encontram a solução de alimentação e o permeado. No processo de transferência de calor, uma quantidade significativa de energia térmica é fornecida para conseguir transformar em vapor a solução de alimentação, criando, dessa maneira, uma camada limite na superfície da membrana, o que gera uma resistência à transferência de calor devido ao baixo gradiente de temperatura nas interfaces solução/membrana, dando origem à efeitos adversos à força motriz para a transferência de massa. O mesmo efeito pode ocorrer no lado do permeado da membrana, que possui uma temperatura maior do que a existente no seio (*bulk*) do permeado (AL-ANEZI *et al.*, 2012; KHAYET e MATSUURA, 2011; TAI *et al.*, 2019).

Na Figura 2.13 é possível é observar de maneira esquemática os fenômenos de polarização de concentração e de temperatura no processo de DM, em que C_{ab}, C_{am}, C_{pm} e C_{pb} são, respectivamente, as concentrações da solução de alimentação no *bulk*, na superfície da membrana, do permeado na superfície da membrana e do permeado no seio (*bulk*); e T_{ab}, T_{am}, T_{pm} e T_{pb} são, respectivamente, as temperaturas da solução de alimentação no *bulk*, na superfície da membrana, do permeado na superfície da membrana e do permeado no *bulk*.

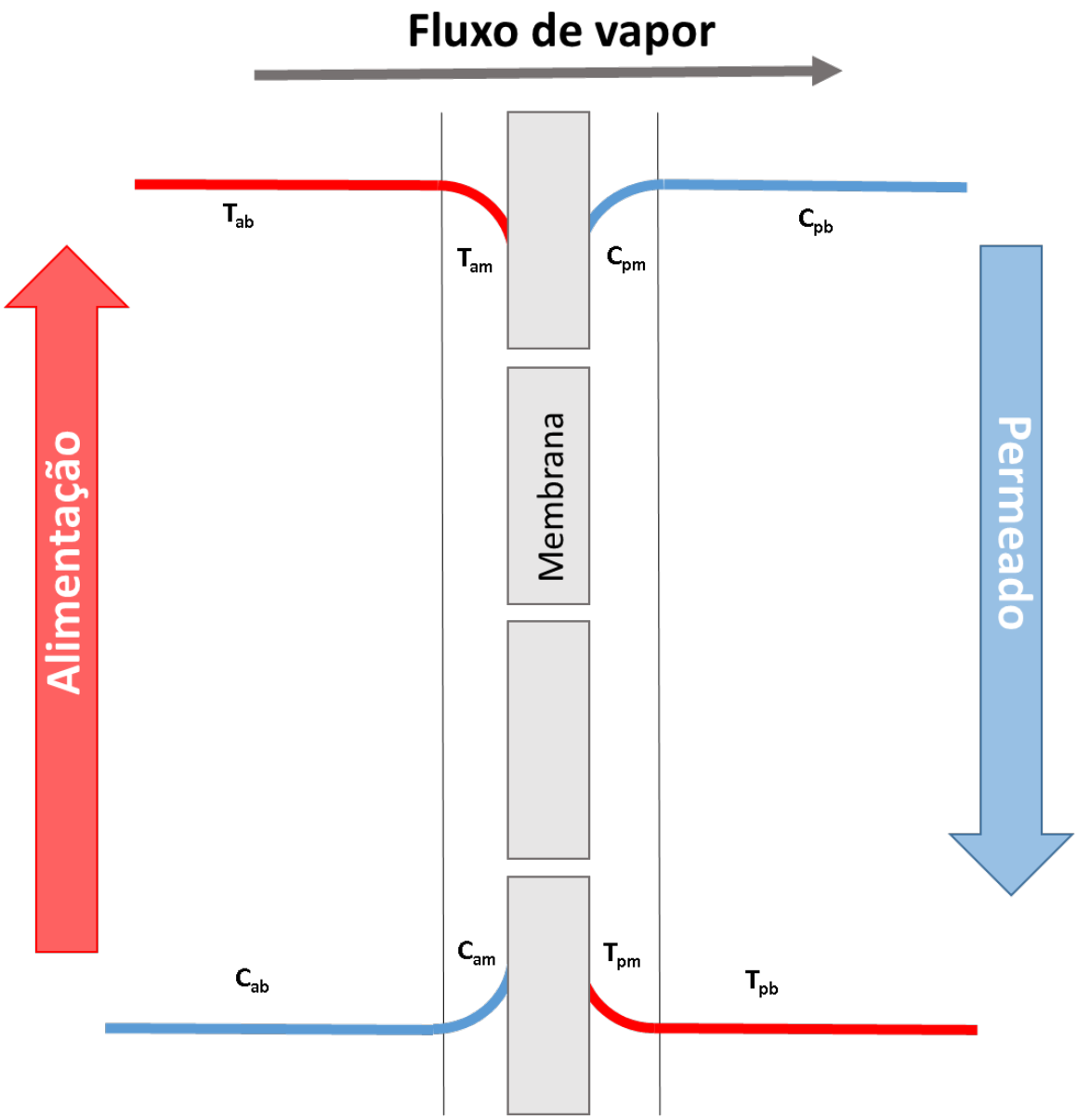


Figura 2.13: Fenômenos de polarização de temperatura e de concentração no processo de DM. Adaptado de TAI *et al.* (2019).

Os coeficientes de polarização de temperatura (CPT) e de concentração (CPC), podem ser expressos pelas Equações 2.1 e 2.2.

$$CPC = \frac{C_{am}}{c_{ab}} \tag{2.1}$$

$$CPT = \frac{T_{am} - T_{ab}}{T_{pm} - T_{pb}} \tag{2.2}$$

Diferentes configurações no processo de DM podem ser utilizadas para estabelecer a força-motriz para a transferência de massa; o que as diferencia uma das

outras é o lado do permeado (SHIRAZI *et al.*, 2016).

2.3.2 Configurações para o processo de DM

Dependendo do método para coleta do vapor na região do permeado, a destilação por membrana pode ser classificada em quatro tipos diferentes de configurações: destilação por membranas por contato direto (DMCD); destilação por membranas com espaçamento de ar (DMEA), destilação por membranas a vácuo (DMV) e destilação por membranas com gás de varredura (DMGV). Em todas as configurações supracitadas, o lado da alimentação é o mesmo, variando apenas o lado do destilado (permeado).

2.3.2.1 Destilação por membrana por contato direto (DMCD)

Na destilação por membrana por contato direto, a solução de alimentação, já aquecida, está em contato direto com um dos lados da superfície da membrana hidrofóbica e a solução fria (geralmente o próprio permeado) está em contato direto com a superfície oposta à alimentação (GONZÁLEZ *et al.*, 2017), conforme a Figura 2.14. Nessa configuração, o vapor é conduzido no interior dos poros da membrana através da diferença de pressão existente entre os dois lados dela, fazendo com que a solução se condense na região fria do módulo (ALKHUDHIRI *et al.*, 2012).

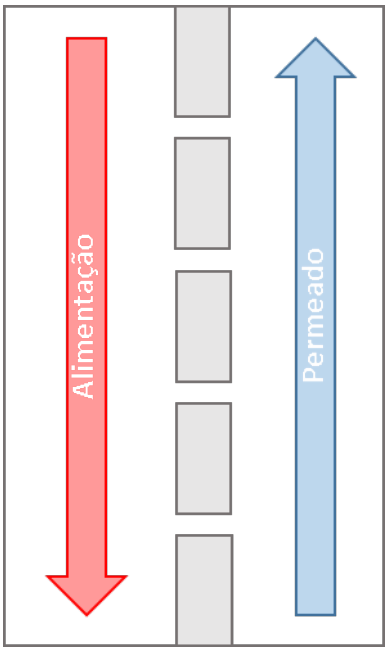


Figura 2.14: Configuração do processo de destilação por membranas por contato direto.

A DMCD, dentre as quatro principais configurações, é aquela que apresenta maior simplicidade, um fluxo de permeado mais estável, elevado GOR, (*gained output ratio*) e devido a essa característica, ela é a configuração mais utilizada em processos industriais como dessalinização e recuperação de água de soluções muito concentradas, como por exemplo, concentrados da indústria de sucos ALKHUDHIRI *et al.* (2012); CAMACHO *et al.* (2013); GONZÁLEZ *et al.* (2017).

GOR é um número admissional que representa a eficiência térmica do processo de DM (GENG *et al.*, 2014) e pode ser expresso pela equação 2.3

$$GOR = \frac{J\Delta H_v}{Q_{ext}} \tag{2.3}$$

Onde J é o fluxo de massa, ΔH_v é variação de entalpia específica da solução no estado gasoso e Q_{ext} é o fluxo de calor total dos trocadores de calor.

No mecanismo de funcionamento dessa configuração, a membrana é a única barreira existente que separa a corrente quente (alimentação) da corrente fria (permeado) e, com isso, essa configuração apresenta elevada perda de calor por condução (WANG e CHUNG, 2015), e maior polarização de temperatura dentre as configurações existentes (SHIRAZI *et al.*, 2016). Além disso, essa configuração é, para substâncias voláteis, a mais propícia ao molhamento da membrana no lado do permeado, isso ocorre devido ao baixo ângulo de contato existente entre a alimentação e a membrana, e a baixa tensão superficial (GONZÁLEZ *et al.*, 2017).

2.3.2.2 Destilação por membranas por espaçamento de ar (DMEA)

Na configuração da DMEA, diferentemente da configuração de DMCD, a corrente fria não fica em contato direto com a membrana; isso quer dizer que dentro do permeador há um pequeno espaçamento de ar interposto entre a membrana e a superfície de condensação do módulo (KHAYET e MATSUURA, 2011) conforme representado na Figura 2.15.

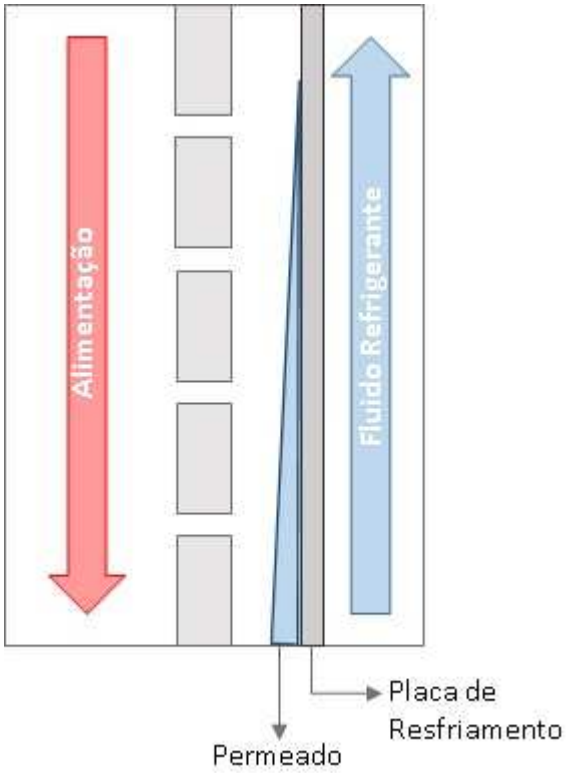


Figura 2.15: Configuração do processo de destilação por membranas com espaçamento de ar.

Assim como na DMCD, a diferença de temperatura existente entre a solução de alimentação e o fluido refrigerante é a força-motriz responsável pela evaporação da água e dos componentes voláteis na interface líquido-vapor formada na superfície de alimentação. A transferência de massa ocorre do *bulk* e da solução de alimentação para a superfície da membrana. Em seguida, as espécies evaporam atravessando os seus poros por difusão chegando à região de espaçamento de ar que, por final, acaba se condensando na placa de resfriamento. Nessa última etapa, as espécies são recolhidas por gravidade em um canal de coleta do permeado (KHAYET e MATSUURA, 2011; WINTER, 2014).

Devido à existência de um espaço preenchido com ar entre a membrana e a placa de resfriamento, o processo de DMEA apresenta pouca perda de calor por condução durante sua execução, fazendo que essa configuração apresente uma maior eficiência energética se comparada às demais configurações (GONZÁLEZ *et al.*, 2017). Além dessa vantagem, pode-se citar também a opção de escolha do líquido refrigerante na área de condensação, mínima manipulação do permeado, mínimo contato do permeado com outros componentes do sistema e acesso ao permeado efetivo, permitindo assim uma melhor qualidade de monitoração do mesmo (WINTER, 2014).

Devido à adição de um espaçamento preenchido com ar entre a membrana e a placa de resfriamento, uma resistência à transferência de massa é adicionada ao processo e, consequentemente, o fluxo do permeado é reduzido (KHAYET e MATSUURA, 2011), fazendo com que esse processo apresente um baixo GOR. Para otimizar a transferência de massa e obter um maior GOR, é necessário reduzir ao máximo possível o espaçamento entre membrana e placa de resfriamento considerando o limite em que ambos não se encostem WINTER (2014). Outra dificuldade que se encontra para execução dessa configuração está relacionada com a dificuldade de se projetar o módulo da membrana garantindo o espaçamento de ar entre a membrana e a região de condensação (DRIOLI *et al.*, 2015).

Como o permeado condensa em uma placa de condensação sem contato direto com a superfície da membrana, o processo de DMEA pode ser aplicado em campos em que a DMCD é limitado como, por exemplo, remoção de voláteis em compostos orgânicos e dessalinização (KHAYET e MATSUURA, 2011).

2.3.2.3 Destilação por membranas a vácuo (DMV)

A destilação por membranas a vácuo (DMV) consiste na aplicação de uma baixa pressão ou vácuo na região do permeado do módulo da membrana (KHAYET e MATSUURA, 2011), conforme mostrado na Figura 2.16.

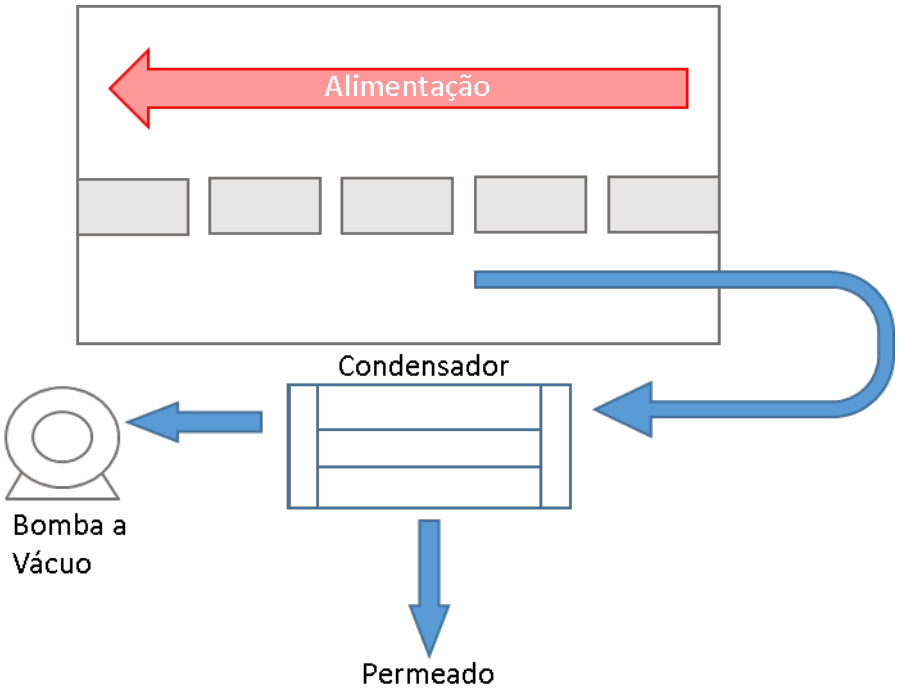


Figura 2.16: Configuração do processo de destilação por membranas a vácuo.

Por conta da natureza hidrofóbica da membrana, a alimentação não pode penetrar para dentro dos poros da membrana a não ser que a pressão hidrostática exceda a pressão de líquido de entrada (PLE) que é caraterística de cada membrana. Logo, essa condição faz com que resulte na formação de uma interface líquido-vapor nas entradas dos poros e, por conta da aplicação da baixa pressão na região do permeado, as moléculas de vapor da corrente de alimentação cruzam a membrana na fase vapor e condensam na parte de fora do módulo, necessitando assim de condensadores externos (GONZÁLEZ *et al.*, 2017; KHAYET e MATSUURA, 2011).

A força motriz do processo de DMV é ajustável independentemente da condição da temperatura da corrente de alimentação pelo controle da pressão no lado do permeado, possibilitando a utilização de um gradiente de pressão razoável para baixas temperaturas de alimentação, podendo ser usado em tratamentos sensíveis termicamente como em soluções com aromas e compostos farmacêuticos (WINTER, 2014).

Dentre as principais vantagens dessa configuração, destacam-se a baixa perda de calor por condução e a baixa resistência à transferência de massa. A baixa perda de calor nesse tipo de configuração se dá devido ao isolamento contra a perda de calor ocasionado pela aplicação do vácuo na região do condensador.Além disso, a baixa resistência à transferência de massa ocorre devido ao favorecimento da difusão do vapor entre os poros ocasionado pelo vácuo (ABU-ZEID *et al.*, 2015; KHAYET e MATSUURA, 2011; WINTER, 2014).

Por outro lado, devido à aplicação do vácuo na região do permeado, esse tipo de configuração apresenta grandes possibilidades de molhamento de seus poros caso o valor dessa pressão seja alta, ultrapassando o PLE da membrana (ABU-ZEID *et al.*, 2015).

2.3.2.4 Destilação por membranas com gás de arraste (DMGA)

A destilação por membranas por gás de arraste consiste na utilização de um gás inerte para transportar o vapor da região do permeado para um condensador na região fora do módulo (ALKHUDHIRI *et al.*, 2012), conforme a Figura 2.17. Nessa configuração, a solução de alimentação é circulada paralelamente à membrana estabelecendo uma interface líquido-vapor entre a alimentação e a membrana. Um gradiente de pressão de vapor é formado entre as superfícies da membrana a partir da diferença da temperatura entre a alimentação e o gás inerte usado para fazer o arraste. Os componentes voláteis evaporam na interface líquido-vapor na região

de alimentação, os quais atravessam a membrana e são transportados para fora do módulo até o condensador pela corrente de gás inerte (KHAYET e MATSUURA, 2011; WINTER, 2014).

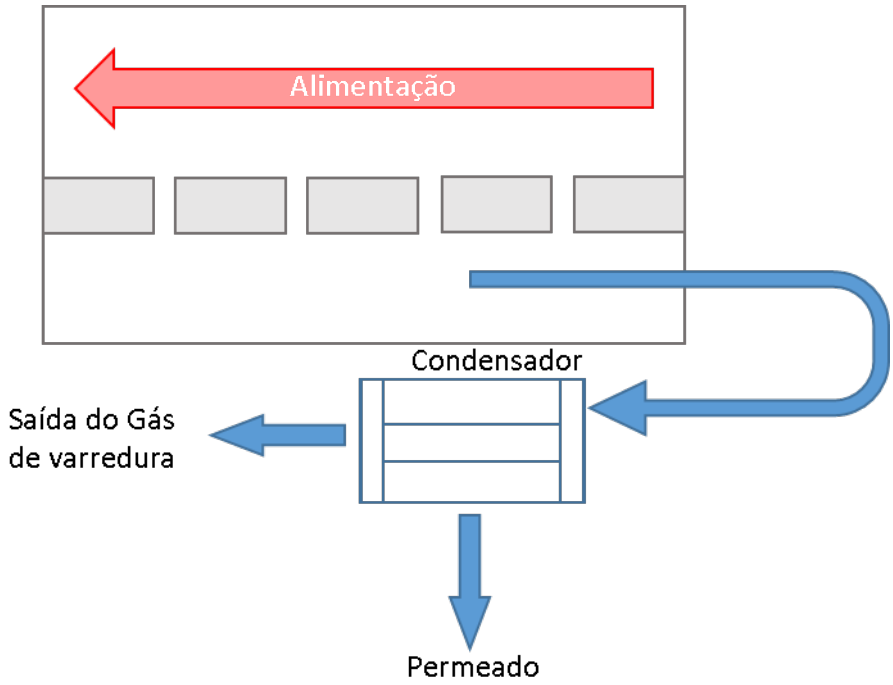


Figura 2.17: Configuração do processo de destilação por membranas com gás de varredura.

O gás inerte usado nessa configuração funciona como uma barreira igual ao ar na configuração DMEA, reduzindo a perda de calor. Além disso, o mesmo não se encontra no estado estacionário, melhorando o coeficiente de transferência de massa (ALKHUDHIRI *et al.*, 2012).

As principais vantagens da DMGV são baixa perda de calor, baixa polarização de temperatura e a possibilidade de não haver molhamento da membrana na região do permeado. Porém compressores, condensadores e outros equipamentos estão envolvidos no processo, o que resulta em complexidade adicional ao processo (GONZÁLEZ *et al.*, 2017).

Esse tipo de configuração, geralmente, é muito utilizada para remoção de voláteis ALKHUDHIRI *et al.* (2012), separação de etanol e água e remoção de amônia concentrada ou diluída em soluções dessalinização (GONZÁLEZ *et al.*, 2017).

2.3.3 Características da membrana

As membranas utilizadas no processo de DM devem ser hidrofóbicas, pois a natureza hidrofóbica presente nelas previne a penetração da solução aquosa no seu interior, o que resulta na criação de uma interface líquido-vapor nas regiões de entrada dos poros originando a força-motriz para a realização do processo (MARTÍNEZ *et al.*, 2002).

A natureza hidrofóbica da membrana pode ser qualificada pela PLE. PLE é a pressão hidrostática mínima que deve ser aplicada na solução antes de penetrar o interior dos poros da membrana (LAWAL, 2014). Esse tipo de parâmetro está diretamente relacionado com hidrofobicidade da membrana e seu tamanho máximo de poro (GARCÍA-PAYO *et al.*, 2000).

Na DM, a pressão hidrostática no processo deve ser menor do que a PLE para evitar o molhamento da membrana. O PLE pode ser quantificado pela Equação 2.4.

$$PLE = \Delta P = P_{alimentacao} - P_{permeado} = \frac{-2\beta\gamma_L \cos\theta}{r_{max}} < P_{processo} - P_{poro} \qquad (2.4)$$

em que β é a geometria da membrana, γ_L é a tensão superficial da membrana, θ é o ângulo de contato entre a solução e a superfície da membrana, r_{max} é o tamanho máximo de poro, $P_{processo}$ é a pressão da solução em ambos os lados da membrana, $P_{alimentacao}$ é a pressão da alimentação e P_{poro} é a pressão do ar no interior do poro.

O ângulo de contato é, também, um parâmetro muito utilizado para avaliar o comportamento hidrofóbico de um material, trazendo mais informações sobre a sua molhabilidade (LAWAL, 2014). A determinação do ângulo de contato é realizada observando o ângulo formado entre a superfície de um sólido molhado e a linha tangente à superfície curva no ponto trifásico.

O equilíbrio do ângulo de contato é específico para cada sistema e é determinado por interações moleculares através das interfaces líquida e sólido-líquida. Dessa maneira, quando o ângulo de contato for maior do que 90°, o líquido apresentará baixa afinidade com o sólido; por outro lado, quando o ângulo de contato for menor do que 90°, o líquido apresenta uma elevada afinidade com o sólido e quando o ângulo de contato for igual a zero, ocorre o molhamento do material (BAKER, 2004; KHAYET e MATSUURA, 2011).

As propriedades da membrana, incluindo material e microestrutura, são fa-

tores importantes para o transporte de vapor através dos poros, e influenciando diretamente no rendimento final do processo. As membranas de matriz polimérica recebem uma maior atenção nesse processo devido à sua natureza hidrofóbica. Atualmente, os polímeros mais utilizados no processo DM são os de politetrafluorestileno (PTFE), polipropileno (PP) e o poli(fluoreto de vilinideno) (PVDF) (GONZÁLEZ *et al.*, 2017) devido ao seus baixos valores de tensão superficial e elevada hidrofobicidade (LAWAL, 2014). Em relação ao seu formato, as membranas podem ser encontradas comercialmente na forma de capilares, tubos ou placas (KHAYET e MATSUURA, 2011).

Em geral, as membranas utilizadas em um sistema de DM devem apresentar baixa resistência à transferência de massa e baixa condutividade térmica para prevenir a perda de calor (KHALIFA *et al.*, 2015). Além disso, a membrana deve apresentar uma boa estabilidade térmica ao longo da faixa de temperatura operacional e elevada resistência química, principalmente para soluções ácidas e básicas (ALKHUDHIRI *et al.*, 2012).

A espessura da membrana é uma característica importante para o processo de DM. Esse tipo de parâmetro está diretamente relacionado ao fluxo e à perda de calor. Com o aumento da espessura da membrana, há uma queda no fluxo do permeado. Isso ocorre devido ao aumento na resistência de transferência de massa; porém, ao aumentar essa espessura, há também a redução da perda de calor durante o processo. Para o processo de DM, as espessuras das membranas podem variar de 30 a 60 μm (ALKHUDHIRI *et al.*, 2012; GONZÁLEZ *et al.*, 2017).

A porosidade da membrana pode ser definida como o quociente entre o volume total de poros pelo volume total da membrana, (ALKHUDHIRI *et al.*, 2012; BAKER, 2004), conforme a Equação 2.5.

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_m}{\rho_{pol}} \tag{2.5}$$

sendo ρ_m a densidade da membrana e ρ_{pol} a densidade do polímero.

No processo de DM, a porosidade pode variar de 40 a 90% (GONZÁLEZ *et al.*, 2017), logo esse parâmetro é um fator importante para o processo, pois quanto maior a porosidade, maior será a área para evaporação, dessa maneira, elevando a difusão de vapor, fluxo de permeação e eficiência térmica. Além disso, dentro do mecanismo de transporte, um maior percentual desse parâmetro resultará em uma menor resistência à transferência de massa (ALKHUDHIRI *et al.*, 2012; WANG e CHUNG, 2015). Por outro lado, uma elevada porosidade pode acarretar problemas na membrana relacionados às propriedades mecânicas, tornando-a menos resistente,

tanto nas direções axiais e radiais, resultando na sua degradação (WANG e CHUNG, 2015).

O tamanho médio de poros da membrana dentro do processo de DM pode variar de 100 nm a 1μm, assim como a porosidade. Um maior tamanho de poros pode resultar também na elevação do fluxo do permeado (ALKHUDHIRI *et al.*, 2012). Além disso, essa característica pode minimizar a resistência à transferência de massa e também à temperatura de polarização (WANG e CHUNG, 2015), mas pode acarretar problemas relacionados à resistência mecânica da membrana.

2.3.4 Permeadores utilizados no processo de destilação por membranas

Diversos permeadores foram utilizados no processo de destilação por membranas, incluindo módulos com geometria plana (módulos placa-quadro e módulos espiral) e geométrica cilíndrica (módulo para fibra oca, membrana tubular e capilares) (WANG e CHUNG, 2015). A escolha do módulo, geralmente, está condicionada a fatores econômicos e operacionais e, outro importante critério, baseia-se na eficiência do controle da polarização da concentração e do *fouling* na membrana (WANG e CHUNG, 2015).

No módulo do tipo placa-quadro, a membrana e os espaçadores são empilhados de maneira consecutiva dentro de duas placas (ALKHUDHIRI *et al.*, 2012). Dentro do processo de DM, ele pode ser utilizado dentro das quatro configurações básicas (GONZÁLEZ *et al.*, 2017) e, geralmente, são mais utilizados em escala de bancada, devido à sua facilidade de manuseio, limpeza e substituição da membrana. Por outro lado, a mesma apresenta uma área efetiva relativamente pequena se comparada aos módulos de geometria cilíndrica como os de fibra oca e tubulares (ALKHUDHIRI *et al.*, 2012; GONZÁLEZ *et al.*, 2017). A densidade de empacotamento desse tipo de módulo, dentro de um contexto industrial do processo de DM, costuma variar de 100 a 400m^2/m^3 dependendo do número de membranas usada (CURCIO e DRIOLI, 2005; WANG e CHUNG, 2015).

O módulo em espiral (do inglês, *spiral wound*) utiliza membrana de geometria plana, onde a membrana e os espaçadores são anexados e enrolados em torno de um tubo de coleta central. Nesse modulo, uma corrente de alimentação que cruza a superfície da membrana na direção axial, enquanto o permeado escoa na direção radial em direção ao centro onde se encontra o tubo de coleta central (ALKHUDHIRI *et al.*, 2012).

O formato desse módulo minimiza a queda de pressão através da membrana

(GONZÁLEZ *et al.*, 2017) e a densidade de empacotamento desse tipo de módulo, geralmente, varia 300 a 1000 m^2/m^3. A aplicação desse módulo é muito utilizada para fins comerciais e industriais, principalmente, para área de dessalinização (CURCIO e DRIOLI, 2005).

Para os módulos de geometria cilíndrica são utilizadas membranas na forma de fibras ocas, capilares ou tubulares, agrupadas no interior de um tubo. A alimentação pode escoar no espaço entre o tubo e o feixe de membranas ou pelo interior das membranas. Similarmente o permeado também pode ser retirado por fora ou por dentro das membranas (ALKHUDHIRI *et al.*, 2012; MECH *et al.*, 2017). Os módulos de fibra oca apresentam como principal característica um elevado valor de densidade de empacotamento, podendo chegar a valores acima de 3000 m^2/m^3 (CURCIO e DRIOLI, 2005), além disso, apresentam baixo consumo de energia tornando-o mais atrativo para o uso industrial (ALKHUDHIRI *et al.*, 2012; MECH *et al.*, 2017). Porém, nesse tipo de módulo, se houver danos nas fibras não há como substituí-las, havendo a necessidade de operar com o módulo com baixo rendimento ou levando à sua substituição (GONZÁLEZ *et al.*, 2017). Os módulos tubulares apresentam uma baixa densidade de empacotamento e elevado custo de operação, porém esse tipo de módulo se torna atrativo dentro do âmbito comercial pelo motivo do mesmo apresentar baixa tendência a formação de incrustações, facilidade de limpeza e uma elevada área efetiva (ALKHUDHIRI *et al.*, 2012). Na Tabela 2.3 pode-se observar a comparação dos diferentes módulos usados para o processo de DM.

Tabela 2.3: Comparação dos diferentes tipos de módulos utilizados no processo de destilação por membranas. Adaptado de CURCIO e DRIOLI (2005).

	Tubular	**Placa-quadro**	**Espiral**	**Capilar**	**Fibra oca**
Densidade de empacotamento	Baixo		$\longrightarrow$		Elevado
Investimento	Alto		$\longrightarrow$		Baixo
Tendência a *fouling*	Baixo		$\longrightarrow$		Elevado
Limpeza	Boa		$\longrightarrow$		Ruim
Custo de operação	Elevado		$\longrightarrow$		Baixo
Substituição da membrana	Sim	Não	Não	Não	Não

2.3.5 Mecanismos de transporte

O processo de destilação por membranas é um processo que envolve, simultaneamente, os processos de transferência de calor e massa.

2.3.5.1 Transferência de massa

O fluxo de massa (J), no processo de DM, é proporcional à diferença de pressão de vapor existente através da membrana e pode ser expresso pela Equação 2.6.

$$J = C_m(P_a - P_b) \tag{2.6}$$

em que C_m é o um coeficiente do processo de DM que depende da pressão, da temperatura e das características da membrana, como porosidade, espessura, tamanho médio de poros; e P_a e P_b são, respectivamente, as pressões de vapor na superfície dos poros da membrana no lado alimentação e do permeado.

Os valores de pressão de vapor de saturação da água podem ser obtidos pela equação de Antoine (Equação 2.7).

$$P_{sat} = e^{8,07131 - \frac{1730,2}{T_m - 233,48}} \tag{2.7}$$

em que T_m é a temperatura da membrana, porém a equação é válida apenas para componentes puros e para soluções muito diluídas (AL-ANEZI *et al.*, 2012; ALKHUDHIRI *et al.*, 2012; DRIOLI e GIORNO, 2016).

Para solução de cloreto de sódio (NaCl), a pressão de vapor pode ser ajustada pela Equação 2.8.

$$P_v = a_{NaCl}(1 - x_{NaCl})P_{sat} \tag{2.8}$$

sendo a_{NaCl} é a o valor da atividade da solução e x_{NaCl} a fração molar (KHAYET e MATSUURA, 2011).

Considerando a relação de equilíbrio existente entre a temperatura e a pressão e desconsiderando o efeito do sal no equilíbrio, a Equação 2.6 também pode ser escrita conforme a Equação 2.9 (CIPOLLINA *et al.*, 2009).

$$J = C_m \frac{dP}{dT}(T_{am} - T_{pm}) = C_{Tm}(T_{am} - T_{pm}) \tag{2.9}$$

em que $\frac{dP}{dT}$ é a inclinação da curva de equilíbrio líquido-vapor na temperatura média da membrana (T_m) que pode ser expresso pela equação de Clausius-Clapeyron, Equação 2.10, (ALKHUDHIRI *et al.*, 2012) e C_{Tm} é um novo coeficiente de processo que, para baixas faixas de pressões, pode ser considerado constante, sendo $\frac{dP}{dT}$ é constante (CIPOLLINA *et al.*, 2009).

$$\frac{dP}{dT} = \left[\frac{\Delta H_v}{RT^2}\right] P_0(T) \tag{2.10}$$

em que ΔH_v é a variação de entalpia da solução no estado gasoso, R é a constante dos gases reais, T é a temperatura absoluta e P_0 é a pressão de saturação da água pura em função da temperatura absoluta dada.

A transferência de massa através da membrana pode ser dividida em três diferentes tipos de mecanismos. Esses mecanismos conseguem descrever o transporte de massa por meio das colisões das moléculas entre si ou entre elas e as paredes da membrana (ALKHUDHIRI *et al.*, 2012).

O número de Knudsen, K_n, pode ser um dos critérios para determinar o mecanismo predominante no transporte de massa no interior do poro da membrana, considerando o poro como se fosse um tubo perfeito. O K_n pode ser definido como o quociente do caminho médio livre (γ) para difusão da molécula pelo diâmetro médio de poro (d_p), conforme Equação 2.11 (AL-ANEZI *et al.*, 2012).

$$\gamma = \frac{\gamma}{d_p} \tag{2.11}$$

Podendo o livre percurso médio para difusão da molécula ser representado pela Equação 2.12 (ALKHUDHIRI *et al.*, 2012; ALKLAIBI e LIOR, 2005).

$$\gamma = \frac{K_b T}{\sqrt{2} P d_e^2} \tag{2.12}$$

em que K_b é a constante de Boltzman, P é a pressão média dentro do poro da membrana e d_e é o diâmetro da molécula.

No processo de destilação por membranas, é comum representar o transporte de massa utilizando a analogia de resistências elétricas descrevendo-a como um circuito de resistências em paralelo, conforme a Figura 2.18 (CURCIO e DRIOLI, 2005).

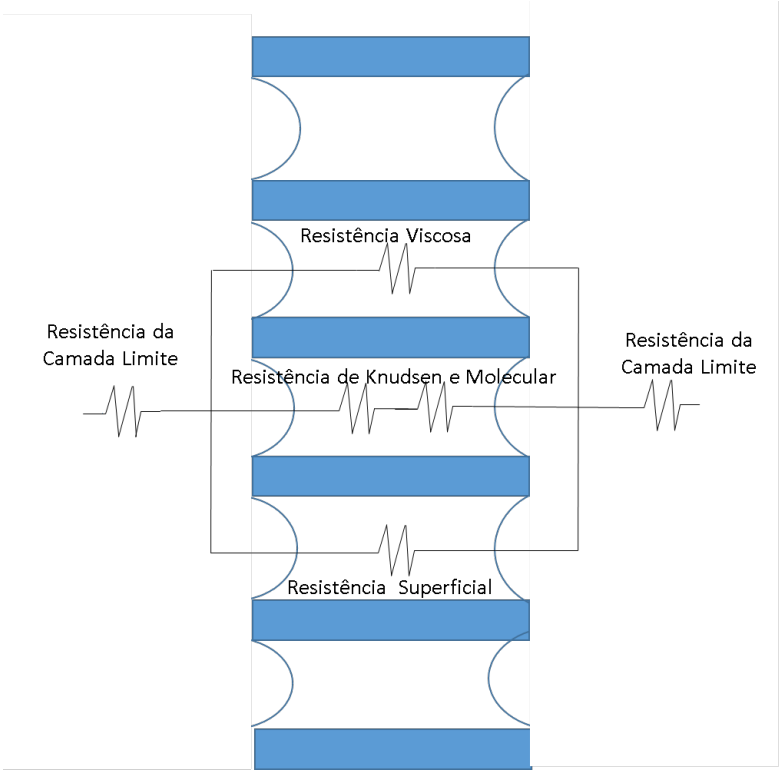


Figura 2.18: Arranjo em série e em paralelo das resistências à transferência de massa em um processo de DM. Adaptado de AL-ANEZI *et al.* (2012).

Na região de Knudsen, $K_n > 1$ ou $d_p < \gamma$, o livre percurso médio das moléculas de vapor de água é grande se comparado com o tamanho do poro da membrana, o que favorece a colisão entre as moléculas e as paredes da membrana, conforme a Figura 2.19a (ALKHUDHIRI *et al.*, 2012; CUSSLER, 2009). A transferência de massa nessa região pode ser representada pela Equação 2.13 (KHAYET e MATSUURA, 2011).

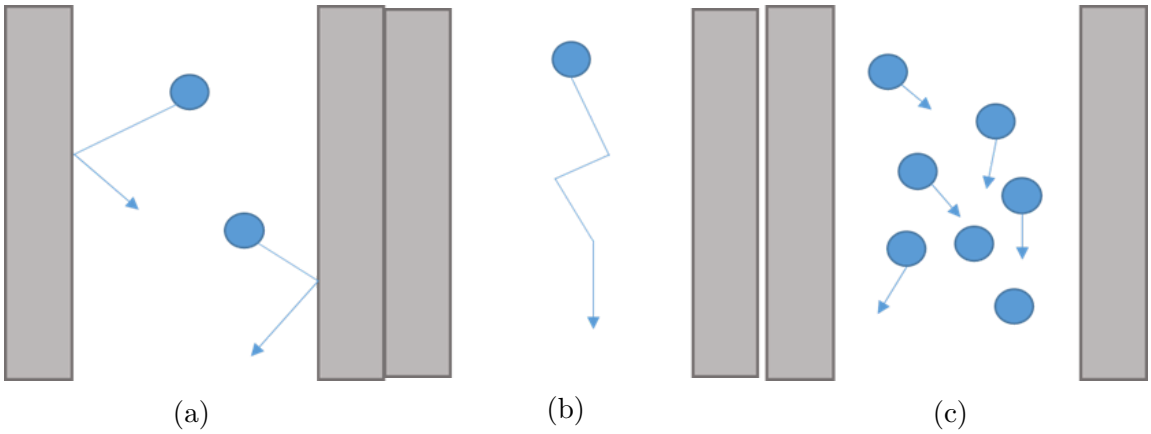


Figura 2.19: Mecanismo de transporte de massa no processo de DM (a) na região de Knudsen, (b) na região contínua e (c) na região de transição.

$$C_{kn} = \frac{2\pi}{3RT}\sqrt{\frac{8RT}{\pi M_w}}\frac{r^3}{\delta\tau} \tag{2.13}$$

em que τ é a tortuosidade da membrana, r é o raio do poro, δ é a espessura da membrana e M_w é a massa molar do vapor de água.

Conforme a Figura 2.18, a resistência de Knudsen pode ser representada pela Equação 2.14 (DRIOLI *et al.*, 2015).

$$R_{kn} = \frac{1}{C_{kn}} \tag{2.14}$$

Na região contínua, $K_n < 0.01$ ou $d_p > 100\gamma$, a difusão molecular é a que melhor descreve o comportamento da transferência de massa, em que o fluxo de vapor ocorre através de um filme estacionário de ar, conforme a Figura 2.19b. Esse mecanismo pode ser representado pela Equação 2.15 sendo P_{ar} a pressão do ar dentro dos poros da membrana, D o coeficiente de difusão e P a pressão total no interior do poro, que pode ser representado pela pressão parcial do ar e do vapor de água (ALKHUDHIRI *et al.*, 2012; ALKLAIBI e LIOR, 2005; KHAYET e MATSUURA, 2011).

$$C_m = \frac{\pi P D r^2}{RTP_{ar}\tau\delta} \tag{2.15}$$

Conforme a Figura 2.18, a resistência molecular pode ser representada pela Equação 2.16 (DRIOLI *et al.*, 2015).

$$R_{kn} = \frac{1}{C_m} \tag{2.16}$$

Na região de transição, para $0.01 < K_n < 1$ e $\gamma > d_p > 100\gamma$, observa-se que há uma região de transição entre a difusão de Knudsen e a molecular. Nessa região há um favorecimento à colisão das moléculas de vapor de água entre elas, conforme a Figura 2.19c, que também se difundem através de um filme estacionário de ar. Consequentemente, a transferência de massa para essa região pode ser considerada a junção entre os dois modelos supracitados, conforme a Equação 2.17 (ALKHUDHIRI *et al.*, 2012; KHAYET e MATSUURA, 2011).

$$C_c = \frac{\pi}{RT\tau\delta}\left[\left(\frac{2}{3}\sqrt{\frac{8RT}{\pi M_w}}r^3\right)^{-1} + \left(\frac{PD}{P_{ar}}r^2\right)^{-1}\right]^{-1} \tag{2.17}$$

Para o processo de DMEA, a teoria da difusão molecular é utilizada para descrever também a transferência das moléculas de vapor através do espaçamento de ar e, para o processo de DMV, com a aplicação do vácuo na região do permeado, a resistência molecular pode ser desconsiderada. Logo, para descrever o transporte das moléculas de vapor nessa configuração, geralmente, usa-se somente o mecanismo de Knudsen (KHAYET e MATSUURA, 2011).

2.3.5.2 Transferência de calor

O processo de DM é não isotérmico e a transferência de calor pode ser resumida basicamente em três etapas, em que na primeira há transferência de calor por convecção da região do *bulk* da alimentação para a interface liquido-vapor da superfície da membrana, que pode ser representada pela Equação 2.18 (AL-ANEZI *et al.*, 2012; ALKHUDHIRI *et al.*, 2012).

$$Q_a = h_a(T_{ab} - T_{am}) \tag{2.18}$$

em que Q_a e h_a são, respectivamente, o fluxo de calor e o coeficiente de transferência de calor da alimentação.

Na segunda etapa, ocorre a evaporação e a transferência de calor por condução através dos microporos da membrana, onde o fluxo de calor pode ser descrito pela Equação 2.19.

$$Q_m = \frac{K_m}{\delta}(T_{am} - T_{pm}) + J\Delta H_v \tag{2.19}$$

sendo K_m a condutividade térmica média entre a membrana e o vapor.

Na terceira e última etapa ocorre a convecção da interface líquido-vapor na superfície da membrana para a região do permeado, sendo descrita pela Equação 2.20.

$$Q_p = h_p(T_{pm} - T_{pb}) \tag{2.20}$$

O fluxo total de calor (Q_t) através da membrana pode ser calculado pela Equação 2.21. Para o estado estacionário, partindo do balanço de calor, considera-se que $Q_t = Q_a = Q_m = Q_p$ (AL-ANEZI *et al.*, 2012; ALKHUDHIRI *et al.*, 2012).

$$Q_t = \left(\frac{1}{h_a} + \frac{1}{h_m + \frac{J \Delta H_v}{T_{am} - T_{pm}}} + \frac{1}{h_m} \right)^{-1} (T_{ab} - T_{pb}) \tag{2.21}$$

sendo h_m o coeficiente de transferência de calor na membrana.

No processo de DMV, a transferência de calor por condução na membrana pode ser desconsiderada devido ao elevado vácuo presente no lado do permeado. A transferência de calor por condução pode ser desconsiderada em processos por membranas muito finas e processos que trabalham com elevadas temperaturas de operação. Além disso, a transferência de calor por convecção é ignorada em quase todas configurações da DM, exceto no processo de DMEA (CURCIO e DRIOLI, 2005; PHATTARANAWIK e JIRARATANANON, 2001).

2.3.6 DMEA aplicado em processos de dessalinização

O processo de DM, nos últimos anos, vem ganhando uma notória atenção na perspectiva industrial e acadêmica. Assim a frequência de trabalhos publicados relacionados ao assunto acelerou bastante. Novas perspectivas impulsionam as atividades de pesquisa mais profundas relacionadas aos fenômenos de transporte, aplicações e fabricação de membranas e de permeadores.

Muitos trabalhos com a aplicação do processo de DMEA já foram publicados. Na área de dessalinização, o foco das pesquisas, geralmente, está relacionado à avaliação abrangente do desempenho do processo, considerando como principais parâmetros a capacidade de produção, fluxo, eficiência térmica, consumo de energia e eventualmente custos.

ALPATOVA *et al.* (2018) analisaram pela primeira vez a volatilização do boro em processos térmicos de dessalinização como a DMEA e FME. No trabalho, o autor concluiu que no processo de DMEA há uma forte influência da temperatura de operação para remoção de boro.

ALKHUDHIRI *et al.* (2013) utilizaram água produzida para avaliar o fluxo do permeado, rejeição e eficiência térmica de três tipos diferentes de membranas com diferentes tamanhos de poros no processo de DMEA. O autor observou em

seus resultados que houve o acréscimo do fluxo do permeado quando elevou-se a temperatura e a vazão do processo, além disso, ele identificou que o consumo de energia do processo é independente do tamanho médio dos poros da membrana.

Trabalhos a nível de escala piloto também são encontrados na literatura como, por exemplo, DUONG *et al.* (2016) realizaram um estudo para otimizar um sistema de DMEA para dessalinização de água do mar. Nele, o autor descreve que o aumento do fluxo do permeado e da eficiência energética do processo podem ser alcançados elevando a temperatura de alimentação do processo. RUIZ-AGUIRRE *et al.* (2018) utilizaram dois permeadores comerciais do tipo espiral de diferentes dimensões em uma planta piloto de dessalinização por DMEA. O autor observou que no permeador de maior dimensão houve aumento da recuperação de calor através da membrana, reduzindo a produção do permeado e o consumo de energia, por outro lado, o permeador de menor dimensão obteve comportamento oposto, ou seja, menor recuperação de calor através da membrana e maior produção de permeado e consumo de energia.

Técnicas para prevenção de incrustação por precipitação de inorgânicos (*scaling*) durante a dessalinização da água do mar pelo processo de DMEA foram discutidos em outro artigo de DUONG *et al.*, onde os resultados mostraram uma grande influência da temperatura de operação da DMEA na formação de *scaling* na membrana. Ao elevar a temperatura da alimentação e do fluido refrigerante, elevou-se o fluxo do permeado, porém elevou a formação de *scaling* no processo de DMEA devido ao aumento do efeito de polarização de concentração (DUONG *et al.*, 2016).

A Tabela 2.4 apresenta o fluxo do permeado no processo de DMEA de diferentes trabalhos encontrados na literatura, onde características da membrana e parâmetros operacionais são apresentados.

Tabela 2.4: Parâmetros operacionais e fluxo do permeado de diferentes processos de dessalinização através da DMEA

Referência	**Material da Membrana**	**Expessura da Membrana**	**Tamanho de Poro**	**Parâmetros Operacionais**	**Solução**	**Espaçamento de Ar**	**Fluxo do Permeado**
DUONG *et al.* (2016)	LDPE	76µm	0,3µm	Qa = 150 L/h Ta = 70°C Tf = 20°C	Água do mar	—	1 L/m²h
RUIZ-AGUIRRE *et al.* (2018)	PE	76µm	0,3µm	Qa = 600 L/h Ta = 80°C Tf =20°C	Água do mar sintética	0,88 mm	1,35 L/m²h
RUIZ-AGUIRRE *et al.* (2018)	PE	76µm	0,3µm	Qa = 600 L/h Ta = 80°C Tf = 20°C	Água do mar sintética	0,88 mm	4,20 L/m²h
PANGARKAR e SANE (2011)	PTFE	175µm	0,22µm	Qa = 50 L/h Ta = 60°C Tf =15°C	Água do Mar	1,2 mm	12,11 Kg/m²h
AMAYA-VÍAS *et al.* (2018)	PTFE	25µm	0,45µm	Qa = 500 L/h Ta = 75°C Tf =18°C	Água do Mar	—	6,5 L/m²h
MATHESWARAN *et al.* (2007)	PTFE	175µm	0,22µm	Qa = 18 L/h Ta = 80°C Tf =15°C	Solução de NaCl 0,6 M	—	9,5 L/m²h
HE *et al.* (2014)	PP	178µm	0,20µm	Qa = 70 L/h Ta = 85°C Tf =30°C	Solução de NaCl 35g/L	5 mm	5,07 L/m²h

Capítulo 3

Metodologia

Este tópico visa abordar os métodos utilizados para a realização do processo de destilação por membranas em escala de bancada.

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Processo de Separação com Membranas e Polímeros (PAM) pertencente ao Programa de Engenharia Química (PEQ) da COPPE COPPE, em colaboração com o Laboratório de Tratamento e Reúso de Água (LaBTARE), pertencente à Escola de Quimica, ambos da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

3.1 Sistema de bancada de DMEA

O sistema experimental de bancada possui dois banhos termostáticos (Cole-Parmer, modelo: 12108-00), uma bomba centrífuga (Dancor, modelo CP-4R) com vazão máxima de 3 m^3/h, uma altura manométrica máxima de 18 mca e potência de 1/4 CV, um rotâmetro (Conault, modelo 440) com escala de 20 até 180 l/h, uma célula cilíndrica projetada para realização do processo de destilação por membranas e termômetros (Incoterm, modelo L003/16) com escala de -10 a 150°C. O sistema pode ser representado graficamente pela Figura 3.1.

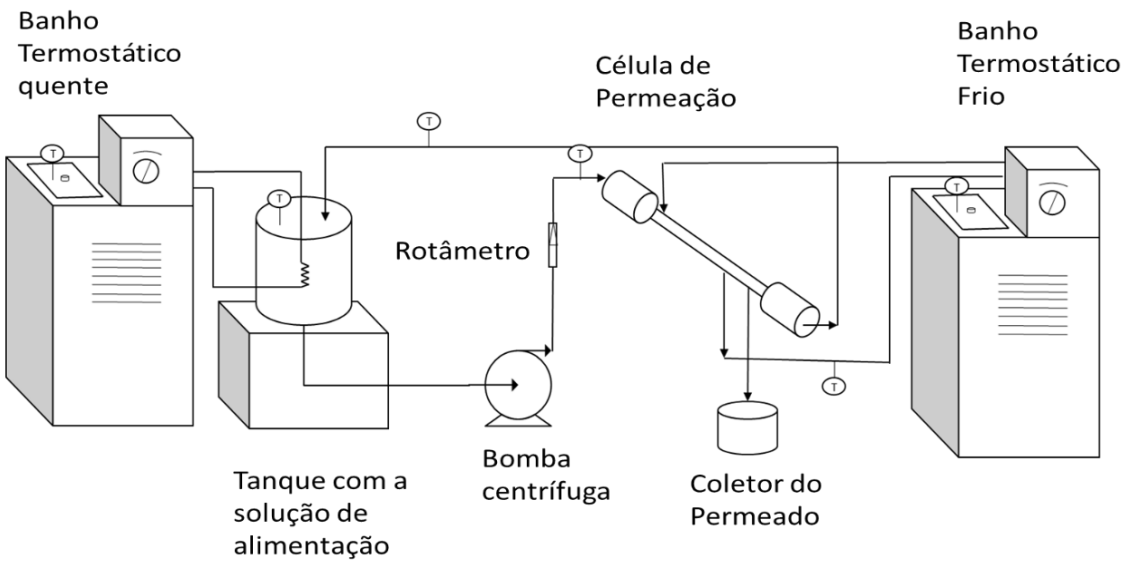


Figura 3.1: Representação esquemática do Sistema de bancada para o processo DMEA.

A membrana utilizada para o processo foi uma comercial de geometria tubular de polipropileno (PP) da Microdyn Nadir. Na Tabela 3.1 podem ser observadas as principais características da membrana.

Tabela 3.1: Característica da membrana utilizada no processo de DMEA.

Material	Polipropileno
Porosidade (%)	85,0
Tamanho médio de poro (μ**m**)	0,2
Diâmetro interno (mm)	5,6
Diâmetro externo (mm)	8,0
Área (m^2)	0,003

3.2 Projeto do Módulo de DMEA para o sistema de bancada

Com o objetivo de avaliar a eficiência do processo de DM para dessalinização, a configuração escolhida para ser estudada neste trabalho foi a DMEA. Devido à sua simplicidade e vantagens, optou-se em projetar um módulo de geometria tubular com uma área efetiva de membrana de 0,003 m^2, conforme a Figura 3.2.

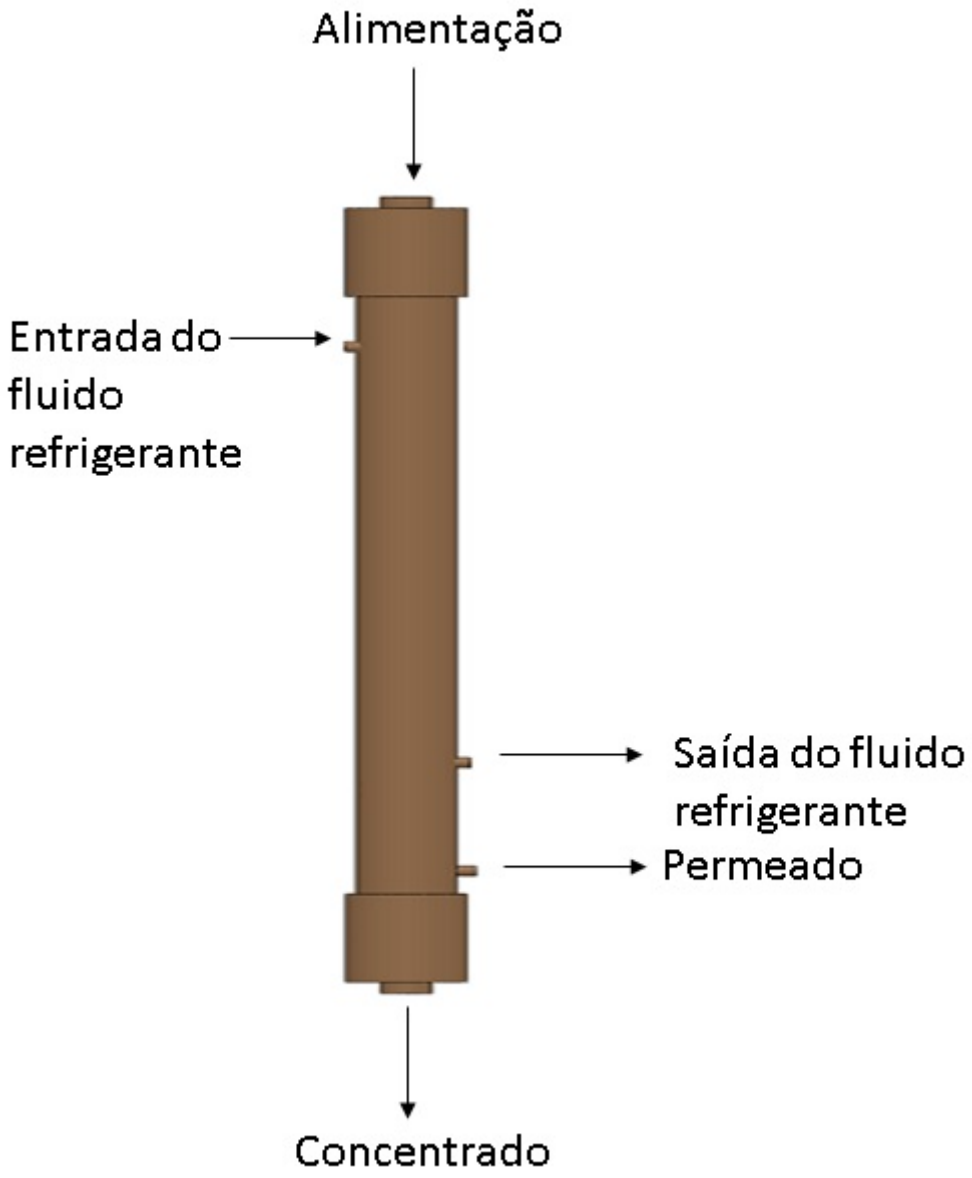


Figura 3.2: Representação gráfica do projeto do módulo para o sistema de bancada para o processo DMEA.

O módulo consiste no uso de um tubo de policloreto de vinila (PVC) como carcaça principal, onde o mesmo terá contato direto com o fluido de refrigeração (5 a 20°C) e o permeado. No interior do tubo de PVC, há um tubo de aço inox que ao receber o calor do fluido de refrigeração terá a função de condensar o vapor de água em maior temperatura, proveniente dos poros da membrana. Na sua última camada, encontra-se a membrana de polipropileno, a qual estará em contato direto com o concentrado a uma temperatura entre 55 a 80°C. Na Tabela 3.2 é possível ver as dimensões de todos os componentes do módulo. A colagem de todos os componentes foi realizada com o uso de resina epóxi de Araldite com cura de 24

horas para colagem de cada componente.

Tabela 3.2: Dimensões dos componentes para o projeto de fabricação do módulo de DMEA

Módulo de DMEA	**Dimensão (mm)**
Tubo PVC	
Comprimento	300
Diâmetro	25,4
Membrana (PP)	
Comprimento	300
Diâmetro	7
Tubo (Aço inox)	
Comprimento	270
Diâmetro	9,53
Luvas (PVC)	
Comprimento	35
Diâmetro	25,4

Na Figura 3.3, é possível observar, para melhor entendimento do módulo, as regiões que delimitam a área de refrigeração e a área de coleta do permeado. Essas áreas são separadas por meio de um preenchimento com resina epóxi (Araldite) para que não haja contato entre as duas áreas. O espaçamento de ar entre a membrana e o tubo de aço é de 2,53 mm.

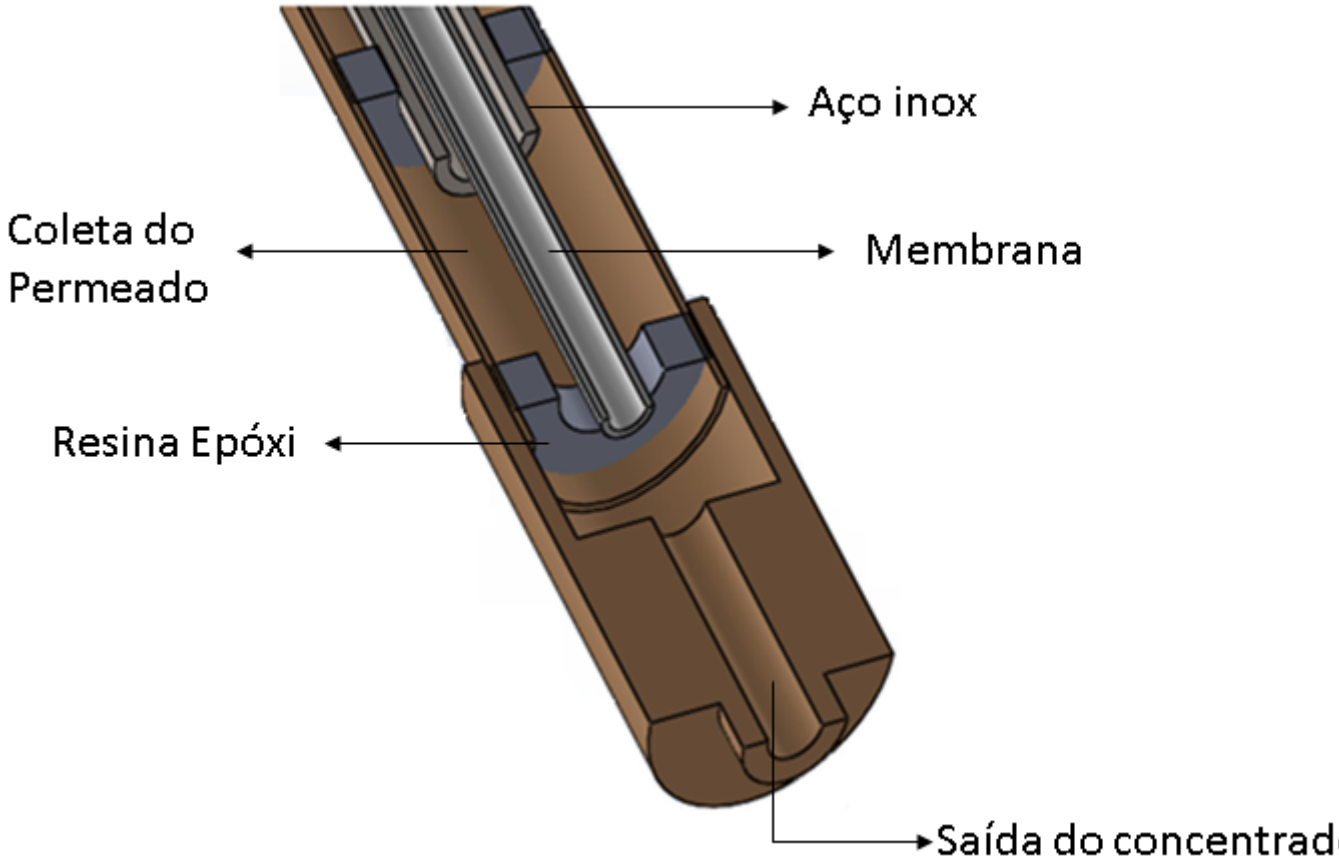


Figura 3.3: Representação gráfica da região interna do módulo para o sistema de bancada de DMEA.

3.3 Operação do sistema de bancada

A operação do sistema de bancada se dá, inicialmente, pelo aquecimento e resfriamento dos fluidos dentro dos banhos termostáticos. Em todos os experimentos, utilizou-se água como fluido de aquecimento e refrigeração dos banhos termostáticos. Com o auxílio de uma serpentina, a água é aquecida no interior de um tanque. Ao atingir a temperatura requerida, a bomba é ligada e transfere a água salgada do tanque até a entrada do módulo. Durante esse percurso, a vazão da bomba é controlada com a utilização de um rotâmetro. Ao atravessar à membrana no interior do módulo de microfiltração, a água retorna ao tanque terminando o ciclo. As temperaturas da água são medidas e controladas por termômetros no tanque, na entrada e saída do módulo.

Na etapa fria do processo, um fluido (água) é refrigerado com o uso do banho termostático com objetivo de resfriar o tubo de aço inox no interior do módulo.

Após a passagem através do módulo, o fluido volta para o banho termostático, fechando o ciclo da etapa de refrigeração. A corrente fria, em todos os experimentos realizados, foi utilizada em contracorrente em relação à corrente quente no interior da membrana.

A coleta do permeado é realizado com o uso de uma proveta volumétrica. A sua temperatura é medida por termômetros e sua condutividade elétrica medida por um condutivímetro de bancada (Quimis, Q402M).

3.4 Experimentos

Com o objetivo de avaliar o funcionamento do módulo de DMEA projetado, inicialmente utilizou-se uma solução de NaCl para avaliar os parâmetros do processo.

As coletas das amostras para experimentos da água da baía de Guanabara foram realizadas na planta piloto de dessalinização localizada no LabOceano no parque tecnológico dentro da Ilha do Fundão. A água antes de ser coletada passava por um filtro de areia dentro da própria planta para a retirada de grandes partículas. Todas as amostras eram coletadas em galões de 5 L , estocadas e armazenadas no PAM a temperatura ambiente.

Todos os experimentos no sistema de bancada foram realizados em um período de três horas, com a coleta de 1ml do permeado a cada 15 minutos. Após a coleta de 4 mL, mediu-se o valor da condutividade do permeado com a finalidade de se obter a rejeição do processo. Ao final da medição o permeado retornava para o tanque.

O fator de seletividade no caso de misturas binárias é definido pelo quociente entre a relação da composição dos componentes no permeado e a sua relação na corrente da alimentação (HABERT *et al.*, 2006), conforme a Equação 3.1. Para o cálculo da rejeição (fator de seletividade) considerou-se a relação linear entre a condutividade iônica e a concentração de sais dissolvidos.

$$R = 1 - \frac{C_{permeado}}{C_{alimentacao}} \tag{3.1}$$

O cálculo do fluxo do permeado foi através do volume coletado (1 mL) dividido pelo tempo de coleta pelo volume e pela área da membrana (0,003 m^3).

3.5 Preparo de soluções

As soluções de NaCl de 25 g/L, 35g/L e 70g/L foram preparadas pela dissolução de 25g, 35g e 70g de NaCl, respectivamente, (VETEC, Lote DCBC 5161) em 1 litro de água destilada. Antes de serem utilizadas no processo, mediu-se a condutividade iônica das soluções com o codutivimetro de bancada (Quimis, Q402M) com a finalidade de se obter a rejeição de sal ao término do processo.

Os valores das concentrações escolhidas para o preparo das soluções para a alimentação do processo foram escolhidas devido serem próximas aos níveis de salinidade encontrados na água do mar, no caso das soluções de 25 e 35g/L, e do concentrado da OI, no caso da solução de 70g/L (KUCERA, 2015).

3.6 Comparação do processo de DMEA com a OI

Para verificar a viabilidade econômica para a dessalinização por DMEA, procedeu-se uma comparação com o processo de osmose inversa para o tratamento de 10 m^3/h de vazão de alimentação. A estimativa de área requerida de membrana para o processo com DMEA foi obtida por um balanço de massa utilizando os valores de fluxo de permeado e rejeição salina obtidos nos experimentos realizados. A simulação do processo de OI foi realizada com o auxílio do software ROSA – *Reverse Osmosis System Analysis*, com a finalidade de comparar os dois processos, pois, atualmente, a OI é a tecnologia com uso de membranas mais competitiva no processo de dessalinização disponível no mercado.

Para realizar a comparação entre as duas tecnologias, uma estimativa do CAPEX e OPEX foi realizada e levou-se em consideração para o CAPEX os parâmetros de custo da membrana, tempo de depreciação linear e relação membrana/equipamento, e para OPEX, vida útil da membrana, custo de energia e energia de bombeamento.

3.6.1 Balanço de Massa da DMEA

A estimativa de área para o processo de DMEA foi realizada por balanço de massa em elementos sequênciais. Assim, no primeiro elemento, água salina entra com concentração C_a, vazão Q_a e uma temperatura T_a. Com os valores correspondentes de fluxo e de rejeição, obtêm-se os valores na saída do elemento de concentração C_{a1}, vazão Q_{a1} e temperatura T_{a1}, que são utilizados como entrada para o elemento seguinte. Novos elementos são adicionados sequencialmente até que os valores de

saída atinjam as especificações desejadas.

Para condensação do permeado dentro do módulo, uma corrente de um fluido entrará no elemento de integração a uma temperatura T_f, menor do que T_a, a uma vazão Q_f saindo do mesmo a uma temperatura T_{f1} e a uma vazão Q_{f1}.

Ao atravessar a membrana hidrofóbica, o vapor produzido pelo a água aquecida na alimentação entra em contato com a parede de metal resfriada e se condensa, permeando e saindo do elemento de integração a uma vazão Q_p, a uma concentração C_p e temperatura T_p.

O elemento de integração utilizados para o processo de dessalinização possuem um número de fibras n_f com uma área dA, as membranas possuem um fluxo J e uma rejeição R. Na Figura 3.4, é possível verificar os parâmetros de entrada e de saída do módulo de permeação de DMEA, assim como o procedimettyotyty76nto de integração.

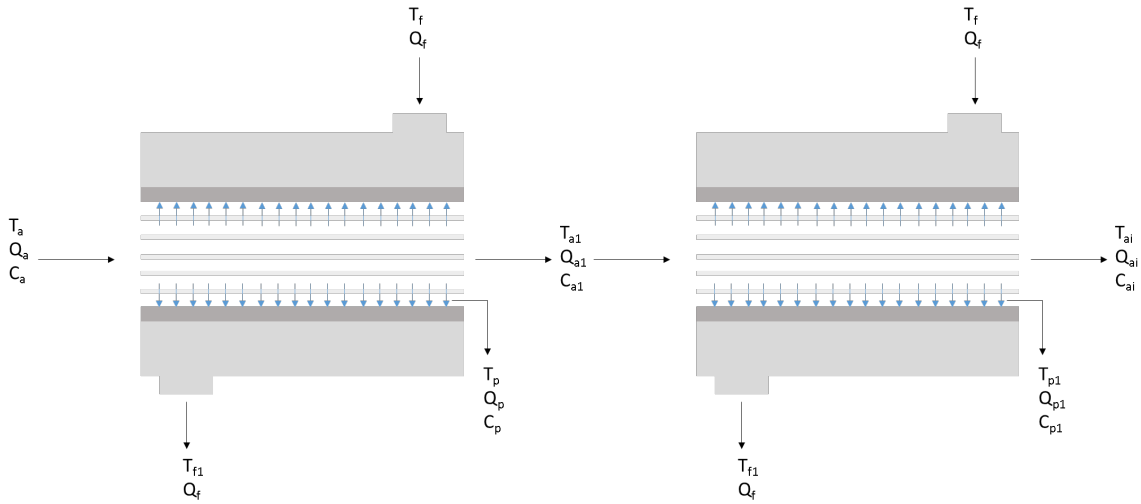


Figura 3.4: Comportamento do fluxo.

O módulo de permeação utilizado nos experimentos possui área de 0,003 m^2 e foi considerado como representativo do elemento de integração, ou seja, o elemento de área dA foi fixado em 0,003m^2. A relação entre o fluxo de permeado com a concentração de solutos e a temperatura da corrente de alimentação foi estabelecidada experimentalmente. Essa relação considera a vazão de alimentação igual a 120 L/h e a temperatura do fluido de condensação de 20 °C, conforme a Figura 3.5. Os dados experimentais utilizados para essa função foram retirados de uma amostra real da água da baía de Guanabara com uma condutividade de 45800 μS/cm e turbidez de 0,02 NTU.

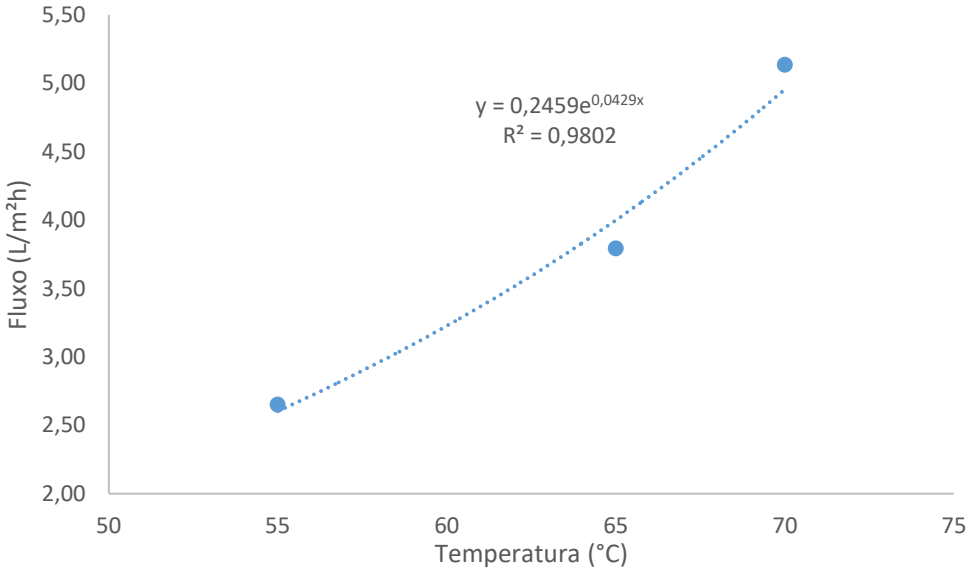


Figura 3.5: Comportamento do fluxo da água da baía de Guanabara em função da temperatura de alimentação.

Como a função foi obtida apenas para faixas de temperatura de 55 a 70°C, a mesma só pode ser utilizada para a mesma faixa de temperatura dentro do balanço, assim como para mesma vazão e concentração.

Na Tabela 3.3, é possível observar todos os valores dos parâmetros de entrada para o modelo proposto. Para manter a similaridade com as condições experimentais, manteve-se a vazão de 120 L/h para cada capilar e, para atender a vazão de alimentação de 10 m^3/h, considerarm-se fibras em paralelo operando nas mesmas condições. Dessa forma, o elemento de integração efetivo possui área de permeação de 0,25m^2.

Tabela 3.3: Valores dos parâmetros de entrada do balanço de massa e características do elemento de integração

Vazão de alimentação (m^3/h)	Q_a	10
Concentração de alimentação (mg/L)	C_a	35000
Temperatura da alimentação (°C)	T_a	70
Temperatura da condensação (°C)	T_f	20
Número de fibras	n_f	83
Área de uma fibra (m^2)	dA	0,003
Área total de permeação (m^2)	A	0,25

Os parâmetros de saída do módulo são obtidos pelo balanço de massa conforme demonstrado nas Equações 3.2 e 3.3, e a rejeição R considerada para membrana foi de 99,9%.

$$Q_{ai} = Q_a - J(T)dA \tag{3.2}$$

$$C_{ai} = \frac{C_a(Q_a - J(T)dA(1-R))}{Q_(ai)} \tag{3.3}$$

Os parâmetros de saída do permeado foram obtidos pelo balanço de massa conforme demonstrado nas Equações 3.4 e 3.5.

$$Q_p = J(T)dA \tag{3.4}$$

$$C_p = C_a(1-R) \tag{3.5}$$

3.6.2 Análise da osmose inversa

O ROSA-*Reverse Osmosis System Analysis* é um *software* de simulação distribuído pela DOW, que tem como principal função de verificar o desempenho de uma planta de osmose inversa. Ao configurar um sistema específico e ao selecionar a especificação da membrana ques será utilizada, o *software* auxília na geração de dados dos parâmetros de operação como pressão de alimentação, fluxo, taxa de recuperação e qualidade do permeado.

Com a utilização do *software* ROSA, realizou-se a análise de um sistema de OI, com os parâmetros de entrada apresentados na Tabela 3.4.

Tabela 3.4: Parâmetros de entrada do sistema de osmose inversa e características da membrana e configuração utilizadas.

Vazão de alimentação (m^3/h)	10
Concentração da Alimentação (mg/L)	34641
Pressão na alimentação (bar)	69,5
Membrana utilizada	SW30XHR-44OI
Número de elementos por vaso de pressão	6

Capítulo 4

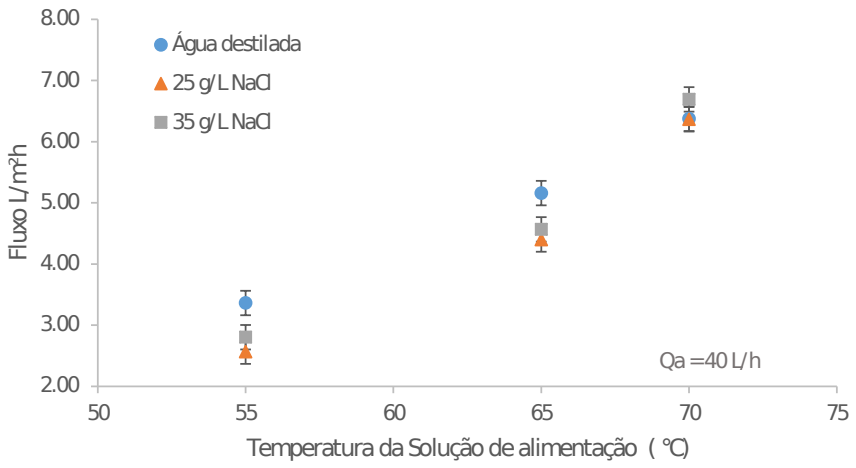
Resultados e Discussões

4.1 Avaliação dos Parâmetros

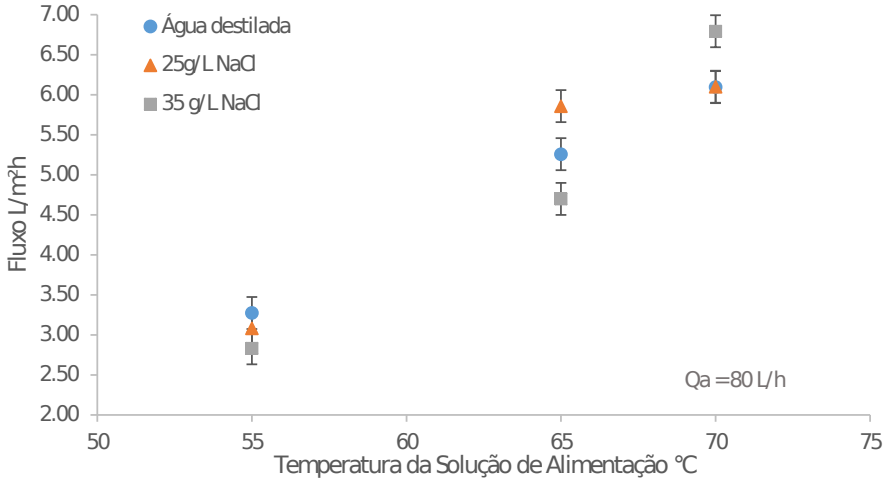
As condições de operação podem influenciar de maneira significativa a eficiência do processo de DMEA. Com o objetivo de avaliar o desempenho da DMEA, uma série de experimentos foi realizado analisando os efeitos dos fatores de operação no fluxo no permeado. Quatro diferentes fatores foram levados em consideração: temperatura de alimentação do processo (T_a), concentração de alimentação do processo (C_a), temperatura do fluido refrigerante (T_f) e vazão de alimentação do processo (Q_a).

4.1.1 Efeito da temperatura de alimentação (T_a)

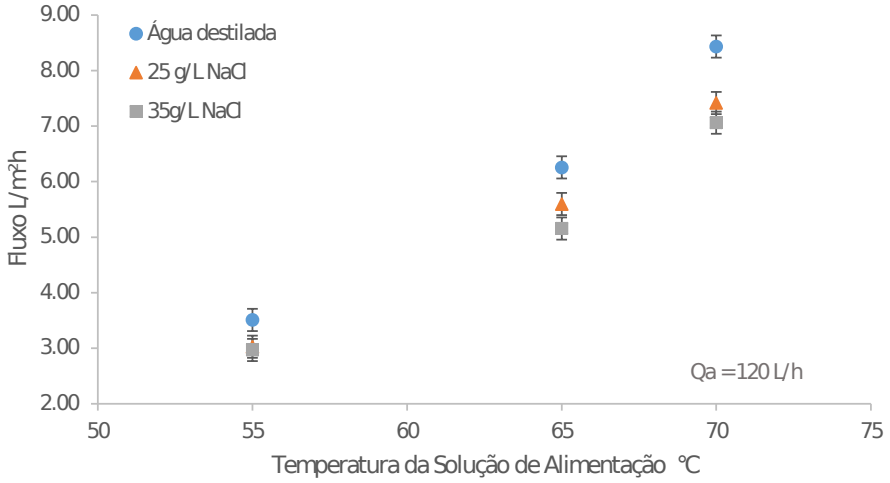
O primeiro fator analisado no sistema de DMEA foi a temperatura da solução na alimentação (T_a). Foram analisadas temperaturas de 55, 65 e 70°C com o fluido nas concentrações de 25 e 35 g/L de NaCl, nas vazões de 40, 80 e 120 L/h, com o fluído refrigerante a 5°C e vazão a 15 L/min. Na Figura 4.1, pode-se observar o aumento do fluxo do permeado de maneira exponencial com o aumento da temperatura da solução de alimentação do processo.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.1: Representação gráfica da influência da temperatura da solução de alimentação no permeado.

Esse comportamento pode ser explicado considerando a equação de Antoine (Equação 2.7), que prevê uma correlação exponencial entre T_a e a pressão de vapor, onde a pressão de vapor saturado da água aumenta exponencialmente com o aumento da temperatura.

Com o aumento da temperatura na alimentação, há o aumento correspondente na diferença de pressão de vapor através da membrana, dessa maneira, afetando positivamente o coeficiente de difusão, e elevando a força-motriz de transferência de massa e aumentando o fluxo do permeado no processo. Além disso, ocorre a redução da viscosidade na solução de alimentação com o aumento de T_a, reduzindo a camada limite presente na superfície da membrana e diminuindo a polarização de temperatura no processo (ALKHUDHIRI *et al.*, 2013; KHAYET e COJOCARU, 2012; LIU *et al.*, 2016; MATHESWARAN *et al.*, 2007).

Os efeitos da temperatura de alimentação tiveram pouca influência na qualidade do permeado. Os resultados obtidos pelos dados experimentais da condutividade do permeado foram aplicados na Equação 3.1 e demonstrou que a rejeição da membrana se manteve acima de 99,9% e constante entre as temperaturas analisadas.

4.1.2 Efeito da concentração da alimentação (C_a)

Soluções de NaCl com concentrações de 25 g/L, 35 g/L e 70 g/L foram preparados com a finalidade de avaliar os efeitos no sistema de DMEA nas temperaturas de 55, 65 e 70°C. Os experimentos foram realizados com a temperatura e vazão do fluido refrigerante mantidos a 5°C e 15 L/min, respectivamente, e a vazão da alimentação a 120 L/h.

Conforme discutido no Capítulo 2, no processo de DM o transporte de vapor de água através de membranas hidrofóbicas é promovido pela diferença de pressão de vapor entre os dois lados do poro da membrana (MECH *et al.*, 2017). O valor do fluxo do permeado pode ser quantificado pela Equação 2.6, em que as pressões de vapor na solução de alimentação e no permeado podem ser obtidos através da equação da Antoine (Equação 2.7), sendo válida apenas para pressões de vapor de soluções puras. Para as soluções de NaCl, os valores de pressão de vapor podem ser corrigidos pela Equação 2.8.

Na Figura 4.2 é possível observar o comportamento do fluxo do permeado em relação ao aumento da concentração de sal na solução de alimentação na temperatura de alimentação de 55°C. As análises dos resultados mostram que há um decaimento no fluxo do permeado. A diminuição do fluxo do permeado no processo está relacionada a duas causas, a redução da atividade da água, que consequente-

mente reduz os valores de pressão de vapor da solução conforme demonstrado na 2.8 e com o aumento do efeito da polarização de concentração que, ao aumentar a camada limite na superfície da membrana, há o aumento da resistência a transferência de massa, consequentemente reduzindo o fluxo do permeado. Além da temperatura da 55°C as temperaturas de 65 e 70°C foram atambém analisadas apresentando o mesmo comportamento da figura supracitada.

A redução da pressão de vapor significa que menos vapor está sendo produzido na superfície da membrana, ocorrendo a redução do fluxo do permeado (KHALIFA *et al.*, 2015; TAYLOR *et al.*, 2010). Em geral, embora há redução do fluxo do permeado com o acréscimo de NaCl na solução, esse impacto da concentração de de sais na solução é menor se comparado ao impacto causado em outros processos de dessalinização como a osmose inversa, em que altas concentrações de sais afetam seriamente o seu desempenho (ALKHUDHIRI e HILAL, 2017; ALKLAIBI e LIOR, 2005).

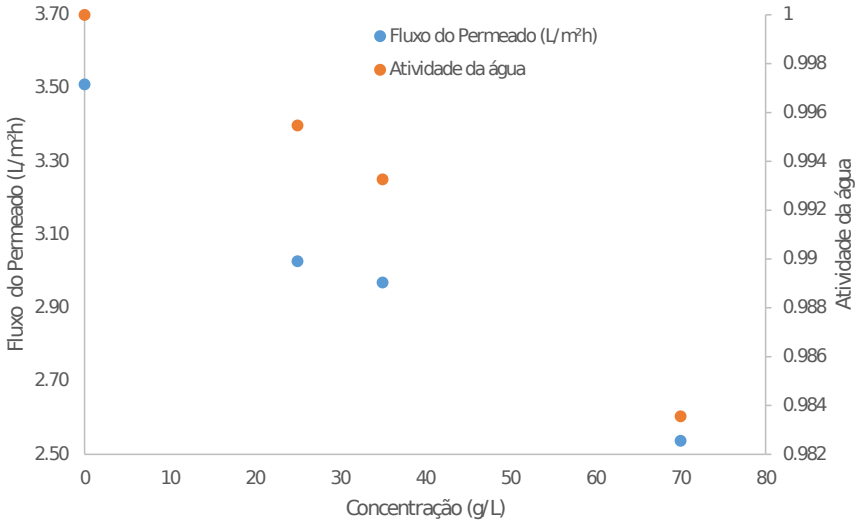


Figura 4.2: Comportamento do fluxo do permeado e da atividade da água com acréscimo de NaCl na solução de alimentação

Na Figura 4.3, nota-se que a diferença da pressão de vapor apresenta variação com o acréscimo de sal na solução de alimentação. Através desse gráfico é possível se obter os valores das permeabilidades da membrana em GPU (*gas permeation unit*) para cada uma das soluções analisadas. Esses valores foram obtidos a partir da inclinação da linha de regressão linear, Tabela 4.1, dos resultados do fluxo de permeado em função da variação da pressão de vapor. Na Figura 4.4 observa-se a redução de cerca de 40% na permeabilidade, quando a concentração de NaCl alcança o valor de 70 g/L ao se trabalhar na temperatura de alimentação de 70°C.

Essa redução está relacionada a redução da força-motriz para que ocorra o processo de permeação, ocasionada pela redução na atividade da água devido à presença de NaCl, bem como pela alteração de outras propriedades da solução como a tensão superficial, viscosidade e densidade.

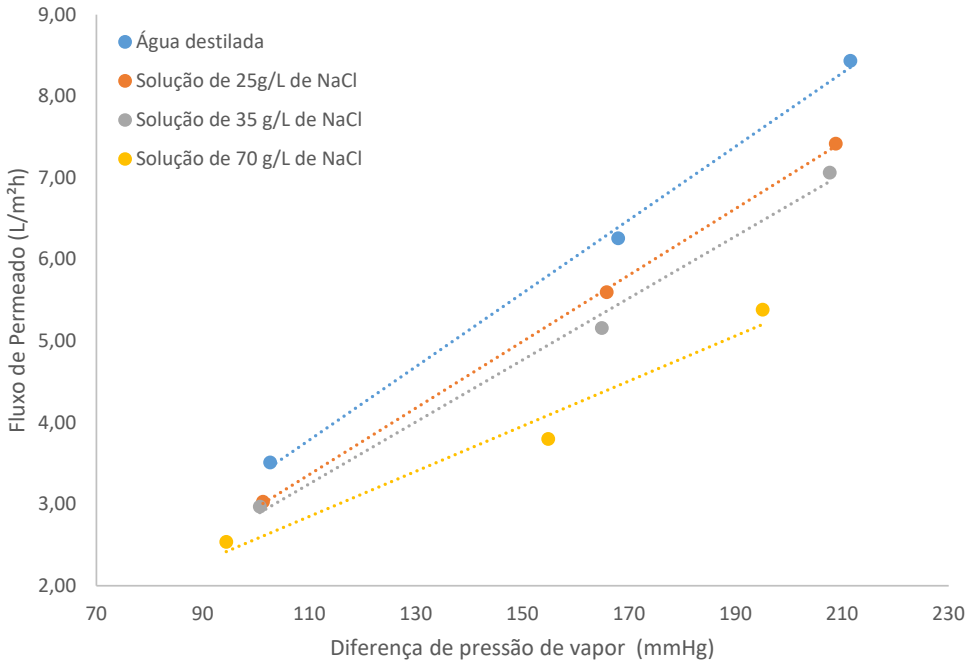


Figura 4.3: Efeito da concentração da alimentação no fluxo do permeado.

Tabela 4.1: Valores do coeficiênte de determinação e a equação da regreção linear para determinação do efeito da concentração da alimentação no fluxo do permeado

Solução	**Coeficiente de determinação (R^2)**	**Equação da Regressão Linear**	**Permeabilidade (GPU)**
Água destilada	0, 9977	y = 0,045x - 1,1591	12.49
25g/L de NaCl	0,9997	y = 0,041x - 1,1143	11.31
35g/L de NaCl	0,9943	y = 0,038x - 0,9212	10.53
70g/L de NaCl	0,9677	y = 0,028x - 0,1913	7.68

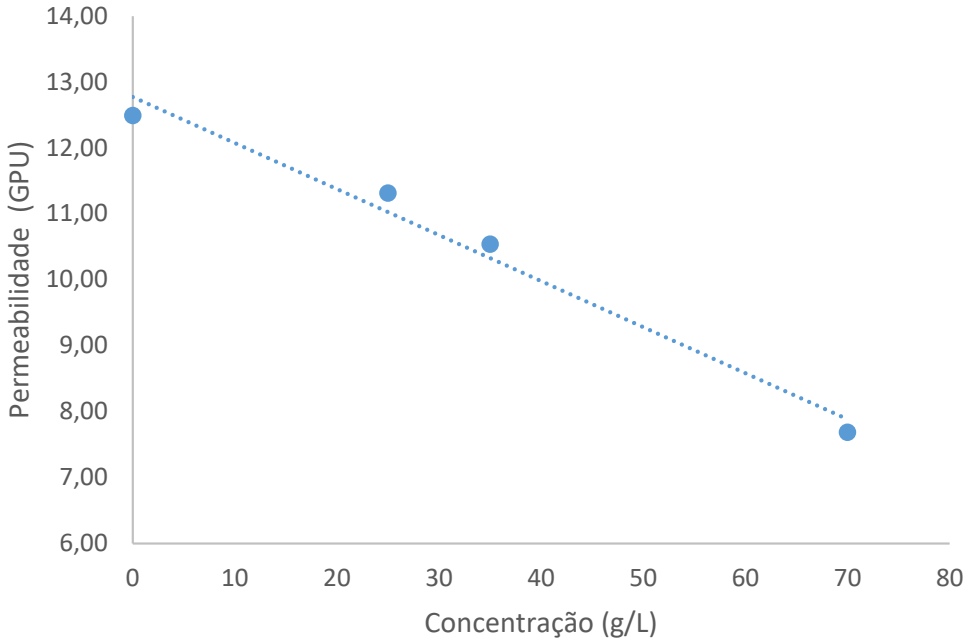


Figura 4.4: Efeito da concentração da alimentação na permeabilidade da membrana.

Como pode-se observar na Tabela 4.1 , a redução da permeabilidade da membrana foi de apenas 9% quando foi adicionada uma solução de 25 g/L de NaCl no sistema e de 16% e 38% ao adicionar as soluções de 35 e 70 g/L, respectivamente. As medidas das rejeições com o acréscimo de sal mantiveram-se constantes e acima de 99%.

4.1.3 Efeito da temperatura do fluido refrigerante (T_f)

Foi avaliado a influência da temperatura do fluido refrigerante, T_f, com as temperaturas de 5°C e de 20°C e vazão de 15 L/min com o bojetivo de avaliar a possibilidade de operar o sistem de DM a tempertura ambiente. A vazão da alimentação permaneceu constante a 120 L/h, temperatura de alimentação de 70°C e concentrações de 35 e 70 g/L. Na Figura 4.5, é possível observar a diminuição na diferença de pressão de vapor com o aumento da concentração da solução de alimentação do sistema, conforme já foi explicado na Seção 4.1.2, sob as mesmas condições supracitadas. Apenas aumentando a temperatura fria de 5°C para 20°C, é possível observar que esse comportamento manteve-se.

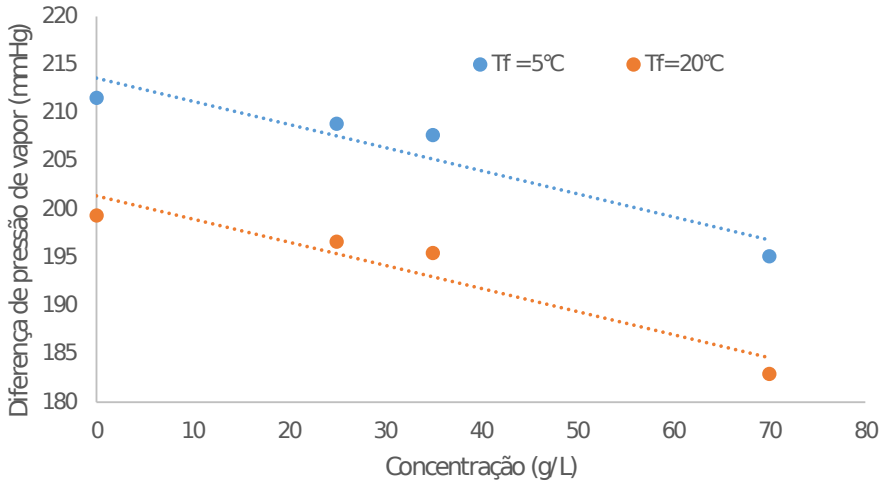


Figura 4.5: Efeito da temperatura do fluido refrigerante na diferença de pressão de vapor.

Com a redução da diferença de pressão de vapor, consequentemente o fluxo do permeado também será reduzido. Na Figura 4.6, é possível observar a queda do fluxo do permeado da solução de 35 g/L de NaCl em diferentes ΔP_v obtidos nas temperaturas de alimentação de 55, 65 e 70°C e T_f = 5 e 20°C. O valor da queda do fluxo foi de aproximadamente 25%.

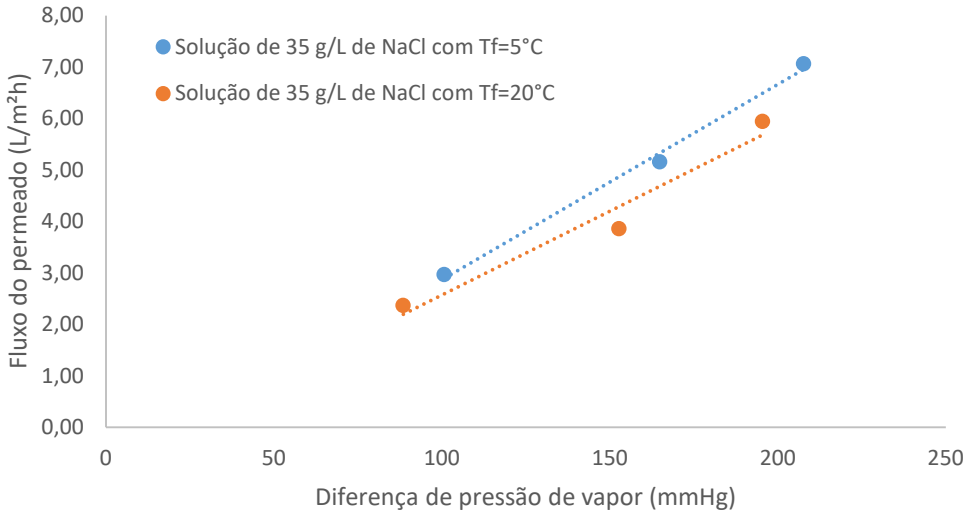


Figura 4.6: Efeito da variação da temperatura do fluído refrigerante (T_f) no fluxo do permeado.

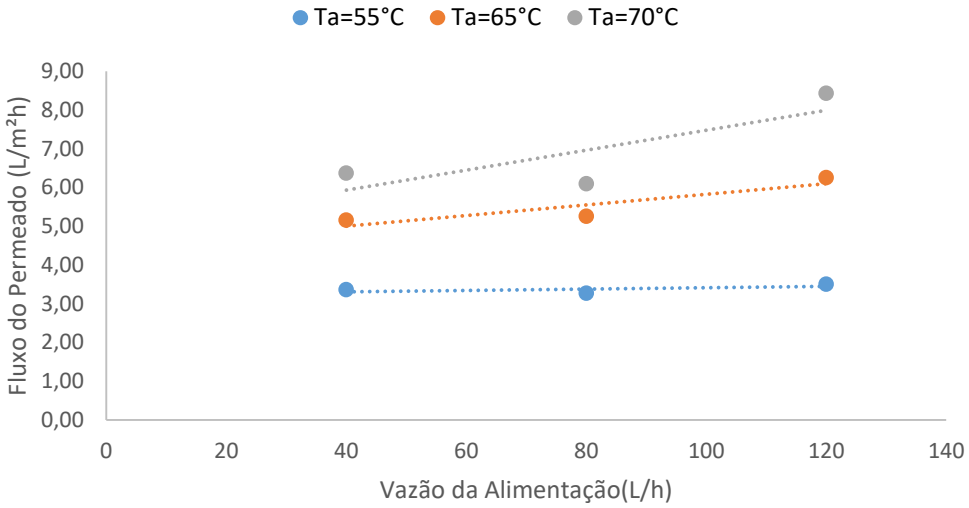
Os comportamentos apresentados nas Figuras 4.5 e 4.6 podem ser explicados pelo fato que ao elevar a temperatura fria do sistema, há uma redução na diferença de pressão de vapor através dos poros da membrana, reduzindo o fluxo do permeado (ALKHUDHIRI *et al.*, 2013). Embora há redução do fluxo permeado com o aumento da temperatura do fluido refrigerante no sistema, essa redução consegue ser menor

se comparada aos efeitos que a temperatura da alimentação tem sobre o processo. Esse comportamento é esperado considerando-se a variação de forma exponencial da pressão de vapor com a temperatura. Valores mais elevados de temperatura da solução salina levam a pressões de vapor muito superior às correspondentes na temperatura do fluido refrigerante. Mediante os resultados, o uso do fluido refrigerante a temperatura ambiente é suficiente para manter o processo DMEA sem muitos danos ao seu desempenho. Isso reduzirá o custo de energia para manter a temperatura do fluido refrigerante abaixo da temperatura ambiente.

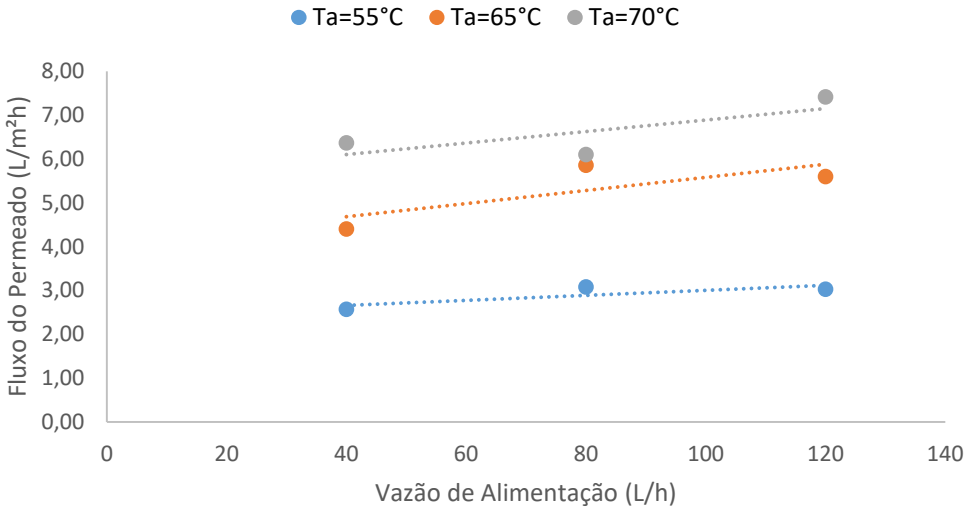
4.1.4 Efeito da vazão da alimentação (Q_a)

A avaliação das vazões de alimentação de 40 L/h, 80 L/h e 120 L/h foram realizadas nas temperaturas de 55, 65 e 70°C e nas concentrações de 25 e 35 g/L de NaCl, como pode ser observado na Figura 4.7.

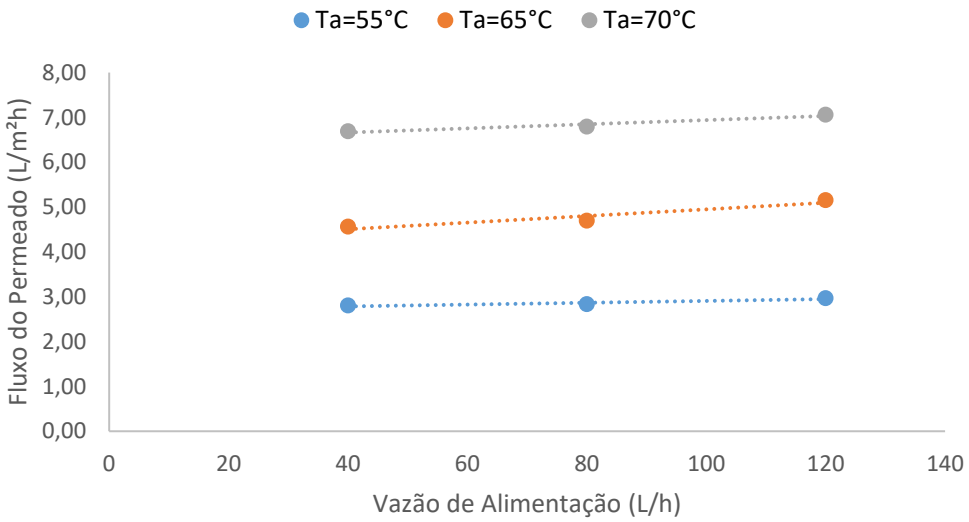
Para todas as vazões de alimentação estudadas, ficou evidente que com aumento da vazão de alimentação, houve um leve aumento no fluxo do permeado. Isso pode ser explicado considerando os fenômenos de polarização de concentração e temperatura.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.7: Efeito da vazão de alimentação no sistema de DMEA na (a) água destilada, (b) solução de 25 g/L de NaCl e (c) solução de 35 g/L de NaCl.

Baixas vazões resultam em uma maior camada limite térmica, gerando um maior efeito da polarização de temperatura, o que resulta em uma menor temperatura na superfície da membrana se comparada à temperatura do *bulk*. Esses fenômenos diminuem a diferença de temperatura entre as superfícies da membrana, diminuindo o fluxo do permeado. (ALSALHY *et al.*, 2018; KHAYET e MATSUURA, 2011).

Aumento da velocidade de escoamento eleva o número de Reynolds do processo e, consequentemente, a temperatura na superfície da membrana alcança valores próximos da temperatura no *bulk*. Isso gera uma maior diferença de temperatura entre os poros, obtendo assim fluxos maiores.

Os efeitos da vazão de alimentação na condutividade e da rejeição de sal no permeado apresentou pouca variação, mantendo a rejeição acima de 99,9% em todas as vazões estudadas.

4.2 Dessalinização da água da baía de Guanabara

4.2.1 Análise da água de baía de Guanabara

Para caracterizar a água utilizada para o processo de DMEA, foram avaliadas algumas características da água bruta proveniente da baía de Guanabara nos laboratórios LabTARE e no PAM.

As características analisadas foram: pH, carbono orgânico total (TOC), turbidez, sólidos totais dissolvidos (STD), condutividade, dureza, alcalinidade, silicato (SiO_4), sódio (Na) e potássio (K). Os valores de sódio e potássio foram obtidos por cromatografia de íons. Os dados obtidos encontram-se na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Características da água da baia de Guanabara

Parâmetro	Água da baía de Guanabara bruta
pH	7,3
TOC (mg/L)	29,6
TIC (mg/L)	41,92
Turbidez (mg/L)	20
STD (mg/L)	27763
Condutividade (µS/cm)	44156,53
Dureza (mg/L)	5004,35
Alcalinidade (mg/L)	139,0
SiO4 (mg/L)	3,5
Na (mg/L)	6885,71
K (mg/L)	434,74
NH4 (mg/L)	201,99

4.2.2 Avaliação da água da baia de Guanabara no sistema de DMEA

Foram adicionados ao sistema de DMEA um total de 2 litros da água da baía de Guanabara, que, após passar por dois processos de pré-tratamento, filtro de areia e filtro cartucho, a água da baía apresentava turbidez de 0,02 NTU, um pH de 7,6 e uma condutividade de 45800 µS/cm^2. A amostra foi avaliada nas temperaturas de alimentação de 55, 65 e 70°C, com uma vazão de alimentação de 120 L/h e com a temperatura e vazão do fluido refrigerante de 20°C e 15 L/min, respectivamente.

Na Figura 4.8, pode-se observar que, assim como ocorreu nas soluções de NaCl, a água da baía de Guanabara obteve um acréscimo no seu fluxo, à medida que ocorria o aumento da temperatura de alimentação no sistema de DMEA. Como já foi observado nos experimentos anteriores, esse acréscimo ao fluxo, devido ao aumento do gradiente de temperatura na alimentação, eleva a diferença da pressão de vapor através da membrana, afetando o coeficiente de difusão, elevando a força-motriz de transferência de massa e, consequentemente, o fluxo do permeado.

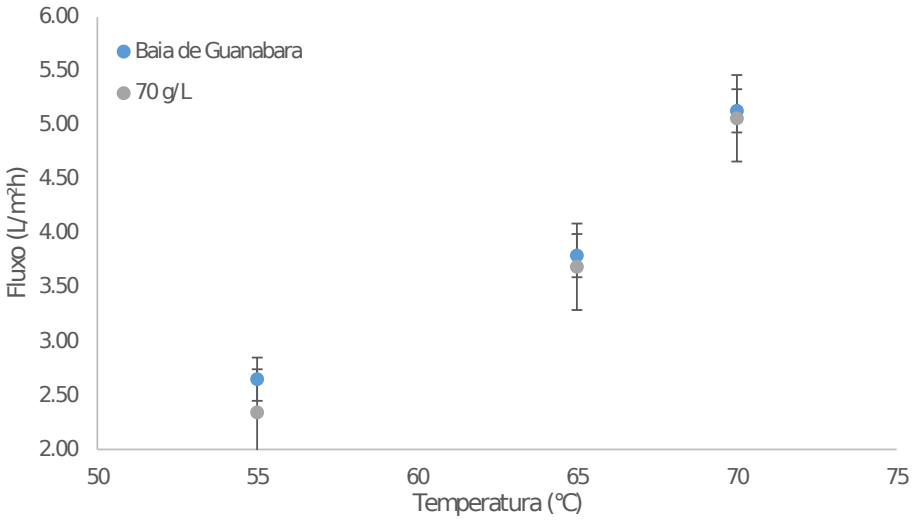


Figura 4.8: Comparação da variação do fluxo do permeado da água da baía de Guanabara com a solução de NaCl.

O valor da condutividade inicial da amostra aplicada ao sistema de DMEA era de 48500 μS/cm. Após passar pelo o processo, a condutividade do permeado foi medida e a rejeição foi calculada. Os valores de rejeição de sal podem ser vistos e comparados com as soluções de 35 e 70g/L NaCl, conforme Figura 4.9.

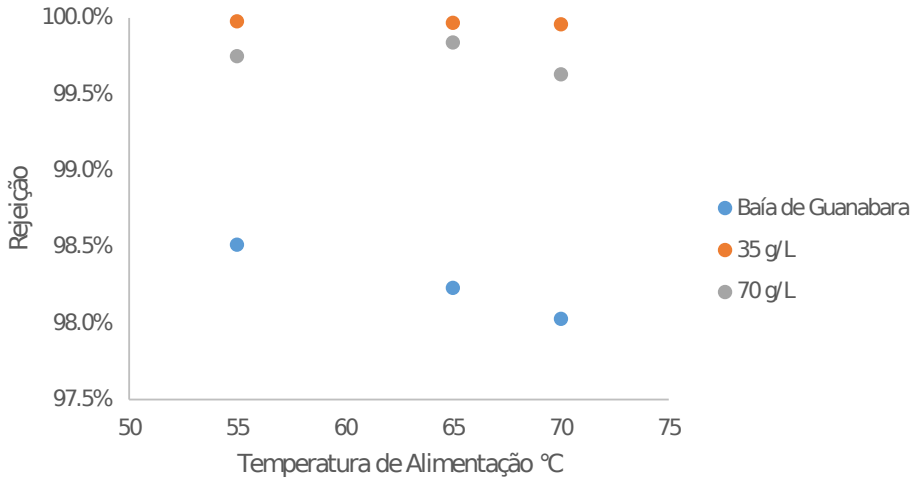


Figura 4.9: Variação da rejeição de sal no permeado em função da temperatura de alimentação com $T_f = 20°C$ e $Q_a = 120$ L/h.

Conforme pode ser observado, os valores de rejeição do permeado produzido com a amostra da água da baía de Guanabara foram abaixo dos valores obtidos para os permeados das soluções de 35 e 70 g/L de NaCl. Esse comportamento da rejeição já era esperado, visto que, devido à natureza hidrofóbica da membrana, apenas vapor e componentes voláteis são transportados através dos poros da membrana

(KHAYET e MATSUURA, 2011; LIU *et al.*, 2016). Como já foi observado na caracterização da água por cromatografia de íons, há presença de amônia (NH_3) e carbonatos nas amostras, que, devido ao equilíbrio químico com espécies voláteis (NH_3 e CO_2), podem ser transportados parcialmente para o lado do permeado, justificando a diminuição da rejeição no permeado.

Assim como nas soluções de 35, 70 g/L de NaCl, a amostra tratada pelo processo de DMEA apresentou queda na rejeição com o aumento da temperatura de alimentação e do fluxo do permeado, conforme pode ser observado na Figura 4.10. Esse comportamento ocorre, como já foi explicado, devido a uma pequena expansão do poro e da queda da tensão superficial, que leva à diminuição do PLE (ALSALHY *et al.*, 2018; EL-BOURAWI *et al.*, 2006).

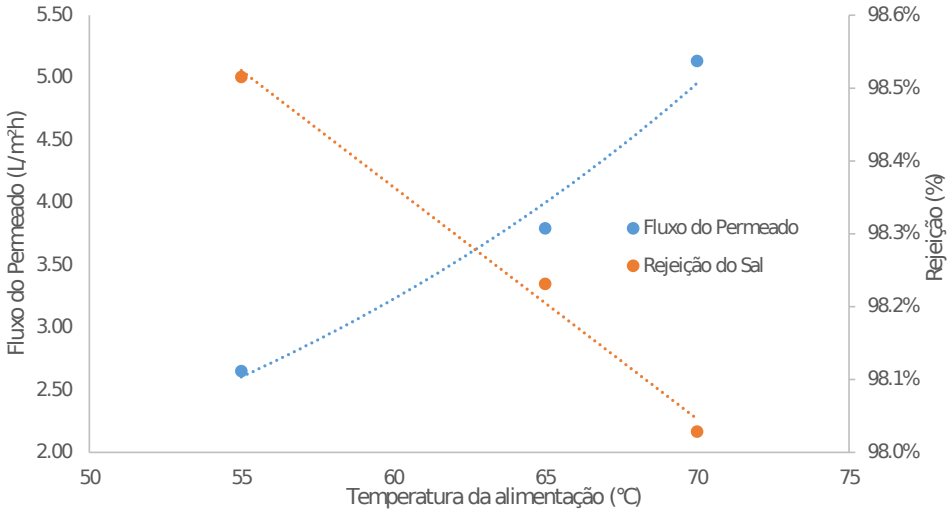


Figura 4.10: Comportamento da rejeição de sal do permeado da amostra da água da baía de Guanabara em função da temperatura de alimentação.

4.3 Teste de estabilidade do processo de DMEA

Experimentos com longa duração foram realizados com o objetivo de verificar o comportamento do sistema de DMEA em operação contínua no fluxo do permeado e na rejeição de sal. Para os experimentos, foram utilizados 5 litros da água da baía de Guanabara, com passagem por um filtro de areia para retirada de partículas sólidas. No momento da aplicação da amostra no sistema, a condutividade da água era de 46680 μS/cm, turbidez de 4,75 NTU e pH de 7,4. O experimento rodou durante o período de 10 horas sem qualquer tipo de interrupção. As condições experimentais foram: temperatura de alimentação de 80°C, temperatura e vazão do fluído refrigerante de 20°C e 15 L/hm, respectivamente, e vazão da alimentação

de 120 L/h. Esses valores operacionais foram utilizados para a realização desse experimento devido aos bons resultados alcançados nos experimentos anteriores,

Na Figura 4.11, durante as três primeiras horas de experimento, é notório observar que os valores do fluxo se mantiveram elevados, apresentando uma queda, de maneira pronunciada, a partir de quatro horas de experimento, mantendo-se gradualmente em queda até o término do experimento após 10 horas. A partir dos resultados, estabeleceu-se, as três primeiras horas como um período de estabilização do sistema. A partir da quarta hora até o término do experimento, a queda do fluxo do permeado pode ser explicada através do fenômeno de *fouling*, ou seja, ao rodar o sistema a uma vazão de alimentação constante em um longo período de tempo, pode ocasionar deposição de compostos orgânicos na superfície da membrana e essa deposição resultará no aumento da polarização de concentração e na diminuição do fluxo do permeado (KHAYET e MATSUURA, 2011; TOW *et al.*, 2018).

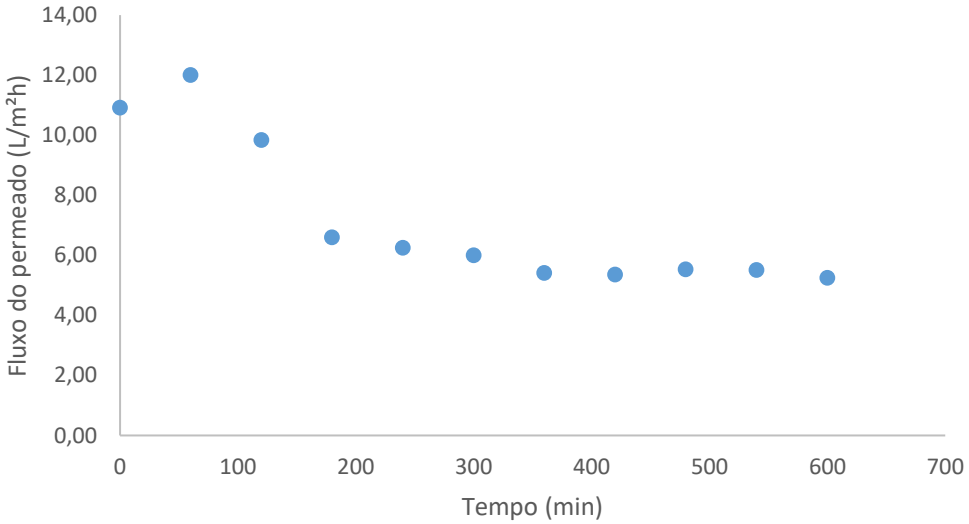


Figura 4.11: Comportamento do fluxo do permeado no sistema de DMEA no período de 10 horas a $T_a = 80°C$, $T_f = 20°C$ e $Q_a = 120$ L/h.

Na Figura 4.12, a qualidade do permeado foi avaliada pela rejeição de sal e pode-se observar o acréscimo da rejeição no período em que foram realizados os experimentos. Esse comportamento assemelha-se aos dos resultados obtidos com as soluções de NaCl assim como os obtidos com a avaliação da água da baía de Guanabara no sistema, ou seja, com a queda do fluxo do permeado, há aumento da rejeição de sal no permeado. Porém, diferentemente dos outros casos, esse comportamento pode ser explicado novamente pela deposição de sal e material orgânico que está ocorrendo na superfície da membrana (*fouling*) que acaba por criar uma resistência adicional à transferência de massa, consequentemente apresentando uma dificuldade adicional para passagem de vapor e de voláteis para a região do permeado.

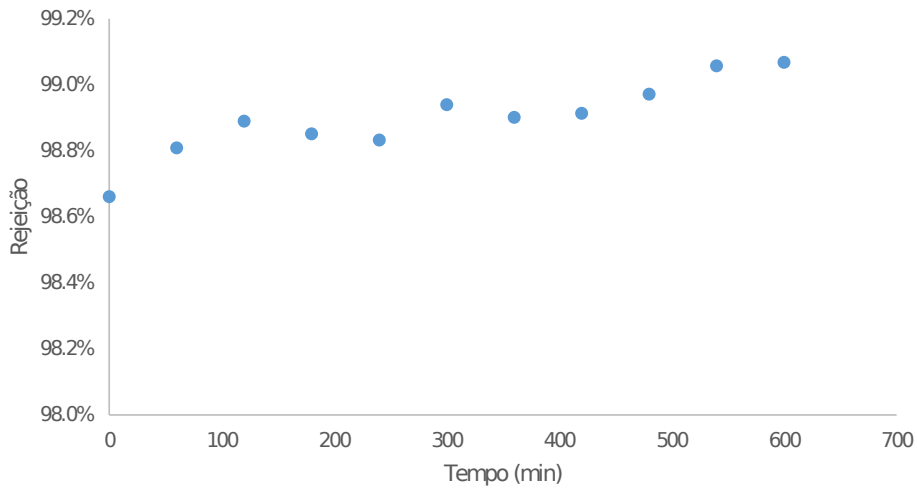


Figura 4.12: Comportamento da rejeição de sal do permeado no sistema de DMEA no período de 10 horas a T_a = 80°C, T_f = 20°C e Q_a = 120 L/h.

4.4 Análise do comportamento do sistema de DMEA com a água da Baía de Guanabara concentrada

Para a análise do comportamento do sistema de DMEA com a água da baía de Guanabara concentrada, os parâmetros de entrada utilizadas do processo foram: temperatura de alimentação igual a 80°C, vazão de alimentação de 120 L/h, temperatura e vazão do fluído refrigerante de 20°C e 15 L/h, respectivamente. Devido às limitações do sistema de bancada, preliminarmente as amostras foram concentradas com o uso de um rotaevaporador. Na Tabela 4.3, é possível observar os valores das condutividades das amostras antes e após passagem no rotaevaporador.

Tabela 4.3: Condutividade das amostras da água da baía de Guanabara após serem concentradas no rotaevaporador

Condutividade inicial (µS/cm)	54370	55680	55385
Volume inicial (L)	2	2	2
Concentrado	10%	25%	50%
Volume final (L)	1,8	1,5	1
Condutividade final (μS/cm)	57510	70708	97680

Com as soluções concentradas, deram-se início aos experimentos. O primeiro parâmetro de saída avaliado foi o fluxo do permeado, que, conforme demonstrado na

Figura 4.13, à medida que se concentra a água pelo sistema DM, o fluxo do permeado encontra-se em queda. Esse tipo de comportamento já era esperado, visto que ao concentrar a solução, há uma diminuição da atividade da água e, consequentemente, há redução da diferença de pressão de vapor na superfície da membrana, força motriz do processo (KHAYET e MATSUURA, 2011).

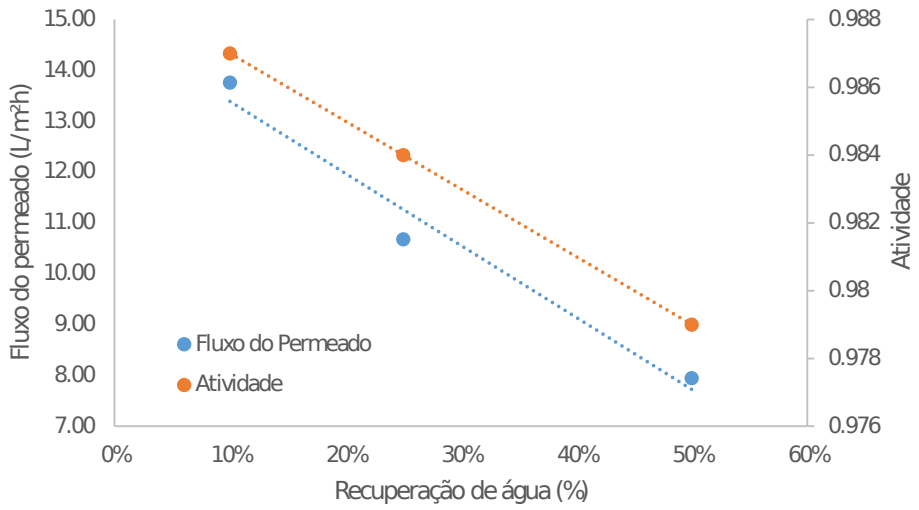


Figura 4.13: Comportamento do fluxo do premeado com a recuperação de água de 10%,25% e 50% com T_a=80°C, Q_a=120 L/h, T_f=20°C e Q_f=15 L/min.

Com ausência de variação da temperatura na alimentação, os resultados obtidos da rejeição de sal mantiveram-se, praticamente, contantes nas análises dos três diferentes tipos de graus de concentração da água e podem ser observados na figura 4.14.

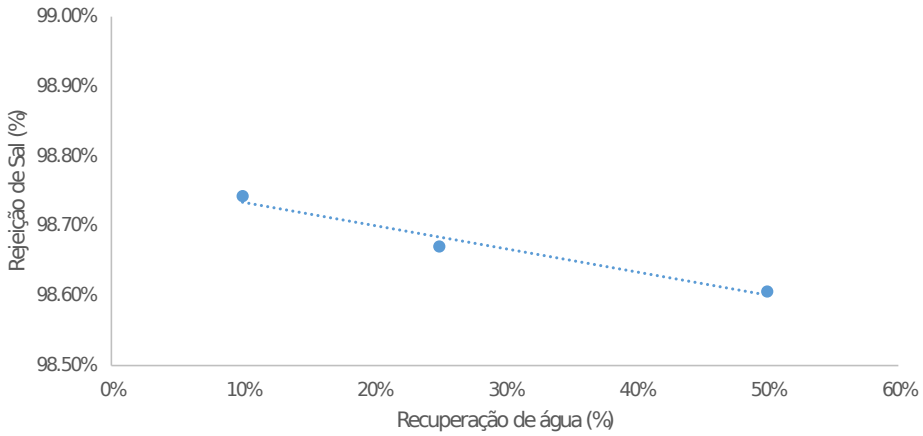


Figura 4.14: Comportamento da rejeição de sal em função da concentração da água da baía de Guanabara.

4.5 Análise e comparação dos resultados da DMEA e a OI

O custo de investimento no sistema de dessalinização (CAPEX) está diretamente relacionado ao custo total da membrana, ambas as simulações realizadas estimaram a área de membrana requerida para obter um grau de recuperação de água de 50% no processo. Para DMEA, a recuperação é calculada pela Equação 4.1.

$$Rec = \frac{Q_p}{Q_0} \tag{4.1}$$

Para alcançar uma recuperação de 50% de uma água com as mesmas características da baía de Guanabara e com os parâmetros estabelecidos na Tabela 3.3, é necessária uma área de membrana de 1691,5 m^2 utilizando o processo de DMEA. Enquanto o processo de OI, a área requerida para uma água com as características da água do mar e com os parâmetros demonstrados na Tabela 3.4, é necessária uma área de 245,26 m^2, valor bem abaixo do que no processo de DM. A maior demanda de membrana requerida pelo processo de DMEA se deve ao menor fluxo permeado, o qual pode estar relacionado a alguns fatores do próprio processo, tanto nos parâmetros de entrada como, por exemplo, a temperatura da alimentação, quanto nos parâmetros de saída como, por exemplo, as variações da temperatura ao longo do módulo devido à perda de calor. Os resultados podem ser vistos na Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Comparação dos processos de DMEA e OI.

	DMEA	**OI**
Recuperação	50%	50%
Concentração do Permeado	69,94 mg/L	93,28 mg/L
Concentração do Concentrado	69942,29 mg/L	69167,13 mg/L
Área total de membrana	1691,5 m^2	245,26 m^2
Rejeição global	99,8 %	99,7%
Fluxo médio	3,75 L/m^2h	20,39 L/m^2h
Pressão de trabalho	2,63 bar	67,5 bar

Para a comparação econômica, estimou-se o custo do CAPEX, ou seja, o capital de investimento para implementação dos processos, e o OPEX, o custo operacional para manter os processos. Para o capital de investimentos, estipulou-se que o custo da relação membrana/equipamento para a DMEA seja de 30% (BANAT e JWAIED, 2008) e para a OI de 7%, isso quer dizer que, do custo total do CAPEX, o custo com membrana será de 30% para DMEA e 7% para OI, e para equipamentos será

70% e 93% para DMEA e OI, respectivamente.

Os custos das membranas para processos de DM, atualmente, estão variando de 90 a 116 US$/m^2 (DRIOLI *et al.*, 1999; KHAYET, 2013; MACEDONIO *et al.*, 2007). Esse preço no mercado é justificado pelo fato de que o processo de destilação por membranas é ainda considerado uma tecnologia emergente, em que a procura por membranas para aplicações em escalas industriais ainda é menor se comparada a processos convencionais como a própria osmose inversa que atualmente é líder no mercado de dessalinização (HITSOV *et al.*, 2018; WINTER, 2014). Além disso, o custo da membrana pode variar dependendo do tipo de membrana (tamanho de poro, tipo de material, etc.), fabricante e a quantidade em metros quadrados requerida para aplicação. Na osmose inversa, o custo da membrana fica dentro de uma faixa de 30 a 70 US$ o metro quadrado; isso é em decorrência do processo e da a tecnologia já estarem consolidados no mercado de dessalinização e de tratamento de efluentes (KUCERA, 2015; MACEDONIO *et al.*, 2007; MALEK *et al.*, 1996).

Para estimativa dos custos operacionais, levou-se em consideração o consumo de energia elétrica requerida para alimentação de equipamentos e o tempo de vida da membrana. O custo de energia está diretamente relacionado aos custos de alimentação para as bombas para ambos os processos.A necessidade de uma pressão hidrostática maior requerida no processo de osmose inversa faz com que o consumo de energia elétrica nela seja maior do que no processo de DM. Para a presente análise, considerou-se o custo da energia elétrica no valor de 0,09US$/kWh (KHAYET, 2013). Foram considerados 5 anos como o tempo de vida últil para ambas as membranas e 10 anos como o tempo de depreciação de ambos os processos (WINTER, 2014).

O cálculo do CAPEX pode ser calculado pela equação 4.2, em que o custo do equipamento ($C_{equipamento}$) é dada em US$, a depreciação ($D$) é dada em horas, a recuperação (Rec) é dada em porcentagem e a vazão de alimentação do processo (Q_0) é dada em metros cúbicos por hora. O cálculo do OPEX pode ser calculado pela Equação 4.3, sendo o custo da membrana e o custo da energia dados em US$, o tempo de vida útil das membranas (V_{util}) em horas. O custo total da produção é representado pela Equação 4.4 e é dado por US$ por metro cúbico produzido.

$$CAPEX = \frac{C_{equipamentos}}{D\,Rec\,Q_0} \tag{4.2}$$

$$OPEX = \frac{C_{membrana}}{V_{util}\,Rec\,Q_0} + \frac{C_{energia}}{Rec\,Q_0} \tag{4.3}$$

$$C_{total} = CAPEX + OPEX \tag{4.4}$$

Na Tabela 4.5, pode-se observar que o custo para a produção de água utilizando o processo de destilação com membranas é muito maior (aproximadamente 165%) do que pelo processo de osmose inversa. Esses resultados mostram que, embora a osmose inversa apresente uma demanda elevada de energia elétrica para a alimentação de bombas, ainda esse custo consegue ser menor do que o custo de membrana do processo de destilação com membranas.

Tabela 4.5: Comparação da análise econômica entre os processos de destilação com membranas e osmose inversa

	DMEA	**OI**
Estimativa CAPEX		
Relação membrana/equipamento (%)	30	7
Custo da membrana (US$/m^2)	90	30
Tempo de depreciação linear (Ano)	10	10
Custo total da Membrana (US$)	152240	7368
Custo total dos equipamentos (US$)	507450	105257,14
Custo total CAPEX (US$/m^3)	1,16	0,24
Estimativa OPEX		
Energia de bombeamento (KWh)	0,72	67,5
Custo de energia (US$/KWh)	0,09	0,09
Vida útil da membrana (Ano)	5	5
Custo total OPEX (US$/m^3)	0,89	0,70
Custo total de produção	2,05	0,94

O elevado custo do processo de destilação por membranas está diretamente relacionado ao custo do CAPEX devido ao alto custo das membranas disponíveis no mercado atualmente. Porém, a estabilização dessa tecnologia no mercado mundial levará a uma maior demanda de membrana, diminuindo seu custo e chegando a valores próximos às membranas de osmose inversa. Na Figura 4.15, é possível observar uma estimativa do custo de produção de água utilizando o processo de DMEA em função do custo da membrana. Nessa figura ficou evidente que, com a diminuição do preço da membrana utilizada no processo o custo para a produção de água cai, isso devido a redução dos valores do CAPEX e do OPEX. Além disso, com a membrana no valor de 30 US$ o valor do custo para produção de água pela DMEA assemelha-se ao valor calculado para o processo de OI.

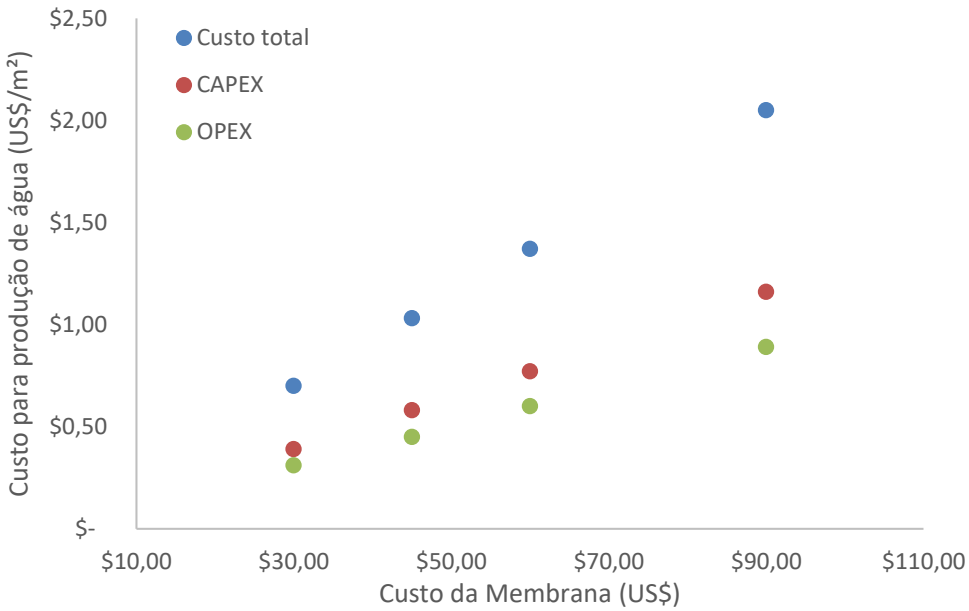


Figura 4.15: Análise do custo do processo de destilação com membranas em função do custo da membrana.

Capítulo 5

Conclusões

O processo de DM, atualmente, é considerado uma tecnologia emergente na aplicação industrial para dessalinização de água disputando o mercado com tecnologias já consagradas como a osmose inversa, e os processos de destilação convencionais. Embora seja emergente, ficou evidente neste trabalho as grandes potencialidades dessa tecnologia.

A configuração DMEA para o processo de destilação por membranas mostrou adequação para dessalinização de soluções sintéticas com NaCl e com a água da Baía de Guanabara.

Com as análises dos parâmetros do processo, pode-se verificar que dentre os fatores avaliados, a temperatura da alimentação (T_a) foi a que apresentou maior importância ao processo se comparado aos demais fatores. Esse resultado está diretamente relacionado ao aumento da diferença na pressão de vapor nos poros da membrana, que aumenta a força motriz para o transporte de vapor de água.

A concentração da alimentação (C_a) demonstrou importância ao processo, influênciando diretamente nos resultados do fluxo do permeado. Embora nos resultados o sistema apresentou sensibilidade a concentração da alimentação, dentro do processo de DM ao ser comparado aos demais processos convencionais de dessalinização, esse fator é considerado de pouca relevância. Na osmose inversa (IO), por exemplo, como usa a pressão como força-motriz, é totalmente dependente da concentração da solução de entrada, pois quanto maior a concentração da alimentação, maior será a pressão osmótica. Logo maior pressão será requerida pelo sistema, elevando o custo para a produção de água.

A análise do efeito da temperatura do fluido refrigerante (T_f) e a vazão da alimentação (Q_a) demonstraram que ambas apresentam pouca relevância no processo, visto que com o aumento da temperatura fria de 5 para 20°C houve uma

pequena queda da diferença de pressão de vapor entre os poros da membrana, e esse tipo de informação implica que é possível a utilização de água a temperatura ambiente no processo sem a necessidade de resfriá-la para a condensação do permeado. Para vazão de alimentação observou-se que com o aumento dela, eleva-se o fluxo do permeado em decorrência do aumento do número de Reynolds que diminui a polarização da temperatura e de concentração na superfície da membrana. Entretanto, vazões mais elevadas aumenta a pressão de alimentação e, consequentemente, a tendência ao molhamento da membrana e com isso produzindo um permeado com menor qualidade.

Com os resultados obtidos com DMEA com as amostras da água da baia de Guanabara, verificou-se, que assim como as soluções de NaCl, anteriormente testadas, houve o acréscimo do fluxo do permeado à medida que se eleva a temperatura de alimentação do processo. Além disso, os resultados mostraram também que o efluente, nas três temperaturas testadas, apresentou um fluxo maior do que apresentado na solução de 70 g/L de NaCl. Em relação a qualidade da água permeada, os índices de rejeição diminuíram, se comparados aos resultados adquiridos com as soluções de NaCl, mantendo-se na faixa 98 a 98,8%, essa queda pode ser justificada, devido à presença de amônia no efluente na alimentação do processo. Como já é de conhecimento, no processo de DM, trabalha-se com uma membrana hidrofóbica, que impede a passagem de água através de seus poros, porém não impede a passagem do vapor de água e de voláteis, logo, com a presença de voláteis na alimentação, provavelmente haverá a presença desses voláteis no permeado, dessa maneira, elevando a condutividade da água e diminuindo a rejeição.

Nos testes de longa duração, notou-se que durante as três primeiras horas do experimento houve um período de estabilização dos parâmetros de entrada do sistema e, após esse período, o fluxo manteve-se em queda até o término das 10 horas de experimento. A queda do fluxo do permeado pode ser explicado pelo fenômeno de *fouling*; ou seja, ao operar o sistema a uma vazão de alimentação constante em um longo período de tempo, pode ocasionar deposição de orgânicos na superfície da membrana. Essa deposição resultará no aumento da polarização de concentração e a diminuição do fluxo do permeado. A rejeição de sal nesse experimento de longa duração mostrou um comportamento inverso ao do fluxo do permeado; ou seja, após as primeiras horas de estabilização, a rejeição de sal começou a aumentar, à medida que o fluxo do permeado diminuía. Esse comportamento já era esperado, pois com a deposição de sais, compostos orgânicos e particulados na superfície da membrana, houve o acréscimo da resistência de transferência de massa, dificultando a passagem do vapor de água e de componentes voláteis para o permeado.

Nas análises de recuperação de água, observou-se a queda do fluxo do perme-

ado. Esse tipo de resultado já era esperado, pois elevando-se o grau de recuperação da água, elevou-se a concentração de sais presentes no efluente na alimentação e, como consequência disso, houve a redução de sua atividade da água. Logo a diferença de pressão de vapor foi reduzida e com isso diminuindo a força motriz do processo. Em relação a qualidade do permeado, houve pouca variação em relação à rejeição de sais mantendo-se na faixa de 98,7%.

Procedendo-se a análise econômica dos processos de destilação com membranas e osmose inversa, pode-se concluir que a demanda por membrana do processo de destilação por membranas é muito maior do que a demanda financeira requerida no processo de osmose inversa. Isso é devido a fatores de entrada e de saída do processo como temperatura de alimentação e queda da temperatura ao longo dos módulos devido à perda de calor do processo.

Na comparação dos resultados simulados, pode-se observar que o processo de destilação por membranas apresenta uma água com qualidade melhor se comparado à OI. Isso ocorre devido ao mecanismo de separação baseado no equilíbrio das fases líquido-vapor semelhante aos dos processos convencionais de destilação e, como consequência disso, a rejeição do processo de destilação por membranas é maior.

Com o cálculo de CAPEX e OPEX, o custo de produção de água pelo processo de destilação por membranas é muito maior do que pelo processo de osmose inversa. Esse elevado custo está diretamente relacionado ao custo da membrana, que atualmente é muito mais cara do que a membrana de OI.

O elevado custo do CAPEX da destilação por membranas está relacionado ao alto custo da membrana. Isso ocorre devido à pouca demanda desse tipo de membrana atualmente no mercado, pois o processo de destilação por membranas ainda é considerado um processo emergente se comparado à OI que já está estabilizada no mercado. Ao estabilizar a tecnologia no mercado, o custo da membrana cairá e, com isso, o processo conseguirá ter custos semelhantes ao processo de OI.

5.1 Sugestões para trabalhos futuros

O processo de DM possui, ainda, muitos assuntos a serem explorados para alcançar, definitivamente, a sua autonomia para aplicação na indústria de dessalinização. Abaixo, podem-se observar algumas sugestões de assuntos que podem ser explorados em trabalhos futuros.

1. Avaliação da influência de permeadores com diferentes medidas de espaçamento de ar sobre o processo de dessalinização;

2. Estudos sobre otimização dos permeadores para aplicação em águas muito salinas e em outros efluentes;

3. Avaliação do comportamento do processo de DMEA com os permeadores configurados em série e em paralelo;

4. comparar as diferentes configurações do processo de DM no processo de dessalinização.

5.2 Trabalhos em congressos

Ao longo desse estudo sobre a DMEA para o processo de dessalinização, foi publicado no XXII Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ um trabalho entitulado Study on the performance of air gap membrane distillation (AGMD) for desalination process (Apêndice A).

Referências Bibliográficas

ABU-ZEID, M. A. E. R., ZHANG, Y., DONG, H., et al., 2015, "A comprehensive review of vacuum membrane distillation technique", *Desalination*, v. 356, pp. 1–14. ISSN: 00119164. doi: 10.1016/j.desal.2014.10.033. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2014.10.033>.

AIYEJINA, A., PRASAD, D., PILGRIM, A., et al., 2011, "International Journal of Multiphase Flow Wax formation in oil pipelines : A critical review", *International Journal of Multiphase Flow*, v. 37, n. 7, pp. 671–694. ISSN: 0301-9322. doi: 10.1016/j.ijmultiphaseflow.2011.02.007. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijmultiphaseflow.2011.02.007>.

AL-ANEZI, A. A.-H., SHARIF, A. O., SANDUK, M. I., et al., 2012, "Experimental Investigation of Heat and Mass Transfer in Tubular Membrane Distillation Module for Desalination", *ISRN Chemical Engineering*, pp. 1–8. ISSN: 2090-861X. doi: 10.5402/2012/738731.

ALI, A., TUFA, R. A., MACEDONIO, F., et al., 2018, "Membrane technology in renewable-energy-driven desalination", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 81, n. September 2016, pp. 1–21. ISSN: 18790690. doi: 10.1016/j.rser.2017.07.047.

ALKHUDHIRI, A., HILAL, N., 2017, "Air gap membrane distillation: A detailed study of high saline solution", *Desalination*, v. 403, pp. 179–186. ISSN: 00119164. doi: 10.1016/j.desal.2016.07.046. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2016.07.046>.

ALKHUDHIRI, A., HILAL, N., 2018, "Membrane distillation—Principles, applications, configurations, design, and implementation". In: *Emerging Technologies for Sustainable Desalination Handbook*, Elsevier Inc., cap. 3, pp. 55–106. ISBN: 9780128158180. doi: 10.1016/B978-0-12-815818-0.00003-5. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128158180000035>.

ALKHUDHIRI, A., DARWISH, N., HILAL, N., 2012, "Membrane distillation: A comprehensive review", *Desalination*, v. 287, pp. 2–18. ISSN: 00119164. doi: 10.1016/j.desal.2011.08.027.

ALKHUDHIRI, A., DARWISH, N., HILAL, N., 2013, "Treatment of saline solutions using Air Gap Membrane Distillation: Experimental study", *Desalination*, v. 323, pp. 2–7. ISSN: 00119164. doi: 10.1016/j.desal.2012.09.010.

ALKLAIBI, A. M., LIOR, N., 2005, "Transport analysis of air-gap membrane distillation", *Journal of Membrane Science*, v. 255, n. 1-2, pp. 239–253. ISSN: 03767388. doi: 10.1016/j.memsci.2005.01.038.

ALPATOVA, A., ALSAADI, A., GHAFFOUR, N., 2018, "Boron evaporation in thermally-driven seawater desalination: Effect of temperature and operating conditions", *Journal of Hazardous Materials*. ISSN: 18733336. doi: 10.1016/j.jhazmat.2018.02.056.

ALSALHY, Q. F., IBRAHIM, S. S., HASHIM, F. A., 2018, "Experimental and theoretical investigation of air gap membrane distillation process for water desalination", *Chemical Engineering Research and Design*, v. 130, pp. 95–108. ISSN: 02638762. doi: 10.1016/j.cherd.2017.12.013. Disponível em: <`http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2017.12.013`>.

AMAYA-VÍAS, D., NEBOT, E., LÓPEZ-RAMÍREZ, J. A., 2018, "Comparative studies of different membrane distillation configurations and membranes for potential use on board cruise vessels", *Desalination*, v. 429, n. June 2017, pp. 44–51. ISSN: 00119164. doi: 10.1016/j.desal.2017.12.008. Disponível em: <`https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.12.008`>.

AMORIM, R. D. S., 2005, "Abastecimento de água de uma refinaria de petróleo - Caso Replan", p. 193.

AQUASTAT WEBSITE, 2016. "AQUASTAT - FAO's Information System on Water and Agriculture". .

ASHOOR, B. B., MANSOUR, S., GIWA, A., et al., 2016, "Principles and applications of direct contact membrane distillation (DCMD): A comprehensive review", *Desalination*, v. 398, pp. 222–246. ISSN: 00119164. doi: 10.1016/j.desal.2016.07.043.

BAKER, R. W., 2004, *Membrane Technology and Applications*. ISBN: 0470854456. doi: 10.1002/0470020393.

BANAT, F., JWAIED, N., 2008, "Economic evaluation of desalination by small-scale autonomous solar-powered membrane distillation units", *Desalination*, v. 220, n. 1-3, pp. 566–573. ISSN: 00119164. doi: 10.1016/j.desal.2007.01.057.

BURN, S., HOANG, M., ZARZO, D., et al., 2015, "Desalination techniques - A review of the opportunities for desalination in agriculture", *Desalination*, v. 364, pp. 2–16. ISSN: 00119164. doi: 10.1016/j.desal.2015.01.041. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2015.01.041>.

BUROS, O. K., 2000, *The ABCs of Desalting*. ISBN: 0849311446. doi: 10.1097/01.ASW.0000363526.70383.c2.

BYRNE, P., FOURNAISON, L., DELAHAYE, A., et al., 2015, "A review on the coupling of cooling, desalination and solar photovoltaic systems", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 47, pp. 703–717. ISSN: 18790690. doi: 10.1016/j.rser.2015.03.083.

CAMACHO, L. M., DUMÉE, L., ZHANG, J., et al., 2013, "Advances in Membrane Distillation for Water Desalination and Purification Applications", *Water*, pp. 94–196. doi: 10.3390/w5010094.

CAMPIONE, A., GURRERI, L., CIOFALO, M., et al., 2018, "Electrodialysis for water desalination: A critical assessment of recent developments on process fundamentals, models and applications", *Desalination*, v. 434, n. October 2017, pp. 121–160. ISSN: 00119164. doi: 10.1016/j.desal.2017.12.044. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2017.12.044>.

CIPOLLINA, A., DI MICELI, A., KOSCHIKOWSKI, J., et al., 2009, "CFD simulation of a membrane distillation module channel", *Desalination and Water Treatment*, v. 6, n. 1-3, pp. 177–183. ISSN: 1944-3994. doi: 10.5004/dwt.2009.664. Disponível em: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.5004/dwt.2009.664>.

CLAYTON, R., 2011, *A Review of Current Knowledge: Desalination for Water Supply*.

CROMPTON, T., WORSFOLD, P., 1990, *Analysis of seawater*, v. 237. ISBN: 9783540267621. doi: 10.1016/S0003-2670(00)83958-6.

CURCIO, E., DRIOLI, E., 2005, "Membrane distillation and related operations - A review", *Separation and Purification Reviews*, v. 34, n. 1, pp. 35–86. ISSN: 15422119. doi: 10.1081/SPM-200054951.

CUSSLER, E. L., 2009, "Fundamentals of Mass Transfer". In: *Diffusion*, cap. 8, pp. 237–273. ISBN: 9780521871211. doi: 10.1017/CBO9780511805134.010.

DOW, N., VILLALOBOS GARCÍA, J., NIADOO, L., et al., 2017, "Demonstration of membrane distillation on textile waste water: assessment of long term performance, membrane cleaning and waste heat integration", *Environ. Sci.: Water Res. Technol.*, v. 3, n. 3, pp. 433–449. ISSN: 2053-1400. doi: 10.1039/C6EW00290K.

DRIOLI, E., LAGANÀ, F., CRISCUOLI, A., et al., 1999, "Integrated membrane operations in desalination processes", *Desalination*, v. 122, n. 2-3, pp. 141–145. ISSN: 00119164. doi: 10.1016/S0011-9164(99)00034-X.

DRIOLI, E., GIORNO, L., 2016, *Encyclopedia of Membranes*. SpringerReference. ISBN: 978-3-662-44323-1. doi: 10.1007/978-3-662-44324-8.

DRIOLI, E., ALI, A., MACEDONIO, F., 2015. "Membrane distillation: Recent developments and perspectives". ISSN: 00119164.

DUONG, H. C., COOPER, P., NELEMANS, B., et al., 2016, "Evaluating energy consumption of air gap membrane distillation for seawater desalination at pilot scale level", *Separation and Purification Technology*, v. 166, pp. 55–62. ISSN: 18733794. doi: 10.1016/j.seppur.2016.04.014.

EL-BOURAWI, M. S., DING, Z., MA, R., et al., 2006, "A framework for better understanding membrane distillation separation process", *Journal of Membrane Science*, v. 285, n. 1-2, pp. 4–29. ISSN: 03767388. doi: 10.1016/j.memsci.2006.08.002.

EL-DESSOUKY, H. T., ETTOUNEY, H. M., 2002, "Introduction". In: *Fundamentals of Salt Water Desalination*, Elsevier, pp. 1–17, Amsterdam. ISBN: 9780444508102. doi: 10.1016/B978-044450810-2/50003-8.

ELTAWIL, M., 2008, "Renewable Energy Powered Desalination Systems: Technologies and Economics-State of the Art". In: *Twelfih International Water Technology Conference*, n. April, pp. 1099–1136. doi: 10.1007/s12045-015-0272-6.

GARCÍA-PAYO, M. C., IZQUIERDO-GIL, M. A., FERNÁNDEZ-PINEDA, C., 2000, "Wetting study of hydrophobic membranes via liquid entry pressure measurements with aqueous alcohol solutions", *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 230, n. 2, pp. 420–431. ISSN: 00219797. doi: 10.1006/jcis.2000.7106.

GENG, H., HE, Q., WU, H., et al., 2014, "Experimental study of hollow fiber AGMD modules with energy recovery for high saline water desalination", *Desalination*, v. 344, pp. 55–63. ISSN: 00119164. doi: 10.1016/j.desal.2014.03.016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2014.03.016>.

GONZÁLEZ, D., AMIGO, J., SUÁREZ, F., 2017, "Membrane distillation: Perspectives for sustainable and improved desalination", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 80, n. April 2016, pp. 238–259. ISSN: 18790690. doi: 10.1016/j.rser.2017.05.078.

GUDE, V. G., 2015, "Energy storage for desalination processes powered by renewable energy and waste heat sources", *Applied Energy*, v. 137, pp. 877–898. ISSN: 03062619. doi: 10.1016/j.apenergy.2014.06.061. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.06.061>.

GUERREIRO, M. L. F. B., 2009, *Dessalinização para Produção de Água Potável*. Tese de Doutorado, Universidade do Porto.

HABERT, A. C., BORGES, C. P., NOBREGA, R., 2006, *Processos de Separação por Membranas*. ISBN: 857650085X.

HE, Q., LI, P., GENG, H., et al., 2014, "Modeling and optimization of air gap membrane distillation system for desalination", *Desalination*, v. 354, pp. 68–75. ISSN: 00119164. doi: 10.1016/j.desal.2014.09.022. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2014.09.022>.

HITSOV, I., SITTER, K. D., DOTREMONT, C., et al., 2018, "Economic modelling and model-based process optimization of membrane distillation", *Desalination*, v. 436, n. February, pp. 125–143. ISSN: 00119164. doi: 10.1016/j.desal.2018.01.038.

IDA, 2019. "International Desalination Association". Disponível em: <https://idadesal.org/>.

KHALIFA, A., LAWAL, D., ANTAR, M., et al., 2015, "Experimental and theoretical investigation on water desalination using air gap membrane distillation", *Desalination*, v. 376, pp. 94–108. ISSN: 00119164. doi: 10.1016/j.desal.2015.08.016.

KHAWAJI, A. D., KUTUBKHANAH, I. K., WIE, J. M., 2008, "Advances in seawater desalination technologies", *Desalination*, v. 221, n. 1-3, pp. 47–69. ISSN: 00119164. doi: 10.1016/j.desal.2007.01.067.

KHAYET, M., 2013, "Solar desalination by membrane distillation: Dispersion in energy consumption analysis and water production costs (a review)", *Desalination*, v. 308, pp. 89–101. ISSN: 00119164. doi: 10.1016/j.desal.2012.07.010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2012.07.010>.

KHAYET, M., COJOCARU, C., 2012, "Air gap membrane distillation: Desalination, modeling and optimization", *Desalination*, v. 287, pp. 138–145. ISSN: 00119164. doi: 10.1016/j.desal.2011.09.017.

KHAYET, M. S., MATSUURA, T., 2011, *Membrane Distillation: Principles and Applications*. ISBN: 9780444531261.

KIM, D. H., 2011, "A review of desalting process techniques and economic analysis of the recovery of salts from retentates", *Desalination*, v. 270, n. 1-3, pp. 1–8. ISSN: 0011-9164. doi: 10.1016/j.desal.2010.12.041. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2010.12.041>.

KUCERA, J., 2015, *Reverse Osmosis: Industrial Processes and Applications*. ISBN: 978-1-118-63974-0.

LAWAL, D. U., 2014, *Desalination Using Air Gap Membrane Distillation*. Tese de Doutorado, King Fahd University of Petroleum & Fluids.

LIU, Z., GAO, Q., LU, X., et al., 2016, "Study on the performance of double-pipe air gap membrane distillation module", *Desalination*, v. 396, pp. 48–56. ISSN: 00119164. doi: 10.1016/j.desal.2016.04.025. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2016.04.025>.

MACEDONIO, F., CURCIO, E., DRIOLI, E., 2007, "Integrated membrane systems for seawater desalination: energetic and exergetic analysis, economic evaluation, experimental study", *Desalination*, v. 203, n. 1-3, pp. 260–276. ISSN: 00119164. doi: 10.1016/j.desal.2006.02.021.

MALEK, A., HAWLADER, M. N., HO, J. C., 1996, "Design and economics of RO seawater desalination", *Desalination*, v. 105, n. 3, pp. 245–261. ISSN: 00119164. doi: 10.1016/0011-9164(96)00081-1.

MARTÍNEZ, L., FLORIDO-DÍAZ, F. J., HERNÁNDEZ, A., et al., 2002, "Characterisation of three hydrophobic porous membranes used in membrane distillation: Modelling and evaluation of their water vapour permeabilities", *Journal of Membrane Science*, v. 203, n. 1-2, pp. 15–27. ISSN: 03767388. doi: 10.1016/S0376-7388(01)00719-0.

MATHESWARAN, M., KWON, T. O., KIM, J. W., et al., 2007, "Factors Affecting Flux and Water Separation Performance in Air Gap Membrane Distillation", *J. Ind. Eng. Chem*, v. 13, n. 6, pp. 965–970. ISSN: 1226086X.

MECH, L. D., ALSAADI, A. S., GHAFFOUR, N., et al., 2017, "Experimental study of hollow fiber permeate gap membrane distillation and its performance comparison with DCMD and SGMD", *Desalination*, v. 287, n. 1-2 (nov), pp. 11–23. ISSN: 00119164. doi: 10.1016/j.seppur.2017.07.009.

PANGARKAR, B. L., DESHMUKH, S. K., SAPKAL, V. S., et al., 2016, "Review of membrane distillation process for water purification", *Desalination and Water Treatment*, v. 57, n. 7, pp. 2959–2981. ISSN: 19443986. doi: 10.1080/19443994.2014.985728.

PANGARKAR, B. L., SANE, M. G., 2011, "Performance of Air Gap Membrane Distillation for Desalination of Ground Water and Seawater", *World Academy of Science, Engineering and Technology*, v. 51, n. 3, pp. 756–760. ISSN: 2010376X.

PHATTARANAWIK, J., JIRARATANANON, R., 2001, "Direct contact membrane distillation: effect of mass transfer on heat transfer", *Journal of Membrane Science*, v. 188, n. 1 (jun), pp. 137–143. ISSN: 03767388. doi: 10.1016/S0376-7388(01)00361-1. Disponível em: <`http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0376738801003611`>.

QTAISHAT, M. R., BANAT, F., 2013, "Desalination by solar powered membrane distillation systems", *Desalination*, v. 308, pp. 186–197. ISSN: 00119164. doi: 10.1016/j.desal.2012.01.021.

REBOUÇAS, A. D. C., BRAGA, B., TUNDISI, J. G., 2015, *Águas Doces no Brasil. Capital Ecológico, Uso e Conservação*. Escrituras. ISBN: 8575314513.

RUIZ-AGUIRRE, A., ANDRÉS-MAÑAS, J. A., FERNÁNDEZ-SEVILLA, J. M., et al., 2018, "Experimental characterization and optimization of multichannel spiral wound air gap membrane distillation modules for seawater desalination", *Separation and Purification Technology*, v. 205, pp. 212–222. ISSN: 18733794. doi: 10.1016/j.seppur.2018.05.044.

SEMIAT, R., 2000, "Desalination: Present and Future", *Water International*, v. 25, n. 1, pp. 54–65. ISSN: 02508060. doi: 10.1080/02508060008686797.

SERAFIM, A. L., VIEIRA, E. L., LINDEMANN, I. L., 2015, "Importância da Água No Organismo Humano", *Vidya*, v. 24, n. 41, pp. 11.

SHAHZAD, M. W., BURHAN, M., ANG, L., et al., 2017, "Energy-water-environment nexus underpinning future desalination sustainability", *Desalination*, v. 413, pp. 52–64. ISSN: 00119164. doi: 10.1016/j.desal.2017.03.009.

SHARON, H., REDDY, K. S., 2015, "A review of solar energy driven desalination technologies", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 41, pp. 1080–1118. ISSN: 18790690. doi: 10.1016/j.rser.2014.09.002.

SHIKLOMANOV, I., 2014. "How much water is there on Earth, from the USGS Water Science School". .

SHIRAZI, M. M. A., KARGARI, A., ISMAIL, A. F., et al., 2016, "Computational Fluid Dynamic (CFD) opportunities applied to the membrane distillation process: State-of-the-art and perspectives", *Desalination*, v. 377, pp. 73–90. ISSN: 00119164. doi: 10.1016/j.desal.2015.09.010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2015.09.010>.

TAI, Z. S., AZIZ, M. H. A., OTHMAN, M. H. D., et al., 2019, "An Overview of Membrane Distillation". In: *Membrane Separation Principles and Applications*, cap. 8, pp. 251–281. ISBN: 9780128128152. doi: 10.1016/B978-0-12-812815-2.00008-9. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128128152000089>.

TAYLOR, P., MATHESWARAN, M., KWON, T. O., et al., 2010, "Desalination and water treatment effects of operating parameters on permeation flux for desalination of sodium chloride solution using air gap membrane distillation", , n. July 2013, pp. 37–41. doi: 10.5004/dwt.2010.992.

THE NATIONAL RESEARCH COUNCIL, 2004, *Review of the Desalination and Water Purification Technology Roadmap*. ISBN: 0309530431.

TOW, E. W., WARSINGER, D. M., TRUEWORTHY, A. M., et al., 2018, "Comparison of fouling propensity between reverse osmosis, forward osmosis, and membrane distillation", *Journal of Membrane Science*, v. 556, n. February, pp. 352–364. ISSN: 18733123. doi: 10.1016/j.memsci.2018.03.065. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.03.065>.

UNITED NATIONS, 2005, *Population Challenges and Development Goals*. New York. ISBN: 9211514118.

VAN DER BRUGGEN, B., VANDECASTEELE, C., 2002, "Distillation vs. membrane filtration: Overview of process evolutions in seawater desalina-

tion", *Desalination*, v. 143, n. 3, pp. 207–218. ISSN: 00119164. doi: 10.1016/S0011-9164(02)00259-X.

WANG, L. K., CHEN, J. P., HUNG, Y.-T., et al., 2011, *Membrane and Desalination Technologies*. Totowa, Humana Press. ISBN: 978-1-58829-940-6. doi: 10.1007/978-1-59745-278-6.

WANG, P., CHUNG, T. S., 2015, "Recent advances in membrane distillation processes: Membrane development, configuration design and application exploring", *Journal of Membrane Science*, v. 474, pp. 39–56. ISSN: 18733123. doi: 10.1016/j.memsci.2014.09.016.

WINTER, D., 2014, *A Thermodynamic, Technological and Technological and Economic Analysis*. Tese de Doutorado.

ZUANE, J. D., 1997, *Handbook of Drinking Water Quality*. ISBN: 9780470172971. doi: 10.1002/9780470172971.

Apêndice A

COBEQ 2018 XXII CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA
23 a 26 de Setembro de 2018
Hotel Maksoud Plaza
São Paulo – SP

ENBEQ 2018 XVII ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE O ENSINO DE ENGENHARIA QUÍMICA
27 a 28 de Setembro de 2018
USP
São Paulo – SP

STUDY ON THE PERFORMANCE OF AIR GAP MEMBRANE DISTILLATION (AGMD) FOR DESALINATION PROCESS

SILVA B. V. M.[1], FONSECA F. V.[1] e BORGES C. P.

[1]Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Escola de Química(EQ), Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Química e Bioquímicos(TPQB)
[2] Universidade Federal do Rio de Janeiro(UFRJ), Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa em Engenharia (COPPE), Programa de Engenhaira Química (PEQ)
E-mail: bsilva@peq.coppe.ufrj.br

ABSTRACT – *Membrane distillation is an emerging technology for fresh water production. In this work, air gap membrane distillation (AGMD) was used to study the performance of this process for desalination. The 25000 and 35000 ppm NaCl solution were prepared and the experimental tests were carried out during 3 hours. The samples were collected to evaluate the permeate flux and rejection. As result, it can be concluded that AGMD is not very sensitive to feed concentration if compared to others conventional desalination processes. High rejection of salt (more than 99.9%) were showed in experimental results becoming the main advantage of process. The average of permeate flux of distilled water, NaCl 25000 ppm solution and NaCl 35000 ppm were 10.39, 8.81 and 7.78 L/m²h, respectively*

1. INTRODUCTION

Natural resources, such as freshwater, have been considered an important factor for the growth of population since ancient times. Today, however, we are witnessing enormous water consumption worldwide due to increase of population and huge industrial growth (ALI et al., 2018) so fresh water scarcity is becoming one of the largest challenges faced by many governments, mainly in remote and arid areas of world (González *et al.*, 2017). By 2050 the worldwide population will be about 9 billion of people, and 95% of population growth will occur in underdeveloped countries (United Nations, 2005) where the highest poverty rates are concentrated. Until 2025, two third of world population will suffer from lack of access fresh water due to its scarcity (Ali *et al.*, 2018)

Last few decades, desalination process has become one way to obtain freshwater in places where this resource is scarcity, and today there are different technologies in development to supply the world demand with lower energy cost and high efficiency (Drioli *et al.*, 2014).

Membrane distillation (MD) process consists a thermally driven transport of vapor through non-wetted porous hydrophobic membrane, the driving force being the vapor pressure difference between the two sides of membrane porous (Khayet & Matsuura 2011). This kind of process is becoming a promising separation technique due to some benefits of

process, such as the low temperature and transmembrane hydrostatic pressure required to perform its operation and the possibility to use renewable energies (solar, geothermal energy) or waste heat (process integration) as heat source (Drioli *et al.*, 2014). The MD process has different kinds of applications since high-purity water production (desalination) until separation of volatile compounds from aqueous mixtures (González *et al.*, 2017).

Simultaneous heat and mass transfer occur during the MD process that can be performed in distinct conditions that differ in the mode of permeate collection, mass transfer mechanism through the membrane and the arrangement driving force formation. In this process can be classified according to the nature of cold side of membrane, and the most configuration used are: direct contact membrane distillation (DCMD), sweeping gas membrane distillation (SGMD), vacuum membrane distillation (VMD) and air gap membrane distillation (AGMD) (Khayet & Matsuura, 2011).

In air gap membrane distillation (AGMD) exists an air gap interposed between the membrane and condensation surface, only feed solution is in direct contact with the membrane (Drioli *et al.*, 2014). The air gap between membrane and cold surface reduces energy loss by heat conduction through the membrane and, on another hand, the main disadvantage of air gap is also additional resistance to mass transfer (Khayet & Matsuura, 2011).

The work presented here describes preliminary an experimental study on an AGMD unit for desalination process. Variables such as, permeate flux (J), conductivity, and rejection was evaluated to find out the performance of process for desalination process.

2. MATERIALS AND METHODS

To assess the air gap membrane distillation, it was manufactured a module using a commercial polypropylene hollow fiber membrane supplied by Microdyn Nadir, which contains the following characteristics: Porosity of 85%, average pore size 0.2 µm and the inner and outer diameters of the membrane are 5.6 mm and 8 mm, respectively. Under the module, it was used an effective total membrane area of 0.003 m². In this design, the hollow fiber membrane was inserted into the stainless steel tube with 0.3 m of length and 9.52 mm of diameter. Stainless Steel was chosen as the material for module due to its high thermal conductivity (16 W/m K), the heat will be more easily transferred from the feed side to the coolant side. For desalination application corrosion-resistant stainless steel is necessary. Using epoxy resin, the hollow fiber membrane was packed and sealed at the top and bottom sides of the module. The gap between the outer surface of porous membrane and the inner surface of stainless tube acted as the air gap. The nominal air gap width on module of this system is 1.52 mm.

At the system, the feed solution was heated to constant temperature, then pumped into the inlet of hollow fiber membrane at the top of module, the flow rate was adjusted by the rotameter. After the vapor evaporated from the feed and diffused across the porous membrane wall, the temperature of the hot feed dropped. The feed leaving the module flowed into a feed tank. A chiller was used at the cold feed, thus the cold water flowed into the shell side of

stainless tube at the bottom of module. The cold feed flowed counter-currently with the hot feed in the module. The cold feed recovered the vapor heat, it was gradually warmed up, and the same time, the vapor was condensed into distilled water.

The 25000 and 35000-ppm NaCl solution were prepared by dissolution of NaCl (MERK) in 1 liter of distillated water. The experimental tests were carried out during 3 hours and the samples were collected to evaluate the permeate flux. The distillate was collected in a graduated tube and the volume used to calculate the flux was 5 ml. The permeate flux was calculated by quotient between the volume of permeate collected by the product between the experimental time and membrane area into the module. The conductivity meter (Quimis-Q402M) was used to measure the electrical conductivity of the distillate in order to evaluate and ensure no pore wetting. In case of pore wetting, permeate conductivity can increase sharply and the MD experiment must be stopped.

3. RESULTS AND DISCUTION

In order to analyze the performance of AGMD at different concentrations, three experiments were carried out. For experiment 1, the system was tested using distilled water and the experiments 2 and 3 were tested using the NaCl solution with concentrations of 25 g/L and 30 g/L, respectively. In all experiments the feed flow rate and temperature was, respectively, 80 L/h and 348.15 K and the volume of solution used for each experiment was 4 L. Before the beginning of the experiments, the initial electric conductive of each solution was measured resulting in 2.7 µS/cm for distilled water, 29400 and 50340 µS/cm for solutions of the experiments 2 and 3, respectively.

The average of permeate flux (J) for distilled water was 10.39 L/m²h. For the second experiment, when the NaCl solution is used (25000 ppm), and the permeate flux decreases to 8.81 L/m²h, it means a decrease of 15.2 % if it is compared with distilled water, the high rejection was maintained, the electric conductivity of permeate was 22 µS/cm, and it means a rejection of 99.92%. When the salt concentration is increased (35000 ppm), concentration similar to these water, the permeate decreased to 7.78 L/m²h and if it is compared to distilled water and NaCl solution of 25000 ppm, there was a decreased of 25.1% and 11.6%, respectively. The highest salt rejection was maintained, the electric conductivity of permeate was 29.28 µS/cm, hence it represented a rejection of 99.94% of salt. All the experimental results are showed on *Table 1*.

Table 1 - Experimental results of AGMD

Experiment	***Feed solution***	***Feed temperature (K)***	***Permeate Temperature (K)***	***Feed flow rate (L/h)***	***Permeate Flow Rate (L/h)***	***Permeate Flux (L/m²h)***	***Rejection (%)***
1	Distilled water	348.15	299.15	80	0.03	10.39	--
2	NaCl 25000 ppm	348.15	300.15	80	0.026	8.81	99.92
3	NaCl 35000 ppm	348.15	300.15	80	0.023	7.78	99.94

At figure 1 can be observed that there was a slight decrease on permeate flux as feed concentration increases. Usually, MD process is not much sensitive to feed concentration as the driving force is partial pressure difference and it is determined force as Raoult's law of partial pressure (Khayet & Matsuura, 2011). With increase in concentration of salt up to certain range, mole fraction of water is reduced insignificantly and, therefore, the effect of concentration was not very dominant on permeate flux.

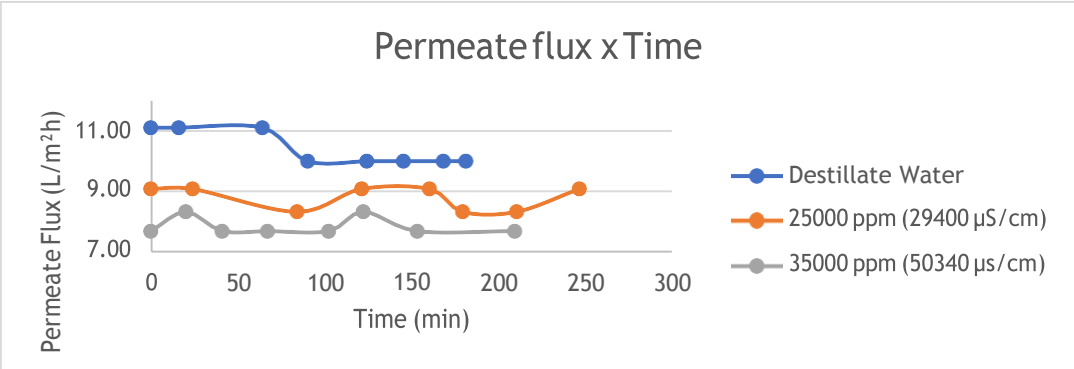


Figure 1 - Distillate Flux per time with different concentrations of salt.

4. CONCLUSIONS

AGMD can be considered a promising technology for desalination because it requires low energy and has easy maintenance. The experimental investigation was carried out on small scale AGMD unit. Analyzing the experimental results, it can be concluded that the process is not very sensitive to feed concentration if compared to others conventional desalination processes such as reverse osmosis, for example. The high rejection of salt showed in experimental results in an advantage of the process which not depends on feed concentration. The average of permeate flux of distilled water, NaCl 25000 ppm solution and NaCl 35000 ppm were 10.39, 8.81 and 7.78 L/m²h, respectively. It can be considered high values due to small effective membrane area.

5. REFERENCE

ALI, A. et al., 2018. Membrane technology in renewable-energy-driven desalination. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81, pp.1–21. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.07.047.

DRIOLI, E., ALI, A. & MACEDONIO, F., 2014. Membrane distillation: Recent developments and perspectives. *Desalination*. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2014.10.028.

GONZÁLEZ, D., AMIGO, J. & SUÁREZ, F., 2017. Membrane distillation : Perspectives for sustainable and improved desalination. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 80, pp.238–259. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.078.

KHAYET, M. & MATSUURA, T., 2011. *Membrane Distillation: Principles and Applications*, Amsterdam: Elsevier.

NATIONS, U., 2005. *Population Challenges and Development Goals*, New York.

Apêndice B

Study on the performance of air gap membrane distillation module

Bruno Valim Marques da Silva*, Fabiana Valéria da Fonseca, Cristiano Piacsek Borges

Programa de Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos/EQ, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Centro de Tecnologia, Bloco E, Cidade Universitária, Rio de Janeiro, 22941-914, Brazil

Abstract

Membrane distillation is an emerging technology for fresh water production. In this work, air gap membrane distillation (AGMD) was used to study the performance of module for desalination process. The different parameters were evaluated, such feed concentration (25, 35 and 70 g/L NaCl solution), feed temperature (55, 65 and 70°C), cooling temperature (5 and 20°C) and feed flow rate (40,80 and 120 L/h) and each experimental tests were carried out during 3 hours. Temperature of the feed was the only parameter showed a significance for the process when compared to the other parameters, the feed concentration parameter showed little significance in the process, and is therefore one of the major advantages of membrane distillation, the cold temperature and the feed flow showed that both have little relevance in the process.

Key word: Module design; desalination; AGMD;

1. Introduction

Natural resources, such as freshwater, have been considered an important factor for the growth of population since ancient times. Today, however, we are witnessing enormous water consumption worldwide due to increase of population and huge industrial growth (ALI et al., 2018) so fresh water scarcity is becoming one of the largest challenges faced by many governments, mainly in remote and arid areas of world (GONZÁLEZ *et al.*, 2017). By 2050 the worldwide population will be about 9 billion of people, and 95% of population growth will occur in underdeveloped countries (UNITED NATIONS, 2005) where the highest poverty rates are concentrated. Until 2025, two third of world population will suffer from lack of access fresh water due to its scarcity (ALI *et al.*, 2018)

Last few decades, desalination process has become one way to obtain freshwater in places where this resource is scarcity, and today there are different technologies in development to supply the world demand with lower energy cost and high efficiency (DRIOLI *et al.*, 2014).

Membrane distillation (MD) process consists a thermally driven transport of vapor

through non-wetted porous hydrophobic membrane, the driving force being the vapor pressure difference between the two sides of membrane porous (KHAYET & MATSUURA 2011). This kind of process is becoming a promising separation technique due to some benefits of process, such as the low temperature and transmembrane hydrostatic pressure required to perform its operation and the possibility to use renewable energies (solar, geothermal energy) or waste heat (process integration) as heat source (DRIOLI *et al.*, 2014).

The MD process has different kinds of applications since high-purity water production (desalination) until separation of volatile compounds from aqueous mixtures (GONZÁLEZ *et al.*, 2017).

Simultaneous heat and mass transfer occur during the MD process that can be performed in distinct conditions that differ in the mode of permeate collection, mass transfer mechanism through the membrane and the arrangement driving force formation. In this process can be classified according to the nature of cold side of membrane, and the most configuration used are: direct contact membrane distillation (DCMD), sweeping gas membrane distillation (SGMD), vacuum membrane distillation (VMD) and air gap membrane distillation (AGMD) (KHAYET & MATSUURA, 2011).

In air gap membrane distillation (AGMD) exists an air gap interposed between the membrane and condensation surface, only feed solution is in direct contact with the membrane (Drioli *et al.*, 2014). The air gap between membrane and cold surface reduces energy loss by heat conduction through the membrane and, on another hand, the main disadvantage of air gap is also additional resistance to mass transfer (KHAYET & MATSUURA, 2011).

The work presented here describes an experimental study on an AGMD unit for desalination process. Variables such feed concentration, feed temperature, feed flow rate and cooling temperature were evaluated to find out the performance of process for desalination process.

2. Theory

Membrane distillation (MD) process consists a thermally driven transport of vapor through non-wetted porous hydrophobic membrane, the driving force being the vapor pressure difference between the two sides of membrane porous (Khayet & Matsuura 2011). It is a process where the heat and mass take place simultaneously inside the module. The mass transfer can be described

as a difference between pressure vapor in both sides of membrane and it can be calculated using the equation 2.1

$$J = C_m(P_a - P_p) \tag{2.1}$$

C_m is membrane coefficient, it depends of membrane characteristics as porosity, tortuosity, length and mean pore size. P_a and P_p are the vapor pressure of feed and permeate respectively, they can be obtained using the Antoine equation (2.2) for highly diluted solutions or pure components (AL-ANEZI et al., 2012a; ALKHUDHIRI; DARWISH; HILAL, 2012)

$$P_{sat} = e^{8.07131-\left(\frac{1730.2}{T_m-233.48}\right)} \tag{2.2}$$

For sodium chloride solution (NaCl), the vapor pressure can be adjusted through equation 2.3, where a_{NaCl} is solution activity and x_{NaCl} is the molar fraction (KHAYET; MATSUURA, 2011)

$$P_v = a_{NaCl}(1 - x_{Nacl})P_{sat} \tag{2.3}$$

The mass transfer through of the membrane can be described by three different mechanisms and these mechanisms consider the collisions between molecules and collisions between molecules and the membrane surface (ALKHUDHIRI; DARWISH; HILAL, 2012). In membrane distillation is common to use the electric resistance circuit analogy, figure 2-1, to indicate the mass transfer through the membrane pore (CURCIO; DRIOLI, 2005a).

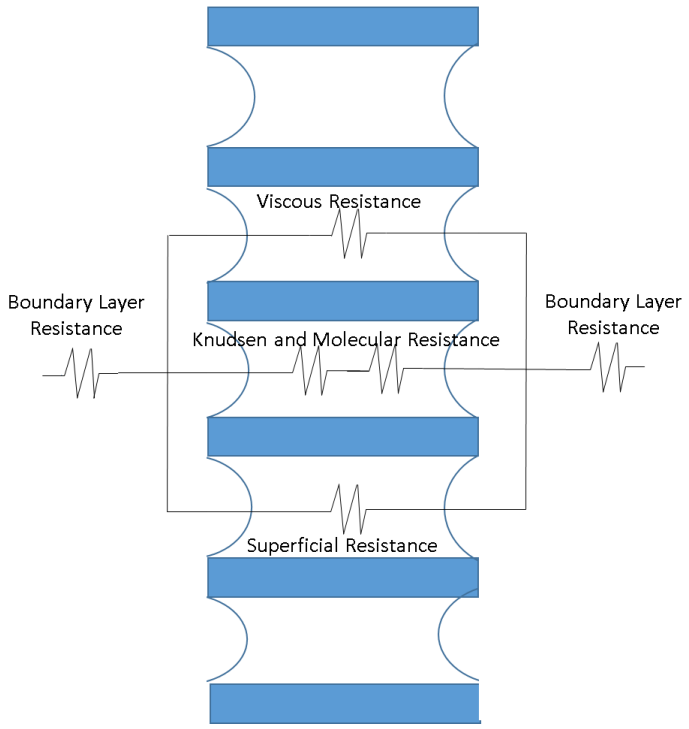


Figure 2-1 – Arrangement of resistances to mass transport in membrane distillation.

The Knudsen number is considered one criteria to ascertain the predominant mechanism of mass transport inside the membrane pore, considering it as a perfect tube. The Knudsen number can be defined by equation 2.4, where λ is the mean free way for molecule diffusion (equation 2.5), and d_p is the mean pore diameter (AL-ANEZI et al., 2012b).

$$K_n = \frac{\lambda}{d_p} \tag{2.4}$$

$$\lambda = \frac{K_b T}{\sqrt{2}\pi\, P {d_e}^2} \tag{2.5}$$

K_b is Boltzmann constant, T is absolute temperature, P is the mean pressure inside the pore of membrane and d_e is molecule diameter.

The Knudsen zone can be defined through Knudsen number higher than 1 (Kn<1) and the mean pore diameter lower than the mean free way for molecular diffusion ($d_p < \lambda$), it means that

the way of water vapor molecules is higher than the pore diameter, and it favoring the collision between molecules and the membrane surface (ALKHUDHIRI; DARWISH; HILAL, 2012). This mass transfer can be described through equation 2.6, where τ is the tortuosity, r is pore radius, δ is the membrane length and M_w is molecular weight of water vapor (KHAYET; MATSUURA, 2011).

$$C_{kn} = \frac{2\pi}{3RT}\sqrt{\frac{8RT}{\pi M_w}}\frac{r^3}{\tau\delta} \tag{2.6}$$

As described on figure 2-1, the Knudsen resistance can be calculated through equation 2.7 (MECH et al., 2017).

$$R_{kn} = \frac{1}{C_{kn}} \tag{2.7}$$

For continuous zone, equation 2.8, the Knudsen number is lower than 0.01 and the diameter pore is higher than 100 λ. The behavior of mass transfer on this zone can be describe by molecular diffusion, where the flow of vapor flows through of steady layer of air.(ALKHUDHIRI; DARWISH; HILAL, 2012; ALKLAIBI; LIOR, 2005; CURCIO; DRIOLI, 2005b)

$$C_m = \frac{\pi P D r^2}{RTP_{ar}\tau\delta} \tag{2.8}$$

P_{ar} is the air pressure inside of membrane pore, D is diffusion coefficient and P is total pressure inside of membrane pore. The molecular resistance can be described by equation 2.9 (MECH et al., 2017).

$$R_m = \frac{1}{C_m} \tag{2.9}$$

Between the Knudsen numbers 0.01 and 1, and diameter pore between λ and 100 λ there are a transition zone between Knudsen diffusion and molecular diffusion, hence the mass transfer on this zone, equation 2.10, can be considered the union between equations 2.5 and 2.7 (ALKHUDHIRI; DARWISH; HILAL, 2012; KHAYET; MATSUURA, 2011).

$$C_c = \frac{\pi}{RT\tau\delta}\left[\left(\frac{2}{3}\sqrt{\frac{8RT}{\pi M_w}}r^3\right)^{-1} + \left(\frac{PD}{P_a}r^2\right)^{-1}\right]^{-1} \tag{2.10}$$

For the AGMD process, the molecular diffusion theory is used to describe the vapor molecules transfer through the air gap and on VMD, the molecular resistance can be disregarded, due to the vacuum applied on permeate area on VMD module (LIU et al., 2016)

The heat transfer on membrane distillation can be described, basically, in three different steps, where the first step there is the heat transfer by convection, equation 2.11, through the bulk of feed solution until liquid-vapor interface on membrane surface (AL-ANEZI et al., 2012a)

$$Q_a = h_a(T_a - T_{am}) \tag{2.11}$$

h_a is the heat transfer coefficient of feed solution, T_a and T_{am} are the temperature of feed solution and the solution at membrane surface.

The second step there is the heat transfer by conduction through membrane porous, and the flow heat can be described by equation 2.12, where K_m is the membrane thermal conductivity, J is permeate flow and ΔH_v is the enthalpy variation of vapor phase.

$$Q_m = \frac{K_m}{\delta}\left(T_{am} - T_{mp}\right) + J\Delta H_v \tag{2.12}$$

The last step, the heat transfer between liquid-vapor interface on membrane surface until the permeate zone happens by convection and It is can be described through equation 2.13.

$$Q_p = h_p\left(T_{mp} - T_p\right) \tag{2.13}$$

Considering a steady system, and the energy balance ($Q_t = Q_a = Q_m = Q_p$), the total flow heat on the membrane distillation can be calculated using the equation 2.14 (AL-ANEZI et al., 2012b; ALKHUDHIRI; DARWISH; HILAL, 2012; LIU et al., 2016).

$$Q_t = \left(\frac{1}{h_f} + \frac{1}{h_m + \frac{J\Delta H_v}{T_{am} - T_{mp}}} + \frac{1}{h_m}\right)^{-1} (T_a - T_{p)} \tag{2.14}$$

On the VMD process, the heat transfer by conduction can be disregarded due to vacuum used on permeate side. Moreover, the heat transfer by conduction also can be disregarded in MD systems work with high temperatures and thin membranes. Usually, the heat transfer by convection is disregarded in MD almost configuration except in AGMD (CURCIO; DRIOLI, 2005a; DRIOLI; ALI; MACEDONIO, 2015; MECH et al., 2017).

3. Materials and Methods

The AGMD bench system, figure 3-1. consists two thermostatic baths (Cole-Parmer, model G33396), a centrifugal pump (Dancor, model CP-4R) with maximum flow 11.4 m³/h, a rotameter (Conault, model 440), an AGMD module, thermometers (Incoterm, model L003/16).

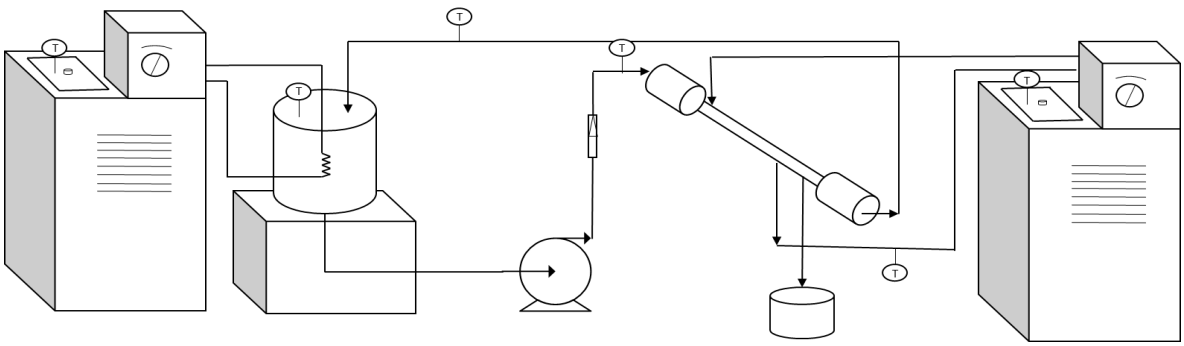


Figure 3-1 – Experimental set up for Air gap membrane distillation

At the system, the feed solution was heated to constant temperature, then pumped into the inlet of hollow fiber membrane at the top of module, the flow rate was adjusted by the rotameter. After the vapor evaporated from the feed and diffused across the porous membrane wall, the temperature of the hot feed dropped. The feed leaving the module flowed into a feed tank. A chiller was used at the cold feed, thus the cold water flowed into the shell side of stainless tube at the bottom of module. The cold feed flowed counter-currently with the hot feed in the module. The cold feed recovered the vapor heat, it was gradually warmed up, and the same time, the vapor was condensed into distilled water.

All the bench experiments were carried out during the period of three hours, with the permeate collection each fifteen minutes. A measuring cylinder was used to collect the permeate sample. The volume collected in each fifteen minutes was 1 ml. The permeate flux was calculated by quotient between the volume of permeate collected by the product between the experimental time and membrane area into the module. The conductivity meter (Quimis- Q402M) was used to measure the electrical conductivity of the distillate in order to evaluate and ensure no pore wetting. In case of pore wetting, permeate conductivity can increase sharply and the MD experiment must be stopped.

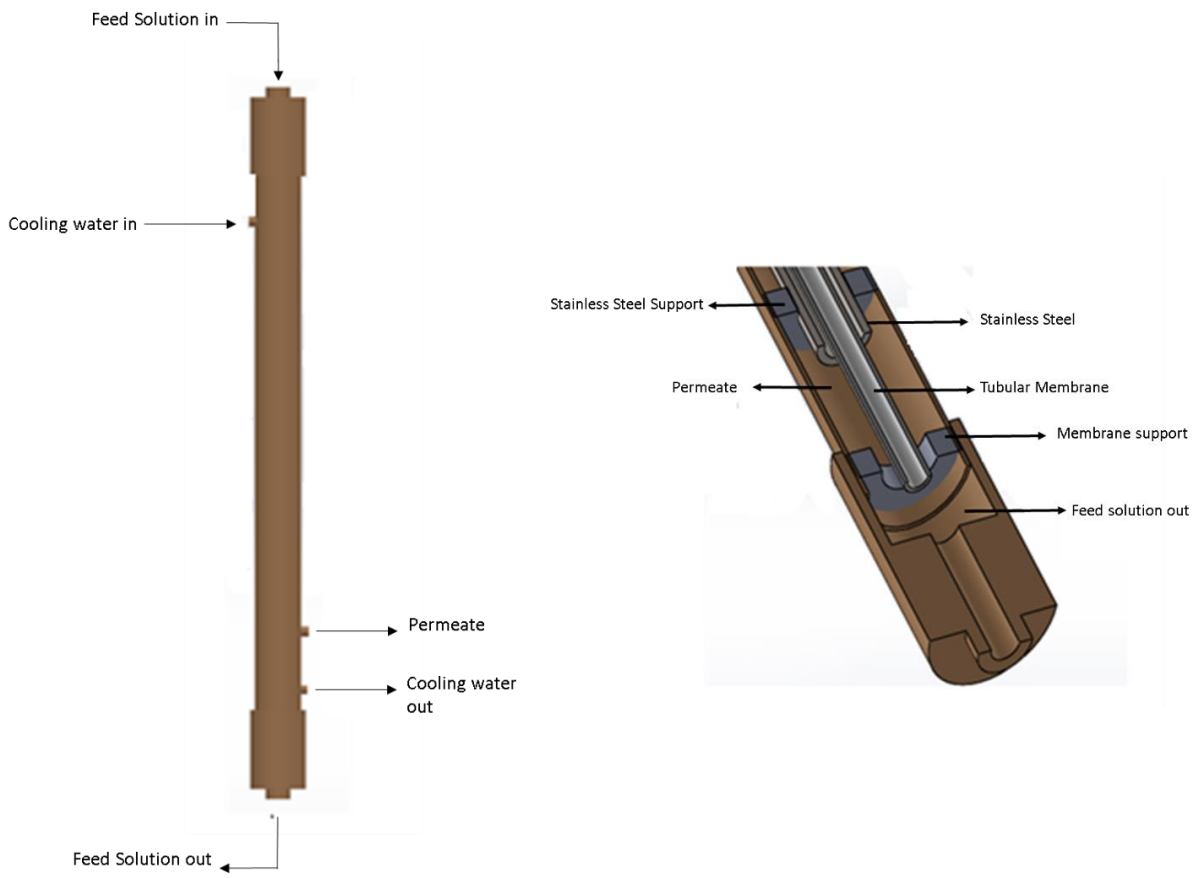
The 25000, 35000 and 70000 mg/L NaCl solution were prepared by dissolution of NaCl (VETEC, lote DCBC 5161) in 1 liter of distillated water.

The AGMD module has the tubular geometry using a commercial polypropylene (PP) tubular membrane supplied by Microdyn Nadir. The main characteristics of membrane can be seen on table 3-1.

Table 3-1- Membrane characteristics

Membrane characteristics	
Material	Polypropylene
Porosity (%)	85.0
Average pore size (µm)	0.2
Inner diameter (mm)	5.6
Outer diameter (mm)	8.0
Area (m^2)	0.003

On the module design, figure 3-2, the tubular membrane was inserted into the stainless steel tube with 0.3 m of length and 9.52 mm of diameter. Stainless Steel was chosen as the material for module due to its high thermal conductivity (16 W/m K), the heat will be more easily transferred from the feed side to the coolant side. Using epoxy resin, the tubular membrane was packed and sealed at the top and bottom sides of the module. The gap between the outer surface of porous membrane and the inner surface of stainless tube acted as the air gap. The nominal air gap width on module of this system is 1.52 mm.



(a) (b)

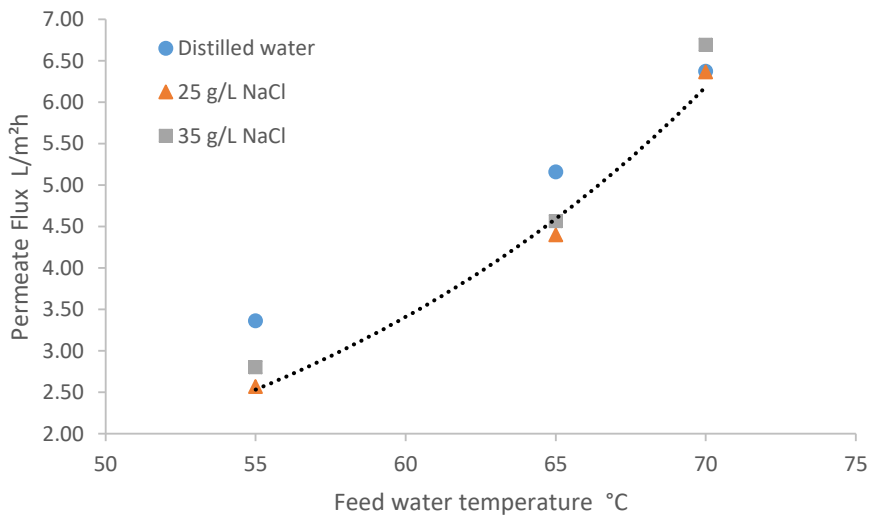
Figure 3-2 – (a) Air gap membrane distillation module design, (b) Internal Air gap membrane distillation module design

4. Results

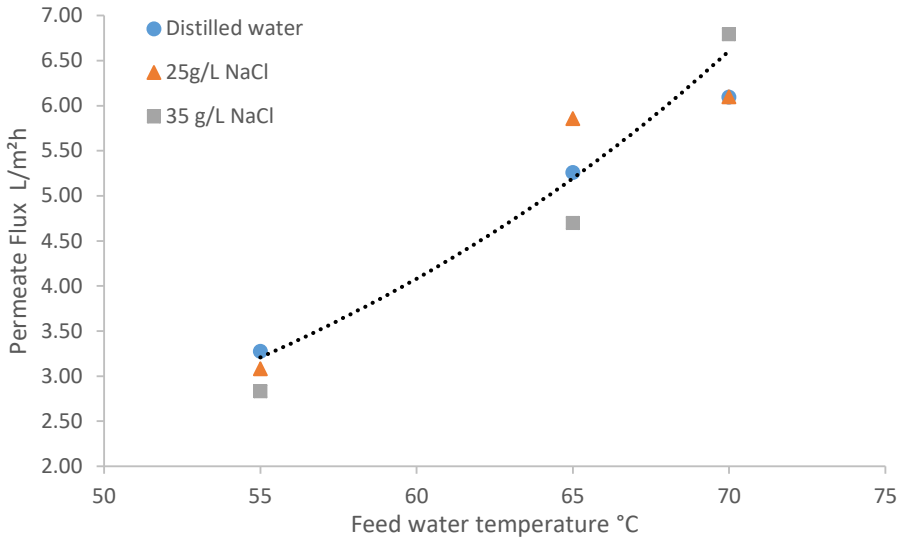
The operating conditions can significantly influence the efficiency of the air-gap membrane distillation (AGMD) distillation process. In order to evaluate the performance of the AGMD, a batch of experiments were carried out and the effects of the operation parameters in the flow were evaluated. Four different parameters at different levels were taken into account: feed temperature (T_a), feed concentration (C_a), cold temperature (T_f) and feed rate (Q_a).

4.1 Effect of the feed temperature (T_a)

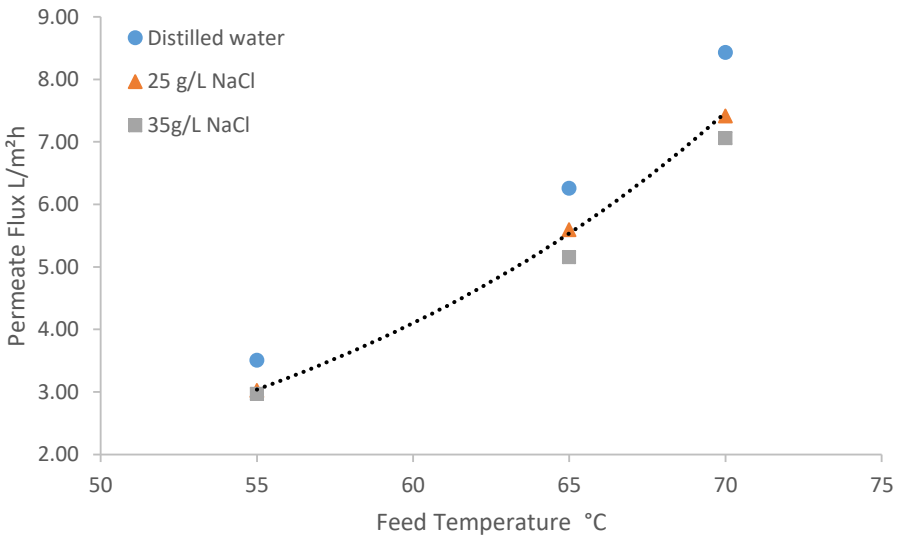
The first parameter analyzed in the AGMD system was the temperature of the solution in the feed (T_a), temperatures in the range of 55-70ºC with a temperature of the refrigerant fluid of constant 5 °C (T_f) were analyzed. In Figure 4-1, it can be observed that the permeate flux increases exponentially with increasing temperature of the feed solution process.



(a)



(b)



(c)

Figure 4-1 - Influence of the feed solution temperature in the permeate flux of a) 40 L/ h b) 80 L/h r c) 120 L/h

This phenomenon can be explained by the exponential increase of vapor pressure with temperature, which means also an exponential increase in the driving force of AGMD. This behavior can be justified by the Antoine equation, which predicts an exponential correlation between the feed temperature and the vapor pressure.

The increase of the temperature gradient across the membrane will positively affect the diffusion coefficient, which, in this way, will lead to increased permeate flux (ALKHUDHIRI; DARWISH; HILAL, 2013; KHAYET; COJOCARU, 2012), and also decrease the polarization temperature (MATHESWARAN et al., 2007).

In Figure 4-2, it is shown the effect of feed temperature on the permeate conductivity and salt rejection of the 35 g/L NaCl solution. In the chart, it can be observed that the conductivity and the rejection almost remained constant with the increase of the feed temperature, and also can be observed that as the feed temperature increases, there is a small drop in the rejection and a small increase in conductivity; (E-BOURAWI et al., 2006). This is due to a small pore expansion, which consequently decreases the liquid entry pressure (LEP), which is considered inversely proportional to the average pore size of the membrane (EL-BOURAWI et al., 2006).

The surface tension of the feed solution is also a factor that decreases with increasing feed temperature, and as a consequence, influencing the LEP drop (ALSALHY; IBRAHIM; HASHIM, 2017).

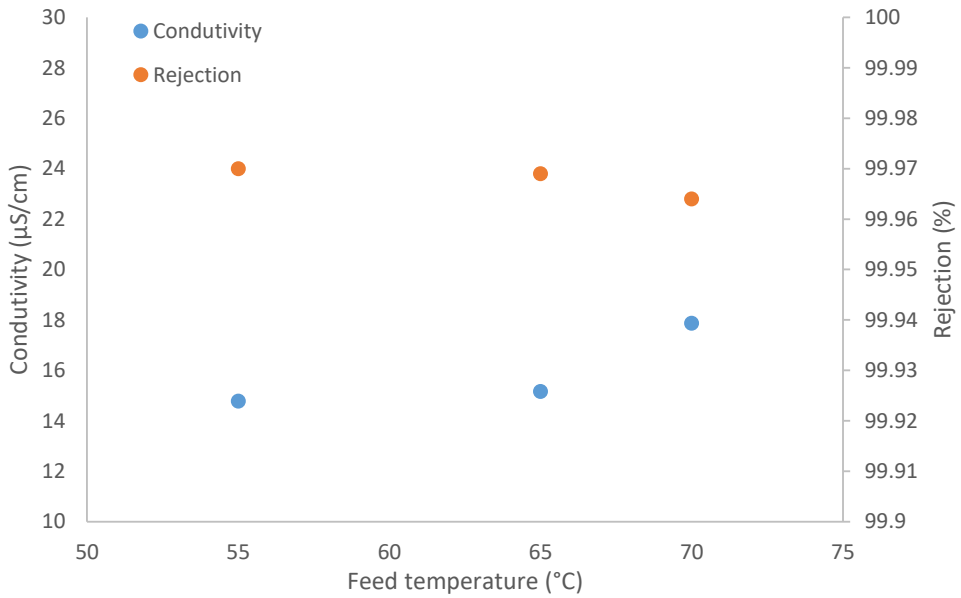


Figure 4-2 - Effect of the feed temperature on conductivity and salt rejection for a solution of 35 g/L of NaCl and flow rate of 120 L/h and T_f = 5 °C.

4.2 Effect of the feed concentration (C_a)

The concentration of the feed solutions was evaluated using distilled water and NaCl solutions with concentrations of 25 g/L, 35 g/L and 70 g/L with T_f = 5 °C, Q_a = 120 L/h and T_a is equal to 55, 65 and 70 ° C.

It is known that MD consists in the transport of steam thermally conducted through porous hydrophobic membranes, having as the driving force the difference in the vapor pressure between the two sides of the membrane pore (MECH et al., 2017), where the permeate flux can be given according to Equation 2.1, the values of the feed and permeate pressures can be obtained through the Antoine equation according to Equation 2.2, which is only valid for steam pressure for pure water, for NaCl solutions, the vapor pressure value is corrected by Equation 2.3 in which it depends on the activity of the solution and its molar fraction.

With the values of the temperatures in the feed and in the permeate, concentrations of the NaCl solutions, and flux values obtained experimentally, it was possible to calculate the values of the vapor pressures in the process in order to obtain the permeability values of the membrane (C_m).

The effect of the feed solution concentration on the permeate flux with constant flow can be seen at figure 2-3. The results show that the permeate flux has a small drop with increasing salt concentration, permeate flow. The permeate flux had a drop of approximately 9-12% with increasing feed concentration from 0 to 25 g / L, 15-17% and 26-37% with increasing salt from 0 to 35g / L and 70g / L respectively. The concentrations of 25 and 35 g / L are possible to observe that the permeate flux did not show sensitivity to salt addition on system, however, as can be seen in Table 4-1, there were few variations related on membrane permeability.

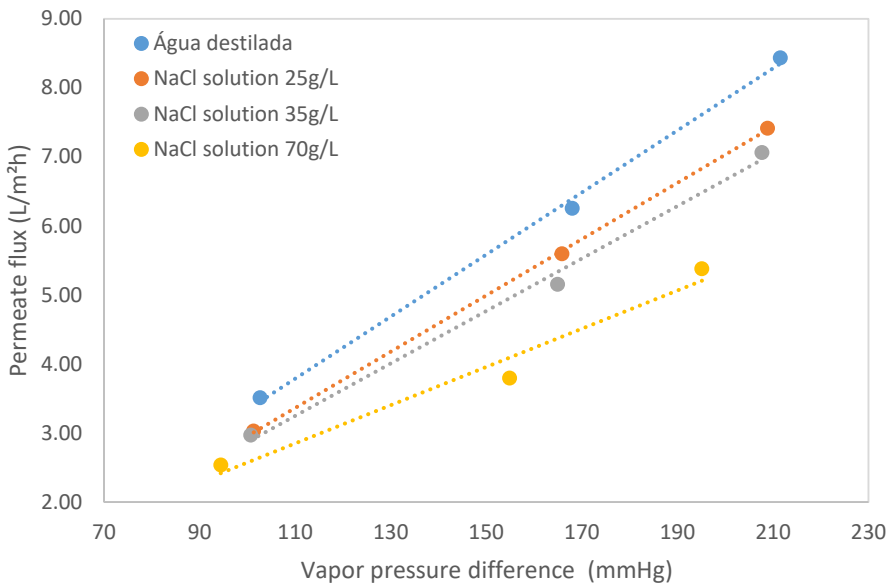


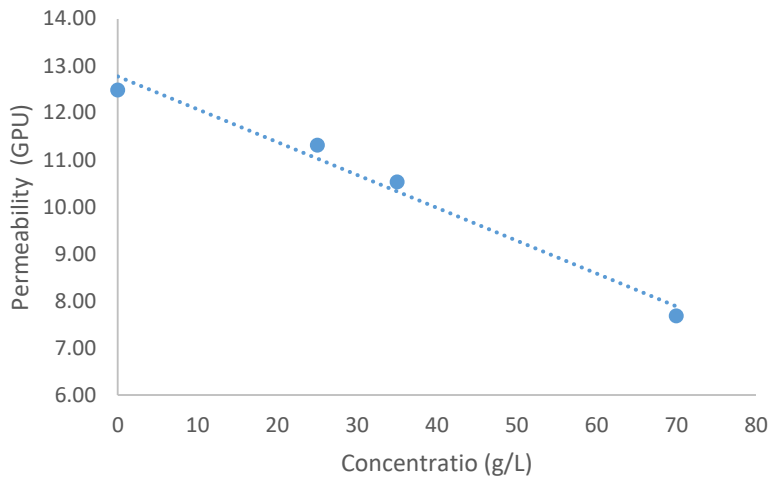
Figure 4-3 – Feed concentration effect on permeate flux with T_a = 55,65 and 70°C, Q_a = 120 L/h and T_f =5°C

Table 4-1 – Feed concentration effect on membrane permeability

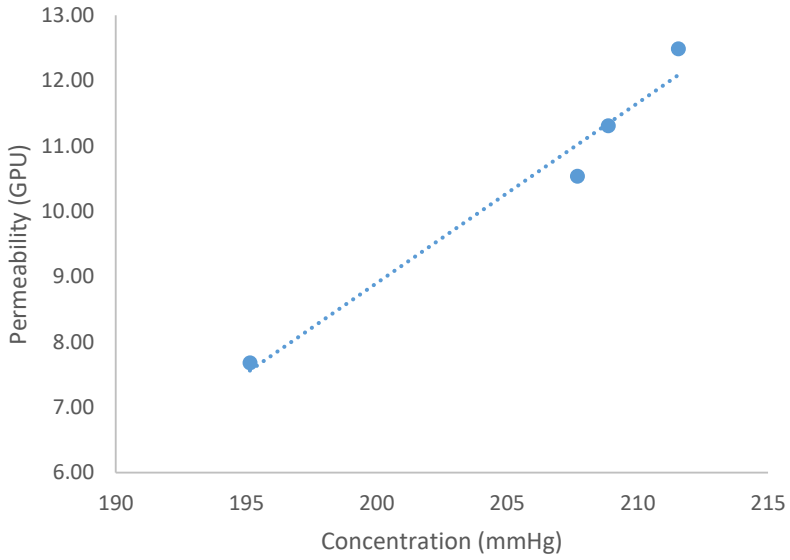
Concentration (g/L)	Permeability (GPU)
0	12.01
25	11.72
35	10.91
70	8.63

The dropped of membrane permeability was 2% when the NaCl 25 g/L solution was added as feed solution and 6%, 20% when the NaCl 35 and 70g/L was added as feed solution, respectively, on AGMD bench system. The behavior of membrane permeability can be explained with vapor pressure difference reduction with salt addition, affecting the permeability of the membrane and consequently the production permeate, it is evident on figure 4-4. In addition, the increasing the salinity of the system inlet solution can increase the effect of concentration polarization, which consequently also reduces the vapor pressure difference across the membrane by reducing the flow. Another factor that influences the permeate flux is the drop in water activity,

which with the significant increase of salt, ends up negatively influencing the permeate flux (TAYLOR et al., 2010).



(a)



(b)

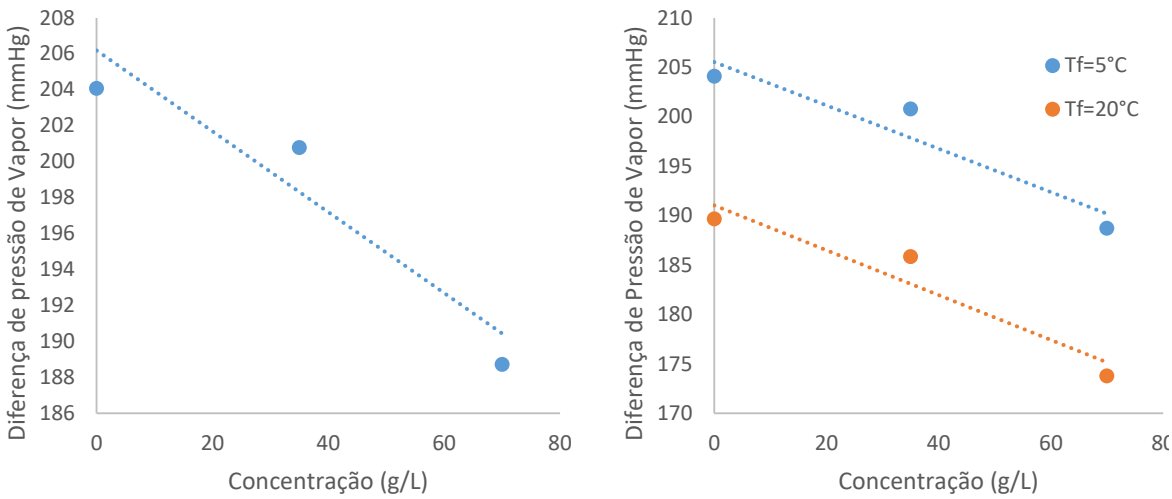
Figure 4-4 – (a) Effect of feed solution concertation on permeability and (b) effect of vapor pressure difference on permeability with T_a = 70°C, Q_a = 120 L/h and T_f = 5°C

The moderate effect of the feed solution concentration on the process permeate flow is a major advantage of the MD process over processes using membranes which use pressure as a driving force, such as reverse osmosis, where the concentration has a significant influence on the

whole process, making it impossible to use solutions with high salt concentration (ALKLAIBI; LIOR, 2005).

4.3 Colling temperature effect (T_f)

The influence of the cooling temperature, T_f, was evaluated at temperatures of 5°C and 20°C with constant flow rate of 120 L/h, feed temperature of 70°C and concentrations of 0, 35 and 70g/L. At Figure 4-5 (a) is possible to see a small decrease of the vapor pressure difference with the increase of the concentration on feed solution, as already explained in item 4.1.2; under the same conditions as above, and only by increasing the cold temperature from 5°C to 20°C, it can be seen in Figure 4-5 (b) that there was a small drop of approximately 7% in the vapor pressure difference values, thus also affecting the permeate flux.



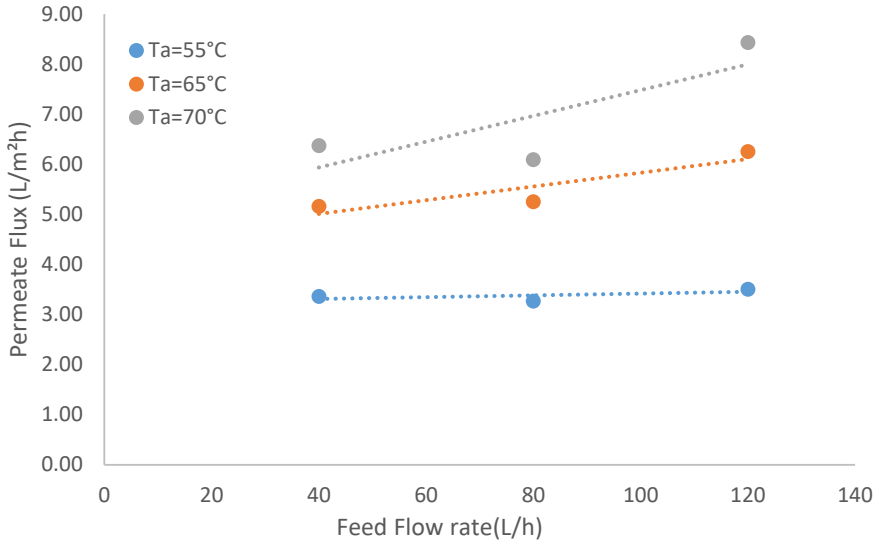
(a) (b)

Figure 4-5 – The cooling temperature effect on vapor pressure difference with T_a = 70°C, Q_a = 120 L/h e T_f =5 and 20°C and C_a = 0,35 and 70 g/L.

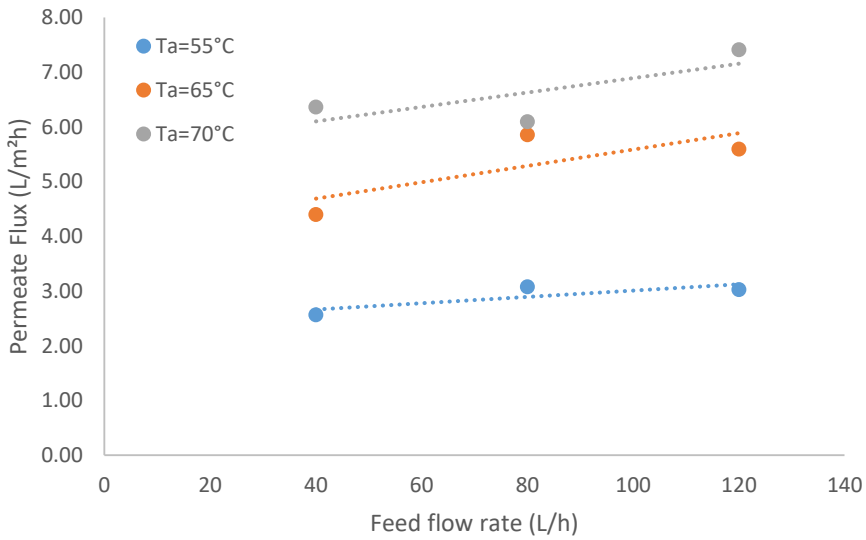
The phenomena showed at figure 4-4 can be explained by the fact that when raising the cold temperature of the system, there was a reduction on the vapor pressure difference through the pores of the membrane, and as a consequence, there was also, the reduction of the flow of the permeate. In addition, it can be attributed, also, the reduction of the flow, to the increase of the vacuum in the region of the air gap (gap), created by the increase of the condensation capacity of the stainless steel tube (ALKHUDHIRI; DARWISH; HILAL, 2013)

4.1.4 Feed flow rate effect (Q_a)

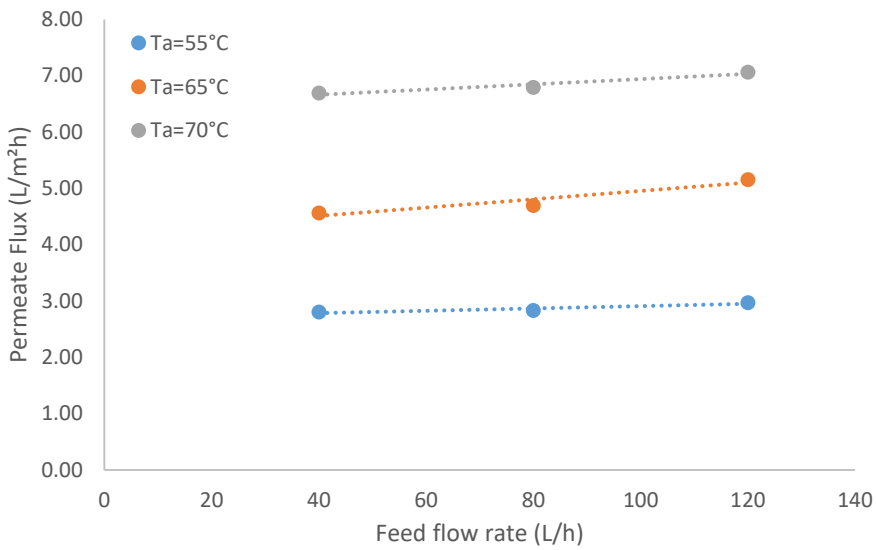
The evaluation of the feed flow of 40L/h, 80L/h and 120L/h were carried out at temperatures of 55, 65 and 70°C and at concentrations of 0, 25 and 35 g/L NaCl solution can be seen at figure 4-6.



(a)



(b)



(c)

Figure 4-6 – Feed flow rate effect on permeate flux with concentration (a) distilled water, (b) 25g/L and (c) 35g/L and $T_f = 5°C$

For all studied feed flow, it is evident from figure 4-6 that with increasing feed flow, there was a slight increase in the permeate flux, this can be explained by the concentration and temperature polarization phenomena. Low flow rates result in a higher thermal boundary layer, and as a consequence, a greater effect of the polarization temperature resulting in a lower temperature on the membrane surface when compared to the bulk temperature and consequently a smaller temperature difference between its pores, and thus resulting in a lower permeate flow (ALSALHY; IBRAHIM; HASHIM, 2017; KHAYET; MATSUURA, 2011).When working with larger flow rates, there is an increase in the number of Reynolds, and consequently, the temperature on the surface of the membrane becomes close to the values of the temperature in the bulk and thus having a greater temperature difference between the pores, higher flows

The conductivity of the permeate flux shows a slight decrease with the increase of the feed flow, figure 4-7, this fall, can be explained due to a small variation of pressure inside the module, due to the increase of the flow, which allows a small wetting of the pores, allowing the passage of salt to the permeate.

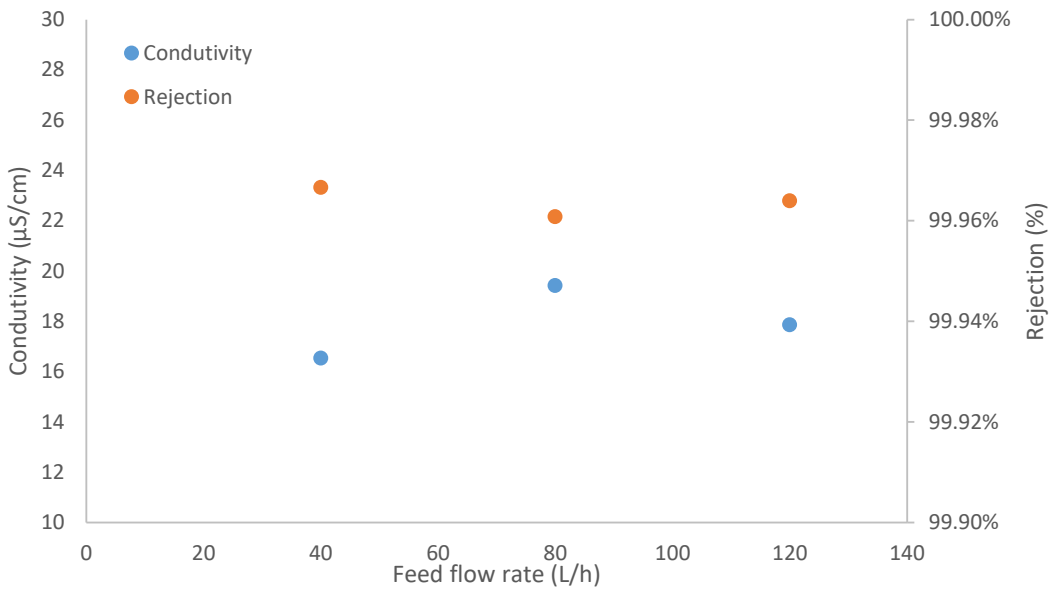


Figure 4-7 - Effect of the feed flow ratio on conductivity and salt rejection for a solution of 35 g/L of NaCl, T_a = 70°C and T_f = 5°C.

5. Conclusion

Temperature of the feed (T_a) was the only parameter showed a significance for the process when compared to the other parameters, and this is directly related to the increase of vapor pressure difference on the membrane pores, which due to the increase in temperature, there is the increase of the driving force.

The feed concentration (C_a) parameter showed little significance in the process, and is therefore one of the major advantages of membrane distillation, since more usual technologies such as reverse osmosis (RO), such as pressure as a driving force, is totally dependent on the concentration of the input solution, because the higher the concentration of the feed, the higher the osmotic pressure, the higher the pressure required by the system, and the higher the cost for water production.

As well as the feed concentration, the data obtained from the cold temperature (Tf) and the feed flow (Qa) showed that both have little relevance in the process, since with the increase of the cold temperature from 5 to 20 ° C there was a fall of only 7% of the vapor pressure difference between the pores of the membrane, and such information implies that the use of water at room temperature in the process is possible without the need to cool it to the condensation of the

permeate. The feed rate was observed to increase as the permeate flux increases as a result of increasing Reynolds number that decreases the polarization of the temperature and concentration on the membrane surface. Another factor that must be kept in mind is that with high flow rates the system tends to suffer from wetting the membrane and thus producing a permeate with lower quality.

6. References

AL-ANEZI, A. A.-H. et al. Experimental Investigation of Heat and Mass Transfer in Tubular Membrane Distillation Module for Desalination. **ISRN Chemical Engineering**, v. 2012, p. 1–8, 2012a.

AL-ANEZI, A. A.-H. et al. Experimental Investigation of Heat and Mass Transfer in Tubular Membrane Distillation Module for Desalination. **ISRN Chemical Engineering**, v. 2012, n. March 2012, p. 1–8, 2012b.

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

ALKHUDHIRI, A.; DARWISH, N.; HILAL, N. Treatment of saline solutions using Air Gap Membrane Distillation: Experimental study. **Desalination**, v. 323, p. 2–7, 2013.

ALKLAIBI, A. M.; LIOR, N. Transport analysis of air-gap membrane distillation. **Journal of Membrane Science**, v. 255, n. 1–2, p. 239–253, 2005.

ALSALHY, Q. F.; IBRAHIM, S. S.; HASHIM, F. A. Experimental and theorical investigation of air gap membrane distillation process for water desalination. **Chemical Engineering Research and Design**, p. 95–108, 2017.

CURCIO, E.; DRIOLI, E. Membrane Distillation and Related Operations—A Review. **Separation & Purification Reviews**, v. 34, n. 1, p. 35–86, 2005a.

CURCIO, E.; DRIOLI, E. Membrane distillation and related operations - A review. **Separation and Purification Reviews**, v. 34, n. 1, p. 35–86, 2005b.

DRIOLI, E.; ALI, A.; MACEDONIO, F. Membrane distillation : Recent developments and

perspectives. v. 356, p. 56–84, 2015.

EL-BOURAWI, M. S. et al. A framework for better understanding membrane distillation separation process. v. 285, p. 4–29, 2006.

GONZÁLEZ, D.; AMIGO, J.; SUÁREZ, F. Membrane distillation: Perspectives for sustainable and improved desalination. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 80, n. April 2016, p. 238–259, 2017.

KHAYET, M.; COJOCARU, C. Air gap membrane distillation: Desalination, modeling and optimization. **Desalination**, v. 287, p. 138–145, 2012.

KHAYET, M. S.; MATSUURA, T. **Membrane Distillation: Principles and Applications**. [s.l: s.n.].

LIU, Z. et al. Comparative study of air gap and permeate gap membrane distillation using internal heat recovery hollow fiber membrane module. **Desalination**, v. 426, n. June 2017, p. 42–49, 2016.

MATHESWARAN, M. et al. Factors Affecting Flux and Water Separation Performance in Air Gap Membrane Distillation. **J. Ind. Eng. Chem**, v. 13, n. 6, p. 965–970, 2007.

MECH, L. D. et al. Experimental study of hollow fiber permeate gap membrane distillation and its performance comparison with DCMD and SGMD. **Desalination**, v. 287, n. 1–2, p. 11–23, nov. 2017.

TAYLOR, P. et al. Desalination and Water Treatment Effects of operating parameters on permeation flux for desalination of sodium chloride solution using air gap membrane distillation. n. July 2013, p. 37–41, 2010.

UNITED NATIONS. **Population Challenges and Development Goals**. New York