



DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS DE OSMOSE PARA GERAÇÃO DE ENERGIA

Jader Conceição da Silva

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientador: Cristiano Piacsek Borges

Rio de Janeiro
Outubro de 2015

DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS DE OSMOSE PARA GERAÇÃO DE
ENERGIA

Jader Conceição da Silva

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM
ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:



Prof. Cristiano Piacsek Borges, D. Sc.



Prof. Alberto Claudio Habert, Ph.D.



Prof. Frederico de Araújo Kronemberger, D.Sc.



Prof. Luís Guilherme Barbosa Rolim, D.Sc.



Prof. Luiz Eduardo Pizarro Borges, D.Sc.



Eng. Marcel Melo Vasconcelos, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ-BRASIL

OUTUBRO DE 2015

Silva, Jader Conceição da

Desenvolvimento de membranas de osmose para geração de energia/ Jader Conceição da Silva. - Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2015.

XVI, 91 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Cristiano Piacsek Borges

Tese (doutorado) - UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2015.

Referências Bibliográficas: p. 81-91.

1. Osmose direta. 2. Geração de energia. 3. Membranas planas. 4. Acetato de celulose. I. Borges, Cristiano Piacsek. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

*Dedico esta tese ao meu Pai, João Batista (in memoriam) por
tudo o que me ensinou e pelo exemplo de vida.*

AGRADECIMENTOS

A Deus pela vida.

Aos meus Pais João Batista (in memorian) e Severina Maria por seus exemplos de vida.

À minha esposa Angela, pelo amor, carinho, compreensão e companheirismo de sempre.

Ao meu orientador Cristiano Borges, pelos ensinamentos, orientação, ajuda e confiança desde o projeto final de curso de graduação ao término da tese.

À Pesquisadora Neuman e ao Professor Habert pelos ensinamentos, dicas e recomendações durante os seminários de avaliação.

Ao Professor, Mestre e Amigo Carlos Alberto Teixeira pelos ensinamentos e partilha do conhecimento humano de ajuda ao próximo.

Aos voluntários do PVNC que acreditam na construção de um mundo melhor através da educação.

Aos companheiros e companheiras do PAM.

Aos funcionários do PEQ.

Ao CNPq e a Tractebel Energia pela bolsa de estudos.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D. Sc.)

DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS DE OSMOSE PARA GERAÇÃO DE ENERGIA

Jader Conceição da Silva

Outubro/2015

Orientador: Cristiano Piacsek Borges

Programa: Engenharia Química

A osmose é um dos processos com membranas amplamente utilizados na dessalinização de água e nos últimos anos tem sido intensamente investigada com o objetivo de gerar energia limpa e renovável, através da energia livre de mistura envolvida no desague de águas de rios (baixa salinidade) no mar (alta salinidade). Um dos desafios atuais é desenvolver membranas que possibilitem a obtenção de altos fluxos de água e paralelamente controlem a difusão de soluto da solução concentrada para a solução diluída, reduzindo o fenômeno da polarização da concentração interna, e que alcancem a meta de geração 5 W para cada metro quadrado de área de membrana. No Brasil ainda não há relatos sobre estudos de geração de energia através do fenômeno osmótico.

Os testes iniciais de osmose foram conduzidos com membranas comerciais de osmose inversa, que apresentaram alta resistência ao transporte, levando a fluxos osmóticos inferiores a 3 L/(m²·h). Para investigação do fenômeno da polarização da concentração foram sintetizados suportes porosos a partir de soluções poliméricas compostas pelos polímeros por poli (éter sulfona), poli (vinil pirrolidona) e pela variação das quantidades dos solventes N-metil-2-pirrolidona e Dimetil Formamida PES/PVP/(NMP/DMF). Os resultados mostraram que a variação da composição do solvente (NMP/DMF) permitiu a obtenção de diferentes morfologias para o suporte poroso. Para os testes de osmose direta foram sintetizadas membranas com camada seletiva de acetato de celulose (AT) suportada por poli (éter imida) (PEI) e PVP. Os resultados mostraram que o aumento da concentração do polímero base da camada seletiva leva à maior seletividade, na faixa de 30 a 75% de rejeição, com redução de permeabilidade da membrana, de 2,5 a 0,7 L/(h·m²·bar). A comparação das membranas testadas nos sistemas com agitação mecânica e escoamento (com área de permeação cerca de 30 vezes maior) revelaram que a hidrodinâmica exerce forte influência nos parâmetros de transporte.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D. Sc.)

MEMBRANE DEVELOPMENT FOR OSMOTIC POWER GENERATION

Jader Conceição da Silva

October/2015

Advisor: Cristiano Piacsek Borges

Department: Chemical Engineering

Osmotic power generated from salinity gradients via Pressure Retarded Osmosis (PRO) process has been identified as one of renewable 'blue' energy. However, the suitable absence of PRO membranes with satisfactory power density make the process impracticable technical and commercially. The main objective of this work is to obtain membranes by phase inversion technique to PRO and direct osmosis investigation. Poly ether sulfone (PES) and poly vinyl pyrrolidone (PVP) was solubilized in N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) and dimethyl formamide (DMF) solvents to control the support porous structure formation and its influence was investigated in permeation tests. By Scan Electron Microscopy (SEM) was detected in higher NMP concentrations the support porous presented large macrovoids and in permeation tests the NaCl flux was by $0.32 \text{ g}/(\text{h}\cdot\text{m}^2)$. Thin film composite membranes were synthesized cellulose acetate selective layer supported by poly ether imide (PEI) at different polymeric concentrations at 25°C . It was demonstrated that higher cellulose acetate concentrations rise the rejection and decrease the membrane permeability by the polymer segmental mobility reduction was observed at membranes with selective layer 12 and 26.7 m/m%, 2.46 and $1.10 \text{ L}/(\text{h}\cdot\text{m}^2\cdot\text{bar})$, respectively. The experimental results were used to estimate the power density using 0.5 mol/L NaCl concentration and deionized water. The experiments revealed the water permeability can be more important than osmotic flux in PRO. The power density was proportional to water permeability and the maximum, about $10 \text{ W}/\text{m}^2$, was obtained to thin film composite membrane using 12% m/m cellulose acetate at selective layer polymeric solution.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

1.1	Introdução, contextualização e objetivos	1
1.2	Estrutura da tese	6

CAPÍTULO 2 – ESTADO DA ARTE E REVISÃO DA LITERATURA

2.1	Energia renovável	7
2.2	Osmose direta para geração de energia	10
2.2.1	Membranas, módulos e formas de operação	19
2.3	Membranas poliméricas	21
2.3.1	Formação de membranas por inversão de fases.	21
2.3.2	Inversão de fase por mudança de composição	22
2.4	Aspectos termodinâmicos envolvidos no processo de imersão-precipitação	26
2.4.1	Separação de fases em misturas binárias	26
2.5	Estado da arte em membranas poliméricas para osmose direta	29
2.5.1	Materiais utilizados	29

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

3.1	Membranas comerciais	34
3.2	Seleção dos materiais para síntese de membranas	35
3.3	Metodologia experimental	37
3.3.1	Preparo das soluções poliméricas	37
3.3.2	Preparo de membranas planas	37
3.4	Caracterização das membranas	39
3.4.1	Morfológica	39
3.4.2	Propriedades de transporte	40
3.4.2.1	Permeabilidade hidráulica	40
3.4.2.2	Rejeição salina	41
3.5	Soluções salinas	42
3.6	Sistemas de osmose direta	42
3.6.1	Sistema com agitação mecânica	42
3.6.2	Sistema com recirculação das soluções	43

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1	Propriedades de transporte de membranas comerciais	46
4.2	Membranas anisotrópicas integrais densas de acetato de celulose	49
4.2.1	Morfologia	49
4.2.2	Permeabilidade hidráulica e rejeição salina	50
4.2.3	Testes de osmose direta	52
4.3	Análise de suportes porosos: PES/PVP	56
4.3.1	Morfologia	56
4.3.2	Permeabilidade hidráulica	58
4.3.3	Testes de permeação	59
4.4	Membranas anisotrópicas integrais porosas: PES/PVP/NMP/DMF	61
4.4.1	Morfologia	62
4.4.2	Permeabilidade hidráulica	64
4.5	Membranas anisotrópicas compostas de acetato de celulose e poli(éter imida)	65
4.5.1	Morfologia	65
4.5.2	Permeabilidade hidráulica e rejeição salina	66
4.5.3	Testes de osmose direta	68
4.5.4	Testes de osmose direta com membrana comerciais	71
4.5.5	Comparação do desempenho das membranas sintetizadas e membranas comerciais no módulo do tipo placa-e-quadro	73

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1	Conclusões	77
5.2	Sugestões para trabalhos futuros	79

CAPÍTULO 6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Referência bibliográficas	80
---------------------------	----

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1.	Fenômeno osmótico: (a) natural e (b) para geração de energia	3
Figura 2.1.	Evolução do número de publicações relacionadas a geração de energia através da osmose e previsão para o ano de 2015.	11
Figura 2.2.	Geração de energia através de gradiente de salinidade	11
Figura 2.3.	Fluxo de água em função da diferença de pressão hidráulica para osmose direta natural, osmose direta para geração de energia e osmose inversa e quantidade de energia gerada	14
Figura 2.4.	Polarização da concentração	16
Figura 2.5.	Comparação de fluxo e energia gerada em osmose direta para geração de energia, caso ideal e real.	19
Figura 2.6.	Morfologias características das membranas obtidas por inversão de fase	22
Figura 2.7.	Representação esquemática da técnica de preparo de membranas por imersão-precipitação e transferência de massa entre o filme polimérico e o banho de precipitação. JSol: fluxo de solvente, JNS: fluxo de não-solvente	23
Figura 2.8.	Representação da seção transversal de filme polimérico durante o preparo de membranas por espalhamento simples: (a) durante a exposição ao ar ambiente, (b) após a imersão no banho de precipitação. FP1: frente de precipitação na interface ar-solução polimérica. FP2: frente de precipitação banho-solução polimérica	24
Figura 2.9.	Representação da seção transversal e da vista superior da extrusão de um filme polimérico para obtenção de fibras ocas	26

- Figura 2.10. Superior: Representação da variação de energia livre de mistura em função da concentração de polímero e, Superior: Representação da curva de segunda derivada da energia livre de mistura com a composição da solução polimérica. Φ_P é a fração volumétrica de polímero 27
- Figura 2.11. Representação da separação de fases para um sistema ternário a temperatura constante: polímero (P)/solvente (S)/não-solvente(NS) 29
- Figura 3.1. Fórmulas estruturais dos polímeros utilizados em membranas comerciais; a) Triacetato de celulose (HTI), b) poli(álcool) vinílico (BW30) e c) poli(amida), (BW30 e NF90) 34
- Figura 3.2. Materiais utilizados: a) Polímeros e aditivo (PVP) e b) Solventes e aditivo (FO) 36
- Figura 3.3. Representação esquemática do preparo de solução, espalhamento e imersão da solução polimérica 39
- Figura 3.4. Representação das regiões fotomicrografadas para caracterização morfológica das membranas planas 40
- Figura 3.5. Perfil de fluxo de água pura versus diferença de pressão hidráulica para medida de permeabilidade 41
- Figura 3.6. Fluxograma do sistema de permeação e descrição dos equipamentos 42
- Figura 3.7. (a) Representação esquemática do sistema de permeação de osmose direta e (b) fotografia do sistema de osmose direta com representação da célula, agitadores e célula de condutividade 43
- Figura 3.8. (a) Representação esquemática do sistema de permeação do tipo placa-e-quadro e (b) fotografia do sistema de permeação de osmose direta com recirculação das soluções. 44

- Figura 4.1. Desempenho de membranas comerciais em testes de osmose direta. 46
Solução concentrada: 0,5 mol/L de NaCl; Volume do compartimento da
solução diluída: 1 L.
- Figura 4.2. Fluxo osmótico de água *versus* fluxo inverso de cloreto de sódio: (a) 48
avaliação de membranas comerciais de osmose inversa e nanofiltração (b)
comparação das membranas comerciais e trabalhos da literatura.
- Figura 4.3. Fotomicrografias da membrana de acetato de celulose (a) superfície 49
superior (magnificação: 40.000x) e (b) seção transversal
- Figura 4.4. Desempenho de membrana anisotrópica integral de acetato de celulose. Em 48
teste de osmose inversa. Diferença de pressão hidráulica: 25 bar.
- Figura 4.5. Fotomicrografia da seção transversal da membrana anisotrópica integral de 51
acetato de celulose após testes de permeação
- Figura 4.6. Cinética de transferência de NaCl em teste de osmose direta. Solução 50
concentrada em contato com face (a) dos poros e (b) da pele da membrana
anisotrópica integral de acetato de celulose.
- Figura 4.7. Fluxo osmótico de água e fluxo inverso de sais em função da concentração 54
de cloreto de sódio. Lado da membrana em contato com a solução
concentrada: (a) pele e (b) suporte poroso
- Figura 4.8. Comparação do resultado da membrana anisotrópica integral de acetato de 55
celulose trabalhos da literatura científica
- Figura 4.9. Fotomicrografias das seções transversais dos suportes porosos de PES/PVP 57
com concentração (A) 10/10, (B) 12/12, (C) 14/14 e (D) 16/16 m/m%.
Banho de precipitação: água destilada

- Figura 4.10. Fotomicrografia das superfícies superior e das seções transversais das 57
membrana anisotrópicas integrais porosas de PES/PVP, sintetizadas a
partir da solução com 14/14 %m/m e em banho de precipitação composto
de DMA/Água destilada (%m/m) (a) 0/100, (b) 10/90, (c) 20/80 e (d)
30/70.
- Figura 4.11. Fotomicrografia das superfícies superior e das seções transversais das 58
membrana anisotrópicas integrais porosas de PES/PVP, sintetizadas a
partir da solução 16/16 %m/m e em banho de precipitação composto de
DMA/Água destilada (%m/m) (a) 0/10, (b) 10/90, (c) 20/80 e (d) 30/70
- Figura 4.12. Variação da condutividade da solução diluída em função do tempo para as 60
membranas anisotrópicas integrais porosas de PES/PVP preparadas a partir
das soluções (C) e (D) e em diferentes banhos de precipitação.
- Figura 4.13. Fotomicrografias das seções transversais das membranas anisotrópicas 63
integrais porosas de PES/PVP (14/14 %m/m) preparadas a partir de
soluções contendo diferentes proporções entre os solventes NMP/DMF (%
m/m). Banho de precipitação: água destilada
- Figura 4.14. Permeabilidade hidráulica e fluxo inverso NaCl em função da proporção 65
de NMP e DMF no solvente. PES/PVP na solução: 14/14 %m/m
- Figura 4.15. Fotomicrografias das seções transversais das membranas e superfície 66
inferior obtidas a partir de espalhamento simultâneo de soluções baseadas
em acetato de celulose e em PEI/PVP: (a) M2, (b) M3 e (c) M4. Banho de
precipitação: água
- Figura 4.16. Vazão de permeado e fluxo de NaCl em função do tempo para as 69
membranas (a) M2, (b) M3 e (c) M4
- Figura 4.17. Comparação dos fluxos osmóticos para membranas comerciais testadas 72
nos dois sistemas de permeação

Figura 4.18. Comparação entre os fluxos de NaCl (a) e osmótico (b) para membranas comerciais e sintetizadas testadas no módulo do tipo placa-e-quadro 73

Figura 4.19. Comparação das resistências globais entre as membranas testadas no (a) módulo do tipo placa-e-quadro e na (b) célula com agitação constante 75

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1.	Comparação de trabalhos da literatura em osmose para geração de energia	19
Tabela 3.1.	Soluções poliméricas utilizadas no preparo de membranas planas por espalhamento simultâneo	38
Tabela 4.1.	Fluxos osmótico de água e inverso de NaCl em osmose direta	47
Tabela 4.2.	Fluxo osmótico de água e fluxo inverso de sal para a membrana anisotrópica integral de acetato de celulose	53
Tabela 4.3.	Comparação dos resultados obtidos com dados da literatura científica	55
Tabela 4.4.	Permeabilidade hidráulica dos suportes porosos em L/(h•m ² •bar)	59
Tabela 4.5.	Composição da solução polimérica e do banho de precipitação	61
Tabela 4.6.	Proporção entre os solventes DMF e NMP na solução polimérica	62
Tabela 4.7.	Fluxo de NaCl e permeabilidade hidráulica de membranas de PES/PVP (14/14 %m/m) sintetizadas a partir de soluções com diferentes proporções entre NMP/DMF. Banho de precipitação: água destilada.	64
Tabela 4.8.	Permeabilidade hidráulica e rejeição ao cloreto de sódio das membranas anisotrópicas compostas de Acetato de celulose e PEI/PVP obtidas por espalhamento simultâneo de soluções	67
Tabela 4.9.	Fluxo osmótico e fluxo de NaCl das membrana anisotrópicas sintetizadas a partir de soluções de celulose e PEI/PVP.	70
Tabela 4.10.	Razão entre os fluxos osmóticos na célula com agitação constante e no módulo do tipo placal-e-quadro	72

Lista de símbolos

J	Fluxo de água
ΔP	Diferença de pressão hidráulica
$\Delta \pi$	Diferença de pressão osmótica
E_{\max}	Energia máxima
L_P	Permeabilidade hidráulica
L_S	Permeabilidade do soluto
R	Rejeição ao soluto
PCE	Polarização da concentração externa
PCI	Polarização da concentração interna
CD	Concentração da solução diluída
C_{Dm}	Concentração da solução diluída na interface com a membrana
C_C	Concentração da solução concentrada
C_{Cm}	Concentração da solução cocentrada na interface com a membrana
π_C	Pressão osmótica da solução concentrada
π_{Cm}	Pressão osmótica da solução concentrada na interface com a membrana
k	Coefficiente de transferência de massa
Sh	Número de Sherwood
D	Coefficiente de difusão
d_H	Diâmetro hidráulica
Re	Número de Reynold
Sc	Número de Schmidt
K	Resistência global da membrana
τ	Tortuosidade da membrana
ε	Porosidade da membrana

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 Introdução, contextualização e objetivos

A geração de energia é uma atividade de fundamental importância para diversos setores da sociedade e está diretamente associada ao desenvolvimento social e econômico de um país.

A busca por fontes alternativas ao petróleo está tornando-se uma atividade mandatória em face da necessidade de diminuir impactos ambientais, promover fontes sustentáveis e evitar problemas de abastecimento. O Brasil passou no início da década de 2000 por racionamentos de energia, fato que afetou de forma negativa a produção industrial e o abastecimento doméstico. O reconhecimento da necessidade de pesquisar, desenvolver, diversificar e implementar fontes de energia alternativas e limpas deu-se de maneira relativamente rápida nos anos seguintes pela criação da Empresa de Pesquisa Energética (EPE), através da Lei 10.847 de 15 de março de 2004, e o Programa de Incentivo às Fontes Alternativas de Energia Elétrica (PROINFA), instituído pelo Decreto 5.025, do ano de 2004.

Dentro deste contexto, surge a osmose direta como alternativa potencial, pois faz uso de recursos hídricos cujo balanço de impacto ambiental é praticamente nulo, quando comparado com a geração clássica de energia hídrica, justamente porque o sistema é compacto, não necessitando assim de grandes barragens, e pelo fato das correntes hídricas utilizadas para a geração de energia serem devolvidas ao ambiente, sem qualquer tipo de perda, custo ou alteração do bioma local. Neste sistema ainda é possível integrar produção de água limpa ou potável de acordo com localidade de disposição do sistema. Dentro do contexto de distribuição de energia, a energia osmótica é despachável, ou seja, é aquela que pode ser armazenada e, portanto, fornecida aos consumidores independentemente das condições climáticas locais, diferente da fotovoltaica, eólica e ondas.

Nas últimas décadas, a forte dependência de combustíveis fósseis, associada à necessidade de diminuir a emissão de gases nocivos ao meio ambiente, os quais têm sido frequentemente relacionados como o aumento da temperatura da Terra, ampliaram os investimentos em trabalhos de pesquisa e desenvolvimento de fontes de energias

limpas e renováveis. Grande quantidade de energia não explorada está presente no desague de rios e oceanos. Esta energia é dissipada durante a mistura destas águas (Lee *et al.*, 1981). Quantidades significativas desta energia podem ser recuperadas pelo uso de membranas seletivas. O processo é conhecido como osmose e consiste na retenção dos sais dissolvidos e passagem do solvente (água) através de uma membrana na direção do menor potencial químico do solvente, ou seja, da solução menos concentrada para a mais concentrada na espécie salina. O fluxo de água pode gerar trabalho, convertido em energia elétrica. A energia oriunda de soluções devido a gradientes de salinidade é conhecida como “energia azul”.

A ideia de gerar energia por osmose através membranas surgiu no ano 1954 com o Engenheiro Britânico Richard Pattle (Pattle, 1954), contudo, nos vinte anos posteriores não causou impactos significativos na comunidade científica internacional, o que pôde ser notado pela escassez de trabalhos publicados envolvendo o tema. Em meados da década de 1970, fortemente impulsionado pelo avanço nas pesquisas em síntese de membranas e pela crise internacional do petróleo, o tema ganhou espaço e foi investigado em universidades e centros de pesquisa, como é constatado pelo aumento de publicações relacionadas ao tema, principalmente no período compreendido entre os anos de 1973 e 1990. Após este período, e até o final da década de 1990, o interesse sobre o tema diminuiu devido presença de fontes consideradas mais econômicas, retardando seu desenvolvimento. Atualmente, por razões ambientais e pela necessidade de diversificação da matriz energética, a utilização da osmose direta voltou a ser intensa e amplamente estudada, e por envolver questões estratégicas como geração de energia e água potável, vem ganhando cada vez mais interesse por parte de empresas e universidades.

A partir da salinidade média dos oceanos e da vazão global dos rios, a energia disponível na forma de gradiente de salinidade no mundo foi estimada na faixa de 1,4 a 2,6 TW (Loeb, 1975 e Jellinek *et al.*, 1981). Comparada com as outras fontes de energia originadas em ambientes marinhos, a utilização de gradiente de salinidade pode fornecer energia comparável a obtida por ondas e até cem vezes mais do que a gerada pelas marés (Isaacs *et al.*, 1973 e Wick *et al.*, 1977).

O processo de geração de energia por osmose direta é denominado na literatura científica de *Pressurized-Retarded Osmosis* (PRO), que como enseja o nome, seria o fenômeno osmótico com retardo, o que pressupõe uma força contrária ao fluxo

osmótico natural, que a é pressurização necessária (menor que a diferença de pressão osmótica) para elevar a vazão e pressão da corrente concentrada para processo de geração de energia elétrica. A Figura 1.1 ilustra a osmose para geração de energia.

Na Noruega, país que investe e possui fortes grupos de pesquisa em energias renováveis, está em operação desde 2009, na empresa Statkraft, uma unidade piloto de conversão de energia através do fenômeno osmótico. Atualmente verifica-se uma maior nucleação de grupos de pesquisa envolvendo o tema nos Estados Unidos, Noruega e Singapura como pode ser percebido nas publicações relacionados ao tema nos últimos anos de Achilli *et al.* (2009), Xu *et al.* (2010), Arena *et al.* (2011) e Chou *et al.* (2012). As equipes de pesquisa destes países focam o trabalho no desenvolvimento de sistemas e, principalmente, na síntese de membranas, consideradas como elemento chave e que certamente ditará o futuro desta tecnologia.

No fenômeno osmótico natural o solvente permeia através da membrana devido à diferença de pressão osmótica ($\Delta\pi$), como pode ser observado na Figura 1.1(a), ocasionando uma diferença de nível das duas soluções para equilibrar o potencial químico da água e de sal. Para a geração de energia, o equilíbrio osmótico não é atingido e o fluxo da água a uma certa pressão é utilizado para acionar uma turbina, convertendo, assim, energia química em energia elétrica.

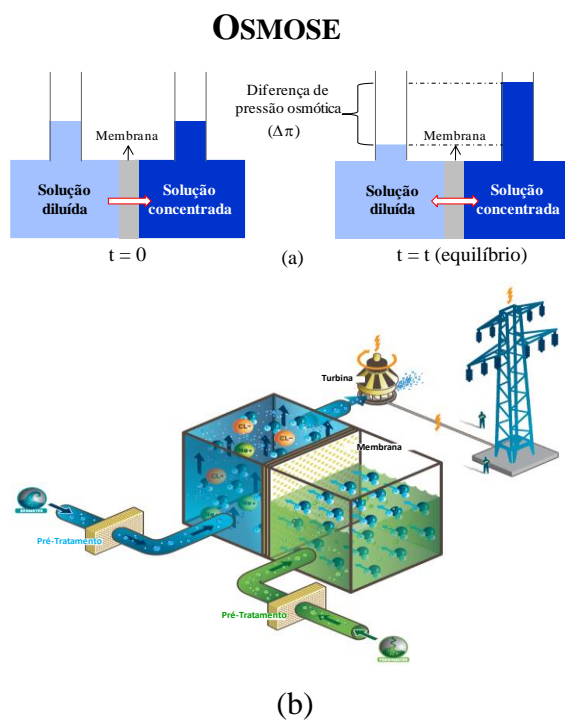


Figura 1.1. Osmose: (a) natural e (b) para geração de energia (Lee *et al.* 1981)

Apesar de os avanços no desenvolvimento do processo e das membranas, o processo de osmose direta para geração de energia, ainda, não é considerado economicamente competitivo, principalmente quando comparado com as fontes de energia de origem fóssil. Para tornar o processo mais competitivo, as propriedades de transporte das membranas, permeabilidade hidráulica e retenção salina, assim como o controle das condições hidrodinâmica e de transferência de massa devem ser aprimoradas.

Por outro lado, a osmose direta apresenta grandes vantagens ambientais em relação processos convencionais de geração de energia, como o fato de utilizar de forma sustentável o meio ambiente, não emitir gases, portanto não contribui para o aquecimento global, e oferecer relativamente maior segurança operacional quando comparada ao uso de petróleo e de energia nuclear que apresentam riscos potenciais de desastres ambientais, como os noticiados nos últimos anos. Desta forma, justifica-se o investimento em pesquisa e desenvolvimento nesta tecnologia com objetivo de sua inserção na matriz energética brasileira.

O desenvolvimento de membranas com melhores propriedades de transporte e seletividade e módulos capazes de maximizar o fluxo osmótico contribuem para maior eficiência através da melhor utilização da força motriz disponível.

Existem diversos estudos para a utilização de fontes alternativas de energia em universidades e institutos de pesquisa espalhados pelo mundo. Mesmo com as características hídricas do Brasil sendo favoráveis, não há relatos sobre estudos envolvendo osmose direta para geração de energia no país. Por esse motivo, a proposta de estudo da osmose para geração de energia torna-se inovador no cenário nacional. Neste sentido, a experiência acumulada em síntese e processos com membranas do Laboratório de Processos de Separação com Membranas do Programa de Engenharia Química da COPPE/UFRJ contribuirá para o desenvolvimento de área estratégica para o país que é a geração de energia.

As motivações principais para o desenvolvimento deste trabalho estão relacionadas a um novo tema sobre geração de energia limpa e renovável, possibilidade de avançar em área estratégica para o desenvolvimento do país, e contribuição pelo estudo de membranas poliméricas. Por apresentar grande extensão de suas regiões costeiras, onde há presença de estuários e diversidade em recursos hídricos, o Brasil

pode ser considerado como um país com alta potencialidade para implementação futura do processo de geração de energia através do fenômeno osmótico.

Neste contexto, a presente tese tem como o principal objetivo a obtenção de membranas para geração de energia através do fenômeno osmótico. Os objetivos específicos incluem 1) Investigar o preparo de membranas planas em diferentes condições de síntese para obter informações com relação aos mecanismos envolvidos em sua formação e possibilitar o controle da morfologia e suas implicações nas propriedades de transporte, fluxo e seletividade; 2) Estabelecer a relação entre a morfologia dos suportes porosos para minimizar o efeito de polarização da concentração interna; 3) Investigar a influência das condições de operação: pressão, vazão, temperatura e concentração da solução salina sobre o desempenho do processo; 4) Avaliar módulos na configuração placa-quadro.

1.2 Estrutura da tese

Além do primeiro capítulo, esta tese foi estruturada com mais quatro capítulos, incluindo o de Referências Bibliográficas. Os objetivos de cada foram: Capítulo 1, introduzir o assunto, apresentar as motivações para o estudo do tema e definir os objetivos; Capítulo 2, revisar e discutir fundamentos de síntese e transferência de massa em membranas, descrever e discutir o equacionamento do processo de geração de energia através do fenômeno osmótico e apresentar e discutir trabalhos recentes relacionados ao tema da tese; Capítulo 3, apresentar a metodologia empregada ao longo dos trabalhos experimentais, como a seleção de polímeros, sistemas e módulos de permeação; Capítulo 4, apresentar e discutir os resultados experimentais relacionados à síntese de membranas e testes de permeação; Capítulo 5, apresentar as conclusões do trabalho bem como sugestões para trabalhos futuros; Capítulo 6, descrever as referências bibliográficas utilizadas nesta dissertação.

Este trabalho foi selecionado na forma de artigo para apresentação oral no Congresso Ibero-Americano de Ciência e Tecnologia de Membranas, no ano de 2012, na Cidade de Salta, Argentina.

Em fevereiro de 2012, este trabalho foi contemplado com uma bolsa de estudos pela Tractebel Energia, empresa de energia ligada à Agência Nacional de Energia Elétrica.

CAPÍTULO 2

ESTADO DA ARTE E REVISÃO DA LITERATURA

Este capítulo tem como principais objetivos abordar alguns aspectos com relação à geração de energia renovável no Brasil e descrever o processo osmótico para a geração de energia, suas limitações, bem como processo de obtenção de membranas pela técnica de inversão de fases.

2.1 Energia renovável

O rápido desenvolvimento da economia global tem aumentado notadamente a demanda por energia, principalmente nos países emergentes. A forte dependência de combustíveis fósseis, mudanças climáticas atribuídas à emissão de gases para atmosfera e maior rigor nas legislações, acompanhados de intenso apelo social pela preservação do meio ambiente, tem aumentado o interesse em energias consideradas limpas (Vine, 2008). Uma das primeiras estratégias para reduzir a dependência de combustíveis fósseis que se tem notícia foi baseada na redução do consumo, pela implementação de programas focados na demanda energética e utilização mais eficiente em ambientes considerados ‘chaves’, como o industrial e o doméstico. Entretanto, os impactos destes programas não foram suficientemente analisados (Baños *et al.*, 2011).

Uma segunda estratégia para alcançar estes objetivos consiste no uso de fontes de energia renovável, não apenas em larga escala, mas também em sistemas que sejam completamente autônomos (Zhou *et al.*, 2010). A geração de energia renovável é reconhecida como menos competitiva comparada aos sistemas tradicionais de geração de energia elétrica, principalmente pelo alto custo de manutenção. No entanto, fontes de energia renovável possuem diversas vantagens, tais como a redução da dependência de combustíveis fósseis, pouca ou nenhuma emissão de gases na atmosfera e o fato de serem praticamente livres de desastres ambientais, como os noticiados em passado recentemente, seja na sua origem ou na própria geração, como aquele que é considerado o maior desastre ambiental da indústria do petróleo, provocado por uma rachadura no poço e consequente vazamento de óleo da empresa *British Petroleum*, no mar do Golfo do México, no mês de Abril de 2010. Além deste, o fenômeno natural, conhecido como Tsunami, que ocorreu em março de 2011 afetou drasticamente a usina nuclear de Fukushima, no Japão, espalhando material radioativo como o Iodo-131 em dimensões

territoriais não estimadas. Num primeiro momento, do ponto de vista social, fatos como estes suscitam e estimulam sociedades e governos a investirem em tecnologias de geração de energia mais seguras, limpas e que ofereçam menos riscos ao meio ambiente.

Uma decisão importante para os governos e empresas envolvidas com o tema é implantar ou não sistemas de energia renovável em determinada região, considerando aspectos de potencial de geração e os impactos locais para, somente assim, determinar qual será a fonte mais adequada. Diversos autores pesquisam e avaliam as principais fontes de energia renovável, considerando indicadores de sustentabilidade. Segundo Evans *et al.* (2009) os principais fatores são: custo da energia elétrica para o consumidor, emissão de gases na atmosfera durante o tempo de vida da tecnologia, disponibilidade dos recursos renováveis, eficiência da conversão de energia, área requerida para instalação, consumo de água e impactos sociais. Dentre as tecnologias avaliadas, o autor destaca a energia eólica que relativamente possui a menor emissão de gases na atmosfera, menor consumo de água e impacto ambiental favorável. No entanto, é a que necessita de maior área de instalação e ainda possui alto custo quando comparada com as fontes hidroelétrica, fotovoltaica e geotérmica, principalmente quando considerada a questão da transmissão.

O Brasil possui uma grande variedade de climas e uma das maiores biodiversidades do planeta. Estas características colocam o país numa posição favorável em termos de disponibilidade de recursos naturais, mas ao mesmo tempo impõe um desafio considerável que é o de assegurar a exploração sustentável destes recursos. Segundo Motta (1996) este desafio é imposto porque ainda existe de certa forma uma competição entre crescimento econômico e conservação do meio ambiente. A falta de fiscalização e controle de atividades industriais, expansões das fronteiras agrícolas e processos de urbanização constituem exemplos que podem resultar em degradação de recursos hídricos, destruição de florestas e poluição atmosférica.

Até a década de 1970, a ‘variável’ meio ambiente era simplesmente negligenciada ou pouco considerada nas políticas de desenvolvimento econômico, provavelmente por aproximar a ideia que crescimento econômico poderia não degradar o meio ambiente. A partir da Conferência das Nações Unidas sobre o Meio Ambiente, realizada em Estocolmo em 1972, os cientistas começaram se preocupar com o conceito de sustentabilidade associado a desenvolvimento econômico (Pereira *et al.*, 2011).

O setor elétrico brasileiro é basicamente hidrotérmico, caracterizado pela forte presença de grandes reservatórios, localizados em várias bacias hidrográficas, os quais são próximos aos centros de consumo. Segundo dados do Plano Decenal (2008-2017) da Empresa de Pesquisa Energética (EPE), a capacidade hidroelétrica brasileira é complementada pelas fontes térmicas e nucleares, totalizando uma capacidade instalada de 107 Gigawatts. Estudos realizados pela EPE, Agência Internacional de Energia e o CentroClima/COPPE/UFRJ mostram que até o ano de 2030 o consumo de energia elétrica crescerá mais de 4,5% ao ano, criando a necessidade de adicionar, no mínimo, 100 Gigawatts na atual capacidade instalada.

Em sua vasta dimensão territorial, o Brasil possui uma variedade de recursos, mas determinadas explorações podem requerer grandes investimentos e causar impactos ambientais significantes (Pereira *et al.*, 2008). No caso particular da energia hidroelétrica, o Brasil explora apenas cerca de 30% de seu potencial, estando grande parte do percentual restante situado em locais ambientalmente sensíveis como na região Amazônica. Mesmo explorando esta pequena parcela, ainda existem discussões intensas, embargos ambientais e políticos envolvendo especialistas, governantes e comunidades vizinhas. No Brasil, pode-se citar como exemplo a usina hidrelétrica de Belo Monte, cuja obra foi iniciada em 2011, com planejamento de geração comercial era previsto para fevereiro de 2015, não tendo até o presente momento sido inaugurado.

A crise de abastecimento de energia elétrica vivida nos anos de 2001 e 2002 mostrou a necessidade de investimento no setor. No ano de 2004, através da lei de número de 10.847, foi criada a Empresa de Pesquisa Energética, mostrando desta forma a preocupação e o reconhecimento do governo brasileiro de se investir no setor energético. No mesmo ano, com o intuito de promover a diversificação da Matriz Energética Brasileira, buscando alternativas para aumentar a segurança no abastecimento de energia elétrica, além de permitir a valorização das características e potencialidades regionais e locais, o Ministério de Minas e Energia, através do Decreto de número 5.024, de 2004, criou o Programa de Incentivo às Fontes Alternativas de Energia Elétrica (PROINFA), ratificando a intenção disponibilizar diferentes fontes de abastecimento em nível nacional.

Em face da diversidade de recursos hidrográficos brasileiros, baixa exploração dos mesmos, alta capacidade de geração aliada ao baixo impacto ambiental e por poder ser considerada inovação dentro do setor elétrico, a osmose direta mostra-se como um

processo de conversão de energia elétrica com fortes expectativas de pesquisa e desenvolvimento com as vantagens de ser uma tecnologia limpa e sustentável.

2.2 Osmose direta para geração de energia

Osmose é estudada intensivamente por cientistas em diversas disciplinas das ciências e engenharias. Os primeiros pesquisadores estudaram a osmose através de materiais naturais, entretanto, desde a década de 1960 atenção especial é dedicada à utilização de materiais sintéticos, percebendo-se assim o avanço das ciências com membranas nas últimas décadas (Cath *et al.* 2006). Osmose é o fenômeno natural que ocorre quando duas soluções de concentrações diferentes separadas por membrana seletiva que permite a passagem do solvente da solução menos concentrada em soluto (alto potencial químico em relação ao solvente) para a mais concentrada (baixo potencial químico em relação ao solvente), a fim de equilibrar o potencial químico entre as soluções (Habert *et al.* 2006).

O interesse pelo processo osmótico aumentou em diferentes aplicações, destacando-se o setor farmacêutico (Cath *et al.* 2006), dessalinização de água (Phuntsho *et al.* 2014), pré-tratamento para osmose inversa (Bamaga *et al.*, 2009), remoção de traços orgânicos (Alturki *et al.* 2013), tratamento de efluentes (Lutchmiah *et al.* 2014) e geração de energia (Li e Chung, 2014). O gráfico da Figura 2.1 mostra o perfil do número de publicações relacionadas unicamente ao tema ‘geração de energia através do fenômeno osmótico’, exemplificando o crescente interesse pelo fenômeno osmótico.

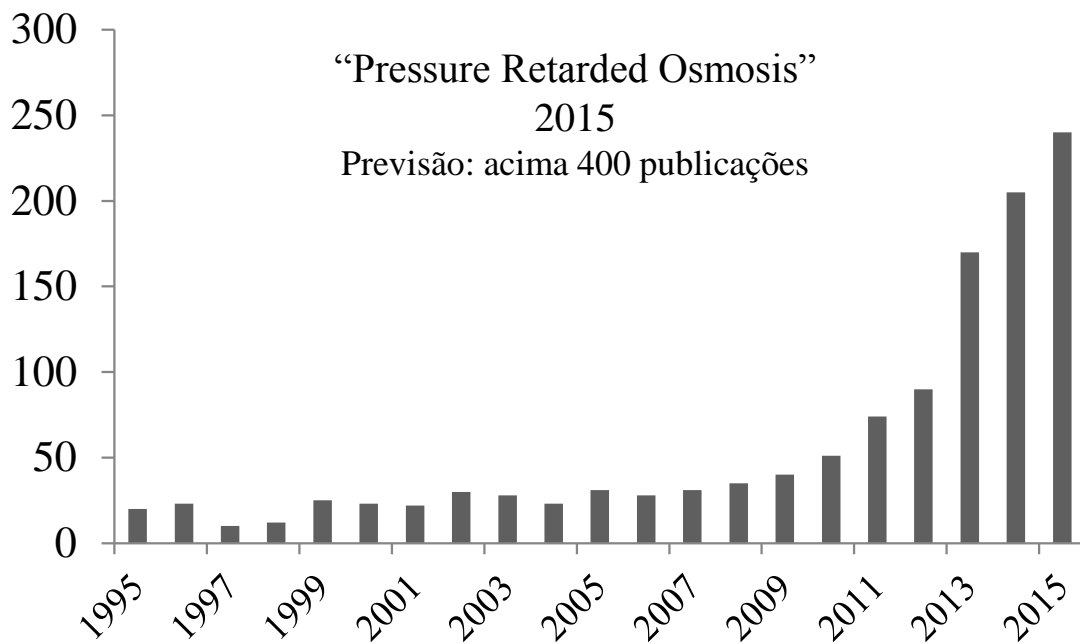


Figura 2.1. Evolução do número de publicações relacionadas a geração de energia através da osmose e previsão para o ano de 2015. Fonte: www.sciencedirect.com (Outubro/2015).

O crescimento de publicações relacionadas ao fenômeno osmótico pode ser percebido principalmente as relacionadas ao meio ambiente e tratamento de efluentes.

A osmose direta para a geração de energia é também considerada como uma forma indireta de energia solar (Lee *at al.* 1981) e com utilização inicialmente em estuários, como é ilustrado na Figura 2.2.

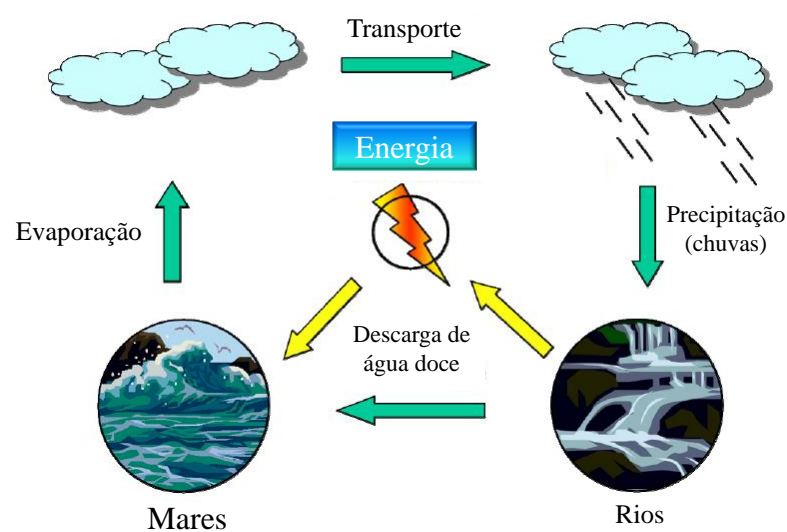


Figura 2.2. Geração de energia através de gradiente de salinidade. Adaptado de Długołęcki (2009).

Inicialmente a água de mares (alta salinidade) evapora e, após o acúmulo em nuvens, precipitam em rios (baixa salinidade). E no deságue da água do rio no mar haverá gradiente de salinidade que pode ser convertido em energia pelo processo osmótico, devido à energia livre de mistura envolvida nesta etapa. Foi na década de 1950, em uma publicação na revista científica *Nature*, que Richard Pattle mostrou pela primeira vez a possibilidade de geração de energia de forma sustentável através de gradientes de salinidade.

A definição e a concepção da osmose direta como um processo para a geração de energia foram dadas por Sidney Loeb na década de 1970, período que compreendeu a crise mundial do petróleo e o avanço científico em síntese de membranas de acetato de celulose. Neste, que é considerado o primeiro estudo científico de osmose direta para a geração de energia, Loeb fez uma avaliação técnica e econômica sobre o processo que deu origem ao seu segundo trabalho no qual foram avaliados aspectos experimentais como membranas comerciais, transporte de massa através das membranas e quantidade de energia gerada por unidade de área de membrana. Os resultados dos trabalhos mostraram que o processo era viável desde que algumas medidas fossem tomadas para solucionar a baixa quantidade de energia gerada por unidade de área de membrana. Nos testes experimentais os pesquisadores utilizaram membranas comerciais desenvolvidas para o processo de osmose inversa, o que contribuiu significativamente para o baixo desempenho na energia produzida devido a alta resistência a permeação da água nestas membranas. O estudo revelou a necessidade de desenvolver membranas adequadas ao processo de osmose direta para a geração de energia. A falta de membranas específicas é uma das principais limitações para o desenvolvimento desta tecnologia em processos osmóticos (McCutcheon *et al.* 2008).

Dois anos após a publicação dos trabalhos que sinalizaram a viabilidade de geração de energia pelo processo osmótico, Loeb e Metha (1978) identificaram que o fenômeno inerente aos processos de separação por membranas, conhecido como polarização da concentração, que é a alteração da concentração de determinado soluto próximo à superfície membrana, causa efeito adverso e intenso no fluxo de água, especialmente quando o fenômeno ocorre no interior dos poros da membrana, identificando desta forma uma limitação do processo, envolvendo a membrana e a solução.

Loeb e Metha (1979) conduziram experimentos com membranas comerciais *Du Pont Permaset* para avaliar o efeito da pressão osmótica em osmose natural (*Forward Osmosis*, sem pressão hidráulica), osmose inversa e osmose direta para a geração de energia (*Pressure Retarded Osmosis*). Os pesquisadores verificaram que em osmose direta a perda de força motriz não pode ser atribuída apenas ao aumento da concentração de soluto dentro dos poros, mas também devido a precipitação de sais, que fisicamente podem restringir a passagem do solvente (água), e até mesmo provocar efeito osmótico entre a solução e a membrana. Assim, dependendo da quantidade de sal nesta região da membrana, poderá haver remoção de água presente na matriz polimérica, constatando dessa forma que além de membranas adequadas, há necessidade de controle hidrodinâmico do processo.

Lee e colaboradores (1981) desenvolveram um modelo matemático para o fenômeno osmótico com intuito de avaliar o desempenho de membranas comerciais de osmose inversa utilizadas para geração de energia, realizando experimentos de osmose direta natural e de osmose inversa e utilizando parâmetros como rejeição ao soluto, permeabilidade e resistência da membrana. Assim como evidenciado nas pesquisas de Loeb e Metha, no trabalho de Lee ficou constatado que a polarização da concentração dentro dos poros das membranas é um dos fortes limitadores do processo, principalmente por representar o fator de maior impacto na redução da força motriz e conseqüentemente queda no fluxo de água.

A relação e a diferença entre osmose direta natural, osmose inversa e osmose direta para geração de energia, em regime permanente, podem ser compreendidas na Figura 2.3.

Como pode ser observada na Figura 2.3, a região do gráfico que compreende $\Delta P=0$ e o ponto de inversão de fluxo é a utilizada dentro do processo osmótico para geração de energia, pois, em qualquer ponto dentro dessa região teremos que a diferença de pressão hidráulica será sempre inferior à diferença de pressão osmótica. Por este motivo alguns pesquisadores consideram que a osmose direta para a geração de energia é um processo intermediário entre a osmose natural e a osmose inversa (Achilli *et al.*, 2009).

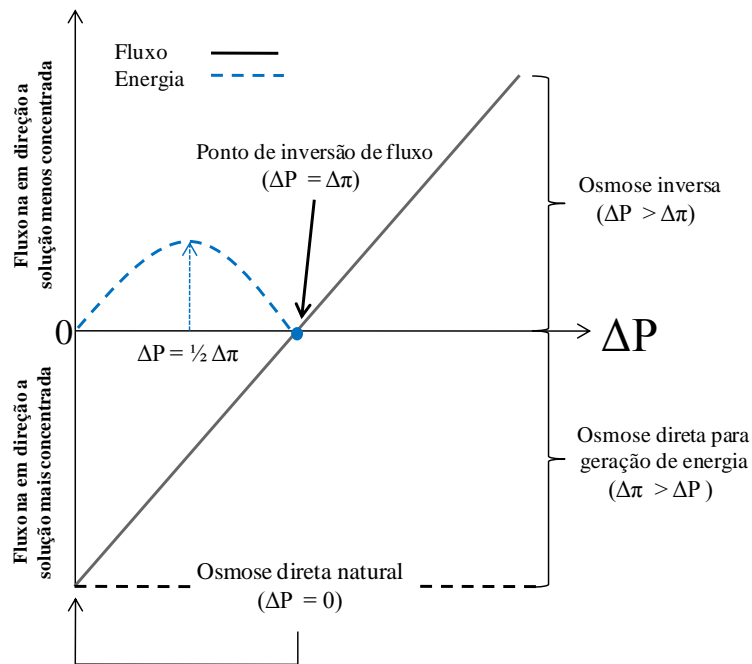


Figura 2.3. Fluxo de água em função da diferença de pressão hidráulica para osmeose direta natural, osmeose direta para geração de energia e osmeose inversa e quantidade de energia gerada. Adaptado de Lee *et al.* (1981).

Na figura anterior observa-se que a relação entre fluxo em função da diferença de pressão hidráulica para os dois estágios osmóticos é linear, podendo ser descrita pela Equação 1:

$$J(\Delta P) = L_p (\Delta \pi - \Delta P) \quad \text{Equação 1}$$

De acordo com Lee e colaboradores (1981) a potência gerada por área de membrana é dada pelo produto do fluxo de solvente através da membrana e a diferença de pressão hidráulica aplicada (Equação 2):

$$E(\Delta P) = J(\Delta P) \times \Delta P \quad \text{Equação 2}$$

Diferenciando a Equação 2 com relação a ΔP pode ser mostrado que a quantidade máxima de energia produzida por área de membrana é alcançada quando a diferença de pressão hidráulica é igual a 50% da diferença pressão osmótica:

$$E_{\max} \left(\Delta P = \frac{\Delta \pi}{2} \right) = L_p \frac{(\Delta \pi)^2}{4} \quad \text{Equação 3}$$

Como pode ser observada na Figura 2.3 a geração de energia possui um perfil parabólico com relação à diferença de pressão hidráulica e, como foi mostrada nas

equações anteriores, a quantidade máxima teórica gerada ocorre quando a diferença de pressão hidráulica é igual à metade da diferença de pressão osmótica. As equações anteriores refletem o comportamento ideal do sistema, ou seja, não considera efeitos e fenômenos inerentes ao processo como, por exemplo, a polarização da concentração e a difusão inversa de sais (passagem de soluto da solução mais concentrada para a menos concentrada), que representa um dos fatores limitantes no processo de geração de energia através da osmose direta, atuando diretamente na redução da força motriz efetiva. Segundo Lee *et al.* (1981) a quantificação da difusão inversa de sais em uma membrana seletiva pode ser obtida através de experimentos de osmose inversa de acordo com a seguinte equação:

$$L_S = \frac{L_P(1-R)(\Delta P - \Delta \pi)}{R} \quad \text{Equação 4}$$

Onde L_S é o coeficiente de permeabilidade do soluto e R é a rejeição da membrana em relação ao soluto, dada pela seguinte expressão:

$$R = 1 - \frac{C_P}{C_C} \quad \text{Equação 5}$$

O fenômeno de polarização de concentração é inerente a qualquer processo de separação e representa o aumento ou a queda da concentração de alguns componentes das fases em contato numa determinada interface. Nos processos com membranas, especialmente aqueles nos quais a membrana utilizada é assimétrica, ou seja, composta por uma fina camada densa e um substrato poroso, como a maioria das membranas de osmose, a polarização pode ser determinante na viabilidade do processo e este aspecto deve ser levado em consideração em projetos de sistemas nos quais a polarização exerce influencia considerável no transporte das espécies envolvidas.

Em osmose direta para geração de energia, a polarização da concentração em membranas assimétricas pode se desenvolver de duas formas: em contato com a pele densa ou dentro dos poros da membrana. No primeiro caso o fenômeno é denominado de polarização da concentração externa (PCE) e o segundo de polarização da concentração interna (PCI). Em osmose direta, a questão da alocação das duas soluções (face da pele ou face dos poros) ainda não está totalmente definida e representa uma 'lacuna' a ser resolvida, visto que grande parte dos trabalhos em síntese de membranas com a finalidade de geração de energia fazem testes experimentais nas duas formas de operação. Até o momento, as pesquisas evidenciam que o escoamento da solução mais

concentrada pela face da pele e da menos concentrada na face porosa é a configuração na qual os fenômenos inerentes ao processo são melhor entendidos e controlados. Esta configuração encontra-se em maior aceitação justamente por minimizar os efeitos de polarização na redução da força motriz do processo pela ação direta na hidrodinâmica do processo nos dois lados da membrana. A Figura 2.4 ilustra o fenômeno da polarização da concentração em osmose direta.

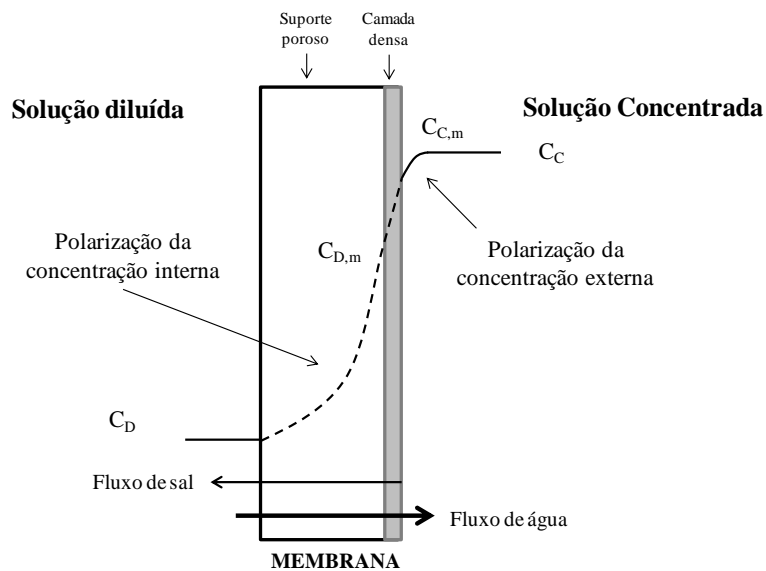


Figura 2.4. Polarização da concentração

Segundo Elimelech *et al.* (1998) a polarização da concentração externa pode ser descrita pela teoria de filme e seu módulo ($\pi_C/\pi_{C,m}$) pode ser calculado pela Equação 6:

$$\frac{\pi_{C,m}}{\pi_C} = \exp\left(-\frac{J}{k}\right) \quad \text{Equação 6}$$

Em que π_C é pressão osmótica da solução concentrada, $\pi_{C,m}$ pressão osmótica da solução concentrada na superfície da membrana. O sinal negativo dentro do termo exponencial é devido ao fluxo de água J ser direcionado para a solução mais concentrada $\pi_{C,m} < \pi_C$. O coeficiente de transferência de massa (k) neste processo pode ser dado:

$$k = \frac{Sh \times D}{d_H} \quad \text{Equação 7}$$

Em que D é coeficiente de difusão do soluto na solução concentrada, d_H é o diâmetro hidráulico e Sh o número de Sherwood que pode ser calculado pela seguinte equação (Achilli *et al.*, 2009):

$$Sh = K' \cdot Re^a Sc^b$$

Equação 8

Onde Sc é o número de Schmidt, K' , a e b são constantes.

A polarização da concentração interna é o resultado do aumento da concentração no interior do poro da membrana e de acordo com Lee *et al.* (1981) o fluxo de água, considerando a PCI em osmose direta para geração de energia é dado pela seguinte expressão:

$$J = L_p \left[\pi_{C,m} \frac{\left(1 - \frac{C_D}{C_{C,m}} \exp(J \cdot K) \right)}{\left(1 + \frac{L_s}{J} [\exp(J \cdot K) - 1] \right)} - \Delta P \right]$$

Equação 9

Na equação anterior, C_D é a concentração da solução diluída, $C_{C,m}$ é a concentração da solução concentrada na superfície da membrana e K é resistência dentro dos poros da membrana definido pela seguinte expressão:

$$K = \frac{l \cdot \tau}{D \cdot \varepsilon}$$

Equação 10

Na expressão anterior l , τ , e ε são a espessura, tortuosidade e a porosidade da membrana respectivamente. Assim como o coeficiente de transferência de massa (k) pode ser utilizado para quantificar a polarização da concentração externa, a resistência global da membrana (K) é pode ser utilizada para determinar a relação entre a polarização da concentração interna e o fluxo de água. De acordo com Lee e colaboradores, a resistência global da membrana pode ser obtida experimentalmente através da seguinte equação:

$$K \cong \frac{L_p \cdot \Delta \pi - J_p}{L_p \cdot J_p}$$

Equação 11

Para considerar os efeitos das polarizações interna e externa no fluxo de água em osmose direta para geração de energia, a Equação 9 pode ser modificada considerando a seguinte equação (Freiman *et al.*, 1997):

$$\left(\frac{\pi_D}{\pi_{C,m}} \right) \cong \left(\frac{C_D}{C_{C,m}} \right)$$

Equação 12

Expressando a pressão osmótica na superfície da membrana da solução concentrada e também a equação 11, temos a seguinte equação para o fluxo de água em osmose direta para geração de energia:

$$J = L_p \left[\pi_c \exp\left(-\frac{J}{k}\right) \frac{1 - \frac{\pi_D}{\pi_c} \exp(J \cdot K) \exp\left(\frac{J}{k}\right)}{\left(1 + \frac{L_s}{J} [\exp(J \cdot K) - 1]\right)} - \Delta P \right] \quad \text{Equação 13}$$

Os parâmetros necessários para calcular o fluxo em osmose direta para geração de energia são obtidos através de experimentos de osmose inversa e osmose direta natural, sem aplicação de pressão hidráulica. O coeficiente de transferência de massa (k) pode ser obtido pelas Equações de 6 a 8, as permeabilidades da membrana (L_p) e do sal (L_s) são determinadas em experimentos de osmose inversa. A resistividade difusional é determinada através de experimentos de osmose direta natural ($\Delta P = 0$) utilizando água deionizada, assim, a Equação 9 pode ser reescrita da seguinte forma:

$$K = \frac{1}{J} \ln \left(\frac{L_p \pi_c \exp\left(-\frac{J}{k}\right) - J}{L_s} + 1 \right) \quad \text{Equação 14}$$

Considerando os parâmetros e os fenômenos envolvidos em osmose direta para geração de energia a Figura 2.3 é reeditada a seguir, destacando as influências destes parâmetros e fenômenos, classificando-os como ideal e real.

A Figura 2.5 ilustra a influência dos parâmetros e fenômenos inerentes ao processo. O fluxo de água é menor no caso real devido principalmente a polarização da concentração. Pesquisas recentes dedicam-se em desenvolver condições que possibilitem o controle do fenômeno da polarização, sobretudo a polarização da concentração interna, maximizando o fluxo de água e, conseqüentemente, a quantidade de energia gerada, concentrando-se no desenvolvimento de membranas que atendam níveis pré-estabelecidos de parâmetros de transporte e, paralelamente, buscando alternativas para o controle hidrodinâmico do processo.

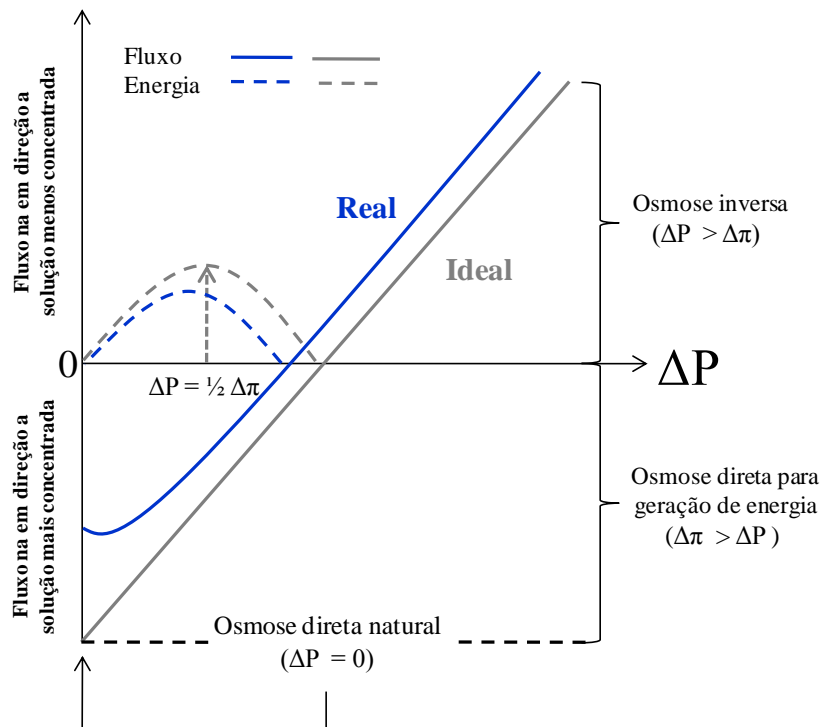


Figura 2.5. Comparação de fluxo e energia gerada em osmose direta para geração de energia, caso ideal e real. Fonte: Lee *et al.* (1981) e Achilli *et al.* (2009).

Alguns pesquisadores buscam fontes de soluções salinas concentradas para aplicação em osmose direta para geração de energia. As soluções utilizadas em geração de energia através de osmose são divididas em três principais grupos, de acordo com a força motriz e a potência gerada por área de membrana (Lieberman *et al.* 2013):

- Água do mar com água de rio, $\Delta \pi = 25$ bar, $5 < E < 10$ W/m²;
- Concentrado da osmose inversa com efluente aquoso, $\Delta \pi = 25$ bar, $10 < E < 20$ W/m²;
- Água do Mar Morto com água de rio, $\Delta \pi = 250$, $50 < E < 100$ W/m².

A classificação definida pelos autores está baseada na faixa de variação das concentrações das soluções e no caso ideal de geração de energia, não considerando fenômenos inerentes aos processos de separação com membranas.

A tabela seguir mostra alguns trabalhos da literatura, comparando geometria da membrana, a pressão hidráulica utilizada e a potência gerada por área de membrana, em testes realizados com água deionizada como solução diluída e 0,50 mol/L de NaCl como solução concentrada.

Tabela 2.1. Comparação de trabalhos da literatura em osmose para geração de energia

Autor	Geometria da membrana	Pressão hidráulica (bar)	Potência/Área de membrana (W/m ²)
Loeb <i>et al.</i> (1976)	Fibra Oca	12,0	0,35
Lee <i>et al.</i> (1980)	Plana	12,5	1,55
Gerstandt <i>et al.</i> (2008)	Plana/ Fibra Oca	10/13	1,3/3,5
Achilli <i>et al.</i> (2009)	Plana	9,7	2,7
Wang <i>et al.</i> (2012)	Fibra Oca	5,0	4,1

2.2.1 Membranas, módulos e formas de operação

As tecnologias de membranas utilizadas em processos de dessalinização são cada vez mais requisitadas, seja para suprimento de água ou geração de energia. Em particular, a osmose direta possui características de baixa propensão a incrustações, altas recuperações de água, condições brandas de temperatura/pressão e baixo consumo energético. Estas características tornam os processos osmóticos economicamente atrativos. Para serem consideradas de alto desempenho, as membranas devem ser sintetizadas com as seguintes características: 1) suporte poroso de baixa espessura, hidrofílico e altamente poroso, para menor propensão a polarização da concentração interna, 2) camada seletiva fina, com rejeições salinas e permeabilidade a água elevadas e 3) propriedades anti-incrustantes. Pesquisadores incluem ainda nesta relação a presença de macrovazios no suporte poroso, entretanto, trabalhos demonstram que dependendo de sua extensão o resultado pode acarretar em fragilidade mecânica da membrana (Sukitpaneenit *et al.*, 2012, Widjojo *et al.* 2011).

Para membranas compostas, os materiais utilizados para síntese de suporte poroso são polissulfona (Yip *et al.*, 2012, Han *et al.* 2012), poli(éter sulfona) (Sukitpaneenit *et al.*, 2012, Widjojo *et al.* 2011) e poliimida (Li *et al.*, 2014). Além destes, materiais celulósicos são utilizados devido às características de baixo custo, facilidade obtenção e alta hidroflicidade.

A síntese de membranas compostas ainda é alternativa para aplicação em osmose para geração de energia. Han e colaboradores (2013) sintetizaram membrana

com camada seletiva de poliamida, obtida através de polimerização interfacial, sobre suporte de poliacrilonitrila, obtido através da técnica de inversão de fases. As membranas foram caracterizadas através de testes de osmose direta, que o fluxo osmótico obtido foi $38 \text{ L}/(\text{h}\cdot\text{m}^2)$ e fluxo de soluto de $2 \text{ g}/(\text{h}\cdot\text{m}^2)$, utilizando água destilada como solução diluída e $1,0 \text{ mol/L}$ de cloreto de sódio como solução concentrada. Os resultados foram utilizados para estimar a quantidade de potência gerada. Mesmo obtendo valores acima de $5 \text{ W}/\text{m}^2$, considerada a potência mínima para viabilidade econômica, o sistema não foi submetido a testes reais de osmose direta para geração de energia com diferença de pressão hidráulica. Outrossim, não foi realizado qualquer avaliação do impacto da redução da força motriz provocada pelo fluxo de NaCl.

Na tentativa de sintetizar membranas com alta hidrofiliabilidade, Ong e colaboradores (2015) sintetizaram membranas compostas por suporte poroso de material celulósico e camada seletiva de poliamida. O suporte foi obtido através da técnica de imersão precipitação e a camada seletiva pela técnica de polimerização interfacial. Após a síntese as membranas submetidas a dois tipos de pós-tratamento: 1) imersão em solução aquosa de dodecilssulfato de sódio (SDS) a 0,3% e glicerol (1%) por 15 minutos, 2), imersão em água destilada por 1 minuto, e permanência na temperatura de 60°C por 1 minuto. Após os dois tratamentos, os pesquisadores limitaram a análise apenas à diferença dos parâmetros de transporte da membrana, na qual houve diminuição de permeabilidade à água para a membrana que foi aquecida, atribuindo esta característica à redução da mobilidade segmental do polímero.

Em processos osmóticos, a polarização da concentração interna ainda é um desafio a ser superado. O suporte poroso é uma região da membrana em que há pouca possibilidade de alterações hidrodinâmicas no regime de escoamento. A tensão interfacial é alta, podendo causar obstrução física do poro, reduzindo a disponibilidade de caminhos para permeação da água (McCutcheon *et al.*, 2008). Na tentativa de aumentar o desempenho das membranas Ong *et al.* (2015) utilizaram SDS na solução diluída em testes de osmose direta para geração de energia. Os autores atribuíram o aumento de 12% no fluxo de água à utilização de SDS na solução diluída, devido à diminuição da tensão interfacial pela utilização do tensoativo.

Para otimizar o processo de geração de energia é necessário manter a máxima diferença de concentração entre as soluções. No entanto, inevitavelmente, duas

contribuições ocorrerão paralelamente para a redução da força motriz e perda de eficiência: a diluição da solução concentrada na interface com a membrana, devido ao fluxo osmótico, e a difusão do soluto na membrana, da solução concentrada para a solução diluída. Com o objetivo maximizar o uso das soluções salinas e reduzir os efeitos de perda de eficiência, Altee *et al.* (2014) propuseram um sistema de geração combinando dois estágios com membranas, em que a saída da solução concentrada do primeiro era utilizada para alimentação de solução concentrada do segundo estágio, aumentando a vazão e a pressão da corrente, utilizando soluções diluídas independentes em cada estágio. Dentre as vantagens numeradas pelos autores, há destaque para o uso de diferentes tipos de membranas dependendo das características da solução diluída. Assim, por exemplo, uma membrana composta com alta permeabilidade pode ser utilizada no primeiro estágio, enquanto que uma membrana de material celulósico com elevada resistência a cloro empregada no segundo estágio. A operação com dois estágios é capaz de gerar mais energia para uma mesma vazão de solução concentrada, em comparação com estágio único, considerando a mesma área de membrana. A evidência de maior eficiência foi demonstrada pelo alcance do máximo de energia obtida, que ocorreu quando $\Delta P = \Delta\pi/1,5$.

Uma das condições para tornar o sistema de geração econômico é que 2/3 da solução concentrada, diluída pelo fluxo osmótico, retorne para o trocador de pressão (recuperador de energia), para pressurizar a solução concentrada que entra no módulo, enquanto que a parcela restante deverá escoar para turbina, convertendo assim energia mecânica em elétrica (Skilhagen *et al.*, 2006).

2.3 Preparo de membranas poliméricas

Membranas poliméricas podem ser obtidas por diversos materiais e empregando-se diferentes técnicas, que por sua vez exercerão função decisiva nas características finais destes materiais. Os principais métodos utilizados no preparo de membranas poliméricas são: sinterização, gravação (*track-etching*), estiramento, técnicas de cobrimento, extrusão de polímero fundido e inversão de fase. A técnica de inversão de fase é uma das mais empregadas na síntese de membranas de osmose. Por esta técnica, a membrana é formada pelo espalhamento de uma solução polimérica ou por extrusão em forma de fibra oca. A seguir, a técnica é detalhada.

2.3.1 Formação de membranas por inversão de fases

O processo de inversão de fases é caracterizado pela desestabilização de uma solução polimérica obtida através da indução do estado de supersaturação na mesma, promovida por alterações em sua natureza química, composição, temperatura ou pressão. Assim, a solução torna-se intrinsecamente instável ou metaestável e tende a se separar em pelo menos duas fases líquidas de composições distintas: a fase mais concentrada no polímero determinará a estrutura da matriz polimérica e a menos concentrada dará origem aos poros (Baker, 2001). A continuação do processo de separação de fases aumentará a concentração da fase rica em polímero o que acarretará em aumento de viscosidade, tornando a transferência de massa menos intensa. Estes efeitos viscosos podem impedir que o equilíbrio termodinâmico seja alcançado, levando a solidificação da estrutura e formação da membrana. Esse processo de solidificação está ligado a fenômenos como cristalização, gelificação e/ou vitrificação e depende da natureza físico-química do sistema polímero-solvente (Baker, 2004).

No preparo de membranas por inversão de fase, a competição entre cada camada da solução polimérica entre a separação de fases líquido-líquido e efeitos viscosos na fase concentrada em polímero irá definir a morfologia da membrana (Nunes *et al*, 2001). Este processo permite a obtenção de membranas com diferentes morfologias: isotrópicas porosas, anisotrópicas com pele porosa e anisotrópicas com pele densa. A Figura 2.6 ilustra as diferentes morfologias.



Figura 2.6. Morfologias características das membranas obtidas por inversão de fase.
(Habert *et al.* 2006)

A possível precipitação da solução polimérica, devido à indução da instabilidade ou da metaestabilidade de uma solução polimérica pode ser alcançada de diferentes formas. Entretanto, somente a técnica de inversão de fase por mudança de composição será destacada.

2.3.2 Inversão de fase por mudança de composição

No método de preparo de membranas pela inversão de fase por mudança de composição da solução polimérica, as perturbações que levam à transferência de massa entre as fases e posterior formação das membranas podem ser realizadas das seguintes formas: precipitação por evaporação do solvente, precipitação por evaporação controlada, precipitação na presença de vapores e precipitação por imersão. Esta última técnica é amplamente difundida e empregada na síntese de diversos tipos de membranas para diferentes aplicações.

A técnica consiste na imersão de um filme polimérico, plano ou em forma de fibra oca, em um banho de não-solvente (Figura 2.7). Neste método o transporte de componentes entre as duas fases em contato, solvente para o banho e não-solvente para o filme, provocará a separação de fases líquido-líquido e posterior precipitação da solução polimérica (Baker, 2004). Por vezes, antes da imersão precipitação é realizada uma etapa em que o filme polimérico é exposto ao ar para evaporação parcial do solvente volátil.

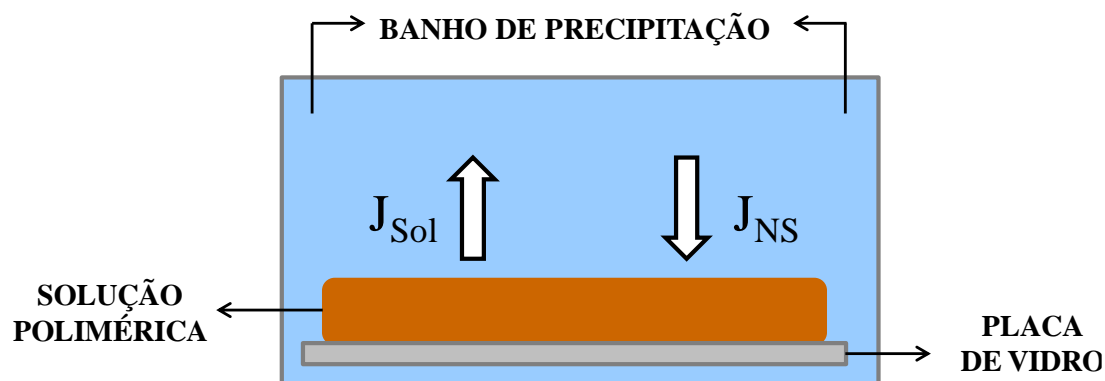


Figura 2.7. Representação esquemática da técnica de preparo de membranas por imersão-precipitação e transferência de massa entre o filme polimérico e o banho de precipitação. J_{Sol} : fluxo de solvente, J_{NS} : fluxo de não-solvente.

O primeiro relato da síntese de membranas por inversão de fase por imersão-precipitação é datado de 1872 e foi realizada por Baranetzky, objetivando o preparo de membranas planas de nitrocelulose (Li, 1994). Somente no século seguinte, em 1963, foram alcançadas as primeiras membranas com aceitação comercial. Os pesquisadores Loeb e Sourirajan (1962) desenvolveram membranas anisotrópicas de osmose para dessalinização de água combinando alta seletividade com grandes valores de permeabilidade, consolidando industrialmente a tecnologia de síntese de membranas.

O desafio permanente é simplesmente melhorar o desempenho de membranas existentes ou obter uma membrana altamente seletiva com a menor espessura de camada seletiva (pele) possível, isenta de defeitos e que ao mesmo tempo possa ser resistente tanto mecânica como quimicamente. As técnicas mais utilizadas para obtenção destas membranas são espalhamento simples e extrusão. No espalhamento simples uma solução polimérica é colocada sobre uma placa e imersa em banho de não-solvente (Pitol-Filho *et al.* 2006).

No preparo da membrana polimérica plana, a solução é colocada sobre um suporte apropriado e processada por intermédio de uma faca de espalhamento com espessura que varia na faixa de 50 a 500 μm . Em laboratório, os suportes geralmente utilizados são placas de vidro, metálicas ou plásticas. Em escala industrial, é utilizado papel *non-woven* como material suporte para as membranas, sendo as mesmas comercializadas aderidas no papel.

Após o espalhamento, o filme polimérico pode ser exposto ao ar ambiente por determinado período. Esta etapa preliminar é utilizada como um fator importante para a formação da camada da pele e dependerá da volatilidade do solvente. A evaporação preferencial de um solvente volátil aumentará a concentração do polímero nas camadas mais superficiais da solução, ocasionando conseqüentemente uma distribuição assimétrica de polímero ao longo do filme. Desta forma, a espessura e/ou a densidade da pele será função do tempo de exposição da solução polimérica. Por outro lado, a absorção de vapor d'água do ar ambiente (Figura 2.8) será predominante caso a volatilidade do solvente seja pequena, com isso haverá uma maior aproximação das camadas mais superficiais da separação de fases líquido-líquido, podendo levar a formação de membranas porosas.

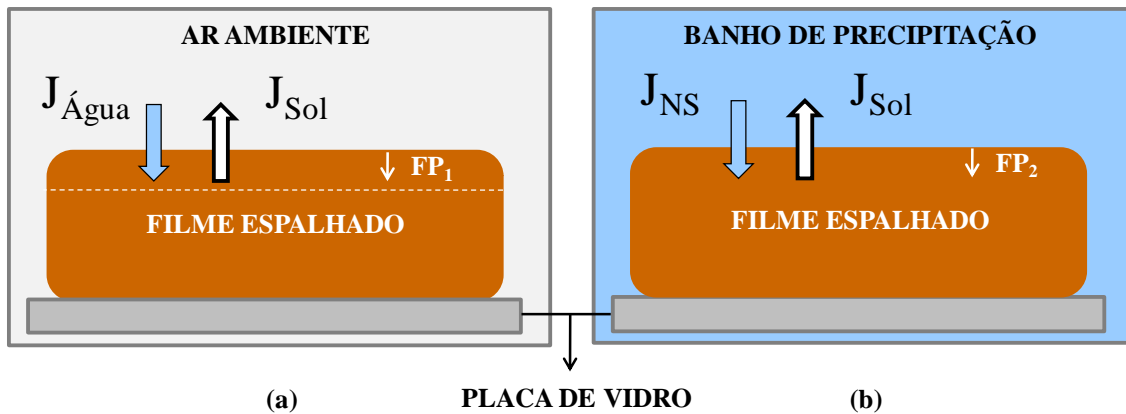


Figura 2.8. Representação da seção transversal de filme polimérico durante o preparo de membranas por espalhamento simples: (a) durante a exposição ao ar ambiente, (b) após a imersão no banho de precipitação. FP₁: frente de precipitação na interface ar-solução polimérica. FP₂: frente de precipitação banho-solução polimérica.

Na etapa seguinte, o filme polimérico é imerso em um banho de precipitação constituído de um não-solvente para o polímero ou de uma mistura solvente/não-solvente. Devido à diferença de potencial químico do solvente e do não-solvente entre as duas fases colocadas em contato, como representado na Figura 2.8(b), será estabelecido um fluxo de solvente para o banho e um fluxo de não-solvente para dentro da solução polimérica. Essa troca de componentes tem duas conseqüências imediatas: a interface entre o filme e o banho é móvel e a composição do filme é uma função do tempo e da posição.

Normalmente, o fluxo de solvente é maior do que o fluxo de não-solvente, causando um aumento gradativo da concentração de polímero na interface filme/banho e conseqüente elevação da resistência à transferência de massa. Esse aumento da concentração de polímero pode levar a condições em que os efeitos viscosos impeçam que a separação de fases líquido-líquido seja alcançada, sendo a membrana, neste caso, formada por fenômenos de solidificação, como gelificação, cristalização e/ou vitrificação. Por outro lado, dependendo das condições envolvidas no transporte de massa, a presença de não-solvente no filme polimérico pode promover uma imediata separação de fases líquido-líquido, iniciada nas camadas interfaciais e propagada em direção ao suporte. A fase diluída em polímero, que dá origem aos poros, pode crescer até que o aumento da concentração de polímero leve à solidificação da fase rica, fixando a estrutura da membrana ao longo do filme espalhado (Carvalho, 2005).

Por fim, a membrana formada pode ser ou não lavada com não-solvente para remoção do solvente residual, sendo seca em seguida. A água é o não-solvente mais empregado em síntese de membranas comerciais devido ao seu baixo custo comparada a outros e a facilidade de obtenção.

A extrusão da solução polimérica é a técnica de obtenção de membranas em forma de fibra oca após a precipitação em um banho de não-solvente. Esta geometria oferece vantagens em relação aos filmes planos pelo fato das membranas serem auto-suportadas e oferecerem alto grau de empacotamento, ou seja, elevada relação de área por de membrana. Esta última característica é altamente desejada em osmose direta para geração de energia. A literatura reporta que a quantidade de energia gerada por área de membrana ainda é considerada pequena, configurando uma limitação técnico-econômica ao processo que pode ser superada pela utilização de membranas em forma de fibra oca. A desvantagem da utilização de membranas de fibra-oca encontra-se na baixa possibilidade de alterações de escoamento.

As fibras ocas podem também ser produzidas pela extrusão de um polímero fundido. Entretanto, a técnica de extrusão seca e úmida utilizando a precipitação por imersão é a que possibilita a maior flexibilidade em termos de morfologia da membrana, podendo ser obtidas fibras ocas anisotrópicas com pele seletiva interna ou externa. A técnica é ilustrada na Figura 2.9.

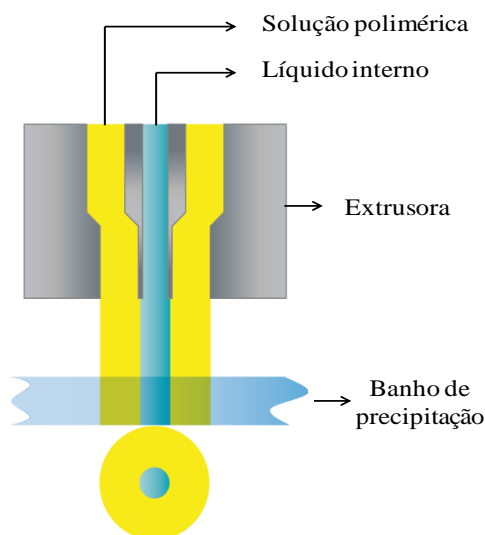


Figura 2.9. Representação da seção transversal e da vista superior da extrusão de um filme polimérico para obtenção de fibras ocas.

A solução polimérica e um líquido responsável pela manutenção do orifício interno são bombeados através de uma extrusora anular em direção a um banho contendo um não-solvente para o polímero base.

2.4 Aspectos termodinâmicos envolvidos no processo de imersão-precipitação

2.4.1 Separação de fases em misturas binárias

A descrição do sistema em termos de composições que determinem regiões de estabilidade e instabilidade para a solução polimérica pode ser feita com base na variação da energia livre de mistura (ΔG_M) e a concentração do polímero na solução polimérica (Bulte *et al.*, 1996).

Para um sistema genérico de N componentes, a energia livre de mistura pode ser expressa da seguinte forma:

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T \cdot \Delta S_M \quad \text{Equação 15}$$

O primeiro termo do lado direito da equação anterior representa a variação de entalpia de mistura e o segundo termo representa a entropia de mistura do processo. Em sistemas de soluções poliméricas a contribuição do termo entálpico é o fator termodinâmico determinante da miscibilidade do sistema.

A separação de fases irá ocorrer quando se atinge um estado termodinamicamente instável, por perturbações na temperatura (T), pressão (P) ou composição da solução, de modo a minimizar a energia livre da mistura. Nesse caso, pode-se afirmar apenas que, T e P especificados, a mistura é mais estável que os componentes puros. Os critérios para minimização da energia livre e para estabilidade termodinâmica local são dados, respectivamente, por:

$$(\Delta G_M)_{\text{Duas fases}} < (\Delta G_M)_{\text{Uma fase}} \quad \text{Equação 16}$$

$$\left[\frac{\partial^2 (\Delta G_M)}{\partial n_i^2} \right]_{T, P, n_j \neq n_i} > 0 \quad \text{Equação 17}$$

Se o critério de estabilidade não for satisfeito, o sistema se dividirá em duas ou mais fases. A partir desta afirmação, os sistemas podem ser classificados como possuindo miscibilidade total, miscibilidade parcial e imiscibilidade total. Para um sistema

genérico que apresenta miscibilidade parcial, as representações esquemáticas da energia livre de mistura e de sua derivada segunda em função da fração volumétrica de polímero são apresentadas na Figura 2.10.

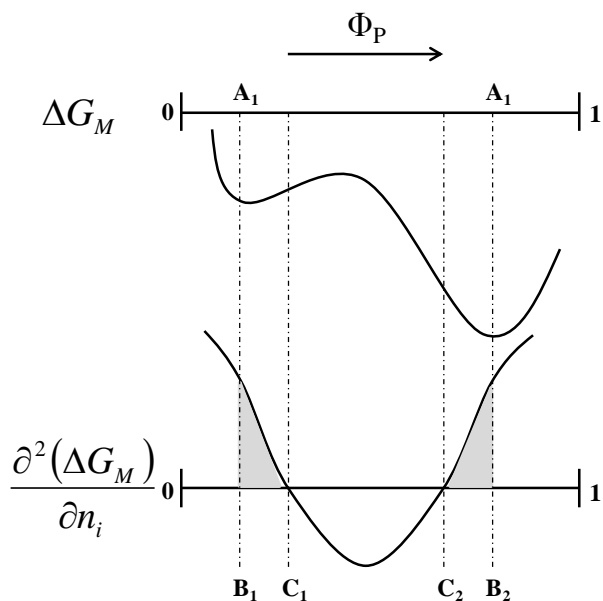


Figura 2.10. **Superior:** Representação da variação de energia livre de mistura em função da concentração de polímero e, **Inferior:** Representação da curva de segunda derivada da energia livre de mistura com a composição da solução polimérica. Φ_P é a fração volumétrica de polímero. Fonte: Carvalho (2005) com adaptações Bulte *et al.* (1996).

Na figura anterior, podem-se distinguir três regiões distintas em função das condições termodinâmicas de estabilidade: regiões estáveis, metaestáveis e instáveis. Os pontos A, B e C delimitam as regiões com diferentes características e representam os pontos de mínimo, tangente e inflexão, respectivamente. As composições que se encontram na região entre os pontos C_1 e C_2 não satisfazem ao critério de estabilidade local (a derivada segunda é menor que zero), de forma que as mesmas são termodinamicamente instáveis. As composições localizadas nas regiões entre B_1 - C_1 e C_2 - B_2 , embora satisfaçam ao critério de estabilidade local, apresentam condições favoráveis para a separação de fases líquido-líquido e são denominadas de metaestáveis. As soluções cujas composições de polímero se encontram entre 0 e B_1 e entre B_2 e 1, satisfazem todas as condições de estabilidade, sendo esta região considerada estável.

Considerado o procedimento mais simples para o preparo de membranas planas (Carvalho, 2005), a técnica de imersão-precipitação pode ser utilizada para o estudo da correlação da transferência de massa entre os participantes da solução polimérica e o banho de precipitação, associando-os à estrutura final da membrana.

O estudo da formação de membranas, para uma temperatura fixa, pode representado através do diagrama ternário ilustrado na Figura 2.11.

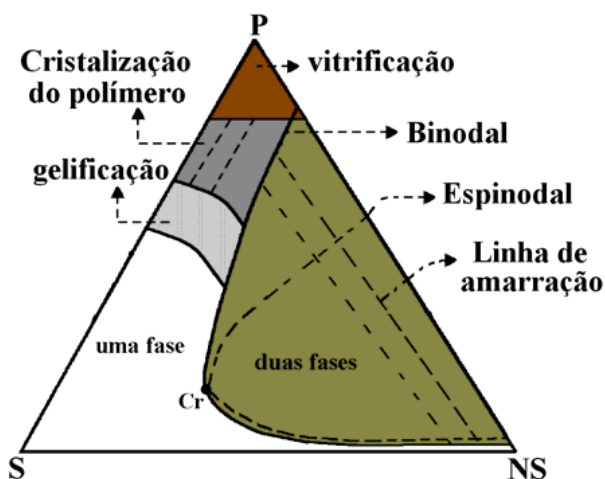


Figura 2.11. Representação da separação de fases para um sistema ternário a temperatura constante: polímero (P)/solvente (S)/não-solvente(NS). Fonte: Ren *et al.* (2010) e Carvalho (2005).

2.5 Estado da arte em membranas poliméricas para osmose direta

2.5.1 Materiais utilizados

A literatura atual mostra uma diversidade de materiais poliméricos utilizados na síntese de membranas para osmose direta, seja para a osmose direta propriamente dita (*Forward Osmosis*) ou para a osmose direta para a geração de energia (*Pressure Retarded Osmosis*).

Para o processo de osmose direta para a geração de energia, de forma geral, pode ser utilizada qualquer membrana densa e seletiva. No passado, diversos materiais naturais e sintéticos foram utilizados em teste de osmose direta. Na década de 1960, período no qual a tecnologia em processos de separação por membranas passou de forma definitiva e intensa da escala laboratorial para a industrial, Loeb e Sourirajan (1962) desenvolveram membranas de osmose inversa de poliamida aromáticas para

aplicação em processos de dessalinização. Com a colaboração de outros pesquisadores, Loeb iniciou a investigação da aplicação desta membrana no processo osmótico para a geração de energia, ampliando assim o campo de atuação dos PSM.

Durante a década de 1990, a empresa *Osmotek Inc.*, atual *Hydration Technologies Inc.*, desenvolveu membrana composta por triacetato de celulose especificamente para o processo de osmose direta para diferentes aplicações. Esta membrana vem sendo avaliada por diversos grupos de pesquisa e sua aplicação foi aprovada em atividades como a purificação de água em atividades militares, hospitalares e para propósitos de entretenimento, bem como a produção de água potável em regiões de baixa disponibilidade deste recurso. A membrana de triacetato de celulose da referida empresa obteve uma forte aceitação na aplicação de processos osmóticos, inclusive para geração de energia, por apresentar maior hidrofiliçidade. Porém, como possui limitações em relação à seletividade, atualmente estes materiais estão sendo trabalhados/modificados por diversos autores os quais atuam principalmente no recobrimento da membrana por uma camada capaz de reduzir e controlar um dos fatores limitantes do processo que é o fluxo inverso de sais.

Diferente das membranas de osmose inversa, as de osmose direta não necessitam ser perfeitamente densas, o que justifica o uso em baixas pressões, podendo ser utilizada em processos que exijam condições brandas de operação. Entretanto, durante síntese destas membranas, uma ‘tela’ (espécie de fina peneira rígida composta de poliéster) é inserida para promover melhor resistência mecânica, propondo rotas tecnológicas para alcançar características desejadas para membranas no processo de geração de energia que são: alta hidrofiliçidade acompanhada por alta rejeição dos solutos, menor porosidade possível da camada suporte (tela) de modo a oferecer maior resistência mecânica e menor barreira ao transporte do solvente.

Embora não apontem de maneira clara as projeções de custo da energia gerada pelo processo osmótico, algumas pesquisas reportam que a geração de energia por área de membrana ainda é relativamente baixa, cerca de 3W/m^2 , (Skilhagen, 2009) de acordo com a empresa norueguesa Statkraft. Este fato está associado ao baixo fluxo de água e a seletividade das membranas atuais. Os desafios atuais concentram-se no desenvolvimento de membranas capazes de agregarem as características anteriormente citadas e que ofereçam maior quantidade de energia por área de membrana, tornando o processo viável em relação à energia gerada por área de membrana.

No início das pesquisas em osmose direta para a geração de energia, foram realizadas diversas tentativas de modificar as membranas de osmose inversa disponíveis para adaptá-las ao processo de geração de energia. Embora em pouco número, algumas pesquisas ainda são realizadas com o intuito de aumentar a hidrofiliabilidade destas membranas, como o trabalho de Arena e colaboradores (2011). Nesta pesquisa os autores realizaram recobrimento com solução polimérica de polidopamina de duas membranas comerciais de osmose inversa BW30 e SW30, compostas de polietersulfona sobre uma camada de PET (*non-woven*). Antes do preparo da membrana modificada, removia-se a o *non-woven* e a camada seletiva de poliamida para após o recobrir o suporte poroso com a solução de polidopamina. Os resultados do trabalho destes autores mostraram que a membrana modificada apresentou rejeições a cloreto de sódio acima de 98% e melhora no fluxo osmótico de 12,8 para 17 L/(h·m²), para a membrana SW30 modificada.

A polidopamina é um material que vem sendo recentemente estudado devido às propriedades hidrofílicas e pelo fato de ser aplicado em conjunto com diversos materiais, inclusive aqueles que possuem alta resistência à adesão, como o Teflon (Poli tetra-fluor-etileno) (Lee *et al.* 2009).

Novas explorações e desenvolvimentos na técnica de obtenção de membranas por inversão de fases e processo de formação de membrana são necessários para sintetizar membranas com camadas de pele ultrafina e com suporte poroso capaz de minimizar o efeito da polarização da concentração interna, mantendo as características de seletividade e fluxo de água.

Desde que Loeb e Sourirajan desenvolveram a técnica de inversão de fases para sintetizar membranas assimétricas há mais de quarenta anos, o acetato de celulose vem sendo um material utilizado em várias aplicações de separação de substâncias, especialmente em osmose inversa. As membranas de acetato de celulose possuem vantagens como hidrofiliabilidade, favorecendo alto fluxo de água e baixa propensão à incrustação, boa resistência mecânica além do material poder ser obtido por uma ampla variedade de fontes. A característica de baixa propensão à incrustação torna as membranas de acetato de celulose objeto de maior aplicação e estudo em osmose direta quando comparadas, por exemplo, com as membranas de poliamida (Mi *et al.* 2010).

Grande parte dos estudos existentes sobre a formação de membranas pela técnica de inversão de fases focam na obtenção de uma camada densa sobre um substrato

poroso (Tsay *et al.* 1991). A camada densa é formada no topo pela rápida evaporação do solvente, frequentemente acetona (propanona) para acetato de celulose, enquanto a formação do suporte poroso é realizada pela imersão em banho de não solvente, normalmente a água.

Como a seletividade de membranas de osmose é determinada basicamente pela camada densa, menor atenção foi dada ao longo dos anos aos mecanismos de formação do substrato poroso. Atualmente são observadas discussões limitadas na literatura referentes ao aumento de hidrofiliabilidade do suporte poroso. De forma geral é relatado que a parte inferior do suporte poroso tende ser mais hidrofílica comparada com a parte superior devido à interação hidrofílica-hidrofílica do polímero com placa de vidro durante o espalhamento e formação das membranas (Zhang *et al.* 2010).

Como a polarização da concentração interna é um fenômeno ocorrido dentro dos poros, algumas pesquisas dedicam-se em desenvolver suportes porosos que possam contribuir com as características de seletividade da membrana. As escolhas adequadas de solvente e condições experimentais podem oferecer a formação de uma camada porosa que diminua os efeitos indesejados em osmose direta.

Em osmose direta, a água permeia através da camada seletiva da membrana, a qual geralmente está em contato direto com a solução concentrada. Esta solução possui menor concentração na região de contato membrana-solução devido à difusão do soluto, necessitando de alguma medida para ser restabelecida. Esta competição resulta em um perfil de concentração da solução concentrada onde a concentração na interface é menor do que a do seio da solução, acarretando na redução da força motriz.

As camadas densas e porosas de membranas comerciais de osmose inversa, por exemplo, proporcionam resistência significativa em relação à difusão, intensificando a polarização da concentração interna e conseqüentemente reduzindo o fluxo de água. Portanto, entender como as características estruturais da membrana influenciam no seu desempenho é de extrema importância e crucial para o processo de osmose direta. Desta forma, é essencial que membranas com espessuras cada vez menores sejam confeccionadas com o intuito de minimizar o efeito da polarização no interior dos poros.

Alguns trabalhos procuram sintetizar membranas de osmose direta plana em duas etapas. Na pesquisa de Tiraferri *et al.* (2011), os autores sintetizaram suportes porosos de poli(éter sulfona), via inversão de fases, para após recobrirem os mesmos com camada de poliamida, via polimerização interfacial, com o objetivo de investigar o

mecanismo de formação das membranas e a influência dos parâmetros estruturais no desempenho. Na síntese do suporte poroso os pesquisadores verificaram que a utilização do NMP na mistura de solvente (NMP e DMF) a estrutura porosa obtida apresentou grande quantidade de macrovazios. Segundo os autores, o uso de NMP na mistura de solvente provoca uma frente de difusão do não-solvente que se move numa taxa maior do que a frente de vitrificação, colocando o sistema em condições de rápida separação de fases, sustentando assim a força motriz para a formação de extensos macrovazios.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

O objetivo deste Capítulo é relatar os materiais utilizados e descrever os procedimentos experimentais empregados. Os procedimentos descritos são relativos aos testes com membranas planas comerciais, síntese de membranas planas, testes experimentais com membranas planas sintetizadas e caracterização das membranas quanto morfologia e propriedades de transporte.

3.1 Membranas comerciais

No Brasil, a geração de energia através do fenômeno osmótico ainda é um tema novo no cenário de discussões em universidades e centros de pesquisa. Para elaboração ou aprimoramento da técnica a ser utilizada nos testes experimentais de osmose direta foram selecionadas membranas comerciais empregadas em dessalinização por osmose inversa. Neste trabalho foram avaliadas quatro membranas comerciais de osmose inversa ou nanofiltração. As membranas utilizadas foram BW30 (*DOW FILMTEC™*), NF90-4040 (*DOW FILMTEC™*), Triacetato de Celulose (*HTI Water Technology*) e Poli(álcool vinílico). A membrana BW30 foi testada com e sem o suporte *non-woven*. A Figura 3.1 mostra a fórmula estrutural ou monomérica dos polímeros utilizados nas membranas comerciais.

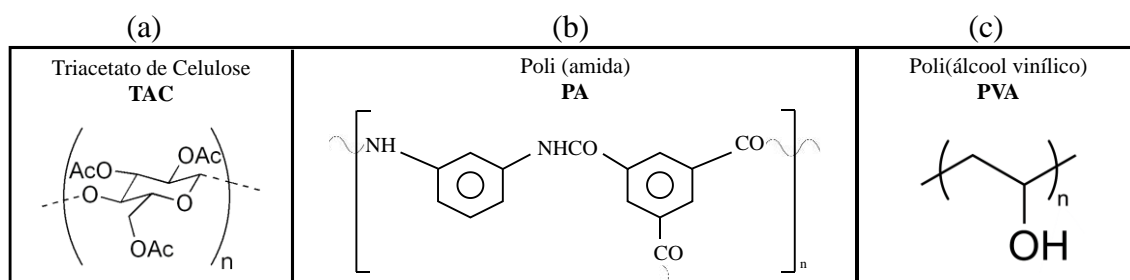


Figura 3.1. Fórmulas estruturais dos polímeros utilizados em membranas comerciais; a) triacetato de celulose, b) poli(amida) e c) poli(álcool) vinílico.

As propriedades de transporte (rejeição salina e permeabilidade hidráulica) das membranas comerciais são conhecidas e os valores são fornecidos por seus fabricantes. Assim, os objetivos dos testes com membranas comerciais concentraram-se na avaliação do perfil dinâmico e no balanço dos fluxos de água e soluto em osmose direta. As membranas comerciais foram analisadas em dois sistemas de osmose direta: o primeiro com agitação mecânica e área de permeação de 25 cm² e o segundo com recirculação através de célula do tipo placa-e-quadro com 850 cm².

3.2 Seleção dos materiais para síntese de membranas

A escolha do material para a síntese de membranas deve basear-se nas propriedades do material polimérico (hidrofilicidade, resistências química, térmica e mecânica e custo) e dos permeantes (interação do permeante com o material da membrana e tamanho molecular). Dentro da técnica de imersão-precipitação para obtenção de membranas, a etapa de seleção das condições de síntese constitui um aspecto importante, pois influenciará na morfologia final da membrana. A concentração da solução polimérica, presença ou não de aditivos e temperatura são parâmetros que podem ser utilizados para controlar o processo de formação da membrana para obtenção da morfologia desejada.

O Laboratório de Processos de Separação por Membranas, do Programa de Engenharia Química/COPPE/UFRJ possui larga experiência em preparo e aplicação de membranas em processos de separação em diferentes setores da indústria. Neste sentido, para a síntese de membranas, a seleção dos materiais poliméricos e solventes foi considerado o conhecimento acumulado em trabalhos anteriores do Laboratório tais como o de Egler (1984), Leite (1989), Malmonge (1988), Cabral (1994) e Carvalho (2005).

Os polímeros utilizados para o preparo de soluções poliméricas foram Acetato de Celulose (30.000 g/mol, *Sigma Aldrich*), aditivo poli(vinil pirrolidona), PVP, (360.000 g/mol, *Sigma Aldrich*), poli(éter sulfona), PES, (58.000 g/mol, Ultrason E, *Basf*), poli(éter imida), PEI, (Ultem 1000, 52.000 g/mol, *General Electric*). Os polímeros foram mantidos em estufa na temperatura de 60°C para remoção de água absorvida da atmosfera. Os solventes empregados para dissolução dos polímeros foram N-metil-2-pirrolidona, NMP, N,N-Dimetil Acetamida, DMA, Dimetil Formamida, DMF, (Vetec Química Fina Ltda) e Acetona (Tedia). Como aditivo e não solvente para a Acetona foi utilizado Formamida (Vetec Química Fina Ltda). Todos os solventes foram utilizados sem tratamento prévio, considerando o grau de pureza informado pelo fabricante, de 99,9%. A Figura 3.2 mostra a estrutura química dos polímeros, solventes e aditivos.

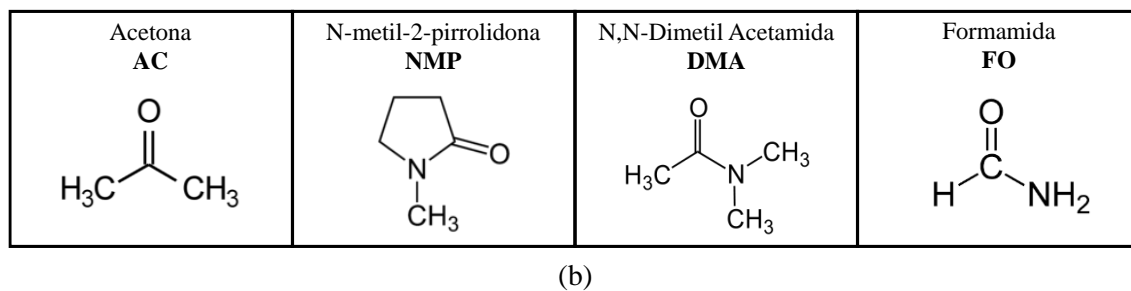
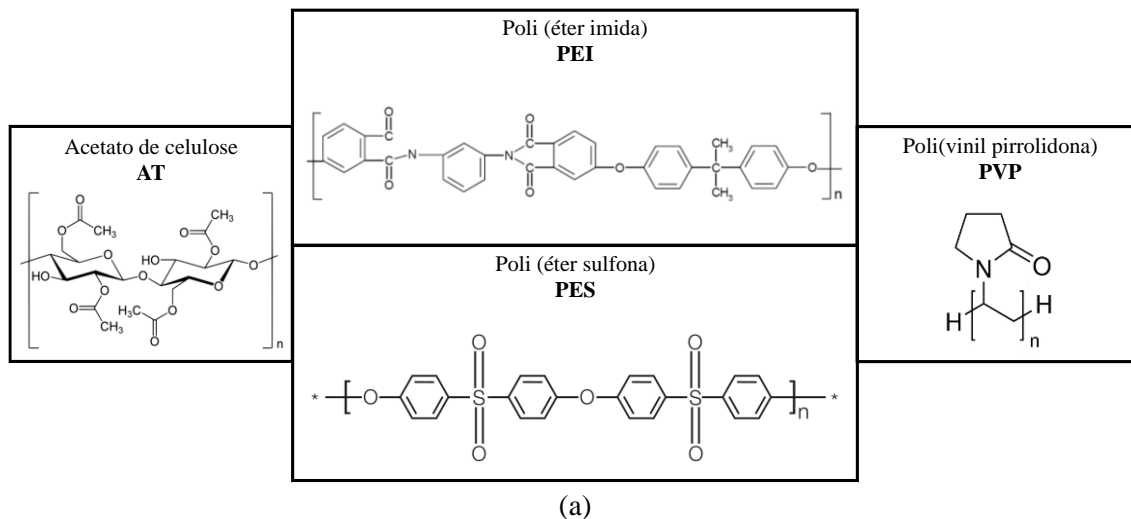


Figura 3.2. Materiais utilizados: a) Polímeros e aditivo (PVP) e b) Solventes e aditivo (FO).

Membranas constituídas de material celulósico são objeto de estudo há várias décadas e ganharam *status* de aplicação comercial e industrial na década de 1960, evidenciado nas primeiras publicações sobre dessalinização. A natureza hidrofílica do acetato de celulose e do triaceto de celulose tornam as membranas sintetizadas (densas ou porosas) destes materiais com excelentes propriedades de transporte de água, característica desejada para processos osmóticos para geração de energia.

A PES é um polímero com características hidrofóbicas. Suas propriedades químicas e físicas conferem as membranas sintetizadas características de elevada resistência mecânica e química, podendo ser submetida ao processamento de meios onde há concentrações alcalinas ou ácidas altas. Em síntese de membranas para processos osmóticos a PES é utilizada para formação de suportes porosos, principalmente para conferir resistência mecânica à membrana final. A PVP é um polímero hidrofílico, miscível em água e solventes orgânicos. No preparo de membranas o PVP é utilizado principalmente para compor a solução polimérica

utilizada para formação do suporte poroso, conferindo maior hidrofiliabilidade e reduzindo a resistência a permeação dada pela PES.

No banho de precipitação foi utilizada água ou mistura de água com solvente. A presença de solvente no banho de precipitação altera a velocidade de formação da membrana, possibilitando a obtenção de membranas com diferentes características. Para remoção do solvente residual, as membranas eram transferidas para recipientes de vidro com água e colocadas em estufa a 60°C, onde permaneciam no mínimo por 24 horas.

3.3 Metodologia experimental

3.3.1 Preparo das soluções poliméricas

As soluções foram preparadas em erlenmeyer de vidro com tampa esmerilhada medindo-se a massa através da adição dos componentes, com ou sem aditivos, em balança digital com uma casa decimal de precisão. Em seguida, o erlenmeyer era devidamente fechado, vedado com Parafilm[®], submetido à agitação magnética e aquecido para favorecer a solubilização total, que ocorria em torno de 48 horas. Após a solução era posta em repouso para eliminar bolhas de ar, formadas pela agitação magnética. A duração total do tempo de preparo foi em torno de 72 horas. A metodologia foi utilizada para o preparo das soluções do suporte e da pele da membrana. As formulações das soluções para síntese de membranas por espalhamento simultâneo de acetato de celulose (camada seletiva) suportadas em PEI/PVP foram baseadas no trabalho de Carvalho (2005) estão descritas na Tabela 3.1. As membranas sintetizadas foram testadas no sistema placa-quadro para avaliar o efeito da ampliação da área de permeação.

3.3.2 Preparo de membranas planas

As membranas planas foram obtidas através da técnica espalhamento da solução polimérica em placa de vidro e imersão em banho de precipitação simples (apenas água) ou duplo (água e solvente). O principal objetivo foi investigar o efeito da morfologia das membranas e sua relação ao transporte de permeantes em osmose direta.

Inicialmente foram preparadas soluções para obtenção de membranas integrais e assimétricas de acetato de celulose, cuja composição foi 25/30/45-AT/FO/AC %m/m. Para as soluções suporte as composições de PES/PVP/DMA foram 10/10/80, 12/12/76, 14/14/72, 16/16/68 m/m% e soluções de PES/PVP foram preparadas com mistura dos solventes NMP e DMF variando suas concentrações.

Tabela 3.1. Soluções poliméricas utilizadas no preparo de membranas planas por espalhamento simultâneo.

Membrana	Solução	Polímero	Aditivo	Solvente	Concentração (%m/m)
M1	Camada da pele	AT	-	NMP	12 / 0 / 88
	Camada do suporte	PEI	PVP	NMP	15 / 10 / 75
M2	Camada da pele	AT	-	NMP	20 / 0 / 80
	Camada do suporte	PEI	PVP	NMP	15 / 10 / 75
M3	Camada da pele	AT	-	NMP	20 / 0 / 80
	Camada do suporte	PEI	-	NMP	15 / 0 / 85
M4	Camada da pele	AT	FO	NMP	26,7 / 23,3 / 50,0
	Camada do suporte	PEI	PVP	NMP	15 / 10 / 75

As membranas foram preparadas vertendo a solução polimérica em uma das extremidades da placa de vidro e imediatamente espalhada com auxílio de uma faca de aço inox, de espessura 0,10 mm, sobre uma placa de vidro, de dimensões aproximadas 30 cm de comprimento e 20 cm de largura. Após o espalhamento as membranas eram obtidas através da imersão do conjunto (placa de vidro e solução polimérica espalhada) em banho simples, de água destilada e deionizada, ou banho contendo a mistura de solvente e não-solvente em recipiente de vidro do tipo *Pyrex*. A Figura 3.3 resume esquematicamente o preparo de solução e imersão da solução polimérica espalhada no banho de precipitação.

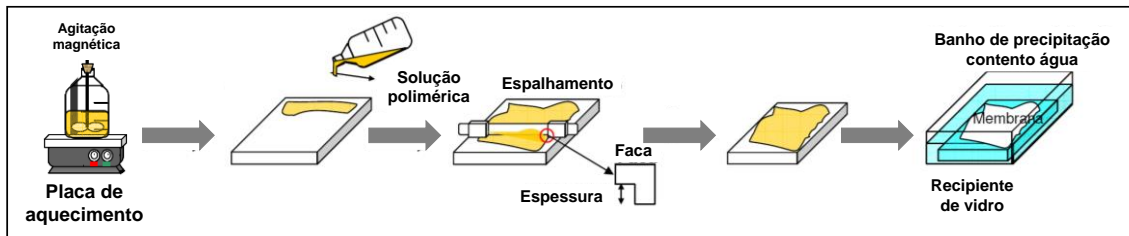


Figura 3.3. Representação esquemática do preparo de solução, espalhamento e imersão da solução polimérica. (Carvalho, 2005).

Após a formação das membranas, o banho de precipitação era trocado por água destilada e deixado em estufa na temperatura de 60°C por 24 horas. Este procedimento é recorrente para remoção de solvente e aditivo residuais no interior dos poros das membranas.

3.4 Caracterização das membranas

As membranas sintetizadas foram caracterizadas por sua morfologia e propriedades de transporte, permeabilidade hidráulica e rejeição salina ao cloreto de sódio e/ou sulfato de sódio.

3.4.1 Morfológica

Para a caracterização morfológica das membranas planas sintetizadas foi utilizado o Microscópio Eletrônico de Varredura do Laboratório de Processos de Separação com Membranas *Quanta 200 (Fei Company)*. Para a caracterização as amostras de membranas foram previamente tratadas. O pré-tratamento consiste na seguinte sequência: 1) retirada manual do excesso de água das membranas após a permanência de 24 horas na estufa a 60°C, 2) Imersão em banho de etanol por 3 horas, 3) Imersão em banho de n-hexano por 3 horas e 4) exposição ao ambiente para evaporação do n-hexano. Para análise morfológica é necessário que as membranas estejam isentas de líquido no interior dos poros. A sequência descrita é necessária para que a água ($\tau_{\text{água}} = 7,27 \cdot 10^{-2} \text{ N/m}$) presente no interior dos poros seja substituída por etanol ($\tau_{\text{etanol}} = 2,07 \cdot 10^{-2} \text{ N/m}$) e n-hexano ($\tau_{\text{n-hexano}} = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ N/m}$), solventes que

possuem menor tensão interfacial, reduzindo assim a possibilidade do colapso dos poros.

Após o pré-tratamento com solvente, pequenos pedaços de amostras das membranas foram imersas em nitrogênio líquido com o auxílio de pinças para posterior fratura. A imersão das amostras em N₂ líquido é necessária para que as membranas sejam enrijecidas e não sofram deformações durante a fratura. Em seguida, as amostras eram colocadas em suporte de latão e fixadas por fita adesiva de dupla face para posterior metalização e cobrimento com ouro, em um metalizador tipo *sputtering Jeol JFC-1500*. A Figura 3.4 representa as regiões das membranas fotomicrografadas.

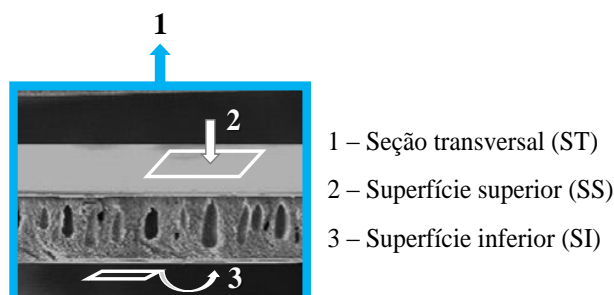


Figura 3.4. Representação das regiões fotomicrografadas para caracterização morfológica das membranas planas.

3.4.2 Propriedades de transporte

3.4.2.1 Permeabilidade hidráulica

Antes do teste para obtenção da permeabilidade hidráulica as membranas foram submetidas a testes de compactação. O teste foi executado para que a deformação mecânica da membrana não influenciasse na medida da permeabilidade hidráulica. A compactação foi realizada submetendo a membrana à maior diferença de pressão na qual a mesma futuramente seria testada, ou seja, 15 bar. A duração dos testes de compactação ocorreu entre 1,5 a 3 horas.

Após a compactação da membrana foi realizado a medida da permeabilidade hidráulica. O teste foi efetuado em três diferentes pressões manométricas, na seguinte ordem: 15, 10 e 5 bar. Para cada diferença de pressão era contabilizada a vazão volumétrica de permeado e, com a área de membrana foi calculado o fluxo de permeado. Posteriormente, os dados de diferença de pressão (ΔP) e fluxo de permeado

(J_P) foram colocados em gráfico e através de regressão linear foi obtida a permeabilidade hidráulica da membrana, correspondente ao coeficiente angular da reta. A Figura 3.5 ilustra a medida de permeabilidade para teste hipotético.

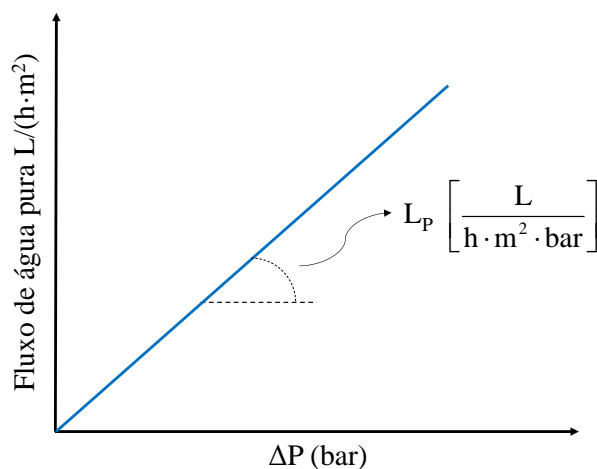


Figura 3.5. Perfil de fluxo de água pura versus diferença de pressão hidráulica para medida de permeabilidade.

3.4.2.2 Rejeição salina

A rejeição ao soluto é um dos principais parâmetros para quantificar o desempenho da membrana e é dado pela Equação 5:

$$R = 1 - \frac{C_P}{C_C} \quad \text{Equação 5}$$

onde R é rejeição da membrana ao soluto, C_P é a concentração do soluto na corrente de permeado e C_C é concentração do soluto na corrente de concentrado. As medidas das concentrações foram realizadas com o auxílio do condutivímetro de bancada Digital (Digimed – Modelo DM-32). Para a medida das concentrações foi construída previamente uma curva de calibração, na qual a partir de uma concentração conhecida media-se a condutividade correspondente. Assim, para cada leitura de condutividade realizada, seja na corrente de concentrado ou de permeado, a concentração era quantificada.

A Figura 3.6 mostra o fluxograma a descrição dos equipamentos do sistema utilizado para realização dos testes de compactação, medida de permeabilidade hidráulica e rejeição ao soluto. Nos testes a operação foi realizada com a recirculação das correntes de permeado e concentrado.

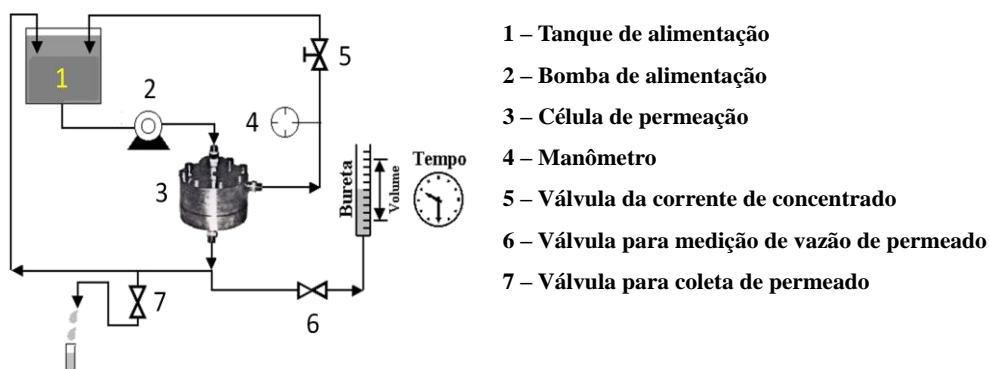


Figura 3.6. Fluxograma do sistema de permeação e descrição dos equipamentos.

3.5 Soluções salinas

Para os testes de rejeição e osmose direta foram utilizados o sal cloreto de sódio (Vetec Química Fina Ltda.) e utilizado de acordo com o grau de pureza (99,9%) informado pelo fornecedor. As soluções foram preparadas em balão volumétrico de dois litros.

3.6 Sistemas de osmose direta

Para os testes de osmose direta foram utilizados dois sistemas: um com agitação mecânica e área de permeação de 25 cm² e o segundo com recirculação através de célula do tipo placa-e-quadro com área de permeação de 850 cm².

3.6.1 Sistema com agitação mecânica

Foi construída uma célula de acrílico para comportar as duas soluções durante os testes de osmose direta. A Figura 3.7 mostra a representação esquemática do sistema de permeação de osmose direta.

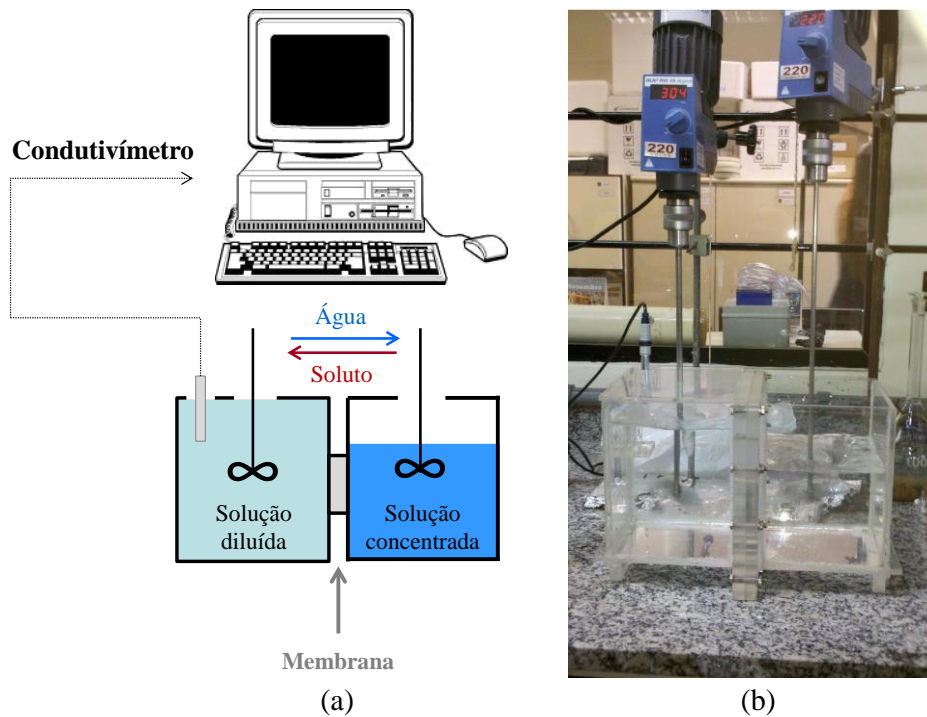


Figura 3.7. (a) Representação esquemática do sistema de permeação de osmose direta e (b) fotografia do sistema de osmose direta com representação da célula, agitadores e célula (sensor) de condutividade.

Cada compartimento da célula possuía dimensões iguais com capacidade aproximada de 2,5 litros. O sistema foi colocado em operação sob agitação constante de 350 rpm com auxílio de agitadores mecânicos (IKA[®] KS 260 *basic*). A condutividade da solução diluída foi monitorada em tempo real através do condutivímetro de bancada digital (Digimed – Modelo DM-32) e registrada em computador para quantificar o fluxo inverso de soluto, para testes com os suportes porosos e osmose direta com membranas densas. O fluxo osmótico foi monitorado visualmente através pela variação de volume das soluções nos compartimentos. A área útil de membrana utilizada nos testes era cerca de 25 cm². Os testes foram realizados na temperatura ambiente aproximada de 23°C.

3.6.2 Sistema com recirculação das soluções

No intuito de avaliar o fenômeno osmótico em maior escala foi utilizado um módulo de permeação do tipo placa-e-quadro. A Figura 3.8 mostra a representação esquemática do módulo e uma fotografia do sistema.

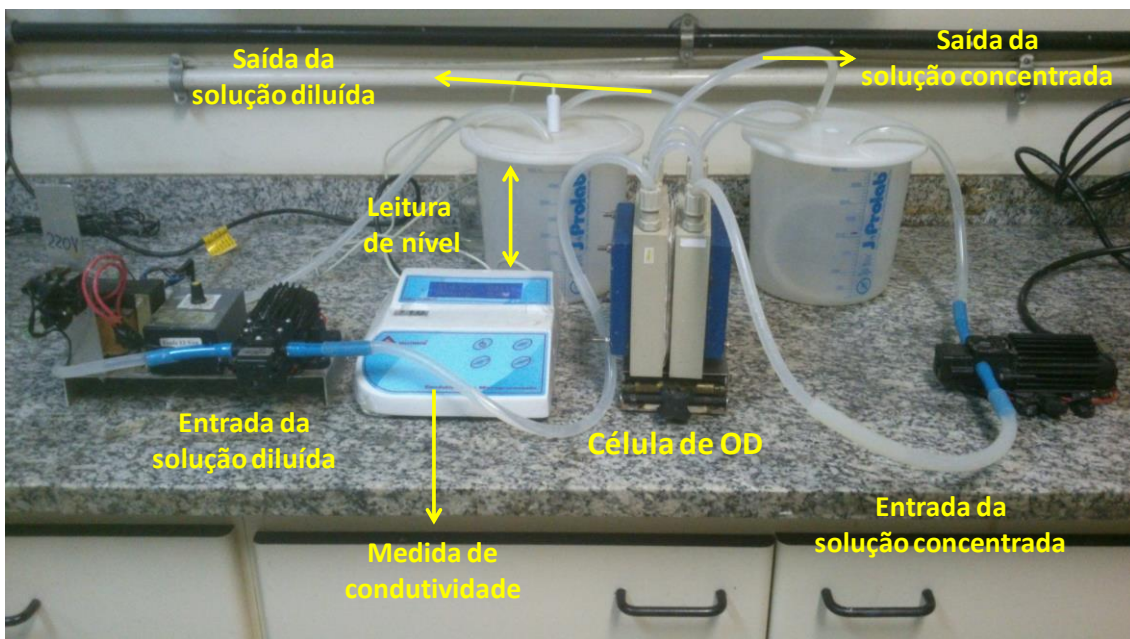
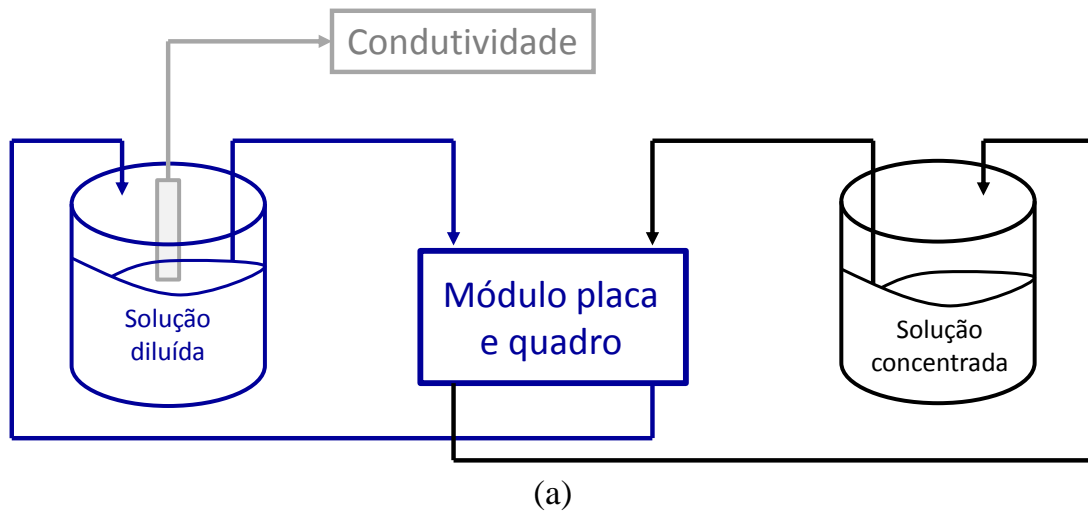


Figura 3.8. (a) Representação esquemática do sistema de permeação do tipo placa-e-quadro e (b) fotografia do sistema de permeação de osmose direta com recirculação das soluções.

O objetivo de utilizar um módulo de permeação do tipo placa e quadro para osmose direta foi avaliar os fenômenos inerentes ao processo a partir de uma condição de escoamento mais próxima as condições reais de processo, sem agitação direta da solução. Para operação do sistema foram utilizados um módulo do tipo placa-e-quadro, dois bécheres de polietileno com capacidade de quatro litros, duas bombas do tipo *Flow Jet* (6 bar) e condutivímetro de bancada. O fluxo osmótico foi medido através da variação do volume acompanhado visualmente pela graduação de um bécher de

polietileno de 4 litros e o fluxo de soluto foi quantificado pelo aumento da condutividade da solução diluída. O sistema foi operado com a recirculação das duas correntes. A área de membrana utilizada foi cerca de 850 cm² e neste sistema foram analisadas as membranas comerciais e membranas sintetizadas através da técnica inversão de fases por imersão precipitação.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A finalidade deste Capítulo é mostrar e analisar os resultados obtidos em relação às membranas analisadas.

4.1 Propriedades de transporte de membranas comerciais

A avaliação das propriedades de transporte das membranas comerciais foi realizada em experimentos em célula agitada, utilizado como solução concentrada 0,5 mol/L de NaCl (c) e água deionizada como solução diluída, na temperatura de 23°C. O gráfico da Figura 4.1, a seguir, para todas as membranas comerciais avaliadas, mostra a variação da condutividade no compartimento da solução diluída com o tempo do experimento

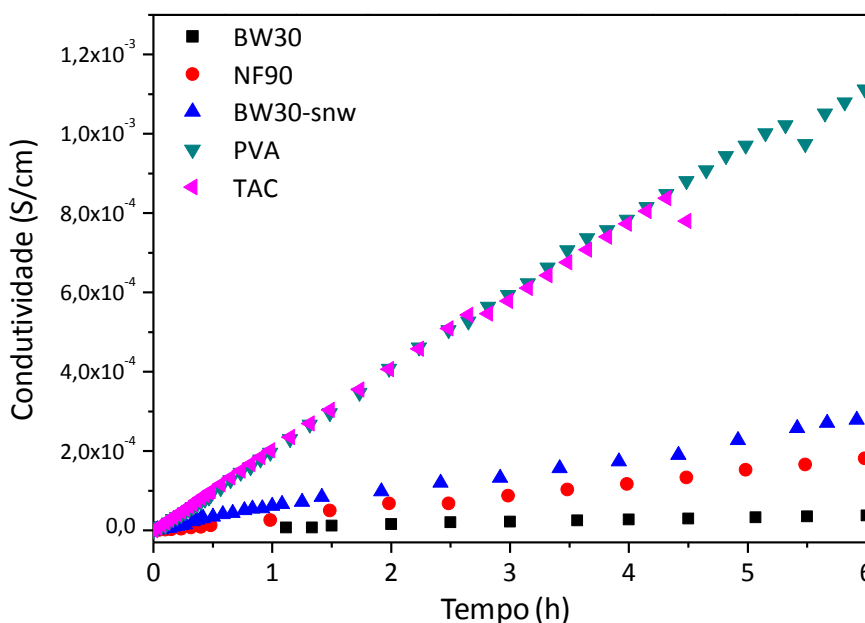


Figura 4.1. Desempenho de membranas comerciais em testes de osmose direta. Solução concentrada: 0,5 mol/L de NaCl; Volume do compartimento da solução diluída: 1 L

No gráfico da Figura 4.1, a variação da condutividade no compartimento da solução diluída é proporcional ao fluxo de NaCl que permeia através da membrana da solução concentrada para a diluída. Para todas membranas comerciais avaliadas, o

aumento da condutividade foi linear. Os maiores fluxos de NaCl foram observados para as membranas de PVA e triacetato de celulose (TCA), enquanto a membrana BW30 apresentou o menor fluxo. Este fenômeno reconhecido como “difusão inversa” do sal é intrínseco ao processo osmótico e, para geração de energia, reduz a força motriz para o fluxo da água e deve ser controlado e minimizado. A Tabela 4.1, a seguir, mostra os valores dos parâmetros de transportes obtidos para cada uma das membranas testadas.

Tabela 4.1. Fluxos osmótico de água e inverso de NaCl em osmose direta.

Membrana	Fluxo osmótico $J_A, L/(h \cdot m^2)$	Fluxo de NaCl $J_S, g/(h \cdot m^2)$	Razão $J_S/J_A (g/L)$
BW30	2,60	0,003	0,001
BW30snw	5,42	0,116	0,021
NF90	5,20	0,042	0,008
TAC	2,60	0,025	0,010
PVA	1,30	0,056	0,043

Como pode ser observado na Tabela 4.1, o maior fluxo osmótico de água foi obtido com a membrana BW30 sem papel *non-woven*. A presença do papel *non-woven* propicia condições favoráveis ao fenômeno de polarização interna da concentração, reduzindo o fluxo osmótico de água. A remoção deste material, no qual a membrana é suportada, levou à diminuição da resistência ao transporte de água através da membrana quando comparada com a membrana com o suporte, entretanto, a passagem de sal para o lado da solução diluída aumentou cerca de quarenta vezes.

Atualmente não há consenso sobre a melhor relação entre fluxo osmótico de água e fluxo inverso de sais no processo de osmose direta para geração de energia. Por este motivo, pesquisadores buscam parâmetros que possam ser indicadores de desempenho, como a razão entre o fluxo inverso de sal e o fluxo osmótico de água (WANG *et al.*, 2010). A Tabela 4.1 mostra a razão entre os fluxos de água para membranas testadas. O gráfico da Figura 4.2, a seguir, resume os valores de fluxo obtidos para as membranas comerciais testadas, situando-as em relação a trabalhos recentes da literatura.

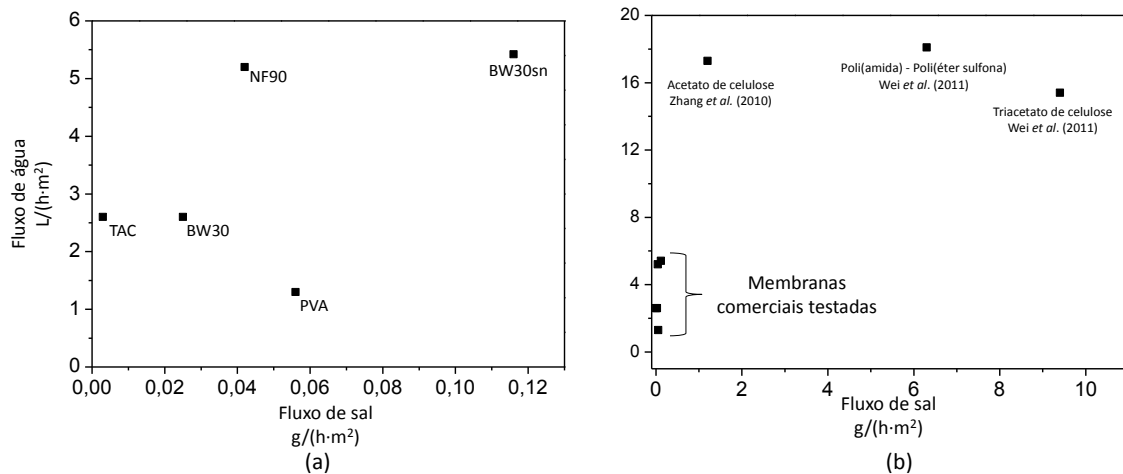


Figura 4.2. Fluxo osmótico de água *versus* fluxo inverso de cloreto de sódio: (a) avaliação de membranas comerciais de osmose inversa e nanofiltração (b) comparação das membranas comerciais e trabalhos da literatura.

Como pode ser observado na Figura 4.2, os valores do fluxo osmótico e de NaCl nas membranas comerciais é muito inferior aos apresentados por membranas relatadas em trabalhos sobre osmose direta (Zhang *et al.* (2010), Wei *et al.* (2011)). A comparação entre os resultados de membranas comerciais e os apresentados pelas membranas dos trabalhos citados indica que, apesar de o fluxo osmótico de água ser mais elevado nestas membranas, a passagem de soluto foi cerca de 35 a 85 vezes maior. Os trabalhos existentes na literatura buscam maximizar o fluxo osmótico de água e minimizar o fluxo inverso de sais ou estabelecer para cada caso um balanço entre estes dois parâmetros de transporte concorrentes. Assim, no gráfico da Figura 4.2, o desempenho das membranas deve ser estabelecido na região superior esquerda.

Existem pesquisas voltadas para a minimização da polarização da concentração interna e resistência ao transporte de massa do suporte poroso. Nos trabalhos de síntese de membranas para osmose direta é observada uma tendência para a obtenção de membranas que possam oferecer altos fluxos de água, mas, com a contrapartida de reduzir a passagem de sal para o lado da solução diluída. Outro aspecto observado é ampliação de estudo sobre a influência do agente osmótico nos fenômenos envolvidos em osmose direta, como, por exemplo, a utilização de sais divalentes (Achilli *et al.*, 2010).

4.2 Membranas anisotrópicas integrais densas de acetato de celulose

As membranas de acetato de celulose foram utilizadas como a camada seletiva das membranas para o processo de osmose direta. Estas membranas foram obtidas isoladamente ou suportadas em membranas microporosas. A seguir, serão apresentados os resultados relativos apenas as membranas de acetato de celulose.

4.2.1 Morfologia

As membranas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura para observar sua morfologia e obter subsídios para a análise das propriedades de transporte. Na Figura 4.3, a seguir, são mostradas as fotomicrografias da superfície e da seção transversal das membranas obtidas.

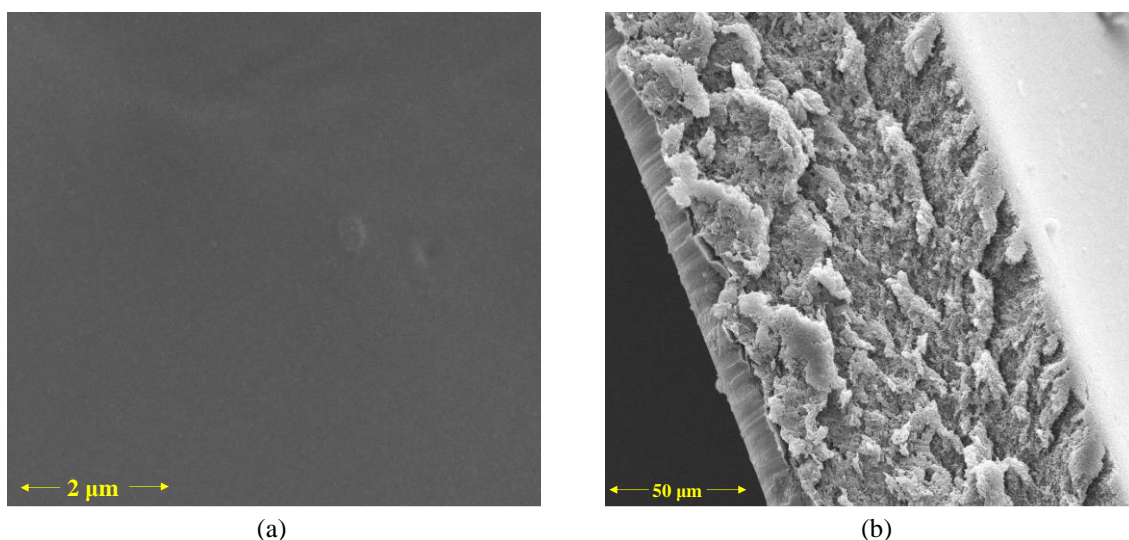


Figura 4.3. Fotomicrografias da membrana de acetato de celulose (a) superfície superior (magnificação: 40.000x) e (b) seção transversal

Como pode ser observado na Figura 4.3 (a), com aumento de 40.000 vezes da superfície superior, não foi possível constatar a presença de poros na superfície da membrana. Na Figura 4.3 (b) observa-se uma estrutura porosa esponjosa, característica da competição entre as fases rica e pobre em polímero durante a separação de fases e posterior fixação da matriz polimérica. Nesta figura, observa-se claramente uma região densificada próxima a superfície superior, responsável pela seletividade da membrana.

4.2.2 Permeabilidade hidráulica e rejeição salina

As propriedades de transporte das membranas de acetato de celulose foram caracterizadas determinando-se a permeabilidade hidráulica e rejeição salina. A rejeição salina foi medida pela relação entre a condutividade das correntes de concentrado e permeado em sistema de osmose inversa, utilizando-se como alimentação uma solução de cloreto de sódio com concentração de 2 g/L e condutividade na faixa de 2.000 a 2.100 $\mu\text{S}/\text{cm}$. O gráfico da Figura 4.4 apresenta a rejeição salina e fluxo permeado de água para os testes em osmose inversa realizados com diferença de pressão hidráulica de 25 bar.

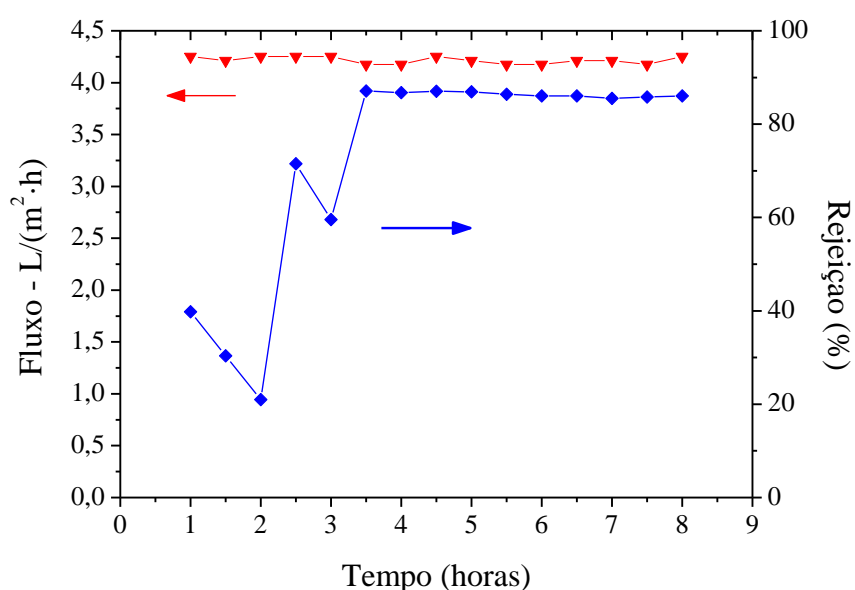


Figura 4.4. Desempenho de membrana anisotrópica integral de acetato de celulose. Em teste de osmose inversa. Diferença de pressão hidráulica: 25 bar.

Antes do teste de permeação com solução salina, a membrana anisotrópica integral de acetato de celulose foi compactada a 25 bar com água desmineralizada e a permeabilidade medida, obtendo-se o valor de 0,17 $L/(h \cdot m^2 \cdot bar)$. Os valores de rejeição são similares aos relatados por ZHANG *et al.* (2010) para membranas de acetato de celulose sintetizadas em banho de precipitação composto por 90% de NMP e 10% de água. Até a terceira hora de teste houve flutuação nos valores de rejeição salina apresentada pela membrana. Devido ao fato, após os testes a membrana foi analisada

novamente por microscopia eletrônica de varredura. A Figura 4.5 mostra a micrografia da seção transversal da membrana após os testes.

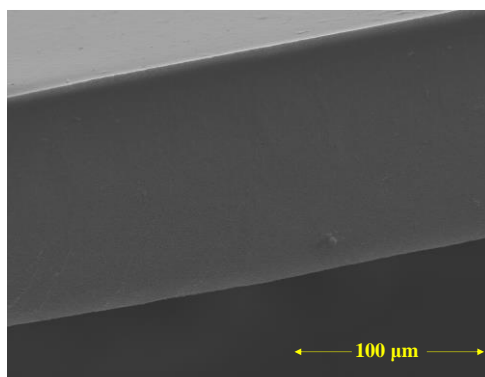


Figura 4.5. Fotomicrografia da seção transversal da membrana anisotrópica integral de acetato de celulose após testes de permeação.

Como pode ser observado na Figura 4.5, e comparando-se com a Figura 4.3(b), após o teste de permeação a membrana apresentou uma maior densificação. A diferença de pressão hidráulica aplicada certamente contribuiu para fechar poros na seção transversal, conforme observados na análise morfológica. A estabilização do perfil de rejeição após a terceira hora de teste é outra evidência da densificação atuando na seletividade. Os valores de permeabilidade permaneceram baixos, quando comparados com membranas comerciais de osmose inversa que apresentam valores em torno de 2 a 4 L/(h·m²·bar).

Membranas de acetato de celulose podem apresentar melhores condições de seletividade quando submetidas a tratamento térmico. Há décadas o tratamento térmico em membranas de acetato de celulose é uma técnica praticada com o objetivo de aumentar o desempenho da membrana em relação a retenção de solutos (KOPECEK *et al.* 1969; WANG *et al.* 1994; SU *et al.* 2010) e sua eficiência pode ser ilustrada nos trabalhos de Halary *et al.* (1980), Han *et al.* (1995), Mahendran *et al.* (2004), Su *et al.* (2010) e Nguyen *et al.* (2013). O tratamento térmico induz movimentações conformacionais nas cadeias poliméricas provocando novo estado de equilíbrio termodinâmico. A energia absorvida pelo polímero na faixa de temperatura de 70 a 90°C é suficiente para romper as ligações hidrogênio e induzir a rotação das moléculas, resultando na formação de novas ligações entre as moléculas vizinhas de acetato de

celulose, reduzindo o volume livre entre as cadeias polimérica e consequentemente aumentando a resistência ao transporte (Yurong *et al.* 1985).

4.2.3 Testes de osmose direta

As membranas anisotrópicas integrais de acetato de celulose foram submetidas aos testes de osmose direta sem aplicação de pressão, em célula com agitação constante, utilizando o sistema mostrado esquematicamente na Figura 3.7. Neste teste foram avaliados os parâmetros de transporte em função da concentração da solução concentrada e posição das superfícies (pele e poros) das membranas em contato com as soluções. O fluxo osmótico de água foi medido através da diferença de volume em um dos compartimentos da célula, no intervalo de tempo do teste e o fluxo inverso de soluto foi monitorado pela variação da condutividade iônica no compartimento onde se encontrava a solução menos concentrada. Os gráficos da Figura 4.6, a seguir, mostram o aumento de condutividade da solução diluída nos testes de osmose direta, com soluções de cloreto de sódio com diferentes concentrações no compartimento da solução concentrada. Os testes foram conduzidos na temperatura ambiente de 23°C.

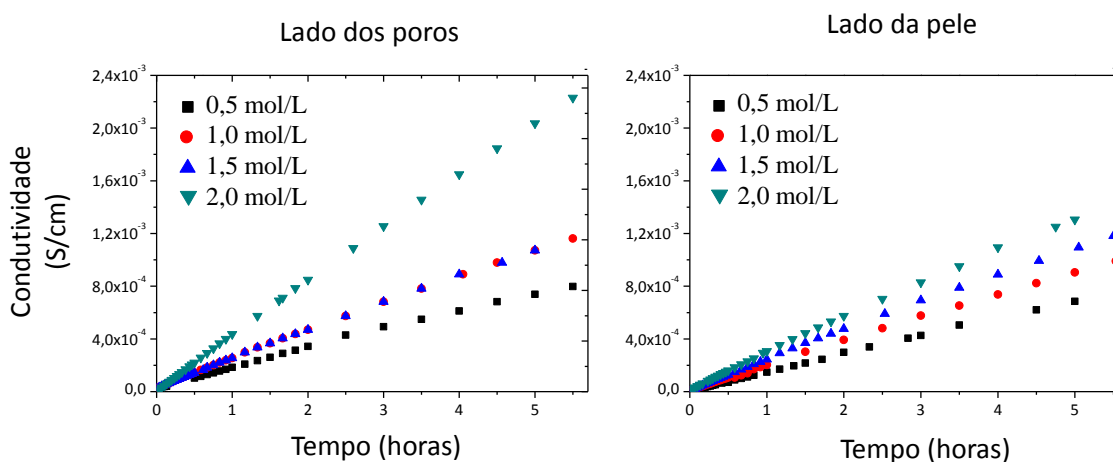


Figura 4.6. Cinética de transferência de NaCl em teste de osmose direta. Solução concentrada em contato com face (a) dos poros e (b) da pele da membrana anisotrópica integral de acetato de celulose.

Como pode ser percebido na Figura 4.6, o aumento da condutividade no compartimento da solução diluída apresentou comportamento linear com o tempo em ambas as situações, para a permeação com a solução concentrada faceando o lado dos

poros ou lado da pele. Observa-se que o aumento da concentração de soluto no compartimento da solução concentrada provoca maior difusão do sal, independente do lado da membrana que está em contato com a solução concentrada. Considerando que a agitação evitou gradientes de concentração no interior da célula, o maior fluxo de soluto para a solução diluída ocorreu quando a solução concentrada permaneceu em contato com o lado dos poros da membrana. A agitação exerce pouca influência no interior dos poros, que estão preenchidos com a solução concentrada, possibilitando proximidade com a camada seletiva e, conseqüentemente, aumentando o fluxo do soluto para a solução diluída. Esta situação também favorece a polarização da concentração no interior dos poros da membrana. Mesmo que a escolha do lado de permeação seja o da pele, o fluxo do sal deve ser minimizado pelo preparo de uma membrana com elevada seletividade ou atuando de forma direta no escoamento. A Tabela 4.2, a seguir, mostra os fluxos osmóticos de água e inverso de soluto para a membrana testada, em cada condição utilizada.

Tabela 4.2. Fluxo osmótico de água e fluxo inverso de sal para a membrana anisotrópica integral de acetato de celulose.

	Face da membrana em contato com a solução concentrada							
	Pele				Poros			
	Concentração (mol/L)							
	0,5	1,0	1,5	2,0	0,5	1,0	1,5	2,0
Fluxo osmótico de água, J_A , L/(h·m ²)	N/D	13,2	6,1	3,5	N/D	7,0	7,3	6,1
Fluxo de sal, J_S , g/(h·m ²)	0,087	0,081	0,093	0,124	0,090	0,113	0,117	0,165
Razão, J_S/J_A (g/L)	N/D	0,006	0,015	0,035	N/D	0,016	0,016	0,027

ND: Não disponível

A Tabela 4.2 mostra que o melhor resultado em termos de fluxo osmótico de água e fluxo inverso de sais foi obtido quando o contato da solução concentrada deu-se pelo lado da pele da membrana. O menor valor para a razão entre os fluxos de sal e de água foi obtido na concentração de 1 mol/L, e para a pele em contato com a solução concentrada. Observa-se que o fluxo osmótico de água reduz com o aumento do fluxo inverso de sal, o que é atribuído a redução na força motriz para a permeação da água.

Quando a concentração de NaCl foi 0,5 g/mol, não houve fluxo osmótico da água dentro do intervalo de tempo de análise.

Os resultados revelaram a necessidade de aprimorar o preparo de membranas capazes de minimizar o efeito de polarização e que paralelamente forneçam fluxos de água adequados para geração de energia. Os gráficos da Figura 4.7, a seguir, resumem os resultados obtidos para a membrana anisotrópica integral de acetato de celulose.

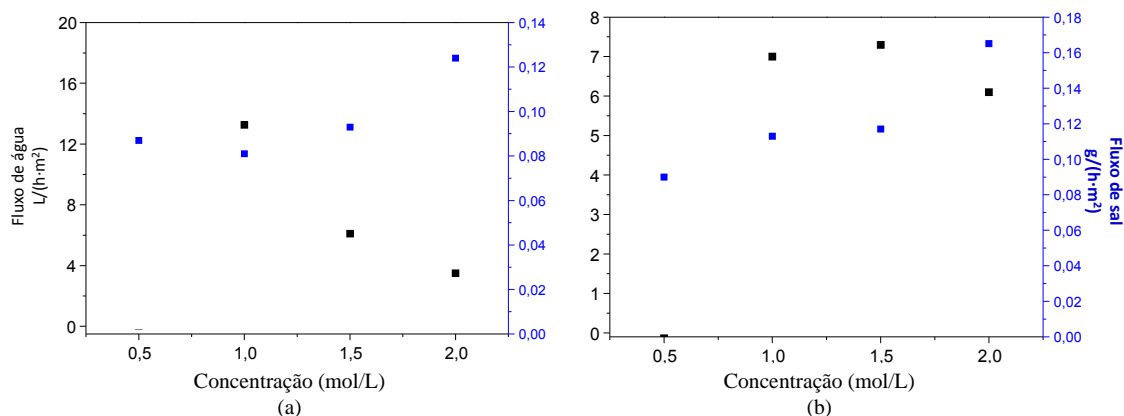


Figura 4.7. Fluxo osmótico de água e fluxo inverso de sais em função da concentração de cloreto de sódio. Lado da membrana em contato com a solução concentrada: (a) pele e (b) suporte poroso.

Nos gráficos da Figura 4.7 pode ser percebido que há aumento do fluxo de sal para a solução diluída com a concentração de cloreto de sódio na solução concentrada, independente do lado da membrana que está em contato com a solução concentrada. Entretanto, o fluxo osmótico de água é maior quando o lado da pele está em contato com a solução concentrada, que pode ser explicado pela menor intensidade da polarização da concentração interna neste modo de operação. Outro fenômeno observado nesta condição, foi que com aumento da concentração salina houve uma diminuição do fluxo osmótico de água, indicando maior sensibilidade a redução na força motriz para o transporte. A Tabela 4.3 e a Figura 4.8 comparam os resultados obtidos com alguns trabalhos recentes da literatura.

Tabela 4.3. Comparação dos resultados obtidos com dados da literatura científica.

Referência	Membrana	Soluções		Fluxo osmótico de água L/(h·m ²)
		Diluída	Concentrada NaCl (mol/L)	
McCutcheon <i>et al.</i> (2006)	Acetato de celulose	Água deionizada	0,50	18,6
Cornelissen <i>et al.</i> (2008)	Acetato de celulose	Água deionizada	0,50	8,5
McCutcheon <i>et al.</i> (2008)	Poliamida (OI <i>Filmtec</i>)	Água deionizada	1,50	8,1
Fane <i>et al.</i> (2010)	Acetato de celulose	[NaCl] = 0,01mol/L	0,50	17,0
Este trabalho	Acetato de celulose	Água deionizada	1,00	13,3

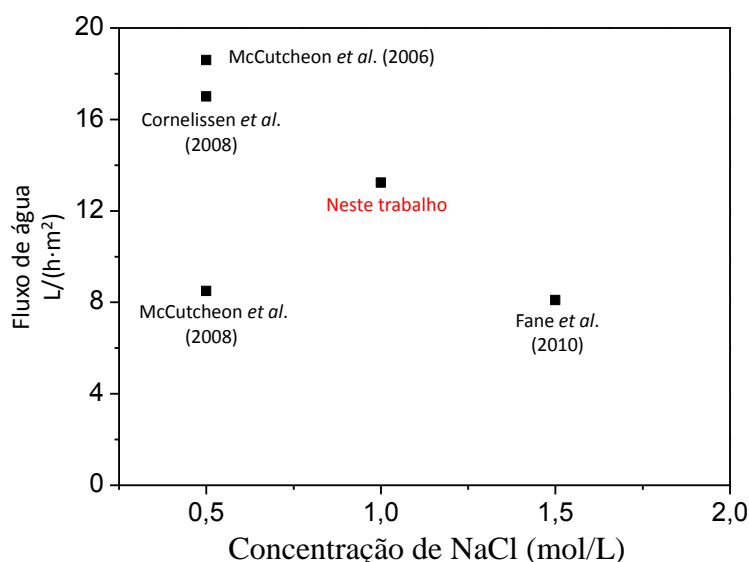


Figura 4.8. Comparação do resultado da membrana anisotrópica integral de acetato de celulose trabalhos da literatura científica.

O gráfico da Figura 4.8 resume os resultados de grupos que vêm intensificando nos últimos anos pesquisas com relação ao fenômeno osmótico. Uma dificuldade para a comparação é a ausência de padronização da concentração e tipo do agente osmótico. No entanto, o resultado obtido neste trabalho em termos de fluxo osmótico de água se revela promissor, pois está situado em região intermediária, incluindo os resultados reportados para materiais celulósicos.

4.3 Membranas anisotrópicas integrais porosas: PES/PVP

Não se encontrou na literatura qualquer tipo de análise específica das propriedades de transporte do suporte poroso antes de recobrimento com uma camada seletiva para obter membranas de osmose direta compostas. Desta forma, foram realizadas análises dos parâmetros de transporte de membranas anisotrópicas integrais porosas, utilizadas como suportes em membranas de osmose direta. As membranas foram preparadas a partir de poli(éter sulfona) e poli (vinil pirrolidona), utilizando DMA como solvente, conforme descrito no capítulo 3. As concentrações dos polímeros PES/PVP na solução polimérica foram (A) 10/10, (B) 12/12, (C) 14/14 e (D) 16/16 %m/m. para os suportes (A) e (B) foi utilizada somente água destilada como banho de precipitação, enquanto os suportes (C) e (D), além da água destilada, foram utilizados banhos de precipitação com 0, 10, 20 e 30% do solvente DMA.

4.3.1 – Morfologia

As fotomicrografias, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, das seções transversais dos suportes porosos obtidos utilizando como banho de precipitação a água destilada, podem ser observadas na Figura 4.9. As Figuras 4.10 e 4.11 mostram as fotomicrografias da seção transversal e da superfície superior dos suportes (C) e (D) obtidos em diferentes banhos de precipitação.

A análise das imagens do MEV indica que todos os suportes preparados obtidos utilizando água destilada como banho de precipitação, apresentaram macrovazios na sua seção transversal. Estes macrovazios pode influenciar a difusão do soluto e, conseqüentemente, o fenômeno de polarização interna da concentração. O suporte poroso exerce fundamental importância para a propriedades de transporte de membranas compostas, afetando o desempenho da camada seletiva (pele). Geralmente, a seleção do material suporte é pensada para dar sustentação mecânica à membrana. Assim, por vezes é desejada a escolha de um material para que não possua interação com os permeantes, evitando, portanto, um maior grau de inchamento da membrana, que em tese reduziria sua resistência mecânica, aumentando a mobilidade segmental das cadeias poliméricas, afetando conseqüentemente a seletividade.

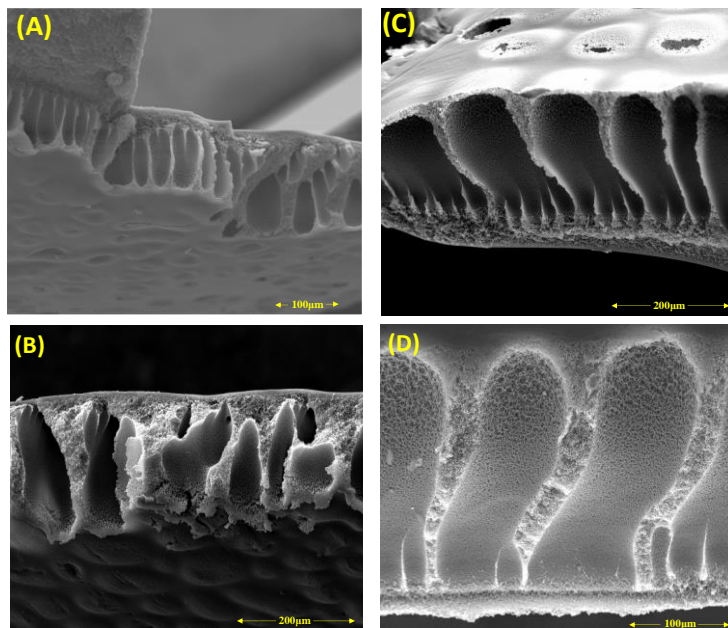


Figura 4.9. Fotomicrografias das seções transversais dos suportes porosos de PES/PVP com concentração (A) 10/10, (B) 12/12, (C) 14/14 e (D) 16/16 m/m%. Banho de precipitação: água destilada.

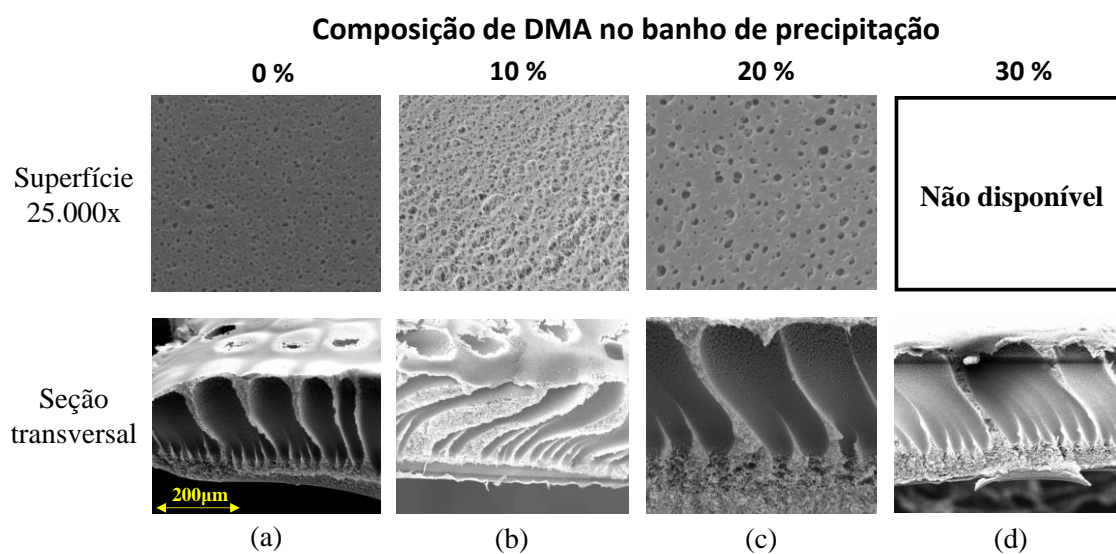


Figura 4.10. Fotomicrografia das superfícies superior e das seções transversais das membranas anisotrópicas integrais porosas de **PES/PVP**, sintetizadas a partir da solução com 14/14 %m/m e em banho de precipitação composto de DMA/Água destilada (%m/m) (a) 0/100, (b) 10/90, (c) 20/80 e (d) 30/70.

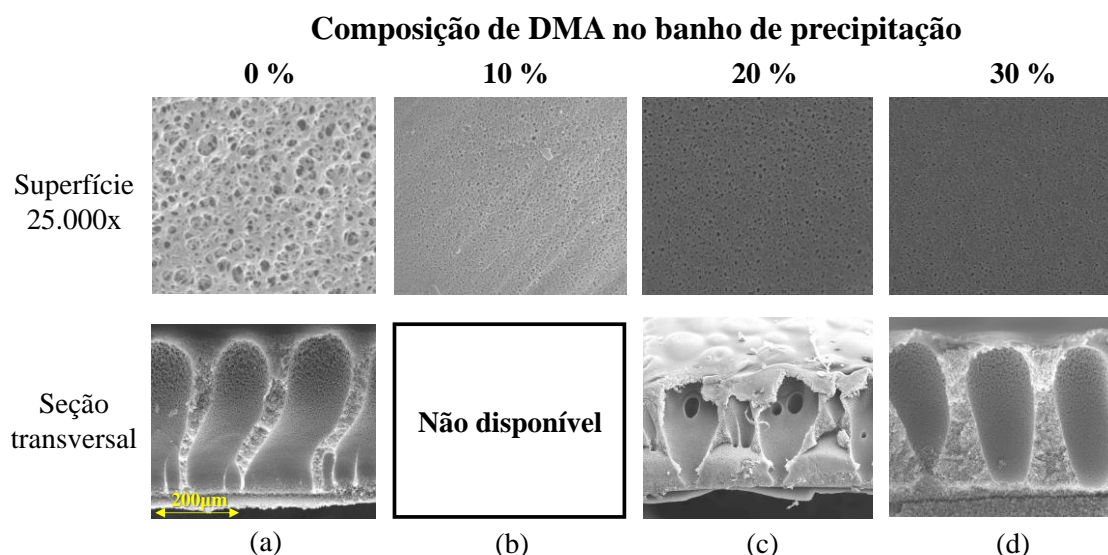


Figura 4.11. Fotomicrografia das superfícies superior e das seções transversais das membranas anisotrópicas integrais porosas de **PES/PVP**, sintetizadas a partir da solução 16/16 %m/m e em banho de precipitação composto de DMA/Água destilada (%m/m) (a) 0/10, (b) 10/90, (c) 20/80 e (d) 30/70.

Como podem ser observados nas Figuras 4.10 e 4.11, os suportes sintetizados apresentaram poros alongados entre as duas superfícies (macrovaizios). Para os banhos de precipitação contendo maior concentração do solvente DMA é percebida maior tendência no alinhamento dos poros. Durante a precipitação do suporte a velocidade da frente de difusão de não-solvente é reduzida com o aumento da concentração do solvente no banho, conseqüentemente a formação do suporte ocorrerá de maneira mais lenta.

4.3.2 Permeabilidade hidráulica

A permeabilidade hidráulica dos suportes foi medida de acordo com a descrição do item 3.4.2.1, e a Tabela 4.4 mostra os valores obtidos na temperatura de 23°C, para diferença de pressão hidráulica de 6, 4 e 2 bar.

Tabela 4.4. Permeabilidade hidráulica dos suportes porosos em $L/(h \cdot m^2 \cdot bar)$

Composição da solução polimérica (%m/m)	Banho de precipitação, DMA / H ₂ O (%m/m)			
	0 / 100	10 / 90	20 / 80	30 / 70
PES/PVP				
14 / 14 (suporte C)	210	198	215	206
16 / 16 (suporte D)	165	ND	183	178

ND: Não-Disponível

O aumento da concentração de polímero na solução precursora da membrana promove um aumento de sua concentração na interface filme/banho de precipitação, reduzindo o tamanho dos poros e, conseqüentemente a permeabilidade hidráulica da membrana. Maiores concentrações de polímero implicam em aumento da resistência ao transporte difusional de solvente de não-solvente durante a imersão no banho de precipitação. A redução da permeabilidade hidráulica com o aumento da concentração de solvente no banho de precipitação pode ser explicada pela menor mobilidade segmental entre as cadeias poliméricas, resultante de uma precipitação em que a concentração do solvente no banho retarda a troca das espécies entre as fases. Entretanto, como observa-se na Tabela 4.4 o aumento da concentração de solvente não promoveu uma variação significativa na permeabilidade das membranas.

4.3.3 Testes de permeação

As membranas anisotrópicas integrais porosas foram submetidas a testes de permeação na célula de osmose direta com agitação constante, utilizando como solução concentrada 0,50 mol/L de cloreto de sódio e como solução diluída água destilada. O objetivo dos testes foi avaliar o fluxo do soluto através do suporte poroso. A Figura 4.12 apresenta a variação da condutividade iônica no compartimento da solução diluída com o tempo de experimento para as membranas preparadas a partir das soluções (C) e (D) preparadas com diferentes banhos de precipitação.

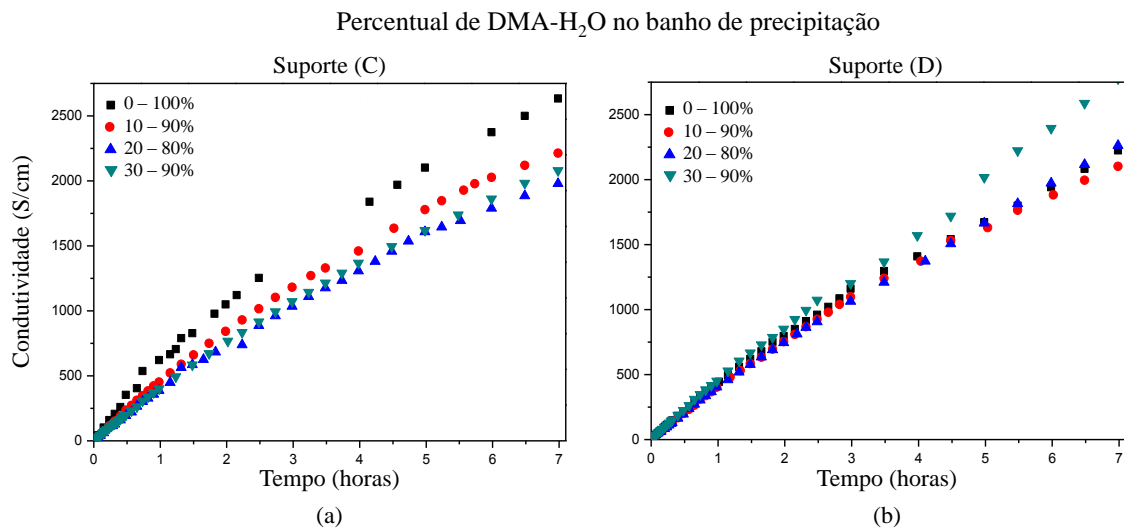


Figura 4.12. Variação da condutividade da solução diluída em função do tempo para as membranas anisotrópicas integrais porosas de PES/PVP preparadas a partir das soluções (C) e (D) e em diferentes banhos de precipitação.

Para a membrana preparada com a menor concentração polimérica (14/14% m/m – PES/PVP), observa-se aumento da resistência a permeação de cloreto de sódio com o aumento da concentração de DMA no banho de precipitação. De acordo com Carvalho (2005), alterações na composição do banho de precipitação, pela adição de solvente, podem propiciar dois efeitos contrários na morfologia das membranas sintetizadas pela técnica de imersão-precipitação. A presença de solvente no banho diminui o potencial químico entre a solução polimérica e o banho de precipitação. Assim, haverá retardo na separação de fases líquido-líquido com a tendência de originar membranas com peles densas. Por outro lado, a diminuição na concentração de polímero na interface solução polimérica/banho de precipitação pode levar a formação de membranas com peles mais porosas. A Tabela 4.5 mostra o fluxo de cloreto de sódio (em g/L) nas membranas em função da concentração de DMA no banho de precipitação na temperatura de 23°C.

Tabela 4.5. Composição da solução polimérica e do banho de precipitação

Composição da solução polimérica (%m/m)	Banho de precipitação, DMA / H ₂ O (%m/m)			
	0 / 100	10 / 90	20 / 80	30 / 70
PES/PVP				
14 / 14 (solução C)	3,11	2,57	2,37	2,17
16 / 16 (solução D)	0,40	ND	0,76	0,70

ND: Não-Disponível. Fluxos de cloreto de sódio em g/L.

Pela análise do fluxo de cloreto de sódio para a solução polimérica fica evidente que a maior concentração do polímero na solução polimérica aumentou a resistência da membrana ao transporte do soluto para a solução diluída, ao passo que o aumento da concentração de solvente não ocasionou diferenças significativas.

4.4 Membranas anisotrópicas integrais porosas: PES/PVP/NMP/DMF

Para simplificação da análise, os polímeros PES e PVP, e os solventes NMP e DMF foram avaliados de maneira agrupada, dois a dois, como Polímero (P) e Solvente (S), respectivamente. O uso da mistura de solventes é uma possibilidade de controlar a morfologia durante a síntese de membranas, de acordo com a natureza química do solvente. No sistema ternário P-S-NS (NS – não solvente, água) existe forte interação de repulsão entre o polímero e o não-solvente. Assim, o valor do parâmetro de interação de Flory-Huggins ($\chi_{\text{PES/água}}$) determina a localização do ponto no qual a curva binodal intercepta o eixo polímero-não solvente (van de Witte *et al.*, 1996), ilustrado esquematicamente no diagrama da Figura 2.11. Smolders e colaboradores (1977) estudando o inchamento de membranas de polisulfona verificaram que altos valores do parâmetro de Flory-Huggins (acima de 5,0) representam intensas forças repulsivas em sistemas que envolvem água e polímeros com cadeias aromáticas sulfonadas.

Após a inserção do filme espalhado na placa de vidro, a precipitação da solução polimérica no banho de não-solvente é dependente do fluxo de saída do solvente da solução polimérica para o banho e do fluxo de entrada de não-solvente na solução polimérica. A morfologia final da membrana dependerá do balanço entre a inter-difusão de solvente e não solvente, processo no qual a fixação da matriz da membrana ocorrerá pela solidificação do polímero na região vítrea (Figura 2.11).

De acordo com Hansen (2007), NMP é um melhor solvente para PES e PVP comparado com DMF. Assim, NMP tenderá a difundir para o banho de precipitação de forma mais lenta do que DMF. O fluxo mais lento de NMP para o banho de precipitação permite maior fluxo de água para a solução polimérica. A diferença entre os fluxos de NMP e DMF pode promover duas frentes de precipitação. A primeira resultante da difusão rápida de DMF para o banho, seguida de uma etapa de precipitação mais lenta devido a maior solubilidade dos polímeros em NMP. A Tabela 4.6 mostra as proporções dos solventes na solução polimérica.

Tabela 4.6. Proporção entre os solventes DMF e NMP na solução polimérica

		Composição percentual do solvente							
NMP	10	20	30	40	50	60	70	80	
DMF	90	80	70	60	50	40	30	20	

4.4.1 Morfologia

Na Figura 4.13 estão representadas as fotomicrografias das seções transversais das membranas anisotrópicas integrais porosas sintetizadas com a variação de proporção de NMP/DMF. Para a síntese das membranas a concentração dos polímeros (PES/PVP) foram fixadas em 14% m/m, enquanto que o solvente foi de 72%.

Composição do solvente: NMP/DMF

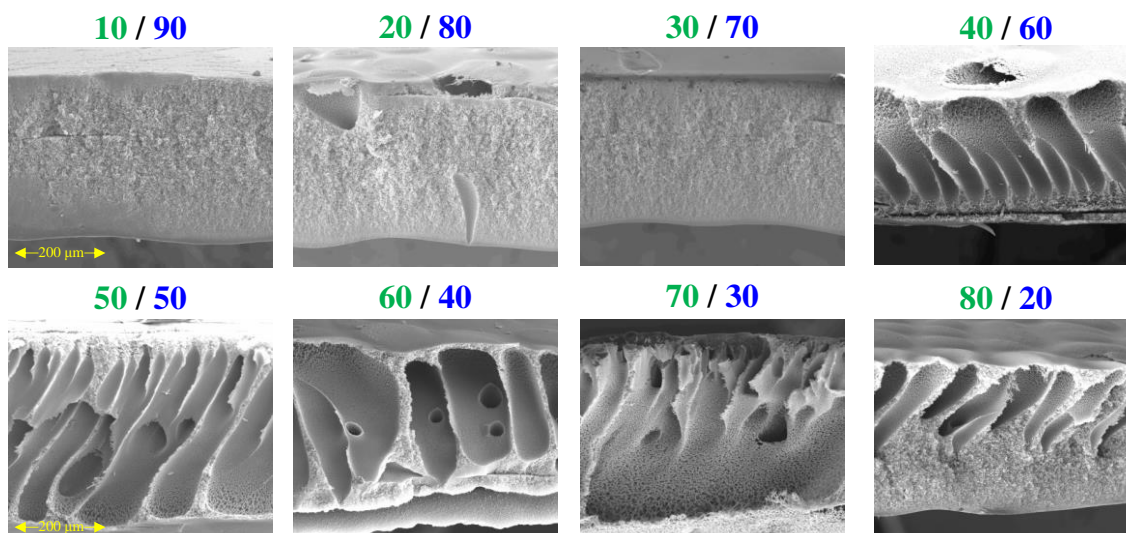


Figura 4.13. Fotomicrografias das seções transversais das membranas anisotrópicas integrais porosas de PES/PVP (14/14 %m/m) preparadas a partir de soluções contendo diferentes proporções entre os solventes NMP/DMF (% m/m). Banho de precipitação: água destilada.

A partir das imagens da MEV pode-se constatar que o aumento da concentração de NMP na mistura de solvente altera a morfologia do suporte, com predominância de macrovazios, os quais estenderam-se entre as duas superfícies. Os resultados são consistentes com as observações no trabalho de McHugh *et al.* (1992). O uso de NMP na mistura provoca a difusão do não-solvente em um fluxo maior do que a frente de vitrificação, que fixa a matriz da membrana, colocando rapidamente o sistema em condições de separação, sustentando a força motriz para a criação de macrovazios estendidos entre as superfícies (McKelvey *et al.*, 1996). Por outro lado, o aumento da proporção de DMF na mistura solvente provoca uma separação de fases rápida, desfavorecendo a formação de macrovazios e formando uma estrutura mais esponjosa, com maior tendência a densificação. A utilização de mistura de solventes, com diferentes capacidades de solubilização para os polímeros são vantajosas por permitir maior controle da velocidade de separação de fases, flexibilizando a obtenção de morfologias diferenciadas para as membranas.

4.4.2 Permeabilidade hidráulica

A Tabela 4.7 mostra os valores do fluxo de NaCl na célula com agitação constante e permeabilidade da água obtidos em testes na célula com agitação constante, sem diferença de pressão hidráulica, conforme descrito nos itens 3.4.2.2 e 3.6.1, respectivamente.

Tabela 4.7. Fluxo de NaCl e permeabilidade hidráulica de membranas de PES/PVP (14/14 %m/m) sintetizadas a partir de soluções com diferentes proporções entre NMP/DMF. Banho de precipitação: água destilada.

Parâmetros de transporte	Proporção no solvente de NMP/DMF (%m/m)							
	10/90	20/80	30/70	40/60	50/50	60/40	70/30	80/20
Fluxo de NaCl [g/(m ² ·h)]	0,27	0,27	0,26	0,26	0,27	0,26	0,27	0,32
Permeabilidade [L/(m ² ·h·bar)]	74	77	73	189	200	187	169	177

Conforme pode ser observado na Tabela 4.7, não houve diferença significativa nos fluxos de NaCl nas diferentes condições de preparo. Entretanto, pelas imagens da microscopia eletrônica e pelos valores de permeabilidade, confirmou-se que maiores concentrações de NMP no solvente reduzem a resistência ao transporte nas membranas resultantes. O aumento da proporção de NMP na composição de solvente resultou em membranas mais porosas, reduzindo a resistência ao transporte de água na faixa de pressão hidráulica, descrita no item 3.4.2.1. O gráfico da Figura 4.14 resume os resultados de permeabilidade hidráulica.

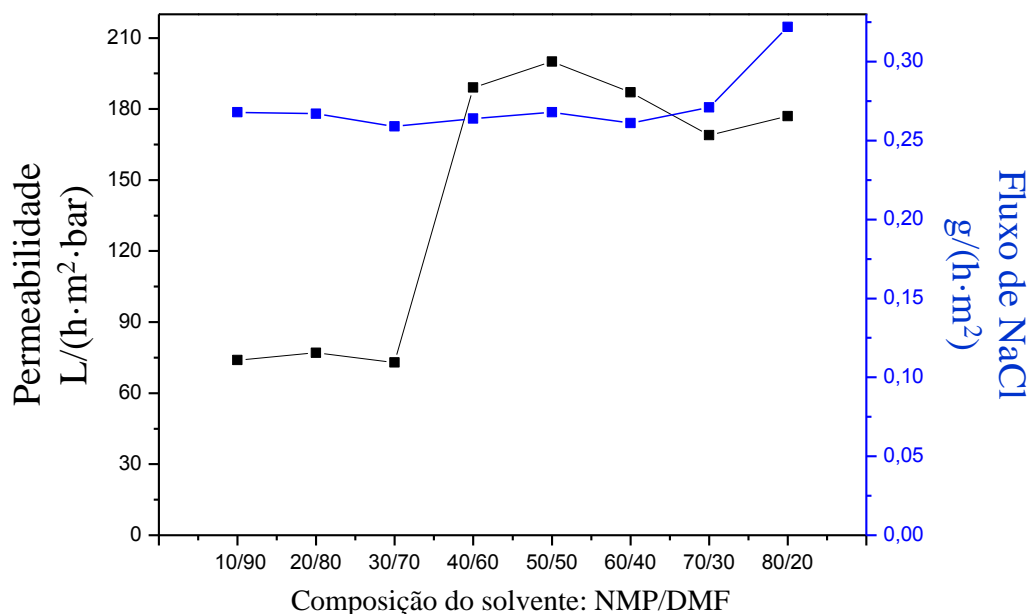


Figura 4.14. Permeabilidade hidráulica e fluxo inverso NaCl em função da proporção de NMP e DMF no solvente. PES/PVP na solução: 14/14 %m/m.

4.5 Membranas anisotrópicas compostas de acetato de celulose e poli(éter imida)

Para a obtenção de membranas com camada seletiva, associada com resistência mecânica pode ser obtida pela combinação das propriedades de polímeros. Para a camada seletiva podem ser escolhidos polímeros com maior hidrofiliicidade, enquanto que para a região porosa, podem ser escolhidos polímeros mais resistentes. A técnica de preparo de membranas por espalhamento simultâneo de soluções poliméricas possibilita esta combinação, utilizando Acetato de Celulose para a camada seletiva e poli(éter imida) para a camada porosa. Foram sintetizadas membranas baseado nas formulações de Carvalho (2005), descritas na Tabela 3.1.

4.5.1 Morfologia

As membranas obtidas por espalhamento simultâneo foram analisadas através de microscopia eletrônica de varredura. Não foi possível realizar a análise morfológica da membrana M1 devido à dificuldade de fratura-la em nitrogênio líquido. A Figura 4.15 mostra as fotomicrografias das membranas obtidas através de espalhamento simultâneo.

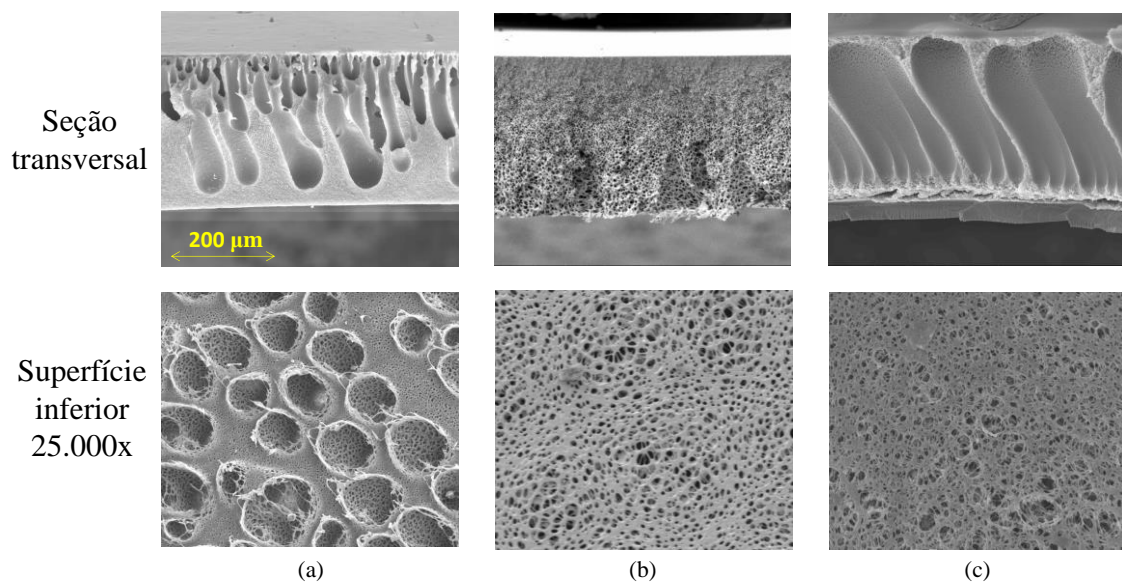


Figura 4.15. Fotomicrografias das seções transversais das membranas e superfície inferior obtidas a partir de espalhamento simultâneo de soluções baseadas em acetato de celulose e em PEI/PVP: (a) M2, (b) M3 e (c) M4. Banho de precipitação: água destilada.

Em todas as condições, observa-se adesão completa entre as duas regiões resultantes das soluções de acetato de celulose e de PEI/PVP. Os macrovazios são totalmente suprimidos quando a solução do suporte (PEI/PVP/NMP = 15/0/85 %m/m) não continha PVP, o que foi atribuído a maior transferência de massa entre as soluções. Quando a solução de acetato de celulose continha formamida (CA/FO/NMP = 26,7/23,3/50,0 %m/m), os macrovazios aumentaram em tamanho e extensão, resultante do aumento da velocidade de precipitação na região superior da membrana, aumentando a resistência à transferência de massa entre as regiões mais profundas da solução e o banho de precipitação.

4.5.2 Permeabilidade hidráulica e rejeição salina

Antes de iniciar os testes de osmose direta foram medidos a permeabilidade hidráulica e a rejeição ao cloreto de sódio, a partir de uma solução 2.000 mg/L do sal, em experimentos de osmose inversa. A Tabela 4.8 mostra os resultados obtidos.

Tabela 4.8. Permeabilidade hidráulica e rejeição ao cloreto de sódio das membranas anisotrópicas compostas de Acetato de celulose e PEI/PVP obtidas por espalhamento simultâneo de soluções.

Membrana*	Permeabilidade L/(h·m ² ·bar)	Rejeição (%)
M1	2,46	33,0
M2	1,10	65,4
M3	1,97	44,5
M4	0,79	75,5

*Condições de preparo descritas no capítulo 3

Pelos resultados expostos percebe-se que o aumento da concentração do polímero base da camada seletiva influenciou diretamente nas propriedades de transporte das membranas, notado pela maior rejeição salina das membranas M4 e M2. Entre os fatores que afetam a difusividade dos permeantes, destacam-se a natureza do polímero, a mobilidade segmental das cadeias, interação entre as cadeias poliméricas, tamanho do permeante e volume livre disponível na matriz polimérica. Comparando-se as membranas M1 e M2 nota-se que ao aumentar a concentração do polímero na solução da pele de 12% (M1) para 26% (M4) houve maior capacidade de retenção do cloreto de sódio. Como a concentração de cloreto de sódio utilizada nos testes foi a mesma, atribui-se a maior rejeição salina da membrana M4 ao menor volume livre entre as cadeias poliméricas de acetato de celulose, reduzindo a passagem do sal através da membrana, concordando com os valores de permeabilidade. Outra possibilidade para o valor de rejeição ao cloreto de sódio para a membrana M1 pode ter sido a penetração da solução da pele na solução suporte, provocando defeitos morfológicos não percebidos nas análises de microscopia.

4.5.3 Testes de osmose direta

Após medir a permeabilidade hidráulica das membranas e rejeição ao cloreto de sódio, as membranas foram submetidas a testes de osmose direta no módulo do tipo placa-e-quadro, com área de permeação de 850 cm^2 e na célula com agitação constante e com área de permeação de 25 cm^2 . A concentração de cloreto de sódio utilizada foi de $0,5 \text{ mol/L}$, cuja pressão osmótica correspondente é cerca de 25 bar . Os gráficos da Figura 4.16 mostram, para o módulo placa-e-quadro, a variação de volume no lado da solução concentrada devido ao fenômeno osmótico e fluxo de cloreto de sódio em direção à solução diluída. Os experimentos foram realizados em duplicata na temperatura de 23°C .

■ Experimento 1

■ Experimento 2

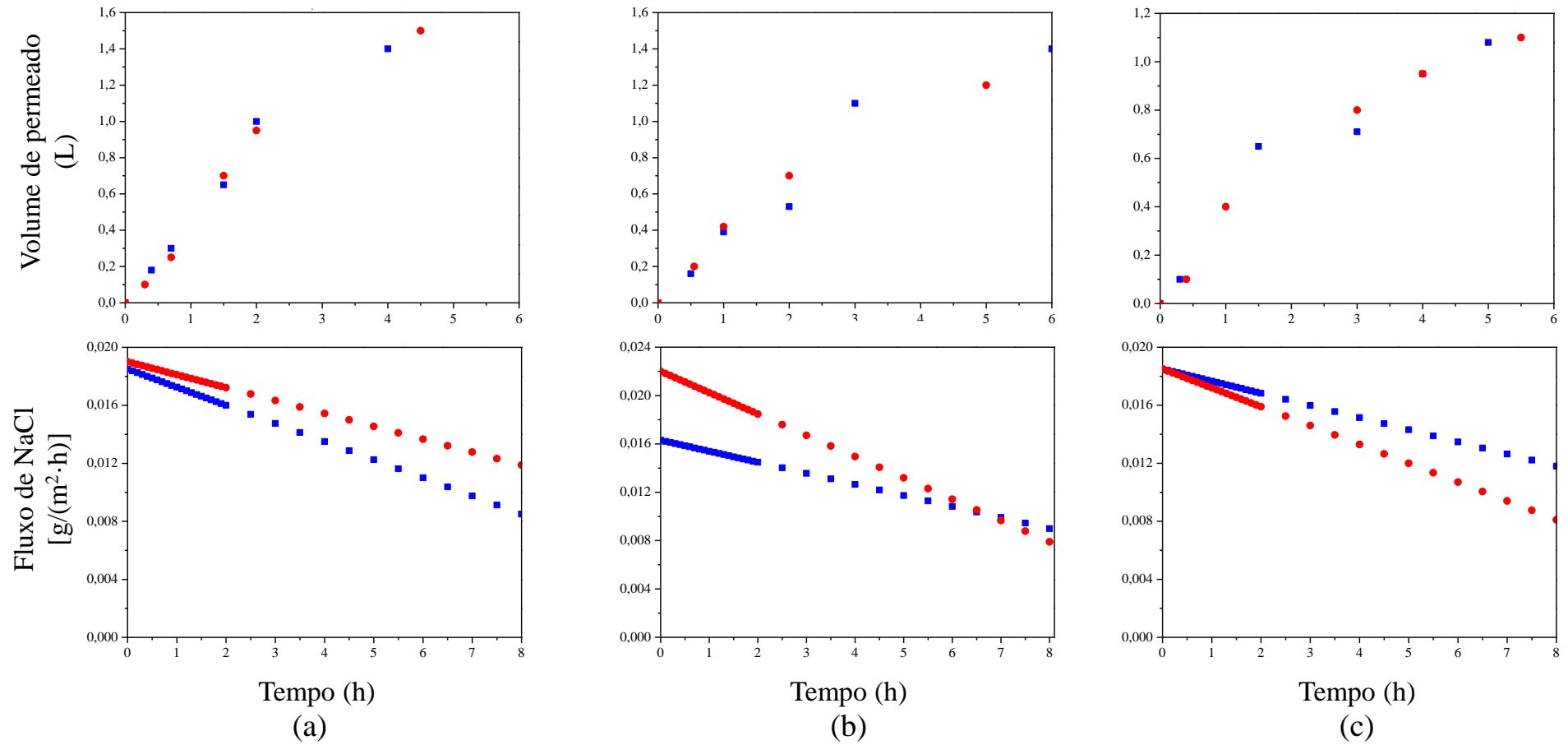


Figura 4.16. Vazão de permeado e fluxo de NaCl em função do tempo para as membranas (a) M2, (b) M3 e (c) M4.

O volume de permeado devido ao fenômeno osmótico foi acompanhado pelo aumento de volume da solução concentrada e/ou redução do volume da solução diluída. O fluxo de NaCl foi monitorado pelo aumento da condutividade da solução diluída. No módulo do tipo placa-e-quadro, a operação ocorreu com a recirculação das duas soluções. Analisando a variação do volume com o tempo, percebe-se uma tendência assintótica. Como a diferença de pressão através da membrana é mantida nula ($\Delta P = 0$), o volume de permeado pode ser analisado através da Equação 1. Durante o aumento de volume há concomitantemente a passagem de cloreto de sódio para a solução diluída, aumentando a concentração do sal nesta corrente e, conseqüentemente, reduzindo a força motriz para a passagem da água da solução diluída para a concentrada. A resistência à passagem dos permeantes, conforme discutido no item 4.5.2, também é refletida nos perfis apresentados na Figura 4.16. Comparando-se os resultados, percebe-se que a membrana M4 (Figura 4.16(c)) foi a que apresentou o menor fluxo osmótico de água. Este resultado evidencia que a resistência à passagem dos permeantes está associada com a concentração do polímero na solução utilizada na síntese, assim como está em consonância com os parâmetros de permeabilidade e rejeição salina obtidos por Osmose Inversa. A Tabela 4.9 resume os valores de fluxo osmótico e de cloreto de sódio para os testes as membranas anisotrópicas compostas, obtidos no módulo do tipo placa-e-quadro.

Tabela 4.9. Fluxo osmótico e fluxo de NaCl das membranas anisotrópicas sintetizadas a partir de soluções de celulose e PEI/PVP.

Membrana	Fluxo osmótico L/(h·m²)	Fluxo de NaCl g/(h·m²)
M1	4,25	0,014
M2	2,70	0,015
M3	3,10	0,013
M4	2,60	0,010

A difusão do cloreto de sódio para a solução diluída é potencializada no início do teste devido a maior diferença de concentração entre as soluções, e tende diminuir na medida em há a aproximação do equilíbrio osmótico. Os valores de fluxo de cloreto de

sódio são da ordem de grandeza encontrados no trabalho de Nguyen *et al.* (2013) com membranas baseadas em triacetato de celulose e acetato de celulose.

4.5.4 Testes de osmose direta com membranas comerciais

Para efeito comparativo, as membranas comerciais já caracterizadas em células de permeação com agitação constante, foram também analisadas no módulo do tipo placa-e-quadro. A hidrodinâmica neste módulo é diferente da célula agitada, na qual a agitação é colocada próxima a superfície da membrana. Os valores de permeabilidade hidráulica foram obtidos diretamente do fabricante. Os resultados de permeação módulo do tipo placa-e-quadro são mostrados na Tabela 4.9.

Tabela 4.9. Fluxo osmótico e fluxo de NaCl no módulo do tipo placa-e-quadro para membranas comerciais. Solução concentrada: NaCl, 0,5 g/mol.

Membrana	Permeabilidade L/(h·m ² ·bar)	Fluxo osmótico J _A , L/(h·m ²)	Fluxo de NaCl J _s , g/(h·m ²)
BW30	2,0	0,75	0,080
BW30snw	2,5	1,40	0,015
NF90	8,0	1,20	0,023
TAC	7,0	2,80	0,032

J_A: fluxo osmótico módulo do tipo placa-e-quadro.

Comparando a Tabela 4.1 (célula com agitação constante) com a Tabela 4.9 (módulo do tipo placa-e-quadro) pode ser constatada a influência da forma de escoamento nos resultados referentes aos parâmetros de transporte. Com exceção da membrana de triacetato de celulose (TAC), que possui seu suporte impregnado na membrana, os fluxos osmóticos obtidos foram maiores do que os observados na célula com agitação constante. A agitação próxima à superfície da membrana evitou a criação de gradientes de concentração salinos na interface membrana-solução, prolongando assim o intervalo de tempo de manutenção de maior diferença de concentração entre as soluções, favorecendo maior fluxo osmótico e minimizando a passagem do soluto para a solução diluída. A Tabela 4.10 mostra a razão do fluxo osmótico obtido das membranas

comerciais em testes na célula com agitação constante (J_A) e no módulo do tipo placa-e-quadro (J_{Ae}).

Tabela 4.10. Razão entre os fluxos osmóticos na célula com agitação constante e no módulo do tipo placa-e-quadro.

Membrana	BW30	BW30snw	NF90	TAC
(J_A/J_{Ae})	3,5	3,9	4,3	0,9

Percebe-se que o escoamento pela célula e aumento da área, praticamente quadruplicou o fluxo osmótico no módulo do tipo placa-e-quadro em relação a célula com agitação constante, com exceção para a membrana de triacetato de celulose. Este fato revela os fenômenos inerentes aos processos de separação com membranas, como polarização da concentração podem ser acentuados com o aumento da área de permeação e forma de escoamento. O gráfico da Figura 4.17 mostra a comparação dos fluxos osmóticos das membranas comerciais testadas no módulo do tipo placa-e-quadro e na célula de agitação constante.

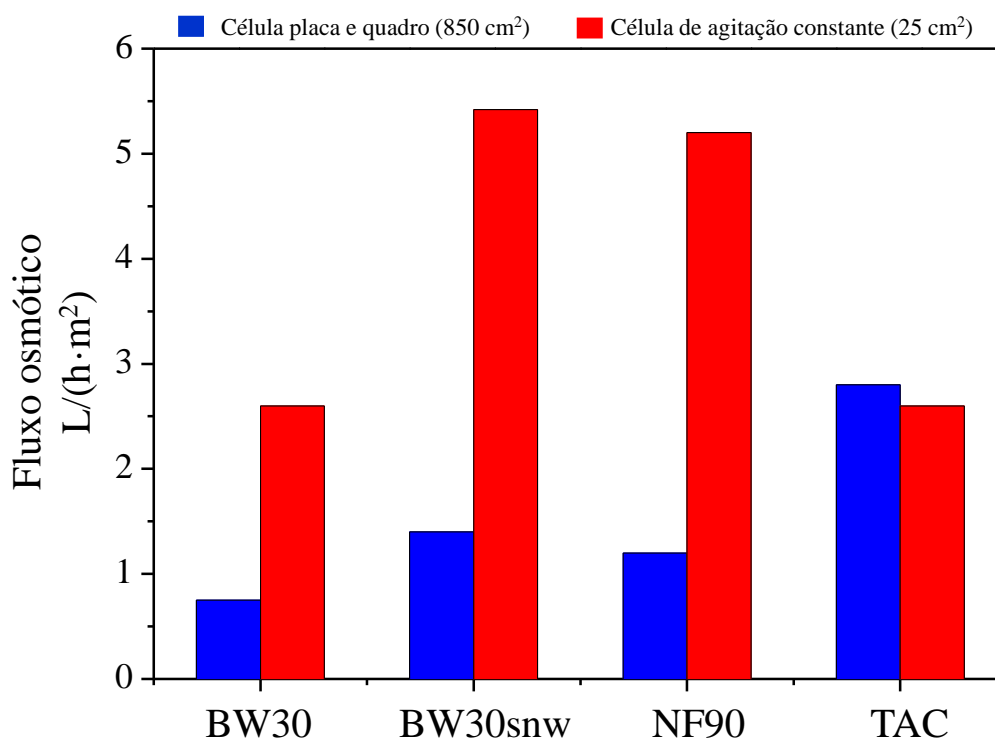


Figura 4.17. Comparação dos fluxos osmóticos para membranas comerciais testadas nos dois sistemas de permeação.

4.5.5 Comparação do desempenho das membranas sintetizadas e membranas comerciais no módulo do tipo placa e quadro

A comparação com membranas comerciais é uma forma de mensurar e/quantificar o desempenho de membranas sintetizadas. A Figura 4.18 compara os parâmetros de transporte, fluxo osmótico e fluxo de NaCl, das membranas anisotrópicas compostas sintetizadas neste trabalho e das membranas comerciais, ambas avaliadas no módulo do tipo placa-e-quadro.

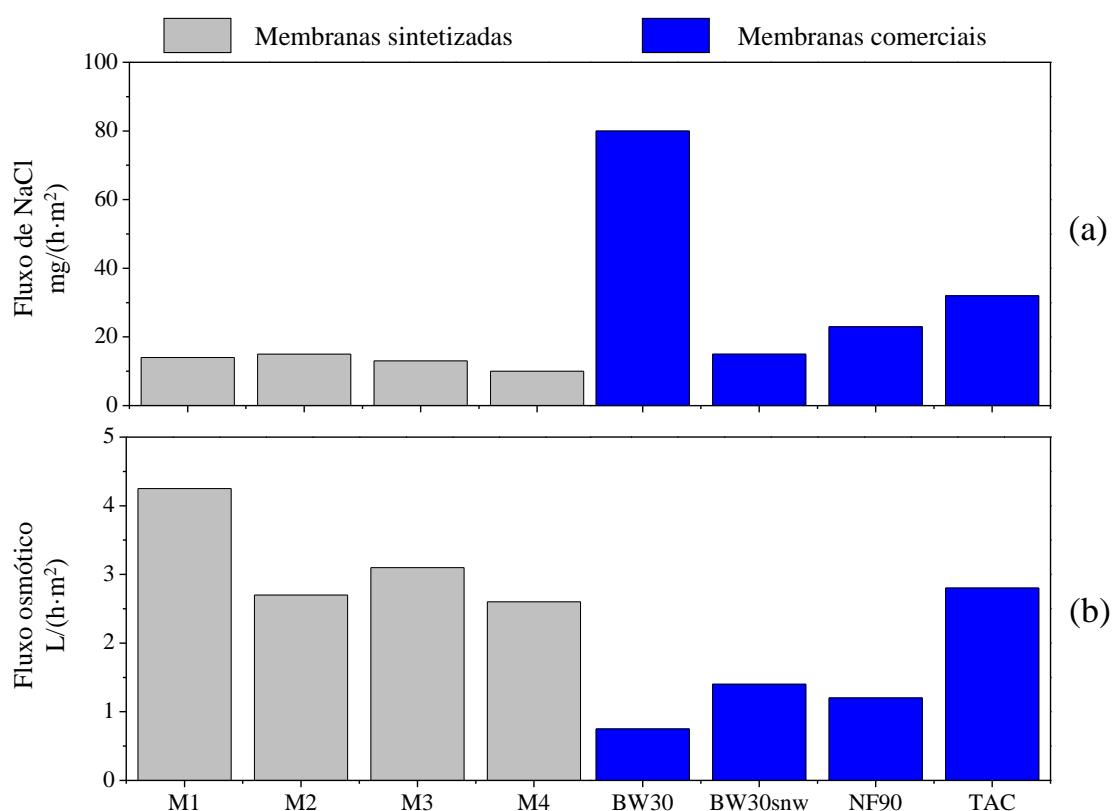


Figura 4.18. Comparação entre os fluxos de NaCl (a) e osmótico (b) para membranas comerciais e sintetizadas testadas no módulo do tipo placa-e-quadro.

Percebe-se que, em termos de fluxo de NaCl, todas as membranas sintetizadas permaneceram com fluxos de soluto abaixo de $0,02 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, enquanto que para as membranas comerciais houve variação entre $0,015$ a $0,080 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$. Em termos de fluxo osmótico, as membranas sintetizadas apresentaram melhor desempenho em relação às membranas comerciais. Com destaque para a membrana M1.

A resistência global à permeação da membrana é um parâmetro indicativo para descrição do processo osmótico. A expressão que relaciona a resistência global da membrana com os parâmetros de transporte é dada por (Lee *et al.*, 1981):

$$K = \frac{L_p \cdot \Delta\pi - J_p}{L_s \cdot J_p} \quad \text{Equação 15}$$

O gráfico da Figura 4.19 compara os valores das resistências globais para as membranas testadas na célula com agitação constante e no módulo do tipo placa-e-quadro.

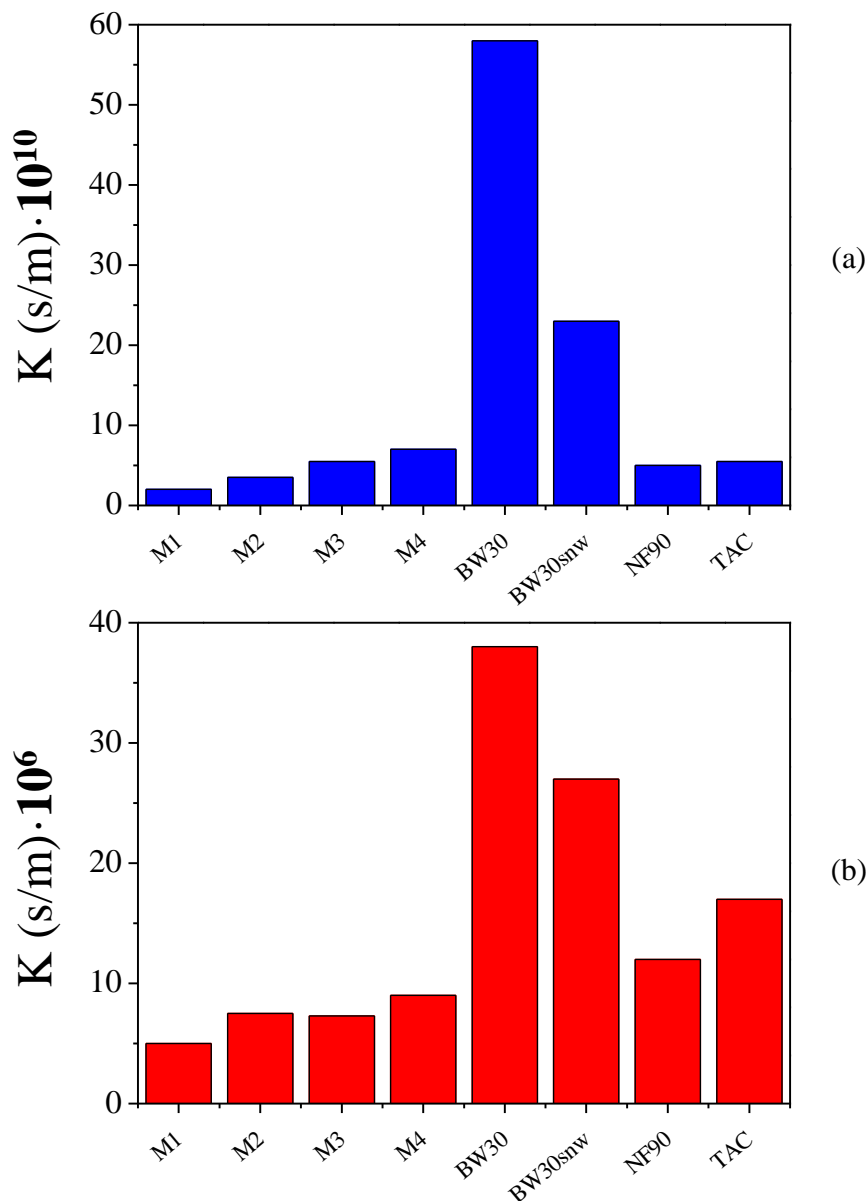


Figura 4.19. Comparação das resistências globais entre as membranas testadas no (a) módulo do tipo placa-e-quadro e na (b) célula com agitação constante.

Através da análise dos resultados apresentados na Figura 4.19 é demonstrado a influência da forma de escoamento na resistência global da membrana. Tomando a razão entre os valores das resistências presentes na Figura 4.19(a) e 4.19(b) é percebido que no sistema com o módulo do tipo placa-e-quadro a resistência global da membrana foi da ordem de dez mil vezes maior do que na célula com agitação constante. O módulo do tipo placa-e-quadro operou com vazões em torno de 5 a 7 L/h, que pela geometria do sistema e, considerando as propriedades da água resultou em número de

Reynolds em torno de 250, número relativamente baixo e não suficiente para reduzir a concentração de soluto na interface membrana-solução. O baixo número de Reynolds contribui para a permanência e/ou aumento do gradiente de concentração na interface membrana-solução, desfavorecendo a manutenção inicial do gradiente de concentração entre as soluções, potencializando a redução do fluxo osmótico e ocasionando resistência adicional à permeação. Ao final dos testes observou-se sal precipitado na superfície da membrana.

4.5.6 Avaliação teórica de potência gerada por área de membrana

Através dos resultados obtidos em relação aos parâmetros de transportes das membranas, foram estimadas as potências teóricas geradas considerando o ponto ótimo de operação, de acordo com a Equação 3, em que a pressão hidráulica é metade da pressão osmótica. A tabela a seguir mostra os resultados:

Tabela 4.11. Estimativa de energia gerada para pressão osmótica de 25 bar.

Membrana	Permeabilidade L/(h·m ² ·bar)	Fluxo osmótico L/(h·m ²)	E _{max} W/m ²
Integral de AC	0,17	13,3	0,8
M1	2,46	4,25	10,7
M2	1,10	2,70	4,8
M3	1,97	3,10	8,5
M4	0,79	2,60	3,4

Na tabela anterior pode ser percebido que não há uma relação direta entre fluxo e potencia gerada. Este fato pode ser explicado pelo fato do fluxo osmótico, através da redução da força motriz, devido à passagem de sal para a corrente diluída. Para a permeabilidade hidráulica, que é um parâmetro obtido através de osmose inversa, percebe-se que a relação é direta entre permeabilidade e quantidade de energia gerada.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

A finalidade deste Capítulo é mostrar as conclusões do trabalho realizado. O fechamento deste estudo não esgota as investigações sobre o assunto, mas traz à discussão um tema de suma importância para o desenvolvimento do País, mostra avanços do estudo, levanta questionamentos e motivações para trabalhos futuros.

5.1 Conclusões

A osmose direta para geração de energia ainda é um assunto em estágio inicial no Brasil, não havendo até momento nenhum relato em publicação científica. Desta forma procurou-se inicialmente estabelecer metodologias de testes, para estudar os fenômenos envolvidos e adquirir maior conhecimento sobre o efeito da morfologia da membrana sobre as propriedades de transporte no processo de osmose direta, sem diferença de pressão hidráulica. O principal desta tese foi alcançado através da obtenção de membranas para a geração de energia. Assim, no curso desta investigação pode se destacar as seguintes conclusões:

1. Membranas comerciais de osmose inversa possuem alta resistência ao transporte de massa quando aplicadas ao processo de osmose direta, acarretando principalmente em baixos fluxos osmóticos. Comparadas com as membranas de osmose inversa, as membranas de nanofiltração são consideradas mais abertas, ou seja, possuem faixa de poros maior e conseqüentemente menor resistência ao transporte. Por terem essa característica, a utilização de sais monovalentes compromete a questão da seletividade e pode inviabilizar a implementação do processo pela intensidade da redução da força motriz;
2. Na literatura não é percebida tendência clara de escolha por um material para a síntese de membranas, no entanto o emprego de materiais celulósicos ainda é referência por possuírem boas propriedades de transporte. O estudo dos parâmetros de transporte em osmose direta com membrana de acetato de

celulose mostrou que a solução concentrada em contato com a camada seletiva pode promover maior controle do fluxo osmótico e fluxo de soluto;

3. A utilização de solvente no banho de precipitação e a solubilização dos polímeros através da mistura de solventes são possibilidades para controlar a morfologia final da membrana. A presença de solvente no banho de precipitação reduz o potencial químico entre a solução polimérica e o banho de precipitação. A solubilização dos polímeros através da mistura de solventes com afinidades diferentes com o sistema polimérico pode ser utilizada para o controle da velocidade de saída do(s) solvente(s) da solução polimérica para o banho de precipitação e a velocidade de entrada de não-solvente do banho de precipitação para a solução polimérica. O uso destas duas possibilidades permite a obtenção de diferentes morfologias e podem ser utilizadas para sintetizar membranas que minimizem os efeitos da polarização da concentração interna, mantendo seletividade e a diferença de concentração das soluções.
4. O suporte poroso exerce papel fundamental nas membranas aplicadas em processos osmóticos para geração de energia. O acúmulo de soluto no interior dos poros é prejudicial ao processo osmótico seja pela obstrução física ou potencialização de difusão para solução diluída. Assim, a morfologia do suporte deve possuir geometria que torne o tempo de residência do soluto no interior dos poros o menor possível sem que o mesmo difunda para a solução diluída. Neste sentido os suportes porosos sintetizados a partir da solução de PES/PVP/DMA, em concentrações 14/14/72% e 16/16/68% no banho de precipitação contendo 20% de DMA e 80% de água, assim como os suportes de PES/PVP/Solvente em concentrações de 14/14/72%, cujo solvente foram compostos por 40/60, 50/50% e 60/40% de NMP/DMF apresentaram o melhor desempenho;
5. A concentração do polímero na solução que compõem a camada seletiva da membrana exerce forte influência nas propriedades de transporte da membrana. O aumento da concentração do polímero base para a síntese da pele da membrana levou a maior rejeição com tendência de redução da permeabilidade da membrana;

6. A forma de escoamento exerceu forte influência nos parâmetros de transporte. A agitação das soluções próximo à superfície da membrana reduz a possibilidade de existência de gradientes de concentração. Os testes de osmose direta com maior área de permeação intensificaram a resistência global da membrana à permeação, comprovado nos testes experimentais com membranas comerciais e sintetizadas no trabalho.
7. Baixas concentrações de polímero base da solução polimérica da pele formam camadas seletivas da membrana com menor resistência ao transporte de massa e, conseqüentemente, maior fluxo osmótico e maior quantidade de energia gerada por área de membrana, como foi calculado teoricamente.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

O estudo dentro deste trabalho levanta desdobramentos para trabalhos futuros, em que se pode destacar:

- i. Testes de osmose direta com soluções sintéticas de sais de diferentes tamanhos moleculares, mantendo a mesma pressão osmótica da solução concentrada. Utilizar soluções binárias e ternárias com sal monovalente e divalente.
- ii. Investigar a utilização de agentes complexantes para minimização do fluxo inverso de soluto testes de osmose direta.
- iii. Investigar a influência da hidrofiliçidade do suporte poroso em osmose direta e estabelecer a correlação com a difusão inversa de soluto;
- iv. Estudar a influência da temperatura da solução concentrada durante os testes de osmose direta;
- v. Estabelecer a relação entre a velocidade de escoamento das soluções e os parâmetros de transporte;

CAPÍTULO 6

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACHILLI, A., CATH, T. Y., CHILDRESS, A. E., 2009, “Power generation with pressure retarded osmosis: An experimental and theoretical investigation”, *Journal of Membrane Science*, v. 343, pp. 42–52.
- ALTAEE, A., SHARIF, A., ZARAGOZA, G., HILAL, N., 2014, “Dual stage PRO process for power generation from different feed resources”, *Desalination*, v. 352, pp. 118– 127.
- ALTURKI, A. A., MCDONALD, J. A., KHAN, S. J., PRICE, W. E., NGHIEM, L. D., ELIMELECH, M., 2014, “Removal of trace organic contaminants by the forward osmosis process”, *Separation and Purification Technology*, v. 103, pp. 258–266.
- ALTURKI, A. A., MCDONALD, J. A., KHAN, S. J., PRICE, W. E., NGHIEM, L. D., ELIMELECH, M., 2014, “Removal of trace organic contaminants by the forward osmosis process”, *Separation and Purification Technology*, v. 103, pp. 258–266.
- ARENA, J. T., McCLOSKEY, B., FREEMAN, B. D., McCUTCHEON, J. R., 2011, “Surface modification of thin film composite membrane support layers with polydopamine: Enabling use of reverse osmosis membranes in pressure retarded osmosis”, *Journal of Membrane Science*, v. 129, pp. 243–249.
- BAKER, R. W., “Membrane Technology and applications”, Second Edition, John Wiley & Sons, Ltd. 2004.
- BAMAGA, O. A., YOKOCHI, A., BEAUDRY, E. G., “Application of forward osmosis in pretreatment of seawater for small reverse osmosis desalination units”, 2009, *Desalt. Water Treat.* v. 5, pp. 183–191.

- BAÑOS, R., MANZANO-AGUGLIARO, F., MONTOYA, F.G., GIL, C., ALCAYDE, A., GÓMEZ, J., 2011, “Optimization methods applied to renewable and sustainable energy: A review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 15, pp. 1783–1766.
- BENTES, R. C., Fibras ocas compostas para nanofiltração e osmose inversa preparadas pela técnica de precipitação por imersão de duas soluções poliméricas extrusadas simultaneamente, 2005. Tese de doutorado. Programa de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- BUI, N.N., LIND, M.L., HOEK, E. M. V., MCCUTCHEON, J. R., 2011, “Electrospun nanofiber supported thin film composite membranes for engineered osmosis”, *Journal Membrane of Science*, v. 385–386, 10–19.
- BULTE, A. M.W., NAAFS, E. M., VAN EETEN, F., MULDER, M. H.V., SMOLDERS, C.A., STRATHMANN, H., 1996, “Equilibrium thermodynamics of the ternary membrane-forming system nylon, formic acid and water”, *Polymer*, v. 37, pp. 1647-1655.
- CABRAL, L. M. C., 1994, “*Estudo morfológico de membranas sintetizadas a partir da mistura de poli(etersulfona) / poli(vinilpirrolidona)*”, Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. 1994.
- CALDEIRA, L.E., 1984, “*Síntese e caracterização de membranas de acetato de celulose para ultrafiltração*”, Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- CATH, T. Y., AMY, E. C., ELIMELECH, M., 2006, “Review – Forward osmosis: Principles, applications, and recent developments”, *Journal of Membrane Science*, v. 281, pp. 70–87.
- CHOU, S., WANG, R., SHI, L., SHE, Q., TANG, C., FANE, A. G., 2012, “Thin-film composite hollow fiber membranes for pressure retarded osmosis (PRO) process with high power density”, *Journal of Membrane Science*, v. 389, pp. 25– 33.

- COSTA, C. V., LA ROVERE, E., ASSMANN, D., 2008, “Technological innovation policies to promote renewable energies: Lessons from the European experience for the Brazilian case”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 12, pp 65–90.
- DŁUGOŁĘCKI, P. E., 2009, “Mass transport in reverse electro dialysis for sustainable energy generation”, Ph.D. dissertation, University of Twente, Enschede, The Netherlands.
- EGLER, M.A., 1984, “Fracionamento de misturas ternárias glicose/etanol/agua por osmose inversa com membranas de acetato de celulose”, Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- ELIMELECH, M., BHATTACHARJEE, S., 1998, “A novel approach for modeling concentration polarization in crossflow membrane filtration based on the equivalence of osmotic pressure model and filtration theory”, *Journal of Membrane Science*, v. 145, pp. 223–241.
- EVANS, A., STREZOV, V., TJ, E., 2009, “Assessment of sustainability indicators for renewable energy technologies, *Renewable and Sustainable*”, *Energy Reviews*, v.13, pp. 1082–8.
- FREIMAN, J., KORNGOLD, E., TITELMAN, L., LOEB, S., 1997, “Effect of porous support fabric on osmosis through a Loeb-Sourirajan type asymmetric membrane, *Journal of Membrane Science*, v. 129, pp. 243–249.
- GERSTANDT, K., PEINEMANN, K.V., SKILHAGEN, S.E., THORSEN, T., HOLT, T., 2008, “Membrane processes in energy supply for an osmotic power plant”, *Desalination*, v. 224, pp. 64–70.
- GHOSH, A.K., HOEK, E.M.V., 2009, “Impacts of support membrane structure and chemistry on polyamide–polysulfone interfacial composite membranes”, *Journal of Membrane Science*, v. 336, pp. 140–148.

- GRAY, G. T., McCUTCHEON, J. R., ELIMELECH, M., 2006, “Internal concentration polarization in forward osmosis role of membrane orientation”, *Desalination*, v. 197, pp. 1–8.
- HABERT, A.C., 1971, “Permeação e separação de xilenos: influência de irradiação, graftização e têmpera de membranas poliméricas”, Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- HALARY, J. L.; NOEL, C.; MONNERIE, L., 1980, “Analysis of transport phenomena in cellulose diacetate membranes IV. Dependence of membrane desalination properties on annealing temperature: a Molecular Analysis”, *Desalination*, v. 32, pp. 65–76.
- HAN, G., ZHANG, S., LI, X., CHUNG, T.-S., 2013, “High performance thin film composite pressure retarded osmosis (PRO) membranes for renewable salinity-gradient energy generation”, *Journal of Membrane Science*, v. 440, pp.108–121.
- HAN, G., ZHANG, S., LI, X., WIDJOJO, N., CHUNG, T. S., 2012, “Thin film composite forward osmosis membranes based on polydopamine modified polysulfone substrates with enhancements in both water flux and salt rejection”, *Chemical Engineering Science*, v. 80, 219–231.
- HANSEN, C., “Hansen Solubility Parameters: A User’s Handbook”, CRC Press, Boca Raton, FL, 2007.
- ISAACS, J.D., SCHMITT, W.R., 1980, “Ocean energy: Forms and prospects”, *Science*, v. 207, pp. 265–273.
- JELLINEK, H.H.G., MASUDA, H., 1981, “Osmo-power. Theory and performance of an osmo-power pilot plant”, *Ocean Engineering*, v. 8, pp. 103–128.
- KOPECEK, J., SOURIRAJAN, S., 1969, “Structure of porous cellulose acetate membranes and a method for improving their performance in reverse osmosis”, *Journal of Applied Polymer Science* 13 – 637.

- LEE, H., RHO, J., MESSERSMITH, P. B., 2009, “Facile Conjugation of Biomolecules onto Surfaces via Mussel Adhesive Protein Inspired Coatings”, *Advanced Materials*.
- LEE, H., RHO, J., MESSERSMITH, P. B., 2009, “Facile Conjugation of Biomolecules onto Surfaces via Mussel Adhesive Protein Inspired Coatings”, *Advanced Materials*.
- LEE, K.L., BAKER, R.W., LONSDALE, H.K., 1981, “Membranes for power generation by pressured-retarded osmosis”, *Journal of Membrane Science*, v. 8, pp. 141–171.
- LEITÃO, D.M. e SANTOS, M.L., 1968, “Estudos de solubilidade e permeabilidade de hidrocarbonetos em membranas poliméricas”, In: Publicação nº 6.68 - COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- LEITE, M.M., 1989, “Síntese e propriedades de transporte de membranas de acetato de celulose e polissulfona para ultrafiltração e osmose inversa”, Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- LI, S.G., 1994, “Preparation of hollow fiber membranes for gas separation”, Ph.D. dissertation, University of Twente, Enschede, The Netherlands.
- LI, X., CHUNG, T.S., 2014, “Thin-film composite P84 co-polyimide hollow fiber membranes for osmotic power generation”, *Applied Energy*, v. 114, 600–610.
- LIBERMAN, B., GREENBERG G., LEVITIN V., OZ-ARI T., TIROSH, U., 2013, “Three pressure retarded osmosis (PRO) processes”, The International Desalination Association World Congress on Desalination and Water Reuse. REF: IDAWC/TIAN13-422
- LOEB, S., 1975, “Osmotic power plants”, *Science*, v. 189, pp. 654–655.
- LOEB, S., 1976, “Production of energy from concentrated brines by pressure-retarded osmosis. I. Preliminary technical and economic correlations”, *Journal of Membrane Science*, v. 1, pp. 49–63.

- LOEB, S., MEHTA, G. D., “A two-coefficient water transport equation for pressure-retarded osmosis”, 1978-1979, *Journal of Membrane Science*, v. 4, pp. 351–362.
- LOEB, S., MEHTA, G. D., “Internal polarization in the porous substructure of a semipermeable membrane under pressure-retarded osmosis”, 1978-1979, *Journal of Membrane Science*, v. 4, pp. 261–265.
- LOEB, S., SOURIRAJAN, S., 1962, “Seawater Demineralization by Means of a Semipermeable Membrane”, No. 38, 117–132.
- LOEB, S., SOURIRAJAN, S., 1962, “Seawater Demineralization by Means of a Semipermeable Membrane”, in *Advances in Chemistry* ACS Series No. 38, ed. R. Gould, pp. 117-132, Washington D.C.: American Chemical Society. (1962), also Loeb S., Sourirajan S., US-Patent 3,133,132, 1964.
- LUTCHMIAH, K., VERLIEFDE, A.R.D., ROEST, K., RIETVELD, L.C., CORNELISSEN, E. R., 2014, “Forward osmosis for application in wastewater treatment: A review”, *Water Research*, v. 58, 179–197.
- MALHONGE, S.M., 1988, “Fracionamento de misturas sacarose/etanol/água por osmose inversa”, Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- MCCUTCHEON, J. R., ELIMELECH, M., 2008, “Influence of membrane support layer hydrophobicity on water flux in osmotically driven membrane processes”, *Journal of Membrane Science*, v. 318, pp. 458–466.
- MCCUTCHEON, J.R., ELIMELECH, M., 2006, “Influence of concentrative and dilutive internal concentration polarization on flux behavior in forward osmosis”, *Journal of Membrane Science*, v. 284, pp. 237–247.
- MCHUGH, A.J.; TSAY, C. S., 1992, “Dynamics of the phase inversion process”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 46, pp. 2011–2021.
- MCKELVEY, S.A., KOROS, W. J., 1996, “Phase separation, vitrification, and the manifestation of macrovoids in polymeric asymmetric membranes”, *Journal of Membrane Science*, v. 112, pp. 29–39.

- MI, B.X., ELIMELECH, M., 2010, “Gypsum scaling and cleaning in forward osmosis: measurements and mechanisms”, *Environmental Science Technology*, v. 44, 2022–2028.
- MOTTA, R.S., 1996, “Indicadores Ambientais no Brasil: Aspectos Ecológicos, de Eficiência e Distributivos”, *Texto para Discussão*, nº 403. IPEA.
- NGUYEN, T. P. N.; YUN, E.-T.; KIM, I.-C.; KWON, Y.-N., 2013, Preparation of cellulose triacetate/cellulose acetate (CTA/CA)-based membranes for forward osmosis, *Journal of Membrane Science*, v. 433, pp. 49–59.
- NOBREGA, R., HABERT, A.C., CHAVES, R.D.M., ESPOSITO, R.J., BORGES, C.P., 1988, “Desenvolvimento da tecnologia de fabricação de membranas semipermeáveis para osmose inversa”, In: *Anais do VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, pp. 457-469, São Paulo, SP, Brasil.
- NUNES, S.P., PEINEMANN, K.-V., 2001, “Membrane Technology in the Chemical Industry”, Wiley-VCH Verlag GmbH, ISBN: 3-527-60038-8 (Eletrônico).
- ONG, R. C., CHUNG, T-S., de WIT, J. S., HELMER, B. J., 2015, “Novel cellulose ester substrates for high performance flat-sheet thin-film composite (TFC) forward osmosis (FO) membranes”, *Journal of Membrane Science*, v. 473, pp. 63–71
- PATTLE, R.E., 1954, “Production of electric power by mixing fresh and salt water in the hydroelectric pile”, *Nature*, v.174, pp. 660–660.
- PEREIRA., A. O., PEREIRA, A. S., LA ROVERE, E. L., BARATA, M. M. L., VILLAR, S. C., Pires, S. H., 2011, “Strategies to promote renewable energy in Brazil”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 15, pp. 681–688.
- PEREIRA, A. O., SOARES, J.B., OLIVEIRA, R.G., QUEIROZ, R.P., 2008, “Energy in Brazil: toward the sustainable development?”, *Energy Policy*, v. 36, pp. 73–83.
- PHUNTSHO, S., LOTFI, F., HONG, S., SHAFFER, D. L., ELIMELECH, M., SHON, H. K., 2014, “Membrane scaling and flux decline during fertiliser-drawn forward osmosis desalination of brackish groundwater”, *Water Research*, v. 57, pp. 172–182.

- PHUNTSHO, S., LOTFI, F., HONG, S., SHAFFER, D. L., ELIMELECH, M., SHON, H. K., “Membrane scaling and flux decline during fertiliser-drawn forward osmosis desalination of brackish groundwater”, 2014, *Water Research*, v. 57, pp 172–182.
- PILON, R., KUNST, B., SOURIRAJAN, S., 1971, “Studies on the development of improved reverse osmosis membranes from cellulose acetate–acetone–formamide casting solutions”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 15, 1317.
- PITOL-FILHO, L., TORRAS, C., BONET-AVALOS, J., GARCIA-VALLS, R., 2006, “Modelling of polysulfone membrane formation by immersion precipitation”, *Desalination*, v. 200 427–428.
- REN, J., ZHOU, J., DENG, M., 2010, “Morphology transition of asymmetric flat sheet and thickness-gradient membranes by wet phase-inversion process”, *Desalination*, v. 253, pp. 1–8.
- SAACS, J.D., SEYMOUR, R.J., 1973, “The ocean as a power resource”, *International of Environmental Studies*, v. 4, pp. 201–205.
- SKILHAGEN, S. E., AABERG, R. J., “Osmotic power-production based on the osmotic pressure difference between fresh water and sea water”, *Proceeding, Owemes 2006*, ‘20-22 April. Citavecchia, Italy 2006.
- SKILHAGEN, S. E., “OSMOTIC POWER – a new, renewable energy source”, 2009.
- SMOLDERS, C.A.; REUVERS, A. J.; BOOM, R.M.; WIENK, I. M., 1992, “Microstructures in phase inversion membranes. 1. Formation of macrovoids”, *Journal of Membrane Science*, v. 73, pp. 259–275.
- SU, J.; ZHANG, S.; CHEN, H.; CHEN, H., JEAN, Y.C.; CHUNG, T.-S., 2010, “Effects of annealing on the microstructure and performance of cellulose acetate membranes for pressure-retarded osmosis processes”, *Journal of Membrane Science*, v. 364, pp. 344–353.

- SU, J.C., YANG, Q., TEO, J.F., CHUNG, T.S., 2010, “Cellulose acetate nanofiltration hollow fiber membranes for forward osmosis processes”, *Journal of Membrane Science*, v. 355, pp. 36–44.
- SUKITPANEENIT, P., CHUNG, T.S., 2012, “High performance thin-film composite forward osmosis hollow fiber membranes with macrovoid-free and highly porous structure for sustainable water production”, *Environmental Science Technology*, v. 46, 7358–7365.
- TANG, W.L., NG, H.Y., 2008, “Concentration of brine by forward osmosis: performance and influence of membrane structure”, *Desalination*, v. 224, pp. 143–153.
- TIRAFERRI, A., YIP, N. Y., PHILLIP, W. A., SCHIFFMAN, J. D., ELIMELECH, M., 2011, “Relating performance of thin-film composite forward osmosis membranes to support layer formation and structure”, *Journal of Membrane Science*, v. 367, pp. 340–352.
- TSAY, C.S., MCHUGH, A.J., 1991, Mass transfer dynamics of the evaporation step in membrane formation by phase inversion”, *Journal of Membrane Science*, v. 64, pp. 81–92.
- VAN DE WITTE, P.; DIJKSTRA, P.J.; J.W.A.; Feijen, v. J., 1996, “Phase separation processes in polymer solutions in relation to membrane formation”, *Journal of Membrane Science*, v. 117, pp. 1–31.
- VINE, E., 2008, “Breaking down the silos: the integration of energy efficiency, renewable energy, demand response and climate change”, *Energy Efficiency*, v. 1, pp.49–63.
- WANG, R., SHI, L., TANG, C. Y., CHOU, S., QIU, C., FANE, A. G., 2010, “characterization of novel forward osmosis hollow fiber membranes”, *Journal of Membrane Science*, v. 355, pp. 158–167.

- WANG, R.; TANG, C.; FANE, A.G., 2012, "Development of pressure retarded osmosis (PRO) membranes with high power density for osmotic power harvesting". In Proceedings of the 3rd Osmosis Membrane Summit, Statkraft, Barcelona, Spain, 26–27 April 2012.
- WANG, Y., LAU, W. W. Y., SOURIRAJAN, S., 1994, "Effects of pretreatments on morphology and performance of cellulose acetate (formamide type) membranes", *Desalination*, v. 95, pp. 155-169
- WEI, J., QIU, C., TANG, C. Y., WANG, R., FANE, A. G., 2011, "Synthesis and characterization of flat-sheet thin film composite forward osmosis membranes", *Journal of Membrane Science*, v. 372, pp. 29
- WICK, G.L., SCHMITT, W.R., 1977, "Prospects for renewable energy from sea," *Marine Technology Society Journal*, v. 11, pp. 16–21.
- WIDJOJO, N., CHUNG, T.S., WEBER, M., MALETZKO, C., WARZELHAN, V., 2011, "The role of sulphonated polymer and macrovoid-free structure in the support layer for thin-film composite (TFC) forward osmosis (FO) membranes", *Journal Membrane of Science*, v. 383, 214–223.
- XU, Y., PENG, X., TANG, C. Y., FU, Q. S., NIE, S., 2010, "Effect of draw solution concentration and operating conditions on forward osmosis and pressure retarded osmosis performance in a spiral wound module", *Journal of Membrane Science*, v. 348, pp. 298–309.
- YIP, N. Y., A. TIRAFERRI, W. A. PHILLIP, J. D. SCHIFFMAN, M. ELIMELECH, 2010, High performance thin-film composite forward osmosis membrane, *Environmental Science Technology*, v. 44, 3812–3818.
- YURONG, L.; KONGMON, L.; YIMING, C.; "Effect of heat treating and dry conditions on the performance of cellulose acetate reverse osmosis membrane, *Desalination*, v. 54, pp. 185 – 195.

ZHANG, S., WANG, K. Y., CHUNG, T., CHEN, H., JEAN, Y.C., AMY, G., 2010, “Well-constructed cellulose acetate membranes for forward osmosis: Minimized internal concentration polarization with an ultra-thin selective layer, *Journal of Membrane Science*, v. 360, pp. 522–535.

ZHOU, W., LOU, C., LI, Z., LU, L., YANG, H., 2010, “Current status of research on optimum sizing of stand-alone hybrid solar–wind power generation systems”, *Applied Energy*, v. 87, pp. 380–389.