

Miryam Lima Monteiro

Dessalinização da Água através de um Processo Híbrido

Permuta Iónica-Nanofiltração

Dissertação de Mestrado na área científica de Engenharia Química, orientada pelo Professor Doutor Licínio Manuel Gando de Azevedo Ferreira e pela Professora Doutora Maria João da Anunciação Moreira e apresentada no Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Julho 2016



Miryam Lima Monteiro

Dessalinização da Água através de um Processo Híbrido Permuta Iónica-Nanofiltração

Dissertação apresentada à Faculdade de Ciências e Tecnologia da
Universidade de Coimbra com vista à obtenção do grau de Mestre em
Engenharia Química.

Orientadores:

Professor Doutor Licínio Manuel Gando de Azevedo Ferreira
Professora Doutora Maria João da Anunciação Moreira

Departamento de Engenharia Química
Faculdade de Ciências e Tecnologia
Universidade de Coimbra
Coimbra, 2016

*“Seja como as ondas do mar
que mesmo quebrando contra os obstáculos,
encontram força para ...
recomeçar.”*

S. Bambarèn

Agradecimentos

A realização do trabalho que aqui se apresenta só foi possível com o apoio de algumas pessoas a quem não posso deixar de demonstrar a minha gratidão.

Em primeiro lugar, ao Professor Doutor Licínio e à Professora Doutora Maria João, meus orientadores, pelo apoio incondicional e pelo tempo que generosamente disponibilizaram para me orientarem e incentivarem a elaborar de forma crítica esta dissertação.

Aos funcionários do Departamento de Engenharia Química, Sra. Dulce Pancas e Sr. José Santos, e aos colegas de laboratório, em particular ao Doutor Habib Bouzid, que me prestaram o precioso auxílio nas tarefas laboratoriais, sou muito grata.

Ao meu amigo e “colega de curso”, Ricardo Rendall que de forma paciente prestou-me ajuda em muitos momentos difíceis durante a elaboração deste trabalho.

À minha família, em especial à minha mãe e ao meu mano Éder que sempre acreditaram em mim e com muito estímulo ajudaram-me nesta caminhada.

Ao meu marido, António Spencer, que eu adoro e é um exemplo de dedicação, força e superação em tudo o que faz na vida, agradeço imenso a persistência, a motivação e o carinho para que eu conseguisse ultrapassar esta etapa da minha vida.

Resumo

O presente trabalho teve como objetivo principal o estudo de um sistema de tratamento baseado nos processos de permuta iônica e nanofiltração para produzir água potável, como uma opção atrativa para colmatar as desvantagens associadas ao elevado consumo energético dos diversos processos de dessalinização existentes atualmente no mercado (processos térmicos e osmose inversa).

A nível experimental, o presente trabalho envolveu, numa primeira fase a realização de ensaios de equilíbrio de permuta iônica com o objetivo de avaliar o sistema $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$, utilizando a resina aniônica, Purolite A850 na forma Cl^- . Numa segunda fase, estudou-se a separação seletiva de iões Cl^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} e Na^+ por nanofiltração. Adicionalmente, o trabalho teve também como objetivo desenvolver uma ferramenta computacional em Matlab para simular a dinâmica do regime cíclico de adsorção/dessorção, em coluna de leito fixo, utilizando resultados experimentais obtidos por Gaspar (2014).

Os resultados experimentais dos ensaios de equilíbrio de permuta iônica, em que se testaram várias concentrações de Na_2SO_4 , permitiram concluir que a afinidade da resina pelo ião SO_4^{2-} é favorecida para elevadas concentrações de Na_2SO_4 (0,5 mol/L), obtendo-se um fator de separação médio, $\bar{\alpha}$, de 1,38. A baixas concentrações de Na_2SO_4 , as isotérmicas de permuta iônica tornam-se desfavoráveis o que significa menor afinidade da resina pelo ião sulfato. Para concentrações iniciais de sulfato de sódio de 0,02, 0,05 e 0,02 mol/ obtiveram-se valores de $\bar{\alpha}$ de 0,13, 0,20 e 0,54, respetivamente. O comportamento do sistema ($\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$) em estudo foi considerado não ideal porque o fator de separação depende da concentração total da solução.

Ao nível do estudo do processo de nanofiltração, foram realizados testes experimentais tendo por base planeamentos fatoriais 2^4 (2 níveis com 4 fatores) e 2^2 (2 níveis com 2 fatores) para as membranas SelRo MPF-34 e TS80, respetivamente. Para a membrana MPF-34, os fatores mais influentes nas percentagens de remoção de SO_4^{2-} e Ca^{2+} são a concentração de cloreto e o pH. Os melhores resultados (16% para SO_4^{2-} e 85% para Ca^{2+}) foram obtidos para o valor mais baixo da concentração de Cl^- ($\approx 1,4$ g/L) e mais elevado para do pH da solução (9). As condições correspondentes ao nível elevado da concentração Cl^- ($\approx 2,2$ g/L) e nível alto de pH (9), permitiram alcançar a melhor % de remoção de SO_4^{2-} (97 %), no caso dos ensaios realizados com a membrana TS80. Esta membrana é a mais adequada para dessalinizar a solução previamente tratada pela resina Purolite A850 na forma sulfato.

Em relação à simulação da dinâmica do processo de permuta $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ em coluna de leito fixo, verificou-se que os perfis de concentração dos iões Cl^- e SO_4^{2-} foram satisfatoriamente previstos pelo modelo matemático baseado na aproximação LDF (*Linear Driving Force*) para a descrição da transferência de massa intraparticular.

Globalmente, a integração do processo de permuta iônica com a nanofiltração dá bons indícios de perspectivas futuras ao desenvolvimento desta tecnologia como método de dessalinização da água.

Palavras-chave: Permuta iônica, Nanofiltração, Processos híbridos, Resina aniônica e Membrana TS80

Abstract

The main goal of this work was to study a treatment system based on the integration of the ion-exchange and nanofiltration processes to produce potable water, as an attractive option to tackle some disadvantages associated with the high power consumption of different desalination processes currently on the market (Thermal Processes and Reverse Osmosis).

At an experimental level, firstly, this work involved equilibrium studies for the system $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ using an anionic resin, Purolite A850 in the chloride form. Secondly, the selective separation of ions Cl^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} e Na^+ using nanofiltration tests was assessed. In addition, the work aimed to develop a computer tool programmed in Matlab to simulate the cyclic regime dynamics of adsorption/desorption, in a fixed-bed column, by using the experimental results obtained by Gaspar (2014).

The experimental results obtained from equilibrium studies, where several sodium sulfate concentrations were tested, enabled to conclude that the affinity of the resin for SO_4^{2-} ion is favored at high concentrations of Na_2SO_4 (0.5 mol/L) being the average separation factor, $\bar{\alpha}$, of 1.38. At low concentrations of Na_2SO_4 , the ion-exchange equilibrium isotherms become unfavourable, meaning lower affinity of the resin for sulfate ion. For initial Na_2SO_4 concentrations of 0.02, 0.05 and 0.2 mol/L, $\bar{\alpha}$ values of 0.13, 0.20 and 0.54, respectively, were found. The behavior of the ion-exchange system $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ under study was considered not ideal since the separation factor depends on the total salt concentration.

Regarding the nanofiltration studies, experimental tests based on two-level factorial designs with 4 and 2 factors were performed using the membranes SelRo MPF-34 and TS80, respectively. For the membrane MPF-34, the most significant factors on the removal efficiencies of SO_4^{2-} and Ca^{2+} are the chloride concentration and initial pH. The best results (16% for SO_4^{2-} and 85% for Ca^{2+}) were obtained for the lowest Cl^- concentration (1.4 g/L) and the highest pH value (9). The conditions corresponding to the high level of Cl^- concentration (≈ 2.2 g/L) and high level of pH (9) enabled to achieve the best removal of SO_4^{2-} (97 %), in the case of tests carried out with the membrane TS80. This membrane is the most appropriate to desalinate the solution pretreated by the resin (Purolite A850) in the sulfate form.

With respect to dynamic simulation of the ion-exchange process $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ under different operating conditions, it was observed that the concentration profiles of Cl^- and SO_4^{2-} were satisfactorily predicted by the mathematical model based on the LDF (Linear Driving Force) approximation for the description of intraparticle mass transfer.

Overall, the integration of the ion exchange and nanofiltration processes suggests good future perspectives to the development of this technology as a water desalination technique.

Key words: Ionic exchange; Nanofiltration; Hybrid processes; Anionic resin and TS80 membrane.

Índice

Índice de Figuras	vi
Índice de Tabelas	viii
Nomenclatura.....	ix
1. Introdução.....	1
1.1 Importância e Motivação	1
1.2 Objetivos	4
1.3 Organização da tese	4
2. Fundamentos teóricos.....	6
2.1 Permuta iônica	6
2.1.1 As resinas de permuta iônica e as suas propriedades	8
2.1.2 Caracterização do equilíbrio de permuta iônica	11
2.1.3 Equações de transferência de massa intraparticular e interparticular.....	13
2.1.4 A dinâmica do processo de permuta $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ em coluna de leito fixo	16
2.2 Processos de separação por membranas (PSM).....	17
2.2.1 Definição e classificação das membranas	18
2.2.2 Caracterização dos processos de separação por membranas	19
2.2.3 Nanofiltração	20
3. Estado da arte	22
3.1 Introdução	22
3.2 Dessalinização da água	22
3.2.1 Processos térmicos.....	25
3.2.2 Processos de membrana.....	29
3.2.3 Integração de processos	35
4. Materiais e Métodos	40
4.1 Permuta iônica	40
4.2 Nanofiltração	43
4.3 Técnicas analíticas	45
4.3.1 Determinação da concentração de cloreto, Cl^- - Método de Mohr.....	46
4.3.2 Determinação da concentração de sulfato, SO_4^{2-}	47
4.3.3 Determinação da concentração de cálcio e sódio – Absorção atômica.....	47
4.3.4 Determinação do pH.....	47

5.	Apresentação e Discussão de resultados	49
5.1	Equilíbrio de Permuta iônica	49
5.1.1	Propriedades da resina Purolite A850 na forma Cl^-	49
5.1.2	Experiências de equilíbrio com a resina na forma Cl^-	50
5.1.3	Simulação das experiências de saturação	57
5.2	Experiências de Nanofiltração	61
5.2.1	Caracterização da membrana.....	61
5.2.2	Planeamento fatorial de remoção de Na_2SO_4	62
5.2.3	Análise estatística dos resultados do planeamento fatorial	66
5.2.4	Efeito do pH e da Concentração de Cl^- na remoção de sulfato	68
5.3	Integração dos Processos. Avaliação do consumo energético.	71
6.	Conclusões e Trabalho futuro	76
	Bibliografia.....	79
	Anexos.....	85

Índice de Figuras

Figura 1.1– Consumo e extração de água ao longo de vários anos por setores (agrícola, doméstico e industrial) (Shiklomanov 2000).	2
Figura 2.1 – Permuta catiónica entre um sólido na forma A^+ e uma solução contendo cátions B^+ (Adaptado de Helfferich, 1962).....	7
Figura 2.2 – Modelo estrutural de uma resina de permuta iónica (Portal Laboratórios Virtuais).	9
Figura 2.3 – Tipos de formas de isotérmicas de equilíbrio (Adaptado de Polopoulos e Inglezakis, 2006).	13
Figura 2.4 – Esquema de uma partícula de adsorvedor, destacando-se os locais de transferência de massa e mecanismos de dispersão. 1-difusão no macroporo; 2-difusão no sólido; 3-reação cinética na fronteira; 4-transferencia externa de massa; 5-fluido (Adaptado de (Perry and Green 1999)).	14
Figura 2.5 – Curva de saturação de adsorvente em leito fixo (Portal Laboratórios Virtuais). .	16
Figura 2.6 – Membrana permeável e seletiva com escoamento em escoamento tangencial (Adaptado de Wong <i>et al.</i> , 2011).	18
Figura 2.7 – Exclusão de vários compostos através do processo de nanofiltração (Adaptado Pabby <i>et al.</i> , 2009).....	20
Figura 4.1 – Instalação experimental para as experiências de condicionamento da resina.	41
Figura 4.2 – Formato das membranas utilizadas nos ensaios de nanofiltração.	43
Figura 4.3 – (a) Esquema da unidade de nanofiltração. 1-Reservatório de alimentação; 2-Válvula de controlo <i>bypass</i> ; 3-Bomba de alimentação; 4-Medidor de pressão; 5-Célula da membrana; 6- Rotâmetro; (b) Instalação experimental para os ensaios de NF utilizado.	45
Figura 5.1 – Quantidade de SO_4^{2-} adsorvida por unidade de massa de resina em função da massa de resina húmida para cada ensaio.....	51
Figura 5.2 – Percentagem de remoção de SO_4^{2-} em função da massa de resina húmida para cada ensaio.....	52
Figura 5.3 – Quantidade de SO_4^{2-} adsorvida por unidade de massa de resina em função da concentração de SO_4^{2-} em equilíbrio: (a) $[Na_2SO_4]$ 0,02 mol/L, (b) $[Na_2SO_4]$ 0,05 mol/L, (c) $[Na_2SO_4]$ 0,2 mol/L e (d) $[Na_2SO_4]$ 0,5 mol/L.....	53
Figura 5.4 – Comparação da quantidade de SO_4^{2-} adsorvida em função da concentração de SO_4^{2-} em equilíbrio para cada ensaio.....	54
Figura 5.5 – Fator de separação (a) em função da concentração de Cl^- em equilíbrio e (b) em função da concentração de SO_4^{2-} em equilíbrio.....	55
Figura 5.6 – Dados de equilíbrio de permuta iónica do sistema Cl^-/SO_4^{2-} para cada ensaio....	56
Figura 5.7 – Perfis de concentração de Cl^- e SO_4^{2-} para o ensaio S1 em que $[NaCl] = 0,2\text{mol/L}$	58

Figura 5.8 – Perfis de concentração de Cl^- e SO_4^{2-} para o ensaio (a) S2 e (b) S3 em que $[\text{NaCl}] = 0,2$ e $0,5$ mol/L, respetivamente.....	59
Figura 5.9 – Perfis de concentração de Cl^- e SO_4^{2-} para o ensaio S4 em que se usou água do mar.....	60
Figura 5.10 – Fluxo de permeado em função da pressão transmembranar para o ensaio com água destilada para (a) SelRo MPF-34 e (b) TS80.....	61
Figura 5.11 – Representação do potencial zeta da superfície da membrana SelRo MPF-34 (Adaptado de Warczok, 2005).....	64
Figura 5.12 – Diagrama de Pareto para a resposta percentagem de remoção de sulfatos (planeamento fatorial 2^4).....	66
Figura 5.13 – Diagrama de Pareto para a resposta percentagem de remoção de sulfatos (planeamento fatorial 2^2).....	67
Figura 5.14 – Representação do potencial zeta da superfície da membrana TS80 (Adaptado de (Verliefde et al. 2008)).	68
Figura 5.15 – Fluxo de permeado em função da pressão transmembranar para cada ensaio de nanofiltração na membrana TS80.....	69
Figura 5.16 – Percentagem de remoção de (a) sulfatos e (b) cloretos em função da pressão transmembranar aplicada.....	70
Figura 5.17 – Esquema ilustrativo do processo híbrido estudado com as respetivas concentrações iónicas na alimentação e no permeado (com concentrações de entrada na coluna de IEX de Gaspar (2014) e as soluções preparadas no presente trabalho).	72
Figura 5.18 – Ilustração de um sistema piloto HIX-NF.	73
Figura D.1 – Esquema do processo Evaporação Multi-Flash (MSF) (Araújo, 2013).....	91
Figura D.2 – Esquema do processo Destilação Múltiplo Efeito (MED) (Araújo, 2013).	91
Figura D.3 – Esquema do processo MVC (Al-Sahali and Ettouney 2007).....	92
Figura D.4 – Esquemas de instalações de dessalinização solar (a) de estágio único; (b) com colector; (c) com condensador e (d) multi-estágio (Li, Goswami, and Stefanakos 2013).	92
Figura D.5 – Esquema ilustrativo do processo da fotocatalise da água para produção de água potável (Ho Ghim Wei Research Group Nano Energy Lab).....	93

Índice de Tabelas

Tabela 2.1 – Classificação de resinas de permuta iónica mais comuns (Portal de Laboratórios Virtuais de Processos Químicos).....	8
Tabela 2.2 – Características dos processos de separação por membranas em que a força motriz é a pressão (Portal Laboratórios Virtuais; Scott, 2006).....	19
Tabela 3.1 – Algumas técnicas de tratamento de água através de processos térmicos, em estudo ou aplicadas.....	27
Tabela 3.2 – Técnicas de tratamento de água por intermédio de PSM.....	32
Tabela 3.3 – Técnicas de tratamento de água por intermédio de processos híbridos.....	37
Tabela 4.1 – Características da resina de permuta aniónica Purolite A850.	40
Tabela 4.2 – Características das membranas TS80 e SelRo MPF-34 utilizadas nas experiências de nanofiltração.	44
Tabela 5.1 – Propriedades físicas da resina de permuta aniónica Purolite A850.....	49
Tabela 5.2 – Capacidade de permuta iónica da resina Purolite A850 para diferentes condições de ensaio.	50
Tabela 5.3 – Valores de propriedades e parâmetros usados nas simulações.	57
Tabela 5.4 – Condições experimentais dos ensaios de saturação em coluna de leito fixo.....	58
Tabela 5.5 – Condições operatórias do planeamento fatorial 2^4 usado para avaliar as variáveis do processo para a membrana SelRo MPF-34.....	63
Tabela 5.6 – Resultados obtidos do planeamento fatorial 2^4 à membrana SelRo MPF-34.....	64
Tabela 5.7 – Condições operatórias do planeamento fatorial 22 usado para avaliar a membrana TS80 e seus resultados.....	65
Tabela 5.8 – Resistência da membrana TS80 para cada ensaio com a solução de Na_2SO_4	70
Tabela 5.9 – Resultados obtidos com os ensaios da simulação de integração com a membrana TS80.....	71
Tabela 5.10 – Estudos do consumo energético em processos de NF e HIX-NF.....	74
Tabela C.1- Matriz obtida do <i>Statistica</i> para o planeamento fatorial 2^4 com a membrana SelRo MPF-34.....	89
Tabela C.2 – Tradução da matriz para os valores de cada fator em estudo para a membrana SelRo MPF-34 (planeamento fatorial 2^4).	89
Tabela C.3 – Matriz para os valores de cada fator em estudo para a membrana TS80 (planeamento fatorial 2^2).	90

Nomenclatura

A	Área da secção reta, em m^2
A^{Z_A}	Contra ião A da resina
\bar{A}^{Z_A}	Grupo fixo A da resina
\bar{B}^{Z_B}	Grupo fixo B da resina
B^{Z_B}	Contra ião B da resina
C_E	Concentração residual do soluto na solução, em mg/L
C_F	Concentração do soluto na alimentação, mg/L
C_R	Concentração do soluto no retido, mg/L
C_i	Concentração do ião i na fase líquida, mg/L
C_P	Concentração do soluto no permeado, mg/L
D	Diâmetro da coluna, m
D_{ax}	Coefficiente de dispersão axial, m^2/s
H	Teor de humidade, em %
J_v	Fluxo de permeado através da membrana, $m^3/(m^2 s)$
k_{LDF}	Constante cinético do modelo LDF, s^{-1}
L	Comprimento do leito, em m
M	Massa molar do soluto, g/mol
Q	Caudal volumétrico, em m^3/s
q_0	Capacidade total, em meq/massa de resina
q_E	Concentração do soluto no equilíbrio e na fase sólida, em mg/L
q_i	Concentração do ião i na fase sólida (matriz da resina), em mg/L
q_i^*	Quantidade adsorvida da espécie i no equilíbrio (mg soluto i/g de resina)
PR	<i>Performance ratio</i>
R_h	Resina húmida
R_s	Resina seca
R	Coefficiente de rejeição
R_T	Resistência total, em m^{-1}
R_m	Resistência intrínseca da membrana, em m^{-1}
R_a	Resistência causada pela adsorção, em m^{-1}
R_p	Resistência causada pelo entupimento dos poros, em m^{-1}
R_g	Resistência da camada gel, em m^{-1}
R_{pc}	Resistência devido à polarização da concentração, m^{-1}
R_e	Número de Reynolds
t_{Bp}	Tempo de rutura ou <i>breakpoint</i> , s
t_E	Tempo de exaustão, s
t_{sT}	Tempo estequiométrico, s
T	Temperatura absoluta, °C
TBT	Temperatura da solução salina no topo, °C
T_f	Temperatura do caudal de entrada, °C
T_{ref}	Temperatura de referência, °C
T_s	Temperatura do caudal de vapor, °C
u_0	Velocidade superficial, m/s
x_i	Fração iónica do ião i na fase líquida
v_i	Velocidade intersticial, m/s
y_i	Fração iónica do ião i na fase sólida

z_i Carga da espécie i da resina

Símbolos Gregos

α	Fator de separação
ε	Porosidade do leito
ε_p	Porosidade interna da resina húmida
ρ_h	massa específica da resina húmida, kg/m ³
ΔP	Diferença de pressão na membrana, em Pa
$\Delta\pi$	Variação da pressão osmótica, em Pa
μ	Viscosidade da solução, em Pa.s
ξ	Fator de capacidade
τ	Tempo de passagem, em s

Acrónimos

APA	Agência Portuguesa do Ambiente
BV	Volume de leito, cm ³
DVB	Divinilbenzeno
E.A.U.	Estado Árabes Unidos
FO	<i>Forword Osmosis</i>
HDH	<i>Humidification - dehumidification desalination</i>
HIX-NF	Processo híbrido de permuta iónica-nanofiltração
IDA	<i>International Desalination Association</i>
IGA	Investimento e Gestão da Água
IEX	Processo de permuta iónica
MD	Membrane Distillation
MF	Microfiltração
MED	<i>Multieffect Distillation</i>
MSF	<i>Multistage Flash Distillation</i>
MVC	<i>Mechanical Vapor Compression</i>
NF	Nanofiltração
OI	Osmose inversa
PSM	Processos de Separação por Membrana
TBT	T da solução salina no topo do evaporador
TDS	<i>Total Dissolved Solids</i>
TVC	<i>Thermal Vapor Compression</i>
UF	Ultrafiltração
VC	<i>Vapor Compression</i>

1. Introdução

1.1 Importância e Motivação

A água é o suporte básico e fundamental para o desenvolvimento económico, social e ambiental do planeta. Geralmente, a maioria das sociedades considera o acesso à água como garantido e raramente questiona a fonte, a sua confiabilidade ou até a sua qualidade, supondo muitas vezes que é infinita. No entanto, a água é um dos recursos mais importantes – ainda mais importante do que o petróleo – que se encontra, atualmente, numa crescente diminuição da disponibilidade de reservas e qualidade (Morrison *et al.*, 2009).

Estima-se que 75% do nosso planeta está coberto por água, cerca de $1,4 \times 10^9$ km³. No entanto, há uma escassez aguda de água potável em muitos países, sobretudo em África e na região do Médio Oriente. A razão para esta aparente contradição é pelo fato de cerca de 97,5% destas reservas totais serem constituídas por água salgada que se encontra nos mares e oceanos, sendo os restantes 2,5% água doce presente na atmosfera, nas calotes polares e águas subterrâneas, ambas as formas de difícil acesso ao uso humano. Apenas cerca de 0,014% dessa água doce, presente em lagos e rios, está disponível para consumo de seres humanos e outros organismos (Shatat *et al.*, 2012).

Globalmente, os principais consumidores de água são o setor agrícola, incluindo irrigação, pecuária e aquicultura (70%), a indústria (19%) e o setor municipal, cerca de 11% (incluindo o consumo doméstico) (Aquastat, 2016). Entre eles, o setor agrícola é o principal utilizador dos recursos hídricos, especialmente em países que já sofrem de escassez de água crescente (Resresearch, 2015). Na Figura 1.1 está representado um estudo que estima o consumo e a exploração da água até 2025 nestes 3 setores. A banda cinzenta representa a diferença entre o consumo e a extração, indicando a intensidade crescente a que se consegue explorar a água.

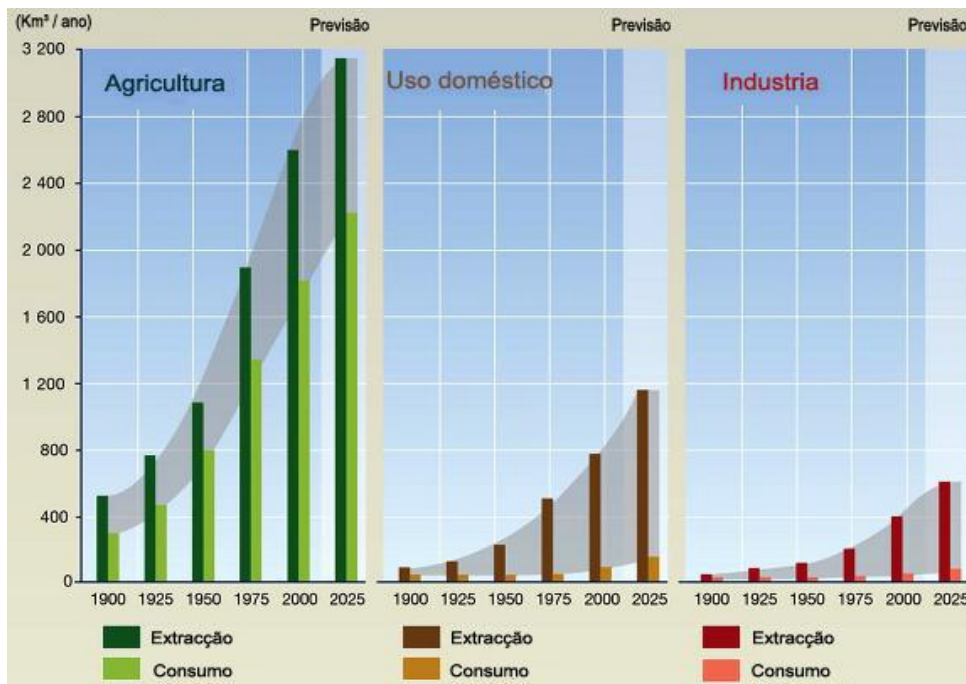


Figura 1.1– Consumo e extração de água ao longo de vários anos por setores (agrícola, doméstico e industrial) (Shiklomanov, 2000).

Pode notar-se pela análise à Figura 1.1 que para além do aumento do consumo, há também um aumento na extração da água ao longo dos anos, mostrando claramente a sobreexploração desse recurso ao longo do tempo que terá como consequência a sua escassez, determinando, para muitas regiões, o modo de vida, de saúde pública e até de economia local (Morrison *et al.*, 2009). Em 1950, 12 países com 20 milhões de pessoas enfrentaram escassez de água; em 1990 aumentou para 26 países com 300 milhões de pessoas. Em 2050, prevê-se que 65 países com 7 milhares de milhão de pessoas, isto é, cerca de 60% da população do mundo, sobretudo nos países em desenvolvimento, defrontarão esse problema (Chowdhury *et al.*, 2013).

O efeito combinado de vários fatores, tais como o aumento contínuo da população mundial, desenvolvimento socioeconómico e industrial de alguns países, a poluição, as mudanças climáticas e o aumento da desertificação de grandes áreas de terra deram origem a um grave problema de escassez de água, tornando-a num produto de luxo, em que a sua procura excede a oferta, isto é a procura não é satisfeita plenamente tanto em termos de fornecimento como em termos de qualidade de água. Como resposta a este problema atual, a dessalinização tem surgido enquanto técnica de tratamento de água em forte expansão, para fornecer água potável para as zonas áridas e durante os períodos de seca (El-Dessouky *et al.*, 2002; Henthorne, 2009). Além disso, os métodos tradicionais de gestão e fornecimento de água, tais como o armazenamento de água superficial, a extração de águas subterrâneas e a

transferência de água entre bacias hidrográficas podem não ser suficientes para atender à crescente procura de água, o que reforça também a importância da dessalinização da água e a necessidade de avanços tecnológicos em processos de dessalinização (Draper *et al.*, 2003).

A dessalinização industrial da água do mar e salobra refere-se a vários processos físico-químicos de remoção de excesso de sal, outros minerais, sólidos dissolvidos e ainda outros componentes químicos, orgânicos e biológicos da água salgada (do mar e/ou salobra). Esta tecnologia está a tornar-se numa parte essencial de fontes viáveis de fornecimento de água potável para um número cada vez maior de comunidades e países no mundo inteiro, tais como a Grécia, a Espanha, a Europa do Sul em geral, no Médio Oriente e países do Norte de África, a Austrália, China e até em zonas costeiras da Califórnia. Os Estados Unidos da América assumem já cerca de 18% da capacidade total de dessalinização instalada, para fins domésticos, municipais e industriais (El-Dessouky *et al.*, 2002). É importante referir que existem ilhas que dependem da dessalinização, para solucionar uma elevada percentagem das suas necessidades totais de água, como são exemplo as Ilhas Caimão, Ilhas do Arquipélago de Cabo Verde, Porto Santo na Madeira, Aruba ou Bahamas.

A dessalinização da água é um desafio humano, tecnológico, económico e também sociopolítico que apresenta ainda aspetos que condicionam a expansão desta técnica de tratamento de água (impactes ambientais, políticos e económicos negativos). O planeamento e a execução destes processos envolvem um esforço coordenado de diferentes partes interessadas. Isso envolve a coleta de dados (de disponibilidade de água, de procura de água, demográficos, de qualidade da água, etc.), a identificação da autoridade competente (responsáveis do governo pela execução) e o desenvolvimento de uma comunicação eficaz com essas autoridades, podendo variar de país para país. Hoje em dia, com as alterações climáticas e os impactes ambientais, há que ter em atenção que estes processos de tratamento e de abastecimento de água requerem uma quantidade significativa de energia (eletricidade) que quando produzida a partir de combustíveis fósseis, pode causar danos ao meio ambiente. Por outro lado, a água é essencial para a produção de energia e eletricidade. Este paradoxo é amplamente conhecido como “nexus água-energia” ou “conexão água-energia”(Chowdhury *et al.*, 2013).

O combate à escassez de água é de extrema importância e envolve não apenas sustentar a população mundial em rápido crescimento, mas também assegurar a sua prosperidade e integridade futuras. De maneira a melhorar a qualidade da água e a viabilidade económica da

dessalinização, têm sido investigadas novas técnicas alternativas que sejam eficientes e, ao mesmo tempo, competitivas e ambientalmente sustentáveis.

1.2 Objetivos

Este estudo apresenta uma proposta para a dessalinização da água utilizando a integração do processo de permuta iônica (IEX) com a nanofiltração (NF), com o intuito de dar uma contribuição positiva no desenvolvimento deste processo híbrido. O conceito geral deste processo em estudo é alterar a química da água da alimentação através da permuta do íon cloreto (ião monovalente predominante em águas salgadas e salobras) por íon sulfato (presente numa resina na forma SO_4^{2-}), sendo a solução obtida tratada por NF, do qual deverá resultar uma corrente de permeado para a produção de água potável.

A nível experimental, o objetivo deste trabalho, numa primeira fase, consistiu na realização de estudos de equilíbrio de permuta iônica para avaliar o sistema binário $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$, utilizando uma resina de permuta aniônica, Purolite A850 na forma Cl^- . Numa segunda fase, pretendeu-se estudar a separação seletiva de íões Cl^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} e Na^+ por nanofiltração, avaliando o efeito de parâmetros operatórios e a integração deste processo com a permuta iônica, bem como analisando os custos energéticos associados a um processo híbrido de IEX-NF.

Adicionalmente, o trabalho teve também como objetivo o desenvolvimento de uma ferramenta computacional em ambiente Matlab para simular a dinâmica do regime cíclico de adsorção/dessorção, em coluna de leito fixo, utilizando resultados experimentais obtidos por Gaspar (2014).

1.3 Organização da tese

O presente trabalho foi organizado em 6 capítulos. O capítulo 1 é a introdução, onde são definidas a importância e a motivação do trabalho, bem como os objetivos e o modo como o trabalho está organizado.

No segundo capítulo, apresenta-se um resumo dos fundamentos teóricos inerentes ao processo de permuta iônica e aos processos de separação por membranas, com especial destaque para a nanofiltração.

O capítulo 3 é dedicado ao estado da arte e enquadramento da dessalinização como técnica para produção de água potável, definindo-a e às suas principais etapas. Faz-se uma revisão bibliográfica das diversas técnicas de dessalinização usadas ou em fase de estudo no tratamento de água.

No quarto capítulo são indicadas as metodologias experimentais e a descrição dos procedimentos aplicados no estudo realizado. No capítulo 5, encontra-se a apresentação e discussão de resultados e por fim, no sexto capítulo encontram-se as conclusões e propostas de trabalho futuro.

2. Fundamentos teóricos

No presente capítulo aborda-se os princípios fundamentais do processo de permuta iónica e dos processos de separação por membranas, mais concretamente a nanofiltração. Na primeira parte do capítulo é descrito o fenómeno de permuta iónica, a estrutura básica e as principais propriedades das resinas de permuta iónica, o equilíbrio de permuta iónica, bem como a cinética e operação em leito fixo. Numa segunda parte procede-se primeiramente à definição e classificação de membranas e posteriormente, aborda-se, em particular, o caso da nanofiltração.

2.1 Permuta iónica

A permuta iónica é o intercâmbio reversível de iões entre um sólido (material de permuta de iões) e um líquido em que não existe uma permanente alteração na estrutura do sólido (Townsend, 1993).

Mais especificamente, a permuta iónica é um processo estequiométrico, pois cada ião removido da solução é substituído por igual quantidade de iões de carga equivalente e do mesmo sinal, obedecendo a uma relação de equilíbrio. No equilíbrio ambas fases contêm os dois contra-íões (assim se designam os iões permutados). Isto não significa que as concentrações sejam necessariamente iguais nas duas fases, pois apesar do processo ser descrito por leis de difusão, quase sempre forças elétricas provocam desvios. Também as condições de equilíbrio não são as mesmas para qualquer ião. De fato, existem preferências ou afinidades na permuta, o que o torna um processo seletivo (Helfferich, 1962).

A permuta iónica é semelhante à adsorção no que se refere à transferência de massa da fase líquida para a fase sólida, isto é, são processos difusivos. No entanto, diferem-se na medida em que a permuta iónica envolve a interação entre partículas com carga elétrica (íões) (Poulopoulos *et al.*, 2006).

Existe uma grande diversidade de materiais que possuem propriedades de permuta iónica, sendo possível enumerar os permutadores iónicos minerais, sintéticos inorgânicos, certos carvões, membranas e resinas. As resinas orgânicas são os permutadores iónicos mais utilizados à escala industrial. Sendo que as colunas cilíndricas de enchimento são as unidades técnicas comumente usadas, onde são empacotadas as partículas esféricas de resina (fase

estacionária) e é feito passar o fluido (fase móvel) a tratar através delas (Portal Laboratórios Virtuais de Processos Químicos, 2016).

Os materiais de permuta iônica são estruturas sólidas e insolúveis que contêm cargas elétricas fixas de um dado sinal, compensadas por iões móveis de sinal oposto, os contra-iões.

Quando os contra-iões são positivos e os grupos fixos negativos, o permutador designa-se catiónico, pois tem a capacidade de permutar catiões. Por outro lado, o material com capacidade de permutar aniões designa-se permutador aniónico, sendo os seus contra iões negativos e os grupos fixos positivos. Designam-se ainda de permutadores mistos aqueles que possuem grupos fixos positivos e negativos, trocando aniões e catiões.

A Figura 2.1 representa esquematicamente um permutador catiónico contendo contra iões A que são permutados com os contra iões B presentes na solução até ao equilíbrio

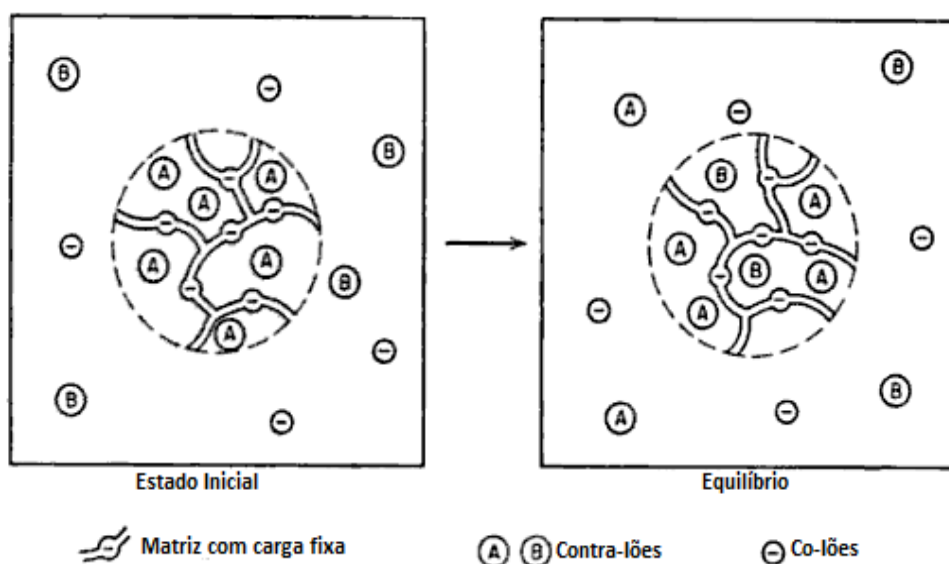


Figura 2.1 – Permuta catiónica entre um sólido na forma A^+ e uma solução contendo catiões B^+ (Adaptado de Helfferich, 1962)

Observa-se que, inicialmente, quando um contra ião B em solução é colocado em contato com o permutador este começa a deslocar-se para a matriz na mesma estequiometria que os contra-iões A migram para a solução até que se atinga um equilíbrio. No equilíbrio ambas fases contêm os dois contra-iões, sendo que as concentrações podem não ser iguais nas duas fases (Alegria, 2012).

Atualmente, as principais aplicações práticas da permuta iônica são no tratamento da água; na hidrometalurgia; na separação de componentes de uma mistura (processos cromatográficos), por exemplo separação de produtos biológicos; na purificação de correntes

(tratamento de resíduos efluentes líquidos ou gasosos); no processamento de alimentos; na síntese e purificação de químicos. Também possui especial utilidade na pesquisa médica, na agricultura e numa variedade de outras áreas (Portal Laboratórios Virtuais de Processos Químicos, 2016).

2.1.1 As resinas de permuta iónica e as suas propriedades

Atualmente, os permutadores iónicos mais utilizados são quase exclusivamente as resinas orgânicas sintéticas. Estas são polímeros reticulados, tendo geralmente como matriz o poliestireno, que é um material plástico solúvel em vários solventes. O agente reticulante é o divinilbenzeno (DVB) que torna o material insolúvel e, consoante, a quantidade presente na estrutura, determina a porosidade da matriz, o grau de inchamento (*swelling*) e a mobilidade de iões na resina. À matriz são fixados grupos funcionais iónicos, por exemplo, ácido sulfónico, o grupo amino quaternário, quelantes, etc, que conferem ao material a capacidade de permutar iões. Dependendo do tipo de grupo funcional, as resinas podem ser do tipo ácido (resinas catiónicas) ou do tipo base (resinas aniónicas), forte ou fraca. Na Tabela 2.1 estão indicados tipos de resinas que comumente são utilizados em variadas aplicações industriais (Portal Laboratórios Virtuais de Processos Químicos, 2016).

Tabela 2.1 – Classificação de resinas de permuta iónica mais comuns (Portal de Laboratórios Virtuais de Processos Químicos).

Tipo de resina	Grupo funcional
Catiónica do tipo ácido forte	Sulfónico: R-SO ₃ H
Catiónica do tipo ácido fraco	Carboxílico: R – COOH
Aniónica do tipo I base forte	Amino: R-N ⁺ (CH ₃) ₃ Cl ⁻
Aniónica do tipo II base forte	R-N ⁺ (CH ₃) ₂ (CH ₂) ₂ OH Cl
Aniónica do tipo base fraca	R-N ⁺ (CH ₃) ₂
Complexantes	R-SH
	R-CH ₂ N(CH ₂ COOH) ₂
	R-CH ₂ NHCH ₂ CH ₂ PO ₃ H

Fonte: labvirtual.eq.uc.pt

Há duas categorias principais de resinas de permuta iónica: as resinas do tipo gel e as resinas do tipo macroporoso. A estrutura molecular básica, obtida por copolimerização, é idêntica em ambos os casos, sendo que a diferença entre estes dois tipos de resinas reside na

sua porosidade. As resinas do tipo gel apresentam uma porosidade natural limitada a distâncias intermoleculares, sendo uma estrutura microporosa, enquanto as resinas do tipo macroporoso têm uma porosidade artificial obtida por adição de uma substância concebida para esse fim – o reticulante (Lenntech, 2016).

Um modelo da estrutura de uma partícula de resina de permuta iônica é representado na Figura 2.2.

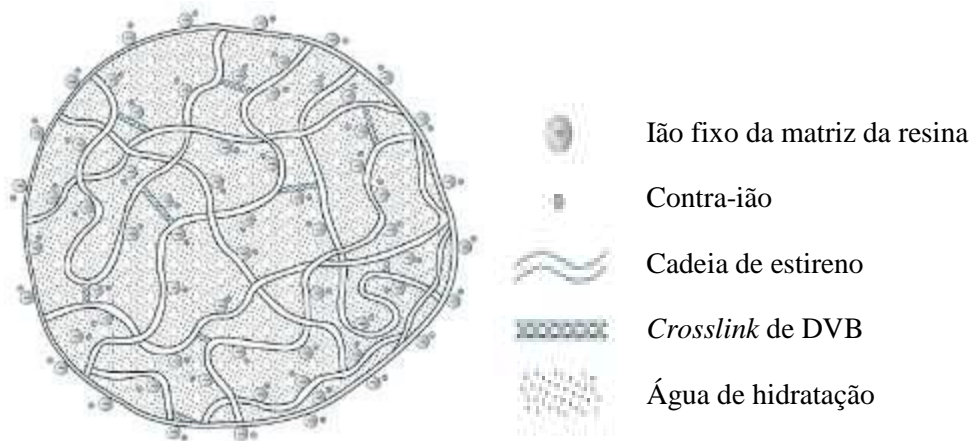


Figura 2.2 – Modelo estrutural de uma resina de permuta iônica (Portal Laboratórios Virtuais).

As principais propriedades das resinas de permuta iônica aqui enumeradas são:

◆ Teor de humidade (H): é definido pela razão entre a massa total de água existente nos poros da resina e a massa de resina húmida.

$$H = \frac{\text{massa } R_h - \text{massa } R_s}{\text{massa } R_h} \quad (2.1)$$

onde, R_h é relativo à resina húmida e R_s é relativo à resina seca.

◆ Massa específica (ρ): pode ser definida de diferentes formas para uma resina de permuta iônica, uma vez que a massa e o volume de uma resina são função do seu estado de hidratação.

$$\rho_{\text{resina húmida}} = \frac{\text{massa } R_h}{\text{Volume } R_h} \quad (2.2)$$

massa específica da resina húmida (g_{R_h}/mL_{R_h})

$$\rho_{\text{aparente}} = \frac{\text{massa } R_s}{\text{Volume } R_h} \quad (2.3)$$

massa específica aparente (g_{R_s}/mL_{R_h})

$$\rho_{real} = \frac{massa R_s}{Volume R_s} \quad (2.4)$$

massa específica real (g_{RS}/mL_{RS})

Onde $Volume R_h$ corresponde ao volume de resina húmida empacotada num leito.

♦ Porosidade interna da resina húmida (ε_p): é definida como a razão entre o volume total ocupado pelos poros e o volume ocupado pela resina húmida, que é equivalente a ter:

$$\varepsilon_p = 1 - \frac{\rho_{aparente}}{\rho_{real}} \quad (2.5)$$

♦ Capacidade de permuta iónica: é a razão entre a quantidade de grupos de permuta iónica e a quantidade de resina. Assim, a capacidade de permuta caracteriza quantitativamente os contra-íões permutáveis, sendo esta uma característica fixa de determinada resina.

As resinas aniónicas do tipo base forte, como é o caso da resina usada neste trabalho, têm a capacidade de dividir os sais neutros e de permutar os seus íões, por isso diz-se que têm uma *salt-splitting capacity*. Esta *salt-splitting capacity* pode ser medida determinando a quantidade de ácido clorídrico libertado quando a resina (na forma Cl^-) é regenerada na presença de um excesso de sal.

A capacidade total, q_0 é assim dada pela equação:

$$q_0 = \frac{meq \text{ de grupos funcionais}}{massa \text{ de resina}} \quad (2.6)$$

onde, meq é o número de miliequivalentes de grupos fixos na resina.

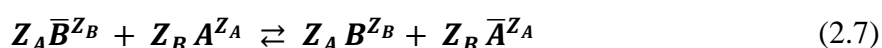
Na utilização industrial é importante a facilidade e necessidade de regeneração das resinas, pois grande parte das aplicações de resinas é em processos cíclicos em que a resina vai reagindo ao longo do tempo com um efluente, até que se atinja um valor para o qual a resina não consegue captar mais íões, sendo nessa altura necessária uma regeneração da resina. A regeneração pode ser feita, por exemplo, com hidróxido de sódio para resinas aniónicas, e ácido clorídrico para resinas catiónicas.

Outra característica importante é a durabilidade, quando se usa a mesma resina várias vezes é natural que a partir de uma dada altura a sua eficiência comece a diminuir. Isto ocorre principalmente por deterioração através da oxidação da matriz ou mesmo dos grupos fixos devido a contaminações. Pode mesmo ocorrer rutura das partículas das resinas devido à reciclagem repetida da resina, o que leva a que a resina contraia e inche várias vezes causando uma grande pressão nas ligações na matriz, que acabam por ceder. Para contrariar isto pode-se aumentar a %DVB que, como referido antes, aumenta a rigidez física da resina, contudo, pode ter efeitos negativos nas restantes propriedades. Desta forma deve-se ter em conta uma % ótima de DVB (Alegria, 2012).

2.1.2 Caracterização do equilíbrio de permuta iónica

A distribuição dos iões do soluto entre a fase fluida e a fase adsorvida envolve um equilíbrio de fases baseado em princípios termodinâmicos. Uma das formas mais comuns de caracterizar este equilíbrio é a partir de isotérmicas de equilíbrio. Estas expressam, para uma temperatura constante, a quantidade de soluto adsorvido por quantidade de adsorvente (q) em função da concentração do soluto em solução (C) (Portal Laboratórios Virtuais de Processos Químicos, 2016).

Uma representação simples do equilíbrio de permuta iónica é indicada na equação (2.7):



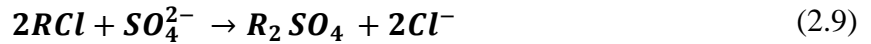
Onde: Z_A e Z_B são as cargas dos iões A e B; e a barra transversal indica que o ião está ligado à matriz da resina (grupo fixo).

Um outro parâmetro útil na interpretação dos dados experimentais obtidos é o fator de separação, simbolizado por α_{A-B} e expresso pela Eq.(2.8). Revela a afinidade da resina com cada espécie, ou seja, se o ião A for preferível pela resina, então o fator de separação é superior a 1, se por outro lado for o ião B então o fator de separação virá inferior a 1 (Poulopoulos *et al.*, 2006).

$$\alpha_{A-B} = \frac{q_A C_B}{q_B C_A} = \frac{y_A x_B}{y_B x_A} \quad (2.8)$$

Onde: - C_A e C_B representam as concentrações dos iões A e B na fase líquida (solução); q_A e q_B as concentrações dos iões A e B na fase sólida (matriz da resina) e y_A, y_B e x_A, x_B dizem respeito às frações iónicas dos iões A e B na fase sólida e líquida, respetivamente.

No presente trabalho foi efetuado o estudo ao sistema binário de permuta iônica Cl^-/SO_4^{2-} , apresentando a seguinte equação geral de equilíbrio:



Para este caso, em particular:

- Espécies iônicas: $i \equiv SO_4^{2-}$ e $j \equiv Cl^-$
- Fração iônica relativa na fase líquida (solução de Na_2SO_4):

$$x_i = \frac{z_i C_i}{\sum z_j C_j} \quad (2.10)$$

onde $z_i \equiv z_{SO_4^{2-}} = 2$ e $z_j \equiv z_{Cl^-} = 1$ (cargas das espécies)

- Fração iônica relativa na fase sólida (resina na forma Cl^-):

$$y_i = \frac{z_i q_i}{q_0} \quad (2.11)$$

onde q_0 é a capacidade máxima da resina.

No Anexo A estão apresentados o cálculo do fator de separação (Eq. A.5) e a dedução das equações (A.6 e A.7) do modelo que prevê o comportamento das isotérmicas do sistema em estudo.

As frações iônicas podem ser expressas em termos de equivalentes para cada espécie na fase sólida, Y , e na fase fluida, X , através das seguintes equações, para a espécie i adsorvida:

$$Y_i = \frac{q_i}{q_0} \quad (2.12)$$

$$e X_i = \frac{C_i}{C_T} \quad (2.13)$$

Onde, q_i é a quantidade de ião permutado (meq/g_{resina}), q_0 é a capacidade total de operação da resina (meq/g_{resina}), C_i a concentração de equilíbrio e C_T a concentração total, ambas expressas em meq/L (Ferreira *et al.*, 2011).

A representação das frações iônicas relativas permite obter informação de extrema importância relativamente ao processo de permuta iônica e pode apresentar várias formas, conforme ilustrado na Figura 2.3.

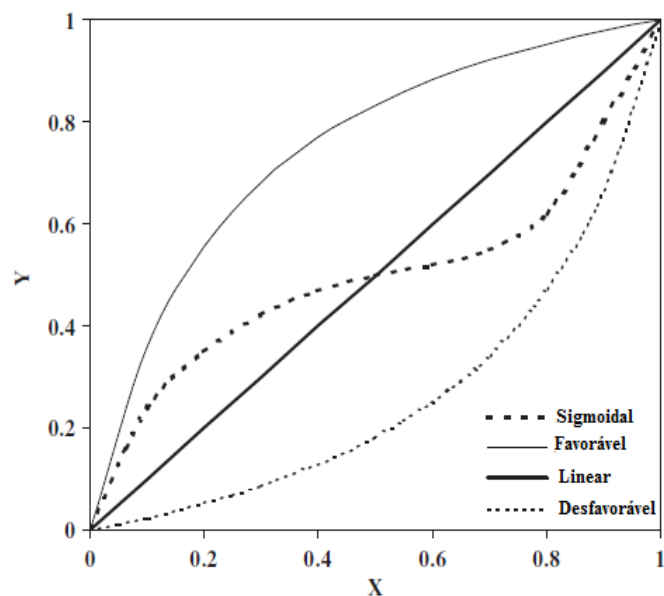


Figura 2.3 – Tipos de formas de isotérmicas de equilíbrio (Adaptado de Polopoulos *et al.*, 2006).

2.1.3 Equações de transferência de massa intraparticular e interparticular

As leis cinéticas possibilitam o estudo do comportamento do processo em regime transiente, ou seja, em condições de não equilíbrio, durante o qual se desenvolvem perfis de concentração do soluto por intermédio do filme da interface sólido/líquido e no interior das partículas do adsorvente. É possível distinguir 4 etapas sucessivas de transferência de massa: i) transferência no seio da solução para o filme que circunda a partícula; ii) transferência através do filme (difusão externa); iii) transferência através da estrutura porosa do adsorvente (difusão interna), a qual pode combinar a difusão molecular através do fluido contido no interior dos poros e a difusão ao longo da superfície do adsorvente e vi) adsorção sobre a superfície interna intraparticular envolvendo diferentes mecanismos, neste caso específico, a permuta iónica (Portal Laboratórios Virtuais de Processos Químicos, 2016).

Na Figura 2.4, identificam-se a natureza e a localização dos diferentes tipos de transporte de matéria num sistema constituído por uma solução e uma partícula de adsorvente.

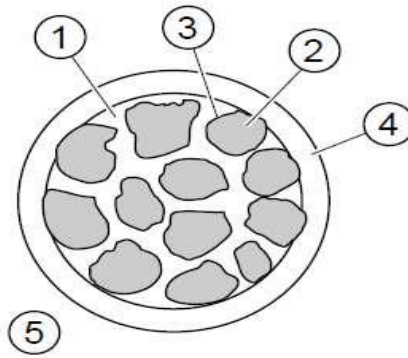


Figura 2.4 – Esquema de uma partícula de adsorvedor, destacando-se os locais de transferência de massa e mecanismos de dispersão. 1-difusão no macroporo; 2-difusão no sólido; 3-reação cinética na fronteira; 4-transferencia externa de massa; 5-fluido (Adaptado de Perry *et al.*, 1999).

Deste modo, a metodologia usada no tratamento matemático do processo de adsorção em leito fixo envolve as seguintes equações (Portal Laboratórios Virtuais de Processos Químicos, 2016):

- a) Equações de balanço mássico (numa secção elementar da coluna de leito fixo) que conduz a seguinte equação:

$$\frac{\partial C_i(z,t)}{\partial t} + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \rho_h \frac{\partial \langle q_i(z,t) \rangle}{\partial t} = D_{ax} \frac{\partial^2 C_i(z,t)}{\partial z^2} - v_i \frac{\partial C_i(z,t)}{\partial z} \quad (2.14)$$

Onde:

C = concentração do soluto na fase fluida interparticular (mg/L de solução)

q_i = concentração do soluto i na resina (mg soluto/g de resina)

t = coordenada temporal (min)

z = coordenada axial (cm)

v_i = velocidade intersticial (cm/min)

ρ_h = massa específica da resina húmida (mg/L)

O coeficiente de dispersão axial, D_{ax} (cm²/min), foi estimado através da correlação de Butt (Otero *et al.*, 2005):

$$\frac{u_o d_p}{D_{ax}} = (0.2 + 0.011 Re^{0.48}), \text{ onde } Re = \frac{u d_p \rho}{\varepsilon \mu} \quad (2.15)$$

Onde:

d_p = diâmetro da partícula (cm)

Re = número de Reynolds

u = velocidade superficial (cm/min)

ε = porosidade do leito

μ = viscosidade da solução (g/(cm min))

b) Relação de equilíbrio aplicável à interface sólido/fluido:

$$q_i^*(z, t) = \frac{q_0 \bar{\alpha} \cdot X_i}{1 + X_i \bar{\alpha} - 1} \quad (2.16)$$

Onde:

q_0 = capacidade máxima da resina (mg soluto i/g de resina)

$\bar{\alpha}$ = fator de separação médio

X_i = fração iônica da espécie i

q_i^* = quantidade adsorvida da espécie i no equilíbrio (mg soluto i/g de resina)

c) Modelos cinéticos para a difusão externa e difusão interna:

$$\frac{\partial \langle q_i(z, t) \rangle}{\partial t} = K_{LDFi} (q_i^*(z, t) - \langle q_i(z, t) \rangle) \quad (2.17)$$

Neste caso da permuta iônica, nestas equações despreza-se a dependência da concentração das espécies no interior dos poros e, portanto, utiliza-se a aproximação LDF (*Linear Driving-Force*) para descrever apenas a difusão intraparticular, onde K_{LDF} corresponde à constante cinética LDF.

d) Condições fronteira e iniciais do sistema:

Condições fronteira para a equação do balanço de massa:

◆ Condição para $z = 0$ (condições de Danckwerts):

$$v_i C_i(z, t) - D_{ax} \left. \frac{\partial C_i(z, t)}{\partial z} \right|_{z=0} = 0 \quad (2.18)$$

◆ Condição para $z = L$:

$$\left. \frac{\partial C_i(z, t)}{\partial z} \right|_{z=L} = 0 \quad (2.19)$$

Condições iniciais:

$$z = 0, C_i(z, t) = 0 \quad (2.20)$$

$$z \neq 0, C_i(z, t) = C_E \quad (2.21)$$

Onde, C_E = concentração residual do composto i na solução

2.1.4 A dinâmica do processo de permuta $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ em coluna de leito fixo

A operação em coluna de leito fixo tem como objetivo estudar a dinâmica da adsorção e da dessorção do soluto em contato com as partículas de resina na coluna.

O estudo da operação em coluna de leito fixo permite caracterizar o comportamento do sistema em regime transiente, ou seja, em condições de não equilíbrio, permitindo desenvolver perfis de concentração do soluto em função do tempo, dado pela curva de saturação (*breakthrough curve*) do adsorvente, representada na Figura 2.5 (Portal Laboratórios Virtuais de Processos Químicos, 2016).

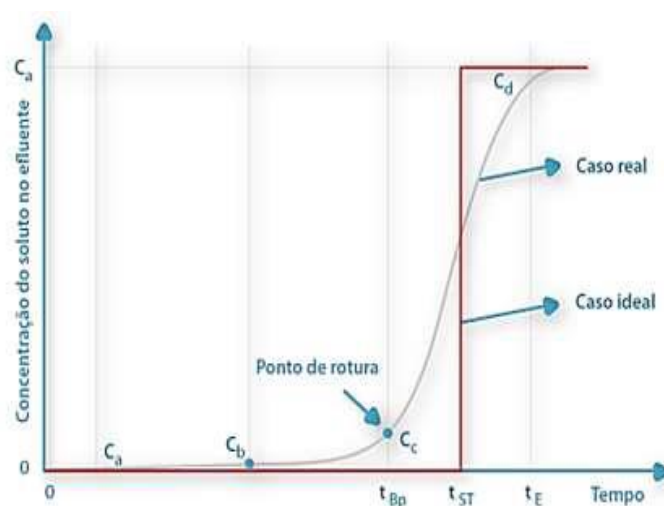


Figura 2.5 – Curva de saturação de adsorvente em leito fixo (Portal Laboratórios Virtuais).

O tempo de ruptura ou *breakpoint* (t_{Bp}) é definido como o instante em que o soluto é detetado à saída da coluna ($C_c \approx C_o$) e corresponde ao instante a partir do qual a resina começa a saturar. O tempo de exaustão (t_E) ocorre quando a concentração C_d corresponde a 95% da concentração inicial (C_0).

Na situação ideal, isto é, na ausência de resistências à transferência de massa e escoamento do tipo pistão, a resposta da coluna seria um degrau posicionado em $t=t_{ST}$ (tempo de saturação).

A determinação do tempo estequiométrico, t_{ST} , pode ser realizada por intermédio das seguintes expressões:

$$t_{ST} = \tau(1 + \xi) \quad (2.22)$$

$$\tau = \frac{\varepsilon L}{Q/A}; \xi = \frac{(1-\varepsilon) q_E}{\varepsilon C_E} \quad (2.23)$$

onde, Q é o caudal volumétrico (m^3/s), q_E é concentração no sólido em equilíbrio com a concentração de alimentação C_E , ambas expressas em mg/L , L é o comprimento do leito (m), ε é a porosidade do leito, ε_p é a porosidade intraparticular do adsorvente, A a área da secção reta (m^2), ξ o fator de capacidade e τ o tempo de passagem (s). Normalmente assume-se para a porosidade do leito um valor que varia entre 0,4 e de 0,5 (Portal Laboratórios Virtuais de Processos Químicos, 2016).

2.2 Processos de separação por membranas (PSM)

À escala industrial, em particular de processos químicos, onde se produzem compostos com determinadas especificações, é necessário separar, concentrar ou purificar espécies presentes numa corrente. Os processos de separação por membranas destacam-se como uma alternativa bastante viável, dado que estes oferecem vantagens relativamente aos processos convencionais no que se refere ao consumo energético, especificidade e facilidades de *scale-up* (Baker, 2004).

As principais limitações destes processos são a redução progressiva da eficiência devido ao *fouling* (acumulação de solutos na superfície e poros da membrana), a seletividade reduzida, vida útil baixa e elevado custo da membrana (Baker, 2004).

A combinação entre os fatores de *fouling* e seletividade (permite a passagem de apenas alguns solutos) levará à uma acumulação dos solutos que são largamente rejeitados pela membrana e como consequência, formar-se-á uma camada concentrada na interface da mesma que oferecerá uma resistência adicional à transferência de massa. Este fenómeno designa-se por polarização da concentração.

Atualmente, os PSM são encarados como tecnologias muito promissoras para uma enorme gama de aplicações, tais como indústria química, indústria alimentar e farmacêutica, biotecnologia, medicina e tratamento de águas industriais e de abastecimento. Em aplicações na área da biotecnologia, com vista à recuperação de bio-produtos de valor acrescentado

(proteínas, antibióticos, vitaminas, amino ácidos, etc.) (Portal Laboratórios Virtuais de Processos Químicos, 2016).

Na dessalinização os processos por membranas promovem a separação de sais presentes na água recorrendo à utilização de membranas semipermeáveis, produzindo uma solução baixa em salinidade e um concentrado (rejeitado) de elevada salinidade. A dessalinização ocorre porque as moléculas de água difundem-se pela membrana mais rapidamente do que os sais e outros compostos com maior peso molecular.

2.2.1 Definição e classificação das membranas

Uma membrana é definida como uma película fina que separa duas fases e que atua como uma barreira de separação permeável e seletiva ao transporte de matéria entre essas duas fases.

Na filtração convencional as partículas sólidas em suspensão de correntes líquidas ou gasosas são separadas a partir do escoamento frontal, obtendo apenas o filtrado, já os PSM promovem o escoamento tangencial da solução de alimentação (C_F) ao longo da superfície da membrana, obtendo o retido (C_R) e o permeado (C_P) que é transportado transversalmente à mesma, como se mostra na Figura 2.6 (Gaspar, 2014).

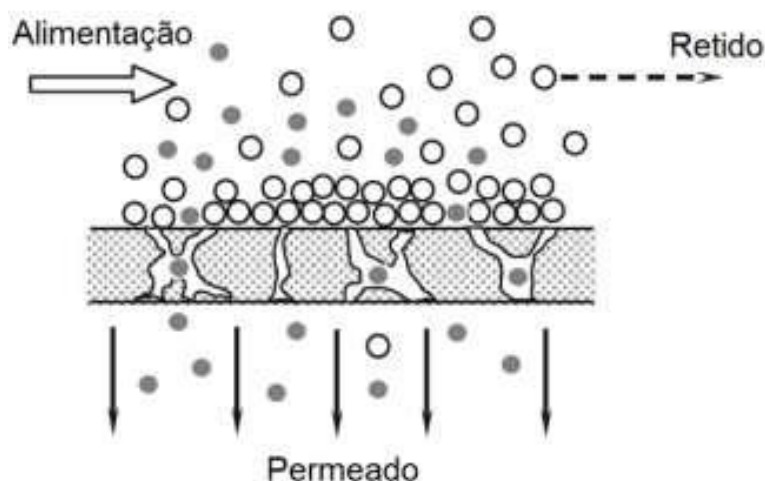


Figura 2.6 – Membrana permeável e seletiva com escoamento em escoamento tangencial (Adaptado de Wong *et al.*, 2011).

Uma membrana tem assim, a capacidade de permitir o transporte de certos componentes com maior eficácia, retendo outros que fazem parte da mistura de alimentação.

Para que a separação ocorra é necessário que haja uma diferença de potencial químico entre as duas fases que, através da atuação de uma força (força motriz), promova o transporte de solutos através da membrana. Esta força pode ser de diferentes tipos: gradiente de concentração/pressão parcial, gradiente de pressão, gradiente de potencial elétrico. A força motriz mais comum e a estudada neste trabalho é a diferença de pressão (Portal Laboratórios Virtuais de Processos Químicos, 2016).

As membranas podem ser classificadas de acordo com a sua natureza, estrutura ou morfologia e isotropia. Relativamente à sua natureza, as membranas dividem-se em naturais ou biológicas (vivas ou não vivas – membrana celular, por exemplo) e sintéticas (orgânicas ou inorgânicas). Relativamente à sua estrutura, podem ser porosas ou não porosas e de acordo com a sua isotropia, podem ser simétricas ou assimétricas.

As membranas comerciais são normalmente sintetizadas a partir de materiais poliméricos (acetato de celulose, policarbonato, polipropileno, poliamida, polissulfona, entre outros).

2.2.2 Caracterização dos processos de separação por membranas

Em todos os PSM a corrente de alimentação é dividida em duas correntes, a de concentrado ou retido e a de permeado, como já foi referido anteriormente. A corrente de retido é principalmente constituída por partículas e solutos rejeitados pela membrana, enquanto a corrente de permeado é constituída pela solução clarificada.

Os PSM mais comuns são: microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF), osmose inversa (OI), diálise (D), permeação gasosa (PG), pervaporação (PV) e eletrodiálise (ED). Entre estes processos, distinguem-se quatro em que a força motriz é a pressão: MF, UF, NF e OI. Estes processos diferem-se pelo tipo de espécies rejeitadas e consequentemente pela estrutura da membrana. As diferentes características destes processos encontram-se na Tabela 2.2 (Portal Laboratórios Virtuais de Processos Químicos, 2016).

Tabela 2.2 – Características dos processos de separação por membranas em que a força motriz é a pressão (Portal Laboratórios Virtuais; Scott, 2006).

Processo de separação	Tipo de membrana	Pressão de operação (bar)	Mecanismo de acção	Espécies a serem separadas	Gama de separação
MF	Microporosa	0,1 – 1	Exclusão	Partículas finas, bactérias e vírus	0,1-10 µm
UF	Assimétrica	0,5 – 5	Exclusão	Partículas coloidais, moléculas	1-100 nm

				orgânicas e vírus	
NF	Assimétrica	1,5 – 40	Exclusão/ Difusão	Iões divalentes e moléculas orgânicas	0,5-5 nm
OI	Assimétrica, filme denso	20 – 200	Difusão	Iões monovalentes	< 1 nm

Fonte: labvirtual.eq.uc.pt

Geralmente, o tamanho das partículas dispersas ou solutos dissolvidos diminui da MF até à OI e, conseqüentemente a resistência das membranas à transferência de massa aumenta e assim a pressão aplicada também aumenta.

O desempenho e a eficiência de uma membrana são caracterizados pela seletividade e pelo fluxo ou velocidade de permeação. O fluxo define-se como o volume de solução que atravessa a membrana por unidade de área e por unidade de tempo. A seletividade é expressa pelo coeficiente de rejeição, R e determinado através da seguinte expressão:

$$R = 1 - \frac{C_P}{C_F} \quad (2.24)$$

Onde, C_P representa a concentração do soluto no permeado e C_F a concentração do soluto na alimentação.

2.2.3 Nanofiltração

A nanofiltração permite a remoção de solutos com diâmetros até 5 nm, cuja seletividade da membrana depende da contribuição de efeitos estereoquímicos e difusivos. Este sistema de filtração por membranas permite a remoção de bactérias, sólidos suspensos e até iões como o cálcio, magnésio, o carbono orgânico dissolvido, e alguma fração de sais, tal como é esquematizado na Figura 2.7 (Marques, 2013).

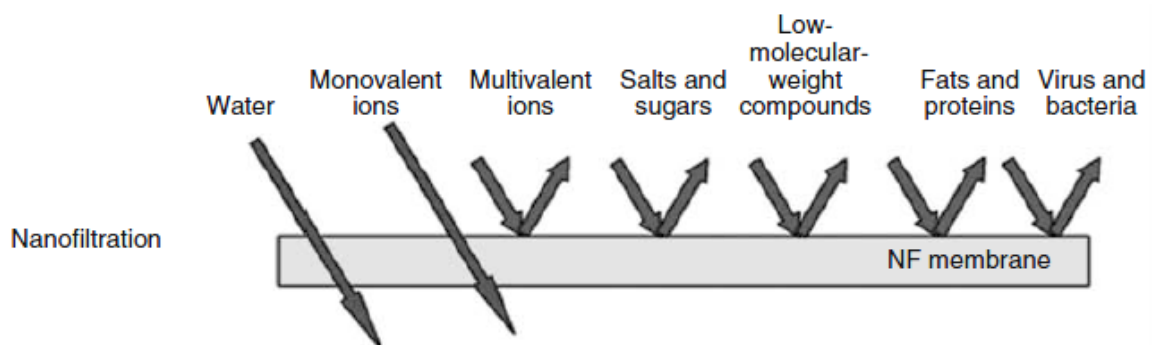


Figura 2.7 – Exclusão de vários compostos através do processo de nanofiltração (Adaptado Pabby *et al.*, 2009).

As membranas de NF são mais eficazes na separação de solutos pequenos, neutros e carregados, uma vez que permitem a passagem de íons monovalentes e a retenção de íons multivalentes devido à sua carga. Por isso são utilizadas para separar a água de íons multivalentes e compostos orgânicos com pesos moleculares relativamente baixos (200-1000g/mol). Geralmente, as membranas de nanofiltração removem cerca de 50% de NaCl e 90% de CaSO₄ (Araújo, 2013).

Como referido anteriormente, a força motriz que atua sobre os componentes da alimentação na NF é a pressão, mais particularmente a pressão osmótica que deve ser menor que a pressão externa aplicada, para que ocorra fluxo de permeado. . Desta forma, e para casos em que o gradiente de pressão osmótica deve ser tido em conta, o fluxo de permeado através da membrana (J_v) é dado pela seguinte expressão:

$$J_v = \frac{1}{\mu R_T} (\Delta P - \Delta \pi) \quad (2.25)$$

Onde, μ é a viscosidade da solução (Pa.s), R_T é a resistência total (m⁻¹) em que se considera a resistência intrínseca da membrana (R_m), a resistência causada pela adsorção (R_a), a resistência causada pelo entupimento dos poros (R_p), a resistência da camada gel (R_g) e a resistência devido à polarização da concentração (R_{pc}), ΔP é a diferença de pressão na membrana (Pa) e $\Delta \pi$ é a variação da pressão osmótica (Pa).

Para concentrações baixas de soluto, a $\Delta \pi$ aproxima-se de zero e J_v será expresso pela equação seguinte, que é a equação típica para membranas, quando o fluxo é proporcional à diferença de pressão.

$$J_v = \frac{1}{\mu R_T} \Delta P \quad (2.26)$$

No decorrer da operação de transporte do soluto através da membrana, verifica-se uma série de fenómenos que podem criar condições favoráveis ao entupimento (*fouling*) que causa um declínio no fluxo de permeado ao longo do tempo. O *fouling* corresponde a um depósito sobre a superfície ou no interior dos poros da membrana, devido a qualquer espécie que possa aderir na superfície da membrana, diminuindo a capacidade de difusão dos íons através da mesma. Os parâmetros físicos do soluto que interferem na formação do *fouling* são: a carga, a hidrofobicidade, o tamanho molecular e a solubilidade (Marques, 2013).

3. Estado da arte

Neste capítulo faz-se o enquadramento da dessalinização enquanto técnica de produção de água potável. Também são referidos alguns trabalhos encontrados na literatura sobre processos de dessalinização da água em aplicação ou em investigação/estudo.

3.1 Introdução

A água é um elemento essencial para a existência da vida na Terra. Pois, o ciclo hidrológico desempenha um papel insubstituível, não só em cada fase de desenvolvimento e crescimento da vida vegetal e animal, mas também em todos os estratos da civilização humana. A água é o catalisador mais indispensável que está intimamente associado à nossa evolução e, muitas vezes, determina o destino de uma comunidade, metrópole ou nação (Spiegler, 2012). Ao longo da História da Humanidade, os povos sempre tiveram tendência a se fixar em locais onde os recursos hídricos fossem mais abundantes e acessíveis, promovendo assim atividades agrícolas, comerciais e industriais. E portanto, surgiram as novas sociedades que cresceram e deram origem a aldeias, vilas e grandes cidades onde ainda hoje se verifica um contínuo crescimento populacional (Guerreiro, 2012).

A distribuição não uniforme da água pelo planeta e em quantidades insuficientes, quer quando ou onde ela é necessária, tem obrigado a enormes esforços em criar novos recursos hídricos disponíveis nesses países com escassez desse bem precioso, a fim de reduzir o seu défice (El-Dessouky *et al.*, 2002).

3.2 Dessalinização da água

Face às alterações climáticas e às necessidades de água de uma população mundial crescente, a utilização de água do mar ou água salobra através da dessalinização aumentou em importância. O avanço nas tecnologias de dessalinização, cada vez mais eficientes, tornou possível adquirir água dessalinizada, a um preço bastante baixo, a partir de centrais que são alimentadas na totalidade por energia eólica e ainda produzir água potável e energia elétrica em simultâneo (Henthorne, 2009).

Embora o termo é normalmente aplicado a processos realizados pelo homem, a dessalinização é, na verdade, um processo natural, ininterrupto e uma parte essencial do ciclo da água. As águas pluviais, para além de fluírem para as nascentes, lagos e rios, também

fluem para o mar, movendo-se ao longo e através da terra. Em seu caminho para o mar, nelas se acumulam minerais dissolvidos e outros materiais, tornando-se cada vez mais salgadas. A água que evapora através da energia do sol, deixa os sais para trás, formando as nuvens que produzem chuva, continuando assim o ciclo. Além da Natureza, as pessoas dessalinizaram a água ao longo dos séculos. Na verdade, uma das primeiras referências à dessalinização foi por Aristóteles, que descreveu a destilação da água do mar em 320 aC. Desde então, aventureiros e cientistas têm feito experiências, criado e empregue muitas técnicas diferentes na busca de novas fontes de água doce (Henthorne, 2009).

Segundo a *International Desalination Association* (IDA), atualmente existem mais de 17000 instalações de dessalinização com uma capacidade global de sensivelmente 80 milhões de m³/dia, fornecendo água potável a mais de 300 milhões de pessoas, em cerca de 150 países.

Embora apenas 0,3% do consumo total mundial de água doce seja proveniente de unidades de dessalinização, este é um mercado em franco crescimento e estimava-se que de 2006 a 2015 duplicaria a capacidade de produção instalada (IDA, 2015). O processo de dessalinização tem sido utilizado predominantemente no Médio Oriente, no entanto, há cada vez mais países como a Austrália, China e Califórnia a explorarem a dessalinização como uma fonte potencial de abastecimento de água, uma vez que os custos associados a esta tecnologia têm diminuído, tornando-a cada vez mais competitiva face aos procedimentos tradicionais (Gaspar, 2014).

Em Portugal, existem dois exemplos conhecidos de aplicação da dessalinização para produção de água potável, sendo o primeiro na ilha de Porto Santo, Madeira, e o segundo no Alvor, Algarve. Ambos utilizam a osmose inversa, uma das técnicas inserida no grupo dos processos de separação por membrana. Atualmente, a Central Dessalinizadora de Porto Santo está dimensionada para produzir até um caudal máximo de 6900 m³/dia (Investimento e Gestão da Água – IGA, 2015). No segundo caso, a tecnologia foi aplicada por quatro unidades hoteleiras (Alvor Praia, Delfim, D. João II, Alvor Atlântico) à beira mar, como uma alternativa económica ao abastecimento público de água, consumindo em média 250 m³/dia, sendo que cerca de 60% do consumo se destina à rega, lavagem e lavandaria (Guerreiro, 2012).

A dessalinização envolve vários processos e etapas de tratamento cujo objetivo é a remoção ou redução da concentração de sais e sólidos dissolvidos da água do mar bem como da água salobra para usos benéficos (municipais, domésticas e de irrigação). Dependendo da origem da água, as etapas e a tecnologia de dessalinização podem variar e alterar todo o

sistema de tratamento, no entanto existem cinco fases chave em qualquer sistema de dessalinização (Cipollina *et al.*, 2009; Peinemann *et al.*, 2010):

Captação da água: extração da água da fonte e sua introdução no sistema. Deve fornecer água em quantidade suficiente, com a melhor qualidade possível e com o mínimo de perturbação nos ecossistemas adjacentes;

Pré-tratamento: remoção de sólidos suspensos e controlo do crescimento biológico, através de processos de tratamento da matéria orgânica como a ozonólise. O pré-tratamento deve garantir que os compostos presentes na água não reduzam o rendimento das unidades de dessalinização, tornando-se numa das etapas mais importantes para garantir otimização da linha de tratamento;

Dessalinização: remove sólidos dissolvidos, principalmente sais e outros constituintes inorgânicos. Podem ser utilizados processos térmicos ou processos de tecnologia de membranas;

Pós-tratamento: adição de produtos químicos e outros ajustes necessários de forma a tornar a água potável. As operações selecionadas para esta etapa divergem fundamentalmente em função da qualidade da água. Normalmente, as operações unitárias de pós-tratamento mais frequentes relacionam-se com a eliminação de micro-organismos e a diminuição do potencial corrosivo da água e podem envolver recuperação de alcalinidade, arejamento, desinfecção e estabilização;

Gestão do concentrado e de outros resíduos gerados: deposição ou reutilização dos subprodutos e outros resíduos gerados.

Tecnologias de dessalinização também são utilizadas para tratar águas poluídas e como tratamentos avançados de águas residuais para a produção de água reciclada de alta qualidade, removendo componentes químicos, orgânicos e biológicos (Draper *et al.* 2003).

Distinguem-se diversos processos de dessalinização que podem ser divididos, de forma genérica, nos seguintes grandes grupos: os processos térmicos, os processos químicos (permuta iónica, processo estudado no trabalho) e os processos de separação por membranas (Guerreiro, 2012).

3.2.1 Processos térmicos

Os processos térmicos de obtenção de água doce a partir de água salgada são assegurados por métodos de destilação. Na verdade, os mais antigos correspondem ao processo natural do ciclo da água, no qual a água evapora com o calor do Sol, condensa e precipita sob a forma de água potável (Guerreiro, 2012). Também há os que em vez de requererem adição de calor (destilação por humidificação - desumidificação, por exemplo), requerem extração de calor que é o caso do processo *Freezing* (congelamento). Tal como o nome sugere, consiste no congelamento da água salgada, fazendo com que se formem cristais de gelo. Estes são depois separados da salmoura e de seguida derretidos para que se obtenha água potável. Do ponto de vista industrial *Freezing* tem um número relevante de vantagens, incluindo: fator de separação muito alto, alta eficiência de energia (calor latente de congelamento é baixo), aplicabilidade genérica, sem aditivos, etc. Apesar destas vantagens, foi utilizado a um grau muito limitado na indústria. Este tem sido, em grande parte devido a uma abordagem muito conservadora para a adoção de novas tecnologias, a percepção que o processo iria ser mecanicamente complexo e a falta de dados de teste apropriados (Williams *et al.*, 2013).

Vários autores atribuem diferentes nomenclaturas para alguns desses processos térmicos. De modo que, na literatura é habitual encontrar diversas designações para o mesmo processo. Dos principais processos da dessalinização térmica por adição de calor destacam-se (Wong *et al.*, 2011):

- ◆ *Multistage Flash Distillation* (MSF): consiste na evaporação instantânea ou *flash* da água do mar ou salobra que circula dentro de tubos envoltivos em vapor, através de uma série de câmaras/fases, a pressões e temperaturas progressivamente mais baixas e na posterior condensação do vapor gerado, obtendo assim água “pura”. (Wong *et al.*, 2011)

- ◆ *Multieffect Distillation* (MED): é um processo muito semelhante ao MSF, baseia-se nos mesmos princípios de evaporação e condensação. As diferenças neste processo residem na aspersão da água salgada fria sobre um conjunto de tubos com vapor dentro. Parte da água que evapora segue para o efeito seguinte e água que não evaporou cai no fundo e é bombada para o efeito seguinte onde recomeça o ciclo.(Guerreiro, 2012)

- ◆ *Vapor Compression* (VC) tem um princípio de funcionamento semelhante ao do MED, com a diferença de que este processo tem por base a compressão do vapor gerado na evaporação da água (salgada fria) a altas pressões. Há duas formas possíveis de operação, *Thermal Vapor Compression* (TVC), onde em apenas uma etapa o vapor é comprimido por um compressor mecânico; e *Mechanical Vapor Compression* (MVC) que consiste em várias

etapas, onde são adicionadas pequenas quantidades de vapor a alta pressão através de um ejetor.(Guerreiro, 2012)

- ◆ *Solar Desalination*: usa a energia térmica do sol para dessalinizar a água salgada.

Os dois processos mais utilizados, comercial e mundialmente, são MSF e MED. Ambos são utilizados na dessalinização de água salgada e salobra.

A Tabela 3.1 apresenta alguns estudos e aplicações dos processos térmicos mais populares, ao longo do tempo.

Tabela 3.1 – Algumas técnicas de tratamento de água através de processos térmicos, em estudo ou aplicadas.

Objetivos	Tecnologias	Condições operatórias	Conclusões	Referências
Desenvolver um modelo que avalia o desempenho térmico e energético de um sistema de dessalinização de TVC, comparando-o com os dados operacionais obtidos a partir de ensaios realizados em um TVC localizado nos E.A.U. Avaliação das perdas energéticas do sistema TVC comparando-as àquelas dos processos de dessalinização de multi-efeito com ebulição convencional (MEB) e de compressão mecânica de vapor (MVC).	TVC	Nº de efeitos: 4; Caudal da água do mar de alimentação: 600 – 650 m ³ /h (T _f = 20 – 36 °C); Caudal de produção de água: 120 – 185 m ³ /h; Salinidade da água do mar de alimentação: 47,800 ppm; Vapor motriz: T = 210 – 220 °C e P = 18 – 22 bar; Temperatura no último efeito: 43 – 50 °C.	As perdas de energia podem ser reduzidas aumentando o nº de efeitos e a proporção de arrastamento termostático, ou diminuindo as temperaturas da parte superior de entrada da salmoura e do 1º efeito. O 1º efeito consome mais energia que os outros efeitos, devido à sua elevada temperatura de entrada. O processo de dessalinização TVC é mais eficiente que os sistemas de MVC e MEB a nível energético.	(Hamed <i>et al.</i> , 1996)
Estudar a influência do número de efeitos de evaporação, a pressão do vapor de entrada, diferença de temperatura entre os efeitos, e a temperatura da água de alimentação nas especificações do sistema MED-TVC, relação de desempenho ou seja, a área de transferência de calor necessária e arrefecimento de água do mar.	MED com compressor térmico de vapor	Nº de efeitos: 3 – 10; Pressão de vapor de saída da caldeira: 200 – 10 000 kPa; Diferença de temperatura entre os efeitos: 3 – 7 °C; Temperatura da água de alimentação: 35 – 50 °C; Salinidade da água do mar: 10 000 – 46 000 ppm; Capacidade de produção: 250 – 20 000 m ³ /d.	O nº ótimo de efeitos é função da sua diferença de temperatura, da salinidade da água do mar e da temperatura da água de alimentação; Um aumento na pressão da caldeira aumenta o rendimento do sistema e diminui a taxa de fluxo da água do mar de arrefecimento; ambos os fatores reduzem os custos de operação.	(Ameri <i>et al.</i> , 2009)
Modelação e simulação de um processo MSF para sistemas operacionais em condições transientes. Avaliar o efeito da salinidade, a variação de temperatura e a densidade, através de um caso de estudo (planta em Zueitina, Líbia), utilizando o modelo.	MSF	Caudal de entrada de salmoura: 2800 ton/h (T _f = 28 °C); Caudal de vapor: 52 ton/h (T _s = 124 °C); Nº de estágios: 21; Nº de tubos por estágio: 1313 Caudal de destilado: 416,7 ton/h (T = 37 °C)	A diminuição do fluxo de entrada de água salgada resulta no aumento da temperatura do sistema, aumentando o seu desempenho; Um aumento na T _s , resulta em um aumento da temperatura do sistema, melhorando a eficiência intermitente, bem como o fluxo de destilado. T _f tem um efeito considerável sobre o coeficiente de rendimento.	(Bodalal <i>et al.</i> , 2010)

Tabela 3.1 – Algumas técnicas de tratamento de água através de processos térmicos, em estudo ou aplicadas (continuação).

Objetivos	Tecnologias	Condições operatórias	Conclusões	Referências
Análise, modelação e simulação em MATLAB da variação da temperatura e da concentração dentro do filme do evaporador de tubo vertical de uma planta piloto de dessalinização MED – VC.	MED – VC	Nº de efeitos: 2; 6 tubos verticais por efeito; Caudal da solução salina: 2,57kg/s.m (maior fluxo); 0,25kg/s.m (menor fluxo); T da solução salina no topo (TBT) do efeito1: 99 – 103°C; TBT do efeito2: 97 – 101°C; Velocidade do compressor: 1500 – 2 400 rpm; C de salmoura: 20 000 – 33 000 ppm; Taxa de recirculação: 0,205 kg/s.	Produziu-se maior quantidade de destilado para TBT de 102 °C e para a velocidade do compressor de 2 400 rpm; O aumento do fluxo de alimentação diminui o coeficiente de transferência de calor e a taxa de evaporação, tornando o filme mais espesso; Aumento da concentração não teve efeito significativo na produção em comparação com TBT e velocidade do compressor.	(Bahar <i>et al.</i> , 2012)
Estudo e modelação de um sistema piloto MED de dessalinização de águas subterrâneas salobras para drenagem agrícola, alimentado por energia solar. Otimização de um projeto de um sistema MED comercial. Incentivar o uso de energias renováveis.	MED que funciona à energia solar	- MED – <i>only</i> : Calor de entrada: 121,6 – 96,37 kW; T _{ref} : 73 °C; Tf: 25,5 – 27 °C; Caudal de produto: 1,528 – 1,489 gpm; PR:1,887 – 2,262 - AHP – MED <i>operations</i> : Calor de entrada: 114,4 – 133,2 kW; T _{ref} : 73 °C; Tf: 60 – 51,2 °C; Caudal de produto: 1,97 – 2,37 gpm; PR:2,699 – 2,824	O sistema de AHP-MED teve um desempenho muito favorável tanto do ponto de vista do consumo de energia, bem como um ponto de vista de robustez.	(Stuber <i>et al.</i> , 2015)
Análise económica e investigação do desempenho de uma unidade de dessalinização solar experimental, de triplo efeito vertical, concêntrica tubular.	Dessalinização solar		Os resultados experimentais indicam que a produção de água doce para o modo de triplo efeito pode chegar a 1,162 kg / h na entrada de calor de 400 W, verificando-se são consistentes em relação à taxa de produção de água teórica; As análises económicas mostram que o custo de produção de água é de cerca de 6,6 \$/ton, o que indica excelentes perspectivas de aplicação do dispositivo concebido de dessalinização, a escala industrial.	(Chang <i>et al.</i> , 2015)

A procura por processos mais eficientes e de melhor qualidade é uma constante desde sempre. Em 1957, foi instalada a primeira planta de MSF (de 4 estágios), no Kuwait por Westinghouse. Nesse mesmo ano, Robert Silver lançou a sua patente, trazendo uma nova configuração ao processo MSF. Dá um grande avanço em relação a Westinghouse, devido à otimização da área transferência de calor específica e do número de estágios proposta. Isto reduziu consideravelmente o custo de capital (Silver *et al.*, 1963). E desde então várias outras instalações de MSF, MED e VC, maiores e mais eficientes, têm sido instaladas em diversas partes do mundo (El-Dessouky *et al.*, 2002). E em simultâneo, o desenvolvimento tecnológico tem permitido avanços e melhorias nesses processos a vários níveis: desde a diminuição do consumo energético ao aumento da capacidade de produção, o desenvolvimento de novos materiais (anticongelantes, anticorrosivos, etc.) a novas técnicas de limpeza dos processos. Adoptaram-se novas configurações, integrando estes processos na mesma instalação de dessalinização.

Outros processos de dessalinização térmica, por exemplo, *solar still*, desumidificação – umidificação, congelamento, etc., são encontrados somente em escala piloto ou em indústrias de baixa extensão (Cipollina *et al.*, 2009). A dessalinização solar pouco tem sido usada comercialmente, embora possa ser adaptada em algumas instalações através de painéis solares que podem fornecer energia ao processo. Atualmente, as investigações têm sido focadas nas alternativas que podem ser melhores amigas do ambiente, promovendo a química verde e a sustentabilidade do planeta. Um exemplo disto é o mais recente trabalho de investigação sobre o processo da fotocatalise da água, que se baseia na conversão da energia cinética dos fotões da luz solar em energia térmica que fará a separação dos sais da água através duma superfície nanoestruturada (Liu *et al.*, 2016). (Ver imagens explicativas no Anexo D).

3.2.2 Processos de membrana

Os processos de separação por membranas não dependem da mudança de fase da água como nos processos térmicos, recordando o que já foi dito, caracterizam-se essencialmente pelo fato de que a separação dos sais minerais da água do mar ser feita com recurso a uma membrana, obtendo duas correntes, o rejeitado e o permeado (água potável). São eles a Microfiltração (MF), Ultrafiltração (UF), Nanofiltração (NF), Osmose Inversa (OI), Electrodiálise (ED) e Electrodiálise Reversível (EDR), Eletrodesionização Contínua (CEDI), Diálise (D), *Forward Osmosis* (FO), Destilação por Membrana (MD) e *Piezodialysis*. Assim

sendo nesta seção, dar-se-á maior ênfase aos processos mais conhecidos e utilizados na dessalinização da água.

MF e UF surgiram como opções viáveis para lidar com os regulamentos atuais e futuros de água potável relacionados com o tratamento de águas superficiais, subterrâneas, e de reutilização, como o controle da atividade microbiana e a remoção de turbidez (IDA, 2015).

A osmose é um fenômeno natural em que a água flui a partir do lado de menor concentração para o lado de concentração mais elevada através de uma membrana semipermeável. Este fluxo é interrompido quando ocorre o equilíbrio do potencial químico e, nesta fase, há uma diferença de pressão entre os dois lados da membrana, igual à pressão osmótica da solução. Para aplicação na dessalinização, é necessário que seja executado o inverso deste processo natural, isto é movendo a água a partir do lado mais concentrado para o lado de menor concentração deixando sais no primeiro lado. Este é o processo da OI, em que uma pressão mais elevada do que a pressão osmótica é aplicada sobre o lado de maior concentração para permitir que passe somente água pura através da membrana (Youssef *et al.*, 2015).

Assim como o processo de OI, NF é também um processo com membranas semipermeáveis que impedem o fluxo de sais, conduzido pela pressão. A principal diferença entre NF e OI é a seletividade do material dissolvido que pode ser removido pela membrana. Ao contrário da OI, NF é capaz de remover 80 - 85% dos íons multivalentes tais como o cálcio e sulfato, enquanto que para íons monovalentes tais como sódio e cloreto, normalmente, apenas se verificam rejeições que variam entre 10 e 40%, de acordo com o material da membrana e as condições operatórias (Youssef *et al.*, 2015).

A Eletrodialise (ED) é um processo de separação eletroquímica no qual, membranas semipermeáveis e uma diferença de potencial (força motriz, neste caso) são usadas para separar espécies iônicas de uma solução aquosa. O princípio de funcionamento dos sistemas de ED baseia-se numa série de membranas catiónicas e aniônicas arranjadas alternadamente entre dois elétrodos (positivo – o ânodo, e negativo – o cátodo), onde é aplicado um campo elétrico que promove a separação dos íons da água do mar ou salobra (Youssef *et al.*, 2015).

A Electrodialise Reversível (EDR) consiste no mesmo princípio que a ED, mas periodicamente, a direção do fluxo de íons é invertida, invertendo a polaridade da corrente

elétrica aplicada. É um processo de dessalinização que tem sido utilizado comercialmente desde o início dos anos 1960.

ED e EDR são processos mais adequados para espécies de baixo peso molecular; mas são menos eficientes para casos com fluxos de alimentação de baixa salinidade ou quando os fluxos de produtos de baixa condutividade são obrigatórios (Kucera, 2014).

Na Tabela 3.2 são apresentados alguns estudos a vários processos de dessalinização em aplicação e à escala piloto.

Tabela 3.2 – Técnicas de tratamento de água por intermédio de PSM.

Objetivos	Tecnologias	Condições operatórias	Conclusões	Referências
Estudo da eficiência de três membranas comerciais de nanofiltração na redução da dureza da água subterrânea. Avalia o recurso a um pré-tratamento de ultrafiltração e estuda a influência da temperatura no fluxo de permeado e na rejeição de iões.	UF e NF	Fluxo: 4,5m/s (elevado para minimizar efeitos de polarização da concentração). Gama de pressões estudadas: 0-30bar. Gama de temperaturas estudadas: 10-30°C. Gama de concentrações dos iões da água subterrânea em estudo: $[Ca^{2+}]$ =130-158mg/L; $[Mg^{2+}]$ =9,1-10,3mg/L; $[Na^+]$ =77,7-91,1mg/L; $[SO_4^{2-}]$ =152-167mg/L; $[Cl^-]$ =116-130mg/L	Rejeições de mais de 90% para iões multivalentes e para iões monovalentes a rejeição ronda os 60-70%. Para iões monovalentes verifica-se uma redução na % de rejeição para temperaturas elevadas enquanto para iões divalentes a temperatura não tem influência. Das membranas testadas a mais eficiente é a UTC 20. O <i>fouling</i> na membrana é reduzido com o pré-tratamento com ultrafiltração conseguindo-se para esse caso um fluxo estável a partir das 2h de funcionamento até, pelo menos 70h.	(Schaep <i>et al.</i> , 1998)
Estudo do desempenho de três membranas de nanofiltração na remoção de elevadas concentrações de salinidade na água do mar.	NF	Membranas comerciais NF90 (poliamida), NF270 (poliamida) e N30F (poliétersulfona). A porosidade das membranas é de 17, 16 e 12%, respetivamente. Área das membranas: 12,6 cm ² . Gama de pressões estudadas: 2 a 9 bar. Gama de concentrações de NaCl na solução de alimentação: 5000 a 25000 ppm.	Para concentração de NaCl de 5000 ppm e pressão de 9 bar a rejeição de NaCl foi de 95% para a membrana NF90. Para concentração de NaCl de 25000 ppm e pressão de 9 bar a rejeição foi de 41% para a NF90, na ordem de 11-29% para a NF270 e na ordem de 3-6% para a N30F.	(Hilal <i>et al.</i> , 2005)
Dessalinização da água do mar a partir de um processo que integra NF e OI. A NF servirá como um pré tratamento à unidade de OI.	NF e OI	Utilizada água do mar de composição $[HCO_3^-]$ =140mg/L, $[Na^+]$ =10500mg/L, $[Cl^-]$ =19100mg/L, $[SO_4^{2-}]$ =2650mg/L, $[Ca^{2+}]$ =400mg/L e $[Mg^{2+}]$ =1270mg/L. Membrana de NF: NF300 PA, área de 6,8 cm ² . Membrana de OI: SW1 PA, área de 7,3 cm ² . Pressão de 9bar para NF e 50bar para OI.	Composição do permeado da NF: $[HCO_3^-]$ =53,2mg/L, $[Na^+]$ =8190mg/L, $[Cl^-]$ =16660mg/L, $[SO_4^{2-}]$ =265mg/L, $[Ca^{2+}]$ =46,4mg/L e $[Mg^{2+}]$ =140mg/L. Composição do permeado da OI: $[HCO_3^-]$ =2,2mg/L, $[Na^+]$ =114mg/L, $[Cl^-]$ =200mg/L, $[SO_4^{2-}]$ =9,8mg/L, $[Ca^{2+}]$ =1,3mg/L e $[Mg^{2+}]$ =5,6mg/L. A presença da NF como pré-tratamento permite aumentar a recuperação de água da unidade de OI até 50%.	(Drioli <i>et al.</i> , 2002)

Enquanto o reconhecimento da dessalinização térmica foi algumas centenas de anos antes de Cristo, a documentação mais antiga gravada de membranas semipermeáveis foi em 1748, quando o fenómeno da osmose foi observado por Abbe Nollet (Koftuniewicz, 2006). Também foi estudado em 1850, e em seguida na década de 1940, quando Gerald Hassler começou a investigar as propriedades osmóticas de celofane¹. A tecnologia OI realmente começou no final dos anos 1950, quando Reid e Breton, da Universidade da Flórida e Sidney Loeb e Srinivasa Sourirajan na Universidade da Califórnia em Los Angeles (UCLA), demonstraram de forma independente a utilização de membranas poliméricas na OI. Em 1965, Loeb e Sourirajan desenvolveram a primeira membrana comercial viável para OI. Era de formato tubular, feita de acetato de celulose e tornou-se a membrana utilizada na primeira unidade de OI comercial localizado em Coalinga, Califórnia (Glater, 1998). Este modelo de membrana tornou-se a base de pesquisa e desenvolvimento de novos materiais de membrana desde aquela época. E desde então, avanços incrementais nas membranas foram feitos nas áreas de fluxo, requisitos de rejeição, pressão de operação e maior seletividade da membrana. Atualmente, a pesquisa está relacionada com a nanotecnologia, onde se tem criado membranas de nanocompósitos que possibilitam um aumento da expectativa de que membranas de OI poderão ter maior seletividade, maior fluxo de água e uma acrescida tolerância ao cloro, fatores relevantes que irão contribuir para reduzir custos e melhorar a eficiência associada à dessalinização (Kucera, 2014).

Foram desenvolvidas muitas técnicas de dessalinização ao longo dos anos, algumas mais comercialmente bem-sucedidas do que outras, sendo a mais bem-sucedida a OI, devido à sua maior eficiência energética, cerca de 20% de economia de energia elétrica, capacidade de trabalhar com pressões mais baixas, de 6 a 14 bares e aplicabilidade para maior fluxo de permeado, comparativamente aos processos MF e UF (Kucera, 2014).

Para aumentar a eficiência dos sistemas de NF convencionais, usados principalmente para dessalinizar água salobra, foram realizadas algumas modificações: NF de duplo estágio para aplicações na dessalinização de água do mar, usando a bomba de alta pressão, o que aumenta o desempenho das membranas. Na primeira etapa é produzida água com um TDS equivalente ao da água salobra. Em seguida, na segunda etapa, com membranas de alto desempenho obtém-se água potável. A salmoura produzida na segunda etapa é reciclada para a primeira (Youssef *et al.*, 2015).

¹ O celofane é um polímero natural derivado da celulose. Tem o aspecto de uma película fina, transparente, flexível e resistente a esforços de tensão, porém muito fácil de ser cortado. É biodegradável.

Os desenvolvimentos mais recentes trouxeram a atenção significativa a outros tipos de processos de membrana relatados principalmente em trabalhos de pesquisa: *Forward Osmosis* (FO) – “osmose para frente” ou “osmose direta” – e Destilação por Membrana (MD) (Peinemann *et al.*, 2010).

FO utiliza uma combinação da osmose de tipo convencional (ou direta) e de calor para tornar potável a água salgada. De um lado da membrana encontra-se água do mar/salobra, e do outro uma solução com elevadas concentrações de dióxido de carbono (CO₂) e de amoníaco (NH₃). A água movimenta-se naturalmente em direção a esta solução mais concentrada, ao mesmo tempo que a membrana bloqueia a passagem do sal e de outras impurezas. A mistura resultante é depois aquecida, fazendo com que o CO₂ e o NH₃ (com pontos de ebulição mais baixos que o de H₂O) evaporem e deixem para trás apenas água doce. Os dois compostos químicos podem ser novamente capturados e reutilizados pelo processo. Este processo consome muito menos energia que os processos térmicos e a OI, pelo fato da água salgada precisar de ser aquecida a apenas 40-50°C (em comparação com os 70-100°C dos térmicos) e de requer por seu lado apenas um décimo da energia elétrica utilizada em centrais de OI, pois não são necessárias elevadas pressões. Sendo assim, o seu consumo de combustível e emissões de CO₂ são mais baixos. Embora os processos de membrana por FO estejam a ser amplamente investigados e permitam uma variedade de aplicações, enfrentam ainda alguns desafios como, a polarização da concentração, a obstrução da membrana, a difusão do soluto e a necessidade de desenvolver uma nova membrana que se adequam a estes processos porque operam a pressões mais baixas que a OI, reduzindo a espessura do material de apoio e aumentando a porosidade do mesmo sem modificar uma camada muito fina que permite bloquear os sais (MIT Technology Review, 2016).

MD é um processo relativamente novo, introduzido no final dos anos 1960, resultante de pesquisas de intensificação de processos, e continua sendo investigado em todo o mundo como um potencial processo de baixo custo, uma alternativa de poupança de energia, pois opera a temperaturas mais baixas do que os processos térmicos convencionais e a pressões mais baixas do que os processos de membrana convencionais. O fenômeno que define a MD é relativamente simples, baseia-se na diferença de pressão de vapor através da membrana produzido por uma diferença de temperatura. A solução de alimentação aquecida é posta em contato com um dos lados (lado de alimentação) de uma membrana hidrofóbica microporosa. A natureza hidrofóbica da membrana evita a penetração da solução aquosa nos poros, resultando em uma interface líquido-vapor em cada entrada de poro. A força motriz para o processo é ligada tanto ao gradiente de pressão parcial como ao gradiente térmico entre os

dois lados da membrana (Nunes *et al.*, 2001). O desenvolvimento de membranas cerâmicas tornou possível a utilização de temperaturas mais elevadas o que pode, no futuro, tornar possível a construção de instalações maiores do que têm sido fabricadas até agora que ainda são muito pequenas e destinadas apenas a pequenas comunidades, mas são capazes de produzir água a um custo económico (Reshearch, 2015).

As pesquisas continuam a desenvolver novas membranas com melhor desempenho para proporcionar melhores separações e menores necessidades de energia. Em 2006, foi sugerido que as membranas biológicas podem proporcionar possibilidades para o desenvolvimento de novas membranas. A ideia por trás das membranas biomiméticas é utilizar ou imitar a química encontrada na natureza para facilitar o transporte de água através da membrana para que ele efetivamente atua como uma peneira fina. Todavia, as membranas biomiméticas ainda são um assunto para a investigação e provavelmente vai ser por alguns anos antes de poderem ser aplicados comercialmente. A dessalinização microbiana é uma tecnologia ainda mais recente que poderá oferecer benefícios no futuro, mas que ainda está em fase de laboratório (Reshearch, 2015).

A rápida evolução da nanotecnologia tem cativado cada vez mais investigadores para a associação desta tecnologia à dessalinização de água. Atualmente, uma ampla variedade de tecnologias de dessalinização da água com base na incorporação de nanomateriais estão disponíveis no mercado, outros estão prestes a serem lançados no mercado, e alguns estão ainda em fase de desenvolvimento. Exemplo disto são os diferentes tipos de membranas com base em zeólitos, nanotubos de carbono, nanoporos de grafeno, de cerâmica e outras partículas nano-metálicas (Araújo, 2013).

3.2.3 Integração de processos

Muitos esforços têm sido feitos para alcançar novos métodos e melhorar as tecnologias de dessalinização já existentes para obter água doce a partir da água do mar e/ou salobra. No entanto, a relação custo-eficácia dessas tecnologias, a pouca durabilidade e suscetibilidade de incrustação das membranas de OI ainda é dificultada pelo elevado consumo de energia. Por conseguinte, o desenvolvimento de uma tecnologia capaz de produzir água doce por dessalinização água do mar e/ou salobra, com o menor custo possível, é de crucial importância. É neste sentido que surge a integração dos processos que já existem, explorando ao máximo as vantagens de cada um (Hilal *et al.*, 2015a).

Várias são as combinações estudadas a nível laboratorial (em escala piloto) e existentes no mercado, podendo integrar processos de membrana com térmicos e químicos.

Do ponto de vista científico, o processo híbrido de permuta iônica-nanofiltração (HIX-NF) é único em sua abordagem que parcialmente altera a química da água de alimentação antes do tratamento pela membrana. Especificamente, ele converte cloreto monovalente, o anião predominante em água salgada, em sulfato divalente através de um processo de permuta aniônica reversível sem necessidade de qualquer regenerador externo. Como resultado, a membrana de OI pode ser substituída por completo, pela de NF, resultando em uma redução acentuada nos requisitos de energia. Além disso, a conversão de cloreto em sulfato reduz a pressão osmótica da água de alimentação por cerca de 30% e, conseqüentemente diminui a necessidade de energia. A corrente rejeitada na nanofiltração, rica em sulfato, pode ser utilizada para regenerar a resina permutadora de aniões (Hilal *et al.*, 2015b).

Na Tabela 3.3 encontram-se de forma sucinta os objetivos, as condições operatórias e os resultados relativos aos estudos de alguns processos híbridos.

Tabela 3.3 – Técnicas de tratamento de água por intermédio de processos híbridos.

Objetivos	Tecnologias	Condições operatórias	Conclusões	Referências
Estudo de um processo híbrido permuta iónica-nanofiltração para dessalinização de água salobra e/ou água do mar. Avalia a diferença entre o uso de OI e NF.	IEX e NF	NF: Membrana: SRNF. Gama de pressões estudadas: 2 a 60bar. Solução de alimentação de 280mM de sulfato de sódio. IEX: Resinas: Purolite A850, IRA-68 e Kastel A-102/812. Ensaio em coluna de leito fixo com solução de alimentação de NaCl 560mM. Isotérmicas de equilíbrio obtidas para 10, 100 e 400meq/L.	O sulfato de sódio pode ser separado com membranas de NF com uma pressão transmembrana muito menor do que com as membranas de OI. Com a permuta iónica a pressão osmótica da solução baixou de 24 para 15bar.	(Sarkar <i>et al.</i> , 2008)
Simulação computacional de um processo de permuta iónica como pré-tratamento ao processo de osmose inversa para dessalinização de águas salobras. No processo de IEX pretende-se remover o ião Ca^{2+} .	IEX e OI	Simulador comercial usado para simular o processo de permuta iónica: ASPEN Chromatography 2006. Resina de permuta catiónica Dowex Marathon C10. Estudadas águas com 5000, 10000 e 15000 ppm de SDT. Modelação do processo de OI tem por base um módulo Filmtec SW30HR-380.	Com água salobra, a OI sem qualquer pré-tratamento obteve recuperação de 36%, enquanto as simulações de OI após pré-tratamento por IEX obteve recuperações superiores a 90%.	(Venkatesan <i>et al.</i> , 2011)
Avaliar a influência de um pré tratamento antes do processo de UF. O pré tratamento estudado consiste num processo de permuta iónica com resinas MIEX. Estuda-se a eficácia deste pré-tratamento na remoção de matéria orgânica natural a partir de uma água superficial do rio.	IEX e UF	Membrana de UF feita de celulose regenerada. Ensaio realizado a uma pressão de 0,1MPa. Estudo do processo integrado: uma dose apropriada de resina MIEX é colocada em contacto com a água durante 10min. Depois de 30min a sedimentar o sobrenadante é alimentado a uma célula de UF a uma pressão de 0,1MPa.	A remoção de substâncias orgânicas aumenta com o aumento da dose e resina MIEX. O aumento da dose de resina de 2,5 para 15mL/L resultou num aumento da remoção de cor de 30,5 para 77,0%. 10min de mistura foi o tempo de mistura escolhido como ideal. Para o processo integrado a eficiência de remoção ronda os 95-98%.	(Kabsch-Korbutowicz <i>et al.</i> , 2008)

Tabela 3.3 – Técnicas de tratamento de água por intermédio de processos híbridos (continuação).

Objetivos	Tecnologias	Condições operatórias	Conclusões	Referências
Avaliação de um sistema que compreende um tanque de adsorção e um módulo de microfiltração. O objetivo é remover o boro da água.	Adsorção e MF	Adsorvente Dowex XUS testado para dois diâmetros de partículas: 50µm e 20µm. Um módulo de MF com microporos de polipropileno, diâmetro dos poros de 0,4µm, espessura da membrana de 200 µm e área da membrana de 25 cm ² . Avaliada a concentração da suspensão de adsorvente: 0,5, 1 e 2 g/L para os ensaios com as partículas de maior diâmetro e 0,25, 0,50 e 1,0g/L para os ensaios com as partículas de menor diâmetro.	Com as partículas de maior diâmetro a concentração de boro no permeado diminuiu com o aumento da concentração da suspensão de adsorvente, mas não se atingiu remoções de boro completas. Para os ensaios com as partículas de menor diâmetro a remoção total de boro foi atingida após 4min de operação para todas as concentrações de suspensão. Os dados mostram uma influência do tamanho das partículas de adsorvente e um elevado potencial do sistema híbrido adsorção-microfiltração para remoção de boro da água.	(Bryjak <i>et al.</i> , 2008)
Estudo de um processo em que se integra o processo de permuta iónica com uma unidade de membranas de fibras ocas de polipropileno, com o objetivo de remover o boro da água subterrânea.	IEX e MF	Resinas seletivas de boro: Diaion CRB 02 e Dowex XUS 43594,00 com tamanho de partículas de 50µm. Utilizou-se água subterrânea para os ensaios com 20mg Boro/L. Membranas de fibras ocas de polipropileno com diâmetro dos poros de 0,4µm. No estudo de cinética utilizou-se 500mL de solução para 1g de resina.	Dos estudos de cinética tem-se que a concentração de boro diminuiu até 50% durante 5min de operação com a resina Diaion CRB 02 e durante 30min com a Dowex XUS. A Dowex removeu cerca de 80% de boro e a Diaion apenas 72%. Nos estudos de integração dos processos obteve-se uma solução de permeado com 10mg Boro/L com a resina Dowex e com 6-7mg boro/L com a resina Diaion.	(Yilmaz <i>et al.</i> , 2006)

Muitas são as técnicas e as pesquisas por novas com características melhoradas. Mas a técnica a ser utilizada depende em grande parte da aplicação específica, e em muitos casos, é necessária mais investigação para tirar conclusões sobre a técnica correta a ser aplicada, e sobre os parâmetros do processo (Van der Bruggen *et al.*, 2002).

4. Materiais e Métodos

Neste capítulo são descritos os procedimentos e os materiais utilizados nos ensaios de permuta iónica (IEX) e de nanofiltração (NF) e também as técnicas analíticas usadas na determinação da concentração das espécies químicas presentes nas amostras de soluto recolhidas.

4.1 Permuta iónica

A resina em estudo é a Purolite A850. É uma resina de permuta aniónica de base forte, do tipo I com uma matriz de gel acrílico reticulado com divinilbenzeno (DVB) e grupo funcional amino com estrutura quaternária ($R-N^+(CH_3)_3$). A resina exhibe a forma de partículas esféricas e é comercializada na forma Cl^- . Estas e outras características encontram-se descritas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Características da resina de permuta aniónica Purolite A850.

Aplicações	Desmineralização, Remoção de orgânicos
Estrutura polimérica	Gel acrílico reticulado com DVB
Grupo funcional	Amino com estrutura quaternária
Aparência (forma física)	Partículas esféricas brancas transparentes
Variação do diâmetro das partículas	$570 \pm 50 \mu m$
Forma iónica original	Cl^-
Capacidade total	1,25 eq/L (mínimo)
Teor de humidade	57 – 62% (na forma Cl^-)
Swelling irreversível	10% (máximo)
Swelling reversível, $Cl^- \rightarrow OH^-$	15% (máx.)
Massa volúmica	680 – 720 g/L
Densidade relativa	1,09
Temperatura limite de operação	40 °C (máx.)
Coefficiente de uniformidade	1,1 – 1,2 (máx.)
Gama operacional de pH	Sem limitações

Fonte: Informação comercial: Purolite, 2015.

Condicionamento da resina

Antes de determinar as propriedades da resina e de iniciar as experiências com a mesma, é necessário ter em conta um procedimento prévio, o condicionamento que tem por

objetivo eliminar substâncias orgânicas solúveis e substâncias inorgânicas. Assim sendo, a resina é condicionada e convertida à forma iônica desejada.

A resina foi empacotada numa coluna cromatográfica da *Sigma Aldrich* (Figura 4.1) com uma altura de leito de 30 cm e um diâmetro interno de 2,5 cm, resultando num volume de leito (BV) de 147 mL. Com o auxílio de uma bomba peristáltica (caudal de 8 mL/min), fez-se passar, de forma alternada, soluções de HCl 1M (300 mL), seguida de NaOH 1M (300 mL), para eliminar as impurezas da resina. Deve-se passar bastante água destilada entre cada solução. Após 3 ciclos (3h cada), fez-se passar uma solução de NaCl 1,5M, convertendo a resina à forma Cl⁻. Neste trabalho o objetivo de utilização da resina é de permutar iões SO₄²⁻ presentes na solução de alimentação com iões Cl⁻, por isso a resina foi convertida à forma Cl⁻, a sua forma original.

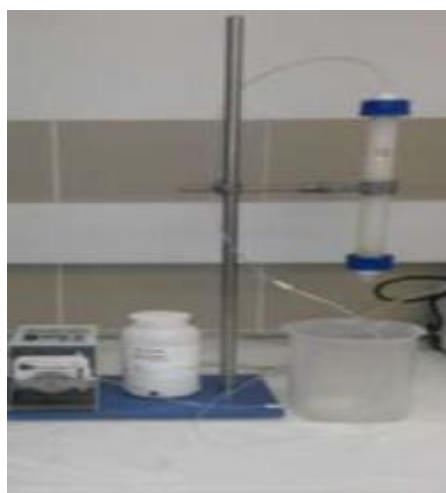


Figura 4.1 – Instalação experimental para as experiências de condicionamento da resina.

Determinação das propriedades da resina

A caracterização da resina de permuta iónica é uma etapa muito importante, uma vez que as suas propriedades são determinantes para avaliar a mobilidade de iões na sua matriz, a sua capacidade de permuta iónica e a seletividade para algumas espécies químicas. Para este trabalho, determinou-se experimentalmente apenas o teor de humidade e a capacidade de permuta iónica. As outras propriedades como: massa específica da resina húmida, massa específica aparente, massa específica real e a porosidade interna da resina húmida foram obtidas de Gaspar (2014) e da ficha técnica da resina Purolite A850 na forma Cl⁻.

Depois de filtrar, por vácuo num funil de *Buchner*, a resina condicionada e convertida à forma Cl⁻, foram retiradas algumas amostras (\cong 1g) e pesadas em picnómetros, ainda húmidas, sendo depois secas numa estufa a 105 ± 5 °C, até massa constante. De seguida

foram arrefecidas num exsiccador e registou-se a massa de cada picnómetro, para assim se poder calcular a humidade da resina (H) pela Eq. (2.1).

A capacidade de permuta iónica de uma resina de permuta aniónica é expressa em equivalentes por unidade de massa ou de volume e representa o número de locais ativos disponíveis para troca iónica. Pode ser estimada experimentalmente por determinação da quantidade de iões Cl^- libertados quando a resina é regenerada na presença de um excesso de sal Na_2SO_4 , neste caso em que a resina se encontra na forma Cl^- . Foram realizados 4 ensaios. Nos primeiros 3 ensaios (q_1 , q_2 e q_3), foram colocadas em *erlenmeyers* amostras de resina húmida ($\approx 1\text{g}$) previamente filtrada em contato com soluções de H_2SO_4 0,1M contendo 50 g/dm^3 de Na_2SO_4 (50 mL). No quarto ensaio apenas se alterou o volume de solução para 100 mL, com o objetivo de confirmar o valor da capacidade de permuta iónica. As misturas foram colocadas num banho à temperatura de $25 \pm 1^\circ\text{C}$, sob agitação (150 rpm) durante 24 h, de forma a atingir o equilíbrio. Após atingido o equilíbrio, a solução foi filtrada e analisada por titulação com a finalidade de determinar a quantidade de iões Cl^- presentes e assim poder determinar a capacidade máxima de permuta iónica da resina, pela seguinte equação:

$$q_0 = \frac{[\text{Cl}^-] \times V_{\text{solução}}}{m_{\text{resina}}} \quad (4.1)$$

Experiências de equilíbrio

Uma das formas mais comuns de caracterizar o equilíbrio de permuta iónica é a partir de isotérmicas de equilíbrio. Estas descrevem, para uma temperatura constante, a dependência da concentração de equilíbrio do soluto no adsorvente (neste caso, na resina), com a concentração do soluto na solução externa (Helfferich 1962). Elas foram obtidas para concentrações constantes de Na_2SO_4 com o objetivo de estudar a influência da concentração do eletrólito no equilíbrio de permuta iónica, $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$.

As experiências de equilíbrio foram realizadas à semelhança das experiências anteriores, fazendo contactar diferentes quantidades de resina previamente filtradas (0,1 – 32 g) com soluções (40 ou 80 mL) de Na_2SO_4 de diferentes concentrações iniciais (0,02, 0,05, 0,2 e 0,5 mol/L). Os *erlenmeyers* foram selados e colocados num banho termostático ($25 \pm 1^\circ\text{C}$) sob agitação (150 rpm) durante o tempo necessário para se atingirem as condições de equilíbrio (24 h). Após este tempo, a solução sobrenadante foi filtrada para posterior determinação das concentrações de cloreto e sulfato e ainda determinação do pH. A quantidade de sulfato adsorvido por unidade de massa de resina foi determinada por um balanço mássico, segundo a expressão:

$$q_{SO_4^{2-}} = \frac{(C_{SO_4^{2-}}^0 - C_{SO_4^{2-}}^{eq}) \times V_{solução}}{m_{RS}} \quad (4.2)$$

E a percentagem de remoção de sulfato foi determinada pela expressão:

$$\% \text{ Remoção } SO_4^{2-} = \frac{(C_{SO_4^{2-}}^0 - C_{SO_4^{2-}}^{eq}) \times 100}{C_{SO_4^{2-}}^0} \quad (4.3)$$

Onde: $C_{SO_4^{2-}}^0$ (mmol/L) é a concentração inicial de sulfato, $C_{SO_4^{2-}}^{eq}$ (mmol/L) é a concentração de sulfato em solução nas condições de equilíbrio, $V_{solução}$ (L) é o volume inicial de solução e m_{RS} (g) é a massa de resina seca e determinada a partir do teor de humidade de uma amostra da resina húmida filtrada, isto é: $m_{RS} = m_{Rh} \times (1 - H)$.

4.2 Nanofiltração

As experiências de NF foram realizadas numa unidade de nanofiltração *SEPA CF* comercializada pela *Sterlitech Corporation*, em modo descontínuo, isto é, o permeado e o retido retornam ao reservatório de alimentação. Uma representação esquemática desta unidade é mostrada na Figura 4.3. Foram utilizadas duas membranas, a SelRo MPF – 34 comercializada pela *Koch*™ e a TS80 comercializada pela *Sterlitech Corporation – TriSep*® (Figura 4.2, exemplifica a forma das membranas no equipamento de NF).



Figura 4.2 – Formato das membranas utilizadas nos ensaios de nanofiltração.

Na Tabela 4.2 estão apresentadas algumas características físicas e químicas das membranas em estudo.

Tabela 4.2 – Características das membranas TS80 e SelRo MPF-34 utilizadas nas experiências de nanofiltração.

	TS80	SelRo MPF – 34
Massa molecular – <i>Cut Off</i> (g/mol)	150	200
Material	Poliamida	Poliamida
Configuração	Planar	Planar
Área de filtração (cm²)	140	140
Potencial zeta (mV)	0,1 a -19,8	5,8 a -6
T de operação (°C)	-	máx 70
pH de operação	1 – 12	0 – 14
Pressão de operação (bar)	6 – 41	10 – 35

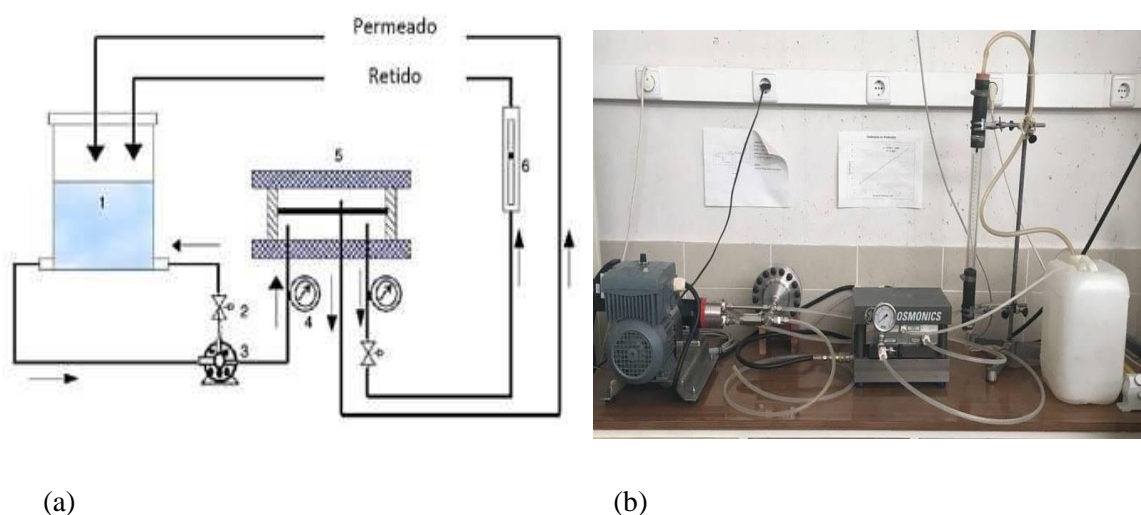
Fontes: Informação comercial: www.sterlitech.com, kochmembrane.com e Balanyà *et al.*, 2009.

Antes de efetuar as experiências com as condições de operação previamente definidas, foi necessário caracterizar as membranas, isto é, determinar a sua resistência intrínseca, R_m , e o seu coeficiente de permeabilidade, L_p . Avaliou-se também o comportamento do fluxo de permeado em função da pressão transmembranar aplicada (3, 4, 6, 8, 12, 16 e 18 bar), usando como alimentação água destilada.

As medições foram feitas depois de serem atingidas as condições estacionárias da unidade de NF. A unidade deve operar durante aproximadamente 15 min (tempo que o sistema demora a atingir o funcionamento em regime estacionário) antes de recolher a amostra de permeado (Gomes *et al.*, 2010).

Após finalizar o estudo preliminar com água destilada, deu-se início à realização de experiências para avaliar a separação seletiva de iões e o comportamento do fluxo através da passagem da solução de alimentação pela membrana. Foram preparadas soluções de 3L (capacidade mínima do equipamento) com recurso aos reagentes Na₂SO₄ (sulfato de sódio), NaCl (cloreto de sódio) e CaCO₃ (carbonato de cálcio). A resistência da membrana para estas soluções foi calculada nas mesmas condições de pressão citadas anteriormente mas com a concentração de alimentação fixa de 27400mg/L de SO₄²⁻, e a avaliação do tratamento das soluções pela membrana foi realizada por intermédio da alteração das condições de operação, mais precisamente o pH, a pressão transmembranar e as concentrações dos outros reagentes na solução inicial. Na realização do estudo da membrana SelRo MPF–34, efetuaram-se experiências com uma solução de concentrações dos solutos conhecidas para valores de pH de 3, 6 e 9, através da adição de soluções de NaOH e HCl, com o intuito de encontrar os valores

de pH e pressão ótimos para a operação. Obtidos esses valores, procedeu-se à realização das experiências que permitiram avaliar o comportamento do fluxo de permeado e a percentagem de rejeição de sulfatos em função da variação da pressão, com recurso à membrana TS80. Os ensaios para a determinação da resistência da membrana com água destilada e com a solução foram novamente efetuados e sujeitos às mesmas condições de operação aquando a utilização da membrana SelRo MPF – 34.



Amostras de permeado foram recolhidas em cada ensaio e posteriormente encaminhadas para a medição das concentrações de sulfatos e cloretos, por titulação e dos iões Ca^{2+} e Na^+ , por espectrofotometria de absorção atómica.

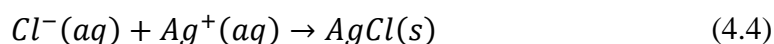
Após cada ensaio procedeu-se à lavagem da membrana com uma solução ácida de HCl $5 \times 10^{-4} M$ em circuito aberto (a 10 bar) e depois com água destilada que é feita passar pela membrana a uma pressão de 10 bar durante 30 min em circuito fechado e depois em circuito aberto. Seguidamente à lavagem da membrana, o equipamento é seco no exterior com ar pressurizado.

4.3 Técnicas analíticas

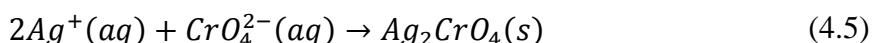
Descrição das técnicas analíticas utilizadas na determinação da concentração das espécies químicas presentes nas soluções preparadas e nas amostras recolhidas, tanto na IEX como na NF.

4.3.1 Determinação da concentração de cloreto, Cl^- - Método de Mohr

Com o intuito de determinar a concentração de íons cloreto nas amostras em estudo recorreu-se ao método de Mohr. Este método determina a concentração de cloretos utilizando o Nitrato de Prata ($AgNO_3$) como titulante, uma solução de Cromato de Potássio (K_2CrO_4) como indicador e requer também a utilização de água destilada para diluir a amostra. Os íons Cl^- em solução reagem com os íons Ag^+ formando um precipitado de Cloreto de Prata ($AgCl$):



Após a reação completa dos íons Cl^- o aparecimento de um precipitado laranja de Ag_2CrO_4 assinala o ponto final da titulação:



O método de Mohr exige especial atenção a alguns fatores, a saber: o pH da solução e a concentração do indicador. A titulação deve ser conduzida em meio neutro ou levemente básico ($6,5 \leq pH \leq 9$), porque em soluções ácidas o cromato reage com os íons hidrogénio formando o hidrogenocromato, ($HCrO_4^-$) e o dicromato ($Cr_2O_7^{2-}$). Por outro lado, em um pH superior a 9, ocorrerá a precipitação do hidróxido de prata, que posteriormente se decompõe em Ag_2O e água, afetando a precisão do ponto final da titulação. Quanto à concentração do indicador, é aconselhado usar uma solução de cromato de potássio mais diluída que a solução de cloreto a ser titulada, uma vez que em elevada concentração dá à solução a ser titulada uma cor vermelha muito forte, tornando difícil observar o início da precipitação do cromato de prata (University of Canterbury, 2015).

Nas experiências do presente trabalho, utilizou-se uma solução de $AgNO_3$ com concentração que variou entre 0,02M para o caso de amostras pouco concentradas e 0,1M para amostras com concentração elevada de Cl^- , uma solução indicadora de K_2CrO_4 0,25M, um volume de água destilada de 50 ou 25 mL e um volume de amostra de 10 ou 5 mL. Nos casos em que foi necessário a correção do pH para valores na gama desejada utilizou-se uma solução de NaOH (hidróxido de sódio).

A concentração de íons cloreto é determinada pela equação:

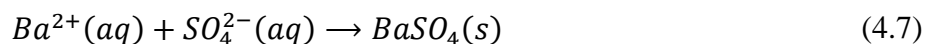
$$[Cl^-](g/L) = \frac{[AgNO_3](M) \times V_{AgNO_3}(mL) \times MM_{Cl^-}}{V_{amostra}(mL)} \quad (4.6)$$

Onde, MM_{Cl^-} é a massa atômica do cloreto, de valor 35,45g/mol.

4.3.2 Determinação da concentração de sulfato, SO_4^{2-}

A determinação da concentração de sulfatos é feita por titulação utilizando uma solução padrão de Cloreto de Bário, $BaCl_2$ (0,01M), como titulante, solução indicadora torina 0,2% e etanol a 98%.

Durante a titulação, os íons de bário reagem com os íons sulfato formando um precipitado insolúvel, o sulfato de bário, segundo a equação:



A reação deve ocorrer em meio ácido ($2,5 \leq pH \leq 4,5$), para isso foi necessário corrigir o pH utilizando uma solução de HCl. O ponto final da titulação é identificado pela mudança de cor para laranja no caso de soluções com baixa concentração, ou rosa quando a solução de concentração elevada.

Para estas experiências, utilizou-se uma solução de $BaCl_2$ com concentração que variou entre 0,01M para o caso de amostras menos concentradas e 0,05M para amostras com concentração elevada de SO_4^{2-} , uma solução indicadora de torina 0,2%, um volume de etanol de 20 ou 10 mL e um volume de amostra de 12,5 ou 6,25 mL.

A concentração de íons sulfato é determinada com base na equação:

$$[SO_4^{2-}](g/L) = \frac{[BaCl_2](M) \times V_{BaCl_2}(mL) \times MM_{SO_4^{2-}}}{V_{amostra}(mL)} \quad (4.8)$$

Onde, $MM_{SO_4^{2-}}$ é a massa atômica do sulfato, de valor 96,06g/mol.

4.3.3 Determinação da concentração de cálcio e sódio – Absorção atômica

A determinação da concentração de íons de sódio (Na^+) e cálcio (Ca^{2+}) foi efetuada com recurso à técnica de espectrometria de absorção atômica com chama. Nesta técnica, a amostra é atomizada na chama, através da qual passa radiação com comprimento de onda característico do elemento em estudo. A quantidade de radiação absorvida pelos átomos desse elemento é uma medida quantitativa a partir da qual é determinada a concentração do elemento a ser analisado na amostra em estudo (Boss *et al.*, 1997).

4.3.4 Determinação do pH

O pH das soluções preparadas e das várias amostras recolhidas foi determinado com recurso ao medidor *Crison Micro pH 2002* em conjunto com o sensor de pH *Crison* nº 52-21, com uma gama de temperaturas de operação entre 0 e 60 °C. Para a calibração do sensor

utilizadas soluções tampão a pH 4 (Scharlau SO2040) e pH 7 (Scharlau SO2070). Após cada leitura, o eletrodo foi lavado com água destilada, limpo com papel absorvente e mergulhado numa solução eletrólita de KCl (3M).

5. Apresentação e Discussão de resultados

Na primeira parte deste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos do estudo do equilíbrio de permuta iônica (IEX) e da simulação das experiências de saturação em leito fixo do processo de permuta $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$. A segunda parte incide sobre os resultados alcançados através da realização das experiências de nanofiltração (NF) e de uma breve análise sobre a integração dos processos IEX e NF, bem como da avaliação do consumo energético.

5.1 Equilíbrio de Permuta iônica

Como já foi referido anteriormente, para estudar o processo de permuta iônica do sistema $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ com a resina Purolite A850 na forma Cl^- , procedeu-se primeiramente à caracterização experimental das propriedades da resina e de seguida realizou-se experiências de equilíbrio, em modo descontínuo. Ainda nesta seção é feita uma simulação em Matlab dos resultados de saturação em leito fixo obtidos por Gaspar (2014).

5.1.1 Propriedades da resina Purolite A850 na forma Cl^-

As propriedades físicas determinadas experimentalmente neste trabalho foram o teor de humidade e a capacidade de permuta iônica, segundo os procedimentos descritos no capítulo anterior. Gaspar (2014) obteve experimentalmente a massa específica da resina húmida, massa específica aparente, massa específica real e porosidade interna da resina húmida, aqui apresentadas, com a resina na forma SO_4^{2-} . A Tabela 5.1 apresenta os valores experimentais destas propriedades.

Tabela 5.1 – Propriedades físicas da resina de permuta aniónica Purolite A850.

Teor de humidade (%)	64,3
$\rho_{\text{resina húmida}} (\text{g}_{\text{Rh}}/\text{mL}_{\text{Rh}})$	1,075
$\rho_{\text{aparente}} (\text{g}_{\text{Rs}}/\text{mL}_{\text{Rh}})$	0,387
$\rho_{\text{real}} (\text{g}_{\text{Rs}}/\text{mL}_{\text{Rs}})$	1,310
ϵ_p	0,705

O teor de humidade obtido para a determinação das propriedades físicas da resina foi de 64,3%, e para as amostras utilizadas nas experiências de equilíbrio este variou entre 60,1%

e 62,9%. Valores que se encontram no intervalo de valores referido na ficha técnica da resina (Purolite, 2015), 57-62%.

Na Tabela 5.2 são expostos os valores da capacidade de permuta iónica da resina na forma Cl^- para quatro ensaios experimentais, numa base de resina húmida e noutra de resina seca.

Nos três primeiros ensaios, q1, q2 e q3, o equilíbrio foi atingido com soluções de H_2SO_4 a 0,1M (50 mL), contendo 50 g/dm^3 de Na_2SO_4 , visto que a experiência exige excesso de sal. No quarto ensaio, q4, foi também usada uma solução de H_2SO_4 a 0,1M contendo 50 g/dm^3 de Na_2SO_4 , mas num volume de 100 mL.

Tabela 5.2 – Capacidade de permuta iónica da resina Purolite A850 para diferentes condições de ensaio.

Ensaio	q_0					
	(mmol/g _{Rh})	(mmol/g _{Rs})	(meq/g _{Rh})	(meq/g _{Rs})	(eq/L _{Rh})	(eq/L _{Rs})
q1	0,885	2,479	0,885	2,479	0,953	3,247
q2	0,860	2,409	0,860	2,409	0,926	3,156
q3	0,935	2,618	0,935	2,618	1,007	3,430
q4	1,047	2,993	1,047	2,993	1,127	3,842

Tal como reportado por Gaspar (2014), confirma-se que, de fato a determinação experimental da capacidade de permuta iónica exige a presença de um excesso de sal (Na_2SO_4 , neste caso), pois todos os ensaios se aproximaram da saturação da resina em iões SO_4^{2-} . O aumento do volume de solução de 50 mL para 100 mL possibilitou a saturação da resina em iões SO_4^{2-} , garantido a remoção dos iões Cl^- presentes na resina, condição base para a determinação da capacidade de permuta de uma resina. O valor da capacidade de permuta iónica do ensaio q4 se aproxima do valor da ficha técnica da resina, 1,25 eq/L_{Rh}.

Para efeitos de cálculos posteriores, nomeadamente na seção de experiências de equilíbrio, utilizaram-se os valores obtidos no ensaio q4.

5.1.2 Experiências de equilíbrio com a resina na forma Cl^-

O estudo do equilíbrio de permuta iónica pressupõe construir isotérmicas capazes de caracterizar o comportamento do processo.

As isotérmicas de equilíbrio de permuta iónica do sistema $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ foram obtidas para concentrações constantes de iões sulfato, com o objetivo de estudar a influência da

concentração inicial no equilíbrio de permuta iônica com a resina Purolite A850 na forma Cl^- . Para tal realizaram-se as experiências de equilíbrio, como descrito no procedimento experimental.

O tratamento dos resultados obtidos destas experiências permite avaliar a influência da variação da massa de resina, do pH e da concentração inicial de SO_4^{2-} na quantidade de soluto adsorvido pela resina. Assim, é possível estudar o comportamento das isotérmicas deste sistema ($\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$) face à diferentes condições da solução inicial.

As Figuras 5.1 e 5.2 representam o efeito da massa de resina húmida na concentração total de sulfato adsorvida pela resina, $q_{\text{SO}_4^{2-}}$, determinada pela equação 4.2 e o efeito da variação da massa de resina húmida na % remoção de sulfato pela resina de permuta iônica, determinada pela equação 4.3.

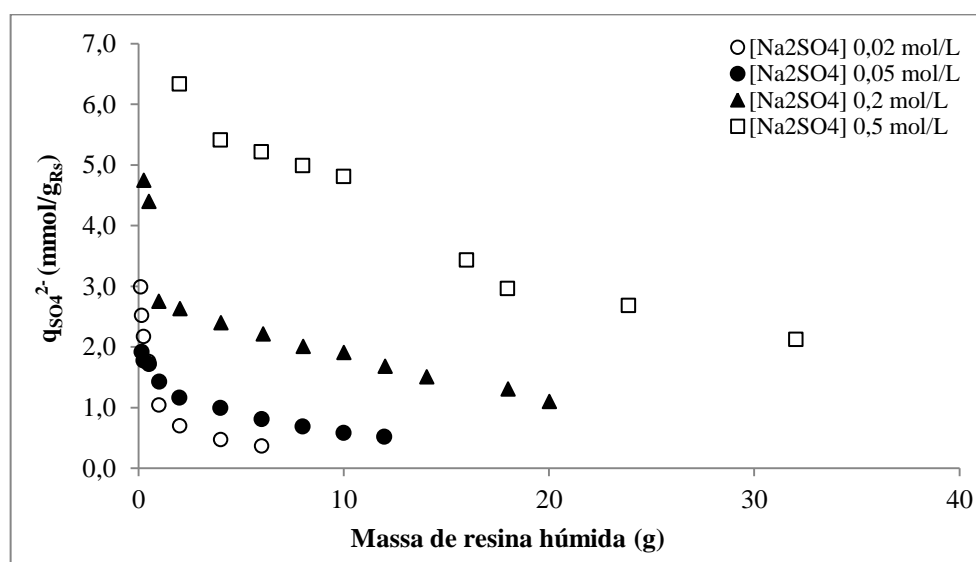


Figura 5.1 – Quantidade de SO_4^{2-} adsorvida por unidade de massa de resina em função da massa de resina húmida para cada ensaio.

Através da representação gráfica da Figura 5.1 observa-se que, para uma concentração inicial fixa, a concentração total de sulfato adsorvido por unidade de massa diminui com o aumento da massa de resina húmida. Por outro lado, à medida que a concentração da solução inicial é aumentada, a quantidade de sulfato adsorvida também aumenta, uma vez que a quantidade de íons disponíveis para permuta na solução aumenta. Este resultado vai de encontro com às conclusões reportadas por Lv *et al.* (2009).

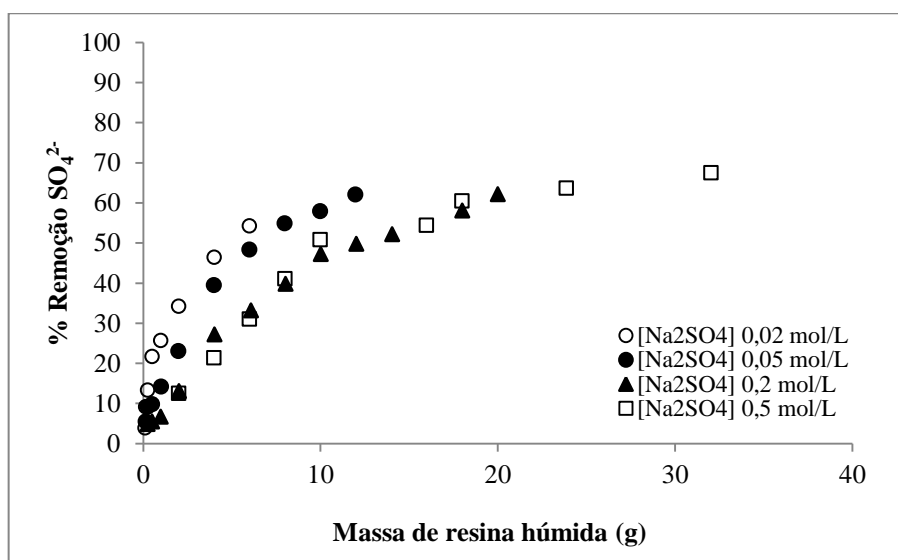


Figura 5.2 – Percentagem de remoção de SO_4^{2-} em função da massa de resina húmida para cada ensaio.

Por observação da Figura 5.2 verifica-se que o aumento da massa de resina leva ao aumento da percentagem de remoção de sulfato da solução pela resina de permuta iónica. Este resultado vai de encontro ao esperado, visto que, para uma concentração inicial de soluto fixa, o aumento da quantidade de adsorvente proporciona um maior número de sítios ativos de permuta iónica. Nota-se que para a mesma massa de resina húmida, a percentagem de remoção de sulfato diminui com o aumento da concentração da solução inicial. Estes resultados vão de encontro com a literatura, onde é demonstrado experimentalmente que o aumento da massa de resina proporciona um aumento da percentagem de remoção (Lv *et al.*, 2009).

A Figura 5.3 representa a quantidade de sulfato adsorvido por unidade de massa, $q_{\text{SO}_4^{2-}}$, em função da concentração de sulfato em solução nas condições de equilíbrio, $C_{\text{SO}_4^{2-}}^{\text{eq}}$, para concentrações iniciais de Na_2SO_4 de (a) 0,02 mol/L, (b) 0,05 mol/L, (c) 0,2 mol/L e (d) 0,5 mol/L, e também os valores de pH de equilíbrio das soluções.

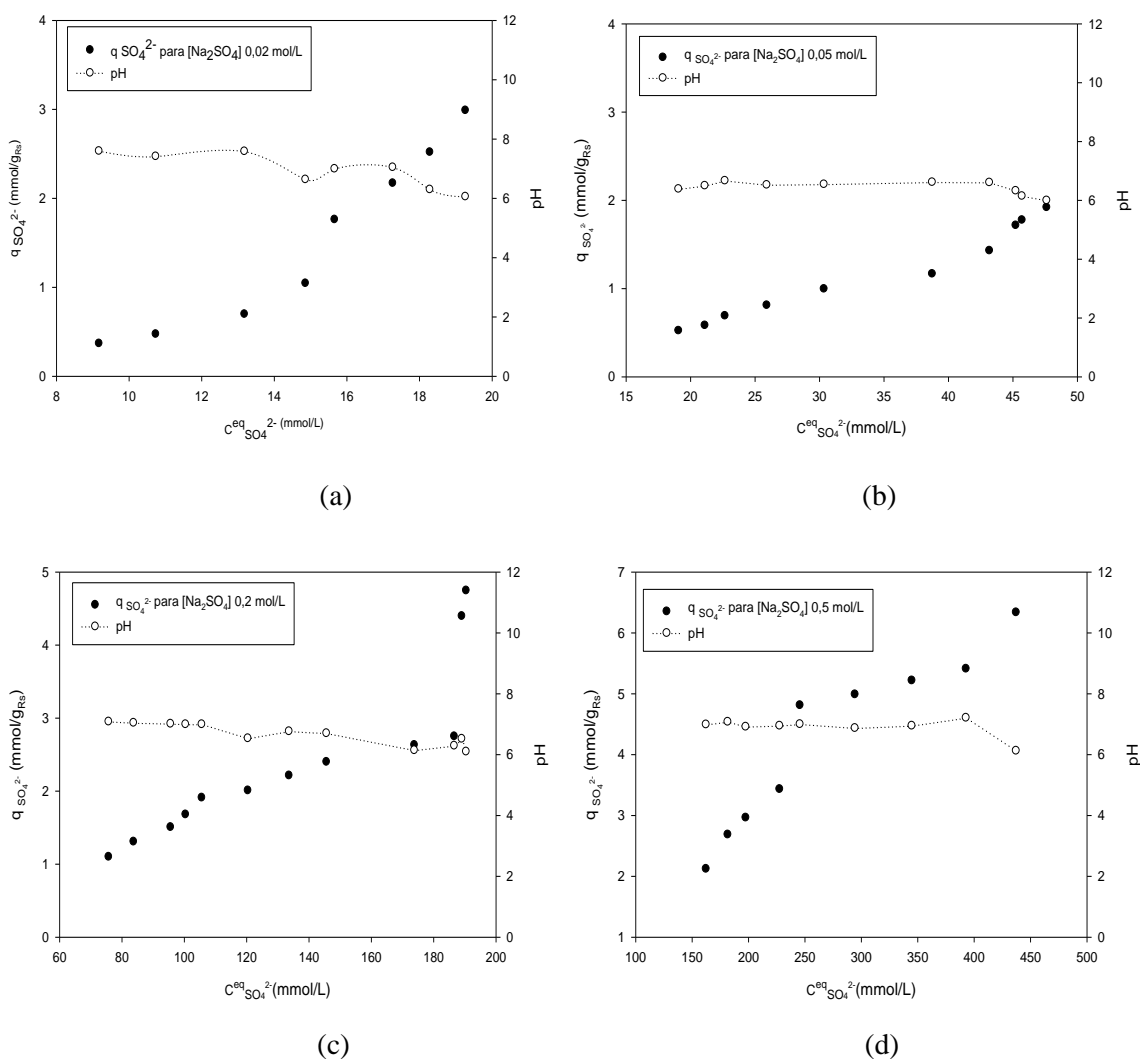


Figura 5.3 – Isotérmicas da quantidade de SO_4^{2-} adsorvida por unidade de massa de resina em função da concentração de SO_4^{2-} em equilíbrio: (a) $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$ 0,02 mol/L, (b) $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$ 0,05 mol/L, (c) $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$ 0,2 mol/L e (d) $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$ 0,5 mol/L.

Da análise à Figura 5.3 certifica-se que o pH das soluções de equilíbrio se mantém quase constante, situando-se na gama 6-7,5 para a concentração de solução inicial 0,02 mol/L, na gama 6-6,5 para a concentração de solução inicial 0,05 mol/L e na gama 6-7 para as concentrações iniciais 0,2 e 0,5 mol/L. Estes resultados pressupõem que não existe praticamente competição entre iões OH^- e SO_4^{2-} presentes na solução pelos sítios ativos da resina de permuta iónica, demonstrando uma maior afinidade dos iões sulfato pela resina. É de notar ainda que, para qualquer ensaio, a quantidade de sulfato adsorvido por unidade de massa de resina aumenta com o aumento da concentração de sulfato na solução de equilíbrio.

A Figura 5.4 mostra uma comparação entre todos os ensaios.

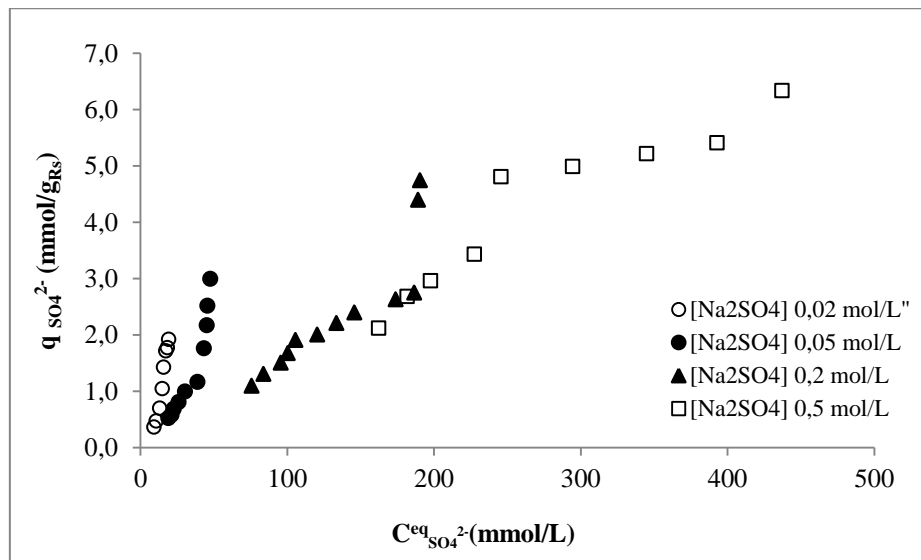


Figura 5.4 – Isotérmicas de equilíbrio para comparação entre os ensaios da quantidade de SO_4^{2-} adsorvida em função da concentração de SO_4^{2-} em equilíbrio.

Da análise à Figura 5.4, pode apurar-se que quanto mais elevada for a concentração de sulfato na solução inicial, maior será a quantidade de sulfato adsorvida por unidade de massa de resina, pois há um maior número de íões disponíveis para permuta na solução. O maior valor de $q_{SO_4^{2-}}$ foi obtido para uma concentração inicial 0,5 mol/L com valor de 6,34 mmol/g_{Rs}, aproximadamente.

Na Figura 5.5 encontra-se representado o fator de separação, $\alpha_{SO_4^{2-}/Cl^-}$, determinado pela equação A.5 (ver no Anexo A para o sistema em estudo), em (a) função da concentração de SO_4^{2-} na solução de equilíbrio e em (b) função da concentração de Cl^- na solução de equilíbrio. Estas representações permitem conhecer a afinidade da resina na forma Cl^- para com o íão sulfato e para com o íão cloreto. Se a resina tem maior preferência pelo íão SO_4^{2-} , então o fator de separação é superior a 1, se por outro lado for pelo íão Cl^- então o fator de separação será inferior a 1.

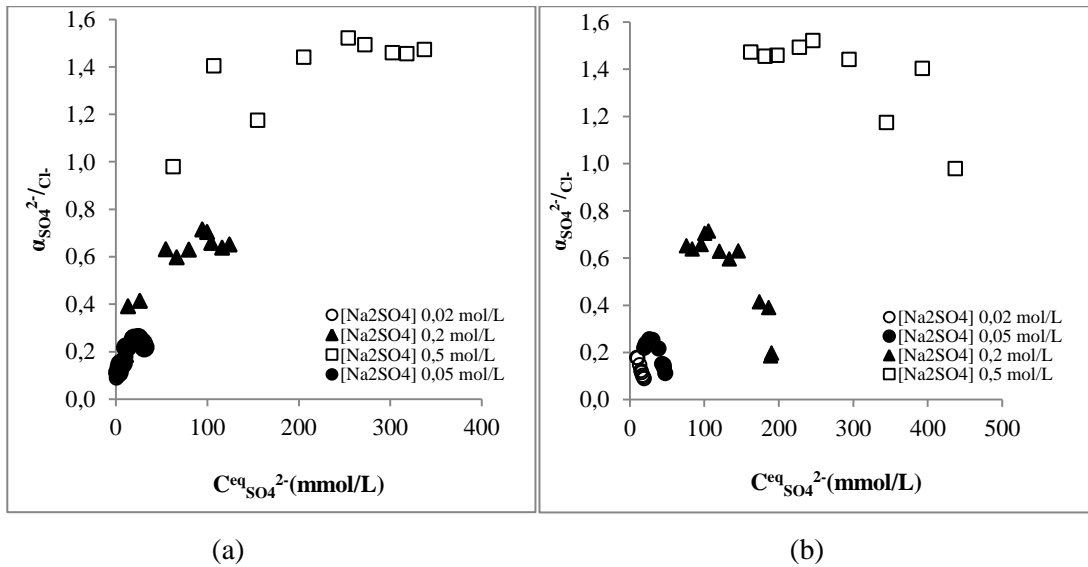


Figura 5.5 – Fator de separação (a) em função da concentração de Cl^- em equilíbrio e (b) em função da concentração de SO_4^{2-} em equilíbrio.

Analisando a Figura 5.5, verifica-se que tanto em (a) como em (b), para as concentrações iniciais de Na_2SO_4 de 0,02, 0,05 e 0,2 mol/L o fator de separação é inferior a 1 (tomando os valores de 0,13; 0,20; e 0,54, respectivamente), o que indica que o ião cloreto é preferencialmente adsorvido pela resina em detrimento do ião sulfato. Por outro lado, para a concentração inicial de Na_2SO_4 de 0,5 mol/L o fator de separação é superior a 1 (com o valor de 1,38), o que sugere que para concentrações mais altas de Na_2SO_4 na solução inicial o ião sulfato torna-se preferencialmente adsorvido pela resina em detrimento do ião cloreto, revelando um comportamento favorável à adsorção de SO_4^{2-} pela resina na forma Cl^- . Pode também concluir que o fator de separação não é constante, logo o comportamento do sistema de permuta iônica em estudo não é ideal.

Na Figura 5.6, são exibidos os dados de equilíbrio de permuta iônica do sistema $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ em termos de frações iônicas relativas, determinadas a partir das equações (5.3) e (5.4). Também são representadas as isotérmicas obtidas por ajuste de um modelo de equilíbrio aos pontos experimentais (Eqs. (5.1) e (5.2)). Este modelo, de primeira aproximação aos dados experimentais, baseou-se no fator de separação médio de cada ensaio.

A partir da relação entre o fator de separação e as frações iônicas relativas, representadas pela equação (2.8) e pelas equações (2.10) e (2.11), respetivamente e sabendo que $y_{\text{SO}_4^{2-}} + y_{\text{Cl}^-} = 1$ e $x_{\text{SO}_4^{2-}} + x_{\text{Cl}^-} = 1$, as equações para o modelo são (ver dedução no Anexo A):

$$y_{Cl^-} = \frac{x_{Cl^-}}{\bar{\alpha} - \bar{\alpha} \cdot x_{Cl^-} + x_{Cl^-}} \quad (5.1)$$

$$y_{SO_4^{2-}} = \frac{\bar{\alpha} \times x_{SO_4^{2-}}}{1 - x_{SO_4^{2-}} + \bar{\alpha} \times x_{SO_4^{2-}}} \quad (5.2)$$

onde, $\bar{\alpha}$ representa o fator de separação médio de cada ensaio e x e y representam as frações iônicas relativas, dadas por (ver deduções no Anexo A):

- Fase líquida:

$$x_{SO_4^{2-}} = \frac{Z_{SO_4^{2-}} \cdot C_{SO_4^{2-}}^{eq}}{Z_{SO_4^{2-}} \cdot C_{SO_4^{2-}}^{eq} + Z_{Cl^-} \cdot C_{Cl^-}^{eq}} = \frac{2 \times C_{SO_4^{2-}}^{eq}}{2 \times C_{SO_4^{2-}}^{eq} + C_{Cl^-}^{eq}} \quad (5.3)$$

- Fase sólida:

$$x_{SO_4^{2-}} = \frac{Z_{SO_4^{2-}} \cdot q_{SO_4^{2-}}}{q_0} = \frac{2 \times q_{SO_4^{2-}}}{q_0} \quad (5.4)$$

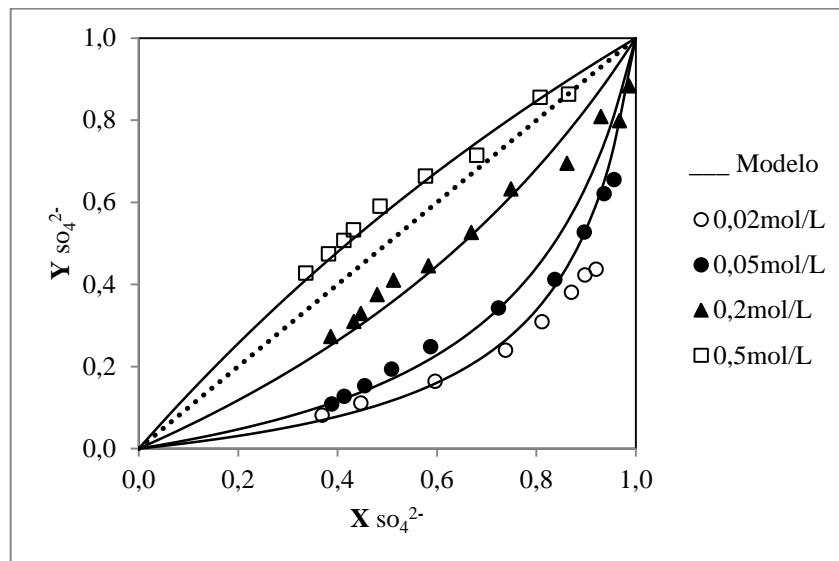


Figura 5.6 – Isotérmicas dos dados de equilíbrio de permuta iônica do sistema Cl^-/SO_4^{2-} para cada ensaio.

De acordo com a Figura 5.6, verifica-se que, para as curvas de concentrações iniciais de 0,02, 0,05 e 0,2 mol/L de Na_2SO_4 , se obtêm isotérmicas do tipo desfavorável e, por outro lado, para a concentração inicial de 0,5 mol/L a curva obtida apresenta uma isotérmica favorável à adsorção de SO_4^{2-} pela resina de permuta aniônica Purolite A850 na forma Cl^- . Estes resultados vão de encontro ao verificado aquando da análise do fator de separação, ou seja, é evidente que o sistema de permuta iônica SO_4^{2-}/Cl^- se torna favorável à adsorção de

ões sulfato para concentração inicial de Na₂SO₄ mais elevada (0,5 mol/L). O ajuste ao modelo obtido, destes dados experimentais, é razoável.

5.1.3 Simulação das experiências de saturação

Utilizando os resultados experimentais das experiências de saturação obtidos por Gaspar (2014), procedeu-se à implementação de um programa computacional em Matlab que fosse capaz de simular e traduzir o comportamento dinâmico do processo de saturação em leito fixo, no qual o ião Cl⁻ presente na solução foi permutado pelo ião SO₄²⁻ associado ao grupo funcional da resina.

O modelo matemático usado para simular o sistema em estudo, com a resina na forma SO₄²⁻, inclui equações de conservação de matéria no fluido interparticular (balanço de massa a um elemento de volume), isotérmica de equilíbrio de permuta SO₄²⁻/Cl⁻, equações de conservação de matéria na partícula (transferência de massa intraparticular traduzida pelo modelo LDF), condições fronteira e condições iniciais referidas na seção 2.1.3. Os valores de propriedades e parâmetros usados nas simulações estão apresentados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 – Valores de propriedades e parâmetros usados nas simulações.

Propriedades da resina	Propriedades do leito	Parâmetros de equilíbrio	Parâmetros do modelo de transferência de massa
ρ_h (g/cm ³) = 1076	L (cm) = 17 (S1); 28 (S2, S3 e S4)	q_0 (meq/g) = 1,64	D_{ax} (cm ² /s) = 2,68x10 ⁻²
ε_p = 0,705	D (cm) = 1,5 (S1); 2,6 (S2, S3 e S4)	$\bar{\alpha}$ = 0,7 (S1 e S2)	k_{LDF} (1/s) = 0,9 (Cl ⁻)
R_p (cm) = 0,035	ε = 0,4	$\bar{\alpha}$ = 1,4 (S3 e S4)	k_{LDF} (1/s) = 0,6 (SO ₄ ²⁻)

Fonte: Gaspar, 2014 e Otero, 2005.

As equações do modelo foram discretizadas e integradas em MATLAB R2013b com recurso ao código ode23t. A discretização das equações foi realizada através da aplicação do Método das Linhas (discretização da variável concentração, C, ao longo da coordenada axial, z) com posterior resolução do sistema de equações diferenciais obtido para cada t, utilizando o método das Diferenças Finitas nas derivadas. O domínio da variável independente z foi dividido em 10 subintervalos iguais e as iterações têm a tolerância relativa de 10⁻³ e absoluta de 10⁻⁶. A discretização das equações diferenciais parciais do modelo e os demais parâmetros estão descritos no Anexo B. É de salientar que o número de subintervalos pode ser maior, contudo o tempo de simulação aumenta consideravelmente.

As condições experimentais usadas nas experiências de saturação em coluna de leito fixo com a resina Purolite A850 na forma SO_4^{2-} encontram-se na Tabela 5.4, referindo-se a concentração de NaCl ou Na_2SO_4 da solução de alimentação para cada ensaio, o volume do leito e o caudal volumétrico da solução de alimentação.

Tabela 5.4 – Condições experimentais dos ensaios de saturação em coluna de leito fixo.

Ensaio	NaCl (mol/L)	Na_2SO_4 (mol/L)	BV (mL)	Caudal (mL/min)
S1	0,2	0,0	30	8
S2	0,2	0,0	147	15
S3	0,5	0,0	147	15
S4 (água do mar)	0,59	0,0	147	15

Fonte: Gaspar (2014).

Em cada ensaio de saturação a coluna de leito fixo, com as partículas de resina na forma SO_4^{2-} , é alimentada com uma solução de NaCl.

Na Figura 5.7 apresenta-se a curva de saturação para a conversão da resina à forma Cl^- , onde se observa a variação da concentração de iões cloreto e sulfato à saída da coluna de leito fixo em função do tempo.

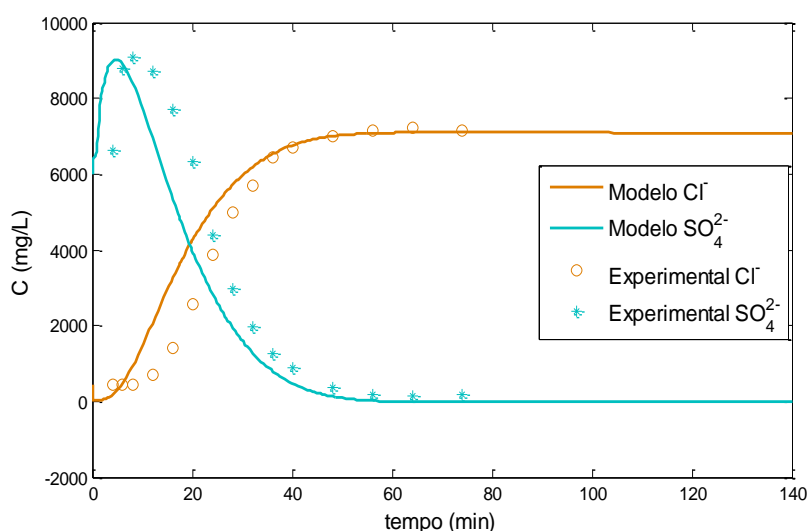


Figura 5.7 – Perfis de concentração de Cl^- e SO_4^{2-} para o ensaio S1 em que $[\text{NaCl}] = 0,2\text{mol/L}$.

Os iões sulfato permutam com os iões cloreto presentes na solução de alimentação. Desta forma, tal como previsto pelo modelo verifica-se pela Figura 5.7, a solução à saída da coluna apresenta uma elevada concentração de iões sulfato e uma baixa concentração de iões

cloreto. Depois de um período de tempo, a resina começa a saturar de iões cloreto e estes começam a emergir da coluna, verificando-se um aumento da concentração de cloreto ao longo do tempo, tendendo a sua concentração a igualar a concentração da solução de alimentação. No caso dos iões sulfato, depois do período de tempo inicial verifica-se o declínio da sua concentração até valores próximos de zero.

Com o objetivo de aumentar o número de sítios ativos de permuta iónica, Gaspar (2014) optou-se por usar nos ensaios seguintes uma coluna de leito fixo que compreende um maior volume de leito. Com o aumento da massa de resina no leito pretendeu-se obter curvas de saturação em que o tempo de rutura fosse maior em comparação com o verificado para o ensaio S1. Assim, na Figura 5.8 apresentam-se as curvas de saturação (a) ensaio S2 e (b) ensaio S3 para a adsorção de Cl^- .

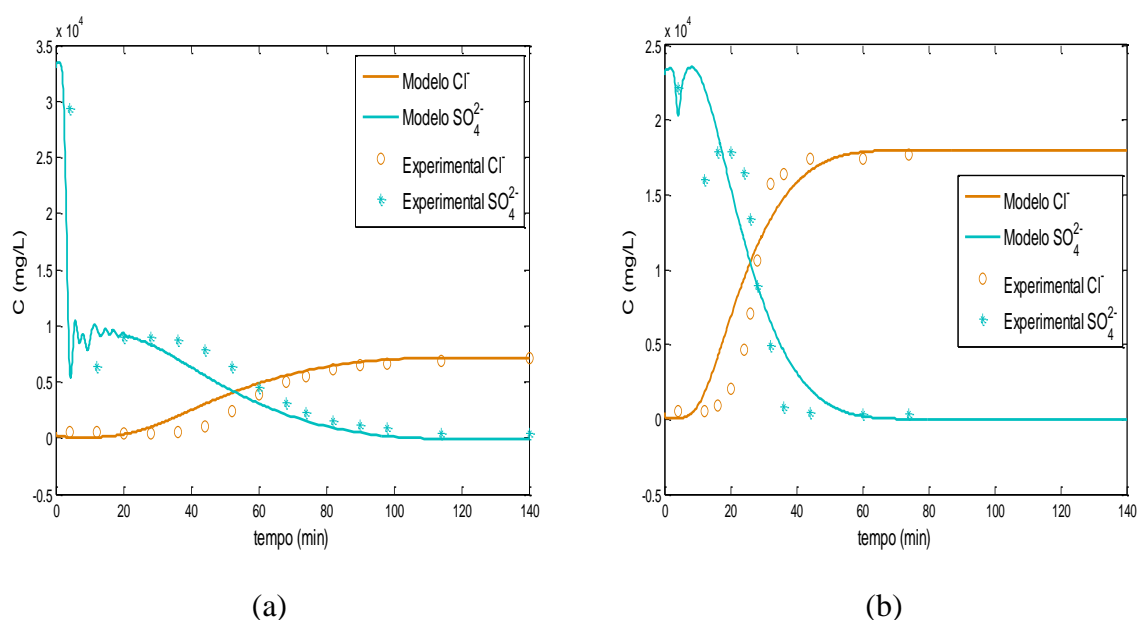


Figura 5.8 – Perfis de concentração de Cl^- e SO_4^{2-} para o ensaio (a) S2 e (b) S3 em que $[\text{NaCl}] = 0,2$ e $0,5$ mol/L, respetivamente.

Para testar a funcionalidade do sistema de saturação, Gaspar (2014) utilizou água do mar, que contém maiores concentrações de sais, no ensaio S4. Na Figura 5.9 está representada o perfil de concentrações para este ensaio.

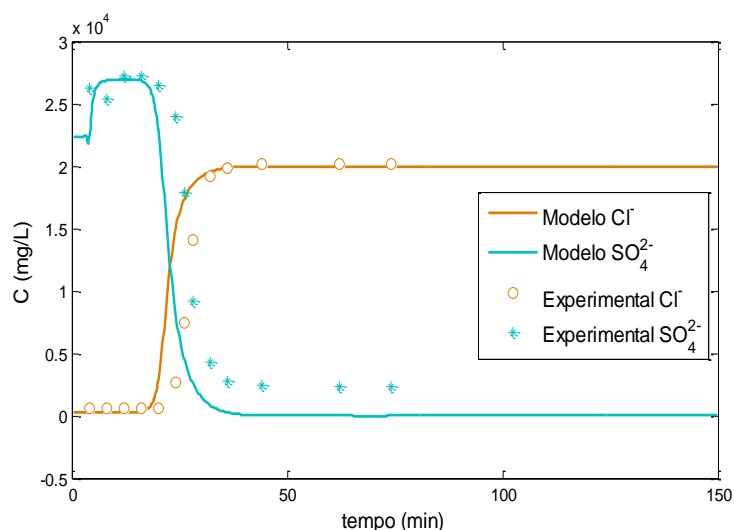


Figura 5.9 – Perfis de concentração de Cl^- e SO_4^{2-} para o ensaio S4 em que se usou água do mar.

Pela análise das curvas de saturação das Figuras 5.8 e 5.9 verifica-se que um aumento da concentração do soluto na alimentação diminui o tempo de rutura, correspondente ao instante a partir do qual a resina começa a saturar, diminuindo também o tempo final da saturação. Também a quantidade de soluto na corrente de saída no tempo final de saturação altera, sendo tanto maior quanto maior a concentração deste na solução de alimentação, confirmando-se para todos os ensaios que um ensaio de saturação termina quando a concentração de soluto na solução de saída iguala a concentração da solução de alimentação.

Em relação à concentração de iões sulfato, verifica-se para qualquer ensaio, e em semelhança com o verificado anteriormente para o ensaio S1, um declínio da concentração de iões sulfato que atinge valores próximos de zero depois de um período inicial em que a concentração aumenta (respeitante ao tempo de permuta entre iões cloreto e sulfato). Estes resultados vão de encontro ao reportado por (Al Abdulgader *et al.*, 2013) em que um aumento da concentração de NaCl na solução de alimentação diminuiu o tempo de rutura da resina de permuta aniónica Purolite A850.

Comparando a curva de saturação do ensaio S4 (Figura 5.9), em que se usou como alimentação água do mar, com o ensaio S3 (Figura 5.8 b), em que se usou uma solução de NaCl 0,5 mol/L, constata-se um comportamento muito similar entre estas curvas, o que sugere que não existe praticamente efeito de competição entre outros iões presentes na água do mar que é alimentada à coluna de leito fixo, ou seja haverá uma maior afinidade dos iões cloreto pela resina de permuta aniónica, Purolite A850.

Embora os parâmetros do Modelo LDF elaborado tenham alguma incerteza, de forma geral, o modelo se ajusta bem aos dados experimentais deste sistema, apresentando até os valores das alterações das concentrações iniciais de sulfato na coluna de leito fixo que são devido à sua diluição rápida no leito com a entrada da solução de cloreto de sódio (NaCl), pois o tempo de residência é muito curto. Após a saturação do leito com cloreto é que se verifica a troca contínua de íons Cl^- e SO_4^{2-} até à saturação da resina em íons cloreto.

5.2 Experiências de Nanofiltração

Para estudar o processo NF, fez-se primeiramente a caracterização das membranas. De seguida, estudou-se o efeito de parâmetros como a concentração inicial da alimentação, o pH a diferentes pressões transmembranares, na eficiência de rejeição das diferentes espécies envolvidas (Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ e Ca^{2+}) e no fluxo de permeado.

5.2.1 Caracterização da membrana

Para a caracterização das membranas, TS80 e SelRo MPF-34, procedeu-se à determinação experimental da resistência intrínseca e da permeabilidade das mesmas por intermédio da medição do fluxo de permeado de água destilada em função da pressão transmembranar aplicada. Na Figura 5.10 apresentam-se os resultados obtidos dos ensaios realizados para as duas membranas.

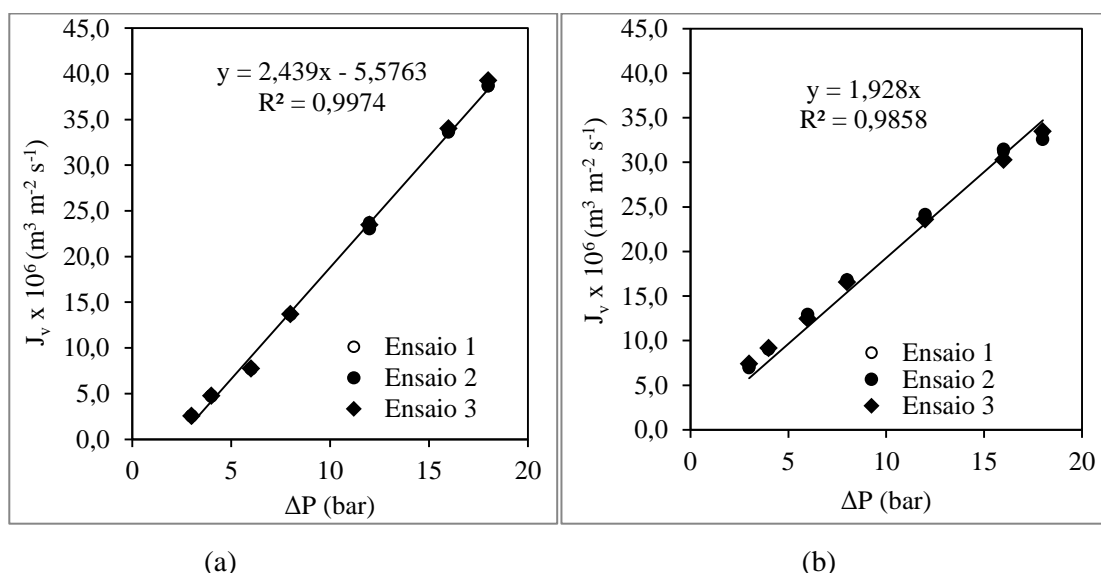


Figura 5.10 – Fluxo de permeado em função da pressão transmembranar para o ensaio com água destilada para (a) SelRo MPF-34 e (b) TS80.

Por observação à Figura 5.10 verifica-se que em ambas as membranas o fluxo de permeado aumenta linearmente com a pressão transmembranar aplicada. A regressão linear aplicada aos dados experimentais obtidos, resultou nas seguintes equações (5.5), SelRo MPF – 34 e (5.6), TS80 que relacionam o fluxo com a variação da pressão:

$$J_v = 2,439 \times 10^{-6} \Delta P, \text{ com } R^2 = 0,997 \quad (5.5)$$

$$J_v = 1,928 \times 10^{-6} \Delta P, \text{ com } R^2 = 0,986 \quad (5.6)$$

A resistência intrínseca da membrana foi determinada recorrendo à equação 2.26 e considerando que o valor da viscosidade da água pura a 25,5 °C é de $9,06 \times 10^{-9} \text{ bar.s}$, e assim, obteve-se uma resistência da membrana, R_m , de $4,53 \times 10^{13} \text{ m}^{-1}$ para a membrana SelRo MPF – 34. Já para a TS80, a viscosidade da água pura tomou o valor de $1,10 \times 10^{-8} \text{ bar.s}$, obtendo-se $R_m = 4,71 \times 10^{13} \text{ m}^{-1}$. O valor da R_m reportado em Marques (2013) para uma membrana TS80 semelhante foi de $6,02 \times 10^{13} \text{ m}^{-1}$. A razão para a diferença entre este valor e o obtido experimentalmente, deve-se essencialmente ao facto da membrana utilizada neste estudo ser virgem, e a utilizada no estudo reportado poder ter sido utilizada em outras aplicações, o que terá tido influência no seu desempenho e daí a obtenção de resistências intrínsecas maiores.

A permeabilidade das membranas, L_p , corresponde ao declive das retas (Figura 5.10) obtida por regressão linear, e tem o valor de $2,44 \times 10^{-6} \text{ m}$ e $1,93 \times 10^{-6} \text{ m}$, para SelRo MPF-34 e TS80, respetivamente.

5.2.2 Planeamento fatorial de remoção de Na_2SO_4

Nesta seção, estuda-se o efeito da concentração da alimentação na separação seletiva de iões Cl^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} e Na^+ . Também averigua-se a influência de outros parâmetros operatórios na eficiência de remoção de sulfato e cloreto. Para avaliar os desempenhos das membranas SelRo MPF–34 e TS80 foram planeados desenhos fatoriais do tipo 2^4 (4 variáveis a dois níveis) e 2^2 (2 variáveis a dois níveis), respetivamente. No caso da membrana SelRo MPF–34, os 4 fatores estudados foram a pressão, o pH inicial, a concentração de Cl^- e a alcalinidade. Para a membrana TS80, o planeamento fatorial baseou-se apenas em 2 fatores, o pH inicial e a concentração de Cl^- .

Na Tabela 5.5 apresentam-se as condições operatórias obtidas para as experiências do planejamento fatorial 2^4 com a membrana SelRo MPF – 34. Ver matriz do planejamento no Anexo C.

Tabela 5.5 – Condições operatórias do planejamento fatorial 2^4 usado para avaliar as variáveis do processo para a membrana SelRo MPF-34.

Nº do ensaio	Pressão (bar)	Ph	[Cl ⁻] (mg/L)	Alcalinidade (mg CaCO ₃ /L)
1	6	3	1578,0	135,2
2	18	3	1578,0	135,2
3	6	9	1384,8	135,2
4	18	9	1384,8	135,2
5	6	3	2197,2	135,2
6	18	3	2197,2	135,2
7	6	9	2197,2	135,2
8	18	9	2197,2	135,2
9	6	3	1422,3	238,7
10	18	3	1422,3	238,7
11	6	9	1349,0	238,7
12	18	9	1349,0	238,7
13	6	3	2295,8	238,7
14	18	3	2295,8	238,7
15	6	9	2295,8	238,7
16	18	9	2295,8	238,7
17	12	6	1564,0	176,8
18	12	6	1564,0	176,8

Os resultados obtidos a partir das 18 experiências realizadas com a membrana são um tanto surpreendentes, na medida em que os valores de remoção de SO_4^{2-} são muito baixos (ver Tabela 5.6). Em contrapartida a remoção dos íons Ca^{2+} apresenta valores elevados. Desta forma pode supor-se que os íons Ca^{2+} competem com os íons SO_4^{2-} . Isto pode ocorrer devido à carga de superfície da membrana, pois pode afetar o seu desempenho de separação. A carga na superfície das membranas desempenha um papel crítico na retenção do soluto. De fato, a repulsão com base na carga é um dos maiores mecanismos de retenção de íons em membranas de NF. A distribuição de cargas na membrana é obtida através da medição do potencial zeta, sendo este medido em função do pH da solução, usando equipamento de medição baseado no método eletroforético. O estudo da dependência da carga de superfície consoante o pH da solução é crucial para o entendimento das características ácido-base dos grupos funcionais da

superfície da membrana (Marques, 2013). A Figura 5.11 apresenta-se o perfil do potencial zeta em função do pH da solução para a membrana SelRo MPF-34 estudada.

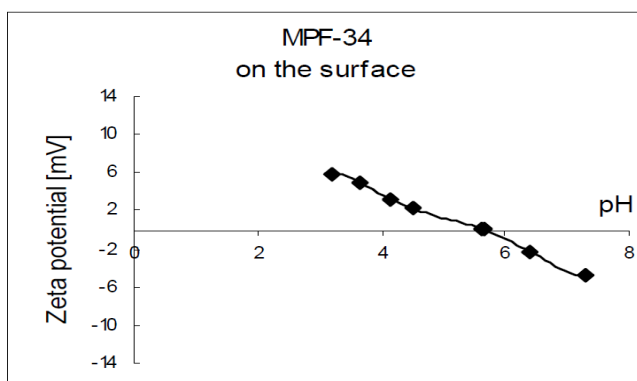


Figura 5.11 – Representação do potencial zeta da superfície da membrana SelRo MPF-34 (Adaptado de Warczok, 2005).

Como se pode visualizar através da Figura 5.11, o ponto isoelétrico, isto é, o ponto na qual a curva interseca o eixo das abcissas, situa-se próximo de 6. Neste ponto, não existe efeito de carga no desempenho da separação na membrana, uma vez que o potencial zeta é zero. Para além disso, a membrana SelRo MPF-34 é carregada positivamente (potencial zeta positivo) a baixos valores de pH e carregada negativamente (potencial zeta negativo) a valores de pH mais altos.

Tabela 5.6 – Resultados obtidos do planeamento fatorial 2^4 à membrana SelRo MPF-34.

Nº do ensaio	% Remoção Cl ⁻	% Remoção SO ₄ ²⁻	% Remoção Ca ²⁺
1	12,98	6,00	82,08
2	14,00	3,25	82,29
3	42,85	15,84	85,30
4	44,19	15,31	84,79
5	24,99	14,02	79,80
6	23,67	13,93	81,73
7	19,74	13,09	82,25
8	21,34	13,71	83,79
9	40,59	9,59	84,46
10	38,87	9,28	82,69
11	31,03	11,38	83,49
12	29,63	17,20	84,53
13	5,94	17,03	83,95

Tabela 5.6 – Resultados obtidos do planejamento fatorial 2^4 à membrana SelRo MPF-34 (continuação).

Nº do ensaio	% Remoção Cl^-	% Remoção SO_4^{2-}	% Remoção Ca^{2+}
14	8,21	17,95	83,59
15	1,80	16,23	83,54
16	8,46	17,23	84,57
17	20,30	10,89	82,78
18	18,12	7,81	83,45

Para validar os resultados obtidos, realizaram-se alguns ensaios apenas com íon sulfato na solução de alimentação tendo-se constatado que a percentagem de remoção de SO_4^{2-} aumentou com o aumento da pressão, atingindo valores na ordem dos 90% para a pressão transmembrana de 16 bar. Assim, este resultado confirma que os íons cálcio interferem significativamente na eficiência de remoção de sulfato da água de alimentação previamente tratada por uma resina na forma SO_4^{2-} .

Para a membrana TS80, procedeu-se de forma semelhante, mas fixando a pressão em 10 bar e recorrendo a um planejamento fatorial com 2 fatores a 2 níveis, pois veio a verificar-se por análise estatística dos resultados apresentados nas Tabelas 5.5 e 5.6 que o pH e a concentração de cloreto são os efeitos mais relevantes, como vai ser explicado na seção que se segue.

Na Tabela 5.7 apresentam-se o planejamento fatorial 2^2 e os resultados obtidos para os ensaios com a membrana TS80.

Tabela 5.7 – Condições operatórias do planejamento fatorial 2^2 usado para avaliar a membrana TS80 e seus resultados.

Nº do ensaio	pH	[Cl] (mg/L)	% Remoção Cl^-	% Remoção SO_4^{2-}
1	3	976,25	20,00	84,90
2	9	976,25	41,88	86,37
3	3	2236,50	30,16	87,58
4	9	2236,50	18,757	96,81
5	6	1526,50	8,88	90,23
6	6	1526,50	8,88	90,23

Analisando os resultados da Tabela 5.7, constata-se que para a mesma concentração de cloreto, a percentagem de remoção de sulfato é maior para o maior valor de pH, no caso dos níveis alto e baixo, já para o ponto central foi obtido o segundo maior valor de remoção de

SO_4^{2-} . Conclui-se também que os valores ótimos de pH e $[\text{Cl}^-]$ que proporcionam maior remoção de sulfato são 9 e cerca de 2 g/L, respectivamente.

5.2.3 Análise estatística dos resultados do planejamento fatorial

Os resultados obtidos são avaliados estatisticamente nesta seção.

Na Figura 5.12 é apresentado o diagrama de Pareto, para o planejamento fatorial 2^4 , que permite avaliar o significado estatístico do efeito de cada fator e da sua interação na resposta percentagem de remoção de sulfatos.

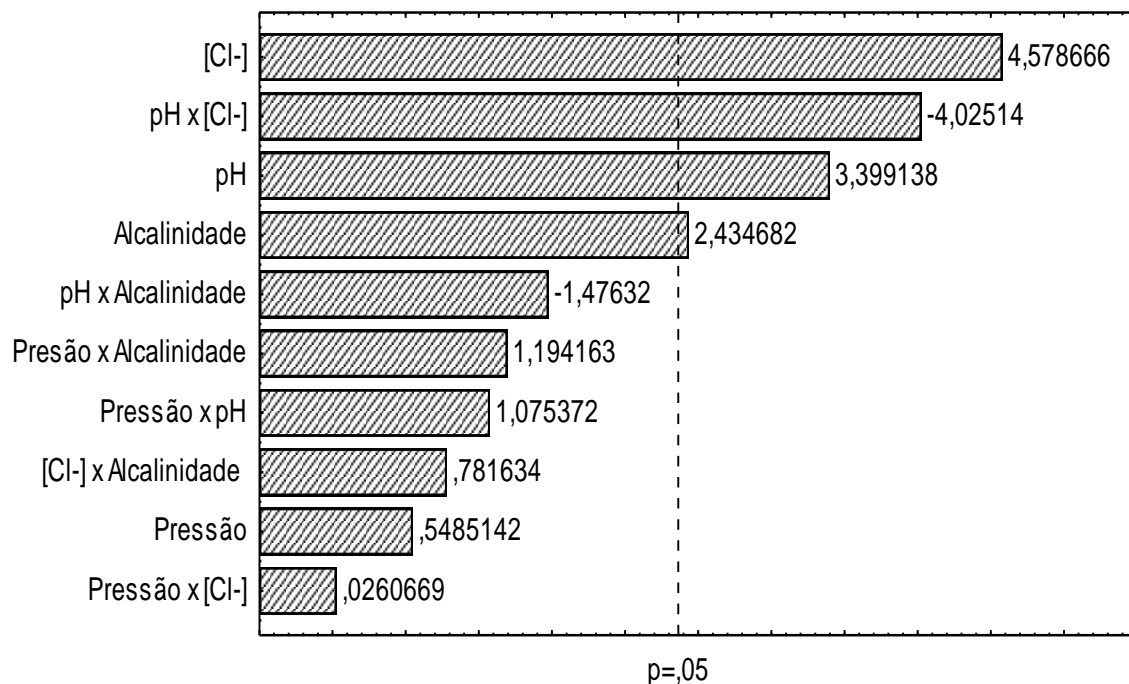


Figura 5.12 – Diagrama de Pareto para a resposta percentagem de remoção de sulfatos (planeamento fatorial 2^4).

Observa-se na Figura 5.12 que a magnitude dos efeitos, com significado estatístico para $p=0,05$, que tiveram maior influência sobre a percentagem de remoção de sulfato foram a concentração de cloreto, o pH e a alcalinidade. Adicionalmente, a interação entre os efeitos pH e concentração de Cl^- também influencia significativamente a resposta do sistema, mas verifica-se que o seu aumento em simultâneo promove uma diminuição na eficiência de remoção de SO_4^{2-} . No caso da concentração de Cl^- , constata-se que o seu aumento teve uma magnitude de efeito positivo, isto é, quando se modificou os valores de 1422,3 para 2295,8 mg/L ocorreu um aumento de 8% na eficiência de remoção de SO_4^{2-} . O mesmo acontece com o pH, quando se altera o valor de 3 para 9, também ocorre um aumento de 8% na remoção.

Todavia, salienta-se que se os valores destes dois fatores forem aumentados em paralelo o efeito sobre a eficiência é negativa.

Obtidos os fatores com maior significado estatístico para a percentagem de remoção de sulfatos, realizou-se o conjunto das experiências do planeamento fatorial 2^2 com a membrana TS80. A membrana foi testada para os fatores pH e $[Cl^-]$ utilizando a pressão transmembranar de 10 bar. A Figura 5.13 mostra o diagrama de Pareto efetuado para a análise desses dois fatores.

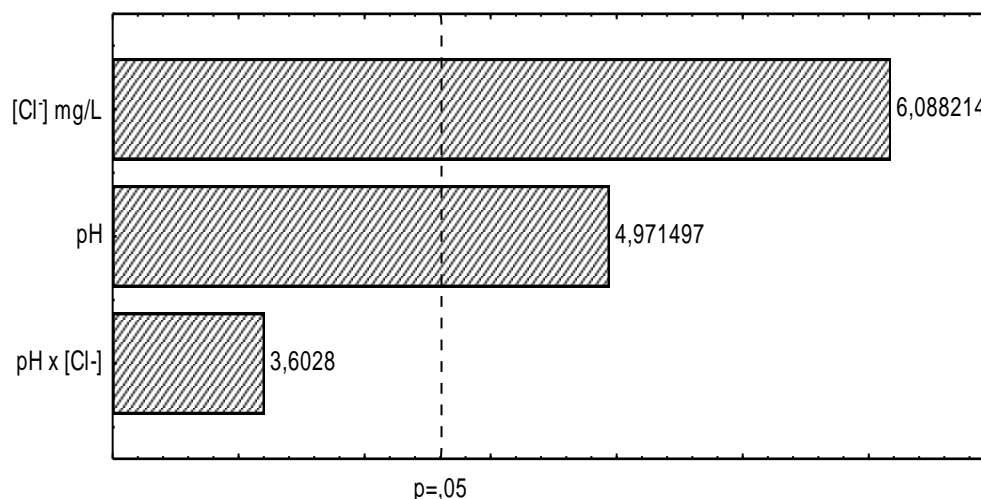


Figura 5.13 – Diagrama de Pareto para a resposta percentagem de remoção de sulfatos (planeamento fatorial 2^2).

Observando a Figura 5.13, conclui-se que realmente a concentração de cloretos é o fator com maior significado estatístico para $p = 0,05$ na resposta percentagem de remoção de sulfatos. A sua magnitude tem um efeito positivo, pois quando se aumentou de 976,25 para 2236,50 mg/L, aumentou a eficiência de remoção de sulfatos para mais de 10%. O pH também tem um efeito positivo sobre a remoção de sulfatos, na medida em que quando se aumentou de 3 para 9 ocorreu um aumento de 9,23% na percentagem de remoção de sulfatos, o que pode ser explicado pela carga de superfície da membrana como pode ser observado na Figura 5.14 que apresenta o perfil do potencial zeta em função do pH da solução para a membrana TS80 estudada. Já a interação entre os fatores não tem significado estatístico para $p = 0,05$.

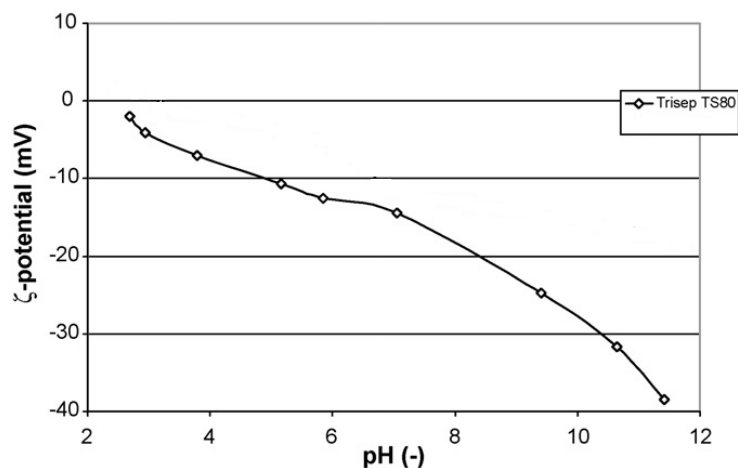


Figura 5.14 – Representação do potencial zeta da superfície da membrana TS80 (Adaptado de Verliefde *et al.*, 2008).

A membrana TS80 na gama de pH estudada é carregada negativamente (potencial zeta negativo), não apresentando ponto isoelétrico, como se observa na Figura 5.14. Isto vai de encontro com os resultados obtidos, ou seja, para valores de pH elevados a superfície da membrana apresenta maior densidade de cargas negativas e, conseqüentemente, as percentagens de remoção de sulfato e cloreto são mais elevadas devido ao mecanismo de repulsão eletrostática.

5.2.4 Efeito do pH e da Concentração de Cl^- na remoção de sulfato

A concentração de alimentação possui uma grande influência no fluxo e na rejeição das espécies presentes em solução. O pH da solução também pode influenciar a rejeição, devido às diferenças de carga na superfície das membranas.

A concentração de cloretos e o pH foram os fatores que mais influenciaram a eficiência de remoção de sulfatos, portanto nesta seção será estudado o seu efeito.

Conforme descrito no capítulo dos materiais e métodos, foram realizados 3 grupos de experiências com a membrana TS80: pH = 6 e $[\text{Cl}^-] = 2\text{g/L}$; pH = 9 e $[\text{Cl}^-] = 2\text{g/L}$ e pH = 9; $[\text{Cl}^-] = 1\text{g/L}$, fazendo variar a pressão transmembranar. A Figura 5.15 exhibe o efeito desses fatores no fluxo de permeado.

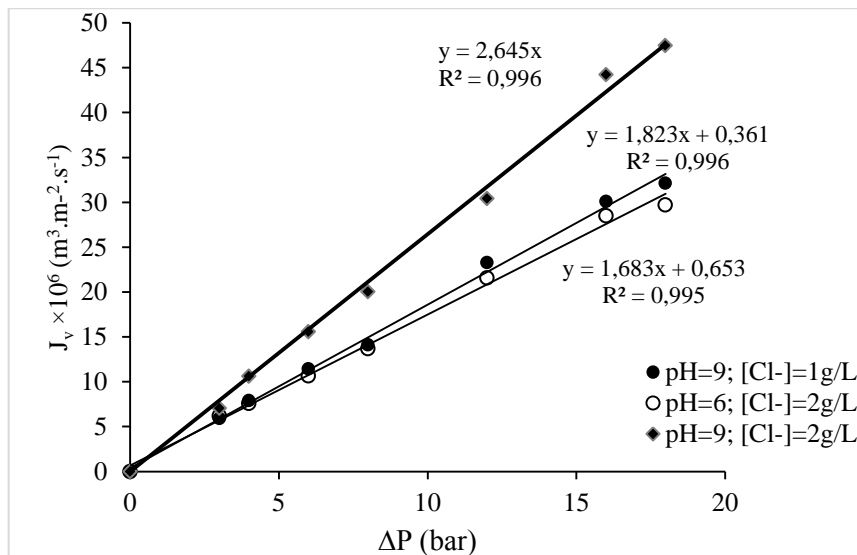


Figura 5.15 – Fluxo de permeado em função da pressão transmembranar para cada ensaio de nanofiltração na membrana TS80.

A Figura 5.15 representa a evolução do fluxo com a variação da pressão. Pode observar-se que para o ensaio com pH = 9, [Cl⁻] = 2g/L o fluxo é maior, enquanto que os outros ensaios apresentam valores mais baixos e muito próximos. Logo pode confirmar-se que as condições ótimas que proporcionam maiores fluxos de permeado são: pH = 9, [Cl⁻] = 2g/L, isto é, a pH elevados e também concentrações de cloreto maiores a membrana fica mais hidrofílica, o que permite o transporte de mais solvente.

Para fins de comparação com os ensaios com água destilada com a membrana TS80, aos dados experimentais obtidos com a solução de Na₂SO₄ (Figura 5.15) também se aplicou a regressão linear, resultando nas seguintes equações (5.7), (5.8), e (5.9), para pH = 9, [Cl⁻] = 2g/L; pH = 9, [Cl⁻] = 1g/L e pH = 6, [Cl⁻] = 2g/L, respetivamente:

$$J_v = 2,645 \times 10^{-6} \Delta P, \text{ com } R^2 = 0,996 \quad (5.7)$$

$$J_v = 1,823 \times 10^{-6} \Delta P, \text{ com } R^2 = 0,996 \quad (5.8)$$

$$J_v = 1,683 \times 10^{-6} \Delta P, \text{ com } R^2 = 0,995 \quad (5.9)$$

Assim a resistência intrínseca da membrana foi calculada recorrendo à equação 2.26 e considerando que o valor da viscosidade da solução é aproximadamente igual ao da água pura a 16 °C, utilizou-se o mesmo valor de $1,10 \times 10^{-8} \text{ bar} \cdot \text{s}$. A permeabilidade da membrana, L_p , corresponde ao declive das retas (Figura 5.15) obtida por regressão linear, e tem o valor de $2,465 \times 10^{-6} \text{ m}$, $1,823 \times 10^{-6} \text{ m}$ e $1,683 \times 10^{-6}$, para pH = 9, [Cl⁻] = 2g/L; pH = 9, [Cl⁻] = 1g/L e pH = 6, [Cl⁻] = 2g/L, respetivamente. A resistência para cada ensaio está apresentada na Tabela 5.8.

Tabela 5.8 – Resistência da membrana TS80 para cada ensaio com a solução de Na₂SO₄.

Ensaio	R _m (m ⁻¹) x 10 ¹³
pH = 9, [Cl ⁻] = 2g/L	3,437
pH = 9, [Cl ⁻] = 1g/L	4,987
pH = 6, [Cl ⁻] = 2g/L	5,402

Sabendo que a resistência da membrana TS80 com os ensaios com a água destilada obtida foi de $4,71 \times 10^{13} m^{-1}$, pode notar-se pela análise da Tabela 5.8 que, para o ensaio com pH=9, [Cl⁻]= 2g/L, R_m diminuiu porque a membrana foi lavada com uma solução ácida de HCl antes do ensaio, mas já para os restantes ensaios aumentou. A razão para as diferenças existentes entre os valores, ainda que muito próximos, deve-se essencialmente ao fato da utilização da membrana em sucessivas aplicações, aumentando o *fouling*, o que possivelmente terá tido influência no seu desempenho e daí a obtenção de resistências intrínsecas maiores.

O efeito do pH e da concentração na percentagem de remoção de sulfatos está apresentado na Figura 5.16.

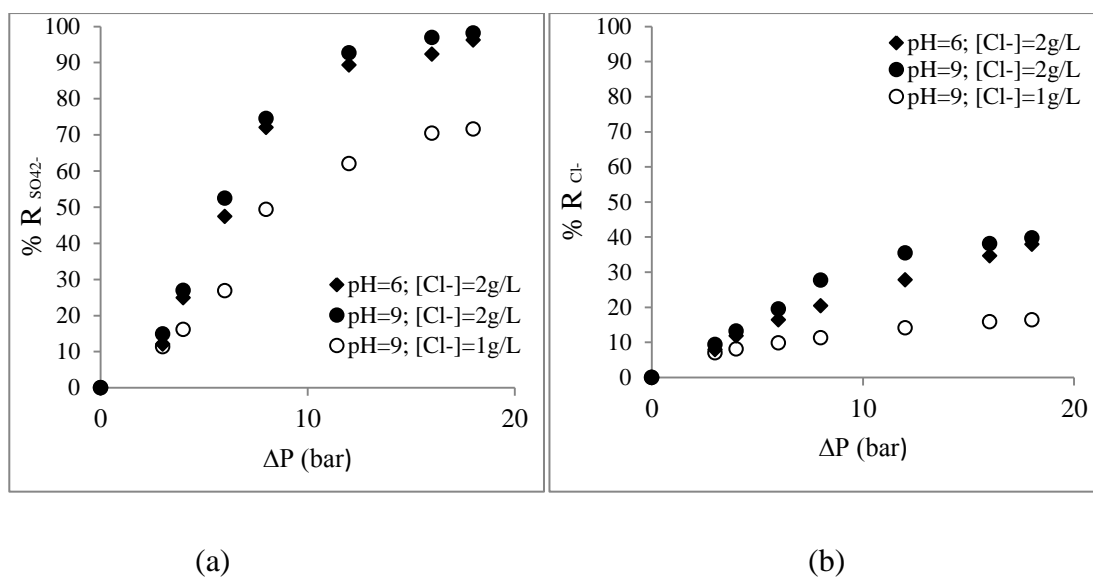


Figura 5.7 – Percentagem de remoção de (a) sulfatos e (b) cloretos em função da pressão transmembranar aplicada.

As maiores percentagens de remoção de sulfato e de cloreto foram alcançadas para o ensaio onde a concentração de cloreto é de 2 g/L e o pH de 9, como já era de esperar tendo em conta as conclusões anteriormente referidas sobre o comportamento do fluxo e da rejeição de SO₄²⁻ para a membrana TS80.

O aumento da pressão transmembranar proporciona maiores fluxos de permeado, pois o transporte convectivo através da membrana torna-se mais importante que o transporte difusivo dos iões e deste modo a percentagem de rejeição de sulfatos aumenta. Contudo, esta tendência é contrariada pelo efeito da polarização da concentração e assim, percentagens de rejeição constantes são encontradas a pressões e fluxos de permeado elevados. Assim se explica o fato das percentagens de rejeição de SO_4^{2-} se tornarem constantes para pressões transmembranares elevadas, sendo este efeito também descrito por Gomes *et al.* (2009).

5.3 Integração dos Processos

Nesta seção avalia-se o desempenho da integração da nanofiltração e permuta iónica para remover os iões SO_4^{2-} , Cl^- , Na^+ e Ca^{2+} da água. A permuta iónica irá funcionar como um pré-tratamento e posteriormente a solução tratada irá servir de alimentação à unidade de nanofiltração de modo a remover e a recuperar os iões mencionados. Também será apresentada uma breve avaliação dos custos de consumo de energia de processos referidos na literatura idênticos ao estudado neste trabalho.

Para o presente trabalho, a integração dos processos de permuta iónica e nanofiltração foi conseguida recorrendo aos resultados de Gaspar (2014) e com base nos resultados obtidos para a membrana TS80. Isto é, preparou-se soluções com concentrações de sulfatos e cloretos próximas das concentrações obtidas após os ensaios de permuta iónica (27357,9 mg/L de sulfatos e 1099 mg/L de cloretos), simulando a água do mar. Na Figura 5.17 está representado esquematicamente o processo integrado IEX-NF com as concentrações dos principais iões da água do mar, na corrente de alimentação e na corrente de permeado.

Na Tabela 5.9 estão mostrados os resultados obtidos para o ensaio com as soluções preparadas e com as condições ótimas de operação ($\text{pH} = 9$, $[\text{Cl}^-] = 2\text{g/L}$ e 10 bar) com a membrana TS80.

Tabela 5.9 – Resultados obtidos com os ensaios da simulação de integração com a membrana TS80.

Ião	Concentração na alimentação (mg/L)	Concentração no permeado (mg/L)	Eficiência de remoção (%)
SO_4^{2-}	25206,00	804,60	96,81
Cl^-	2236,50	1562,00	30,15
Na^+	9398,90	526,00	94,40

Da análise à Tabela 5.9, verificam-se percentagens de remoção acima dos 90% para os iões SO_4^{2-} e Na^+ , mostrando ser bastante satisfatório a utilização de um processo que integra a IEX e a NF para a dessalinização da água do mar.

O Decreto-Lei nº 306/2007, de 27 de agosto, estabelece o regime da qualidade da água destinada ao consumo humano, tendo por objetivo proteger a saúde humana dos efeitos nocivos resultantes da eventual contaminação da água. O referido Decreto-Lei, refere como parâmetros indicadores, o valor de 250 mg/L para as concentrações de iões cloreto e sulfato, e 200 mg/L para a concentração de iões sódio (APA, 2016).

Comparando estes valores com as concentrações no permeado indicadas na Tabela 5.8, verifica-se que estas concentrações excedem os parâmetros indicativos referidos no Decreto-Lei, o que indica a necessidade de mais um tratamento da corrente de permeado, isto é, sugere que o processo deve funcionar com duas unidades de nanofiltração em série.

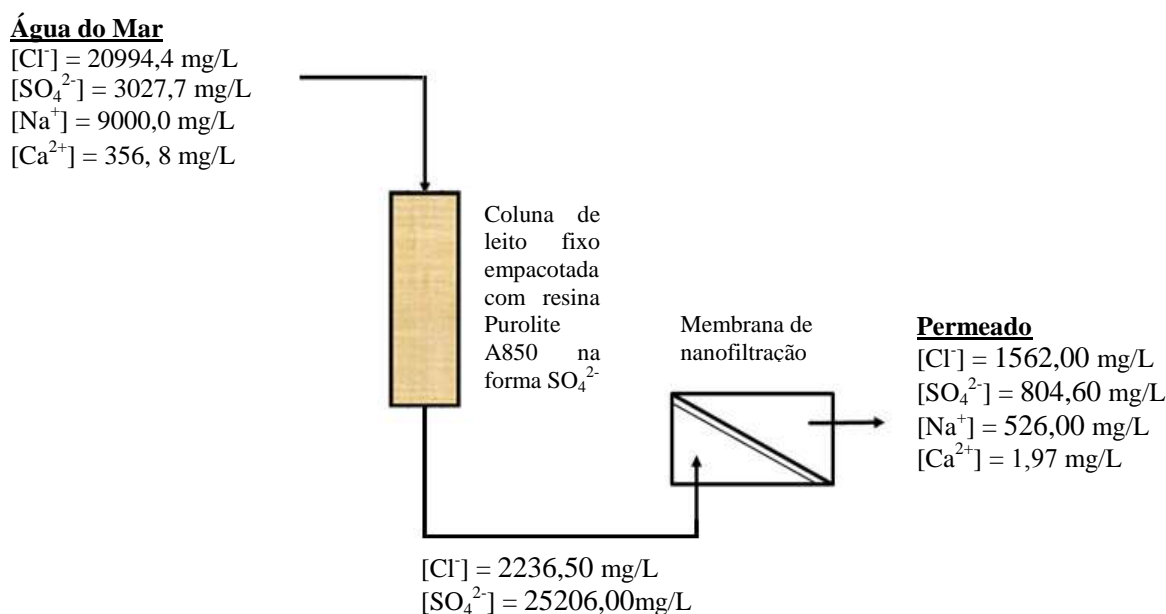


Figura 5.8 – Esquema ilustrativo do processo híbrido estudado com as respetivas concentrações iónicas na alimentação e no permeado (com concentrações de entrada na coluna de IEX de Gaspar (2014) e as soluções preparadas no presente trabalho).

A Figura 5.18 corresponde a um sistema piloto HIX-NF desenvolvido por Hilal *et. al* (2015), ilustrando um processo híbrido piloto.



Figura 5.9 – Ilustração de um sistema piloto HIX-NF.

A dessalinização como processo para obtenção de água potável acarreta custos. Os custos totais são afetados por fatores variáveis de acordo com múltiplos pressupostos. Bernat *et al.* (2010) apontam os fatores mais relevantes:

- Disponibilidade de recursos hídricos, e, mais especificamente, à sua quantidade, qualidade e proximidade com os usuários finais;
- Tecnologia de dessalinização e capacidade da unidade;
- Fatores ambientais e custos de energia;
- Impostos específicos de regulamentação no sector da água;
- Eficiência no serviço de entrega;
- Os investimentos em manutenção da rede de distribuição.

No presente trabalho apenas serão retratados, de forma breve, os custos de energia com os processos permuta iónica e nanofiltração e a sua integração.

O custo da energia é o fator mais preponderante no custo da exploração da instalação. A disponibilidade e o consumo de energia são dos elementos mais importantes e, muitas vezes determinantes, na escolha do método de dessalinização. Por exemplo, a energia determina que a maioria das unidades de *Multistage Flash Distillation* (MSF) operem em países produtores de petróleo, enquanto as unidades de osmose inversa (OI) são mais comuns em regiões onde se registam baixas reservas de água doce, mas existe uma boa fonte de água do mar disponível (Araújo, 2013).

Os sistemas híbridos que combinam processos térmicos e de membrana ou outros estão sendo estudados como opções promissoras para melhorar o aspecto económico. Estes métodos apresentam uma série de vantagens relativamente aos métodos clássicos de separação na medida em que possuem custos energéticos inferiores, não envolvem mudança de fases e funcionam bem à temperatura ambiente.

Estudos realizados por Zhou *et al.* (2015), à escala piloto, com um processo HIX-NF, revelam que as resinas de permuta iónica poliméricas trocam os iões monovalentes na água do mar com os iões divalentes de forma eficaz tal como em processos NF. O processo de NF apresentou % de rejeição do sal Na₂SO₄ superiores a 98%, tendo um consumo total de energia de apenas 0,9 kWh/m³, o que conduziu a uma redução de 50% comparando com processos de OI. O sistema híbrido IEX-NF de dessalinização proporciona um avanço na poupança de energia, mas os custos e vida útil de resina de permuta iónica ainda limitam suas aplicações.

Na Tabela 5.10 estão apresentados alguns valores obtidos de estudos do consumo energético em processos de nanofiltração e híbrido IEX-NF, à escala piloto.

Tabela 5.10 – Estudos do consumo energético em processos de NF e HIX-NF.

Processo	Água de alimentação (g/L)	Fluxo de água doce (L/m ² .h)	Permeado (mg/L)	% Rejeição (TDS)	Consumo de energia (kWh/m ³)
NF	Água do mar (37,5)	30,6	250	99,42	-
HIX-NF	NaCl (32,7)	3,85	233	99,4	0,89

Fonte: Zhou *et al.*, 2015.

Já o processo de permuta iónica tem demandas de energia operacionais mínimas e, normalmente requer apenas eletricidade para operar pequenas bombas para bombear fluidos sob baixa pressão hidráulica. Além disso, o custo de capital do equipamento de permuta iónica é menor do que os da OI e da destilação. O custo de um sistema de permuta iónica típica varia de aproximadamente € 0,072 a € 0,099 para 49,7 m³/h de água tratada ou € 0,036 a € 0,063 a 199,9 m³/h dependendo da composição do afluente (Water Treatment Catalog and Decision Tool, 2016).

A dessalinização é sempre mais cara do que as fontes convencionais de água doce, a um custo de € 0,15 a € 0,80/m³ de água salobra, e € 0,70 a € 1,80/ m³ de água do mar (Araújo,

2013). Atualmente há um interesse crescente na construção de instalações de destilação adjacentes a centrais de energia para usar o calor perdido na produção de eletricidade para executar o processo de dessalinização.

É de referir que o custo energético varia com diversos parâmetros, entre os quais, o caudal de água destilada necessário, a temperatura da água do mar e a temperatura ambiente.

A eletricidade, o gás e o petróleo representam as fontes convencionais de energia para as unidades de dessalinização, no entanto os impactes ambientais, reconhecidos pelo recurso a este tipo de energias, são cada vez menos desejáveis, aumentando a procura por energias mais limpas e renováveis (eólica, solar ou geotérmica). Pois estas representam uma alternativa segura e viável até em regiões mais remotas, onde o acesso às fontes convencionais é dificultado (Bernat *et al.*, 2010).

6. Conclusões e Trabalho futuro

Esta seção inclui as principais conclusões do presente trabalho e sugestões para trabalho futuro.

O presente trabalho teve como objetivo principal o estudo de um sistema de dessalinização baseado nos processos de permuta iônica (IEX) e nanofiltração (NF) para produzir água potável.

Na primeira fase do estudo, avaliou-se o processo de IEX, procedendo à realização de ensaios de equilíbrio de permuta iônica com o objetivo de avaliar o sistema binário $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$, utilizando a resina aniônica, Purolite A850 na forma Cl^- e elaborou-se um modelo em Matlab para simular a saturação em coluna de leito fixo, com a resina na forma SO_4^{2-} . O modelo matemático inclui equações de conservação de matéria no fluido interparticular (balanço de massa a um elemento de volume), isotérmica de equilíbrio de permuta $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$, equações de conservação de matéria na partícula (transferência de massa intraparticular traduzida pelo modelo LDF), condições fronteira e condições iniciais. Com base na otimização da ode23t e usando o Método das Linhas (por discretização da variável dependente C ao longo da variável independente z e posterior resolução do sistema de equações diferenciais obtido para cada t , utilizando as Diferenças Finitas nas derivadas) simulou-se a saturação em coluna de leito fixo. Em relação à avaliação do processo de nanofiltração, estudou-se a separação seletiva de íons Cl^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} e Na^+ utilizando as membranas SelRo MPF-34 e TS80.

Na avaliação ao processo de IEX, obteve-se o valor de 2,933 meq/g_{RS} para a capacidade total de permuta iônica da resina Purolite A850 na forma Cl^- . Os estudos de equilíbrio realizados permitiram obter as isotérmicas de permuta iônica para o sistema em estudo, a diferentes concentrações de Na_2SO_4 nas soluções. Os dados experimentais revelaram que o aumento da massa de resina proporciona um aumento da percentagem de remoção de sulfatos da solução, mas a quantidade de sulfatos adsorvidos por unidade de massa de resina diminui. Foi possível verificar também que o pH da solução de equilíbrio se mantém constante ao longo do processo de permuta iônica e que a quantidade de sulfato adsorvido por unidade de massa de resina aumenta com o aumento da concentração de sulfato na solução inicial. O fator de separação, $\alpha_{\text{SO}_4^{2-}, \text{Cl}^-}$, revelou ser dependente da concentração total da solução, o que permite concluir que o comportamento do sistema é não ideal, contudo conseguiu-se um ajuste razoável de um modelo aplicado às isotérmicas em termos de frações

iónicas equivalentes, que teve por base o fator de separação médio de cada ensaio. Ainda por análise do fator de separação, verificou-se que para concentrações elevadas de Na_2SO_4 (0,5 mol/L) na solução inicial o íon sulfato é preferencialmente adsorvido pela resina em detrimento do íon cloreto. Este fato é reforçado pela análise das isotérmicas em termos de frações iónicas equivalentes, a partir da qual se obteve uma isotérmica favorável à adsorção de SO_4^{2-} , pela resina para a concentração inicial de 0,5 mol/L. Da simulação em Matlab ao processo de saturação na IEX em coluna de leito fixo, verificou-se que o Modelo LDF ajusta bem aos dados experimentais obtidos por Gaspar (2014).

Ao nível do processo de NF, na análise do efeito da concentração inicial, do pH e da pressão foram considerados os parâmetros operatórios mais importantes. Verificou-se que, a percentagem de remoção de sais aumenta com o aumento da pressão transmembranar. Mas à medida que a concentração da alimentação aumenta, o fluxo de permeado e a percentagem de rejeição de íões Cl^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} e Na^+ diminuem. De modo que foram realizados estudos para encontrar as condições ótimas de operação. Da análise estatística ao planeamento fatorial experimental conclui-se que os valores ótimos das condições operatórias para alcançar maiores percentagens de remoção são $\text{pH}=9$, $[\text{Cl}^-] = 2\text{g/L}$ e pressão transmembranar igual a 10 bar.

Em conclusão, a integração do processo de IEX com a NF mostrou ser, de fato, uma opção bastante atrativa para a dessalinização da água. As elevadas percentagens de rejeições dos vários íões constituintes da água do mar, verificadas a nível experimental, e a diminuição dos custos energéticos, aludem que a proposta do trabalho pode ser uma perspectiva positiva e de sucesso para o mercado.

Após o estudo realizado neste trabalho surgiram aspetos passíveis a melhorias futuramente, com o intuito de aperfeiçoar a tecnologia aqui descrita.

A realização de uma análise económica mais detalhada, a fim de conhecer a viabilidade económica da proposta em estudo, comprando-a com outros processos como a osmose inversa, os térmicos e os que englobam energias renováveis.

Seria de extrema importância realizar um estudo de impactes ambientais destes processos, visando apurar onde se devem fazer melhorias.

Seria conveniente averiguar o desempenho de outras resinas de permuta aniónica de modo a possibilitar a realização de um estudo comparativo entre várias resinas.

Em relação ao processo de NF, considera-se importante investigar mais características das membranas, o efeito do *fouling* e o efeito da pressão osmótica. Considera-se ainda, de grande interesse avaliar o desempenho do funcionamento de duas unidades de nanofiltração em série, em que a corrente de permeado da primeira unidade seria alimentada a uma segunda unidade de nanofiltração. O tratamento/ estudo do retido (resíduo).

Bibliografia

- Al Abdulgader, H., Kochkodan, V., Hilal N., Hybrid ion exchange Pressure driven membrane processes in water treatment: A review, *Separation and Purification Technology*, 116 (2013) 253-264.
- Al-Sahali, M., Hisham, E., Developments in thermal desalination processes: design, energy, and costing aspects, *Desalination*, 214 (2007) 227-240.
- Alegria, R. J. M. R., Estudo da transferência de massa intraparticular entre resinas de permuta iónica e aminoácidos. Dissertação de Mestrado. Instituto Superior de Engenharia de Coimbra, Departamento de Engenharia Química e Biológica. Coimbra, (2012)
- Ameri, M., Mohammadi, S., S., Hosseini M., Seifi M., Effect of design parameters on multi-effect desalination system specifications, *Desalination*, 245 (2009) 266-283.
- APA. Agência Portuguesa do Ambiente. Obtido em 29 Julho 2016, de <http://www.apambiente.pt/index.php?ref=16&subref=7&sub2ref=15&sub3ref=93>
- Aquastat. Water Uses, United Nations. Obtido em 12 Junho 2016, de http://www.fao.org/nr/water/aquastat/water_use/index.stm.
- Araújo, A. C. S. P. A., Contribuição para o Estudo da Viabilidade/Sustentabilidade da Dessalinização enquanto Técnica de Tratamento de Água. Dissertação de Mestrado. Universidade Nova de Lisboa. Faculdade de Ciências e Tecnologia. Lisboa, (2013).
- Bahar, R., Hawlader M., Study of falling film evaporation process in a vapor compression desalination system, *Desalination and Water Treatment*, 39 (2012) 21-32.
- Baker, R., W., *Membrane Technology and Applications*, 2^a Ed., Wiley, (2004).
- Balanyà, T., Labanda, J., Llorens, J., Sabaté, J., Separation of metal ions and chelating agents by nanofiltration, *Journal of Membrane Science*, 345 (2009) 31-35.
- Bernat, X., Gibert, O., Guiu, R., Tobella J., Campos C., The economics of desalination for various uses, Water Tecnology Center, Barcelona, Espanha, (2010)

- Bodalal, A. S., Abdul_Mounem, S.A., Salama H. S., Dynamic modeling and simulation of MSF desalination plants, *Jordan Journal of Mechanical and Industrial Engineering*, (2010) 394-403.
- Boss, C. B., Fredeen, K. J., Concepts, instrumentation and techniques in inductively coupled plasma optical emission spectrometry, 3^a Ed., Perkin Elmer Shelton, (1997).
- Bryjak, M., Wolska J., Kabay N., Removal of boron from seawater by adsorption–membrane hybrid process: implementation and challenges, *Desalination*, 223 (2008) 57-62.
- Chang, Z., Zheng, Y., Chen, Z., Zheng, H., Performance analysis and experimental comparison of three operational modes of a triple-effect vertical concentric tubular solar desalination device, *Desalination*, 375 (2015) 10-20.
- Chowdhury, R. K., El-Shorbagy W., *Water Treatment*, em Intech, (2013).
- Cipollina, A., Micale, G., Rizzuti, L., *Seawater desalination - Conventional and renewable energy processes*, Springer Science & Business Media, (2009).
- Draper, A. J., Jenkins, M. W., Kirby, K. W., Lund, J. R., Economic-engineering optimization for California water management, *Journal of water resources planning and management*, 129 (2003) 155-164.
- Drioli, E., Criscuoli, A., Curcio E., Integrated membrane operations for seawater desalination, *Desalination*, 147 (2002) 77-81.
- El-Dessouky, H. T., Ettouney H. M., *Fundamentals of salt water desalination*, 1^a Ed., Elsevier, (2002).
- Gaspar, C. S. S., J., *Dessalinização de água através de um processo híbrido - Permuta iónica-Nanofiltração*, Dissertação de Mestrado. Universidade de Coimbra, Departamento de Engenharia Química. Coimbra, (2014).
- Ferreira, L. G. A., Romão, I. S., Quina, M. J., Equilibrium and kinetic studies on removal of Cu^{2+} and Cr^{3+} from aqueous solutions using a chelating resin, *Chemical engineering journal*, 172 (2011) 277-286.
- Glater, J., The early history of reverse osmosis membrane development, *Desalination*, 117 (1998) 297-309.

Gomes, S., Cavaco, S. A., Quina, M. J., Ferreira, L. G. A., Nanofiltration process for separating Cr (III) from acid solutions: experimental and modelling analysis, *Desalination*, 254 (2010) 80-89.

Guerreiro, M. L. F. B., Dessalinização para produção de água potável: perspectivas para Portugal. Dissertação de Mestrado. Universidade do Porto. Faculdade de Engenharia. Porto, (2012).

Hamed, O. A., Zamamiri, A. M., Aly, S., Lior, N., Thermal performance and exergy analysis of a thermal vapor compression desalination system, *Energy conversion and management*, 37 (1996) 379-387.

Helfferrich, F. G., Ion Exchange. New York: Courier Dover Publications, (1962).

Henthorne, L., Desalination - a critical element of water solutions for the 21st century, *The International Desalination Association*, (2009).

Hilal, N., Al-Zoubi, H., Mohammad, A. W., Darwish, N. A., Nanofiltration of highly concentrated salt solutions up to seawater salinity, *Desalination*, 184 (2005) 315-326.

Hilal, N., Kochkodan, V., Al Abdulgader, H., Mandale, S., A combined ion exchange–nanofiltration process for water desalination: I. sulphate–chloride ion-exchange in saline solutions, *Desalination*, 363 (2015a) 44-50.

Hilal, N., Kochkodan, V., Al Abdulgader, H., Mandale, S., A combined ion exchange–nanofiltration process for water desalination: III. Pilot scale studies, *Desalination*, 363 (2015b) 58-63.

IDA. International Desalination Association. Obtido em 05 Novembro 2015, de <http://www.ida.org>

IGA. Investimentos e Gestão da Água, S.A. Obtido em 07 Julho 2015, de <http://www.iga.pt>

Kabsch-Korbutowicz, M., Majewska-Nowak, K., Winnicki, T., Water treatment using MIEX DOC/ultrafiltration process, *Desalination*, 221 (2008) 338-344.

Kołtuniewicz, A., The history and state of art in membrane technologies, VIII Spring Membrane School Membrane, membrane processes and their application, Opole-Turawa, 23 (2006) 26.

Kochmembrane. Koch Membrane Systems. Obtido em 10 Junho 2015, de <http://kochmembrane.com/Membrane-Products.aspx>

Kucera, J., Desalination: Water from Water, John Wiley & Sons, (2014).

Lenntech. Water treatment solutions. Obtido em 05 Junho 2016, de <http://www.lenntech.com>

Li, C., Goswami, Y., Stefanakos, E., Solar assisted sea water desalination: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 19 (2013) 136-163.

Liu, T., Li, Y., Photocatalysis: Plasmonic solar desalination, *Nature Photonics*, 10 (2016) 361-362.

Lv, L., Sun, P., Gu, Z., Du, H., Pang, X., Tao, X., Xu, R., Xu, L., Removal of chloride ion from aqueous solution by ZnAl-NO₃ layered double hydroxides as anion-exchanger, *Journal of hazardous materials*, 161 (2009) 1444-1449.

Marques, J., Remoção e recuperação do Cr(III) de efluentes da indústria de curtumes. Dissertação de Mestrado. Universidade de Coimbra. Departamento de Engenharia Química. Coimbra, (2013).

MIT Technology Review. A Cheaper Way to Clean Water. Obtido em 09 Junho 2016 de <https://www.technologyreview.com/s/422045/a-cheaper-way-to-clean-water/#>

Morrison, J., Morikawa, M., Murphy, M., Schulte, P., Water Scarcity & climate change, Growing risks for business and investors, Pacific Institute, Oakland, California, (2009).

Nunes, S. P., Peinemann K., Membrane technology, Wiley Online Library, (2001).

Otero, M., Zabkova M., Rodrigues, A. E., Phenolic wast waters purification by thermal parametric pumping: modeling and pilot scale experiments, *Water research*, 39 (2005) 3467-3478.

Pabby, A., Rizvi, S., Sastre, A., Handbook of membrane separations; chemical, pharmaceutical, food and biotechnological applications, Taylor& Francis Group, New York, (2009).

Peinemann, K., Nunes, S. P., Membrane Technology, Volume 4: Membranes for Water Treatment, John Wiley & Sons, (2010).

Perry, R. H., Green, D. W., Perry's Chemical Engineers' Handbook, 7 Ed., McGraw-Hill Professional, (1999).

Portal Laboratorios Virtuais de Processos Químicos. Obtido em 05 Maio 2016, de <http://labvirtual.eq.uc.pt>.

Poulopoulos, S. G., Inglezakis, V. J., Adsorption, Ion Exchange and Catalysis: Design of Operations and Environmental Applications, Elsevier, (2006).

Purolite. Obtido em 12 Março 2015, de <http://www.purolite.com>.

Ressearch, Foundation for Water, A review of current knowledge, Desalination for water supply, FR/R0013, (2015).

Sarkar, S., SenGupta, A. K., A new hybrid ion exchange-nanofiltration (HIX-NF) separation process for energy-efficient desalination: process concept and laboratory evaluation, Journal of Membrane Science, 324 (2008) 76-84.

Schaep, J., Bruggen, B., Uytterhoeven, S., Croux, R., Removal of hardness from groundwater by nanofiltration, Desalination, 119 (1998) 295-301.

Shatat, M., Riffat, S. B., Water desalination technologies utilizing conventional and renewable energy sources, International Journal of Low-Carbon Technologies: cts025, (2012).

Shiklomanov, I. A., Appraisal and assessment of world water resources, Water international, 25 (2000) 11-32.

Silver, R. S., Herd, J. R., Method and apparatus for the multistage flash distillation of a liquid, (1963). In.: Google Patents.

Spiegler, K. S., Principles of desalination, Elsevier, (2012).

Sterlitech. Sterlitech Corporation. Obtido em 04 Junho 2015, de <http://www.sterlitech.com/catalogsearch/result/?q=TS80>

Stuber, M. D., Sullivan, C., Kirk, S. A., Farrand, J. A., Pilot demonstration of concentrated solar-powered desalination of subsurface agricultural drainage water and other brackish groundwater sources, Desalination, 355 (2015) 186-196.

Townsend, R. P., Fundamentals of ion exchange, em Ion exchange processes: advances and applications, (1993).

University of Canterbury. Determination of Chloride by Precipitation Titration with Silver Nitrate - Mohr's Method. Obtido em 02 Março 2015, de http://www.outreach.canterbury.ac.nz/chemistry/chloride_mohr.shtml

Van der Bruggen, B., Vandecasteele, C., Distillation vs. membrane filtration: overview of process evolutions in seawater desalination, *Desalination*, 143 (2002) 207-218.

Venkatesan, A., Wankat, P. C., Simulation of ion exchange water softening pretreatment for reverse osmosis desalination of brackish water, *Desalination*, 271 (2011) 122-131.

Verliefde, A. R. D., Cornelissen, E. R., Heijman, S. G. J., Verberk, J.Q.J.C., The role of electrostatic interactions on the rejection of organic solutes in aqueous solutions with nanofiltration, *Journal of Membrane Science*, 322 (2008) 52-66.

Warczok, J., Concentration of osmotic dehydration solutions using membrane separation processes. Tese de Doutorado. Universitat Rovira i Virgili, (2005).

Water Treatment Catalog and Decision Tool. Ion Exchange. Obtido em 12 Junho 2016, de <http://www.all-llc.com/publicdownloads/IonExchangeFactSheet.pdf>

Williams, P. M., Ahmad, M., Connolly, B. S., Freeze desalination: An assessment of an ice maker machine for desalting brines, *Desalination*, 308 (2013) 219-24.

Wong, L. K., Chen, J. P., Hung, Y., Shamma, N. K., Membrane and Desalination Technologies. Handbook of Environmental Engineering, Springer, (2011).

Yilmaz, I., Kabay, N., Brjyak, M., Yüksel, M., A submerged membrane–ion-exchange hybrid process for boron removal, *Desalination*, 198 (2006) 310-315.

Youssef, P. G., Mahmoud, S. M., Al-Dadah, R. K., Seawater desalination technologies, *International Journal of Innovation Sciences and Research*, 4 (2015) 402-422.

Zhou, D., Zhu, L., Fu, Y., Zhu, M., Xue, L., Development of lower cost seawater desalination processes using nanofiltration technologies—A review, *Desalination*, 376 (2015) 109-116.

Anexos

Anexo A - Dedução das equações do modelo que prevê o comportamento das isotérmicas

A partir da relação entre o fator de separação (α) e as frações iônicas relativas, representadas pelas equações (2.8), (2.10) e (2.11), respetivamente e sabendo que $y_i + y_j = 1$ e $x_i + x_j = 1$, tem-se:

$$y_{SO_4^{2-}} + y_{Cl^-} = 1 \Leftrightarrow y_{SO_4^{2-}} = 1 - y_{Cl^-} \quad A.1$$

$$\text{Ou } \Leftrightarrow y_{Cl^-} = 1 - y_{SO_4^{2-}} \quad A.2$$

$$x_{SO_4^{2-}} + x_{Cl^-} = 1 \Leftrightarrow x_{SO_4^{2-}} = 1 - x_{Cl^-} \quad A.3$$

$$\text{Ou } \Leftrightarrow x_{Cl^-} = 1 - x_{SO_4^{2-}} \quad A.4$$

Da equação do fator de separação (2.8), o ião A será o Cl^- e o ião B será o SO_4^{2-} ; sendo que α para o sistema em estudo será:

$$\alpha_{SO_4^{2-}, Cl^-} = \frac{y_{SO_4^{2-}} \cdot x_{Cl^-}}{y_{Cl^-} \cdot x_{SO_4^{2-}}} \quad A.5$$

Substituindo as equações A.1 e A.3 na A.5, vem:

$$\begin{aligned} \bar{\alpha}_{SO_4^{2-}, Cl^-} &= \frac{(1 - y_{Cl^-}) \cdot x_{Cl^-}}{y_{Cl^-} \cdot (1 - x_{Cl^-})} \Leftrightarrow (1 - x_{Cl^-}) \times \bar{\alpha}_{SO_4^{2-}, Cl^-} = \frac{(1 - y_{Cl^-}) \cdot x_{Cl^-}}{y_{Cl^-}} \\ \Leftrightarrow \bar{\alpha} - \bar{\alpha} \times x &= \frac{x \times (1 - y)}{y} \\ \Leftrightarrow x(1 - y + \bar{\alpha} y) &= \bar{\alpha} y \\ y_{Cl^-} &= \frac{x_{Cl^-}}{\bar{\alpha}_{SO_4^{2-}, Cl^-} - \bar{\alpha}_{SO_4^{2-}, Cl^-} \cdot x_{Cl^-} + x_{Cl^-}} \end{aligned} \quad A.6$$

em que x_{Cl^-} é a fração iônica relativa de cloretos na solução

Substituindo as equações A.2 e A.4 na A.5, fica:

$$\begin{aligned} \bar{\alpha}_{SO_4^{2-}, Cl^-} &= \frac{y_{SO_4^{2-}} \cdot (1 - x_{SO_4^{2-}})}{(1 - y_{SO_4^{2-}}) \times x_{SO_4^{2-}}} \\ \Leftrightarrow (1 - y_{SO_4^{2-}}) \times \bar{\alpha}_{SO_4^{2-}, Cl^-} &= \frac{y_{SO_4^{2-}} \times (1 - x_{SO_4^{2-}})}{x_{SO_4^{2-}}} \\ \Leftrightarrow \bar{\alpha} - \bar{\alpha} \times y &= \frac{y \times (1 - x)}{x} \\ \Leftrightarrow y(1 - x + \bar{\alpha} x) &= \bar{\alpha} x \end{aligned}$$

$$y_{SO_4^{2-}} = \frac{\alpha_{SO_4^{2-}, Cl^-} \times x_{SO_4^{2-}}}{1 - x_{SO_4^{2-}} + \alpha_{SO_4^{2-}, Cl^-} \times x_{SO_4^{2-}}} \quad \text{A.7}$$

em que $x_{SO_4^{2-}}$ é a fração iônica relativa de sulfatos na solução.

Frações iônicas relativas para o sistema em estudo:

- Fase líquida:

$$x_{SO_4^{2-}} = \frac{Z_{SO_4^{2-}} \cdot C_{SO_4^{2-}}^{eq}}{Z_{SO_4^{2-}} \cdot C_{SO_4^{2-}}^{eq} + Z_{Cl^-} \cdot C_{Cl^-}^{eq}} = \frac{2 \times C_{SO_4^{2-}}^{eq}}{2 \times C_{SO_4^{2-}}^{eq} + C_{Cl^-}^{eq}} \quad \text{A.8}$$

$$x_{Cl^-} = \frac{Z_{Cl^-} \cdot C_{Cl^-}^{eq}}{Z_{SO_4^{2-}} \cdot C_{SO_4^{2-}}^{eq} + Z_{Cl^-} \cdot C_{Cl^-}^{eq}} = \frac{C_{Cl^-}^{eq}}{2 \times C_{SO_4^{2-}}^{eq} + C_{Cl^-}^{eq}} \quad \text{A.9}$$

- Fase sólida:

$$y_{SO_4^{2-}} = \frac{Z_{SO_4^{2-}} \cdot q_{SO_4^{2-}}}{q_0} = \frac{2 \times q_{SO_4^{2-}}}{q_0} \quad \text{A.10}$$

$$y_{Cl^-} = \frac{Z_{Cl^-} \cdot q_{Cl^-}}{q_0} = \frac{q_{Cl^-}}{q_0} \quad \text{A.11}$$

Com q_0 e q em mmol/g_{RS}, $C_{SO_4^{2-}}^{eq}$ e $C_{Cl^-}^{eq}$ em mmol/L_{solução}.

Anexo B -Discretização das equações diferenciais parciais (PDE) do Modelo para a saturação:

$$\frac{\partial C_i(z,t)}{\partial t} + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \rho_h \frac{\partial \langle q_i(z,t) \rangle}{\partial t} = D_{ax} \frac{\partial^2 C_i(z,t)}{\partial z^2} - v_i \frac{\partial C_i(z,t)}{\partial z}$$

A equação do balanço de massa é discretizada utilizando o Método das Linhas:

1º) Discretização da variável espacial t, selecionando uma malha de pontos em t

2º) Usar as Diferenças Finitas Centradas de 2ª ordem para aproximar a variável espacial e organizar , isto é, explicitar a derivada de 1ª ordem:

$$\frac{dC_i}{dt} = D_{ax} \cdot \frac{C_{i+1} - 2.C_i + C_{i-1}}{\Delta Z^2} \quad (\text{B.12})$$

3º) Construir o sistema de equações diferenciais ordinárias (ODE) e resolvê-lo por qualquer método de Problemas de Valor Inicial (PVI):

$$i=0: C_0 = \alpha \quad (\text{B.13})$$

$$i=1: \frac{dC_1}{dt} = \frac{D_{ax}}{\Delta Z^2} (C_2 - 2.C_1 + C_0) - v_i \frac{C_1 - C_2}{z} - \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \rho_h k_{LDF} (q^* - q) \quad (\text{B.14})$$

$$i=2: \frac{dC_i}{dt} = \frac{D_{ax}}{\Delta Z^2} (C_3 - 2.C_2 + C_1) \quad (\text{B.15})$$

$$i=N-1: \frac{dC_{N-1}}{dt} = \frac{D_{ax}}{\Delta Z^2} (C_N - 2.C_{N-1} + C_{N-2}) \quad (\text{B.16})$$

$$i=N: C_N = \beta \quad (\text{B.17})$$

Anexo C - Planejamento fatorial das experiências de nanofiltração

♦ Planejamento fatorial $2^4 \Rightarrow 16 + 2 = 18$ experiências

(Com 2 réplicas no ponto central)

Tabela C.1- Matriz obtida do *Statistica* para o planejamento fatorial 2^4 com a membrana SelRo MPF-34.

-1,00000	-1,00000	-1,00000	-1,00000
1,00000	-1,00000	-1,00000	-1,00000
-1,00000	1,00000	-1,00000	-1,00000
1,00000	1,00000	-1,00000	-1,00000
-1,00000	-1,00000	1,00000	-1,00000
1,00000	-1,00000	1,00000	-1,00000
-1,00000	1,00000	1,00000	-1,00000
1,00000	1,00000	1,00000	-1,00000
-1,00000	-1,00000	-1,00000	1,00000
1,00000	-1,00000	-1,00000	1,00000
-1,00000	1,00000	-1,00000	1,00000
1,00000	1,00000	-1,00000	1,00000
-1,00000	-1,00000	1,00000	1,00000
1,00000	-1,00000	1,00000	1,00000
-1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
0,00000	0,00000	0,00000	0,00000

Tabela C.2 – Tradução da matriz para os valores de cada fator em estudo para a membrana SelRo MPF-34 (planeamento factorial 2^4).

Nº do ensaio	Pressão (bar)	pH	[Cl] mg/L	Alcalinidade (mg CaCO ₃ /L)
1	6	3	1000	120
2	18	3	1000	120
3	6	9	1000	120
4	18	9	1000	120
5	6	3	2000	120
6	18	3	2000	120

Tabela C.2 – Tradução da matriz para os valores de cada fator em estudo para a membrana SelRo MPF-34 (planeamento factorial 2^4) (continuação).

Nº do ensaio	Pressão (bar)	pH	[Cl ⁻] mg/L	Alcalinidade (mg CaCO ₃ /L)
7	6	9	2000	120
8	18	9	2000	120
9	6	3	1000	230
10	18	3	1000	230
11	6	9	1000	230
12	18	9	1000	230
13	6	3	2000	230
14	18	3	2000	230
15	6	9	2000	230
16	18	9	2000	230
17	12	6	1500	175
18	12	6	1500	175

Os valores da alcalinidade foram baseados nos dados do IGA, SA; já os valores dos pontos altos e baixos dos outros fatores foram baseados nos resultados obtidos por Gaspar (2014); e os pontos intermédios foram obtidos pela média dos pontos altos e baixos.

♦ **Planeamento factorial $2^2 \Rightarrow 4 + 2 = 6$ experiências**

(Com 2 réplicas no ponto central)

Tabela C.3 – Matriz para os valores de cada fator em estudo para a membrana TS80 (planeamento factorial 2^2).

Nº do ensaio	pH	[Cl ⁻] mg/L
1	3	1000
2	9	1000
3	3	2000
4	9	2000
5	6	1500
6	6	1500

Anexo D- Esquemas de alguns processos de dessalinização:

◆ Processos térmicos

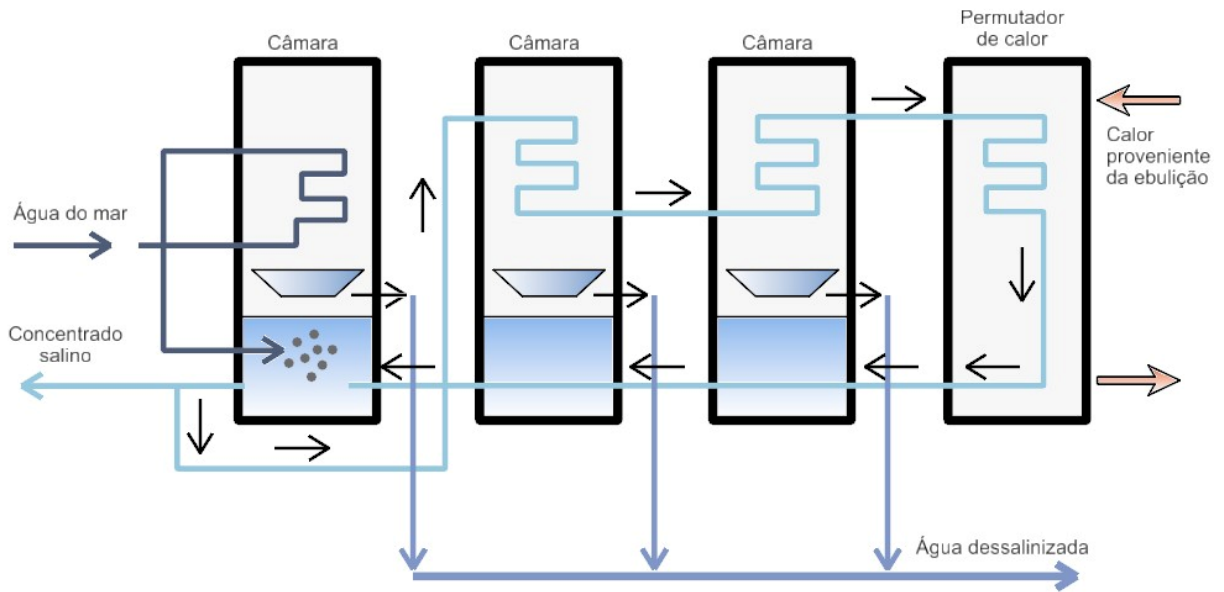


Figura D.1 – Esquema do processo Evaporação Multi-Flash (MSF) (Araújo, 2013).

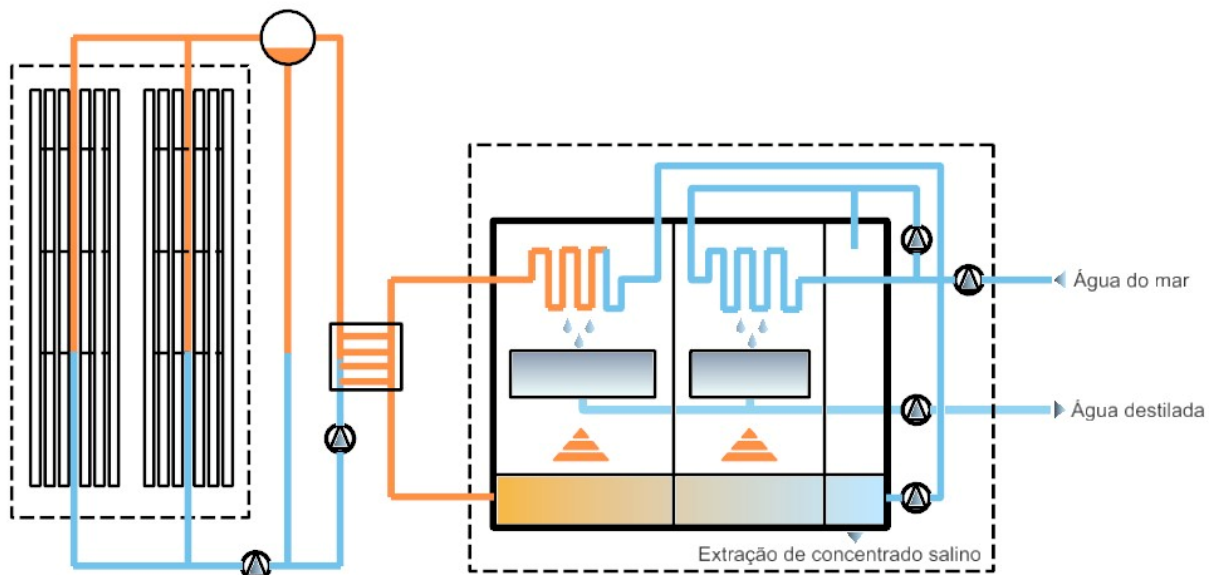


Figura D.2 – Esquema do processo Destilação Múltiplo Efeito (MED) (Araújo, 2013).

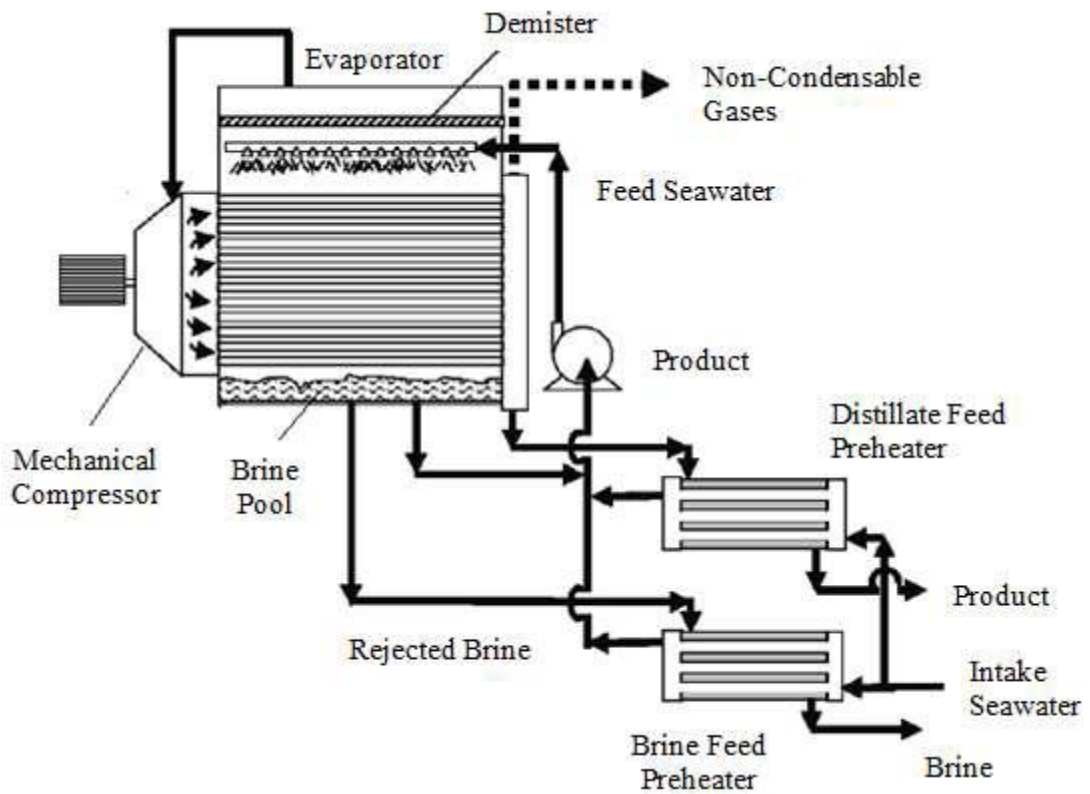


Figura D.3 – Esquema do processo MVC (Al-Sahali and Ettouney 2007)

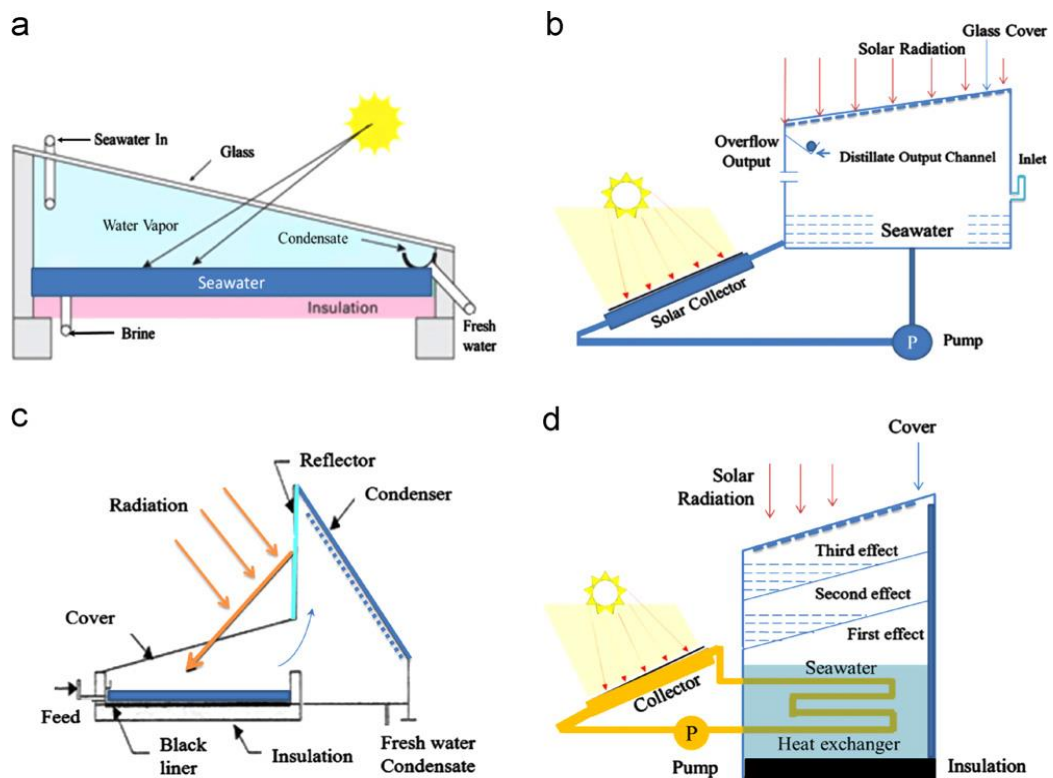


Figura D.4 – Esquemas de instalações de dessalinização solar (a) de estágio único; (b) com coletor; (c) com condensador e (d) multi-estágio (Li, Goswami, and Stefanakos 2013).

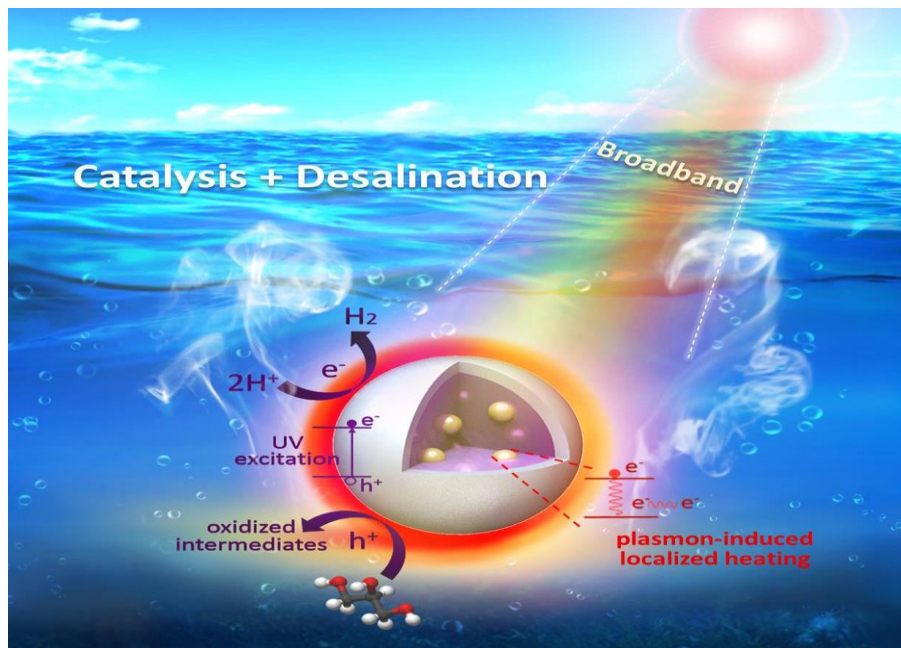


Figura D.5 – Esquema ilustrativo do processo da fotocatalise da água para produção de água potável (Ho Ghim Wei Research Group Nano Energy Lab).