

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL – UFRGS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS – PPGE3M
Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais (LACOR)

**DESTILAÇÃO POR MEMBRANAS PARA O TRATAMENTO DO
CONCENTRADO DA OSMOSE REVERSA DA INDÚSTRIA
PETROQUÍMICA**

Carla Denize Venzke
Mestre em Tecnologia de Materiais e Processos Industriais

Porto Alegre
2021

Carla Denize Venzke

**DESTILAÇÃO POR MEMBRANAS PARA O TRATAMENTO DO
CONCENTRADO DA OSMOSE REVERSA DA INDÚSTRIA
PETROQUÍMICA**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Engenharia, na área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais.

Orientadora: Dra. Andréa Moura Bernardes - PPGE3M/UFRGS
Coorientador: Dr. Marco Antônio Siqueira Rodrigues - Universidade Feevale

Porto Alegre

2021

Esta tese foi analisada e julgada adequada para a obtenção do título de Doutora em Engenharia, na área de concentração Ciência e Tecnologia dos Materiais, e aprovada, em sua forma final, pelos Orientadores e pela Banca Examinadora designada pelo Curso de Pós-Graduação.

Orientadora: Profa. Dra. Andréa Moura Bernardes - PPGE3M/UFRGS

Coorientador: Dr. Marco Antônio Siqueira Rodrigues - Universidade Feevale

Banca Examinadora:

Dr. Alexandre Giacobbo - UFRGS

Prof. Dr. Rodrigo Sanchotene Silva - UERGS

Prof. Dr. Salatiel Wohlmuth da Silva - UFRGS

Prof. Dr. Afonso Reguly
Coordenador do PPGE3M

*Dedico as conquistas desta pesquisa ao meu
esposo, Matheus, e à minha filhinha,
Antonella, cujo alento permitiu-me a tanto em
minha vida briosamente alcançar.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço, especialmente, à minha orientadora, Prof. Dra. Andréa Moura Bernardes, e ao meu coorientador, Prof. Dr. Marco Antônio Siqueira Rodrigues, pelas oportunidades preciosamente a mim oferecidas, bem como pelo suporte e judiciosa condução, sempre com placidez, amizade e confiança, nestes quatro anos de estudo e dedicação.

Ao meu esposo e referência, Matheus Zmijevski Custódio, que, contributivamente, a meu lado jamais deixara de estar, trazendo-me, com amor, a força e a motivação necessárias para que esta tese enfim se consumasse.

À minha adorada filhinha, Antonella, que soube entender o tempo em que precisei dedicar-me à pesquisa, e, sobretudo, por sua iluminada inspiração, que me encorajou a neste caminho adiante seguir.

A meus pais, Arneu e Luci, meus queridos irmãos e irmãs, assim como demais familiares, que, mesmo à distância, estiveram a torcer pelo sucesso de meus esforços.

A meus sogros, Sr. Abel Custódio e Sra. Sibila, e ao meu cunhado Thomas, pelo grande incentivo e imensurável suporte em todos os momentos.

Ao Dr. Alexandre Giacobbo, por toda a colaboração diligentemente prestada, e cuja experiência prático-científica em muito esclareceu nas etapas da investigação.

Ao Dr. Wyllame Gondin, prezado amigo, por ter-me assessorado sempre que fora preciso, principalmente na montagem dos equipamentos.

À Dra. Elisa Kerber Schoenell, amiga e companheira de laboratório, pelo fraternal coleguismo.

Aos estimados alunos, Deivid, Willian, Carol, Vicenti e Fernanda, então bolsistas de iniciação científica, que gentilmente me auxiliaram na realização dos experimentos.

Às funcionárias do Centro de Pesquisa e Desenvolvimento em Tecnologias Limpas da Universidade Feevale, Karine e Daniela, pela assistência que carinhosamente conferiram.

A todos os tutores que cooperaram para meu preparo e formação, e de modo bastante singular, portanto, aos professores da Universidade Federal do Rio Grande do Sul e da Universidade Feevale, de quem honradamente pude ser aluna.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (PPGE3M-UFRGS), pelo imprescindível subsídio da bolsa de estudos.

E ao bom e todo-poderoso Deus, por guiar-me, agradadamente, no rumo de seus mais dignos propósitos.

COM TODA MINHA ESTIMA, MUITO OBRIGADA!

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	IX
LISTA DE TABELAS	XV
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍGLAS.....	XVI
RESUMO.....	XVIII
ABSTRACT.....	XIX
1. INTRODUÇÃO	20
2. OBJETIVOS.....	22
2.1. Objetivo Geral.....	22
2.2. Objetivos Específicos	22
3. REVISÃO BIBLIGRÁFICA	23
3.1. Osmose Reversa (OR)	23
3.2. Destilação por Membrana (DM)	25
3.2.1. Contexto Histórico	26
3.2.2. Principais Configurações Utilizadas na DM.....	28
3.2.3. Principais Características da DM	32
3.2.4. Módulos de DM	33
3.2.5. Membranas para o Processo de DM.....	35
3.2.6. Vantagens e Desvantagens.....	36
3.2.7. Transferência de Calor e Massa	38
3.2.8. Tempo de Operação na DM.....	39
3.2.9. Incrustações na DM.....	41
3.2.10. Pré-Tratamento.....	45
3.2.11. Limpeza da Membrana	46
3.2.12. Aplicações da DMCD.....	47
4. MATERIAIS E MÉTODOS	49
4.1. Soluções de Alimentação.....	51
4.1.1. Soluções Binárias	51

4.1.2. Concentrado da Osmose Reversa (COR).....	51
4.2. Membranas Hidrofóbicas.....	52
4.3. Montagem da Unidade Experimental (DMCD) de Bancada para o Tratamento das Soluções.....	53
4.4. Metodologia de Caracterização do Processo de DMCD	56
4.4.1. Caracterização do Processo com Água Deionizada	56
4.4.2. Caracterização do Processo com Soluções Binárias	57
4.5. Metodologia para o Tratamento do COR	58
4.5.1. Tratamento do Efluente Petroquímico por Osmose Reversa	58
4.5.2. Tratamento do COR por DMCD em Escala de Bancada	59
4.5.3. Tratamento do COR por DMCD em Escala Piloto	61
4.6. Limpeza das Membranas	64
4.7. Metodologia Analítica	65
4.8. Análise das Membranas.....	66
4.8.1. Análise Visual da Membrana.....	67
4.8.2. Análises das Membranas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (EDS)	67
4.8.3. Medições do Ângulo de Contato da Água.....	67
4.9. Diagramas de Especificação Química: Software HydraMedusa®	68
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	69
5.1. Caracterização das Membranas Hidrofóbicas.....	69
5.1.1. Efeito da Temperatura da Alimentação no Fluxo do Permeado	69
5.1.2. Efeito da Velocidade de Alimentação sobre o Fluxo do Permeado.....	71
5.2. Soluções Binárias	72
5.2.1. Soluções Inorgânicas	72
5.2.2. Soluções Orgânicas	80
5.3. Efluente Tratado por Osmose Reversa	85
5.3.1. Caracterização Físico-Química	85

5.4. Tratamento do Concentrado da Osmose Reversa por Destilação por Membrana de Contato Direto em Escala de Bancada	87
5.4.1. Tratamento do COR/CDM - Modo de Recirculação Total.....	87
5.4.2. Tratamento do COR/CDM - Modo de Concentração.....	91
5.5. Tratamento do Concentrado da Osmose Reversa por Destilação por Membrana de Contato Direto (DMCD) em Escala Piloto.....	102
5.5.1. Tratamento do COR/CDM - Modo de Concentração.....	102
5.5.2. Eficiência do Tratamento em relação à Qualidade do PDM na Escala Piloto.....	106
5.6. Análises das Membranas em Escala de Bancada.....	107
5.6.1. Análise Visual	107
5.6.2. MEV – EDS	109
5.6.3. Medições dos Ângulos de Contato.....	117
5.7. Análises das Membranas em Escala Piloto	121
5.7.1. Análise Visual	121
5.7.2. Análises de MEV-EDS.....	122
5.7.3. Medições dos Ângulos de Contato.....	124
5.8. Identificação Qualitativa dos Compostos Orgânicos presentes no COR e após o Tratamento realizado por DMCD (em Escala de Bancada e Piloto) por Cromatografia Gasosa Multidimensional Acoplada à Espectrometria de Massas (MDGC/GCMS).....	125
5.9. Consumo de Energia	129
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	131
7. CONCLUSÃO	134
8. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	135
9. PUBLICAÇÕES ORIGINADAS A PARTIR DA TESE	136
10. REFERÊNCIAS	138

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Desenho esquemático de um módulo de membrana espiral e um modelo de membrana comercial (SHENVI et al., 2015).....	24
Figura 2. Ilustração esquemática do processo de destilação por membrana (BELESSIOTIS et al., 2016).....	25
Figura 3. Crescimento da pesquisa relacionada à DM aumentou significativamente a partir do ano 2000 a 2020 (KALLA, 2021).....	27
Figura 4. Principais configurações utilizadas em DM e o número de publicações durante o período de 2000 a 2020: Destilação por Membrana de Contato Direto (DMCD), Destilação por Membrana à Vácuo (DMV), Destilação por Membrana com Separador de Ar (DMSA) e Destilação por Membrana com Gás de Varredura (DMGV) (KALLA, 2021).	29
Figura 5. Principais configurações de DM: (a) Destilação por Membrana de Contato Direto (DMCD); (b) Destilação por Membrana a Vácuo (DMV); (c) Destilação por Membrana com Separador de Ar (DMSA) e (d) Destilação por Membrana com Gás de Varredura (DMGV) (ESSALHI e KHAYET, 2015).....	30
Figura 6. Módulo de membrana de folha plana (WINTER et al., 2011, 2012).....	33
Figura 7. Módulo de membrana espiral (WINTER et al., 2011, 2012)	34
Figura 8. Módulo de membrana tubular (WINTER et al. 2011, 2012, CHIAM e SARBATLY, 2013, MAR-CAMACHO et al., 2013).....	34
Figura 9. Transferência de massa e calor através da membrana, onde T_{sa} = Temperatura da solução de alimentação; T_{ma} = Temperatura na superfície da membrana de alimentação; T_{mp} = Temperatura na superfície da membrana no permeado; T_{sp} = Temperatura da solução no permeado; C_{sa} = Concentração da solução de alimentação; C_{ma} = Concentração na superfície da membrana da alimentação (BELESSIOTIS et al., 2016).	39
Figura 10. Variação do fluxo de permeado em função do tempo: sub-estável, pré-estável, estável e super-saturado (SANMARTINO et al., 2016).	41
Figura 11. A incrustação em uma membrana de destilação pode ocorrer na superfície da membrana ou dentro dos poros (TIJING et al., 2015)	43

Figura 12. Representação esquemática do efeito combinado de diferentes mecanismos de incrustações que podem ocorrer simultaneamente na superfície da membrana (<i>Scaling, Fouling e Biofouling</i>) levando ao bloqueio parcial ou completo dos poros (CHOUDHURY et al., 2019).	44
Figura 13. Fluxograma inicial dos experimentos realizados no desenvolvimento da pesquisa.	49
Figura 14. Fluxograma dos experimentos com Concentrado da Osmose Reversa.	50
Figura 15. Coleta de efluente na Estação de Tratamento Convencional do Polo Petroquímico de Triunfo.	52
Figura 16. Esquema da instalação da DMCD de bancada: 1 - Célula de acrílico, 2 -Tanque de alimentação (CDM), 3 -Tanque do permeado (PDM), 4 - Banho ultratermostático de aquecimento, 5 - Banho ultratermostático de resfriamento, 6 - Bombas de circulação, 7 - Cilindro de medição, 8 - Balança eletrônica, 9 - Computador. (T= Temperatura e P = Pressão). Fonte: Autora (2021).....	54
Figura 17. Equipamento de bancada de Destilação por Membrana de Contato Direto utilizado nos experimentos.	55
Figura 18. Foto da célula de acrílico utilizada no equipamento de DMCD de bancada e desenho com as dimensões.	55
Figura 19. Sistema piloto de OR utilizado nos experimentos.	59
Figura 20. Esquema simplificado do processo de OR e DMCD em escala de bancada.	60
Figura 21. Representação esquemática do processo de OR e DMCD piloto.	62
Figura 22. Equipamento de DMCD, em escala piloto, e o módulo de membrana utilizado nos experimentos do COR.	62
Figura 23. Evolução do fluxo de permeado para a água deionizada para diferentes temperaturas de alimentação. $T_a = (50, 60 \text{ e } 70 \text{ }^\circ\text{C})$ e Temperatura do permeado $T_p = (20 \text{ }^\circ\text{C})$	71
Figura 24. Efeito da velocidade da alimentação sobre o fluxo do permeado.	72
Figura 25. Evolução do fluxo de permeado ao longo do tempo para os sais de Cloreto de Cálcio (CaCl_2), Cloreto de Magnésio (MgCl_2), Cloreto de Sódio (NaCl) e Sulfato de Sódio (Na_2SO_4).	74

Figura 26. Fluxo normalizado para as membranas M1, M2, M3 e M4 do tratamento das soluções binárias de Cloreto de Cálcio (CaCl_2), Cloreto de Magnésio (MgCl_2), Cloreto de Sódio (NaCl) e Sulfato de Sódio (Na_2SO_4) em função do fator de concentração volumétrico. $T_a = (60\text{ }^\circ\text{C})$ e $T_p = (20\text{ }^\circ\text{C})$. Tempo do ensaio em modo de concentração: 72 h. 76

Figura 27. Fluxo de permeado em função da Taxa de Recuperação de Água (TRA) do tratamento das soluções binárias: Cloreto de Cálcio (CaCl_2), Cloreto de Magnésio (MgCl_2), Cloreto de Sódio (NaCl) e Sulfato de Sódio (Na_2SO_4). $T_a = (60\text{ }^\circ\text{C})$ e $T_p = (20\text{ }^\circ\text{C})$. Tempo do ensaio em modo de concentração: 72 h. 78

Figura 28. Condutividade das soluções binárias de Cloreto de Cálcio (CaCl_2) e Cloreto de Magnésio (MgCl_2) em função do fator de concentração volumétrico. Valores iniciais do CaCl_2 : M1 = $1600\mu\text{S cm}^{-1}$, M2 = $1800\mu\text{S cm}^{-1}$, M3 = $1500\mu\text{S cm}^{-1}$, M4 = $1600\mu\text{S cm}^{-1}$. Valores iniciais do MgCl_2 : M1 = $1600\mu\text{S cm}^{-1}$, M2 = $1600\mu\text{S cm}^{-1}$, M3 = $1500\mu\text{S cm}^{-1}$, M4 = $1700\mu\text{S cm}^{-1}$. $T_a = (60\text{ }^\circ\text{C})$ e $T_p = (20\text{ }^\circ\text{C})$. Tempo do ensaio em modo de concentração: 72 h. 79

Figura 29. Condutividade das soluções binárias de Cloreto de Sódio (NaCl) e Sulfato de Sódio (Na_2SO_4) em função do fator de concentração volumétrico. Valores iniciais do NaCl : M1 = $1600\mu\text{S cm}^{-1}$, M2 = $2100\mu\text{S cm}^{-1}$, M3 = $1500\mu\text{S cm}^{-1}$, M4 = $1800\mu\text{S cm}^{-1}$. Valores iniciais do Na_2SO_4 : M1 = $1800\mu\text{S cm}^{-1}$, M2 = $2000\mu\text{S cm}^{-1}$, M3 = $1800\mu\text{S cm}^{-1}$, M4 = $2000\mu\text{S cm}^{-1}$. $T_a = (60\text{ }^\circ\text{C})$ e $T_p = (20\text{ }^\circ\text{C})$. Tempo do ensaio em modo de concentração: 72 h. 80

Figura 30. A evolução do fluxo de permeado ao longo do tempo para as soluções orgânicas (PEG 420, 1500 e 4000). $T_a = (60\text{ }^\circ\text{C})$ e $T_p = (20\text{ }^\circ\text{C})$. Tempo do ensaio em modo de concentração: 72 h. 81

Figura 31. Fluxo normalizado para as membranas M1, M2, M3 e M4 do tratamento das soluções binárias (PEG 420, 1500 e 4000) em função do fator de concentração volumétrico. $T_a = (60\text{ }^\circ\text{C})$ e $T_p = (20\text{ }^\circ\text{C})$. Tempo do ensaio em modo de concentração: 72 h. 83

Figura 32. Fluxo de permeado para as membranas M1, M2, M3 e M4 do tratamento das soluções binárias (PEG 420, 1500 e 4000) em função da Taxa de Recuperação de Água (TRA). $T_a = (60\text{ }^\circ\text{C})$ e $T_p = (20\text{ }^\circ\text{C})$. Tempo do ensaio em modo de concentração: 72 h. 84

Figura 33. A evolução do fluxo de normalizado ao longo do tempo com recirculação total. $T_a = (60\text{ }^\circ\text{C})$ e $T_p = (20\text{ }^\circ\text{C})$. Tempo de ensaio: M1 = 150h, M2 = 250h, M3=190h e M4=250h. 90

Figura 34. Aparência visual do CDM (esquerda) e do PDM (direita). Experimentos de DMCD em bancada com recirculação total. Amostras coletadas no final dos experimentos. 90

Figura 35. Evolução do fluxo de permeado do tratamento do CDM ao longo do tempo.	91
Figura 36. Fluxo de permeado do tratamento do COR em modo de concentração em função do fator de concentração volumétrico. $T_a = (60\text{ }^\circ\text{C})$ e $T_p = (20\text{ }^\circ\text{C})$. Tempo de ensaio: 72 h.	92
Figura 37. Variação do CPT em função do FCV. $T_a = 60\text{ }^\circ\text{C}$ e $T_p = 20\text{ }^\circ\text{C}$	93
Figura 38. (a) fluxo normalizado em função da Taxa de Recuperação de Água (TRA) do tratamento do CDM (b) porcentagem do declínio do fluxo de permeado. $T_a = (60\text{ }^\circ\text{C})$ e $T_p = (20\text{ }^\circ\text{C})$. Tempo de ensaio: 72 h.	94
Figura 39. Valores de concentração na corrente do CDM e valores esperados em diferentes taxas de recuperação de água: (a) TRA de 60%, (b) TRA de 70%, (c) TRA de 80%.....	96
Figura 40. Aparência visual do CDM em modo concentração final (esquerda) e do PDM (direita).	97
Figura 41. Evolução ao longo do tempo do fluxo de permeado com água deionizada. $T_a = 60^\circ\text{C}$ e $T_p = 20^\circ\text{C}$. Tempo de teste: M1, M2, M3 e M4 = 12 h. Fluxos finais (em $\text{kg h}^{-1} \text{m}^{-2}$): M1 6,2= M2 = 8,3, M3= 9,0 e M4 = 8,2. Velocidade do fluxo de alimentação e permeado: $0,02 \text{ m s}^{-1}$	98
Figura 42. Diagrama construído no programa Hydra-Medusa para a concentração inicial do COR	100
Figura 43. Diagrama construído no programa Hydra-Medusa para o CDM (final) da M1. .	100
Figura 44. Diagrama construído no programa Hydra-Medusa para o CDM (final) da M2. .	101
Figura 45. Diagrama construído no programa Hydra-Medusa para o CDM (final) da M3. .	101
Figura 46. Diagrama construído no programa Hydra-Medusa para o CDM (final) da M4. .	102
Figura 47. Evolução do fluxo de permeado ao longo do tempo em modo de concentração para a membrana M4. $T_a = (60\text{ }^\circ\text{C})$ e $T_p = (20\text{ }^\circ\text{C})$. Tempo de ensaio: 61 dias.....	103
Figura 48. Fluxo normalizado do CDM em função do fator de concentração volumétrico (FCV) e a taxa de recuperação de água (TRA) para a membrana M4. $T_a = (60\text{ }^\circ\text{C})$ e $T_p = (20\text{ }^\circ\text{C})$. Tempo de ensaio: 61 dias.	104
Figura 49. Condutividade do CDM em função do fator de concentração volumétrico. $T_a = (60\text{ }^\circ\text{C})$ e $T_p = (20\text{ }^\circ\text{C})$. Tempo do ensaio em modo de concentração: 61 dias.....	104
Figura 50. Variação do CPT em função do FCV. $T_a = 60\text{ }^\circ\text{C}$ e $T_p = 20\text{ }^\circ\text{C}$	105

- Figura 51.** Aparência visual do CDM em modo concentração final (esquerda) e do PDM (direita)..... 105
- Figura 52.** A análise físico-química do PDM da membrana M4 após o tratamento do CDM. 106
- Figura 53.** Condutividade elétrica do PDM em função do fator de concentração volumétrico (FCV) e a taxa de recuperação de água (TRA). $T_a = (60\text{ }^\circ\text{C})$ e $T_p = (20\text{ }^\circ\text{C})$. Tempo de ensaio: 61 dias. 107
- Figura 54.** Imagens fotográficas das membranas M1, M2, M3 e M4 (a) membrana virgem, (b) membrana após o tratamento do COR/CDM, em modo de concentração e (c) membranas após limpeza com água deionizada. Tempo de ensaio: 72h. 108
- Figura 55.** Imagens em MEV das membranas M1 e M2 na resolução (x 1,000 e x 10,000) (a) membrana virgem, (b) membrana após o tratamento COR/CDM, em modo de concentração e (c) membrana pós-limpeza com água deionizada. Experimento realizado na destilação por membrana de contato direto com temperatura no CDM de 60°C e PDM a 20°C . Tempo de ensaio: 72h..... 110
- Figura 56.** Imagens em MEV das membranas M3 e M4 na resolução (x 1,000 e x 10,000) (a) membrana virgem, (b) membrana após o tratamento do COR/CDM, em modo de concentração e (c) membrana pós-limpeza com água deionizada. Experimento realizado na destilação por membrana de contato direto com temperatura no CDM de 60°C e PDM a 20°C . Tempo de ensaio: 72h..... 111
- Figura 57.** Análise de EDS da membrana M1 (a) membrana virgem (b) após o tratamento do COR/CDM em modo de concentração (c) pós-limpeza com água deionizada. Experimento realizado na destilação por membrana de contato direto com temperatura no CDM de 60°C e PDM a 20..... 114
- Figura 58.** Análise de EDS da membrana M2 (a) membrana virgem (b) após o tratamento do COR/CDM em modo de concentração (c) pós-limpeza com água deionizada. Experimento realizado na destilação por membrana de contato direto com temperatura no CDM de 60°C e PDM a 20..... 115
- Figura 59.** Análise de EDS da membrana M3 (a) membrana virgem (b) após o tratamento do COR/CDM em modo de concentração (c) pós-limpeza com água deionizada. Experimento

realizado na destilação por membrana de contato direto com temperatura no CDM de 60°C e PDM a 20..... 116

Figura 60. Análise de EDS da membrana M4 (a) membrana virgem (b) após o tratamento do COR/CDM em modo de concentração (c) pós-limpeza com água deionizada. Experimento realizado na destilação por membrana de contato direto com temperatura no CDM de 60°C e PDM a 20°C. 117

Figura 61. Imagens das medições dos ângulos de contato das membranas M1, M2, M3 e M4 (a) membrana virgem, (b) membrana após o tratamento do COR/CDM, em modo de concentração e (c) membrana pós-limpeza com água deionizada. Experimento realizado na destilação por membrana de contato direto com temperatura no CDM de 60°C e PDM a 20 °C. 118

Figura 62. Medições dos ângulos de contato das membranas M1, M2, M3 e M4 (virgem, após o tratamento do COR/CDM, em modo de concentração e pós-limpeza com água deionizada). Experimento realizado na destilação por membrana de contato direto com temperatura no CDM de 60°C e PDM a 20 °C. 120

Figura 63. Imagens fotográficas da membrana M4 (a) membrana virgem, (b) membrana pós-tratamento com COR/CDM (c) membrana pós-limpeza com H₂O (d) membrana pós-limpeza com HCl. 121

Figura 64. Imagens em MEV da membrana M4 na resolução (x 1,000 e x 10,000) (a) membrana virgem, (b) membrana pós-tratamento com COR/CDM, em modo de concentração (c) membrana pós-limpeza com H₂O e (d) membrana pós-limpeza com HCl. Experimento realizado na DMCD, em escala piloto, com temperatura do CDM 60°C e PDM a 20°C. Tempo de ensaio: 61 dias. 123

Figura 65. Análise de EDS da membrana M4 (a) membrana virgem (b) pós-tratamento com COR/ CDM (c) pós-limpeza com H₂O e (d) pós-limpeza com HCl. Experimento realizado na DMCD, em escala piloto, com temperatura CDM de 60°C e PDM a 20°C. Tempo de ensaio: 61 dias. 124

Figura 66. Imagens das medições dos ângulos de contato da membrana M4 (a) membrana virgem, (b) membrana pós-tratamento com COR/CDM (c) membrana pós-limpeza com H₂O e (d) membrana pós-limpeza com HCl. Experimento realizado na DMCD, em escala piloto, com temperatura no CDM de 60°C e PDM a 20 °C. Tempo de ensaio: 61 dias. 125

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Membranas comerciais de folha plana usadas em MD com as características fornecidas pelo fabricante.	36
Tabela 2. Reagentes utilizados no preparo das soluções binárias.....	51
Tabela 3. Características das membranas utilizadas neste estudo.	53
Tabela 4. Parâmetros de análises para caracterização dos efluentes e soluções e os respectivos métodos empregados nas análises.....	65
Tabela 5. Condições de operação do cromatógrafo gasoso acoplado à espectrometria de massas.	66
Tabela 6. Caracterização físico-química do efluente utilizado como Alimentação do processo de OR (Lagoa 8), bem como do permeado da OR e o percentual de eficiência em termos de rejeição obtido em cada parâmetro (% Ef) e o COR.	87
Tabela 7. A análise físico-química do PDM das membranas M1, M2, M3 e M4 após o tratamento do COR.	99
Tabela 8. Resultados qualitativos dos compostos presentes no COR.....	127
Tabela 9. Consumo de energia para tratamento do COR por DMCD.	130

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A - Área da membrana (m^2)

At - Área da seção transversal do canal do módulo da membrana (m^2).

C_a - Concentração na alimentação ($mg L^{-1}$)

CDM – Concentrado da Destilação por Membrana

C_{ma} - Concentração na superfície da membrana da alimentação

COR – Concentrado da Osmose Reversa

COR/CDM - Concentrado da Osmose Reversa/ Concentrado da Destilação por Membrana

COT – Carbono Orgânico Total

C_p - Concentração no permeado ($mg L^{-1}$)

CPC - Coeficiente de polarização por concentração

CPT - Coeficiente de polarização da temperatura

C_{sa} - Concentração da solução de alimentação.

DM – Destilação por Membrana

DMCD - Destilação por Membrana de Contato Direto

DMGV - Destilação por Membrana com Gás de Varredura

DMSA - Destilação por Membrana com Separador de Ar

DMV - Destilação por Membrana à Vácuo

DQO - Demanda Química de Oxigênio

EDS – Espectroscopia por Energia Dispersiva

Eft - Efluente Terciário

Eq – Equação

FCV - Fator de Concentração Volumétrico

J_p - Fluxo do permeado

M – Membrana

MEV – Microscópico Eletrônico de Varredura

MF – Microfiltração

NF – Nanofiltração

OR - Osmose Reversa

PDM – Permeado da Destilação por Membrana

PE - Polietileno

POR – Permeado da Osmose Reversa

PP – Polipropileno

PSM - Processo de Separação por Membranas

PTFE – Politetrafluoretileno

PVDF - Fluoreto de polivinilideno

Q - Vazão da alimentação ($L.h^{-1}$)

R - Eficiência da rejeição (%)

SDT - Sólidos Dissolvidos Totais

SST - Sólidos Suspensos Totais

ST- Sólidos Totais

t - Tempo da amostragem (s)

T_{ma} - Temperatura na superfície da membrana de alimentação

T_{mp} - Temperatura na superfície da membrana no permeado

TRA - Taxa de Recuperação de Água

T_{sa} - Temperatura da solução de alimentação

T_{sp} - Temperatura da solução no permeado

UF - Ultrafiltração

V_t – Velocidade tangencial ($m s^{-1}$)

ΔM - Massa do permeado (kg)

Δt - Tempo de permeação (h)

RESUMO

Neste estudo foi investigada a aplicabilidade do processo de Destilação por Membrana de Contato Direto (DMCD), com o fim de recuperar a água do concentrado produzido pela OR (COR), a qual foi aplicada no tratamento de efluentes de uma indústria petroquímica. De início, as membranas foram caracterizadas por experimentos com água deionizada e soluções binárias, através do processo de DMCD em escala de bancada. Depois, o COR foi utilizado na DMCD em escala de bancada e piloto, ajustado a uma temperatura de 60 °C na parte da alimentação, ou seja, no concentrado da destilação por membrana (CDM), e 20 °C no permeado da destilação por membrana (PDM). Ao todo, foram analisadas quatro membranas microporosas hidrofóbicas de folhas planas (denominadas M1, M2, M3 e M4), sendo as membranas M1 e M3 constituídas de politetrafluoretileno (PTFE), com uma camada de suporte de polipropileno (PP) na M1, e as membranas M2 e M4, de polietileno (PE), todas elas com diferentes espessuras, tamanho de poro, porosidade e hidrofobicidade. Efetuaram-se os ensaios com as soluções binárias, em escala de bancada, em modo de concentração, durante 72 h, para, depois, realizar os ensaios com COR, em modo de recirculação total (por 240 h), e, em modo de concentração (por 72 h). Os ensaios com COR, em escala piloto, foram realizados com a membrana M4, em modo de concentração, por um período de 61 dias. Em diferentes fatores de concentrações volumétricas, amostras de PDM e CDM foram coletadas para caracterização físico-química. Por fim, as membranas foram avaliadas através de análise visual, ângulo de contato, MEV, EDS e diagramas de especiação química. Ante os resultados com COR, em escala de bancada, concluiu-se que a membrana M4 teve o melhor desempenho, com mínima redução de fluxo do permeado frente a uma taxa de recuperação de água (TRA) de 90%. Já em escala piloto, a membrana (M4) foi eficiente até atingir um fator de concentração volumétrico de 5 vezes, assim como uma TRA de 80%, produzindo uma água de alta qualidade e com baixa condutividade elétrica (em torno de 2 $\mu\text{S cm}^{-1}$), alcançando, assim, os requisitos para a sua reutilização no setor petroquímico.

Palavras-chave: Efluente Petroquímico; Osmose Reversa; Concentrado da Osmose Reversa; Destilação por Membrana de Contato Direto.

ABSTRACT

The present study investigated the applicability of the Direct Contact Membrane Distillation (DCMD) process in the effluent treatment of a petrochemical industrial plant in Brazil, with the purpose of recovering water from the concentrate produced by RO. Firstly, to determine the behavior of different membranes, the DCMD process, in bench scale, was characterized by experiments with deionized water and synthetic solutions. Then, it was used the RO concentrate (ROC) on the DCMD equipment, both on pilot and bench scale, which was adjusted to a temperature of 60 °C in the feed (Membrane Distillation Concentrate – MDC) and 20 °C on the permeate side (Membrane Distillation Permeate – MDP). Four hydrophobic and microporous flat sheet membranes were analyzed, namely M1, M2, M3 and M4. M1 and M3 membranes were made of polytetrafluoroethylene (PTFE), with M1 presenting a backing layer of polypropylene (PP), while M2 and M4 membranes were made of polyethylene (PE) – all of them with different thicknesses, pore size, porosity and hydrophobicity. On the bench scale equipment, tests were performed with synthetic solutions in concentration mode for 72 h, and then with ROC, in full recirculation mode (for 240 h) and in concentration mode (for 72 h). On the pilot scale, the ROC tests were carried out with M4 membrane, for a period of 61 days and in concentration mode. At different volumetric concentration factors, permeate (MDP) and concentrate (MDC) samples were collected for physicochemical characterization. Finally, the membranes were evaluated by visual analysis, contact angle, SEM/EDS and chemical speciation diagrams. In view of the ROC results, on a bench scale, it was concluded that the M4 membrane performed better, with minimal reduction in the permeate flow even with a water recovery rate of 90%. On a pilot scale, the PE membrane (M4) was effective until reaching a volumetric concentration factor of 5 times, as well as a water recovery rate of 80%, producing a high quality water with low electrical conductivity (around 2 $\mu\text{S cm}^{-1}$), and reaching the requirements for its reuse in the petrochemical sector.

Keywords: Petrochemical Wastewater; Reverse Osmosis; Reverse Osmosis Concentrate; Direct Contact Membrane Distillation.

1. INTRODUÇÃO

Segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS), mais de 1,1 bilhão de pessoas não têm acesso a água potável, e mais de 2,8 bilhões não dispõem de instalações de saneamento básico (SIYAL et al., 2019). A crescente escassez de água doce, assim como a redução de sua qualidade em decorrência da poluição dos recursos hídricos, tem sido motivo de preocupação para o setor industrial, especialmente à indústria petroquímica, que necessita de água de elevada qualidade em seus processos produtivos (BAYAT et al., 2015). Frente a esse contexto, com o aumento do volume de água captado diretamente dos mananciais, surge a necessidade de buscar alternativas viáveis para a sua obtenção, as quais ainda atendam às pretendidas finalidades, algo que pode ser alcançado através do reúso interno de efluente industrial gerado, produzindo-se água de mesma qualidade.

No caso da indústria petroquímica, as unidades de produção utilizam grandes volumes de água, principalmente para alimentar torres de resfriamento, caldeiras de alta pressão e reservatórios para uso geral (combate a incêndio, etc.), sendo que a maior parte do volume consumido ocorre nas torres de resfriamento (PADAKI et al., 2015). Se por um lado o consumo de água é bastante elevado, por outro lado a quantidade de efluentes gerados também é alta. Além disso, esses efluentes apresentam elevadas concentrações de cálcio, ferro, cloretos, sulfatos, sólidos em suspensão, demanda química de oxigênio (DQO), entre outros (HANSEN et al., 2016). Por isso, no intuito de enquadrá-los aos padrões de lançamento, são empregados os tratamentos convencionais (preliminar, primário, secundário e terciário), muito embora, segundo Colla et al. (2016), estes não sejam capazes de remover o alto teor de sais presentes, impossibilitando o reúso da água no processo produtivo.

Segundo Pantoja (2015), refinarias de petróleo e complexos petroquímicos modernos possuem, atualmente, projetos-piloto para avaliar a incorporação, a suas estações de tratamento terciário, processos complementares que propiciem a reutilização da água, através da remoção de materiais orgânicos recalcitrantes e de sais dissolvidos.

Dessa maneira, a fim de transpor essas limitações, novas tecnologias vêm sendo estudadas, ocasião em que os processos de separação por membranas (PSM) despontam como técnicas a serem amplamente utilizadas pela indústria petroquímica, sobretudo, após a realização do tratamento convencional de seus efluentes. Nesse sentido, a Osmose Reversa (OR) apresenta-se como tecnologia promissora, pois, quando empregada na recuperação de água de reúso, têm sido bastante eficaz em atender aos padrões de qualidade exigidos pelo setor (WANG et al., 2014; PADAKI et al., 2015).

Contudo, apesar de viabilizar a reutilização da água tratada, essa técnica ainda apresenta certa desvantagem, à medida que o concentrado da osmose (COR) produzido contém elevadas concentrações de compostos orgânicos e sais inorgânicos, motivo pelo qual, se lançado indevidamente ao solo, em lençóis freáticos ou em corpos d'água superficiais, pode acarretar graves danos ao meio ambiente (ZHANG et al., 2012). Nesse sentido, Al-Ghamdi et al. (2017) consideram o destino final dos concentrados como um fator importantíssimo. Hoje, devido às restrições ambientais, o tratamento dos concentrados precisa ser integrado ao ciclo de tratamento, tornando o processo ambientalmente sustentável (Sanmartino et al., 2016). Justamente por isso, nos últimos anos, têm-se realizado diversos estudos no sentido de mitigar os impactos ambientais causados pela descarga dos concentrados, bem como avaliar a maneira mais sustentável de tratá-los (WALKER et al., 2014; PRANEETH et al., 2014; PENG et al., 2015; SHANMUGANATHAN et al., 2016; VENZKE et al., 2017; VENZKE et al., 2018a; VENZKE et al., 2018b). Dentre os processos investigados, a Destilação por Membrana (DM) apresenta-se como uma tecnologia nova e promissora para tratar soluções aquosas de alta salinidade, tais como o concentrado produzido pela OR.

Dessa forma, ante a necessidade de igualmente se recuperar água do concentrado, então decorrente da aplicação da tecnologia de OR no efluente da indústria petroquímica, formula-se a presente tese, onde, a partir do emprego de técnicas combinadas, será possível recuperar a água do concentrado, reduzindo seu volume, e, assim, minimizando os impactos ambientais causados pela descarga de efluentes com a tecnologia empregada, bem como alcançar altas taxas de recuperação, com produção de água de alta pureza.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Esta tese tem por objetivo aplicar o processo da Destilação por Membrana de Contato Direto (DMCD) ao tratamento do Concentrado da Osmose Reversa (COR), proveniente do tratamento de efluentes terciário da indústria petroquímica, visando recuperar água para reúso industrial.

2.2. Objetivos Específicos

- Caracterizar físico-quimicamente o efluente terciário, assim como o permeado e o concentrado produzido pela tecnologia de OR e pela DMCD.
- Testar diferentes tipos de membranas na DMCD de bancada, de modo a avaliar a eficiência de remoção à solução de alimentação.
- Avaliar a influência da vazão de alimentação sobre o fluxo de permeado.
- Caracterizar as membranas em termos de hidrofobicidade e propriedades de superfície, relacionando suas características com a eficiência do tratamento.
- Aperfeiçoar o desempenho da DMCD a partir de uma forma mais sustentável, visando, mediante emprego de temperaturas mais moderadas na alimentação, a redução de incrustações na membrana.
- Obter uma alta recuperação de água do concentrado produzido pela OR, reduzindo o volume de descarte.
- Produzir um permeado de alta pureza.
- Investigar o consumo de energia na DMCD em escala de bancada e piloto.

3. REVISÃO BIBLIGRÁFICA

3.1. Osmose Reversa (OR)

O fenômeno natural da osmose é observado quando duas soluções com diferentes concentrações, uma diluída e outra concentrada, estão separadas por uma membrana semipermeável, ou seja, permeável ao solvente e praticamente impermeável ao soluto. O solvente percorre através da membrana no sentido do lado menos concentrado para o lado mais concentrado até que haja o equilíbrio entre as pressões osmóticas das duas soluções, representado pela igualdade dos potenciais químicos (μ_i) de cada componente em cada fase (GARUD et al., 2011).

De acordo com Shenvi et al. (2015), a denominação “osmose reversa” é o processo onde ocorre a inversão do fenômeno natural da osmose, aplicando-se uma pressão então superior à pressão osmótica na solução concentrada, a qual está em contato com uma membrana semipermeável. De acordo com Henthorne e Boysen (2015), a indústria de OR cresceu rapidamente entre 1995 e 2010 e, nas duas últimas décadas, os fabricantes desenvolveram membranas com uma maior resistência à incrustação. Atualmente, as membranas em módulos espirais são as mais utilizadas em processos de OR, pois apresentam algumas vantagens, quando comparados com outros tipos de módulos de membranas e uma delas está na sua alta densidade de empacotamento. Dessa forma, estes módulos consistem em muitas membranas de folhas planas, enroladas em espiral juntamente com espaçadores, que criam canais para escoamento da alimentação e do permeado.

Assim, a alimentação entra em uma extremidade do rolo, enquanto o permeado é coletado em um tubo central perfurado. O concentrado deixa o módulo pelo lado oposto ao da alimentação, sendo todo o conjunto acoplado em uma carcaça com extremidades seladas, para evitar que permeado e alimentação se misturem. Além disso, os módulos são revestidos por fibra de vidro, para proteger os envelopes de membranas (SHENVI et al., 2015). A Figura 1 apresenta o desenho esquemático de uma membrana de módulo espiral e um modelo de membrana comercial.

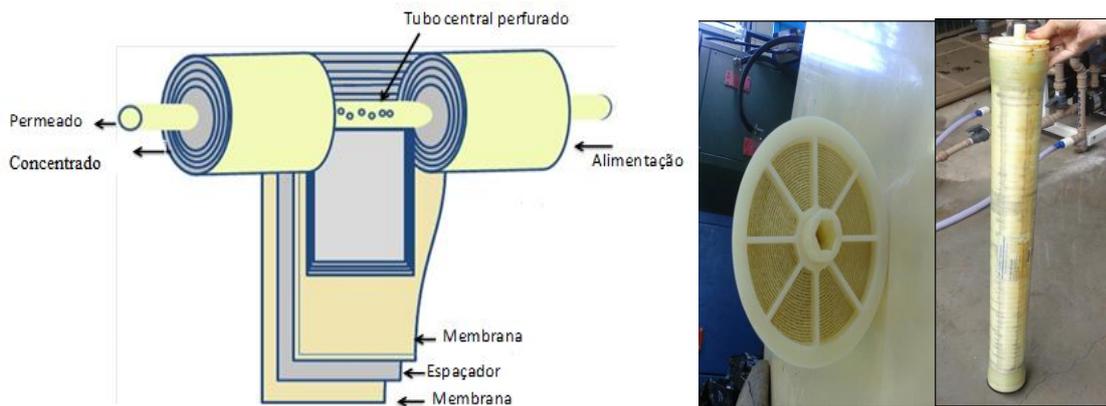


Figura 1. Desenho esquemático de um módulo de membrana espiral e um modelo de membrana comercial (SHENVI et al., 2015).

De acordo com Suárez et al. (2014), o desempenho de uma membrana de OR pode ser determinado por dois fatores: o fluxo de permeado e a seletividade, sendo que o fluxo é em função das peculiaridades da membrana, tais como a composição química e a seletividade.

Farahani et al. (2016), salientam que a OR apresenta-se como uma tecnologia bastante promissora, pois, quando empregada no tratamento de efluentes, têm sido bastante eficaz em atender aos padrões de qualidade de água exigidos pelas indústrias (WANG et al., 2014; PADAKI et al., 2015). No entanto, ao mesmo tempo em que a OR proporciona uma água tratada, o concentrado gerado pelo processo, dependendo da água de alimentação e da recuperação do sistema, pode conter altas concentrações de poluentes, razão pela qual, se indevidamente lançado, pode provocar sérios danos aos corpos hídricos (MORILLO et al., 2014; SUBRAMANI e JACANGELO, 2014).

Visando à meta conceitual de “descarga zero de efluentes”, bem como a recuperação de subprodutos de valor agregado, muitas técnicas foram testadas e implementadas. Esses métodos são, frequentemente, denominados de “sistemas híbridos” ou “combinados”, através dos quais diferentes tecnologias individuais podem ser conjuntamente utilizadas. Dentre os processos investigados, a Destilação por Membrana (DM) apresenta-se como uma aliada adequada para alcançar altas taxas de recuperação e obter uma “descarga zero de efluentes” (SANMARTINO et al., 2016; TSAI et al., 2017).

Nesse sentido, Turek et al. (2009) sustentam que as principais vantagens da recuperação da água do concentrado de OR são:

- Diminuição da quantidade de resíduo gerado;
- Altas taxas de recuperação de água, chegando aos 90%;
- Possível “emissão de líquido quase zero”;
- Produção de água purificada.

3.2. Destilação por Membrana (DM)

A DM, enquanto técnica, é relativamente nova, mas promissora, pois opera à pressão atmosférica e temperaturas abaixo de 100 °C, sendo um processo de separação de membrana não isotérmica. Pode-se dizer, inclusive, que a DM é um processo simples, o qual é constituído de uma combinação entre a destilação térmica e a tecnologia de membrana. Assim, o processo de DM apresenta semelhanças com a destilação convencional, uma vez que ambas as tecnologias baseiam-se no equilíbrio vapor/líquido, de tal modo que na DM a evaporação e a condensação ocorrem nas superfícies dos poros da membrana, respectivamente, no lado da alimentação e do permeado. Além disso, os dois métodos requerem o fornecimento de calor latente de evaporação para ser fornecido à alimentação aquosa, criando fluxos de massa e de calor. Na Figura 2, demonstra-se, esquematicamente, o processo de DM.

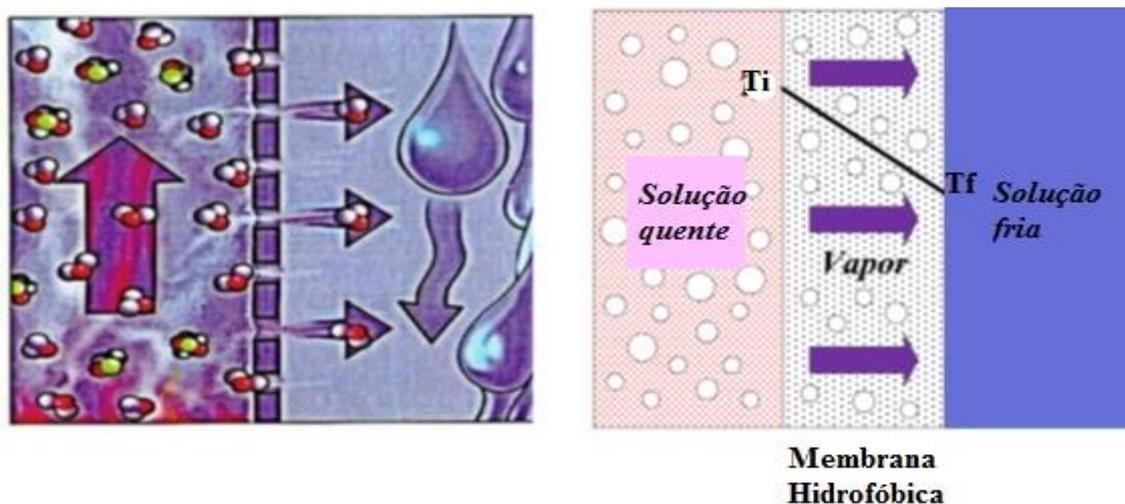


Figura 2. Ilustração esquemática do processo de destilação por membrana (BELESSIOTIS et al., 2016).

Conforme ilustrado na Figura 2, no processo em questão, utiliza-se uma membrana hidrofóbica microporosa, normalmente feita de material polimérico, que é mantida em contato com uma solução aquecida (alimentação) em uma de suas interfaces, sendo a interface oposta mantida em contato com o solvente puro (água) a uma temperatura inferior à da solução de alimentação. Desse modo, as moléculas de vapor de água são transferidas de uma solução aquosa quente, através de uma membrana, e depois, condensam-se na interface fria, dentro ou fora do módulo de membrana, dependendo da configuração utilizada no processo (TEPLYAKOV e SHALYGIN, 2015; XIÃO et al., 2019).

Na DM, apenas moléculas de vapor são transportadas através da membrana, pois o caráter hidrofóbico desta atua como uma barreira física entre as duas fases, impedindo a penetração da fase líquida nos poros da membrana, o que se deve às forças de tensão superficial. Nesse sentido, à medida que a tensão superficial da fase líquida é mais elevada do que a tensão superficial da película polimérica da membrana, a mesma retém a solução líquida para que não entre nos poros da membrana, permitindo, simultaneamente, a transferência de massa e calor através dela (SHIRAZI e KARGARI, 2015).

A força motriz do processo é a diferença de temperatura e pressão de vapor estabelecida entre os dois lados da membrana, provocando a evaporação e difusão de moléculas de vapor de água através dos poros da membrana. Assim que as moléculas de vapor de água entram em contato com a interface oposta (fria), são imediatamente condensadas e incorporadas ao solvente puro, denominado “destilado” ou “permeado” (GULLINKALA et al., 2010; BELESSIOTIS et al., 2016; ESSALHI e KHAYET 2015).

3.2.1. Contexto Histórico

Embora essa tecnologia seja conhecida há mais de 50 anos, a mesma, com vistas à sua implementação na indústria, precisa ainda ser mais desenvolvida por pesquisas que tenham este fim. Uma forma inicial de DM foi patenteada por Bodell em 1963, que descreveu um método para converter uma solução líquida não-potável em água potável. No entanto, a primeira publicação científica sobre esse processo de separação só foi realizada quatro anos depois, por Findley, na revista *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* (FINDLEY, 1967). Entretanto, desde então, os interesses em DM desapareceram rapidamente, em boa parte, devido à indisponibilidade de membranas que lhe fossem adequadas.

No início da década de 80, com o desenvolvimento de novas técnicas de fabricação de membranas, retomou-se o interesse acerca da DM, havendo uma verdadeira expansão, já que

novos tipos de membrana se tornaram disponíveis no mercado, como, por exemplo, as membranas porosas de politetrafluoroetileno (PTFE) hidrofóbicas (ESSALHI e KHAYET, 2015). Inclusive, outros polímeros, como o polietileno (PE), polipropileno (PP) e fluoreto de polivinilideno (PVDF), também foram usados para preparar membranas em formas tubulares, capilares e planas. A partir desse momento, portanto, o processo de DM voltou a ser foco de diversos estudos, ao passo que uma pesquisa bibliográfica sobre “destilação por membranas” junto à plataforma “Web of Science” revelou um considerável aumento no número de publicações durante as duas últimas décadas (2000 a 2020), tal como apresentado na Figura 3. No entanto, as principais investigações sobre a aplicação da DM foram para o tratamento de águas residuais e para dessalinização da água do mar, pois foram essas aplicações que ganharam mais atenção dentro dos centros de pesquisas acadêmicas, (KALLA, 2021).

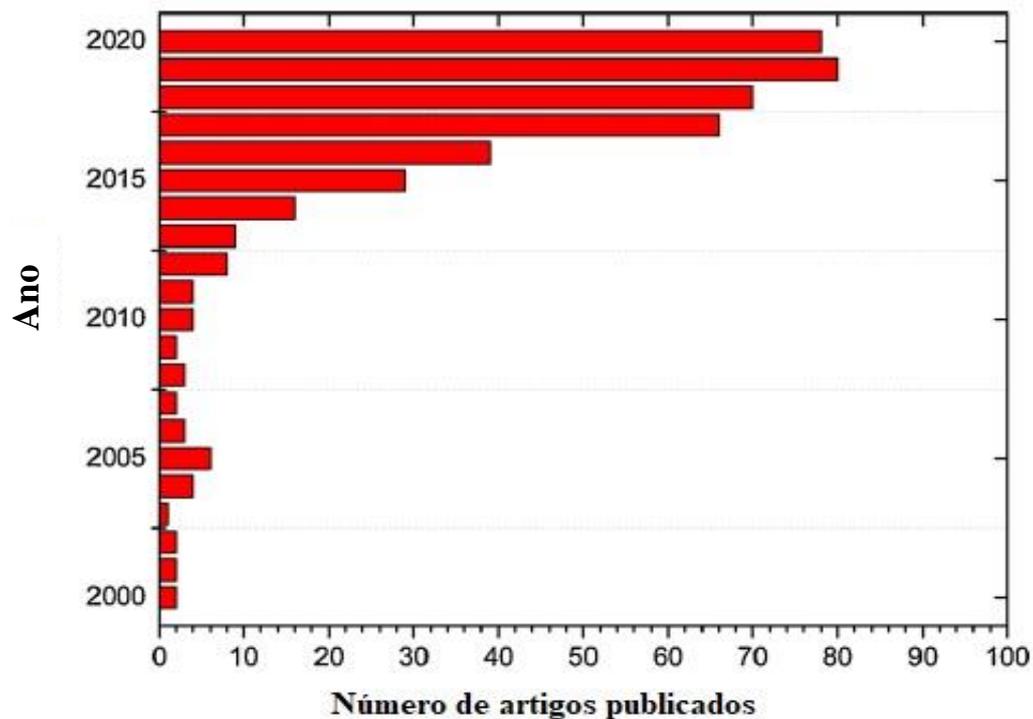


Figura 3. Crescimento da pesquisa relacionada à DM aumentou significativamente a partir do ano 2000 a 2020 (KALLA, 2021).

Apesar disso, a maioria das aplicações atuais de destilação por membrana, quando não estão em fase laboratorial, ainda estão em fase-piloto ou em escala real de pequena proporção. Porém, embora seja um processo térmico que demanda energia, algo que sempre envolve custos, tudo corrobora para que seus experimentos e aplicações avancem, já que o calor necessário pode ser obtido a partir de fontes de energia renováveis, tais como o calor residual, a energia solar e até geotérmica, o que permite a integração da destilação por membrana com

outros processos de separação, tornando-a uma tecnologia muito mais promissora e perfeitamente aplicável em escala industrial (DUONG et al., 2016; XIÃO et al., 2019). Por isso, pode-se afirmar que a DM está evoluindo rumo à implementação, ainda mais frente ao progresso tecnológico que tem-se estabelecido nos últimos anos, sobretudo no desenvolvimento de membranas, módulos e instalações que acoplam fontes de energia renováveis, sem deixar de lembrar, claro, do próprio meio acadêmico, que tanto a tem fomentado através de vários estudos dedicados à questão.

3.2.2. Principais Configurações utilizadas na DM

Na literatura, são apresentadas quatro configurações principais de DM: Destilação por Membrana de Contato Direto (DMCD), Destilação por Membrana à Vácuo (DMV), Destilação por Membrana com Separador de Ar (DMSA) e Destilação por Membrana com Gás de Varredura (DMGV). Como pode ser visto na Figura 4, a configuração DMCD é amplamente empregada no processo de DM, tanto que 960 artigos publicados (de 2000 a 2020) são dedicados ao tema usando este sistema (SØRENSEN et al., 2014; SUBRAMANI e JACANGELO, 2014; WANG et al., 2015; SANMARTINO et al., 2016; KALLA, 2021). Nesta configuração, a condensação ocorre dentro do módulo de membrana, perfazendo um modo mais simples de operação.

Posteriormente, as configurações mais utilizadas são a DMV e a DMSA com número de publicações de 640 e 160, respectivamente, durante o período de 2000 a 2020. Em contraste, a DMGV é a configuração menos estudada, representando apenas 80 publicações nas últimas duas décadas, pois esta variante requer um condensador externo para coletar o permeado, bem como uma fonte de gás para promover a circulação, o que torna a estrutura mais complexa e dispendiosa (ESSALHI e KHAYET 2015, KALLA, 2021).

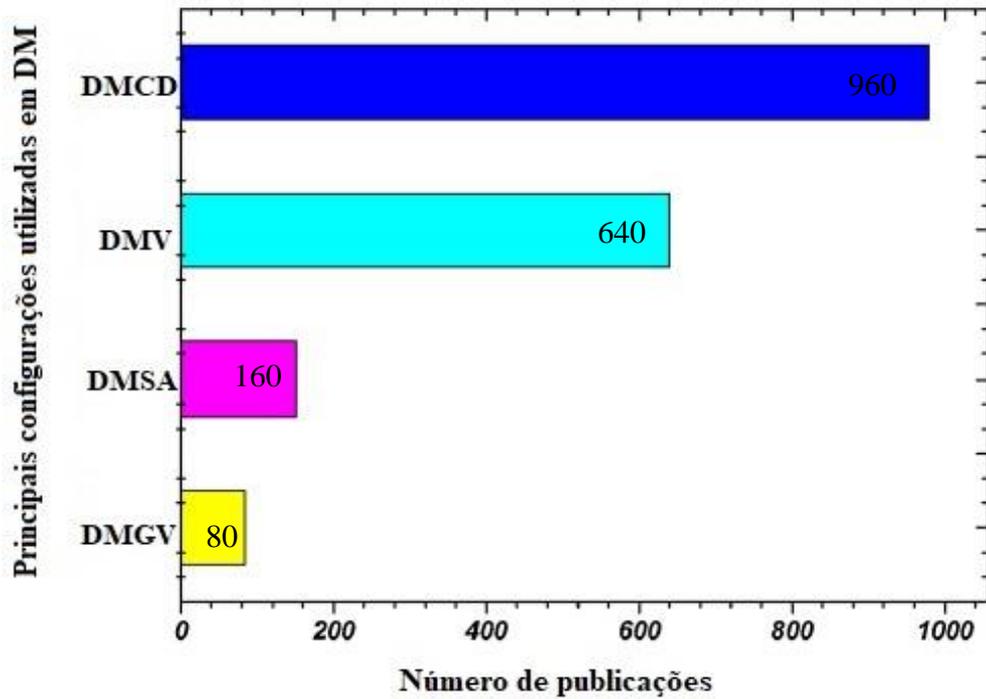


Figura 4. Principais configurações utilizadas em DM e o número de publicações durante o período de 2000 a 2020: Destilação por Membrana de Contato Direto (DMCD), Destilação por Membrana à Vácuo (DMV), Destilação por Membrana com Separador de Ar (DMSA) e Destilação por Membrana com Gás de Varredura (DMGV) (KALLA, 2021).

A seguir, detalhadamente, pode-se visualizar essas quatro principais configurações. A Figura 5 (a) demonstra a DMCD, ao passo que a Figura 5 (b) ilustra a DMV, a Figura 5 (c), a DMSA, e a Figura 5 (d), a DMGV. Importante ressaltar que a diferença entre todas as configurações propostas está localizada apenas no lado do permeado da membrana.

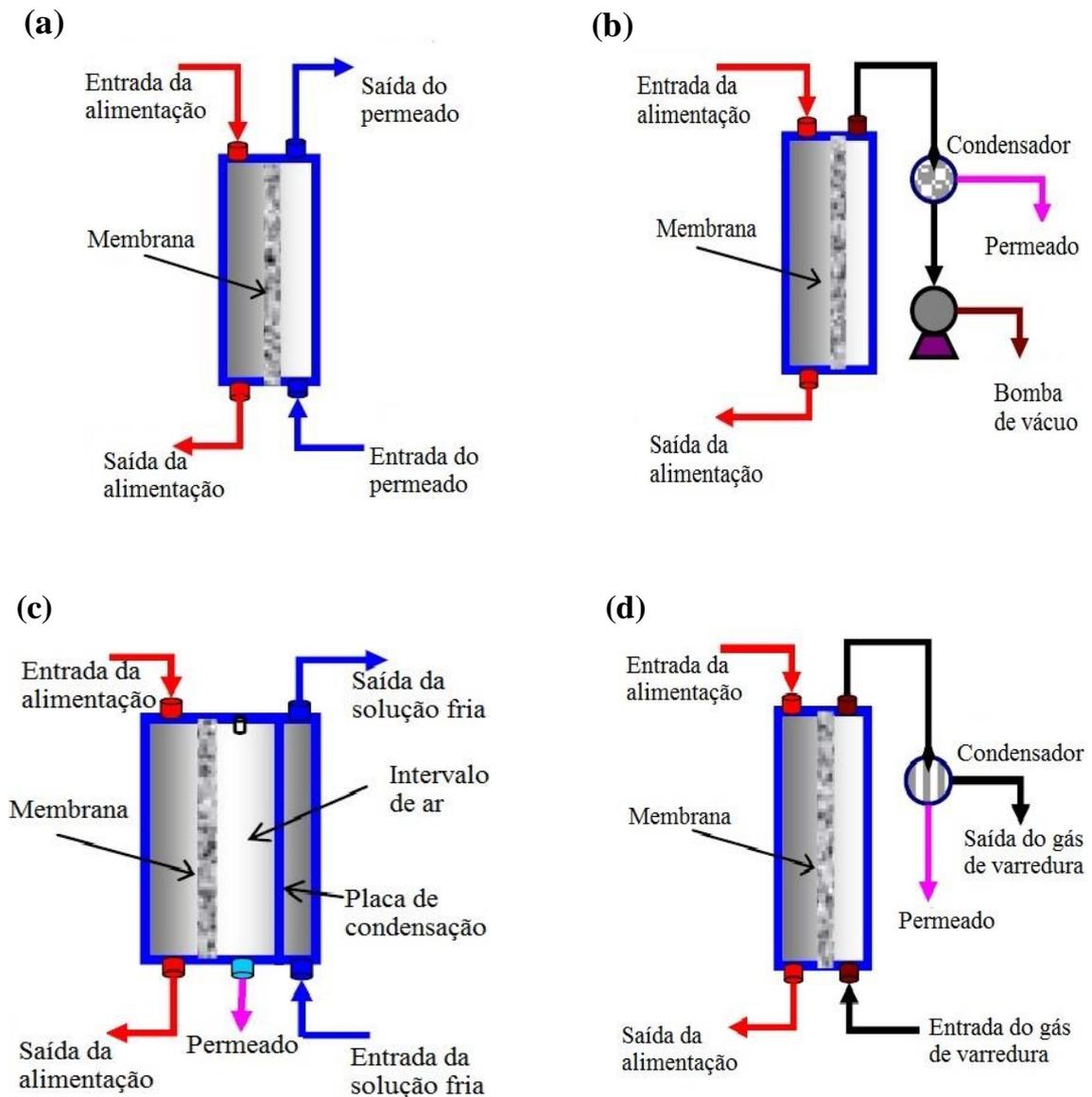


Figura 5. Principais configurações de DM: (a) Destilação por Membrana de Contato Direto (DMCD); (b) Destilação por Membrana a Vácuo (DMV); (c) Destilação por Membrana com Separador de Ar (DMSA) e (d) Destilação por Membrana com Gás de Varredura (DMGV) (ESSALHI e KHAYET, 2015).

3.2.2.1. Destilação por Membrana de Contato Direto (DMCD)

Esta técnica, ilustrada na Figura 5 (a), além de ser a empregada no presente estudo, é também a mais prática e econômica. Nela, a membrana está em contato direto, em ambos os lados, com uma solução de alimentação aquosa em temperatura quente e uma solução em temperatura fria (permeado). Tanto a alimentação aquecida quanto a solução fria são circuladas por meio de bombas e de forma tangencial sobre a superfície da membrana, promovendo a formação de um gradiente de temperatura através da mesma. No caso, a diferença de pressão

parcial, criada devido à diferença de temperatura nos dois lados da membrana, força as moléculas de água a evaporar na interface quente, fazendo o vapor atravessar os poros da membrana e condensar-se dentro do módulo na interface fria. Como já foi ressaltado, a DMCD é a configuração mais utilizada devido à sua simplicidade, sendo seu principal inconveniente a perda de calor devido à condução (NGHIEM et al., 2011; BELESSIOTIS et al., 2016; SØRENSEN et al., 2014; WANG et al., 2014; DRIOLI et al., 2015; TIJING, 2015).

3.2.2.2. Destilação por Membrana a Vácuo (DMV)

Neste método, a força motriz é o vácuo aplicado no lado do permeado da membrana, através de uma bomba de vácuo. Como a pressão de vácuo aplicada é inferior à pressão de vapor de saturação, o vapor libertado é aspirado a partir dos poros da membrana, sendo condensado, portanto, em um condensador separado, o qual está fora do módulo de membrana, tal como disposto na Figura 5 (b). Essa configuração é utilizada, principalmente, para a separação de soluções aquosas voláteis, e sua principal vantagem é a perda insignificante do calor por condução (JANG et al., 2015; ESSALHI e KHAYET, 2015).

3.2.2.3. Destilação por Membrana com Separador de Ar (DMSA)

Nesta configuração, como visto na Figura 5 (c), há um separador de ar interposto entre a membrana e uma superfície de condensação, que é resfriada por uma corrente de água fria. Neste caso, as moléculas de vapor penetram através dos poros da membrana e da região de intervalo de ar, condensando-se na superfície fria no interior do módulo de membrana. Embora esta configuração tenha o benefício do calor reduzido por condução, é criada uma resistência adicional à transferência de massa, o que é considerado inconveniente. A DMSA é um método adequado para a dessalinização da água do mar e para a remoção de compostos orgânicos voláteis de soluções aquosas (BELESSIOTIS et al., 2016).

3.2.2.4. Destilação por Membrana de Gás de Varredura (DMGV)

Esta configuração é baseada na utilização de gás frio inerte (nitrogênio), que atua como um transportador, o vapor é removido através da corrente de gás inerte, que passa no lado do permeado da membrana. A condensação é feita externamente, em uma câmara separada, fora da membrana, onde ocorre a condensação, conforme demonstra a Figura 5 (d). A DMGV é útil

para a remoção de compostos orgânicos voláteis a partir de soluções aquosas. A desvantagem desta técnica é a necessidade de ter-se um grande condensador, uma vez que o pequeno volume do vapor que é formado difunde-se em um considerável volume de gás de varredura (BELESSIOTIS et al., 2016).

3.2.3. Principais Características da DM

Como para todos os processos de membrana, a eficiência da separação e a taxa de produção dependem, fortemente, do material da membrana e de suas propriedades. À atualidade, as membranas utilizadas na DM são hidrofóbicas e normalmente feitas de materiais poliméricos, tais como o politetrafluoretileno (PTFE), polipropileno (PP), fluoreto de polivinilideno (PVDF) e polietileno (PE) com tamanhos de poro típicos na ordem de 0,1 e 0,5 μm . Neste particular, ressalta-se que tamanhos de poros maiores implicam em fluxos igualmente maiores através da membrana, no entanto, tamanhos de poros grandes podem aumentar a possibilidade de molhabilidade da membrana (KHAYET, 2013 e SHIRAZI et al., 2014).

A porosidade ideal, portanto, deve ser elevada nos limites de 70 a 80%. Com o aumento da porosidade da membrana, a superfície disponível para evaporação aumenta, promovendo, assim, fluxos mais elevados. A maior porosidade também reduz as perdas de calor por condução através da membrana, mas, por outro lado, diminui a resistência mecânica e a estabilidade da mesma.

Na DM, a espessura da membrana deve exibir um valor otimizado entre 50 a 100 μm pois a taxa de calor e transferência de massa através da membrana é inversamente proporcional à espessura desta, por isso, as membranas mais finas apresentam alta permeabilidade. No mais, a membrana deve apresentar uma baixa condutividade térmica para minimizar a perda de calor por condução através dela. Logo, ao utilizar-se uma membrana porosa hidrofóbica de camada única, a condutividade térmica do material em uso deve ser tão baixa quanto possível, lembrando que os polímeros hidrofóbicos têm coeficientes de condutividade térmica bastante semelhantes (por exemplo, de 0,04 e 0,06 W/mK para os materiais comercializados utilizados em DM).

Outro fator importante é a superfície da membrana, que deve ser fabricada com um material de elevada resistência ao entupimento e a incrustações orgânicas, tal como apresentar uma boa estabilidade térmica e ter uma resistência química elevada a vários tipos de solutos presentes em águas residuais. Depois, atenta-se ao fato de que a alimentação não pode penetrar

nos poros secos da membrana, algo que é conseguido através de uma aplicação de pressão de entrada inferior à pressão de ruptura - se a pressão estiver acima da pressão de ruptura, então haverá molhamento dos poros, facilitando a difusão direta da solução líquida de alimentação através dos mesmos, o que pode resultar num aumento no fluxo de permeado e uma redução da rejeição de solutos (SØRENSEN et al., 2014).

3.2.4. Módulos de DM

As membranas utilizadas podem ser configuradas em diferentes módulos de membrana, com geometria diferentes, como a folha plana, a espiral e a tubular, que devem proporcionar uma boa recuperação de calor e estabilidade térmica. A maior parte dos módulos, em escala de laboratório, são projetadas para uso com membranas de folha plana, porque são versáteis, simples e podem ser facilmente removidas de seus módulos, seja para limpeza, análise ou substituição. No módulo de membrana de folha plana, as membranas e os espaçadores são empilhados entre duas placas de extremidade, conforme demonstra a Figura 6.

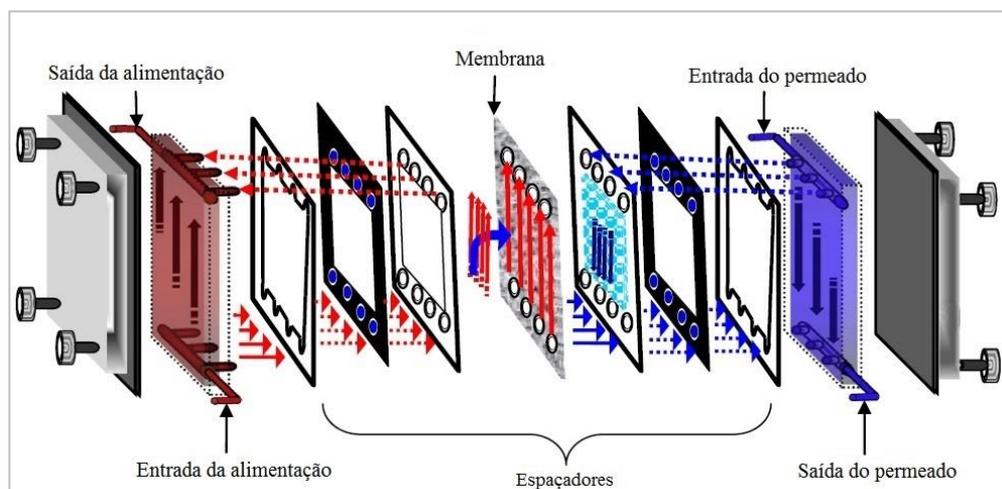


Figura 6. Módulo de membrana de folha plana (WINTER et al., 2011, 2012).

Outro tipo de módulo utilizado é o módulo em espiral (Figura 7), onde a membrana está integrada com os espaçadores, de modo que é difícil de haver substituição. Ademais, pode-se encontrar, ainda, dois tipos de módulos em espiral, cada qual fabricado pela SEP GmbH e pela Fraunhofer ISE. Normalmente, as membranas tubulares são embaladas em módulos de casca e tubo, tal como apresentado na Figura 8. Nesta configuração, a membrana é uma parte integrada do módulo, sendo que uma das vantagens mais relevantes dos módulos de fibra oca

é a sua densidade elevada de empacotamento de membrana. Estes tipos de módulos, por sua vez, são fornecidos pela Microdyn-Nadir GmbH.

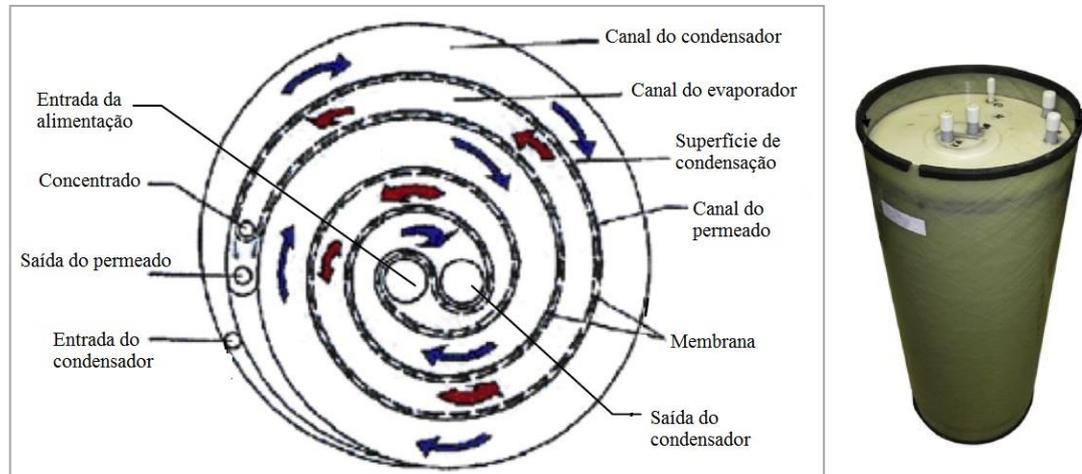


Figura 7. Módulo de membrana espiral (WINTER et al., 2011, 2012)

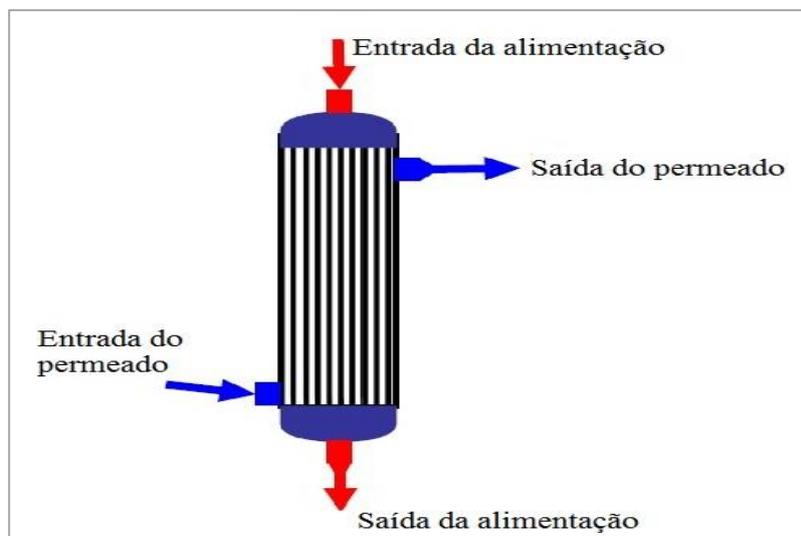


Figura 8. Módulo de membrana tubular (WINTER et al. 2011, 2012, CHIAM e SARBATLY, 2013, MAR-CAMACHO et al., 2013).

Vale ressaltar que os módulos devem ser fabricados com materiais térmicos resistentes tanto a produtos químicos quanto a altas temperaturas. A sua concepção, em síntese, deve-se ater às seguintes peculiaridades: taxas de fluxo elevadas e uniformes de soluções aquosas de alimentação e de permeado, que se deslocam tangencialmente sob a superfície da membrana; turbulência elevada para reduzir os efeitos da polarização da temperatura e da concentração, alta densidade de embalagem e boa recuperação de calor. Nos casos em que ocorrer o

umedecimento dos poros da membrana, o módulo de DM deve ensejar uma maneira fácil de examiná-la e substituí-la, se necessário (SØRENSEN et al., 2014).

3.2.5. Membranas para o Processo de DM

Como já destacado, na DM, um dos requisitos essenciais para as membranas é a hidrofobicidade, isto é, os poros da membrana não podem ser umedecidos pela fase líquida da solução aquosa de alimentação, pois a redução da hidrofobicidade facilita a difusão da alimentação, através do poros, resultando na contaminação do permeado.

Por conseguinte, as membranas microporosas hidrofóbicas feitas de materiais poliméricos com baixa energia superficial, tais como PTFE, PP, PE e PVDF, são amplamente empregados em laboratórios. Dentre os materiais utilizados, tem-se que o PTFE é um material ideal para a fabricação de membranas, à medida que possui a menor energia superficial, além de ser um polímero altamente cristalino, com excelente estabilidade térmica e resistência química. Logo, em atenção a peculiaridades tais, apresenta-se, na Tabela 1, as características de membranas comerciais de folha plana fonecidas por seus fabricante.

Tabela 1. Membranas comerciais de folha plana usadas em MD com as características fornecidas pelo fabricante.

Nome comercial	Fabricante	Material	Espessura (µm)	Diâmetro do poro (µm)	Porosidade (%)	Pressão de entrada do líquido (bar)
TF200	Gelman	PTFE/PP	178	0,20	80	2,82
TF450	Gelman	PTFE/PP	178	0,45	80	1,38
TF1000	Gelman	PTFE/PP	178	1.00	80	0,48
Taflen	Gelman	PTFE/PP	60	0,8	50	-
TS	Osmonics Crop	PTFE/PP	175	0,22	70	-
TS45	Osmonics Crop	PTFE/PP	175	0,45	70	-
TS1.0	Osmonics Crop	PTFE/PP	175	1.00	70	-
GVHP	Milipore	PVDF	110	0,22	80	2,80
HVHP (Durapore)	Milipore	PVDF	140	0,45	75	1,05
GVSP	Milipore	PVDF	108	0,22	80	-
FGLP	Milipore	PTFE/PP	130	0,20	70	2,80
FHLP	Milipore	PTFE/PP	175	0,5	85	1,24
Gore	-	PTFE	64	0,2	90	3,68
Gore	-	PTFE	77	0,45	89	2,88
Gore	-	PTFE/PP	184	0,20	44	4,63
Sartorius	-	PTFE	70	0,20	70	-
Enka	-	PP	100	0,10	75	-
Enka	-	PP	140	0,20	75	-
QL217	Clarcor	PTFE/PP	150	0,20	80	1,00
Standard	Aquastill	PE	76	0,30	85	3,80
Oleophobic	Aquastill	PE	76	0,30	80	4,00
Teflon	Aquastill	PTFE	72	0,20	80	4,00

Adaptado com permissão de Khayet (2011).

3.2.6. Vantagens e Desvantagens

A tecnologia da DM comporta uma série de benefícios, tornando-a mais atraente quando comparada com os processos de separação por membrana convencionais. De acordo com Drioli et al., 2015, Belessiotis et al., 2016 e Karanikola et al., 2017, a DM traz inúmeras vantagens, tais como:

- Apresenta altas taxas de recuperação de água, podendo-se obter, através dela, uma emissão de líquido “quase zero”;
- Produz um permeado de alta pureza, o que a faz mais atraente do que outros processos de separação;
- A DM opera em pressões de vapor relativamente baixas;
- Promove uma alta rejeição (próxima a 100%) de solutos não voláteis presentes na água, tais como íons, macromoléculas, coloides, etc;
- Requer menos etapas de pré-tratamento se comparada às demais tecnologias existentes;
- O processo depende apenas da pressão de vapor e, conseqüentemente, da temperatura desenvolvida nos dois lados da membrana;
- As temperaturas operacionais são mais baixas se comparado às da destilação convencional;
- Pode ser utilizada para a recuperação de compostos valiosos em águas residuais de diversas indústrias, tais como farmacêuticas, têxteis e metalurgias;
- Ideal para o tratamento de concentrados da osmose reversa;
- Requer um baixo suprimento de calor, o qual pode ser fornecido por calor residual industrial ou energia solar, implicando menor demanda energética.

Considerado o conjunto de tantos benefícios alcançados por intermédio do processo de DM, há, contudo, algumas desvantagens, entre as quais:

- Baixo fluxo do vapor produzido frente a outros processos de separação por membrana;
- Polarização por concentração e temperatura;
- Risco de umedecimento da membrana;
- Alto custo da membrana;
- Baixo desempenho térmico;
- Alto consumo de energia em comparação à OR.
- Além disso, como em outros processos baseados em membrana, a incrustação de membrana é uma desvantagem significativa na DM causando uma diminuição no fluxo de permeado devido à acumulação de material indesejável na superfície da membrana e poros.

3.2.7. Transferência de Calor e Massa

Na configuração de DMCD, tal como efetuado neste estudo, as transferências de calor e de massa ocorrem simultaneamente. O principal mecanismo que rege a transferência é o calor latente devido à evaporação e a transferência de calor por condução, seguindo a Lei de Fourier, através da matriz da membrana e seus poros (TIJING et al., 2015). Entre 50% e 80% da energia necessária é consumida como calor latente para a produção de vapor de água associada ao fluxo de massa, e o resto é perdido via condução térmica através da membrana. Já na transferência de massa, os principais mecanismos são a convecção e a difusão dos compostos permeantes através dos poros da membrana.

Como amplamente conhecido, em todos os sistemas de transferência de calor, existe uma camada limite de fluido adjacente aos lados da membrana de alimentação e do permeado. A camada limite, no lado de alimentação, cria uma resistência na transferência de calor, resultando em uma redução da temperatura transmembranar, porque a temperatura, na superfície da membrana de alimentação (T_{ma}), é menor que a temperatura da solução de alimentação (T_{sa}).

O mesmo fenômeno também ocorre no lado do permeado, pois a temperatura, na superfície (T_{mp}), torna-se diferente da temperatura da solução (T_{sp}), conforme é demonstrado mediante a Figura 9. Esse fenômeno é chamado de Coeficiente de Polarização por Temperatura (CPT), termo este utilizado para quantificar a resistência da camada limite sobre a resistência total à transferência de calor, que é calculada pela Equação (1). O valor do CPT, geralmente, é muito baixo, mas Schofield et al. (1987) relatam que, em módulos adequados de DM, os valores de CPT podem variar entre 0,4 e 0,7 – por isso, para reduzir o impacto da polarização, vários esforços foram tentados, como o uso de espaçadores.

$$CPT = \frac{T_{ma} - T_{mp}}{T_{sa} - T_{sp}} \quad \text{Eq. (1)}$$

Onde: CPT é o coeficiente de polarização da temperatura; T_{ma} , a temperatura na superfície da membrana de alimentação; T_{mp} , a temperatura na superfície da membrana no permeado; T_{sa} , a temperatura da solução de alimentação; e T_{sp} , a temperatura da solução no permeado.

De forma semelhante, a concentração na superfície da membrana da alimentação (C_{ma}) é diferente da concentração da solução de alimentação (C_{sa}), dando origem a uma

polarização de concentração. Isso reduz a pressão de vapor de água e, por consequência, conduz a um fluxo de permeado mais baixo. Este fenômeno está expresso pelo Coeficiente de Polarização por Concentração (CPC), que é a razão da concentração dos compostos retidos na interface da membrana de alimentação pela solução de alimentação, conforme demonstra a Equação (2) (SANMARTINO et al.; 2016; BELESSIOTIS et al., 2016).

$$CPC = \frac{C_{ma}}{C_{sa}} \quad \text{Eq. (2)}$$

Onde: C_{ma} , a concentração na superfície da membrana da alimentação; e C_{sa} , a concentração da solução de alimentação

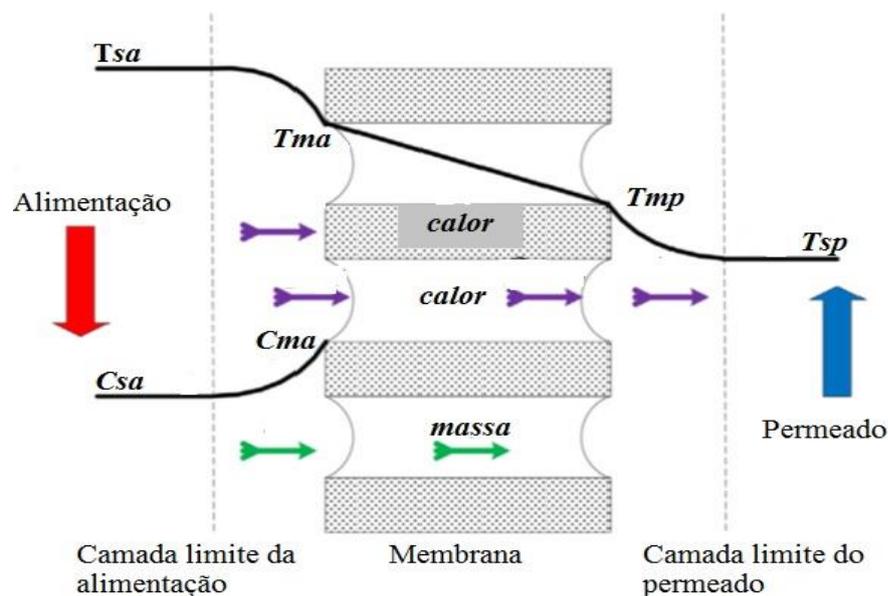


Figura 9. Transferência de massa e calor através da membrana, onde T_{sa} = Temperatura da solução de alimentação; T_{ma} = Temperatura na superfície da membrana de alimentação; T_{mp} = Temperatura na superfície da membrana no permeado; T_{sp} = Temperatura da solução no permeado; C_{sa} = Concentração da solução de alimentação; C_{ma} = Concentração na superfície da membrana da alimentação (BELESSIOTIS et al., 2016).

3.2.8. Tempo de Operação na DM

Durante a operação da DM, a concentração da solução de alimentação aumenta com o tempo, enquanto que o fluxo do permeado diminui. De acordo com Sanmartino et al. (2016), a variação do fluxo de permeado em função do tempo foi dividida em três estados: sub-estável, pré-estável e estável, como pode ser visto na Figura 10. Durante o estado sub-estável, o fluxo de permeado decai ligeiramente com o tempo, ao passo que a concentração da solução de alimentação aumenta. Ao mesmo tempo, os solutos presentes na alimentação começam a

depositar-se na superfície da membrana. No estado pré-estável, o fluxo de permeado continua a decrescer significativamente, assim como os depósitos aumentam e causam incrustações. Por suposto, esta deposição resulta em danos à membrana, tais como o entupimento de seus poros, uma maior queda de pressão, efeito de polarização da temperatura mais alta e, conseqüentemente, uma decadência bastante considerável no fluxo do permeado.

No estado estável, quando a solução de alimentação atinge o seu ponto de saturação, não é detectada qualquer variação do fluxo de permeado com o tempo. No entanto, quando um estado supersaturado é atingido, os solutos começam a penetrar e crescer dentro dos poros da membrana. Isto conduz ao umedecimento dos poros, à eliminação do gás aprisionado dentro deles e à facilitação da difusão direta da solução líquida de alimentação através dos mesmos, o que pode resultar num aumento no fluxo de permeado e uma redução da rejeição de solutos. De fato, o fluxo também pode apresentar uma acentuada redução para zero quando a superfície da membrana fica completamente coberta por depósitos de cristais. Este último estado é reversível por uma lavagem da membrana, utilizando água destilada ou uma solução química sob fluxo tangencial sobre a sua superfície. O fluxo de permeado inicial observado na zona de estado estacionário é então recuperado. Deve-se destacar que o problema de incrustações em DM é significativamente menor do que o observado em processos de separação por membrana sob pressão, fenômeno este que pode ser controlado pelo pré-tratamento da água de alimentação ou com a própria limpeza de membrana (SANMARTINO et al., 2016).

Importante ressaltar que, a camada de depósitos na superfície da membrana provoca uma resistência térmica adicional, ocasionando um aumento da polarização de temperatura e concentração, o que leva à redução da força motriz através da membrana e, conseqüentemente, reduz o fluxo do permeado, sendo este fenômeno considerado um dos grandes problemas para a DM (WONG et al. 2016; ESSALHI e KHAYET, 2015).

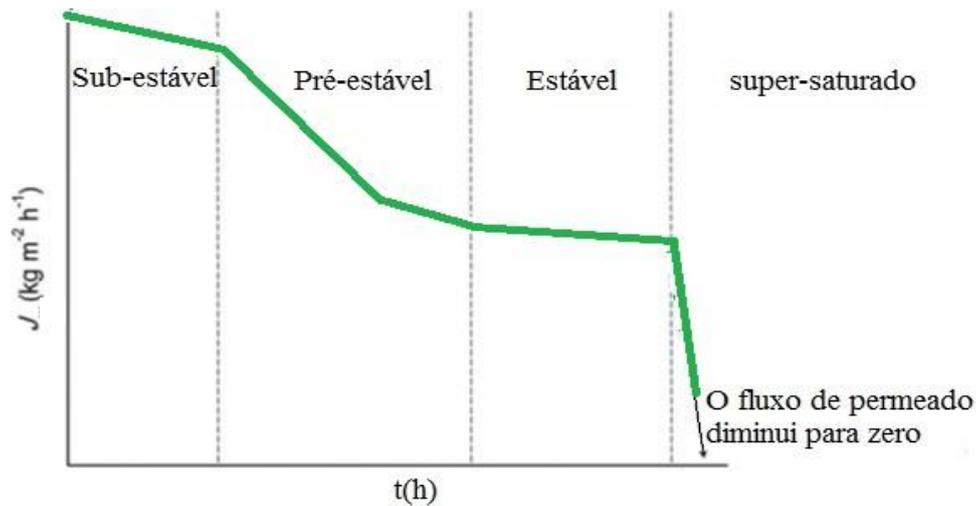


Figura 10. Variação do fluxo de permeado em função do tempo: sub-estável, pré-estável, estável e super-saturado (SANMARTINO et al., 2016).

3.2.9. Incrustações na DM

O chamado *fouling* é a acumulação de depósitos indesejados na superfície da membrana ou dentro dos poros, que prejudica o fluxo de permeação, bem como o desempenho de rejeição aos compostos presentes na alimentação, tornando-se um dos principais problemas dos processos que utilizam membranas. Geralmente as impurezas são de natureza coloidal, que interagem entre si ou com a superfície da membrana, formando, assim, as incrustações. O mecanismo da interação entre as partículas e a superfície da membrana pode ser explicado através de Forças de van der Waals. Desse modo, se a partícula e a superfície tiverem cargas diferentes, elas terão interação atrativa, ao passo que, se apresentarem cargas similares, serão repulsivas umas às outras – logo, para minimizar o fenômeno da incrustação, a superfície e as partículas devem ter cargas similares.

Conforme já mencionado, a incrustação pode ocorrer na camada superficial da membrana ou dentro dos poros, tal como demonstra a Figura 11. A incrustação da superfície refere-se à acumulação ou formação de depósitos na superfície externa da membrana no lado da alimentação, e a incrustação dentro dos poros da membrana ocorre pelo bloqueio parcial ou completo dos poros (SHIN et al., 2010). A incrustação de superfície externa é comumente reversível, podendo-se efetuar uma limpeza química. Por outro lado, a incrustação interna dos poros da membrana é, na maioria dos casos, irreversível, devido à compactação que a “molhabilidade” dos poros pode causar, reduzindo a área eficaz da membrana.

A molhabilidade refere-se à permeação da água através dos poros da membrana, que degrada a qualidade do permeado, especialmente durante a operação a longo prazo da DM (GRYTA, 2005). Em síntese, a molhabilidade das membranas foi classificada como: a) não molhada – com transporte máximo de vapor através dos poros, que obtêm o maior fluxo e rejeição máxima do sal; b) superficial – “gap” para transporte de vapor reduzido, mas sem permeação de água em direção ao permeado; c) parcialmente molhada – a água de alimentação penetra através de alguns poros; e d) totalmente molhada – todos os poros da membrana permitem a permeação de água de alimentação e a qualidade do permeado diminui devida à penetração de contaminantes.

As técnicas convencionais de monitoramento de incrustação e molhamento em diferentes tipos de processos de DM envolvem, respectivamente, a observação da mudança no fluxo através da membrana à direção do permeado, e a medição da condutividade neste lado. A ocorrência de incrustações no lado de alimentação da membrana resulta em um baixo fluxo transmembranar, enquanto que a molhabilidade provoca um aumento da condutividade no lado do permeado (GUILLEN-BURRIEZA et al., 2016). Nesse sentido, para estudar precisamente as incrustações e a molhabilidade, muitas técnicas analíticas foram aplicadas, entre elas, a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), a Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) e a medição do ângulo de contato, o qual é estimado na superfície da membrana para avaliar a mudança na hidrofobicidade neste local, o que está associado à molhabilidade (NAIDU et al., 2017; GUO et al., 2018).

Não obstante, isso reduz a diferença de temperatura através da membrana, ou até um aumento da polarização da temperatura, diminuindo, assim, a força motriz. Logo, enquanto uma incrustação superficial implica em resistência térmica, se a camada de incrustação for dentro dos poros, é provável que contribua para as resistências tanto térmicas quanto hidráulicas.

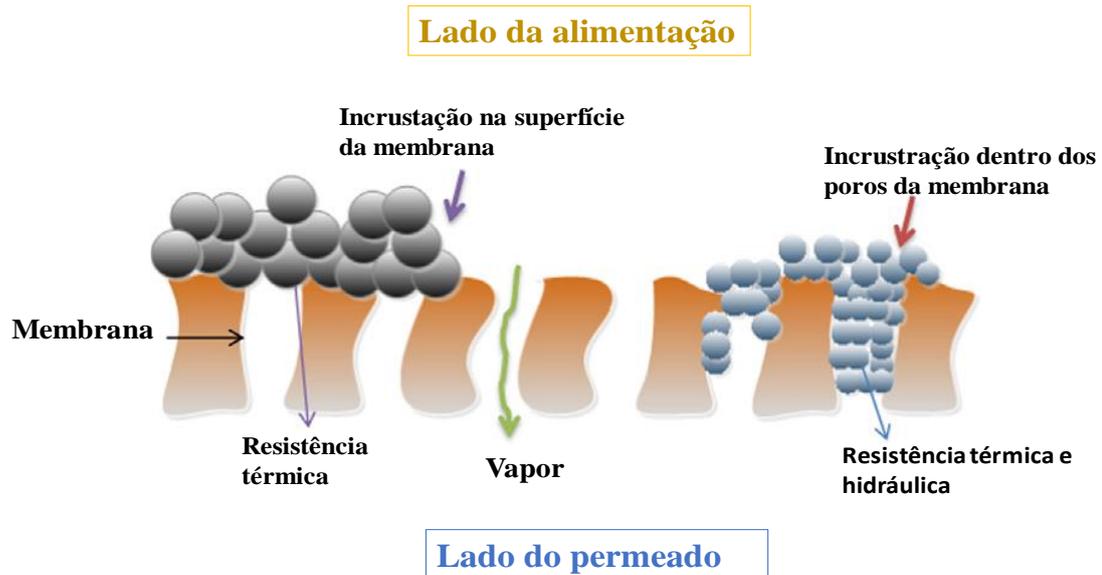


Figura 11. A incrustação em uma membrana de destilação pode ocorrer na superfície da membrana ou dentro dos poros (TIJING et al., 2015)

De acordo com o material depositado, a incrustação encontrada na tecnologia de DM pode ser dividida em três grupos: (a) *Scaling*, (b) *Biofouling*, e (c) *Fouling*. O *Scaling* é causado pela deposição de partículas, tais como silicato, óxido férrico, cloreto de magnésio e cálcio, carbonato de cálcio, fosfato de cálcio, sulfato de cálcio, de bário e de magnésio, entre outros. Já o *Fouling* ocorre pela deposição de matéria orgânica, como ácido fúlvico, proteína, polissacarídeos, polímeros poliacrílicos, etc. Por fim, o *Biofouling* é causado, principalmente, por microrganismos, como bactérias, fungos, algas e leveduras. No entanto, na maioria dos casos, os mecanismos de incrustações ocorrem nos processos de DM de forma simultânea, conforme é indicado na Figura 12 (ESSALHI e KHAYET, 2015; TIJING et al., 2015; CHOUDHURY et al., 2019).

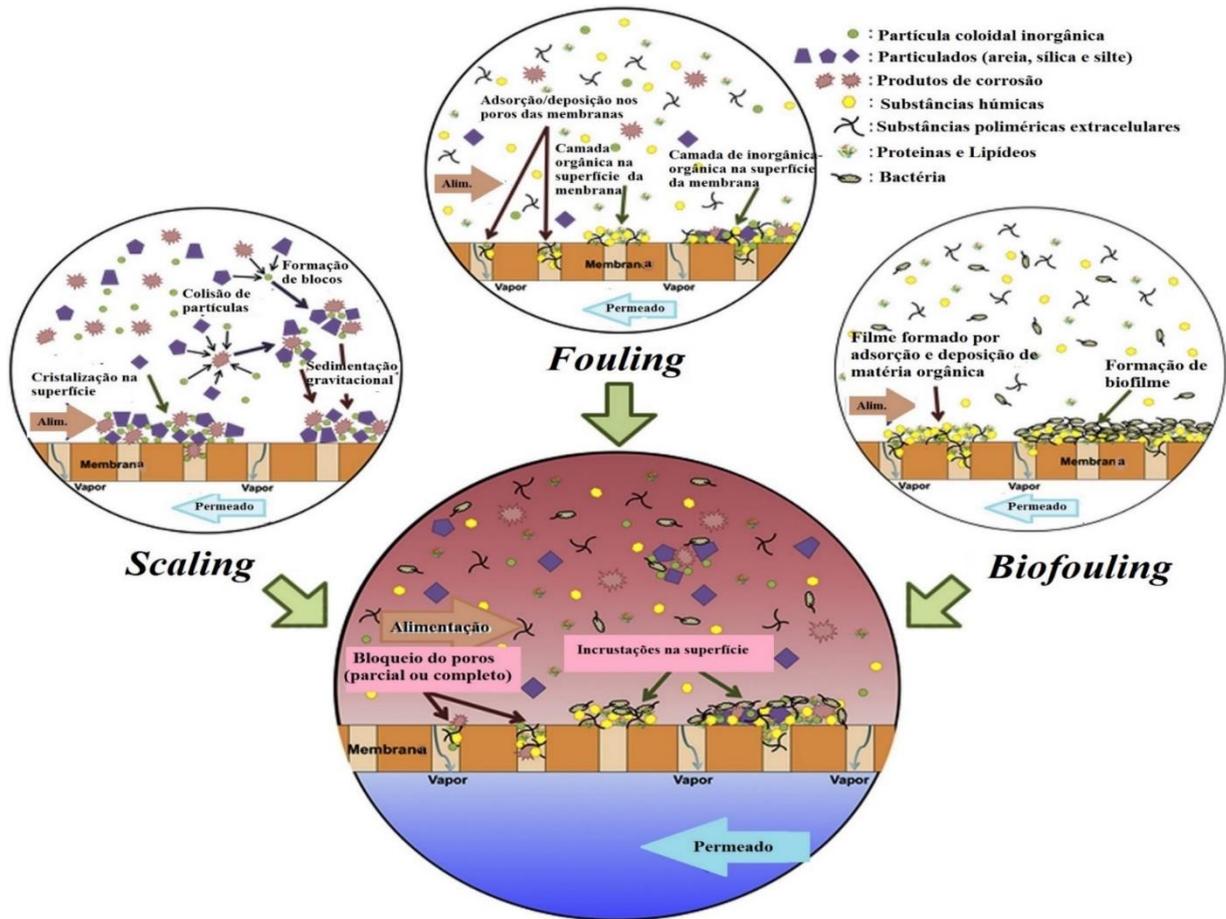


Figura 12. Representação esquemática do efeito combinado de diferentes mecanismos de incrustações que podem ocorrer simultaneamente na superfície da membrana (*Scaling*, *Fouling* e *Biofouling*) levando ao bloqueio parcial ou completo dos poros (CHOUDHURY et al., 2019).

Vários estudos foram realizados para tentar minimizar as incrustações na DM. Figurando entre as técnicas mais eficazes e atualmente utilizadas, há o pré-tratamento do efluente de alimentação e a limpeza química das membranas. Além dessas formas de controle principais, outras medidas estão sendo adotadas para mitigar o problema em questão, tais como a fabricação de novas membranas, incluindo a modificação de sua superfície e até o desenvolvimento de um tipo considerado anti-incrustante, além do *design* de módulos de membrana mais modernos (TIJING et al., 2015). Gryta (2008) investigou os mecanismos de incrustação utilizando águas residuais no processo de DMCD. Nessa ocasião, foram observadas tendências e intensidades de incrustações na sua superfície e dentro dos poros das membranas. O estudo também observou que a formação de incrustações dentro dos poros pode acarretar sérios danos à membrana.

3.2.10. Pré-Tratamento

O pré-tratamento da alimentação é, sabidamente, uma forma eficaz de minimizar as incrustações nos processos de separação por membrana, tendo, por efeito, o aumento da qualidade do permeado. De fato, um pré-tratamento ineficaz pode conduzir a altas taxas de incrustação na membrana, ocasionando maior periodicidade nas limpezas e menores taxas de recuperação e redução na qualidade do permeado e da vida útil da membrana. Por isso, métodos diversos de pré-tratamento estão sendo empregados na alimentação, tais como coagulação/precipitação, uso de filtros de areia e carvão ativado, alteração de pH e, ainda, outros processos de separação por membrana, como a Microfiltração (MF), a Ultrafiltração (UF) e a Nanofiltração (NF) – tecnologias que estão se tornando cada vez mais atrativas, justamente pela sua eficiente remoção de materiais particulados e de grandes macromoléculas na alimentação.

A DM exige um pré-tratamento menos intensivo em comparação aos demais processos de separação por membrana mediante pressão, já que altas pressões causam a compactação das camadas de incrustação. Entretanto, nem por isso a importância do pré-tratamento em DM pode ser subestimada, em especial, no tratamento de concentrados da OR, os quais podem conter diversos tipos de constituintes (isto é, inorgânicos, orgânicos, coloides, partículas e microrganismos).

Habitualmente, o pré-tratamento em DM é, de início, aplicado para remover macropartículas e microrganismos, lembrando que a remoção de turbidez e sólidos suspensos é necessária para a OR, mas não é requerida para a DM. De toda maneira, muitas pesquisas de DM em escala piloto estão empregando diferentes métodos de pré-tratamento em suas experiências. Um trabalho bastante notável, realizado por Song et al. (2008) em uma planta piloto de DMCD, que foi operada, diariamente, durante três meses, para tratar a água de uma cidade com diferentes concentrações de sal (3,5%, 6% e 10%), alcançando altas taxas de recuperação de 90% e com uma taxa de produção de permeado de 2,35 L min⁻¹, sem contaminação no lado do permeado. No caso, como pré-tratamento da DMCD, o mencionado estudo utilizou uma pré-filtração, a qual foi efetuada a partir de um filtro de PP de 1 µm, fazendo com que a propensão a incrustações fosse muito menor, pois esse pré-filtro acabou impedindo que macropartículas viessem a prejudicar o módulo de membranas.

El Albassi et al. (2013), investigaram a eficiência de dois métodos de pré-tratamento (coagulação/floculação e MF) para a DMCD aplicada em efluente de uma fábrica de processamento de azeitonas. Neste estudo, descobriu-se que, entre os dois métodos de pré-

tratamento, a MF apresentou melhores resultados quando integrada à DMCD, já que, nesta combinação, observou-se uma redução de 30% dos sólidos totais, enquanto que, com o método de coagulação/floculação, a redução foi de 23%. A aplicação de MF antes do processo de DMCD foi também utilizada para aumentar o fluxo de permeado em 25%, tornando este tipo de pré-tratamento uma técnica muito efetiva para melhorar o desempenho do fluxo.

Para reduzir as incrustações na DM, as pesquisas de Bush et al. (2018) ainda consideram o emprego de ácido clorídrico (HCl) como uma boa estratégia de pré-tratamento, pois a acidificação da alimentação para o pH 4 ou 5 reduz consideravelmente o *scaling* na membrana, muito embora não se tenha alcançado um resultado satisfatório para a redução da sílica. Porém, quanto ao custo associado ao uso de ácido, salienta-se que o mesmo pode ser elevado, dependendo do volume de uso e do pH pretendido. De qualquer maneira, os estudos em conjunto indicam que o pré-tratamento, além de reduzir a ocorrência de incrustações na membrana, pode aumentar o desempenho da DM através de um fluxo maior de permeado. Deve-se enfatizar, portanto, que o pré-tratamento em DM é um requisito necessário ao tratamento de efluentes industriais, sobretudo para a purificação de água.

3.2.11. Limpeza da Membrana

Nos processos de DM, é comum a utilização de ácidos fortes ou fracos para a limpeza, especialmente quando há incrustações de CaCO_3 . A limpeza com ácido (sendo o HCl o mais utilizado) é particularmente eficaz na remoção de depósitos inorgânicos, enquanto que a limpeza com solução alcalina é efetiva na redução de incrustações orgânicas. Para a bioincrustação, o principal método de prevenção é a dosagem contínua de biocidas. Dependendo da localização da incrustação, a limpeza, geralmente, pode recuperar o fluxo inicial desde que os depósitos ocorram na superfície da membrana. No entanto, se a incrustação ocorrer dentro de seus poros, esta será mais difícil de ser removida, e pode levar ao molhamento dos mesmos, sendo impossível, neste caso, haver completa recuperação.

Wang et al. (2017) mostraram que, limpando-se o módulo da membrana com 3% de HCl, é possível remover a incrustação e obter um fluxo de permeado próximo ao fluxo inicial, tanto que as imagens microscópicas da superfície, então limpa com ácido, apresentaram características semelhantes às de uma membrana nova. Para remover as incrustações de CaCO_3 das membranas, os pesquisadores utilizaram 2% de HCl e 2% de uma solução de NaOH, tendo a limpeza resultado, a partir, portanto, do emprego de soluções ácidas e básicas, na remoção da maioria dos depósitos, recuperando-se, enfim, a propriedade hidrofóbica da membrana.

Já Dow et al. (2017) investigaram um sistema em escala piloto de DMCD que, durante 65 dias, foi utilizado para tratar um efluente têxtil, utilizando uma membrana PTFE, com taxas de fluxo de 45 a 47 L min⁻¹, correspondendo a uma velocidade tangencial de 0,041 m s⁻¹. Este estudo, por sua vez, demonstrou recuperação completa do fluxo original, bem como cerca de 79% de recuperação do coeficiente de transferência de massa da membrana, após uma série de etapas de limpeza com NaOH. Em suas experimentações, Naidu et al. (2017) acrescentam que a hidrofobicidade das membranas de PTFE pôde ser recuperada por limpeza química (0,1% de ácido cítrico), algo que efetuaram durante o tratamento de efluente do COR oriundo do Parque Olímpico de Sydney, então por intermédio da DMCD.

Para os tipos específicos de efluentes, que podem causar incrustações inorgânicas, orgânicas ou bioincrustações, Jacob et al. (2015) relatam que ainda existe uma necessidade de realizar um estudo mais aprofundado na recuperação do fluxo da membrana, utilizando diferentes processos de limpeza (isto é, lavagem com água, limpeza com soda cáustica e limpeza com uma solução ácida, etc). Além disso, também há uma necessidade de otimização dessas práticas (em termos de concentração química, duração da limpeza e frequência). No entanto, de acordo com o estudo realizado, para as águas residuárias, frente a casos de incrustação orgânica, a limpeza com soda cáustica apresentou o melhor desempenho para recuperar o fluxo, sendo que a membrana de PTFE recuperou 96% do fluxo inicial após limpeza combinada com água.

3.2.12. Aplicações da DMCD

Entre os tipos de processos em estudo, a DMCD tem despontado como uma das melhores formas para o tratamento de soluções aquosas de alta salinidade, tais como o COR, atingindo altos níveis de recuperação de água (MARTINETTI et al., 2009; LIU e WANG, 2013; GENG et al., 2015; SANMARTINO et al., 2016; LI e SIRKAR, 2017; TSAI et al., 2017).

Como exemplo desses estudos, Naidu et al. (2017) avaliaram a DMCD tratando 300 m³ d⁻¹ de COR oriundo do Parque Olímpico de Sydney. Nessa ocasião, os resultados foram muito satisfatórios, alcançando uma TRA de 85%, com uma condutividade de 10-15 µS cm⁻¹. Yu et al. (2013) também experimentaram a utilização da DMCD para recuperar água em uma descarga simulada de torre de resfriamento. Mantendo as temperaturas da água de alimentação e do permeado em 60°C e 20°C, respectivamente, a DMCD demonstrou um fluxo relativamente estável, de cerca de 30 L h⁻¹ m², com uma rejeição de sal próxima a 99,95%. Como observado, esses sistemas integrados, através dos quais a DM é usada para tratar o concentrado existente,

têm sido bastante estudados em todo o mundo, especialmente, em relação ao concentrado das tecnologias de NF ou OR. Isso significa que, ao colocar-se juntas as técnicas de OR e DM, aumenta-se o fator geral de recuperação de água, algo que, em determinados casos, tem-se dado próximo a 90% (JI et al., 2010; MERICQ et al., 2010).

Winter et al. (2011), por exemplo, utilizaram uma DM em escala real para dessalinização da água do mar. Nesse experimento, foram empregadas quatro membranas em modulo espiral, com uma área de superfície de membrana de 5-14m². A temperatura de entrada do evaporador foi de 80°C, e a temperatura de entrada do condensador, de 27°C. No caso, as taxas de fluxo de alimentação foram ajustadas para 200, 300, 400 e 500 kg h⁻¹. Para as quatro condições de operação, os resultados evidenciaram uma produção de permeado de 0,295 kg h⁻¹, com uma alta taxa de rejeição de sais para todos os parâmetros avaliados, e uma produção de permeado de alta pureza, apresentando uma condutividade elétrica de 0,19 µS cm⁻¹. De acordo com Ashoor et al. (2019), a produção de unidades de DM em escala real ainda é baixa quando comparadas com outras tecnologias bem estabelecidas, como a osmose reversa, mas já existem algumas plantas implementadas, tais como a planta de Middle East-Torrcoal, que emprega a DMSA e utiliza o calor residual de placas solares, com capacidade de produzir 150 m³ dia⁻¹ de água potável. Outra planta de DMSA encontra-se na Masdar Company, uma empresa de energia de Abu Dhabi, nos Emirados Árabes Unidos, a qual produz até 100 m³ dia⁻¹ de água potável. Em Cingapura, também há uma planta de DMV que trata água do mar, com capacidade de 50 m³ dia⁻¹, sendo a fonte de energia térmica o calor residual da purga da caldeira da usina Senoko.

É importante lembrar, inclusive, que a DMCD tem sido pesquisada de forma crescente, e, atualmente, é aplicada para indústrias químicas, petroquímicas, metalúrgicas, alimentícias, farmacêuticas e biotecnológicas. Em geral, as aplicações típicas são: dessalinização da água do mar; tratamento de efluentes; tratamento de concentrados; eliminação de vestígios de compostos orgânicos voláteis e gases dissolvidos de águas residuais; e produção de água destilada e ultrapura (LIU e WANG, 2013; ESSALHI e KHAYET, 2014, 2016; ESSALHI e KHAYET, 2015; BELESSIOTIS et al., 2016; TUREK et al., 2017).

Nesse sentido, com a versatilidade e a eficiência do uso da DMCD aqui destacados, no presente trabalho foi analisado um efluente petroquímico com características bastante diferentes dos até então investigados, buscando-se a possibilidade de recuperação da água do COR através da técnica DMCD, visando aumentar a recuperação de água e reduzindo o volume de descarte, bem como produzir uma água ultrapura.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

O presente capítulo descreve os materiais e métodos aplicados à realização dos experimentos. De início, são relatadas as soluções de alimentação empregadas nos ensaios, detalhando-se, em seguida, as membranas então utilizadas nesse processo, bem como a montagem da unidade experimental (DMCD) para o tratamento das soluções, com a respectiva metodologia de caracterização do sistema. Para melhor elucidar as etapas preliminares do trabalho, montou-se um fluxograma, conforme exibido na Figura 13. Na sequência, é exposta a segunda etapa do processo, que abrange a metodologia para o tratamento do COR, a qual pode ser visualizada na Figura 14. Os experimentos de tratamento dos efluentes por OR e de soluções por DMCD foram realizados no Laboratório Aquário da Universidade FEEVALE. A caracterização das diferentes soluções e das membranas foram efetuadas no Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais (LACOR), na Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), e nos laboratórios da Universidade FEEVALE.

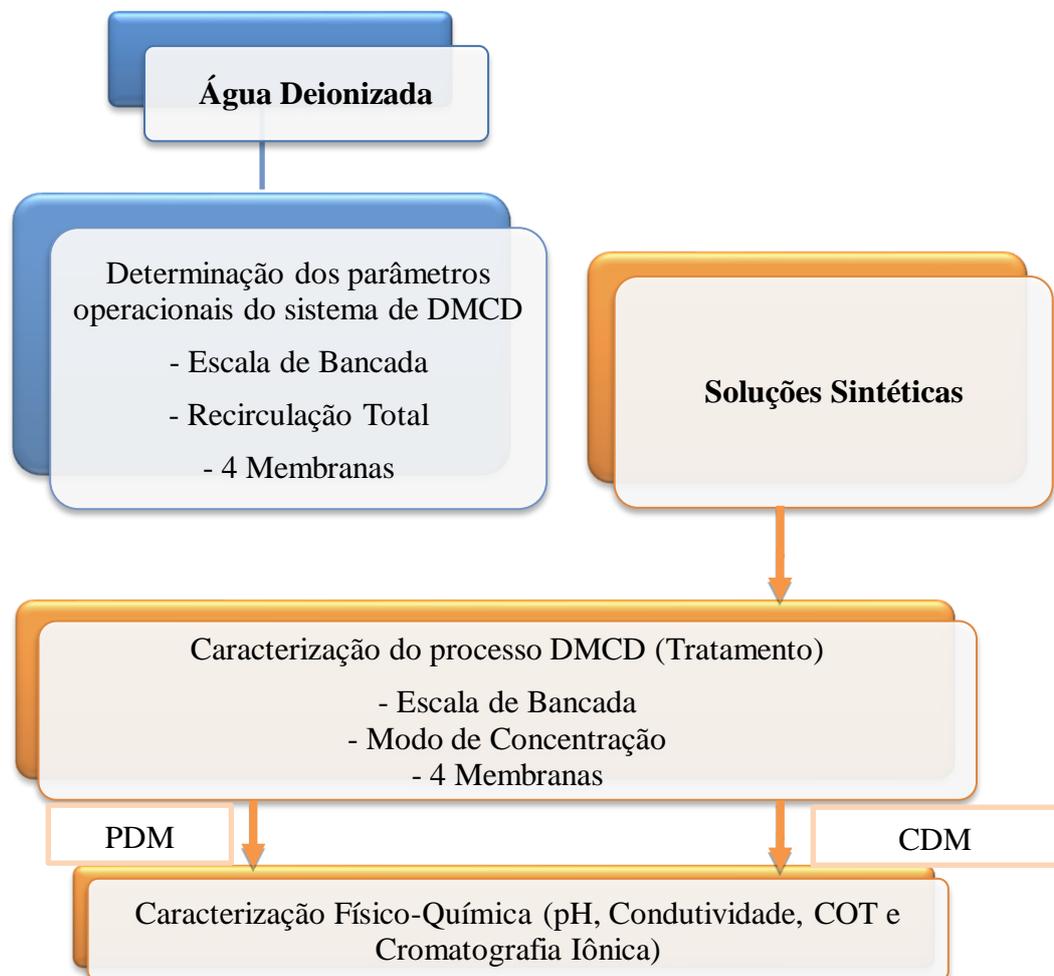


Figura 13. Fluxograma inicial dos experimentos realizados no desenvolvimento da pesquisa.

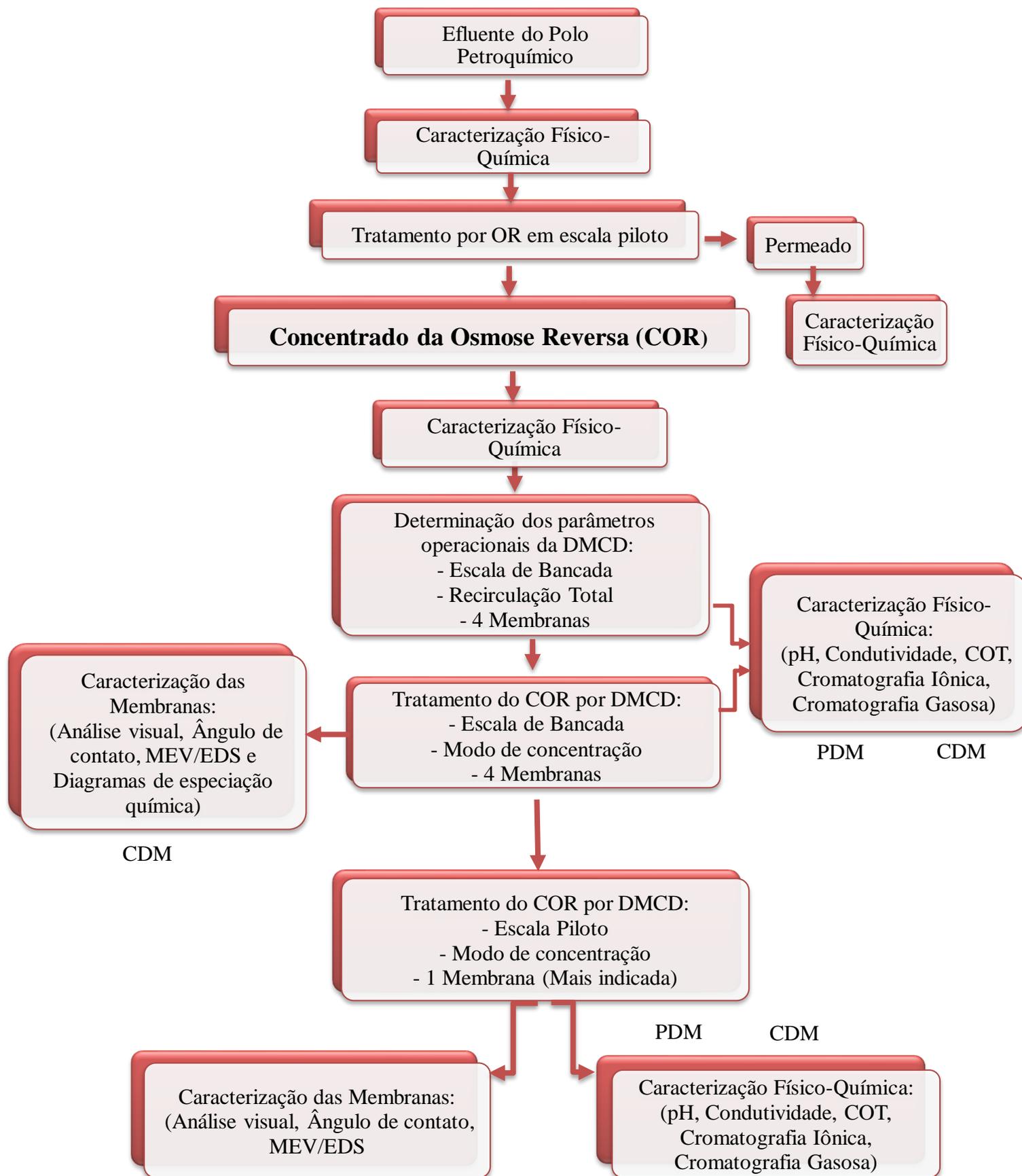


Figura 14. Fluxograma dos experimentos com Concentrado da Osmose Reversa.

4.1. Soluções de Alimentação

Foram utilizados três tipos de soluções de alimentação no processo de DMCD: água deionizada, soluções binárias e COR.

4.1.1. Soluções Binárias

A fim de verificar o comportamento das membranas empregadas na DMCD, cinco diferentes soluções binárias foram preparadas, individualmente, a partir de sais inorgânicos e soluções orgânicas com grau de pureza analítico em água deionizada. Na Tabela 2, pode-se verificar as soluções empregadas em cada ensaio, bem como seus valores de concentração.

Tabela 2. Reagentes utilizados no preparo das soluções binárias.

Nome do Produto	Fórmula Química	Concentração (g L ⁻¹)
Cloreto de Sódio P.A.	NaCl	2
Cloreto de Magnésio P.A.	MgCl ₂	2
Cloreto de Cálcio P.A.	CaCl ₂	2
Sulfato Sódio P.A.	Na ₂ SO ₄	2
Polietilenoglicol P.A. (420, 1500 e 4000)	C _{2n} H _{4n+2} O _{n+1}	2

Fonte: Propria autora

4.1.2. Concentrado da Osmose Reversa (COR)

O efluente utilizado neste trabalho é proveniente de uma indústria petroquímica, situada no Sul do Brasil. No parque industrial, o tratamento de efluentes é feito de forma convencional, através de três fases distintas: primária (física e química), secundária (biológica, com lodo ativado em aeração prolongada) e terciária (disposição em oito lagoas de estabilização em série), conforme descrito em (VENZKE et al., 2018a; VENZKE et al., 2018b; VENZKE et al., 2017). O efluente foi coletado após o tratamento terciário realizado na empresa, na lagoa nº 8, isto é, na última lagoa de estabilização, indicada na Figura 15.

Após a coleta, o efluente foi tratado por OR para gerar o COR, o qual foi utilizado nos experimentos de DMCD. Amostras de efluente foram coletadas 9 vezes para caracterização físico-química, conforme descrito no item 4.7 (Tabela 4), onde são apresentados a relação dos parâmetros e os respectivos métodos utilizados.



Figura 15. Coleta de efluente na Estação de Tratamento Convencional do Polo Petroquímico de Triunfo.

4.2. Membranas Hidrofóbicas

Nesta pesquisa, foram utilizadas quatro membranas microporosas hidrofóbicas planas em modelo comercial, então denominadas como membranas M1, M2, M3 e M4. As membranas M1 e M3 são fabricadas em politetrafluoretileno (PTFE), sendo que a membrana M1 possui uma camada de suporte de polipropileno (PP). Já as membranas M2 e M4, feitas à base de polietileno (PE), apresentam características semelhantes, porém, a membrana M4 tem porosidade relativamente mais baixa e maior ângulo de contato em relação à membrana M2. Os detalhes da produção das membranas de PE (M2 e M4) foram fornecidos pela Aquastill. Ambas as membranas são produzidas à base de UHMwPe (Ultra High Molecular Weight PolyEthylene), que é naturalmente hidrofóbico.

No entanto, para algumas aplicações, é necessário que a membrana seja oleofóbica. Logo, por meio de empresa terceira, a membrana M4 foi tratada mediante deposição de plasma a vácuo, com um material semelhante ao PTFE (não divulgado pelo fabricante). Além disso, na membrana oleofóbica (M4), a tensão superficial é menor que 18 dyne cm^{-1} (ISO 8296-2003), e o n-heptano não penetra na membrana (vide American Association of Textile Chemists and Colorists – AATCC, Test Method TM 118).

As principais características das membranas avaliadas foram fornecidas pelos fabricantes Clarcor e Aquastill, conforme demonstra a Tabela 3.

Tabela 3. Características das membranas utilizadas neste estudo.

Especificações	Membranas			
	M1	M2	M3	M4
Material	PTFE*	PE***	PTFE*	PE***
Camada de suporte	PP**	-	-	-
Tamanho do Poro (μm)	0,2	0,3	0,2	0,3
Espessura (μm)	150 – 250	76	72	76
Porosidade (%)	80	85	80	80
Ângulo de contato ($^{\circ}$)	128	107	133	118
Pressão de entrada do líquido (bar)	1.0	> 3,8	>4,0	> 4.0
Fabricante/modelo	Clarcor/ QL217	Aquastill/ Standard	Aquastill/ Teflon	Aquastill/ Oleophobic

PTFE* (politetrafluoretileno)

PP** (Polipropileno)

PE*** (Polietileno)

4.3. Montagem da Unidade Experimental (DMCD) de Bancada para o Tratamento das Soluções

Para o tratamento das soluções, foi montada uma unidade experimental de DMCD em escala de bancada mostradas nas Figuras 16 e 17, uma vez que o contato direto é o modo mais utilizado do processo de DM, pois a condensação ocorre dentro do módulo, permitindo uma forma de operação mais simples. Para o experimento, foi fabricada uma célula de acrílico (1) com profundidade, largura e comprimento de 1,0 cm, 9,5 cm e 13,8 cm, respectivamente. Na entrada e saída da célula de acrílico, as temperaturas do concentrado da destilação por membrana - CDM e do permeado da destilação por membrana - PDM foram monitoradas através de termômetros que foram acoplados ao sistema (Figura 18).

O tanque de alimentação do CDM (2) consiste em um reator de vidro encamisado com volume útil de 5 L. No tanque do PDM (3) foi utilizado um recipiente de vidro com capacidade para 1 L. Para manter as temperaturas da solução do CDM e do PDM constantes, foram utilizados dois banhos ultratermostáticos de aquecimento (4) e resfriamento (5) (marca Quimis,

modelo Q214M2) de aço inoxidável com sensores de temperatura, com capacidade de ajuste de temperatura entre -20°C e 120°C . No tanque de alimentação a temperatura foi monitorada através de um termômetro imerso na solução de alimentação. Depois, em um modo de contracorrente, efetuado por bombas de circulação (6), a vazão de alimentação e permeado foram canalizados para a célula acrílica com uma capacidade de bombeamento de $1,4\text{ L min}^{-1}$ e uma velocidade tangencial de $0,02\text{ m s}^{-1}$. O volume do recipiente de PDM (3) permitiu que o excesso de água do permeado transbordasse para um cilindro de medição (7), que foi usado para medir continuamente o peso por meio de uma balança eletrônica (8) (marca Gehaka, modelo BH 6000), cuja capacidade máxima é 6100 g e precisão de $0,01\text{ g}$. Os resultados avaliados foram registrados no computador (9) (marca Dell, modelo Inspiron 14).

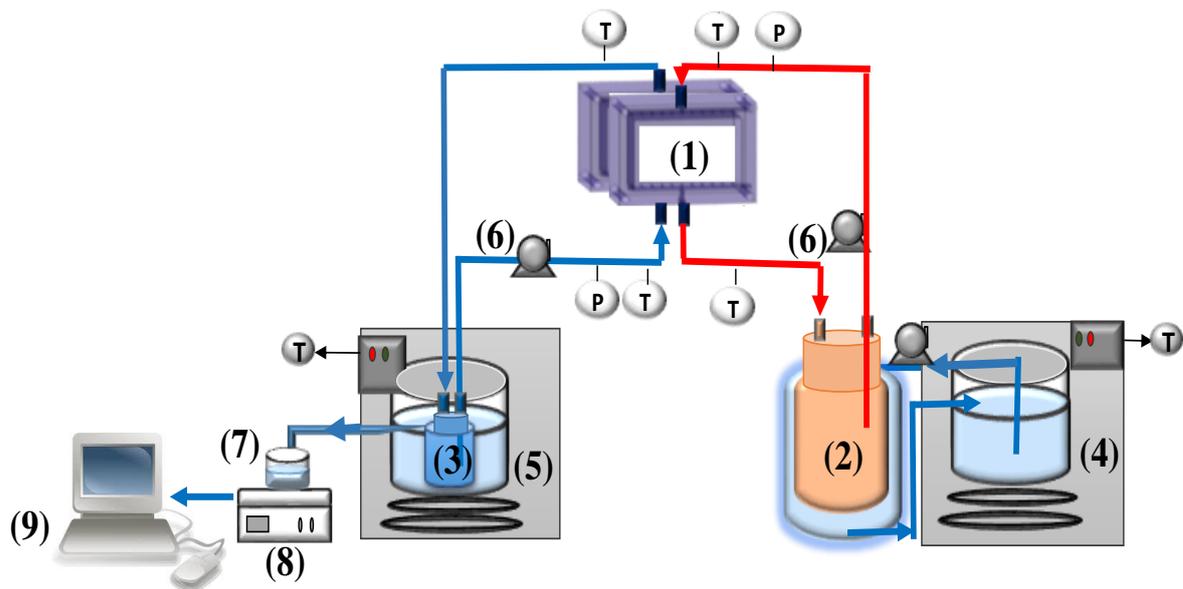


Figura 16. Esquema da instalação da DMCD de bancada: 1 - Célula de acrílica, 2 - Tanque de alimentação (CDM), 3 - Tanque do permeado (PDM), 4 - Banho ultratermostático de aquecimento, 5 - Banho ultratermostático de resfriamento, 6 - Bombas de circulação, 7 - Cilindro de medição, 8 - Balança eletrônica, 9 - Computador. (T= Temperatura e P = Pressão). Fonte: Autora (2021)



Figura 17. Equipamento de bancada de Destilação por Membrana de Contato Direto utilizado nos experimentos.

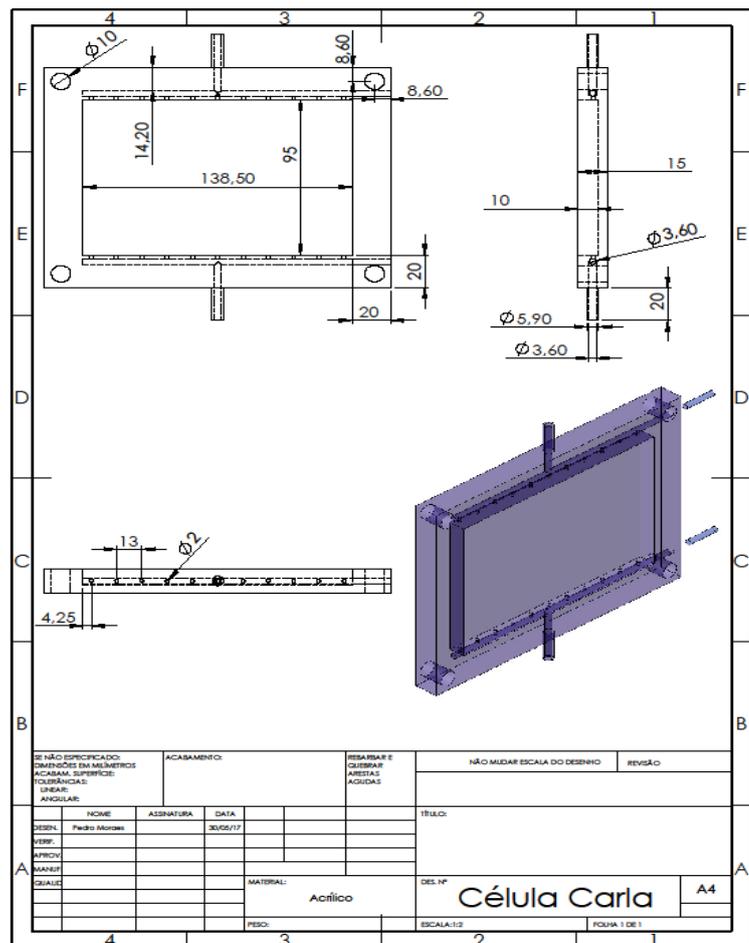
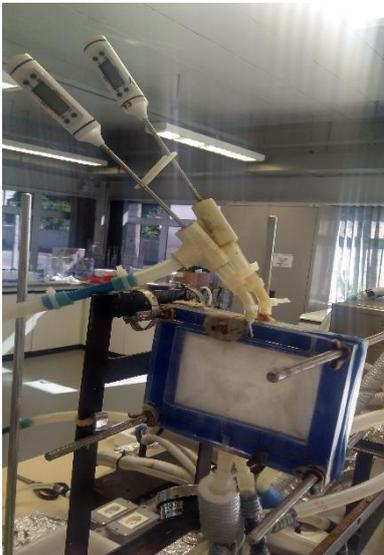


Figura 18. Foto da célula de acrílico utilizada no equipamento de DMCD de bancada e desenho com as dimensões.

4.4. Metodologia de Caracterização do Processo de DMCD

Primeiramente, o processo de DMCD, em escala de bancada, foi caracterizado através de experimentos, realizados em duplicata, com água deionizada e soluções binárias, para determinar o comportamento das diferentes membranas.

4.4.1. Caracterização do Processo com Água Deionizada

Inicialmente, o tanque de alimentação da unidade experimental de DMCD, em escala de bancada, foi abastecido com 5 L de água deionizada, o qual foi acoplado ao banho ultratermostático para ajustar a temperatura do sistema a uma temperatura de 60 °C, com uma precisão de $\pm 0,5$ °C. No tanque do permeado (PDM) utilizou-se 1 L de água deionizada, com condutividade elétrica de $2 \mu\text{S cm}^{-1}$, a uma temperatura de 20 °C, também com precisão de $\pm 0,5$ °C, mantida constante através do banho ultratermostático. Em seguida, em cada experimento, uma membrana (M1, M2, M3 e M4) foi acondicionada dentro da célula de acrílico com muito cuidado para não danificá-la. Os ensaios foram realizados em modo de recirculação total, onde o CDM e o PDM são recirculados para o tanque de alimentação, em diferentes temperaturas de alimentação (T_a) (50, 60 e 70 °C), e mantendo-se constante a temperatura de permeado (T_p) em 20 °C.

Após a estabilização da temperatura de ambos os banhos ultratermostáticos (aquecimento e resfriamento), o fluxo de permeado para cada membrana foi medido através da coleta de PDM, em uma proveta seca que foi previamente pesada na balança eletrônica. Na sequência coletou-se uma amostra de PDM marcando o tempo de 5 min (com um cronômetro digital com alarme, marca Incoterm e modelo 7651.02.0.00) e registrou-se o peso da proveta contendo a amostra de PDM no computador. O fluxo foi monitorado em intervalos de 5 min. até o término do experimento. Desta forma, o fluxo de massa do permeado (J) $\text{kg h}^{-1}\text{m}^{-2}$ foi calculado através da Equação (3):

$$J = \frac{\Delta M}{A \times \Delta t} \quad \text{Eq. (3)}$$

onde ΔM é a massa do permeado (kg), A é a área efetiva da membrana (m^2) e Δt (h) é o tempo de permeação (NAIDU et al., 2017).

Além disso, foram empregadas diferentes velocidades tangenciais (0,008, 0,009, 0,010 e 0,020 m s⁻¹) para avaliar o comportamento do fluxo de permeado. A velocidade tangencial (v_t) foi calculada através da Equação (4):

$$v_t = \frac{Q}{At} \quad \text{Eq. (4)}$$

onde Q é a vazão (m³ s⁻¹) e At é a área da seção transversal do canal do módulo da membrana (m²) (NAIDU et al., 2017).

4.4.2. Caracterização do Processo com Soluções Binárias

Depois dos ensaios realizados com água deionizada, foram efetuados ensaios com as soluções binárias de sais ou polietilenoglicol, Tabela 2, item 4.1.1, p. 51. Desta forma, o tanque de alimentação foi abastecido com 5 L da solução binária e ajustado a uma temperatura de 60 °C, mantida constante pela utilização de um banho ultratermostático. No presente estudo optou-se em operar o sistema com um temperatura moderada na alimentação, uma vez que os estudos realizados por Warsinger et al. (2015), Naidu et al. (2017) e Tow et al. (2018) recomendam operar o sistema de DMCD com temperaturas mais baixas na alimentação para evitar incrustações na membrana. Já no tanque do PDM utilizou-se 1 L de água deionizada, com condutividade elétrica de 2 µS cm⁻¹, a uma temperatura de 20 °C, também com precisão de ± 0,5 °C, que foi ajustada, através do banho ultratermostático. Cada ensaio foi realizado com uma membrana diferente (M1, M2, M3 e M4), em modo de concentração, onde o PDM é recolhido separadamente e a corrente do CDM é recirculada ao tanque alimentação.

Em diferentes fatores de concentrações volumétricas (3, 6, 9 e 12 vezes), amostras de PDM e CDM foram coletadas para caracterização físico-química (pH, condutividade, COT e cromatografia iônica). Após as coletas, as amostras foram armazenadas sob refrigeração, a 4°C, e restabelecidas à temperatura ambiente (20-25 °C) antes da realização das análises. O fator de concentração volumétrico (FCV) foi determinado conforme a Equação (5) (NGUYEN et al., 2017).

$$FCV = \frac{V_a}{V_c} \quad \text{Eq. (5)}$$

onde V_a e V_c são, respectivamente, os volumes da alimentação e do concentrado.

Além disso, o fluxo do permeado também foi avaliado em função da TRA, que foi calculada a partir da Equação (6):

$$TRA = \left(\frac{V_P}{V_a} \right) \times 100\% \quad \text{Eq. (6)}$$

onde V_P e V_a são os volumes do permeado e de alimentação, respectivamente.

Durante os experimentos foram realizadas medições de temperatura, através dos termômetros, que foram instalados na entrada da célula de acrílico para medir a temperatura na superfície da membrana de alimentação e na superfície da membrana do permeado, bem como no tanque da solução de alimentação e no tanque da solução no permeado. As medidas das temperaturas foram utilizadas para calcular o CPT, conforme Equação (1).

4.5. Metodologia para o Tratamento do COR

4.5.1. Tratamento do Efluente Petroquímico por Osmose Reversa

O sistema piloto de OR, empregado para o tratamento do efluente do polo petroquímico, foi fabricado pela Sultech. O mesmo é composto por quatro módulos de membranas, quadro elétrico, condutivímetro e termômetro on-line, além de medidores de vazão, manômetros, duas bombas de alta pressão e um filtro de cartucho. Este sistema piloto opera com pressão máxima de trabalho de 40 bar, produzindo $1 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ de permeado da osmose reversa (POR). A Figura 19 apresenta o equipamento utilizado.



Figura 19. Sistema piloto de OR utilizado nos experimentos.

Para os experimentos utilizou-se apenas um módulo, no qual foi utilizado uma membrana de poliamida em espiral, BW 30 (4040) (Filmtec, Dow Chemical), com uma área de membrana de $7,2 \text{ m}^2$. Em um trabalho anterior (Lemmertz et al., 2015) onde foi avaliado o desempenho da OR em relação ao mesmo efluente, as melhores condições encontradas foram para a pressão de 8 bar. A pressão osmótica da solução de alimentação foi $\sim 0,79$ bar, calculada pela equação de Van't Hoff (Wilson e Stewart, 2013). Dessa forma, os ensaios foram realizados com uma pressão de 8 bar e o sistema foi operado a uma vazão volumétrica de $0,6 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, atingindo uma recuperação de água de 50%, descarregando-se em torno de 300 L h^{-1} de COR (Venzke et al., 2018a). No final dos experimentos, amostras de permeado da osmose reversa (POR) e do COR foram coletadas para caracterização físico-química, conforme descrito no item 4.7 (Tabela 4).

4.5.2. Tratamento do COR por DMCD em Escala de Bancada

Na Figura 20, pode ser visto um esquema simplificado do processo, demonstrando que o efluente utilizado nos experimentos foi captado na Lagoa 8 do Polo Petroquímico. Em seguida, o efluente foi submetido ao tratamento efetuado pela OR. Depois, encaminhou-se o COR ao processo de DMCD de bancada, já apresentado na Figura 16.

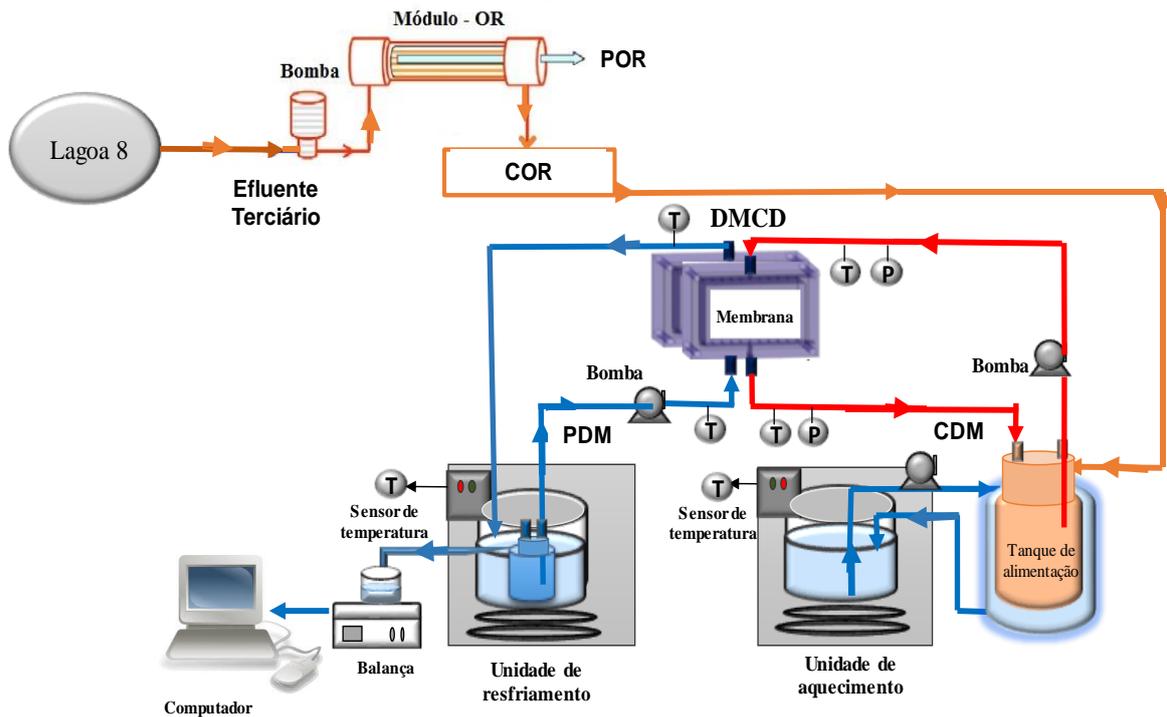


Figura 20. Esquema simplificado do processo de OR e DMCD em escala de bancada.

A operação da DMCD em escala de bancada realizadas em duplicata com alimentação de COR incluem ensaio em modo de recirculação total e em modo de concentração, e podem ser sintetizadas pelas seguintes etapas:

I - Partida do Sistema: O tanque de alimentação da unidade experimental de DMCD, em escala de bancada, foi abastecido com 5 L de COR, adotou-se o mesmo procedimento, conforme citado no item 4.4.2, p. 57.

II - Monitoramento do fluxo do permeado: O procedimento foi o mesmo referenciado no item 4.4.2, p. 57.

III - Modo de recirculação total: Nos testes efetuados em modo de recirculação total (onde o CDM e o PDM são recirculados ao tanque de alimentação), as amostras foram coletadas no início e no término de cada ensaio. A sua caracterização físico-química foi realizada de acordo com a metodologia apresentada no item 4.7, p. 65.

IV - Modo de concentração: Neste ensaio em particular, o PDM é recolhido separadamente, e a corrente de concentrado é recirculada ao tanque de alimentação, sendo

a amostra recolhida e medida em provetas. Aqui, em diferentes fatores de concentrações volumétricas, amostras de PDM e o CDM também foram coletadas para caracterização físico-química. O FCV foi determinado conforme a Equação (5) (Nguyen et al., 2017), já mencionado anteriormente.

Depois, a eficiência da rejeição, R (%) foi determinada pela Equação (7):

$$R (\%) = \left(1 - \frac{C_P}{C_a}\right) \times 100 \quad \text{Eq. (7)}$$

onde C_a (mg L^{-1}) é a concentração na alimentação e C_P (mg L^{-1}) é a concentração no permeado (NGUYEN et al., 2017).

Durante os experimentos também foram realizadas medições para calcular o CPT, conforme já citado na Equação (1).

Além disso, o fluxo do permeado também foi avaliado como uma função da TRA, que foi calculada a partir da Equação (5), já mencionada.

V- Término do ensaio e desligamento do sistema: após a coleta da amostra final do CDM e do PDM, os banhos foram desligados e as bombas de recirculação também foram desligadas.

4.5.3. Tratamento do COR por DMCD em Escala Piloto

Nestes experimentos, o efluente utilizado nos testes também foi captado na Lagoa 8 do Polo Petroquímico e tratado por OR como apresentado no item 4.5.1, p. 58. O COR foi então tratado pelo processo de DMCD, em escala piloto, com o equipamento da marca Aquastill. Os ensaios foram realizados em duplicata com a membrana M4, pois esta mostrou ser mais resistente à incrustações, uma vez que apresentou o menor decaimento de fluxo durante os ensaios com a DMCD de bancada, sendo, neste caso, a mais indicada para tratar o COR. A seguir, nas Figuras 21 e 22, pode-se observar uma representação esquemática do processo e o equipamento de DMCD em escala piloto, respectivamente.

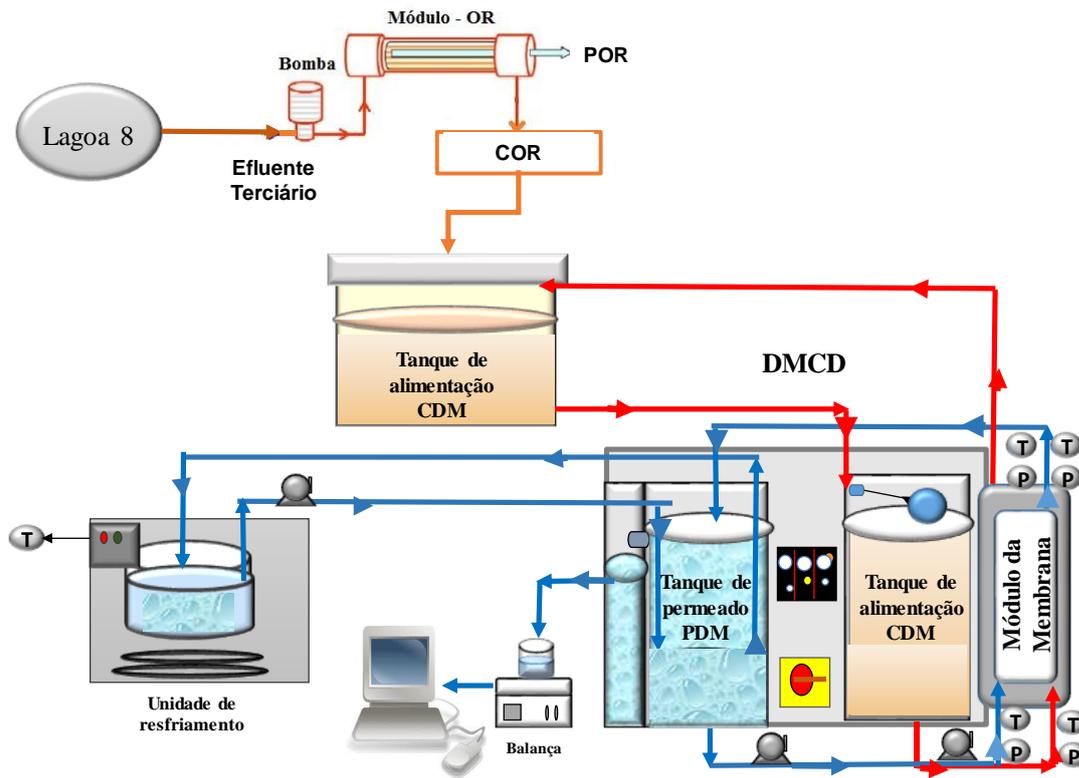


Figura 21. Representação esquemática do processo de OR e DMCD piloto.

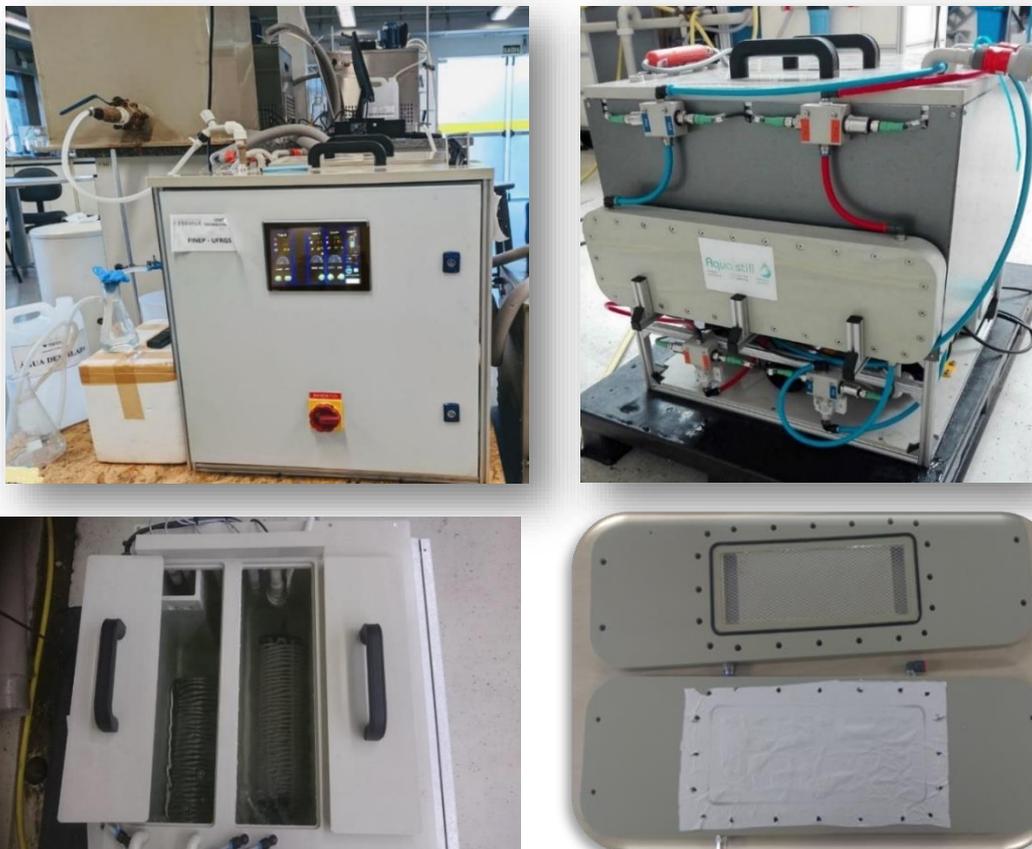


Figura 22. Equipamento de DMCD, em escala piloto, e o módulo de membrana utilizado nos experimentos do COR.

Na Figura 22, pode-se observar algumas imagens do equipamento de DMCD. A unidade piloto, que possui dimensões externas de 75x65x70cm, foi fabricada por componentes modulares de alumínio padronizados. Os tanques desta unidade são feitos de PP, totalizam três compartimentos: tanque de alimentação, com capacidade de 30 L, tanque de permeado, com capacidade de 25,4 L, e tanque coletor de permeado, com capacidade de 2,4 L. Também foi utilizado um tanque extra de alimentação de 150 L para armazenamento do COR.

Além disso, o sistema igualmente possui três bombas, sendo que duas delas são empregadas na circulação da alimentação e do permeado, e uma, no retorno do permeado. Todas as bombas utilizadas são da marca Pan World, modelo NH-100-PX. Ademais, o tanque de alimentação possui uma serpentina de aquecimento elétrico, enrolada em espiral, com revestimento de Teflon, da marca Enon, com potência de 3 kW. No caso, a elevação da temperatura é automaticamente controlada, e como meio de proteger o elemento de aquecimento, a mesma desliga-se quando um nível baixo for detectado. Já o tanque do permeado possui duas serpentinas de inox, pelas quais recirculam água deionizada proveniente dos banhos ultratermostáticos externos fabricados em aço inox com sensores de temperatura e capacidade de ajuste entre -20°C e 120°C , da marca Quimis, modelo Q214M2.

Todo o processo é controlado por um painel eletrônico, o qual dispõe de um Controlador Lógico Programável (CLP), sendo o registrador de dados capaz de armazenar informações sobre os parâmetros de temperatura, pressão e vazão. A unidade também possui quatro medidores de temperatura da marca Burkert ($0-100^{\circ}\text{C}$), modelo 8031, assim como dois medidores de pressão da marca Burkert ($0-1\text{ bar}$), modelo 8316, e dois da marca JUMO ($0-0,1\text{ bar}$), modelo Midas S06, além de dois medidores de fluxo, marca Burkert Low-flow, modelo 8031, que pode ser ajustado ao painel ($40-170\text{ L h}^{-1}$), no modo manual e automático. Por fim, o módulo de membrana da instalação, feito materialmente de PP, tem as dimensões de $0,4 \times 10,0 \times 23,0\text{ cm}$ (profundidade, largura e comprimento, respectivamente), com uma área efetiva de $0,023\text{ m}^2$.

As operações realizadas na DMCD em escala piloto com alimentação de COR podem ser sintetizadas pelas seguinte etapas:

I - Partida do Sistema: o tanque de alimentação da unidade de DMCD em escala piloto foi abastecido com 30 L de COR, tendo o mesmo sido acoplado a outro tanque de alimentação de 150 L. O volume do tanque de alimentação da mencionada unidade foi monitorado através de uma boia de plástico, marca Astra, modelo TBB1 $\frac{1}{2}$, de modo a

evitar que o tanque esvaziasse e causasse danos à serpentina de aquecimento - a temperatura do tanque da unidade foi ajustada a 60 °C. Já no tanque do PDM, utilizou-se 25,4 L de água deionizada, com condutividade elétrica de 2 $\mu\text{S cm}^{-1}$, o qual esteve interligado a um reservatório menor, com capacidade de 2,4 L, para o recolher o PDM gerado durante o tratamento do CDM - a temperatura deste tanque, por sua vez, foi ajustada a 20 °C. Em seguida, a membrana M4 foi acondicionada dentro do módulo, com uma área efetiva de 0,023m², conforme demonstrado à Figura 22. Por conseguinte, em um modo de contra-corrente, efetuado por bombas de circulação, os fluxos de alimentação e permeado foram canalizados para o módulo com uma capacidade de bombeamento de 1,4 L min⁻¹ e uma velocidade tangencial de 0,02 m s⁻¹.

II - Monitoramento do fluxo do permeado: Este procedimento foi o mesmo descrito no item 4.4.1, p 56.

III - Modo de concentração: Este procedimento foi o mesmo referenciado no item 4.5.2, subitem IV, p. 60.

IV- Término do ensaio e desligamento do sistema: após a coleta da amostra final do CDM e do PDM, os banhos foram desligados e o equipamento piloto também foi desligado.

4.6. Limpeza das Membranas

Após o término de cada teste no equipamento de bancada, as membranas foram limpas, através do canal de alimentação, com a descarga de 1 L de água deionizada a 60 °C, na velocidade tangencial de 0,02 m s⁻¹. A água deionizada fluiu até alcançar um fluxo de permeado estável (sem incremento subsequente), que foi considerado o valor do fluxo de permeado restaurado. Entre cada ensaio, as membranas também foram lavadas com água deionizada a 60 °C, até que atingissem pelo menos 90% do valor inicial do aludido fluxo. Na DMCD em escala piloto, a membrana M4 foi limpa com a passagem de 30 L de água deionizada, a 60°C, igualmente por meio do canal de alimentação, na velocidade tangencial de 0,02 m s⁻¹. Não obstante, para restabelecer o fluxo em 90%, foi igualmente necessário uma limpeza manual, efetuada com HCL a 2%, no qual foi utilizada uma esponja macia para a remoção dos depósitos na superfície da membrana.

4.7. Metodologia Analítica

Os ensaios foram realizados no Laboratório Aquário da Universidade FEEVALE, a incluir algumas análises das amostras coletadas, outras análises foram realizadas no laboratório da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (LACOR – PPGE3M). A seguir é apresentada uma relação dos parâmetros analisados e dos métodos utilizados para a caracterização das soluções (Tabela 4).

Tabela 4. Parâmetros de análises para caracterização dos efluentes e soluções e os respectivos métodos empregados nas análises.

Parâmetros	Metodologia
Condutividade	Foi determinada pelo condutivímetro, marca Quimis, modelo Q405M2. Este equipamento foi periodicamente calibrado, com soluções padrão de condutividade 74, 1.412 e 12.880 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.
pH	Foi determinado pelo método potenciométrico utilizando 2 diferentes peagômetros, sendo eles, peagômetro marca Meter, modelo PHS-3E e peagômetro DM-22 marca Digimed. Estes equipamentos foram periodicamente calibrados com soluções padrão de pH 4,01, 6,86 e 9,18 e os resultados expressos em temperatura ambiente.
Cálcio Cloreto Nitrato Fosfato Sulfato Sódio Magnésio	Os ions inorgânicos foram analisadas por cromatografia iônica em um equipamento DIONEX ICS 3000 acoplado a um detector de condutividade. Para a análise dos ânions e cátions, as colunas utilizadas foram as IonPac® AS23 2 × 250 mm e a IonPac® CS12A 2 × 250 mm, respectivamente. Os eluentes consistem em 4,5 mmol L ⁻¹ de Na ₂ CO ₃ e 0,8 mmol L ⁻¹ de NaHCO ₃ para a detecção de ânions e 11 mmol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ para as análises de cátions, respectivamente.
Sólidos Suspensos Totais Sólidos Totais Sólidos Dissolvidos Totais	Os sólidos foram analisados pelo método gravimétrico (Standard Methods)
DQO	Foi determinada pelo método titulométrico com refluxo aberto (Standard Methods)
Alcalinidade	Foi determinada pelo método titulométrico (Standard Methods)
Ferro	Foram analisados por Espectrometria de Absorção Atômica de Chama (Spectra AA 110, Varian Zeenit 600, Analytc Jena)
Cor	Foi determinado pelo método colorimétrico (Standard Methods)
Carbono Orgânico Total (COT)	As análises de COT foram realizadas por combustão catalítica térmica a 680°C em um aparelho TOC-L CPH Shimadzu. Este estava equipado com tubo de combustão normal com esferas catalíticas de platina e acoplado a um injetor automático ASI-L Shimadzu. O equipamento foi previamente calibrado com soluções padrão de biftalato de potássio e o método utilizado foi o carbono orgânico não-purgável, que quantifica o carbono orgânico presente sob forma não volátil na amostra.

A identificação qualitativa dos compostos orgânicos presentes no COR e após o tratamento por DMCD foi realizada através da técnica de MDGC/GCMS, com confirmação por comparação com banco de dados da biblioteca National Institute of Standards and Technology- (NISTMS-2008). As análises foram realizadas em um cromatógrafo a gás, modelo MDGC/GCMS – QP2010 da Shimadzu, nas condições: modo scan, faixa de varredura 35 a 400 u e coluna Rxi-1ms de sílica (30 m x 0,25 mm x 0,5 µm). Para análise foi utilizado um amostrador automático da marca OAC da Shimadzu com um volume de injeção de 1µL. A Tabela 5 indica as condições de operação do MDGC/GCMS.

Tabela 5. Condições de operação do cromatógrafo gasoso acoplado à espectrometria de massas.

Volume de Injeção	1 µL
Temperatura do Injetor	280 °C
Modo de Injeção	Split pulsado
Injeção	Automática
Temperatura Inicial	60 °C
Taxa de Aquecimento 1	18 °C/min até 200 °C
Temperatura Final 1	200 °C por 6 min
Taxa de Aquecimento 2	6 °C /min até 280 °C
Temperatura Final 2	280 °C por 15 min
Temperatura da Interface	250 °C
Temperatura da Fonte de Íons	200 °C

Fonte: Autora (2021)

As extrações das amostras foram realizadas de acordo com o método utilizado pela Central Analítica da Universidade Feevale. Para a extração, foram utilizados os seguintes reagentes: água ultrapura, metanol P.A, ácido nítrico, diclorometano P.A, hexano P.A e solução diclorometano:hexano (1:1). Primeiramente, realizou-se a filtração de 500 mL da amostra com membrana de celulose. Posteriormente, a amostra filtrada foi acidificada com ácido nítrico até pH 3. Em seguida, os cartuchos Strata-X foram ativados, através de 10 mL de diclorometano:hexano (1:1) e 10 mL de metanol P.A, ambos com fluxo de 5 mL min⁻¹. Depois, os cartuchos foram limpos com 20 mL de água ultrapura, com fluxo de 5 mL.min⁻¹. Após as amostras terem sido completamente extraídas, os cartuchos foram secados com gás nitrogênio. Para a eluição das amostras, utilizou-se 10 mL da solução de diclorometano:hexano (1:1), que foi armazenada em tubos de ensaios, e em sequência, os cartuchos permaneceram no vácuo por

30 min. Por fim, os extratos foram evaporados com gás nitrogênio em fluxo fraco até a secura, e depois, o material seco foi ressuspensionado com diclorometano P.A.

4.8. Análise das Membranas

4.8.1. Análise Visual da Membrana

A análise visual teve por objetivo avaliar o perfil de acúmulo de material sobre a membrana e identificar as regiões afetadas.

4.8.2. Análises das Membranas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (EDS)

As análises de MEV foram realizadas em um equipamento da marca JSM, modelo 6510LV, com sistema computacional de aquisição de imagens. Para obter informações sobre a composição química, tal equipamento também está acoplado com o EDS da marca Thermo Scientific, modelo 6742A-1UES-SN. Antes da análise, para que suas superfícies se tornassem condutoras, as membranas foram metalizadas com ouro em uma câmara metalizadora (marca Dentom Vacuum, modelo Desk V). Posteriormente, foram realizadas as devidas micrografias das membranas (M1, M2, M3 e M4) para análise da morfologia da superfície das membranas virgens, nas membranas pós-tratamento com CDM e nas membranas pós-limpeza com água deionizada. Na membrana M4 também foi realizada uma micrografia pós-limpeza com HCL 2%. A imagem de microscopia eletrônica de varredura foi realizada a uma voltagem de 10 kV, enquanto um diâmetro de ponto de cerca de 3 nm foi usado para a análise de EDS.

4.8.3. Medições do Ângulo de Contato da Água

As medições do ângulo de contato das membranas (M1, M2, M3 e M4) foram realizadas com as membranas virgens, pós-tratamento com CDM, pós-limpeza com água deionizada e pós-limpeza com HCl 2%. Inicialmente, foram determinadas as reduções hidrofóbicas das membranas usadas, bem como a recuperação da hidrofobicidade após a sua limpeza. Depois de utilizadas, foram nelas realizados pequenos cortes (2 cm de largura e 4 cm de comprimento). Em seguida, as membranas foram secadas ao ar antes da análise. A medida do ângulo de contato

com a água foi realizada pelo método de gota séssil, utilizando um goniômetro (Phoenix Mini), com 1,8 a 2,0 μL de gota de água Milli-Q na superfície da membrana seca.

4.9. Diagramas de Especificação Química: Software HydraMedusa®

Dos dados obtidos nos ensaios com COR e pós-tratamento com CDM, em auxílio de sua interpretação, foram construídos os diagramas de especificação química das soluções de trabalho no Software HydraMedusa®. Neste caso, os programas Hydra e Medusa atuam de forma complementar: com o Hydra, é possível selecionar os elementos químicos relevantes para o sistema em estudo, e o programa localiza, em seu banco de dados, os íons, complexos e fases sólidas que podem ocorrer no sistema, assim como as constantes de equilíbrio de formação correspondentes. Já o Medusa, seguindo as informações do Hydra, permite que seja construído o diagrama, a partir da definição das variáveis do sistema, como o pH e a concentração das espécies presentes.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, apresentam-se os resultados obtidos durante a realização da pesquisa. Primeiramente, são demonstrados os ensaios preliminares, realizados na DMCD, tais como a caracterização das quatro membranas empregadas em relação ao fluxo de permeado, em diferentes temperaturas de alimentação, bem como o efeito da velocidade tangencial sobre este fluxo.

A seguir, são descritos e analisados os resultados do tratamento com as soluções binárias, bem como os do efluente petroquímico tratado pela OR, sendo inclusive apresentados os resultados do tratamento do COR por DMCD em escala de bancada e modo de recirculação total, a qual ocorreu por um período de operação de 10 dias, sem a interrupção do sistema. Depois, os tratamentos em escala de bancada e piloto, ambos em modo de concentração, foram realizados para avaliar o fluxo de permeado em função do FCV, bem como a TRA.

Ressalta-se que, durante a operação da DMCD, tanto em escala de bancada quanto piloto, foram acompanhados alguns parâmetros considerados importantes (condutividade, pH, cloretos, nitrato, sulfato, sódio, magnésio, cálcio e o carbono orgânico total) para monitorar a eficiência de tratamento do sistema. Ao final da operação da DMCD, foram procedidas análises visuais, MEV, EDS e medições do ângulo de contato das membranas, tanto antes quanto após a operação, justamente para avaliar o comportamento das mesmas depois dos ensaios.

5.1. Caracterização das Membranas Hidrofóbicas

5.1.1. Efeito da Temperatura da Alimentação no Fluxo do Permeado

Como já foi apresentado anteriormente neste trabalho a chamada “força-motriz” do processo de destilação por membrana é a diferença entre as pressões de vapor do solvente no lado quente (CDM) e no lado frio (PDM). Assim, a força-motriz depende da diferença de temperatura entre o CDM e o PDM, sendo a temperatura de alimentação um dos parâmetros operacionais da DMCD que controla o fluxo de permeado. Primeiramente, o fluxo de permeado das membranas novas foi determinado com uso de água deionizada. Os resultados apresentados a seguir na Figura 23 ilustram a influência das temperaturas de alimentação (em 50, 60 e 70 °C) na variação do fluxo permeado quando água deionizada foi usada para as quatro membranas testadas, as quais possuem diferentes tamanhos de poros, materiais, espessura, porosidade e hidrofobicidades. E como já era esperado, foi possível observar nesta figura que o aumento da

temperatura de entrada de alimentação provocou um aumento do fluxo através das membranas (mantendo-se a temperatura do PDM constante em 20°C), o que está de acordo com os resultados publicados anteriormente por El-Abbassi et al. (2012).

Nessas circunstâncias, as quatro membranas testadas apresentaram diferentes fluxos de permeado, sendo a mais espessa entre elas (membrana M1) a que apresentou os menores fluxos de permeado, pois o fluxo é inversamente proporcional à espessura da membrana, uma vez que quanto maior a espessura da membrana, menor será a transferência de calor e o transporte de massa através da membrana, devido à troca de calor entre as correntes. Estes efeitos antagônicos indicam que existe uma faixa ótima para a espessura da membrana para qual o fluxo é máximo, esta espessura está entre 50 a 100 μm (DRIOLI et al., 2015; SHIRAZI e KARGARI, 2015). Por outro lado, a membrana M3, com maior hidrofobicidade e menor espessura, apresentou os maiores fluxos de permeado. Zuo et al. (2016) relatam que as membranas de PTFE demonstram um potencial para atingir altos fluxos de permeado em DM, justamente por apresentarem uma alta hidrofobicidade.

Depois, observa-se que as membranas M2 e M4, fabricadas pelo material de PE, apresentaram os mesmos fluxos de permeado nas três temperaturas testadas, pois as características de ambas as membranas são bastante semelhantes.

Como pode ser visto na Figura 23, para todas as membranas analisadas, o fluxo permeado duplicou ao aumentar-se a temperatura de alimentação de 50 para 70 °C, o que é devido ao aumento da pressão de vapor de água após uma dependência do tipo Arrhenius à temperatura, ou seja, quanto maior a temperatura, maior será o fluxo de permeado (KHAYET, 2011; KIAI et al., 2014).

Além disso, uma temperatura de alimentação mais alta é benéfica, pois reduz a viscosidade da solução de alimentação e, desse modo, diminui a espessura da camada limite de transferência de massa e calor (NAIDU et al., 2017). Não obstante, outros trabalhos puderam contemplar que temperaturas mais altas aumentam o consumo de energia e as incrustações na superfície da membrana (NAIDU et al., 2017; SHIRAZI e KARGARI, 2015). Desta forma, os próximos ensaios foram realizados a temperatura intermediária de 60°C na alimentação.

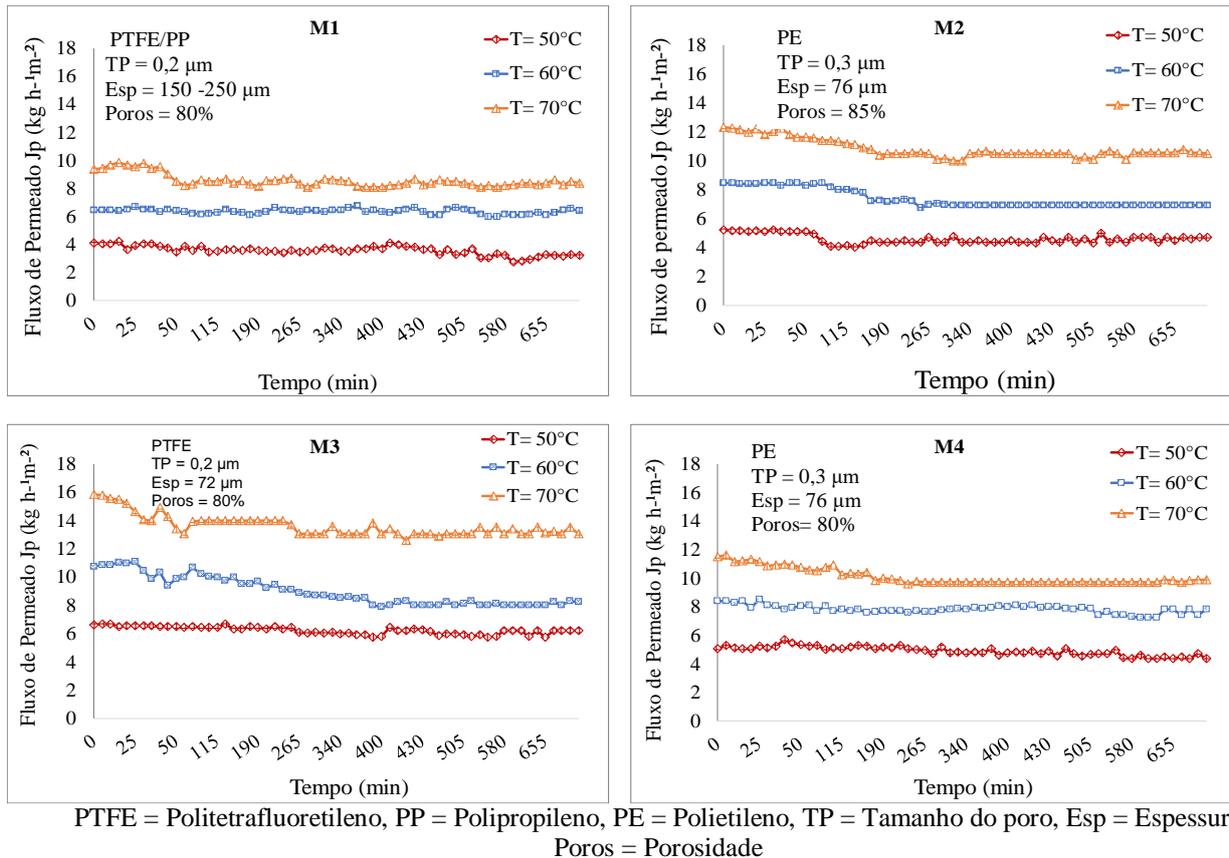


Figura 23. Evolução do fluxo de permeado para água deionizada para diferentes temperaturas de alimentação. T_a = (50, 60 e 70 °C) e Temperatura do permeado T_p = (20 °C).

5.1.2. Efeito da Velocidade de Alimentação sobre o Fluxo do Permeado

O fluxo em módulos de destilação por membranas por contato direto é influenciado pelo regime de escoamento, principalmente no lado da alimentação, devido aos efeitos de polarização de temperatura e concentração apresentados no item 3.2.7. Assim, o fluxo de permeado está intimamente relacionado à dinâmica do fluido, podendo ser melhorado ao aumentar-se a velocidade de alimentação, tal como mostrado na Figura 24. Por isso, para todas as membranas em teste, ao utilizar-se água pura como alimentação, o fluxo de permeado intensificou-se à medida que a velocidade foi aumentada, estando de acordo com as pesquisas realizadas por Criscuoli et al. (2008), Zhang et al. (2012) e Yang et al. (2017) demonstrando um comportamento assintótico.

Para os ensaios com CDM, optou-se por operar o sistema DMCD com a maior velocidade de alimentação ($0,020 \text{ m s}^{-1}$), pois velocidades tangenciais maiores resultam em número de Reynolds mais elevados, diminuindo a espessura da camada limite e elevando, assim, os coeficientes de transferência de massa e calor (ALKHUDHIRI et al., 2012), ao mesmo

tempo, em que se reduz o efeito de polarização de temperatura e concentração e, conseqüentemente, aumenta a produtividade em termos dos fluxos de permeado (Pantoja, 2015). Alguns pesquisadores também observaram que o fluxo de permeado aumenta com a velocidade de alimentação, tendendo a um valor assintótico quando é rápido o suficiente (IZQUIERDO-GIL et al., 2008; YANG et al., 2011).

De toda maneira é importante observar a característica da membrana em relação à pressão de entrada do líquido, pois uma velocidade de alimentação mais acentuada resultará em uma pressão mais alta no sistema, condição em que a água residual pode vir a penetrar na membrana, reduzindo, com isso, a qualidade do PDM.

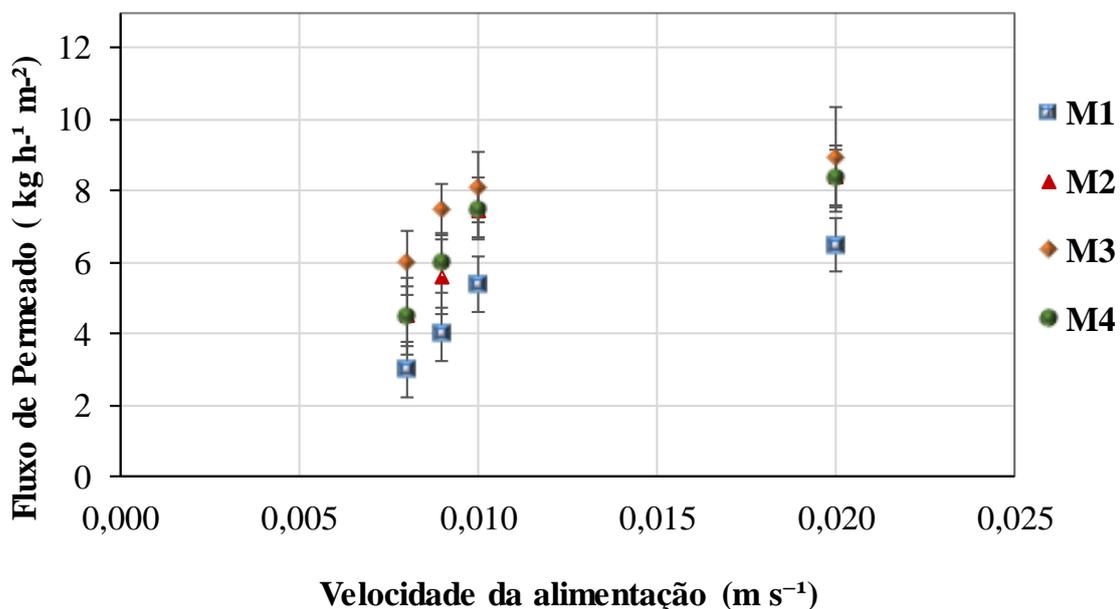


Figura 24. Efeito da velocidade da alimentação sobre o fluxo do permeado.

5.2. Soluções Binárias

5.2.1. Soluções Inorgânicas

Os principais íons inorgânicos identificados no efluente real do polo petroquímico, após o tratamento convencional, são os íons Ca, Mg, SO₄, SiO₂ e Cl, dentre outros sais que também foram identificados. Nesse sentido, foram preparados quatro tipos de soluções binárias, com o propósito de investigar a interação desses íons com a superfície das membranas (M1, M2, M3

e M4), além de facilitar a compreensão do comportamento das incrustações que nelas poderiam ocorrer. As concentrações das soluções binárias utilizadas estão descritas no item 4.1.1, p. 51.

À Figura 25, observa-se a evolução do fluxo de permeado ao longo do tempo de 72 h, em ensaios que foram realizados em modo de concentração. Dessa forma, ao comparar o comportamento dos fluxos das membranas para as soluções testadas, percebe-se que, para as soluções binárias de NaCl e de Na₂SO₄, todas as membranas apresentaram um fluxo constante, evidenciando um decaimento após 55 h de teste. Porém, logo no início da operação, os sais de CaCl₂ e MgCl₂ apresentaram um decaimento de fluxo mais acentuado, mais precisamente, após 15 h, sendo que este mesmo comportamento foi observado para todas as membranas.

De acordo com Wong et al. (2016), esse fenômeno é provavelmente causado pela formação de uma camada de depósitos na superfície da membrana, fornecendo uma resistência térmica adicional e ocasionando um aumento da polarização de temperatura, o que leva à redução da força motriz através da membrana, reduzindo o fluxo do permeado. Acredita-se que este mesmo fato também ocorreu nestes ensaios, pois, ao final dos experimentos, constatou-se um aumento no coeficiente de polarização de temperatura de 0,5 para 1,0.

Segundo Tijing et al. (2015), as incrustações por *scaling* mais comuns em DMCD são CaCO₃, CaSO₄, CaCl₂, MgCl₂, BaSO₄, SrSO₄, MgSO₄, Fe₂O₃, Al₂O₃ e SiO₂. No entanto, vários fatores afetam a incidência das incrustações, tais como o grau de supersaturação, as condições de fluxo e a temperatura da solução, inclusive as propriedades da água e da superfície da membrana, como rugosidade e morfologia, além do tipo de material de substrato, como partículas ou impurezas na água. Gryta (2011) ainda enfatiza que o *scaling* causa uma molhabilidade progressiva à membrana, implicando no declínio do fluxo de permeado e da eficiência de separação.

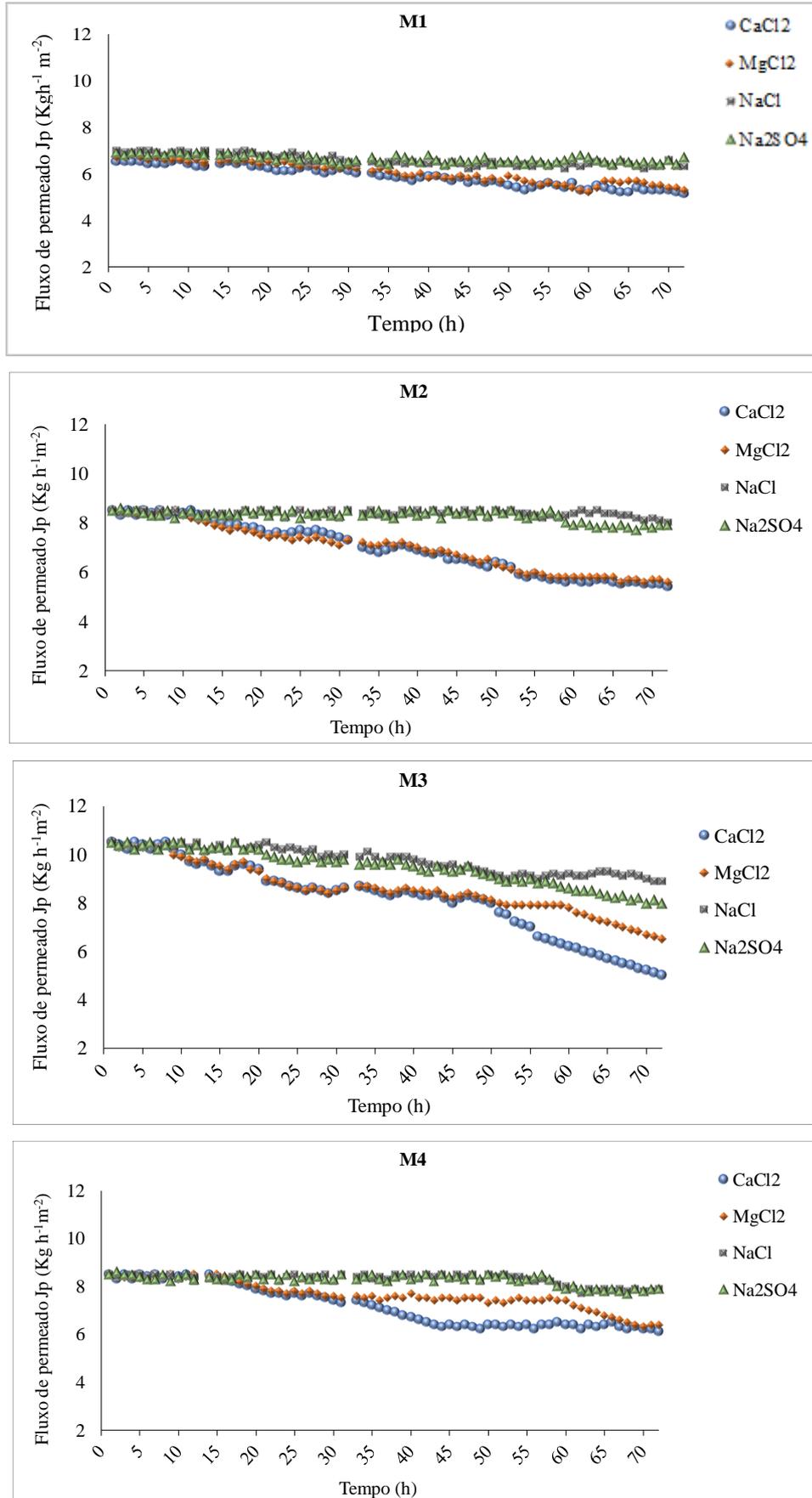


Figura 25. Evolução do fluxo de permeado ao longo do tempo para os sais de Cloreto de Cálcio (CaCl_2), Cloreto de Magnésio (MgCl_2), Cloreto de Sódio (NaCl) e Sulfato de Sódio (Na_2SO_4).
 $T_a = (60 \text{ }^\circ\text{C})$ e $T_p = (20 \text{ }^\circ\text{C})$. Tempo do ensaio em modo de concentração: 72 h.

Na Figura 26, é apresentado o fluxo normalizado do tratamento das soluções binárias em função do FCV para as quatro membranas, que atingiram diferentes valores neste quesito. Observa-se que, durante o tratamento das soluções de NaCl e Na₂SO₄, todas as membranas apresentaram uma redução do fluxo a partir do fator de concentração de 5 vezes. Contudo, para o tratamento dos sais de CaCl₂ e MgCl₂, essa redução pôde ser notada a partir da concentração de 3 vezes.

Essa redução de fluxo de permeado está diretamente associada ao aumento do FCV da alimentação, pois, à medida que ocorre uma elevação do FCV, há um aumento da concentração de solutos, e também surge um efeito de polarização de concentração mais intenso nas superfícies das membranas (KIAI et al., 2014). Tijing et al. (2015) também explicam que, na condição supersaturada, há mais tendência para íons, partículas precipitadas e materiais estranhos colidirem uns com os outros formando uma cristalização na superfície da membrana.

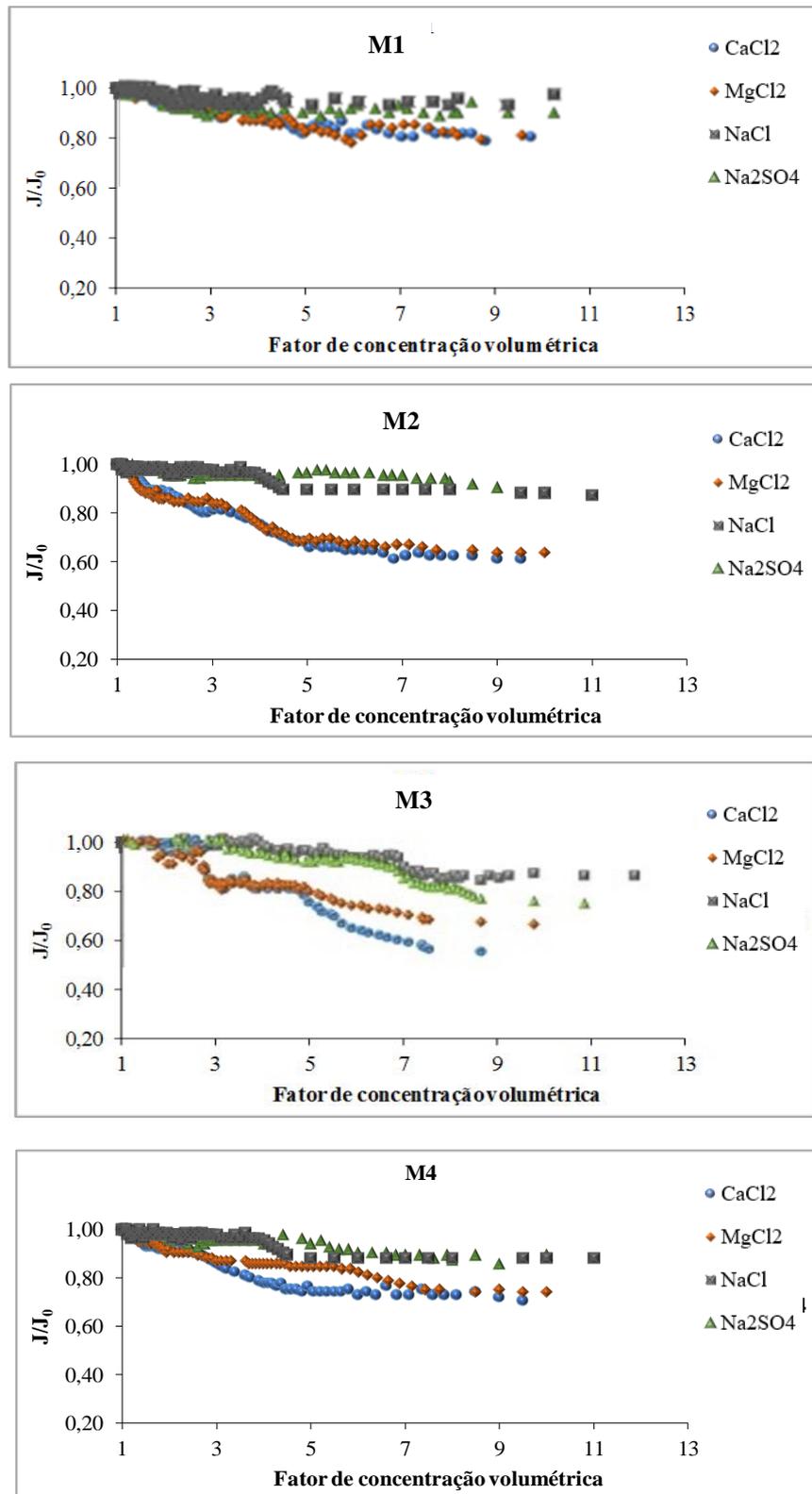


Figura 26. Fluxo normalizado para as membranas M1, M2, M3 e M4 do tratamento das soluções binárias de Cloreto de Cálcio (CaCl₂), Cloreto de Magnésio (MgCl₂), Cloreto de Sódio (NaCl) e Sulfato de Sódio (Na₂SO₄) em função do fator de concentração volumétrica. T_a = (60 °C) e T_p = (20 °C). Tempo do ensaio em modo de concentração: 72 h.

Na Figura 27, indica-se o fluxo de permeado em função da TRA. Embora tenha ocorrido uma queda de fluxo mais acentuada para os ensaios com as soluções de CaCl_2 e MgCl_2 , todas as membranas avaliadas no tratamento demonstraram índices de recuperação de água satisfatórios, atingindo valores acima de 80%. Importante salientar que os resultados do permeado da destilação por membrana (PDM) apresentaram uma alta eficiência de rejeição para todos os sais testados, ou seja, acima de 99,5%. O pH, por sua vez, permaneceu na faixa de 5,8 a 6,4, e a condutividade não ultrapassou os $4 \mu\text{S cm}^{-1}$. Estes resultados foram obtidos com as quatro membranas em todos os experimentos realizados, evidenciando que os poros da membrana não foram umedecidos pela fase líquida da solução de alimentação, pois a molhabilidade facilita a permeação da alimentação, através dos poros, resultando na contaminação do PDM.

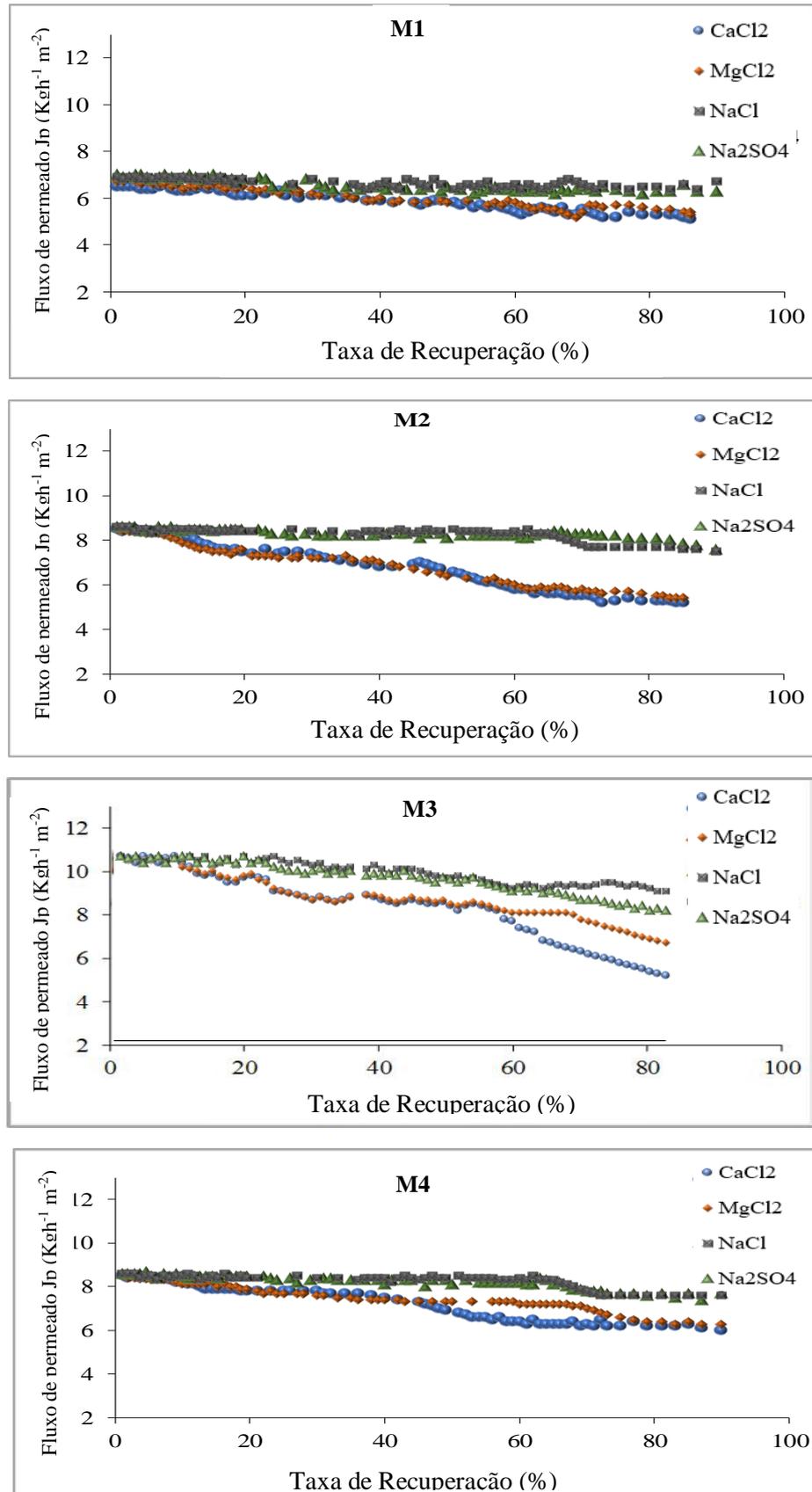


Figura 27. Fluxo de permeado em função da Taxa de Recuperação de Água (TRA) do tratamento das soluções binárias: Cloreto de Cálcio (CaCl_2), Cloreto de Magnésio (MgCl_2), Cloreto de Sódio (NaCl) e Sulfato de Sódio (Na_2SO_4). $T_a = (60\text{ }^\circ\text{C})$ e $T_p = (20\text{ }^\circ\text{C})$. Tempo do ensaio em modo de concentração: 72 h.

As Figuras 28 e 29 demonstram a condutividade da alimentação das soluções binárias em função do FCV para as quatro membranas. Conforme o esperado, durante o tratamento das soluções, a condutividade da alimentação subiu a medida que o FCV aumentou. No entanto, os sais de CaCl_2 e MgCl_2 apresentaram uma condutividade final menor, quando comparados com os sais de NaCl e Na_2SO_4 que apresentaram uma condutividade final mais elevada. Como já mencionado anteriormente, essa condutividade menor encontrada na alimentação pode ser explicada pelo acúmulo desses sais nas superfícies das membranas, sendo essa redução mais intensa para as membranas M1 e M3.

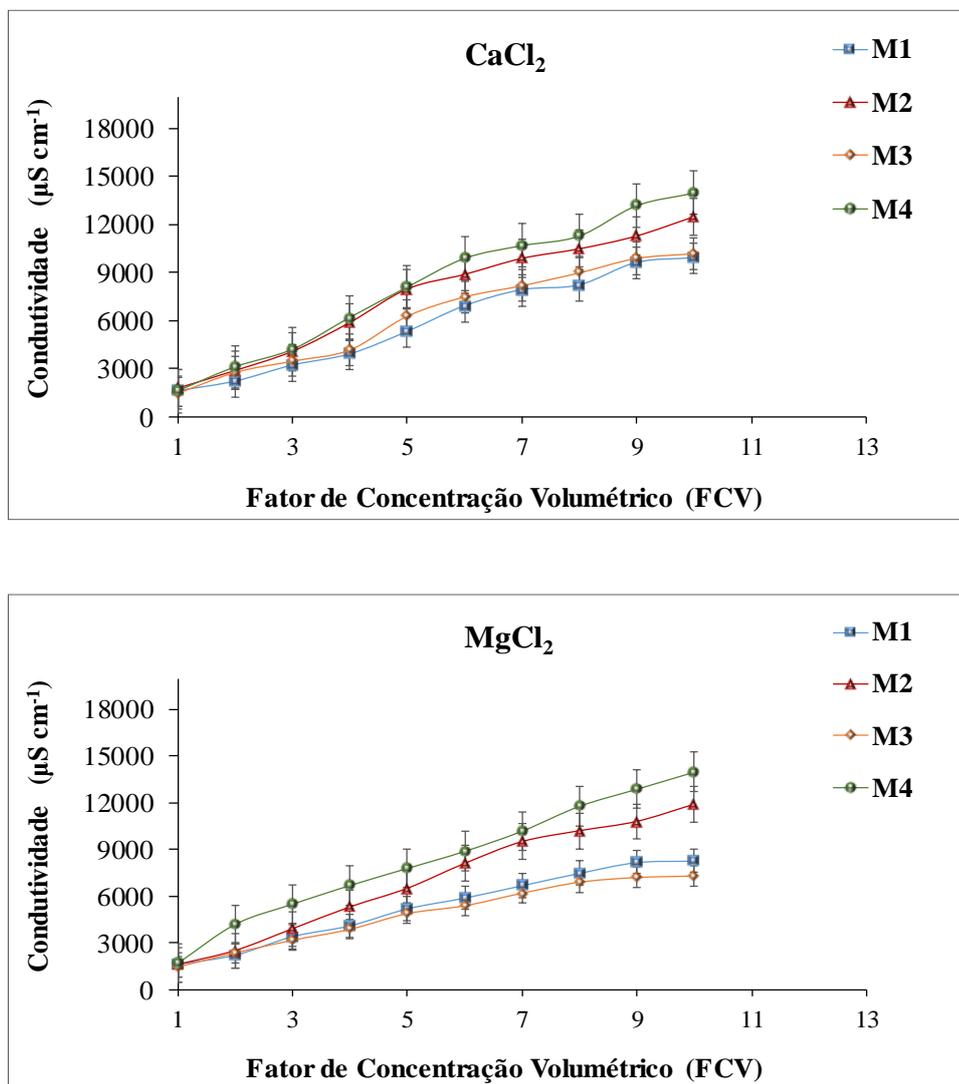


Figura 28. Condutividade das soluções binárias de Cloreto de Cálcio (CaCl_2) e Cloreto de Magnésio (MgCl_2) em função do fator de concentração volumétrico. Valores iniciais do CaCl_2 : M1 = $1600\mu\text{S cm}^{-1}$, M2 = $1800\mu\text{S cm}^{-1}$, M3 = $1500\mu\text{S cm}^{-1}$, M4 = $1600\mu\text{S cm}^{-1}$. Valores iniciais do MgCl_2 : M1 = $1600\mu\text{S cm}^{-1}$, M2 = $1600\mu\text{S cm}^{-1}$, M3 = $1500\mu\text{S cm}^{-1}$, M4 = $1700\mu\text{S cm}^{-1}$. $T_a = (60\text{ }^\circ\text{C})$ e $T_p = (20\text{ }^\circ\text{C})$. Tempo do ensaio em modo de concentração: 72 h.

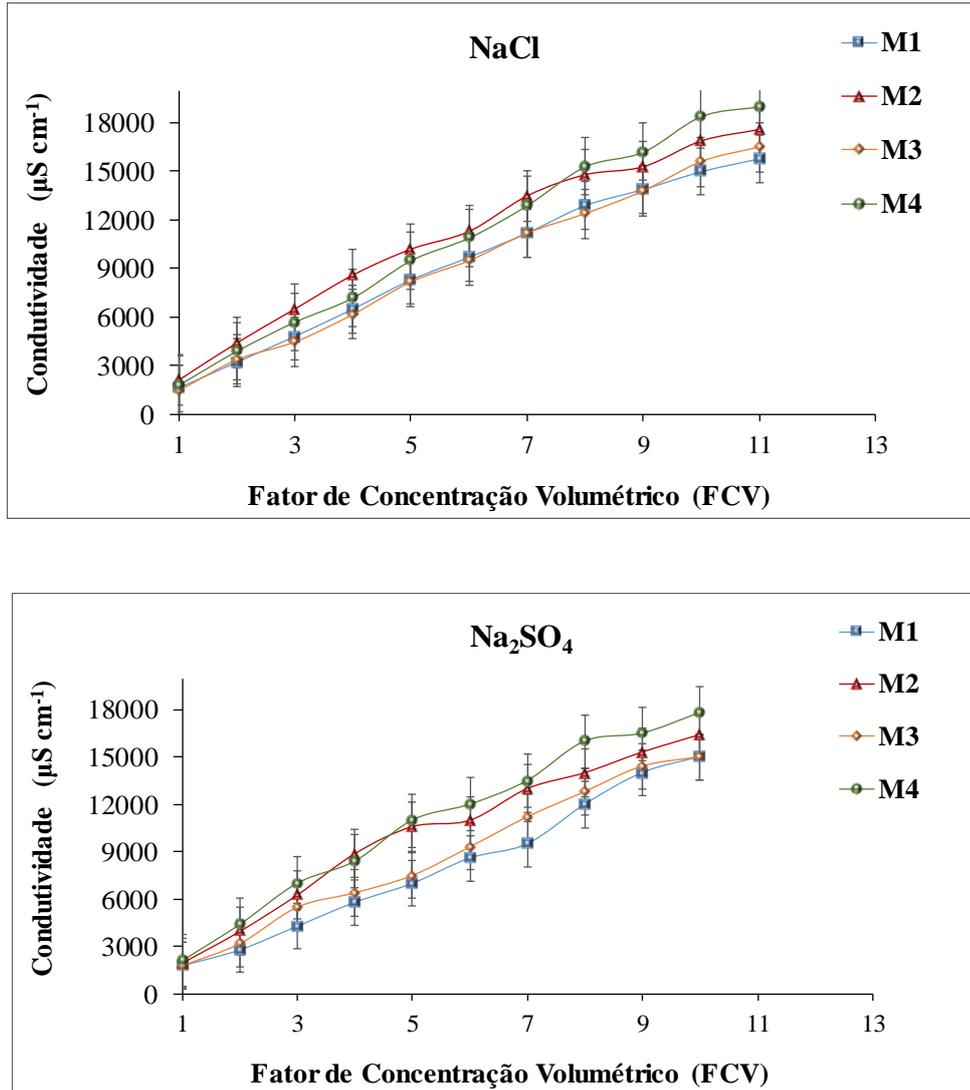


Figura 29. Condutividade das soluções binárias de Cloreto de Sódio (NaCl) e Sulfato de Sódio (Na₂SO₄) em função do fator de concentração volumétrico. Valores iniciais do NaCl: M1 = 1600 μS cm⁻¹, M2 = 2100 μS cm⁻¹, M3 = 1500 μS cm⁻¹, M4 = 1800 μS cm⁻¹. Valores iniciais do Na₂SO₄: M1 = 1800 μS cm⁻¹, M2 = 2000 μS cm⁻¹, M3 = 1800 μS cm⁻¹, M4 = 2000 μS cm⁻¹. Ta = (60 °C) e Tp = (20 °C). Tempo do ensaio em modo de concentração: 72 h.

5.2.2. Soluções Orgânicas

As soluções de polietilenoglicol (PEG), com massa molar média de 420, 1500 e 4000, foram empregados com o objetivo de avaliar o comportamento das membranas (M1, M2, M3 e M4) em relação ao tratamento desses compostos orgânicos. As concentrações das amostras estão descritas no item 4.1.1, p. 51. A seguir, na Figura 30, mostra-se o fluxo de permeado ao longo do tempo de 72h, em ensaios que foram realizados em modo de concentração. Verifica-se, a partir dos gráficos, que a membrana M4 apresentou os melhores resultados, ou seja, o fluxo manteve-se constante ao longo do experimento, apresentando um leve decaimento para a solução de PEG 4000. Para as demais membranas (M1, M2 e M3), nota-se um decaimento mais acentuado do fluxo de permeado para o PEG com a maior massa molar de 1500 e 4000.

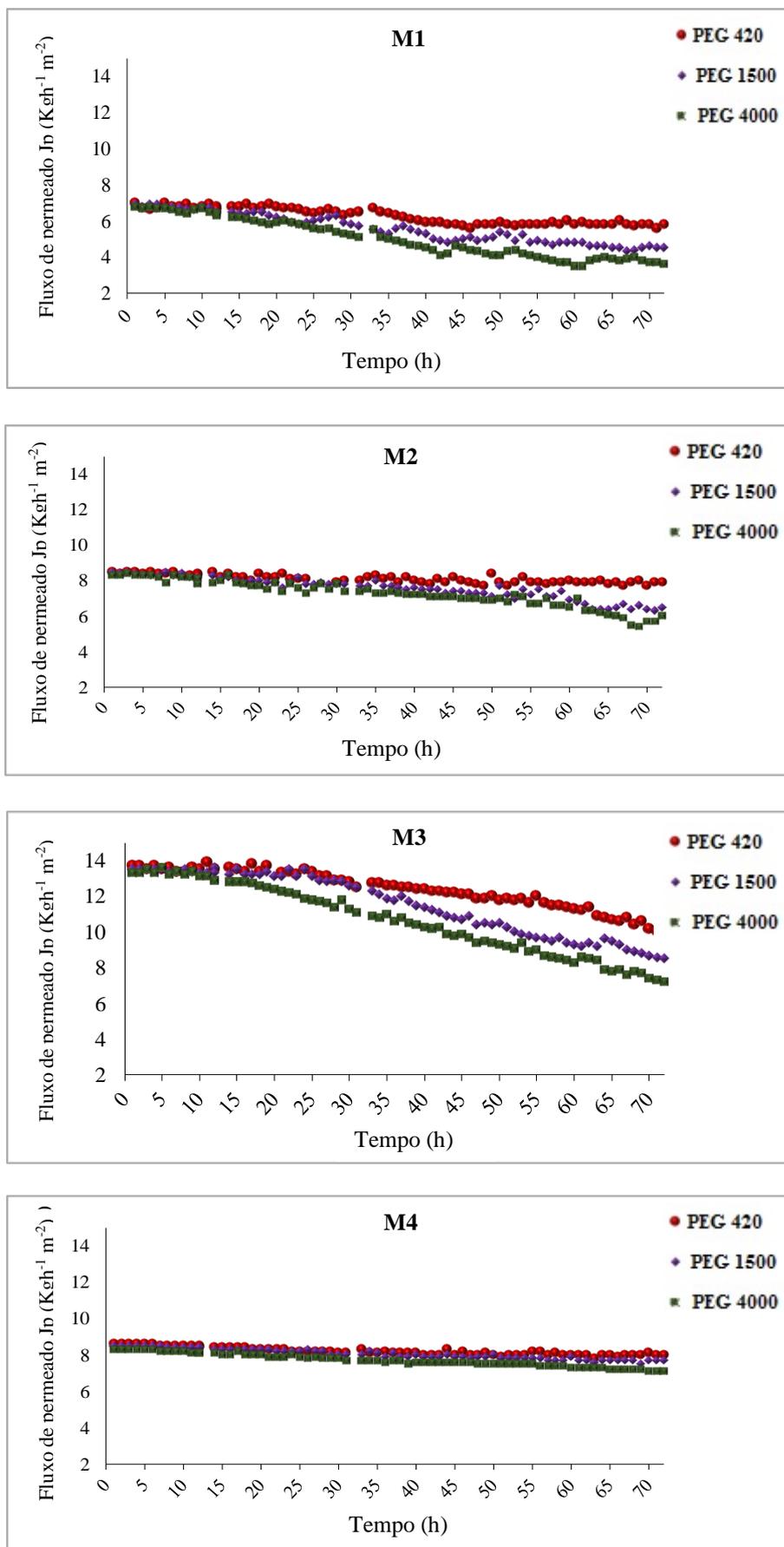


Figura 30. A evolução do fluxo de permeado ao longo do tempo para as soluções orgânicas (PEG 420, 1500 e 4000). $T_a = (60 \text{ }^\circ\text{C})$ e $T_p = (20 \text{ }^\circ\text{C})$. Tempo do ensaio em modo de concentração: 72 h.

Na Figura 31, pode-se verificar o fluxo normalizado do tratamento das soluções de PEG em função do FCV para as quatro membranas. Observa-se que durante o tratamento das soluções de PEG com diferentes massas molares, o decaimento de fluxo foi mais acentuado à medida que o FCV aumentou em 3 vezes para as membranas M1, M2 e M3. Porém, a membrana M4 apresentou os melhores resultados, mostrando ser mais resistente ao depósito de *fouling*, mesmo em massas molares mais elevadas.

Depois, na Figura 32, contempla-se o fluxo de permeado em função da TRA. Todas as membranas avaliadas no tratamento demonstraram índices de recuperação de água satisfatórios, atingindo valores acima de 80%. Frisa-se, que os PDM das quatro membranas apresentaram uma alta eficiência de rejeição para as diferentes massas molares de PEG, isto é, acima de 99,5%, sendo que, para o pH, os valores permaneceram na faixa de 5,8 a 6,4, o que ocorreu em todos os experimentos. Isso demonstra que, durante o tratamento das soluções de PEG, não ocorreram contaminações do PDM, evidenciando que as membranas não foram umedecidas pela fase líquida da solução de alimentação.

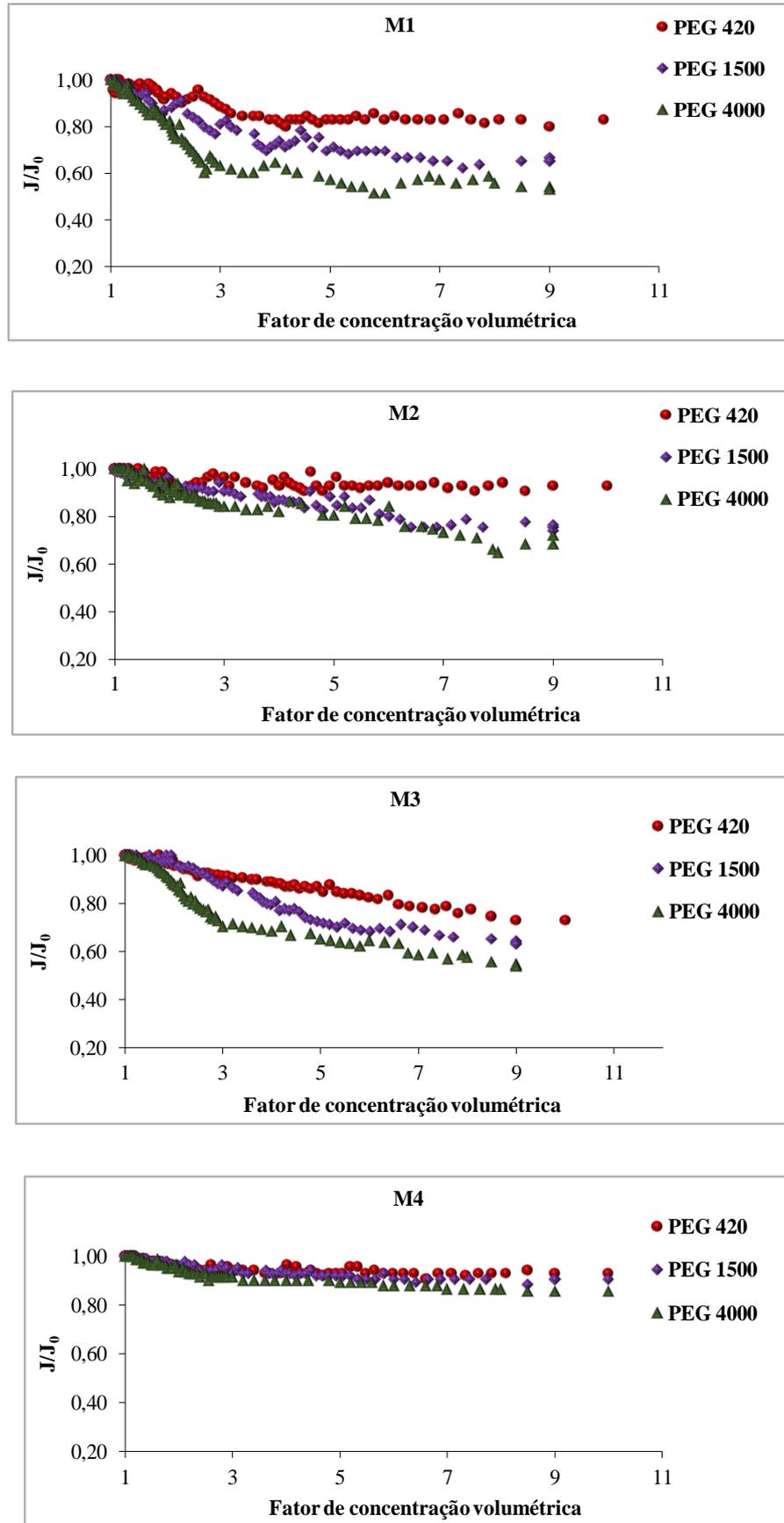


Figura 31. Fluxo normalizado para as membranas M1, M2, M3 e M4 do tratamento das soluções binárias (PEG 420, 1500 e 4000) em função do fator de concentração volumétrica. $T_a = (60\text{ }^\circ\text{C})$ e $T_p = (20\text{ }^\circ\text{C})$. Tempo do ensaio em modo de concentração: 72 h.

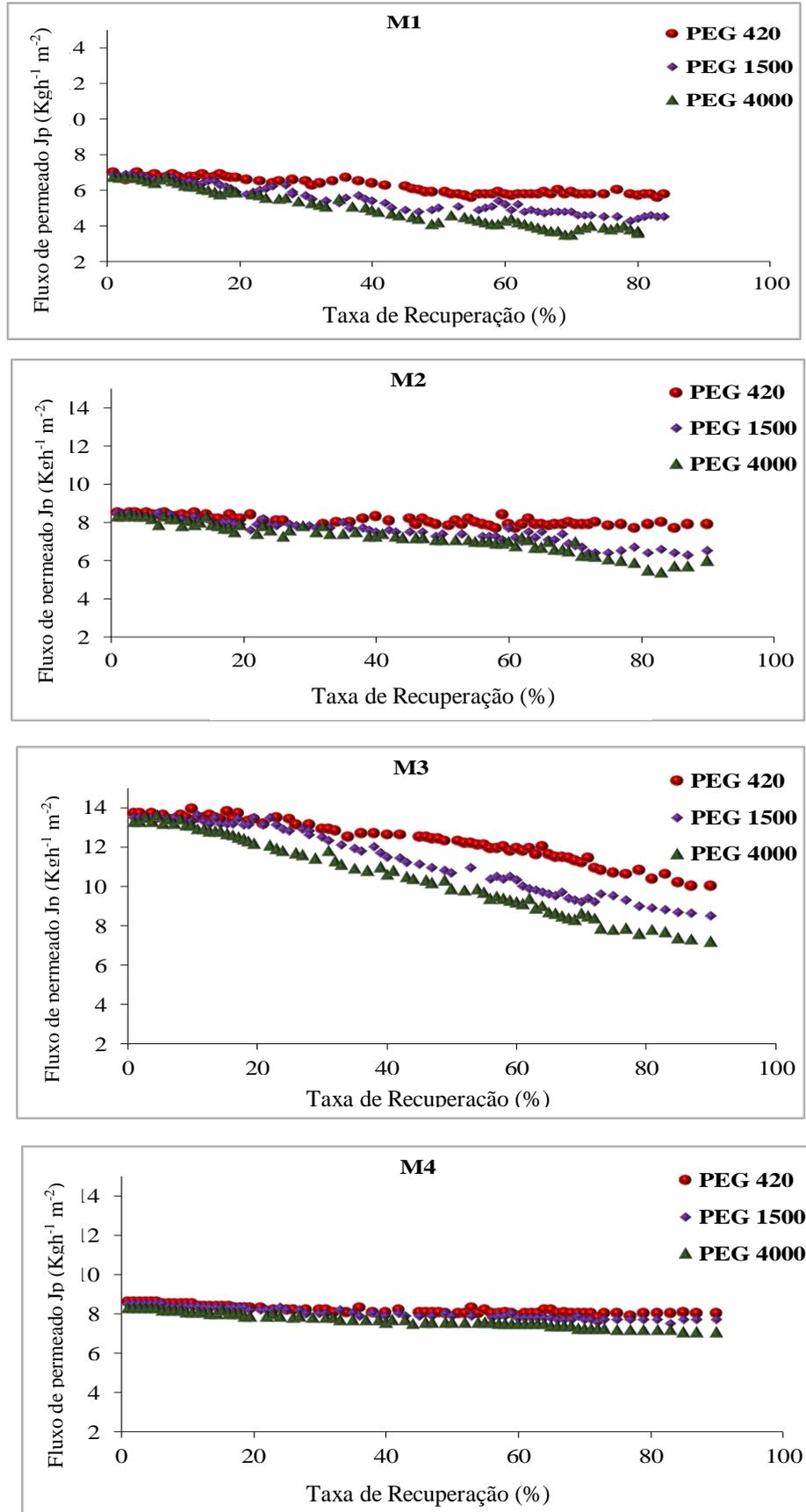


Figura 32. Fluxo de permeado para as membranas M1, M2, M3 e M4 do tratamento das soluções binárias (PEG 420, 1500 e 4000) em função da Taxa de Recuperação de Água (TRA). $T_a = (60 \text{ }^\circ\text{C})$ e $T_p = (20 \text{ }^\circ\text{C})$. Tempo do ensaio em modo de concentração: 72 h.

Conforme verifica-se nos gráficos, para todos os experimentos com as soluções binárias, a membrana M1, por ser mais espessa, apresentou o menor fluxo desde o início do teste, e, ao longo do experimento, essa redução de fluxo foi mais evidente para as soluções de CaCl_2 e MgCl_2 , assim como para o PEG com a maior massa molar, de 4000. Por outro lado, a membrana M3, de maior hidrofobicidade, apresentou um fluxo elevado no início do experimento, mas ao longo do mesmo, observou-se uma queda de fluxo bem acentuada, demonstrando que esta membrana foi mais prejudicada pelos depósitos de scaling e fouling. De acordo com KIM et al. (2016), as membranas mais hidrofóbicas tendem a ser mais incrustadas, pois esta característica permite uma maior adsorção de materiais em sua superfície ou mesmo dentro dos seus poros.

Já as membranas M2 e M4 apresentaram um comportamento semelhante, sendo o fluxo inicial o mesmo para ambas. Porém, a membrana M2, de maior porosidade, apresentou um decaimento de fluxo mais evidente para as mesmas soluções já mencionadas. Segundo observado por Drioli et al. (2015), porosidades mais elevadas podem aumentar a incrustação e um declínio de fluxo mais pronunciado. Logo, a membrana M4 apresentou os melhores resultados, ou seja, o fluxo manteve-se constante por um longo período.

Além disso, salienta-se que os depósitos ocorreram somente na superfície da membrana. Se a incrustação tivesse ocorrido dentro de seus poros, seria mais difícil de ser removida, e poderia levar ao molhamento dos mesmos, sendo impossível, neste caso, de haver completa recuperação. No entanto, após a limpeza com água deionizada, foi possível remover a incrustação e obter um fluxo próximo ao fluxo inicial nos experimentos subsequentes, recuperando-se a propriedade hidrofóbica da membrana.

5.3. Efluente tratado por Osmose Reversa

5.3.1. Caracterização Físico-Química

O efluente, proveniente do polo petroquímico, foi coletado na última lagoa de tratamento “lagoa 8”, e apresentou características semelhantes durante as 9 coletas, conforme pode ser visto na Tabela 6. Estes resultados também são semelhantes aos obtidos por Cechinel et al. (2016) em amostras de efluente petroquímico tratado pelo sistema convencional provenientes de uma refinaria localizada no Brasil.

Posteriormente, o efluente foi submetido ao tratamento de OR e os resultados dos ensaios realizados são apresentados na Tabela 6. Observa-se que a OR apresentou-se como uma tecnologia bastante promissora, pois produziu água com elevada qualidade no POR. A

tecnologia de OR apresentou valores percentuais de rejeição acima de 90% para todos os parâmetros avaliados. Neste contexto, a rejeição depende de uma série de fatores, desde os compostos presentes na solução, as características do polímero constituinte da membrana, bem como possíveis interações ocorrentes na interface da membrana, cujos mecanismos ainda não foram completamente elucidados (AL-GHAMDI, 2017). De um modo geral, o processo de OR apresentou uma elevada remoção de sólidos totais, estes valores são semelhantes aos descritos por Ranganathan e Kabadgi (2011) que obtiveram remoções entre 91-99%, em um efluente submetido à OR, previamente tratado pelo sistema convencional. De acordo com outros estudos realizados pela própria autora, os resultados encontrados no POR estão dentro dos critérios estabelecidos pela indústria petroquímica para ser reutilizado nas torres de resfriamento (VENZKE et al., 2017; VENZKE et al., 2018a; VENZKE et al., 2018b).

Conforme o esperado, observa-se que o COR apresentou altas concentrações de sais com relação ao efluente inicial. Nesse sentido, Al-Ghamdi et al. (2017) salientam que o COR não pode ser diretamente descartado nos corpos hídricos. Justamente por isso, no presente trabalho, foi investigado a possibilidade de recuperação da água presente no COR através da técnica DMCD, visando uma redução no volume de concentrado.

Em sua característica mais essencial, o efluente petroquímico é uma composição complexa, contendo óleo, emulsificantes, ácidos graxos, bactericidas, inibidores de corrosão e diferentes outros produtos químicos – dentre eles, detergentes e surfactantes, possivelmente presentes, podem reduzir o valor da tensão superficial (KHAING et al., 2010). Além disso, como a DMCD emprega membranas hidrofóbicas para tratar o efluente, é possível a ocorrência de incrustação devido a contaminantes hidrofóbicos que podem estar presentes na água de alimentação (como óleo ou material orgânico hidrofóbico), justamente por causa da forte interação hidrofóbica-hidrofóbica (CHOUDHURY et al., 2019). De acordo com TSAI et al. (2017), a presença de óleo intensifica a atividade de incrustação por meio da interação hidrofóbico-hidrofóbico com a superfície da membrana e poros. Somente a presença de óleo na água de alimentação, às vezes, leva a uma maior incrustação e declínio de fluxo pronunciado, à medida que a afinidade entre as espécies hidrofóbicas (isto é, o próprio óleo) é maior para a membrana igualmente hidrofóbica.

Tabela 6. Caracterização físico-química do efluente utilizado como Alimentação do processo de OR (Lagoa 8), bem como do permeado da OR e o percentual de eficiência em termos de rejeição obtido em cada parâmetro (% Ef) e o COR.

Parâmetros	Alimentação Lagoa 8 *n=9	Permeado da OR (POR)	Ef. de Rejeição (%)	COR
Cloretos (mg L ⁻¹)	124,0 ± 4,86	8,90 ± 1,90	92,82	152 ± 3,53
Nitrato (mg L ⁻¹)	0,74 ± 0,08	0,01 ± 1,20	98,64	1,08 ± 0,70
Sulfato (mg L ⁻¹)	483,7 ± 8,63	2,70 ± 3,40	99,44	647,0 ± 7,70
Alcalinidade (mg L ⁻¹)	127,4 ± 5,66	4,10 ± 2,20	96,78	170,6 ± 3,60
Condutividade (µS cm ⁻¹)	1756 ± 9,83	57,05 ± 4,40	96,75	2370 ± 25,2
Cor (mg L ⁻¹ Pt-Co)	89,0 ± 4,92	3,00 ± 2,5	96,62	150,0 ± 2,80
DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	43,30 ± 3,05	n.d	99,00	38,60 ± 5,60
COT (mg L ⁻¹)	15,00 ± 4,12	n.d	99,00	31,0 ± 5,80
Cálcio (mg L ⁻¹)	58,60 ± 6,24	0,50 ± 3,30	99,14	91,2 ± 10,6
Magnésio (mg L ⁻¹)	9,55 ± 0,76	0,07 ± 2,70	99,26	12,8 ± 1,41
pH	7,57 ± 0,10	6,39 ± 0,43	-	7,70 ± 0,14
SDT (mg L ⁻¹)	1220 ± 19,10	104,0 ± 9,56	91,47	1651 ± 18,4
SST (mg L ⁻¹)	22,00 ± 1,29	1,20 ± 3,50	94,54	40,0 ± 19,3
ST (mg L ⁻¹)	1250 ± 15,20	116,0 ± 5,50	90,72	1666 ± 11,7
Ferro (mg L ⁻¹)	0,96 ± 0,33	n.d	99,00	1,36 ± 4,34
Sódio (mg L ⁻¹)	241,0 ± 5,75	8,95 ± 4,40	96,28	318,0 ± 13,4

n.d = não detectado. Fonte: própria autora

*n = número de amostras.

5.4. Tratamento do Concentrado da Osmose Reversa por Destilação por Membrana de Contato Direto em Escala de Bancada

5.4.1. Tratamento do COR/CDM - Modo de Recirculação Total

O tratamento do COR/CDM com todas as membranas (M1, M2, M3 e M4), foi realizado, inicialmente, em modo de recirculação total. No presente estudo, a temperatura da alimentação foi ajustada a 60 °C, pois, de acordo com Naidu et al. (2017), esta seria uma temperatura considerada intermediária, a fim de minimizar a incidência de incrustações nas membranas, sendo que, no tanque de PDM, a temperatura foi mantida a 20 °C.

Na Figura 33 é demonstrado o fluxo normalizado em relação ao tempo de operação da DMCD em equipamento de bancada em modo de recirculação total e usando COR como alimentação inicial. Neste modo, explica-se que a concentração de alimentação foi mantida,

tendo-se observado, para todas as membranas, um fluxo de permeado inicial semelhante ao da alimentação de água pura (vide Figura 23).

Comparando os fluxos de permeado das quatro membranas, pôde-se verificar que a membrana M4 apresentou os melhores resultados, uma vez que o comportamento do fluxo permaneceu estável por um longo período, mais precisamente, até as 210 h – após o fluxo diminuiu até o final da operação. Já a membrana M2, de PE e maior porosidade, apresentou um declínio de fluxo linear por um período mais longo, ou seja, até as 250 h, tanto que, no final do teste, observou-se um fluxo de permeado de $2,1 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$. Depois, as membranas M1 e M3, de maior hidrofobicidade, feitas de materiais de PTFE/PP e PTFE, respectivamente, apresentaram um grande e linear declínio logo no início do experimento, que se prolongou até às 190 h, evidenciando que essas membranas foram as mais prejudicadas pelos depósitos.

Os resultados indicaram que membranas constituídas de polímeros mais hidrofóbicos, que apresentam maior ângulo de contato, observado na Tabela 1, tendem a ser incrustadas em uma taxa mais rápida (KIM et al., 2016). Como será mostrado na seção 5.8, é importante salientar que os compostos orgânicos presentes no COR são caracterizados por um alto Log Kow (de 4 a 14), o que pode causar adsorção às membranas mais hidrofóbicas.

Contudo, muito embora a maioria dos estudos na área tenha indicado, como a melhor escolha para fins de DM, a utilização de membranas de PTFE, ainda é discutido se apenas este material seria suficiente para uma bem-sucedida aplicação de DMCD (SHIRAZI et al., 2015).

Nesse sentido, em um processo de DMCD de salmouras com alta salinidade, Chen et al. (2017), investigaram o funcionamento da membrana de folha plana de PTFE. Seus resultados demonstraram que a membrana plana de PTFE, de camada única, apresentou alto fluxo de permeado, mas o respectivo desempenho não foi estável, condição esta que pode ser explicada pela deposição de sal na superfície e nos poros, diminuindo, assim, o fluxo de permeado. Em suma, esses autores prepararam e montaram duas folhas de membrana de PTFE de dupla camada, onde a camada extra serviria de barreira para os potenciais defeitos da membrana. A partir de então, puderam eles satisfatoriamente obter um desempenho de mais longa estabilidade, certos de que o caráter hidrofóbico da membrana permitiria uma fácil adsorção de materiais orgânicos em sua superfície.

Em um estudo relativamente semelhante Kim et al. (2016), ao empregar o processo de DM para tratar o efluente de um reator de biofilme de leito móvel, anaeróbico e mesofílico, três tipos diferentes de membranas, de PP, PVDF e PTFE, foram entre si comparados. Nesta oportunidade, durante os experimentos, que duraram 45 h, a membrana de PTFE, com maior

hidrofobicidade, apresentou maior permeabilidade e taxa de incrustação quando em comparação ao restante das membranas.

Já Naidu et al. (2017), com vistas à recuperação de efluentes, aplicaram o sistema integrado de OR-DMCD, constatando que o cenário de *fouling* prejudicou a membrana de PTFE, ao passo que o fluxo de permeado rapidamente caiu. Ocorre que, de acordo com Alklaibi e Lior (2005), incrustantes de água de alimentação podem ser depositados na superfície da membrana hidrofóbica, bloqueando seus poros e diminuindo o fluxo de permeado.

Junto a isso, vem a temperatura, que é um dos fatores mais dominantes de incrustação orgânica e inorgânica nas membranas, condição que também aumenta a polarização de concentração, justamente por criar um fluxo lento na superfície da membrana, o que pode torná-la hidrodinamicamente estagnada. A respeito desta condição, Srisurichan et al. (2005) já haviam concluído que o declínio do fluxo de permeado em temperaturas mais altas é maior para soluções com compostos orgânicos nas águas residuais, observando a existência de forte incrustação em temperaturas entre 20-38 °C. Ademais, durante o processo de DM, ressalta-se que a formação de uma camada de incrustações, então composta de sais insolúveis (como, por exemplo, CaSO₄, MgCO₃ e CaCO₃) e que adere à superfície da membrana em contato com a alimentação, é, portanto, um dano bastante comum (GUILLEN-BURRIEZA et al., 2013).

De toda maneira, no presente estudo, as membranas M1, M2 e M3 foram as mais afetadas por *fouling* e *scaling* no tratamento do COR/CDM, o que já foi observado no tratamento das soluções binárias, onde em todos os experimentos, encontrou-se semelhante declínio no fluxo de permeado.

Depois, em relação à qualidade do PDM, a condutividade apresentou um valor muito baixo, em torno de 2 µS cm⁻¹. Consequentemente, a análise química do PDM revelou a ausência de íons, bem como de matéria orgânica (COT), o que significa que o DMCD poderia ser aplicado com sucesso no tratamento do COR. De fato, altos fatores de rejeição (acima de 99,5%) foram alcançados para todos os parâmetros, o que, em termos de reciclagem e reúso da água, atende à maioria das finalidades. Evidencia-se, inclusive, a não ocorrência de contaminação do PDM mesmo em ensaios mais prolongados, a elucidar que os poros da membrana não foram umedecidos pela alimentação.

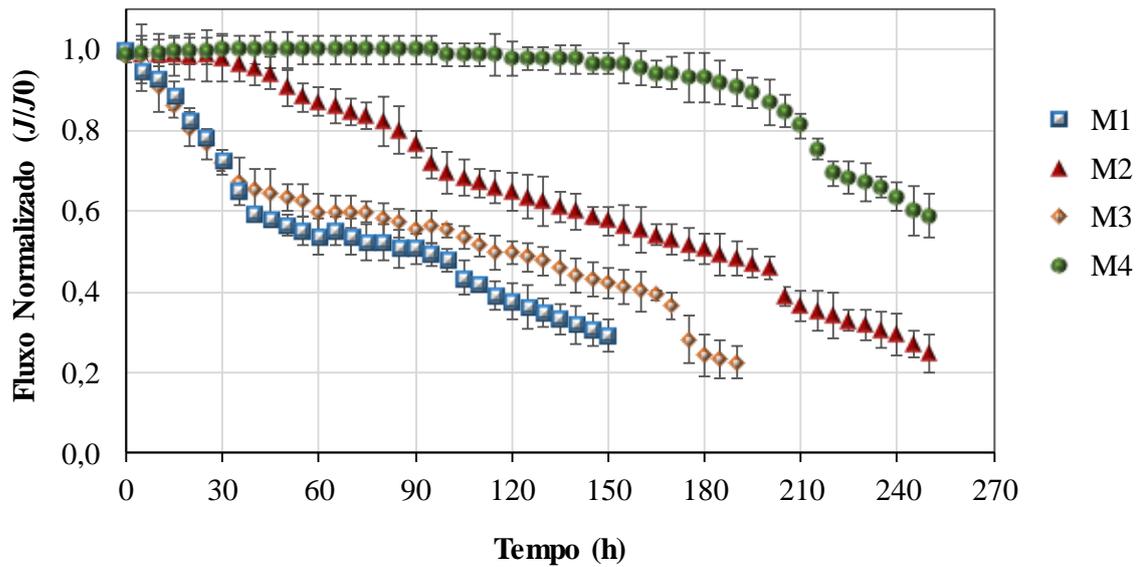


Figura 33. A evolução do fluxo de normalizado ao longo do tempo com recirculação total. $T_a = (60\text{ }^\circ\text{C})$ e $T_p = (20\text{ }^\circ\text{C})$. Tempo de ensaio: M1 = 150h, M2 = 250h, M3=190h e M4=250h.

Na Figura 34, é possível visualizar a aparência das amostras, obtidas com DMCD em recirculação total, do CDM (à esquerda) e do PDM (à direita). Nota-se que o CDM possui uma coloração amarronzada e turva, enquanto que o PDM de todas as membranas apresentou uma aparência cristalina e incolor. Desta forma, visualmente, percebe-se a eficiência do tratamento proporcionado pela DMCD.



Figura 34. Aparência visual do CDM (esquerda) e do PDM (direita). Experimentos de DMCD em bancada com recirculação total. Amostras coletadas no final dos experimentos.

5.4.2. Tratamento do COR/CDM - Modo de Concentração

Os resultados em modo de recirculação total (seção 5.4.1) mostram ensaios mais prolongados. Já os ensaios em modo de concentração foram realizados em tempos menores, pois, à medida que o volume de alimentação diminui, a solução se torna mais concentrada, e a queda do fluxo de permeado é mais acentuada, devido à acumulação de depósitos indesejados na superfície da membrana.

Na Figura 35, é mostrado o comportamento do fluxo de permeado em função do tempo de operação de 72 h. Conforme pode ser visto, as quatro membranas iniciaram com fluxos mais elevados, que foram decaindo ao longo do período operacional, de tal modo que, ao final dos ensaios, os fluxos tenderam a um valor médio de $2,0 \text{ kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ para as membranas M1, M2 e M3, enquanto que para a membrana M4 o fluxo decresceu para $4,8 \text{ kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, confirmando o que também já era aguardado: que o fluxo de permeado é fortemente dependente do FCV da alimentação, o que pode ser observado na Figura 36.

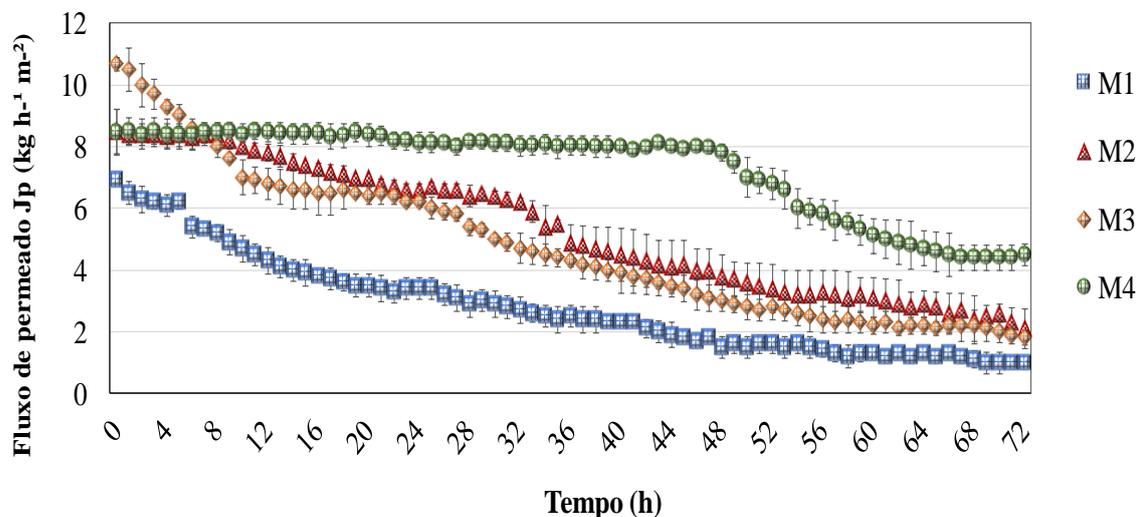


Figura 35. Evolução do fluxo de permeado do tratamento do CDM ao longo do tempo. $T_a = (60 \text{ }^\circ\text{C})$ e $T_p = (20 \text{ }^\circ\text{C})$. Tempo de ensaio: 72 h.

A Figura 36 apresenta o FCV para as quatro membranas, as quais atingiram diferentes FCV de 4,5 para M1, 9 para M2, 8 para M3 e 12 para M4. Como pode ser observado, todas as membranas evidenciaram uma redução do fluxo do permeado durante o tratamento, porém as membranas M1, M2 e M3 apresentaram um declínio bem acentuado a medida que o FCV subiu para 2 vezes. Já a membrana M4 apresentou uma queda bem visível na concentração de 8 vezes. Na verdade, essa redução de fluxo de permeado está diretamente associada ao aumento do FCV

da alimentação, pois a medida que ocorre uma elevação do FCV há um aumento da concentração de solutos e também surge um efeito de polarização de concentração mais intenso nas superfícies das membranas (KIAI et al., 2014).

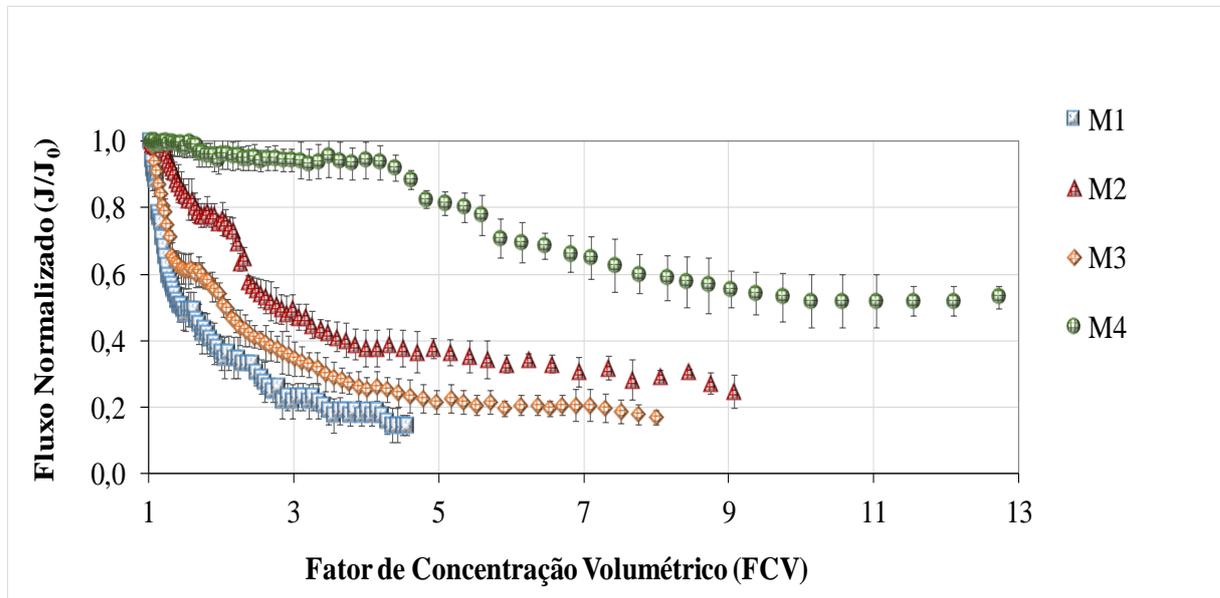


Figura 36. Fluxo de permeado do tratamento do COR em modo de concentração em função do fator de concentração volumétrico. $T_a = (60\text{ }^\circ\text{C})$ e $T_p = (20\text{ }^\circ\text{C})$. Tempo de ensaio: 72 h.

Além disso, quando a solução de alimentação se torna mais concentrada ocorre um aumento na viscosidade da solução e na espessura da camada limite, o que elevará, inclusive, as resistências de transferência de massa e de calor, provocando um aumento do coeficiente de polarização de temperatura, também reduzindo a força motriz através da membrana e, conseqüentemente, o fluxo do permeado (ZHANG et al., 2015; WONG et al., 2016).

Os autores Kullab e Martin (2011) afirmam que o *fouling* pode vir a provocar o bloqueio dos poros da membrana, reduzindo o fluxo de permeado, aumentando a polarização de temperaturas e diminuindo a hidrofobicidade da membrana. Por sua vez, Naidu et al. (2014) salientam que o aumento da concentração da solução de alimentação reduz a pressão parcial do vapor d'água.

Já no presente estudo, para todas as membranas testadas (Figura 37), o CPT aumentou com o fator de concentração volumétrico (FCV). No entanto, as membranas de PTFE apresentaram taxas de crescimento de CPT mais altas do que as membranas de PE, especialmente para um FCV maior que 3 (representando uma Taxa de Recuperação de Água – TRA – maior que 60%). Isto se justifica porque a membranas M1 e M3, fabricadas em PTFE,

apresentaram uma queda mais pronunciada nos fluxos de permeado. Por outro lado, ainda quanto ao CPT, a M4 apresentou a menor taxa de crescimento.

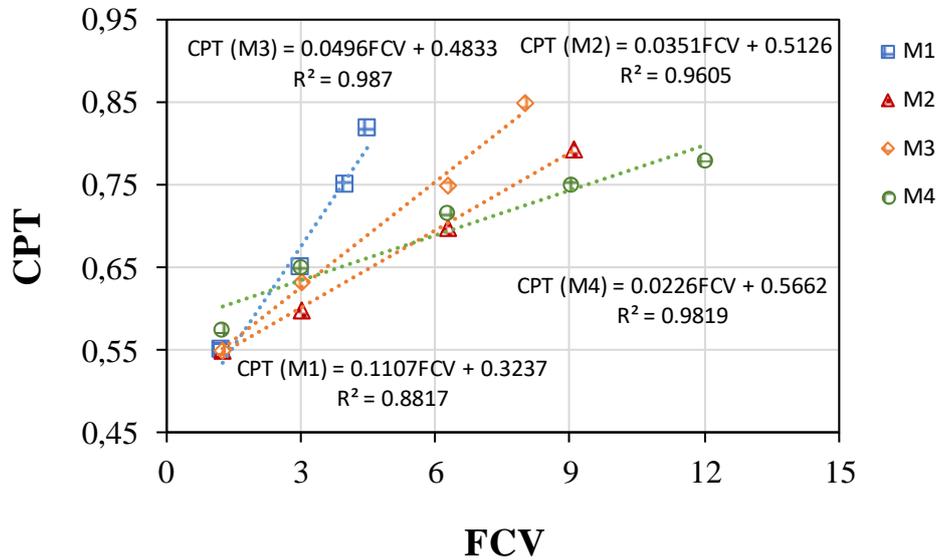


Figura 37. Variação do CPT em função do FCV. $T_a = 60\text{ }^\circ\text{C}$ e $T_p = 20\text{ }^\circ\text{C}$.

A Figura 38 (a) demonstra o fluxo normalizado em função da TRA e a Figura 38 (b) mostra a porcentagem do declínio do fluxo de permeado. Como pode ser visto na Figura 38 (a), todas as membranas avaliadas no tratamento do CDM demonstraram índices de recuperação de água satisfatórios, atingindo valores acima de 79%. Dow et al. (2017), no processamento de um efluente de uma indústria têxtil, obtiveram uma recuperação de água no final do ensaio de 91,6%, sinalizando que a redução da descarga de líquido seria perfeitamente viável. A seguir, na Figura 38 (b), nota-se que as membranas M1, M2 e M3 apresentaram um declínio acentuado do fluxo (76 - 81%) até se obter (70-85%) de TRA. De acordo com Galanakis (2012), um declínio mais rápido do fluxo poderia ser interpretado como uma adesão mais forte de incrustações à membrana. Já no estudo ora desenvolvido, tal comportamento foi observado junto às membranas M1, M2 e M3, indicando que elas foram mais afetadas tanto por *fouling* quanto por *scaling*, o que pode ser confirmado através da Figura 38 (b).

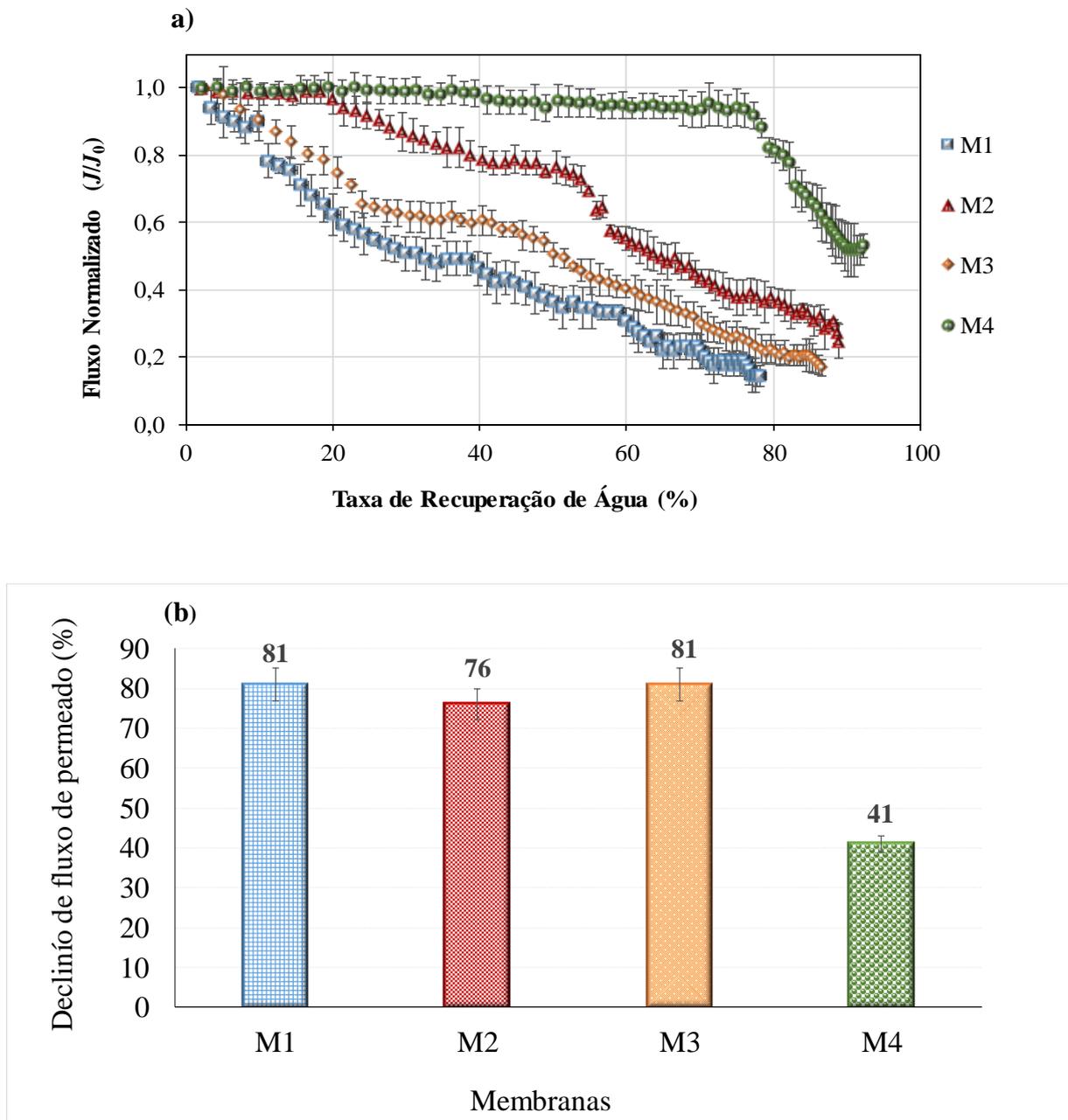


Figura 38. (a) fluxo normalizado em função da Taxa de Recuperação de Água (TRA) do tratamento do CDM (b) porcentagem do declínio do fluxo de permeado. $T_a = (60\text{ }^\circ\text{C})$ e $T_p = (20\text{ }^\circ\text{C})$. Tempo de ensaio: 72 h.

Já a membrana M4 apresentou o menor decaimento de fluxo, ou seja, 41%, e uma elevada TRA de 90%, o que confirma que integrar a técnica da OR com a da DMCD é, sem dúvida, um processo muito adequado para melhorar a recuperação global da água utilizada pela indústria petroquímica.

Na Figura 39, estão exibidos os valores de concentração na corrente do CDM e os valores teóricos calculados, de acordo com o FCV esperado, para a maioria dos íons em

diferentes TRA. Em uma TRA de 60%, a concentração da maioria dos íons (cloreto, nitrato, sulfato e sódio) na corrente CDM é semelhante aos valores teóricos esperados (Figura 39a), exceto para o cálcio, o qual apresentou concentração em torno de 40% menor que os índices então aguardados. Conforme previsto, esta relação entre a quantidade de íons na corrente do CDM e os valores esperados tende a aumentar com a TRA e o FCV. Em uma TRA de 70 e 80% (Figura 39b e c), pode-se notar que não apenas o cálcio e o magnésio apresentaram valores abaixo do esperado, mas também para sulfato, cloreto e o sódio foram encontrados valores mais baixos do que os teóricos calculados em relação ao FCV, principalmente para as membranas M1 e M3. Srisurichan et al. (2005) salientam que, a deposição desses íons pode ocorrer na própria membrana, o que explica o decaimento do fluxo do permeado.

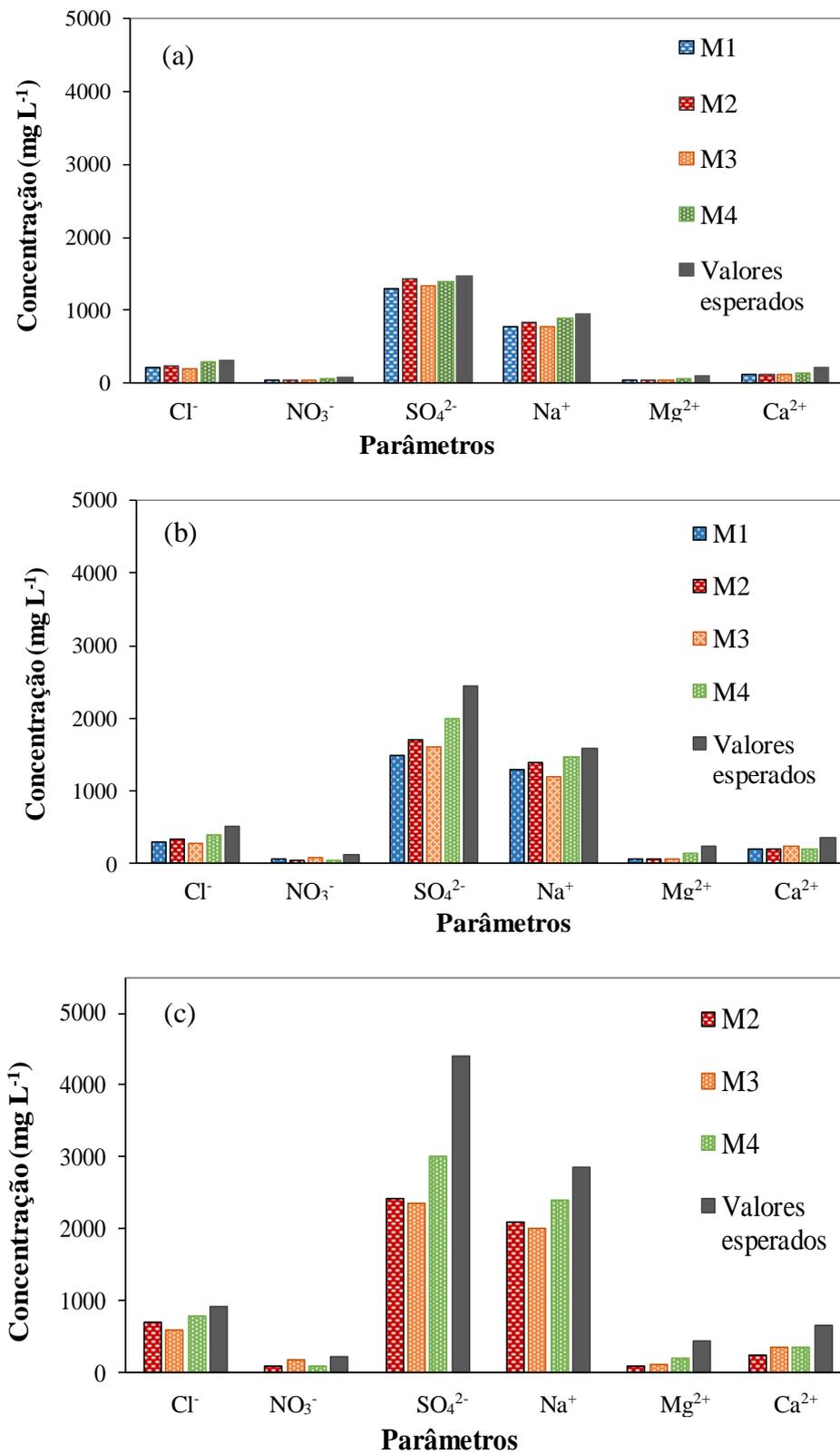


Figura 39. Valores de concentração na corrente do CDM e valores esperados em diferentes taxas de recuperação de água: (a) TRA de 60%, (b) TRA de 70%, (c) TRA de 80%.

O COT no CDM aumentou com a TRA, mas os valores foram sempre menores que o teórico calculado, de acordo com FCV. Essa relação (valor analisado /valor esperado) indica que cerca de 65% da matéria orgânica, quantificada como COT, foi depositada como incrustante orgânico na membrana (BAGHBANZADEH et al., 2017), justificando o declínio do fluxo do permeado. Por outro lado, as incrustações (orgânicas ou inorgânicas) detectadas nos experimentos de DMCD sempre foram reversíveis, visto que uma lavagem simples, com água deionizada, foi suficiente para restaurar o fluxo original do permeado.

Na Figura 40 é possível visualizar a aparência das amostras do CDM no FCV de 12 vezes (à esquerda) e do PDM (à direita). Observa-se que o CDM possui uma coloração intensa e elevada turbidez. No entanto, o PDM de todas as membranas apresentou uma coloração incolor. Desta forma, visualmente percebe-se a eficiência da tecnologia de DMCD.



Figura 40. Aparência visual do CDM em modo concentração final (esquerda) e do PDM (direita).

Após o término de cada teste, as membranas foram limpas através da circulação de água deionizada, a 60°C e por cerca de 12 h. A água deionizada fluiu até alcançar um fluxo de permeado estável (sem incremento subsequente), que foi considerado como o valor restaurado deste fluxo, ou seja, até atingir pelo menos 90% do mesmo. Na Figura 41 tem-se representada a evolução do fluxo de permeado durante a limpeza.

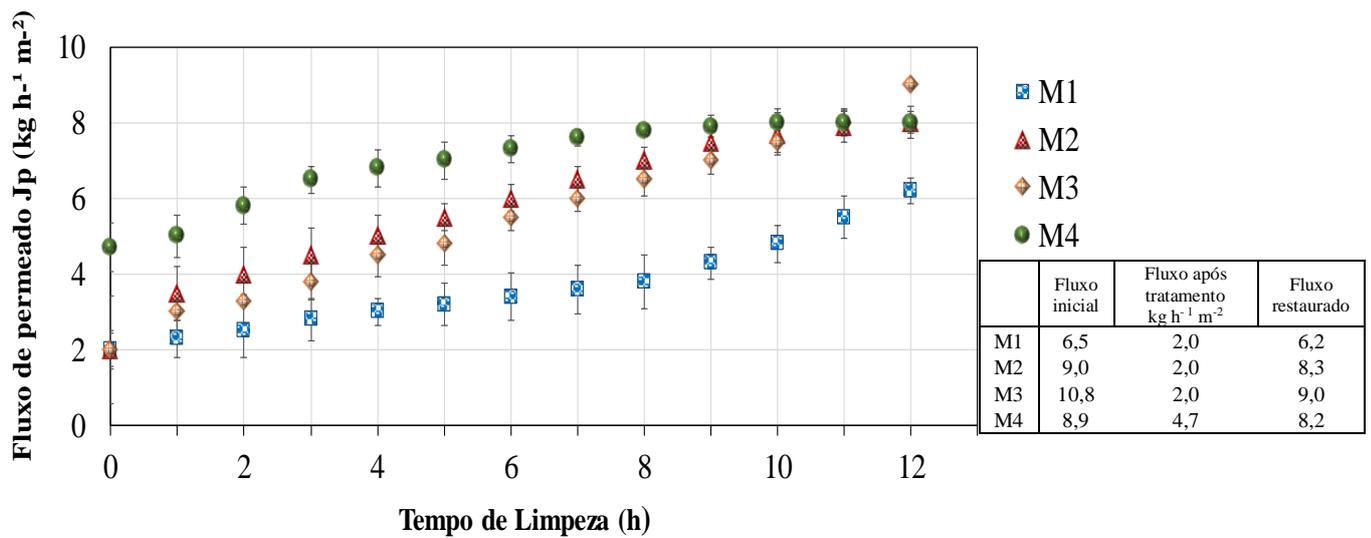


Figura 41. Evolução ao longo do tempo do fluxo de permeado com água deionizada. $T_a = 60^\circ\text{C}$ e $T_p = 20^\circ\text{C}$. Tempo de teste: M1, M2, M3 e M4 = 12 h. Fluxos finais (em $\text{kg h}^{-1} \text{m}^{-2}$): M1 6,2= M2 = 8,3, M3= 9,0 e M4 = 8,2. Velocidade do fluxo de alimentação e permeado: $0,02 \text{ m s}^{-1}$

5.4.2.1. Eficiência do Tratamento em relação à Qualidade do PDM

Com a finalidade de avaliar a eficiência do tratamento do efluente petroquímico COR por DMCD, em cada ensaio com as membranas foi avaliada a influência do FCV em relação aos coeficientes de rejeição dos parâmetros de cloretos, nitrato, sulfato, sódio, magnésio, cálcio e COT. Observou-se que os resultados praticamente não variaram com o aumento do FCV. De acordo com a Tabela 7, os resultados de condutividade elétrica do PDM apresentaram um valor muito baixo, em torno de 2 a $7 \mu\text{S cm}^{-1}$ e para o pH os valores permaneceram na faixa de 5,8 a 6,4, o que ocorreu em todos os experimentos com as quatro membranas. Além disso, é importante ressaltar que em todos os testes nenhuma membrana apresentou evidência de umedecimento. Nota-se que as concentrações de íons e COT encontradas também foram muito baixas. Dessa forma, puderam-se alcançar altos fatores de rejeição (acima de 99,5%) para todos os parâmetros em questão, atendendo, assim, à maioria dos propósitos de reutilização e reciclagem de água, o que tornaria bem-sucedida a aplicação da DMCD para tratar o COR.

Tabela 7. A análise físico-química do PDM das membranas M1, M2, M3 e M4 após o tratamento do COR.

Parâmetros	Unidade	PDM			
		M1 *FCV = 4,5	M2 *FCV = 10	M3 *FCV = 8	M4 *FCV = 12
Condutividade	$\mu\text{S cm}^{-1}$	6,32 \pm 0,2	4,10 \pm 0,3	7,02 \pm 0,13	2,22 \pm 0,10
pH	-	6,20 \pm 0,5	6,00 \pm 0,3	6,40 \pm 0,12	5,80 \pm 0,20
Cloretos	mg L^{-1}	0,99 \pm 1,02	0,53 \pm 0,99	0,89 \pm 0,78	0,21 \pm 0,80
Nitrato	mg L^{-1}	n.d	n.d	n.d	n.d
Sulfato	mg L^{-1}	2,30 \pm 1,3	1,46 \pm 1,2	2,53 \pm 0,99	1,20 \pm 1,10
Sódio	mg L^{-1}	2,70 \pm 0,80	1,85 \pm 0,90	2,90 \pm 0,97	0,50 \pm 0,20
Magnésio	mg L^{-1}	0,04 \pm 0,20	0,02 \pm 0,32	0,09 \pm 0,31	n.d
Cálcio	mg L^{-1}	0,69 \pm 0,99	0,29 \pm 0,20	0,90 \pm 0,32	0,38 \pm 0,30
COT	mg L^{-1}	2,78 \pm 0,99	2,10 \pm 0,73	2,40 \pm 0,40	1,84 \pm 0,20

nd = não detectado.

*FCV = Fator de Concentração Volumétrico

5.4.2.2. Diagrama de Especificação Química do COR (inicial) e CDM (final)

A verificação do comportamento das espécies presentes no COR (inicial) e no CDM (final) foi realizada através da construção de um diagrama que relaciona a concentração das espécies utilizadas e o pH da solução, com a utilização do programa Hydra-Medusa®. Desse modo, a Figura 42 apresenta o diagrama de especificação química do COR inicial. Depois, as Figuras 43 até 46 apresentam os diagramas de especificação química do CDM (final) para as membranas M1, M2, M3 e M4. Para todas as soluções de alimentação, constatou-se que há ocorrência de compostos sólidos que podem precipitar no sistema de DMCD para a concentração encontrada e no pH destas soluções (região demarcada no gráfico em linha tracejada). Através dos diagramas verificou-se que, para as soluções de alimentação, em pH 6 ao 14 pode ocorrer a formação dos compostos MgOH^+ e CaSO_4 , o que pode gerar depósitos de hidróxido de magnésio e sulfato de cálcio, respectivamente. No entanto, observa-se que em pH mais elevados, ou seja, a partir do 10, inicia-se a formação de hidróxido de cálcio cristalino $\text{Ca(OH)}_2(\text{c})$ e hidróxido de magnésio $\text{Mg(OH)}_2(\text{c})$. Como essas espécies são verificadas em solução a partir do pH 10, a manutenção de um pH inferior, no reservatório da solução, minimiza a formação desses compostos e, conseqüentemente, reduz os depósitos nas membranas.

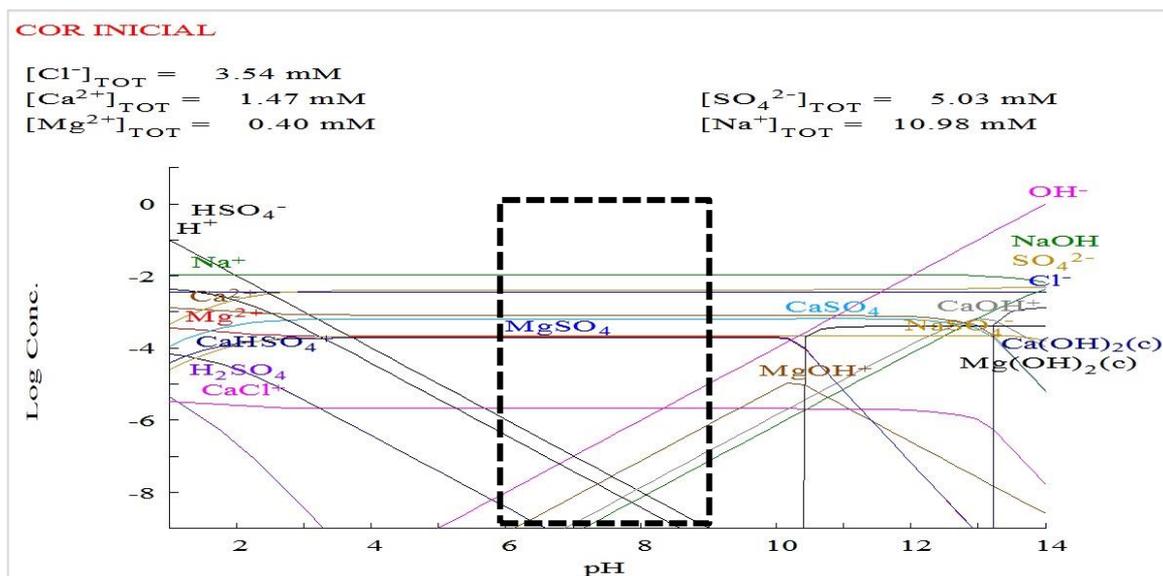


Figura 42. Diagrama construído no programa Hydra-Medusa para a concentração inicial do COR

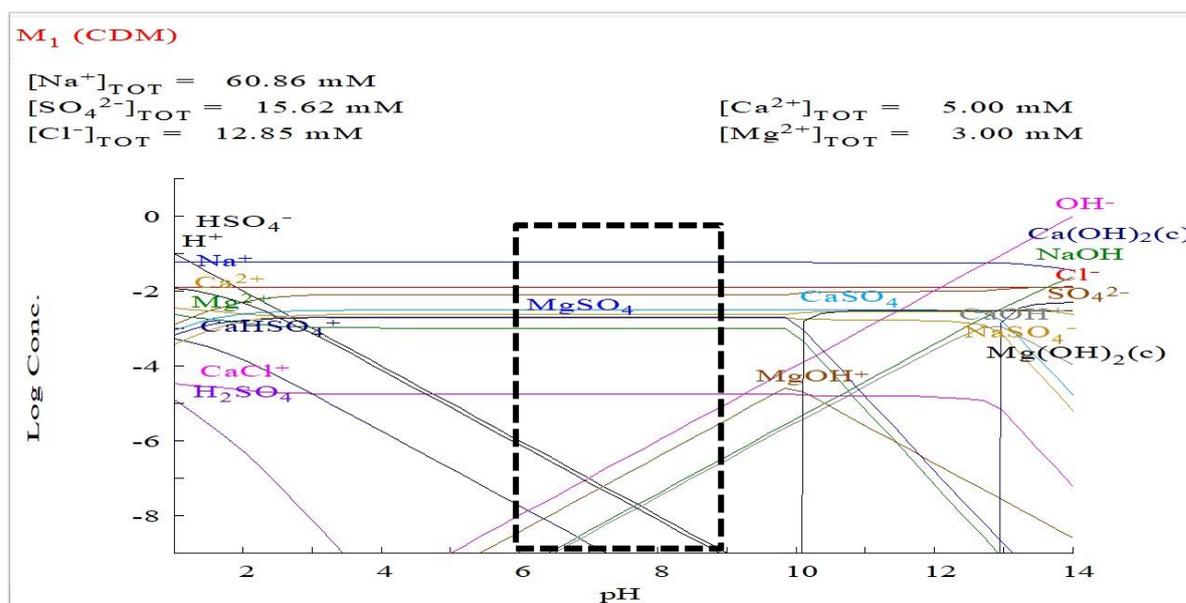


Figura 43. Diagrama construído no programa Hydra-Medusa para o CDM (final) da M1.

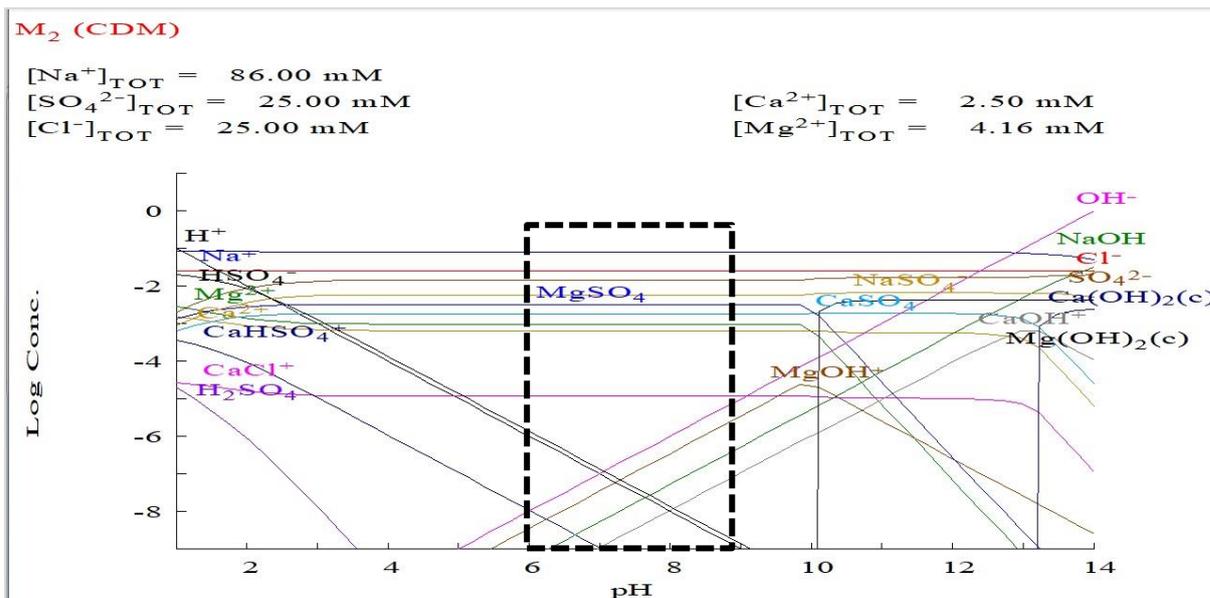


Figura 44. Diagrama construído no programa Hydra-Medusa para o CDM (final) da M2.

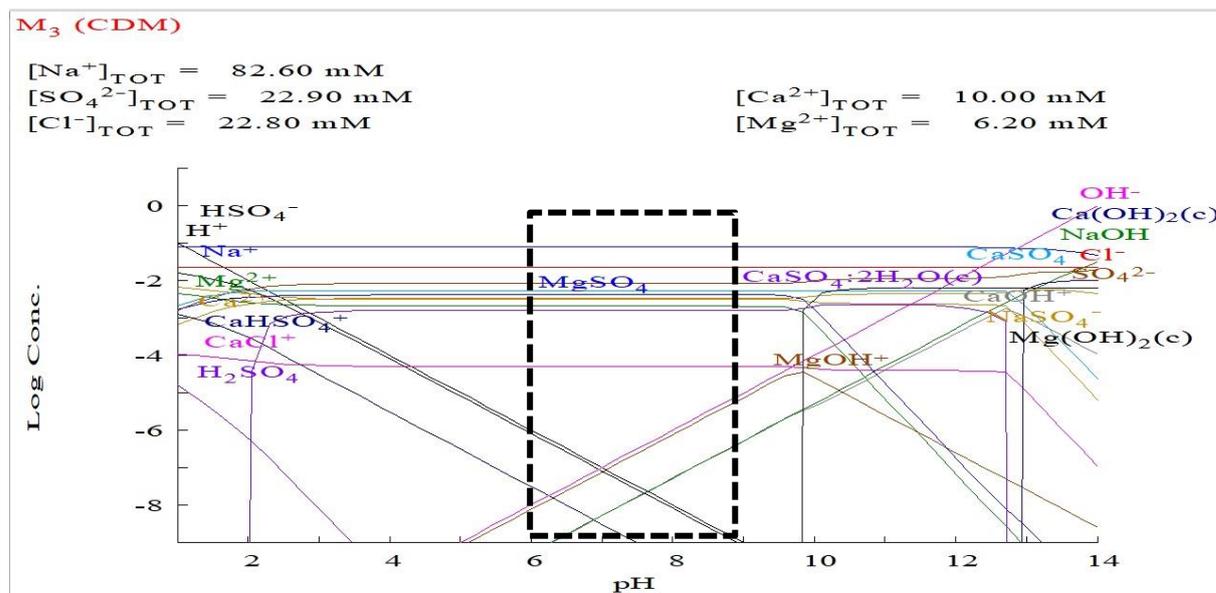


Figura 45. Diagrama construído no programa Hydra-Medusa para o CDM (final) da M3.

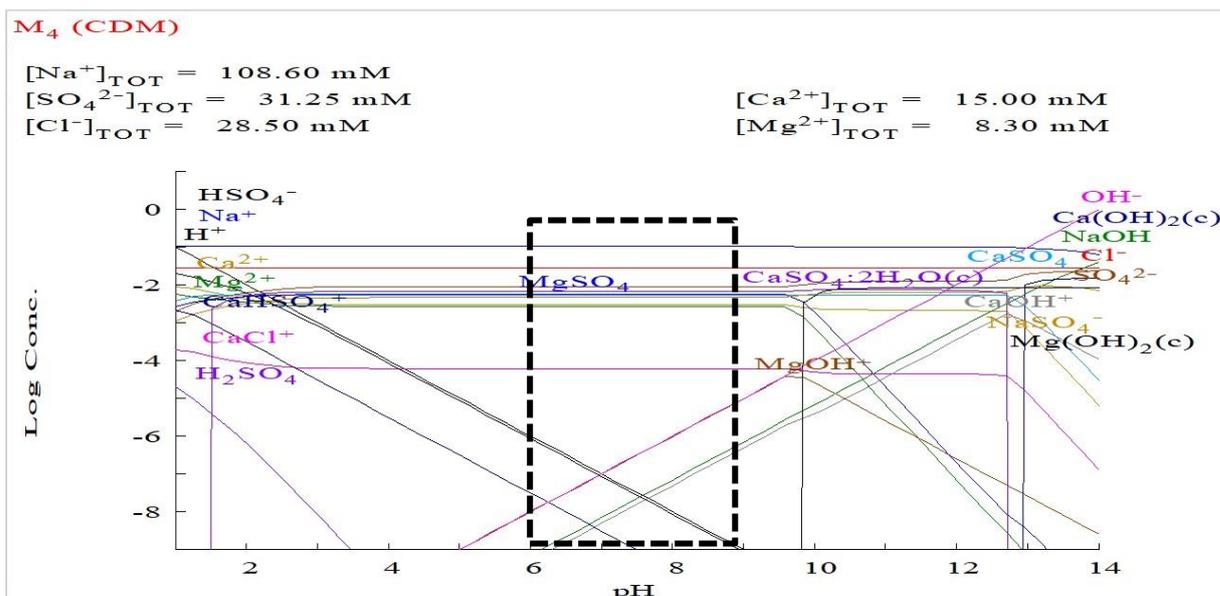


Figura 46. Diagrama construído no programa Hydra-Medusa para o CDM (final) da M4.

5.5. Tratamento do Concentrado da Osmose Reversa por Destilação por Membrana de Contato Direto (DMCD) em Escala Piloto

5.5.1. Tratamento do COR/CDM - Modo de Concentração

Na Figura 47, pode-se observar o comportamento da membrana M4 para o fluxo de permeado da água deionizada (H_2O) e do COR/CDM, em função do tempo de operação de 61 dias. Conforme visto, o fluxo de permeado para H_2O manteve-se constante durante todo o período, porém, para o CDM, foi constatado um declínio linear e lento do fluxo, mais precisamente após os 36 dias de tratamento, sendo que, ao final do ensaio, o fluxo decresceu para $5,1 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$, circunstância esta devida ao longo período de tratamento. Segundo Alklaibi e Lior (2005), as substâncias presentes no CDM podem ser depositadas na superfície da membrana hidrofóbica, bloqueando seus poros e diminuindo o fluxo de permeado.

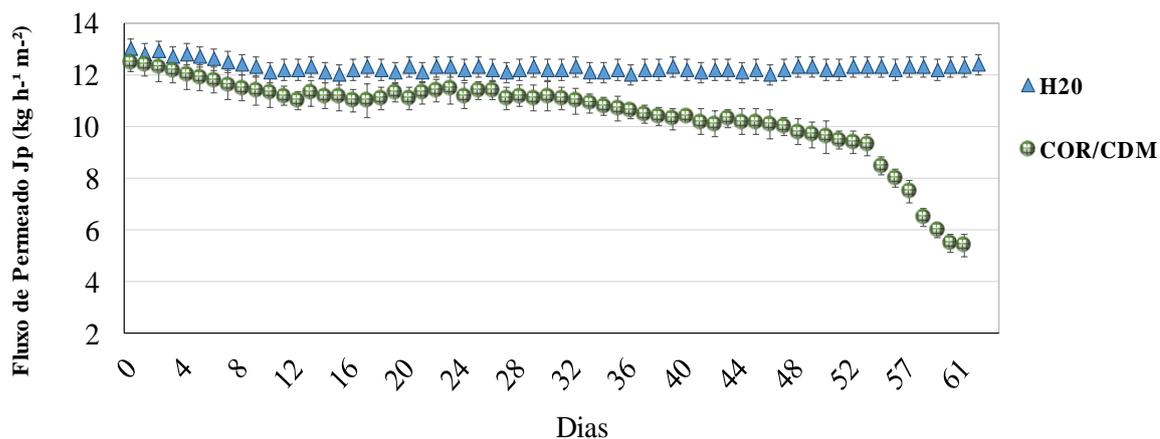


Figura 47. Evolução do fluxo de permeado ao longo do tempo em modo de concentração para a membrana M4. $T_a = (60\text{ }^\circ\text{C})$ e $T_p = (20\text{ }^\circ\text{C})$. Tempo de ensaio: 61 dias.

Em seguida, na Figura 48, expõe-se o fluxo normalizado, para a membrana M4, em função do FCV e a TRA. Como pode-se notar, a membrana M4 atingiu um FCV de 10 vezes, e uma TRA de 90%. No entanto, a partir da concentração de 8 vezes, a queda foi bem visível. Em realidade, a verificada redução do fluxo de permeado está diretamente associada ao aumento do FCV e da TRA, porque há um aumento na concentração de soluto na alimentação também à medida que o FCV e a TRA se elevam, incluindo um efeito de polarização de concentração mais intenso na superfície da membrana (KIAI e GARCÍA-PAYO, 2014). No mais, é sabido que a polarização da concentração é inerente aos processos de membrana, sendo um precursor de incrustação (XIAO et al., 2020, GIACOBBO et al., 2020). Em efeito, a incrustação pode causar o bloqueio dos poros da membrana, o que, além de reduzir o fluxo de permeado, intensifica a polarização da temperatura e diminui a própria hidrofobicidade da membrana (KULLAB e MARTIN, 2011).

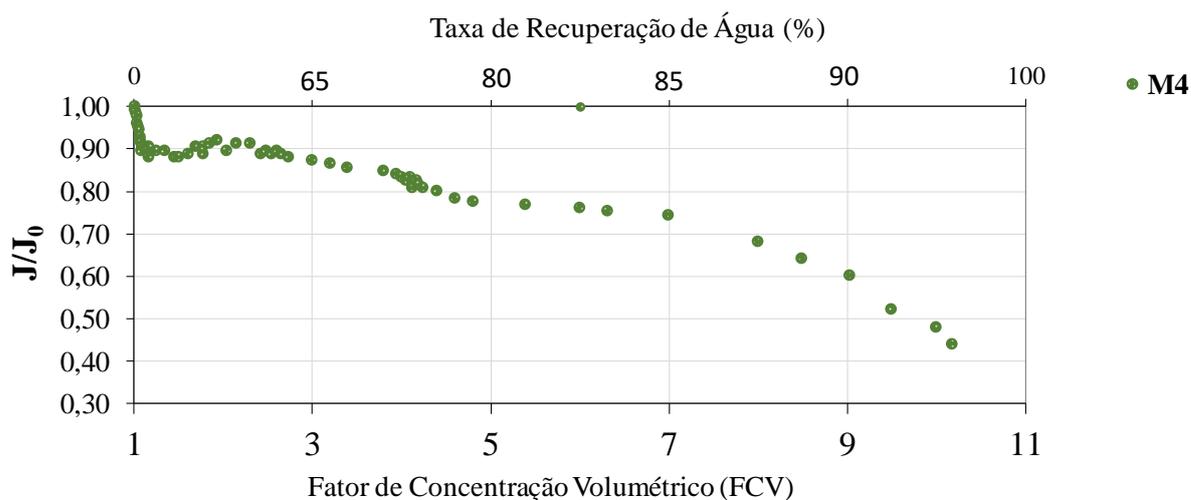


Figura 48. Fluxo normalizado do CDM em função do fator de concentração volumétrico (FCV) e a taxa de recuperação de água (TRA) para a membrana M4. $T_a = (60\text{ }^\circ\text{C})$ e $T_p = (20\text{ }^\circ\text{C})$. Tempo de ensaio: 61 dias.

Na Figura 49, estão exibidos os valores de condutividade na corrente de CDM, bem como os valores teóricos calculados, ambos de acordo com o FCV esperado. Durante o tratamento do CDM, a condutividade da alimentação elevou-se à medida que o FCV aumentou. Entretanto, ao final do experimento, na concentração de 10 vezes, era esperado uma condutividade de $27.000\text{ }\mu\text{S cm}^{-1}$, mas o valor encontrado foi de $20.000\text{ }\mu\text{S cm}^{-1}$. Como já anteriormente mencionado, esta menor condutividade encontrada na alimentação, justifica-se pelo acúmulo desses sais na superfície da membrana.

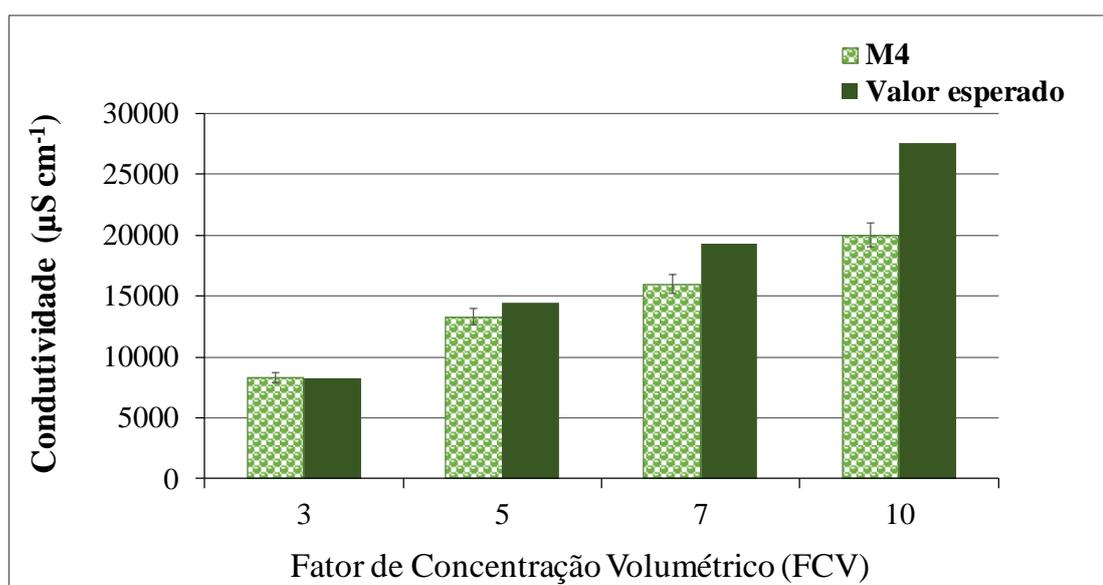


Figura 49. Condutividade do CDM em função do fator de concentração volumétrico. $T_a = (60\text{ }^\circ\text{C})$ e $T_p = (20\text{ }^\circ\text{C})$. Tempo do ensaio em modo de concentração: 61 dias.

Para a membrana M4 (Figura 50), o CPT aumentou com o FCV, porém, a membrana apresentou um aumento, especialmente para um FCV maior que 6 (representando uma Taxa de Recuperação de Água – TRA – maior que 80%), isto porque, nas concentrações mais elevadas, ocorreu uma queda mais pronunciada no fluxo de permeado.

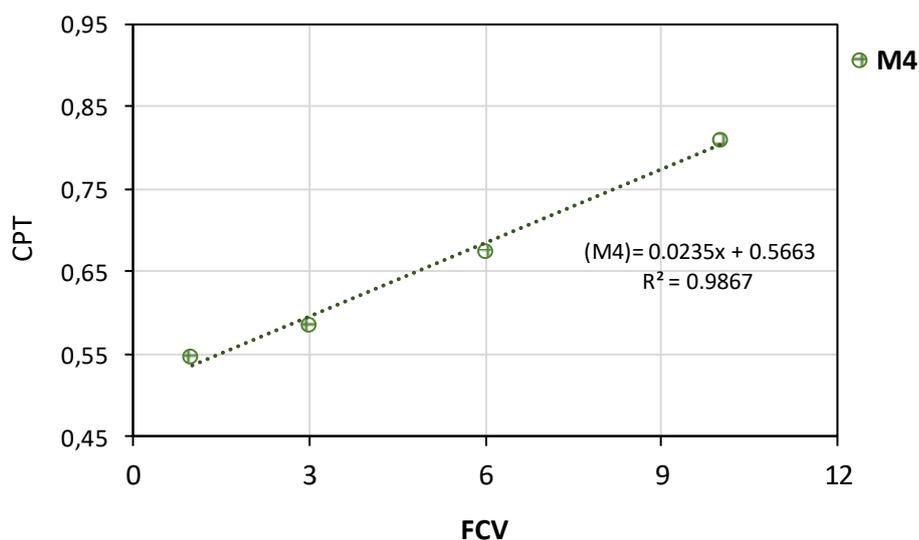


Figura 50. Variação do CPT em função do FCV. Ta = 60 °C e Tp = 20 °C.

Na Figura 51, é possível visualizar a aparência das amostras do CDM no FCV de 10 vezes (à esquerda), tal como do PDM (à direita). Observa-se que o CDM possui uma coloração bastante amarelada, enquanto o PDM mostrou-se incolor. Desta forma, também visualmente, pode-se perceber a eficácia do tratamento pela tecnologia de DMCD.



Figura 51. Aparência visual do CDM em modo concentração final (esquerda) e do PDM (direita).

5.5.2. Eficiência do Tratamento em relação à Qualidade do PDM na Escala Piloto

Durante o ensaio de 61 dias com COR/CDM, foi avaliada a influência do FCV em relação aos coeficientes de rejeição dos parâmetros de cloreto, nitrato, sulfato, sódio, magnésio, cálcio e COT. De acordo com a Figura 52, a análise do PDM apresentou um aumento na concentração dos íons sulfato, sódio e cálcio, à proporção de que o FCV subiu de 3 para 10. Importante ressaltar que, neste ensaio mais prolongado, ocorreu o molhamento da membrana. A chamada “molhabilidade” refere-se à permeação da água através dos poros da membrana, que degrada a qualidade do PDM, principalmente durante a operação da DM a longo prazo (GRYTA, 2005). Entretanto, apesar da análise química do PDM ter revelado uma baixa concentração para os íons cloreto, nitrato e magnésio, bem como de matéria orgânica (COT), altos fatores de rejeição (acima de 99,5%) foram alcançados para todos esses parâmetros, o que, em termos de reciclagem e reutilização de água, atende a quase todos os fins da indústria petroquímica. (HANSEN et., 2016 e VENZKE et al., 2020).

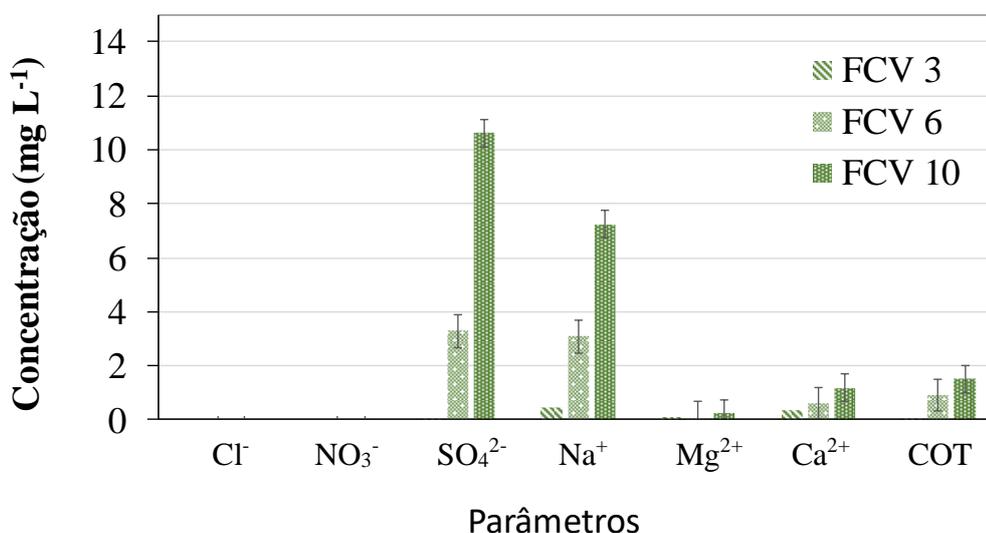


Figura 52. A análise físico-química do PDM da membrana M4 após o tratamento do CDM.

Logo abaixo, na Figura 53, tem-se a condutividade do PDM em função do FCV e a TRA durante o tratamento de 61 dias. Em relação à qualidade do PDM, a condutividade apresentou um valor muito baixo, em torno de $2 \mu\text{S cm}^{-1}$, até atingir o FCV de 5 vezes e uma TRA de 80%. Depois disso, até o final do ensaio, a condutividade subiu com o aumento do FCV, e o pH elevou-se de 5,8 para 7,0. Segundo Guillen-Burrieza et al. (2016), sabe-se que as principais técnicas de monitoramento em DMCD são, de fato, a medição do fluxo do permeado e da condutividade do PDM, pois a ocorrência de incrustações no lado de alimentação da membrana

resulta em um baixo fluxo transmembranar, enquanto que a molhabilidade provoca um aumento da condutividade no lado do PDM, tal como sucedeu neste estudo.

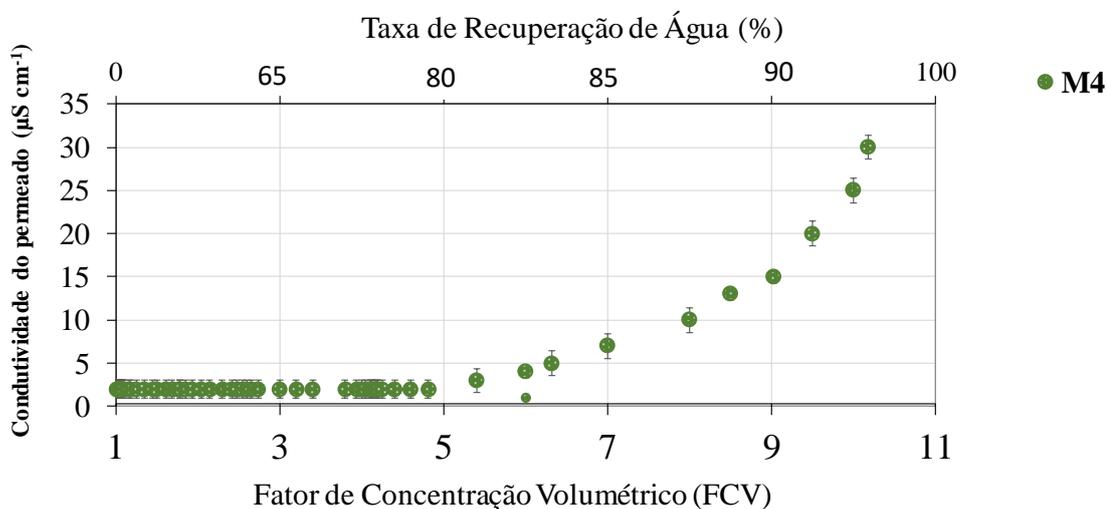


Figura 53. Condutividade elétrica do PDM em função do fator de concentração volumétrico (FCV) e a taxa de recuperação de água (TRA). $T_a = (60\text{ }^\circ\text{C})$ e $T_p = (20\text{ }^\circ\text{C})$. Tempo de ensaio: 61 dias.

5.6. Análises das Membranas em Escala de Bancada

As análises das membranas (visual, MEV, EDS e medições do ângulo de contato/hidrofobicidade) tiveram como principal objetivo proporcionar informações sobre as condições das mesmas após o tratamento do COR/CDM e após a limpeza com água deionizada, e quão intensamente as incrustações interferem na queda do fluxo de permeado.

5.6.1. Análise Visual

A seguir são apresentadas imagens fotográficas das membranas (M1, M2, M3 e M4). As Figuras 54 (a e b) mostram as membranas, respectivamente, após o tratamento do COR/CDM e a limpeza com água deionizada. Evidencia-se, ainda, que foram feitas algumas demarcações nas membranas (1, 2 e 3) para indicar as regiões em que foram retiradas amostras para análises de MEV - EDS e medições do ângulo de contato. Além disso, a seta indica o sentido do escoamento.

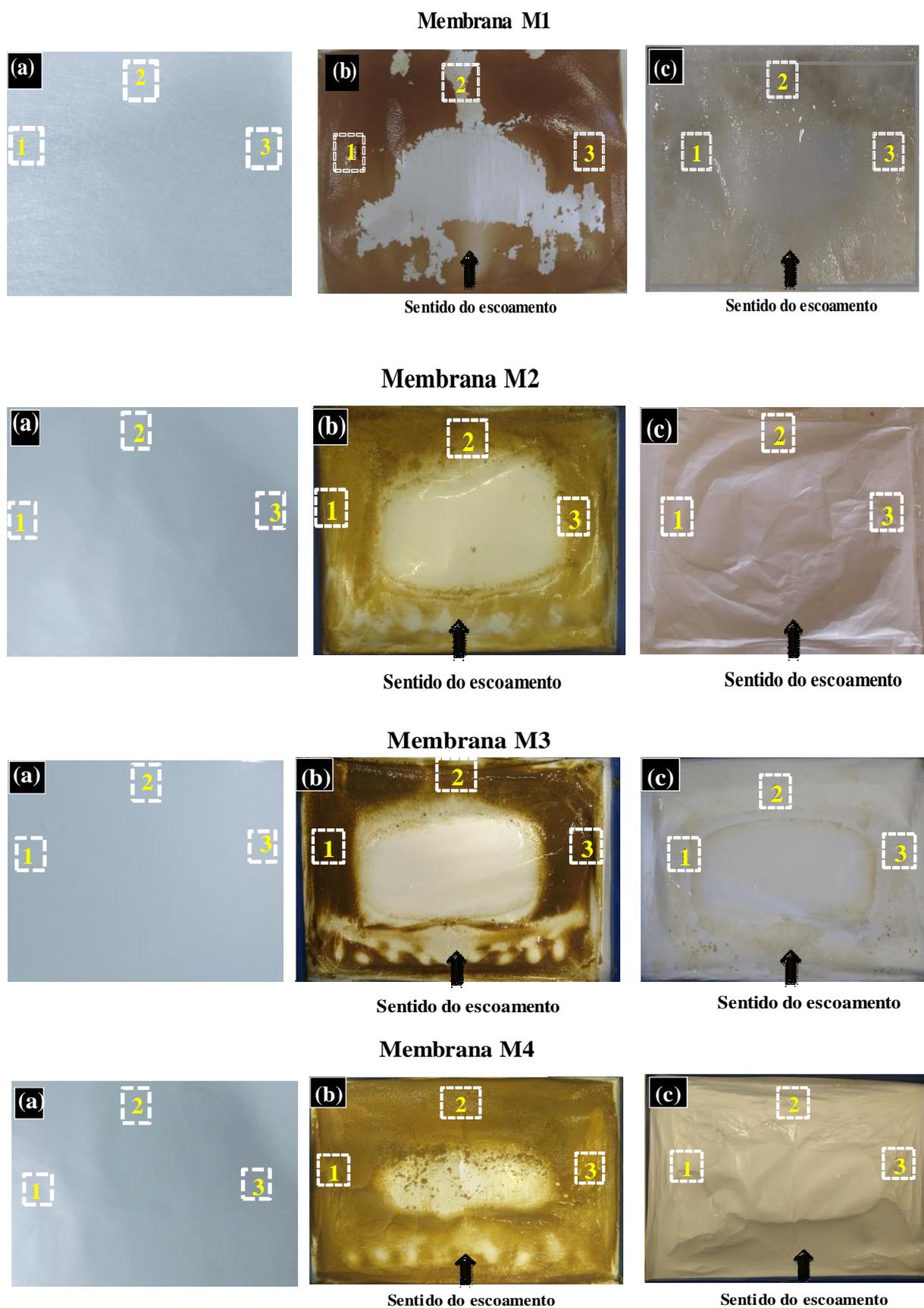


Figura 54. Imagens fotográficas das membranas M1, M2, M3 e M4 (a) membrana virgem, (b) membrana após o tratamento do COR/CDM, em modo de concentração e (c) membranas após limpeza com água deionizada. Tempo de ensaio: 72h.

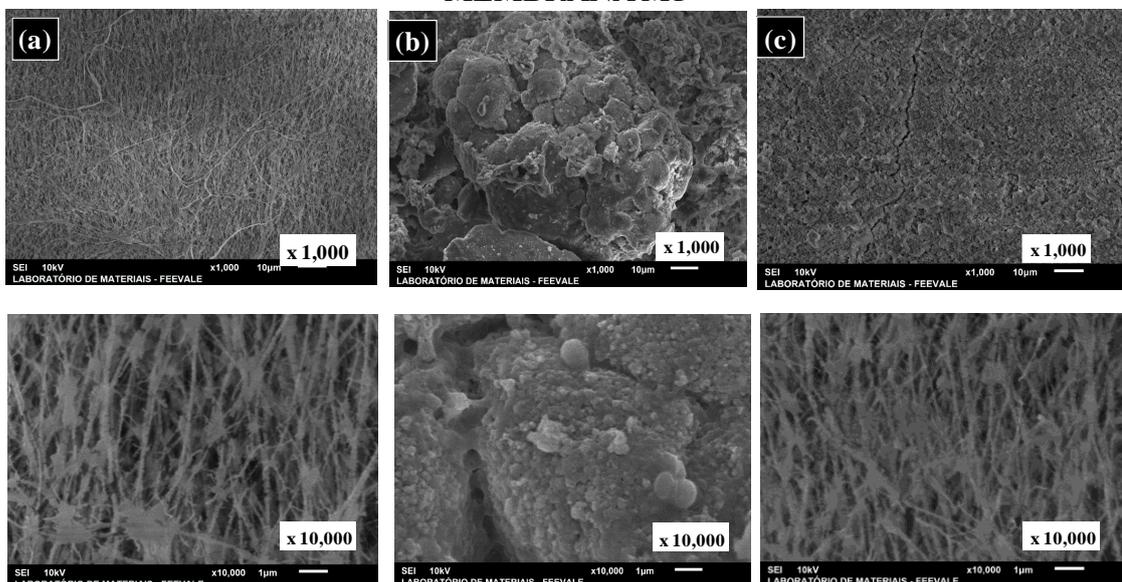
Pela análise visual é possível deduzir que existem zonas preferenciais para acúmulo de depósitos nas membranas, ou seja, as regiões mais afetadas ocorreram nas laterais. No mais, constata-se que todas elas apresentaram o mesmo comportamento, já que na faixa central, não ocorreram depósitos. Tal fenômeno ocorreu pelo fato da velocidade de escoamento na faixa central ser mais elevada, sendo que junto às laterais a velocidade é menor, fazendo com que o aumento de concentração de soluto na superfície da membrana fosse mais pronunciado.

Zhang et al. (2012), salientam que as incrustações implicam em redução no fluxo do permeado, o que pode ser minimizado com o aumento da velocidade de escoamento do fluido, bem como o uso de espaçadores a diminuir a camada limite. Wong et al. (2016) também destacam que a alta taxa de fluxo possui um melhor efeito de mistura e turbilhão, reduzindo o acúmulo de concentrações na superfície da membrana através do efeito de cisalhamento. Assim, para o processo DMCD, o aumento da velocidade de escoamento é essencial na prevenção do problema de incrustação, porém deve ser observada a característica da membrana, pois uma velocidade de alimentação muito acentuada resultará em uma pressão de vapor mais alta no sistema, condição em que a água residual pode vir a penetrar na membrana e contaminar o permeado

5.6.2. MEV – EDS

Com o objetivo de visualizar a morfologia das membranas virgens e após o tratamento do COR/CDM, foram realizadas análises por MEV, assim como informações sobre a composição química através da Espectroscopia por Energia Dispersiva de todas as membranas empregadas. Desta forma, as Figuras 55 e 56 apresentam as análises de MEV realizadas nas membranas M1, M2, M3 e M4 (a) membrana virgem, (b) membrana pós-tratamento com COR/CDM e (c) membrana pós-limpeza com água deionizada.

MEMBRANA M1



MEMBRANA M2

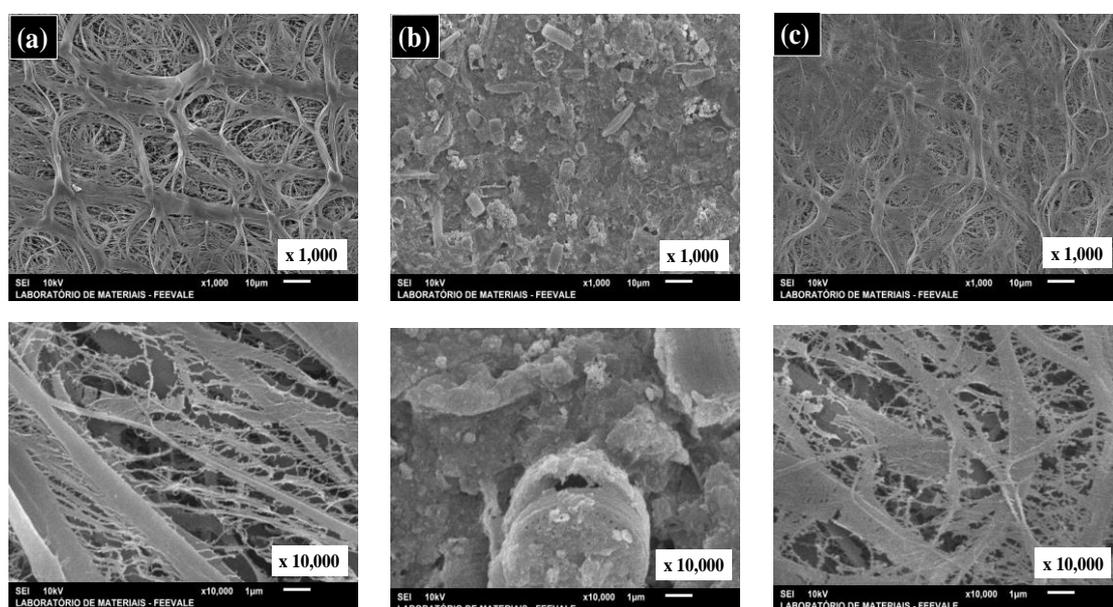
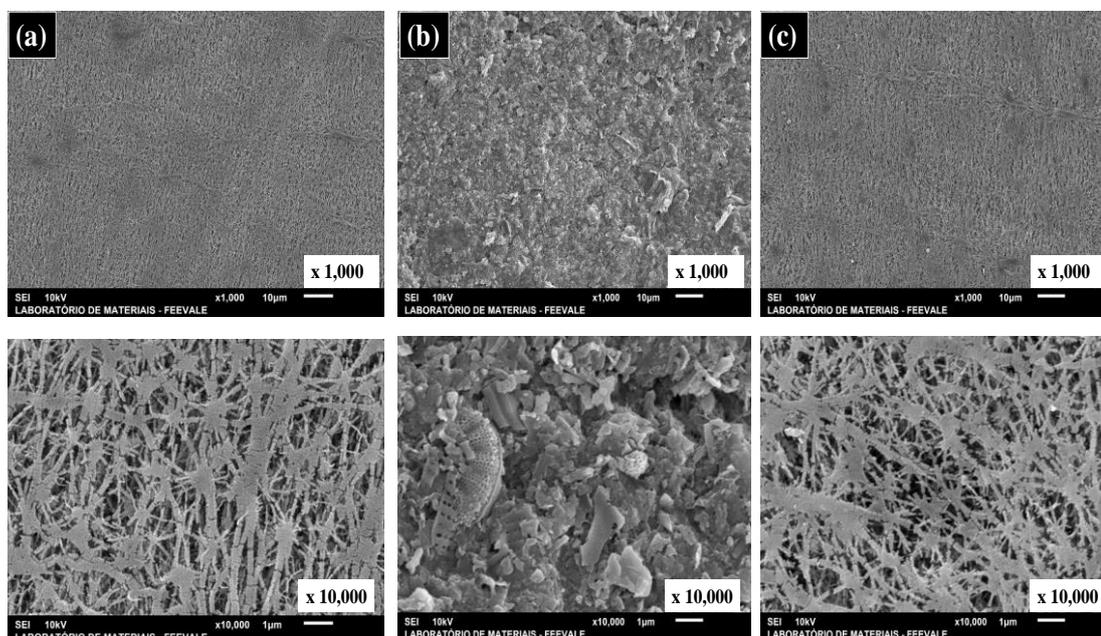


Figura 55. Imagens em MEV das membranas M1 e M2 na resolução (x 1,000 e x 10,000) (a) membrana virgem, (b) membrana após o tratamento COR/CDM, em modo de concentração e (c) membrana pós-limpeza com água deionizada. Experimento realizado na destilação por membrana de contato direto com temperatura no CDM de 60°C e PDM a 20°C. Tempo de ensaio: 72h.

MEMBRANA M3



MEMBRANA M4

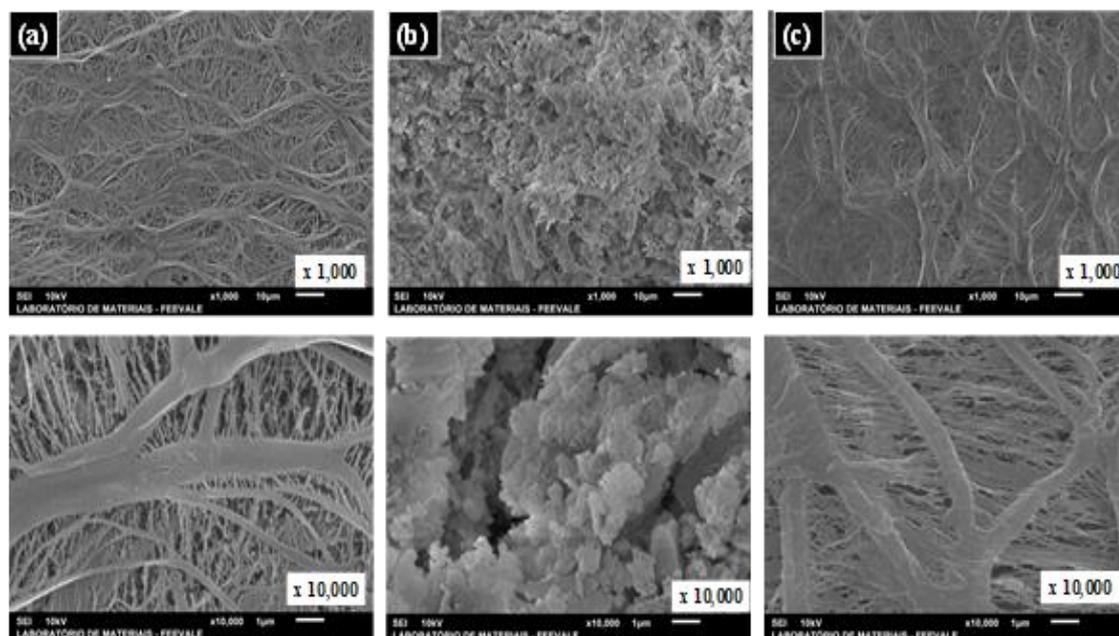


Figura 56. Imagens em MEV das membranas M3 e M4 na resolução (x 1,000 e x 10,000) (a) membrana virgem, (b) membrana após o tratamento do COR/CDM, em modo de concentração e (c) membrana pós-limpeza com água deionizada. Experimento realizado na destilação por membrana de contato direto com temperatura no CDM de 60°C e PDM a 20°C. Tempo de ensaio: 72h.

As Figuras 55 e 56 (a), apresentam as micrografias das quatro membranas virgens, as membranas M1 e M3 apresentaram as mesmas características em relação a sua estrutura, assim como a morfologia das membranas M2 e M4, feitas do material PE, também são bastante semelhantes.

Atenta-se que após o tratamento do COR/CDM, mesmo com baixa ampliação de MEV (x 1,000), houve uma presença significativa de depósitos na superfície de todas as membranas, ao passo que, na alta ampliação de MEV (x 10,000), também percebeu-se uma camada de incrustações.

De acordo com Warsinger et al. (2015), a vazão de alimentação mais baixa promove camadas de incrustações mais compactas, o que pode modificar a morfologia do crescimento dos cristais. Nesse estudo, a vazão de alimentação foi mantida constante a 1,4 L min⁻¹, proporcionando uma velocidade tangencial de 0,020 m s⁻¹ e um coeficiente de Reynolds de 582, dependente da temperatura. Os resultados indicaram que o número de Reynolds foi menor que 2000 (Re < 2100), apresentando um regime laminar para todos os experimentos.

Na Figuras 55 e 56 (b), em imagem ampliada (x10,000), não foram observados depósitos de cristais na superfície da membrana. Pesquisas recentes apontam que a matéria orgânica atua como um agente aglutinante para inorgânicos, tais como o Ca, inibindo, com isso, o crescimento dos cristais, o que pode ser devido à presença de altos conteúdos de matéria orgânica presente no COR (NAIDU et al., 2017).

As Figuras 55 e 56 (c), registradas após a limpeza com água deionizada, apresentaram imagens semelhantes às das membranas virgens, evidenciando que as incrustações afetaram somente a superfície da membrana, e que a limpeza com água deionizada foi eficiente na remoção dos depósitos.

Na Figuras 57 a 60 (a) estão as análises de EDS das membranas virgens M1, M2, M3 e M4, e como referem Wong et al., (2016), elementos como C e F, por exemplo, são características da membrana de politetrafluoretileno e polietileno (PTFE e PE). Em seguida, nas Figuras 57 até 60 (b), demonstra-se que a sílica foi o depósito principal, tendo ocorrido outros picos em suas superfícies, tais como de Mg, Ca, Na, Al, Zn, Cl e C. Com fundamento nas pesquisas de Bush et al. (2019), as incrustações nas membranas, então ocasionadas pela sílica, provocam um declínio gradual no fluxo, tal como verificado no presente estudo.

Além disso, como esclarecem Millar et al. (2016), não se pode esquecer de que a temperatura é um fator importante no processo de DM, podendo até mesmo influenciar na solubilidade da sílica, uma vez que, com a elevação da temperatura, a solubilidade na solução

é aumentada, e vice-versa. Por isso, Zhang et al. (2018) sustentam que as polarizações de temperatura e concentração podem resultar em menor temperatura e maior concentração de sílica dissolvida próxima da superfície da membrana, de modo a potencialmente promover a supersaturação deste composto químico e causar a precipitação de sílica amorfa coloidal.

De toda a maneira, estudos já mostraram que a presença de cátions multivalentes (por exemplo, Ca^{2+} , Mg^{2+}) facilitam a polimerização da sílica, possivelmente devido à neutralização da carga da superfície da sílica dissolvida (Hou et al., 2016; Zhong et al., 2016; Zhang et al., 2018). Porém, o meio alcalino produzido, tal como ocorreu nesse estudo, onde o pH da alimentação do CDM subiu de 7,5 para 9,0, com o aumento do FCV, pode favorecer a reação entre a sílica dissolvida e o Ca^{2+} e Mg^{2+} , formando silicatos metálicos com solubilidade significativamente menor do que a sílica amorfa, o que aumentaria a probabilidade de partículas se depositarem na superfície da membrana.

A partir das Figuras 57 a 60 (c), quando da pós-limpeza com água deionizada, pôde-se observar que algumas membranas (M1, M3 e M4) ainda apresentaram depósitos de sais inorgânicos, entre os quais novamente a sílica tem-se destacado. Como concluem Bush et al. (2019), o depósito de sílica é muito difícil de remover, tanto que as estratégias de mitigação, nos processos de membranas, enfatizam quase que inteiramente a prevenção com o ajuste do pH da alimentação. Em efeito, concluíram que o bloqueio de poro pela sílica não seria um problema tão sério para o sistema, justamente pela sua menor energia superficial, que mitiga a penetração da sílica. Assim, pôde-se enfim deduzir que o declínio do fluxo no processo DMCD é em muito devido às incrustações, causada pela formação da camada de torta na superfície da membrana, que impede a passagem de vapor através da mesma, reduzindo, subsequentemente, o respectivo fluxo (WONG et al., 2016; Bush et al., 2018).

Com base nesses autores, acredita-se que o ajuste do pH da alimentação possa reduzir o risco de incrustação de sílica, o que é muito importante para instalações que devem operar com altas taxas de recuperação de água, como, por exemplo, nos descartes de salmoura, reduzindo-lhes os custos. A solubilidade da sílica aumenta dramaticamente acima do pH 11, sendo que, em soluções altamente alcalinas, ocorre a despolimerização da sílica coloidal.

MEMBRANA M1

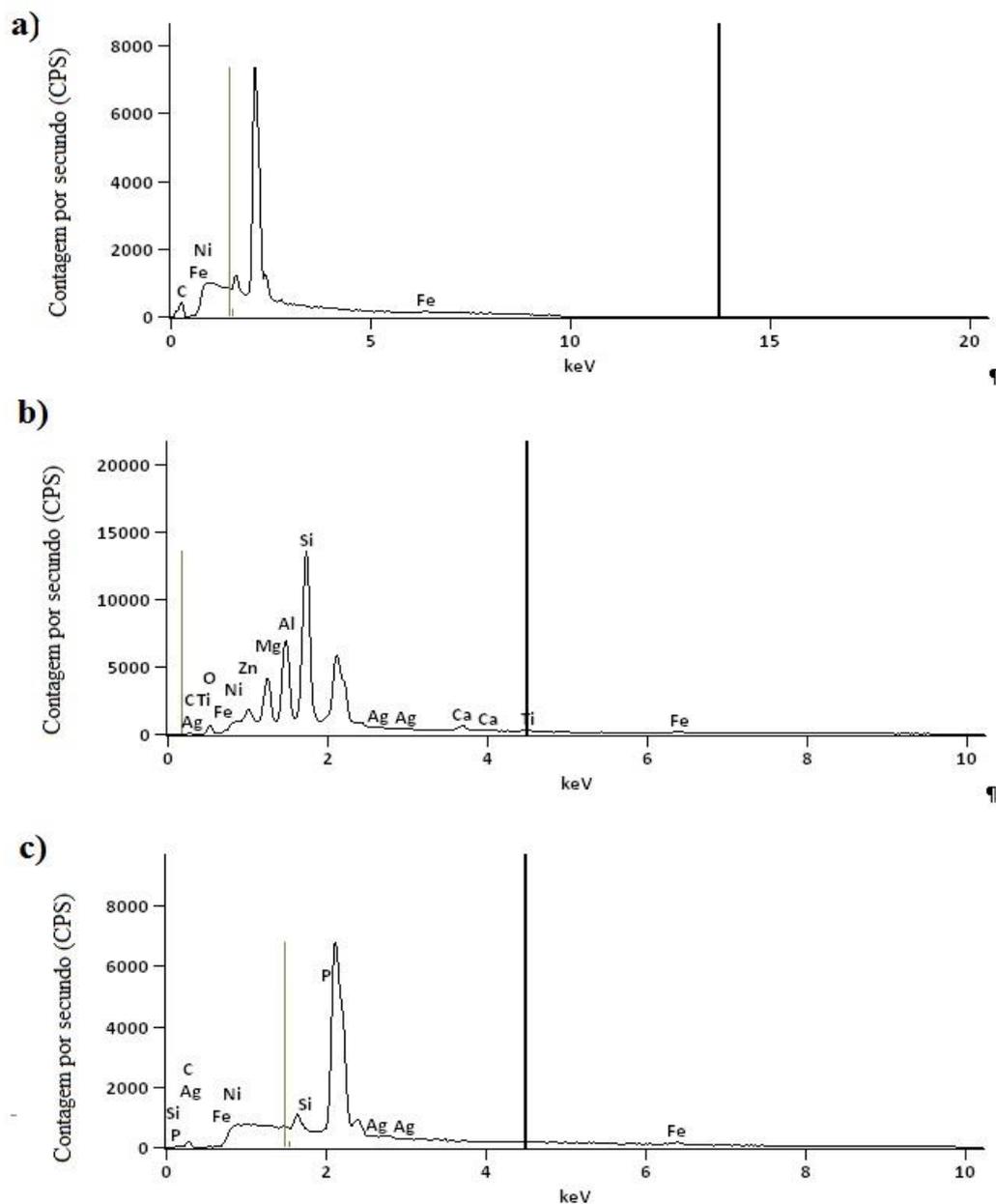


Figura 57. Análise de EDS da membrana M1 (a) membrana virgem (b) após o tratamento do COR/CDM em modo de concentração (c) pós-limpeza com água deionizada. Experimento realizado na destilação por membrana de contato direto com temperatura no CDM de 60°C e PDM a 20.

MEMBRANA M2

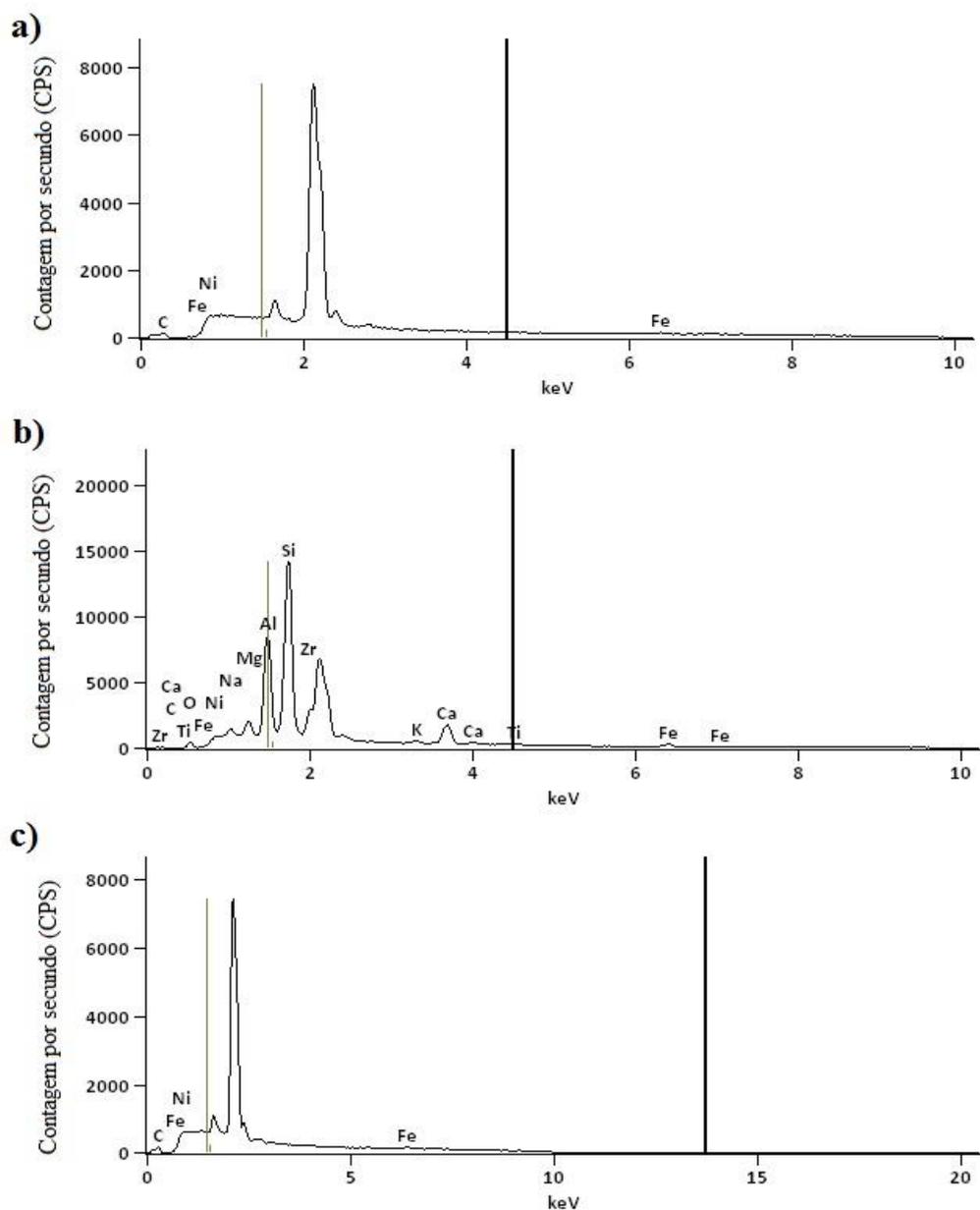


Figura 58. Análise de EDS da membrana M2 (a) membrana virgem (b) após o tratamento do COR/CDM em modo de concentração (c) pós-limpeza com água deionizada. Experimento realizado na destilação por membrana de contato direto com temperatura no CDM de 60°C e PDM a 20.

MEMBRANA M3

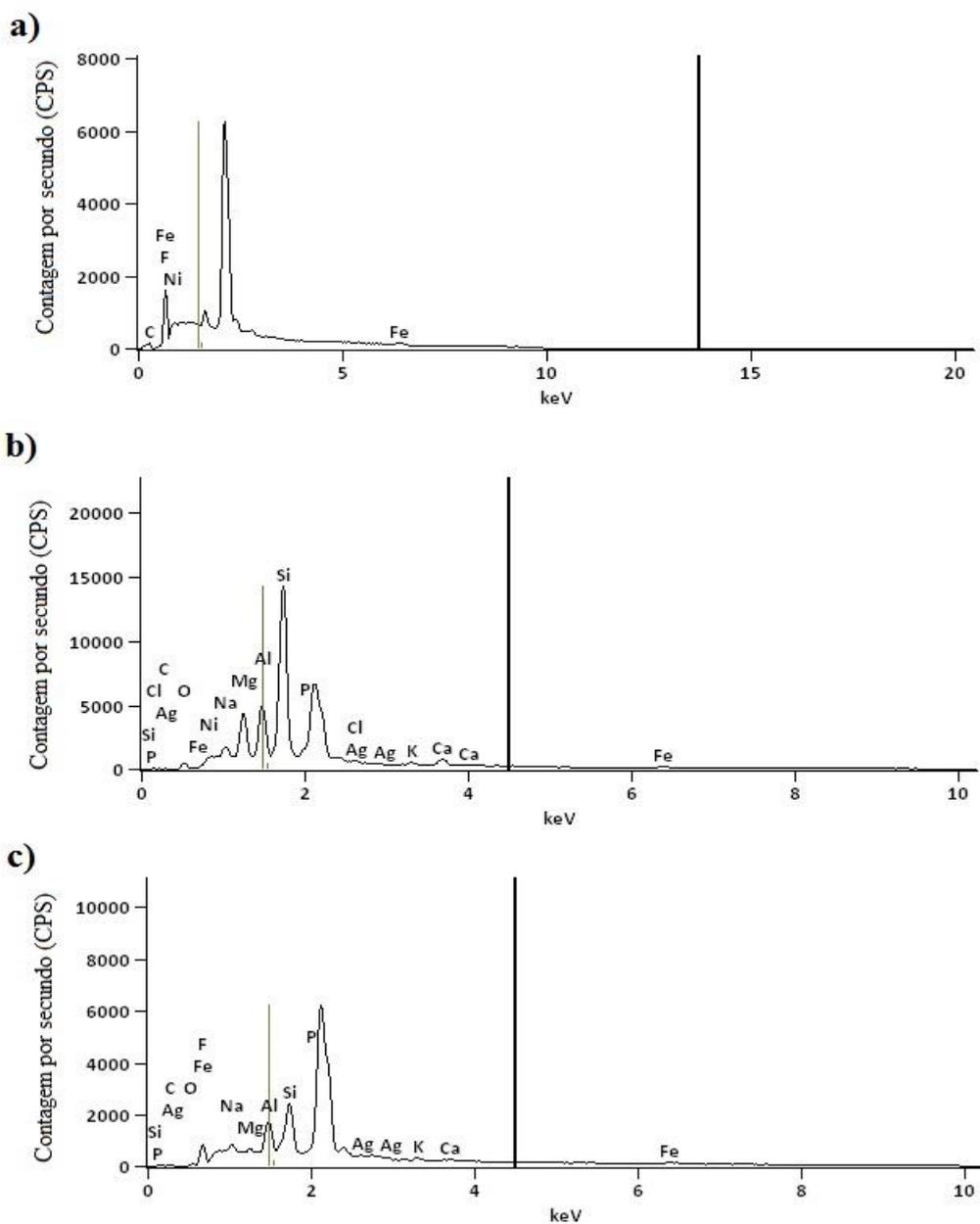


Figura 59. Análise de EDS da membrana M3 (a) membrana virgem (b) após o tratamento do COR/CDM em modo de concentração (c) pós-limpeza com água deionizada. Experimento realizado na destilação por membrana de contato direto com temperatura no CDM de 60°C e PDM a 20.

MEMBRANA M4

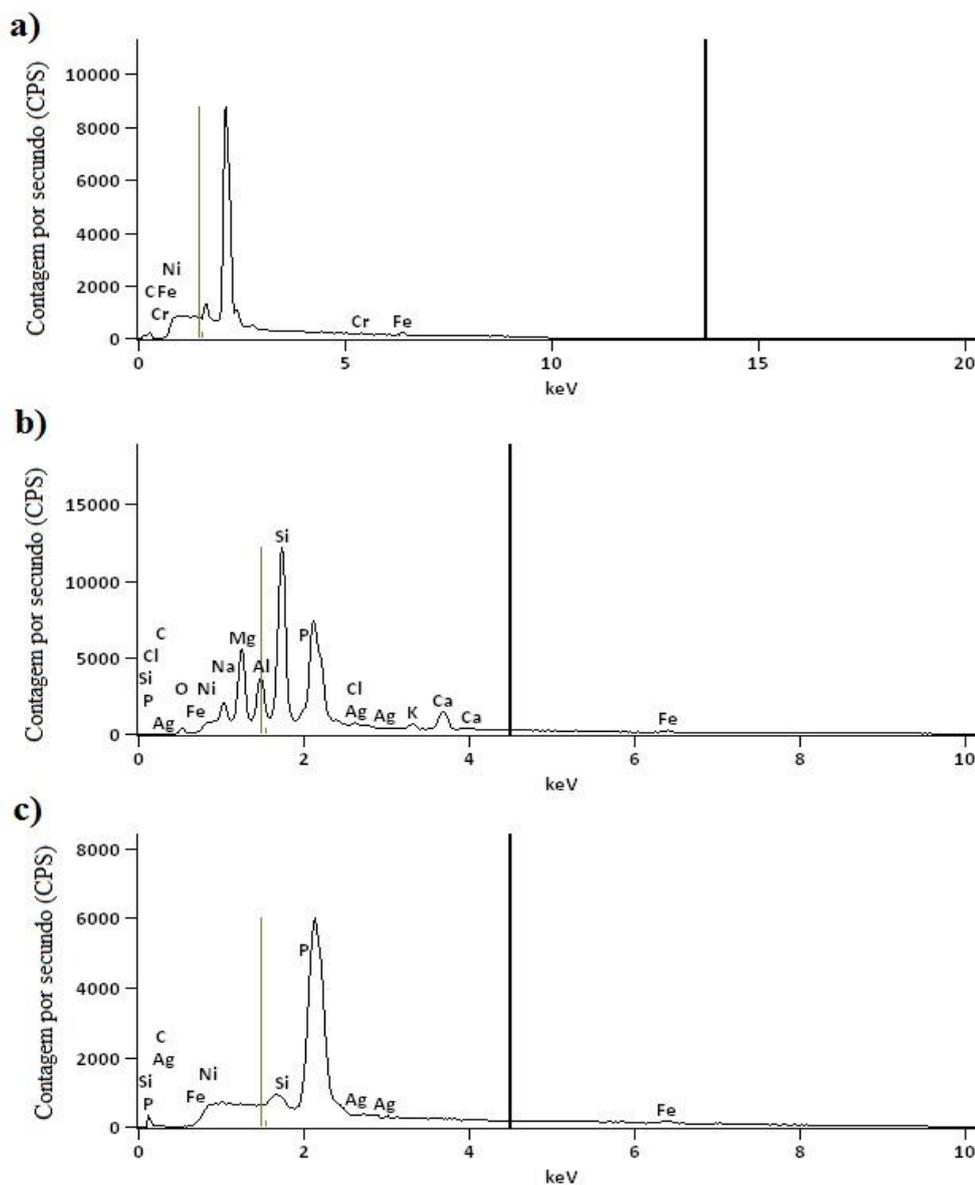


Figura 60. Análise de EDS da membrana M4 (a) membrana virgem (b) após o tratamento do COR/CDM em modo de concentração (c) pós-limpeza com água deionizada. Experimento realizado na destilação por membrana de contato direto com temperatura no CDM de 60°C e PDM a 20°C.

5.6.3. Medições dos Ângulos de Contato

As medições dos ângulos de contato das membranas M1, M2, M3 e M4 – Figura 61 (a) membrana virgem, (b) membrana pós-tratamento com COR/CDM e (c) membrana pós-limpeza com água deionizada – foram avaliadas para identificar a perda de sua hidrofobicidade. Com o

uso das imagens, nota-se claramente que, após o tratamento do COR/CDM, ocorreu uma redução da hidrofobicidade para todas as membranas.

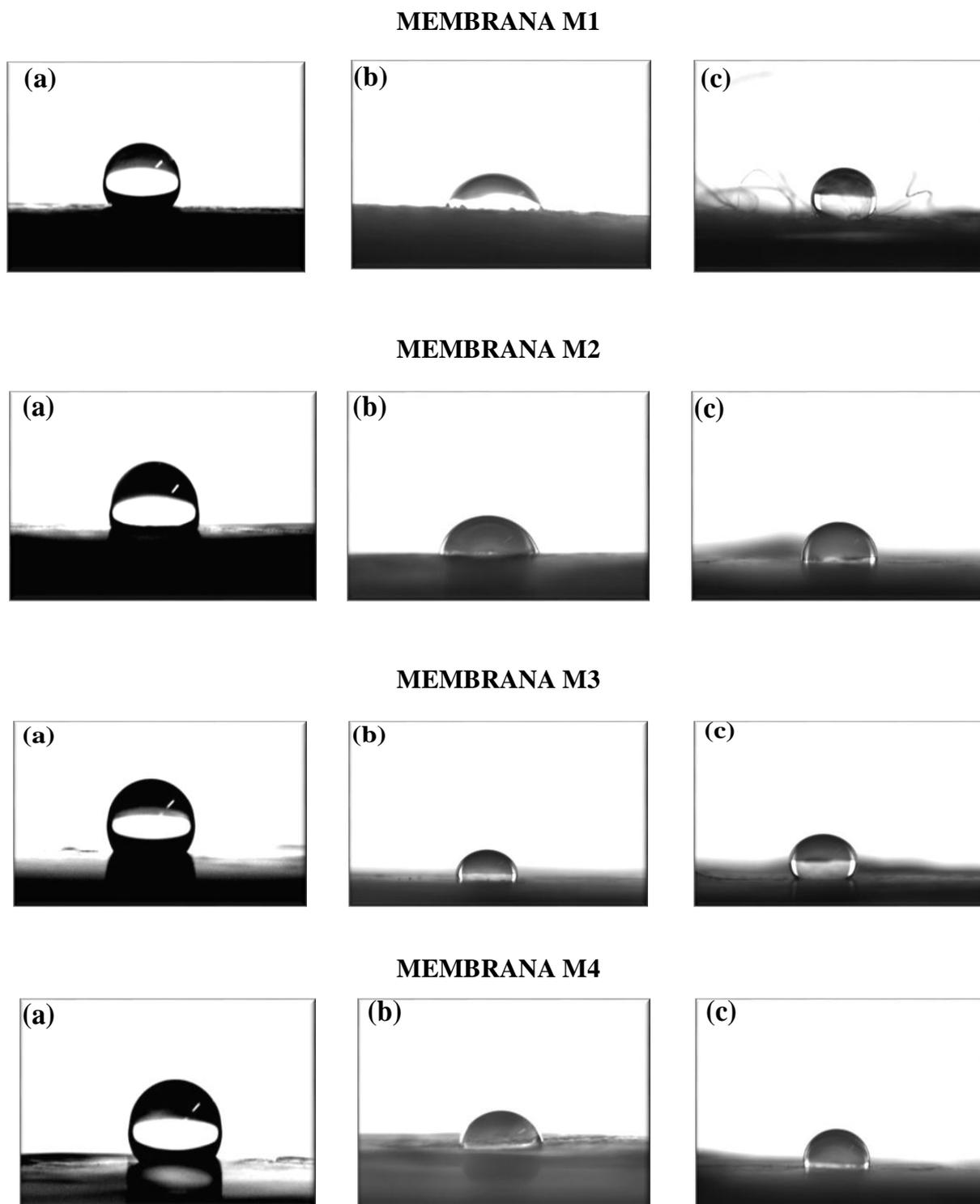


Figura 61. Imagens das medições dos ângulos de contato das membranas M1, M2, M3 e M4 (a) membrana virgem, (b) membrana após o tratamento do COR/CDM, em modo de concentração e (c) membrana pós-limpeza com água deionizada. Experimento realizado na destilação por membrana de contato direto com temperatura no CDM de 60°C e PDM a 20 °C.

Na Figura 62, observa-se que as membranas M1 e M3 apresentaram as maiores hidrofobicidades (membranas virgens: $128 \pm 2,3^\circ$; $133 \pm 1,64^\circ$, respectivamente), porém, após o tratamento do COR/CDM, elas reduziram para $68,3 \pm 8,1^\circ$; $60,1 \pm 2,7^\circ$, respectivamente.

Já as membranas M2 e M4 apresentaram menores ângulos de contato (membranas virgens: $107 \pm 0,6^\circ$; $118 \pm 1,05$, respectivamente), também acusaram reduções de hidrofobicidade após o tratamento do COR/CDM ($73,5 \pm 1,4^\circ$; $74,3 \pm 7,1^\circ$, respectivamente). A perda significativa de hidrofobicidade dessas membranas pode ser explicada pela adesão combinada de compostos orgânicos e inorgânicos, que forma uma camada de incrustação. De acordo com o Han et al. (2017), Dow et al. (2017), Li et al. (2018) e Wu et al. (2018), para efluentes reais (contendo uma combinação de diferentes contaminantes dissolvidos, surfactantes, sais, biomassa, etc.), as interações entre os diferentes constituintes e as membranas conduzem, inevitavelmente, a um cenário de incrustação e perda de hidrofobicidade. Observa-se, ainda, que as membranas M1 e M3, constituídas de PTFE, apresentaram uma redução de hidrofobicidade mais elevada quando comparadas com as membranas M2 e M4, as quais feitas de PE. Essa redução pronunciada nas membranas mais hidrofóbicas (M1 e M3) pode estar associada aos compostos orgânicos presentes no CDM, que, por sua vez, podem causar uma interação hidrofóbica-hidrofóbica com a superfície da membrana.

De acordo com Wu et al., 2018, os sistemas DM foram considerados inadequados para o tratamento direto de efluentes, já que ambas as ocorrências (incrustações e perda da hidrofobicidade) ocorreram logo após o início do processo. Já nas pesquisas de Hull et al. (2017), a alta concentração de orgânicos do COR causou uma redução significativa na hidrofobicidade da membrana, o que foi atribuído à adesão de orgânicos de baixo peso molecular.

Naidu et al. (2017) também alertam para uma perda de hidrofobicidade significativamente mais rápida com a membrana de PTFE, sobretudo quando o concentrado real de OR for usado como água de alimentação (em suma, devido à adesão combinada de compostos orgânicos hidrofílicos e CaCO_3 na membrana). Apesar da limpeza com água e ácido, e do fluxo ter sido recuperado próximo ao seu valor inicial, o fluxo da membrana caiu mais rapidamente após a “molhabilidade” da mesma. Utilizando efluente têxtil bruto como água de alimentação em um sistema DMCD em escala de bancada, com o emprego de membranas de PTFE, Dow et al. (2017) igualmente descrevem uma queda de 60% no fluxo transmembranar em 2,5 horas e ocorrência imediata da molhabilidade.

Entretanto, após a lavagem com água deionizada, a membrana M1 apresentou hidrofobicidade restaurada perto da sua condição original, apresentando um ângulo de

$124 \pm 2,2^\circ$ – já as demais apresentaram uma recuperação inferior de $99,02 \pm 2,1^\circ$ para a M2, $104 \pm 2,3^\circ$ para a M3 e $105 \pm 7,3^\circ$ para M4. Goh et al. (2013) reiteram que a limpeza das membranas com água deionizada, para então remover os depósitos de incrustantes, mostra algumas melhorias na redução da molhabilidade na DM. A despeito disso, com o tempo e sofrendo diversas inscrustrações, a membrana perde gradualmente a sua resistência ao molhamento, porque a limpeza com água deionizada não restaura totalmente o seu desempenho. Por isso, Dow et al. (2017) salientam que a limpeza com água deionizada é mais utilizada para remover incrustações inorgânicas.

Nessas diretrizes, Jacob et al. (2015), depois de uma limpeza com água deionizada, alcançaram uma remoção de 71 a 77,5% das incrustações na superfície da membrana, enquanto que 21 a 25,6% foi reversível somente com soda cáustica. No presente estudo, porém, apenas com o uso de água deionizada, conseguiu-se uma remoção acima de 80% para todas as membranas.

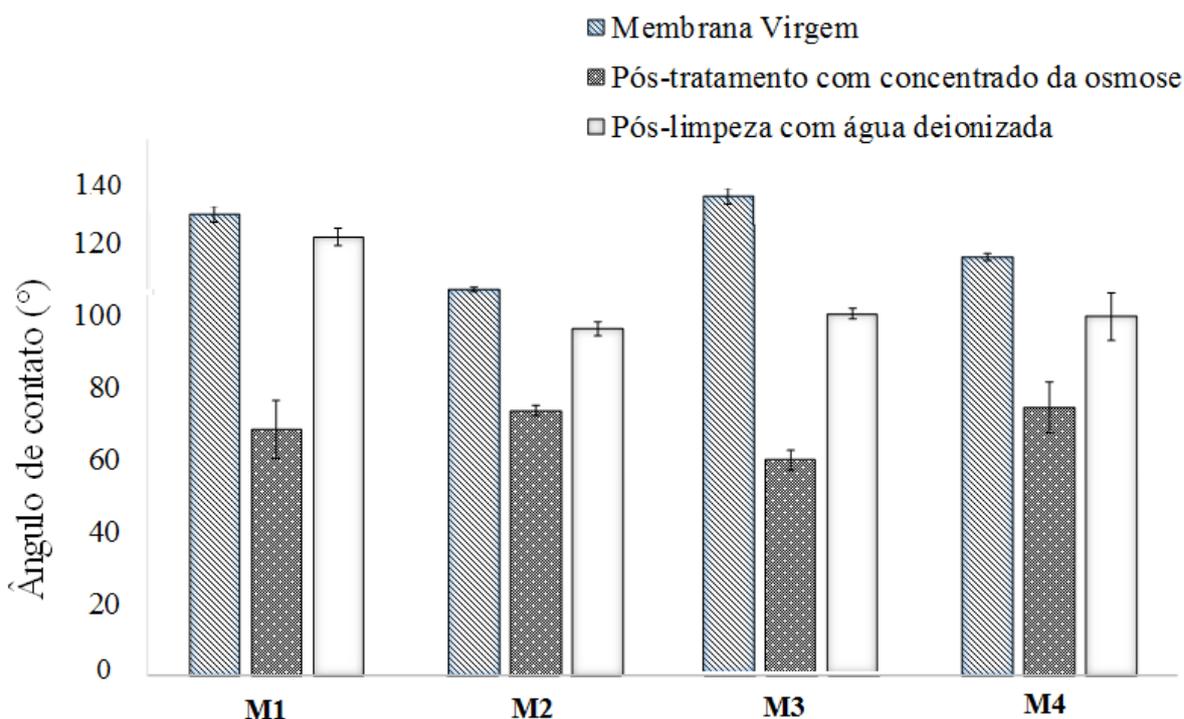


Figura 62. Medições dos ângulos de contato das membranas M1, M2, M3 e M4 (virgem, após o tratamento do COR/CDM, em modo de concentração e pós-limpeza com água deionizada). Experimento realizado na destilação por membrana de contato direto com temperatura no CDM de 60°C e PDM a 20°C .

5.7. Análises das Membranas em Escala Piloto

5.7.1. Análise visual

A Figura 63 demonstra a análise visual da (a) membrana virgem, (b) da membrana pós-tratamento com COR/CDM, (c) da membrana pós-limpeza com H₂O e (d) da membrana pós-limpeza com HCl. Conforme exibido, nessas membranas, efetuaram-se algumas demarcações (1, 2 e 3), apenas para indicar os locais de retirada de amostras, subsidiando, assim, as análises de MEV-EDS e as medições do ângulo de contato. Ademais, pela seta amarela indica-se o sentido do escoamento.

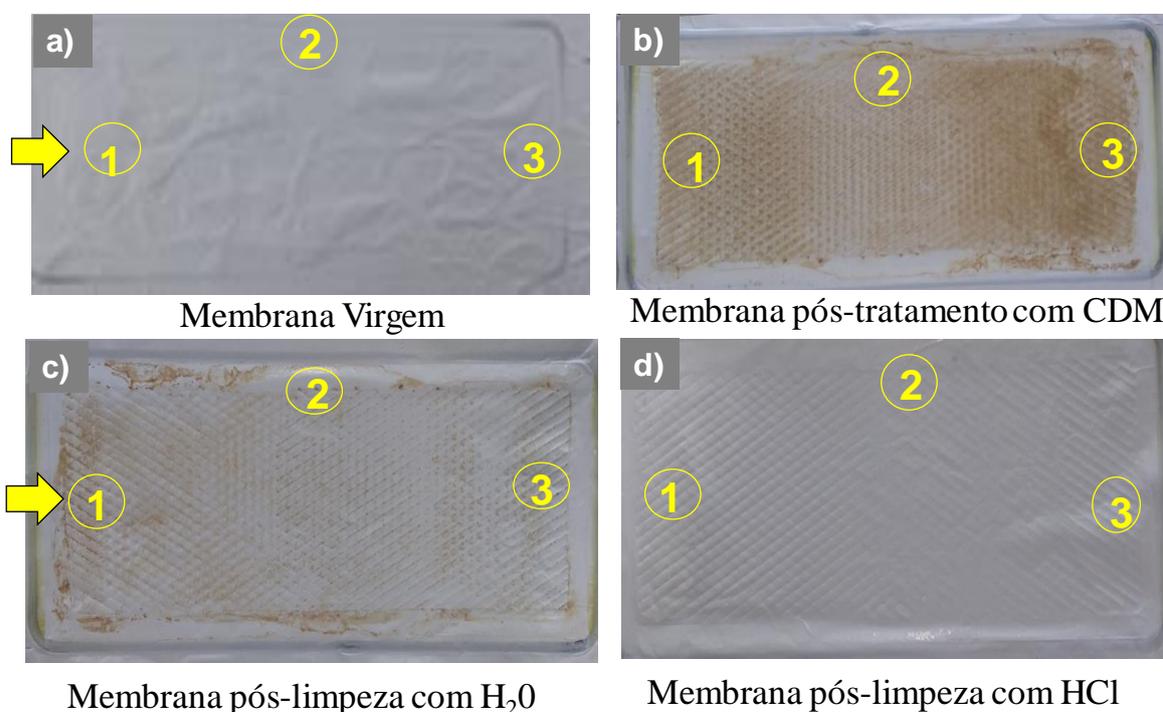


Figura 63. Imagens fotográficas da membrana M4 (a) membrana virgem, (b) membrana pós-tratamento com COR/CDM (c) membrana pós-limpeza com H₂O (d) membrana pós-limpeza com HCl. Tempo de ensaio: 61 dias.

Pela análise visual, observa-se que a membrana (b) apresentou um depósito uniforme, ou seja, em toda a sua superfície da membrana, diferente dos resultados observados nos ensaios em escala de bancada, onde os depósitos ocorreram somente nas laterais, onde a velocidade de escoamento foi menor. Tal fenômeno pode ser explicado devido ao uso de espaçadores, que fez com que a velocidade de escoamento se mantivesse mais uniforme dentro do módulo. Na Figura 63 (c) é possível observar que a limpeza com H₂O, pelo fato do ensaio ter sido mais prolongado,

não foi suficiente para remover os depósitos. Por isso, foi necessária uma limpeza química manual com HCl a 2%, que foi realizada com uma esponja macia para a remoção dos depósitos na superfície da membrana. Por fim, à Figura 63 (d), confirma-se que este último procedimento de limpeza foi eficiente, pois os depósitos foram removidos.

5.7.2. Análises de MEV-EDS

Análises de MEV-EDS foram realizadas para examinar as incrustações da membrana M4 após o tratamento do COR/CDM por 61 dias. Na Figura 64 são exibidas as imagens de MEV (na resolução de x 1,000 e x 10,000) da superfície da membrana, procedendo-se, novamente, a uma avaliação da (a) membrana virgem, da (b) membrana pós-tratamento com COR/CDM, da (c) membrana pós-limpeza com H₂O e da (d) membrana pós-limpeza com HCl.

Como se pode notar na Figura 64 (b), após o tratamento do COR/CDM foi formada uma camada de incrustação na superfície da membrana, mas sem evidências da presença de cristais. Nesse contexto, Shin e Sohn, (2016) afirmam que, devido à nucleação secundária, a cristalização em massa se desenvolve com a vazão, enquanto que a cristalização da superfície, contrariamente, com ela diminui, algo que está associado à polarização da concentração.

Por outro lado, pesquisas recentes têm estabelecido que a matéria orgânica inibe o crescimento de cristais (NAIDU et al., 2017). Nessa diretriz, frente à condição de que o COR indicava 31 mg L⁻¹ de COT, acredita-se que isto pode ter inibido o crescimento de cristais. De toda maneira, após a limpeza com HCl – Figura 64 (d) –, a membrana foi restaurada próxima à sua condição inicial, ou seja, sem qualquer incrustação.

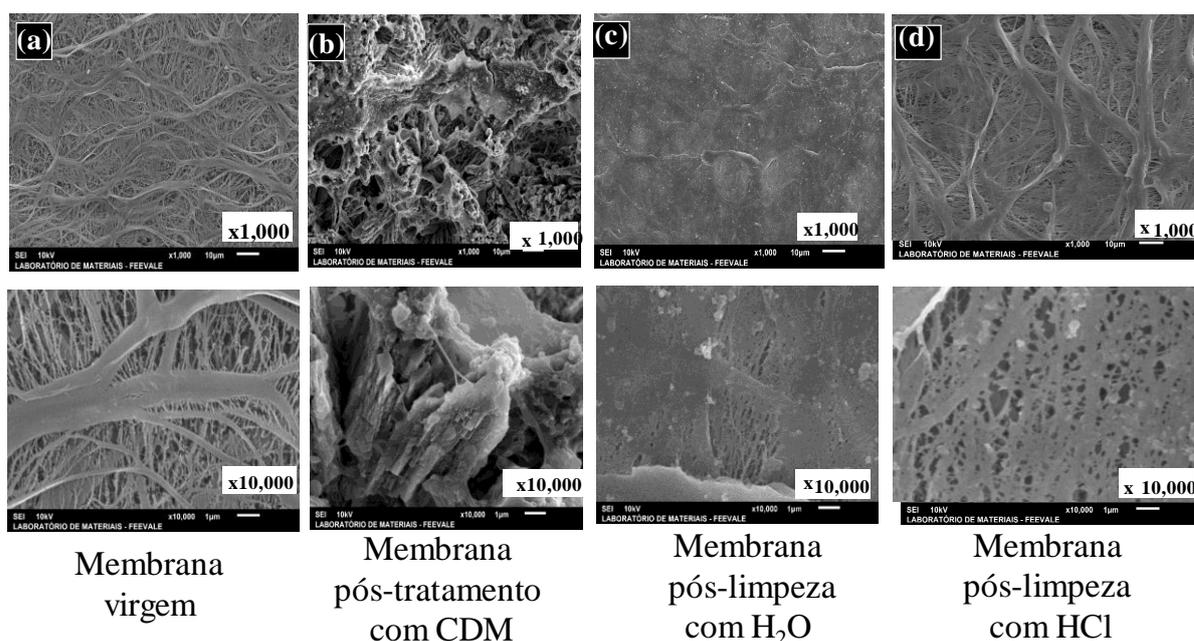


Figura 64. Imagens em MEV da membrana M4 na resolução (x 1,000 e x 10,000) (a) membrana virgem, (b) membrana pós-tratamento com COR/CDM, em modo de concentração (c) membrana pós-limpeza com H₂O e (d) membrana pós-limpeza com HCl. Experimento realizado na DMCD, em escala piloto, com temperatura do CDM 60°C e PDM a 20°C. Tempo de ensaio: 61 dias.

À Figura 65, apresentam-se as análises de EDS da membrana M4, verificando-a, outra vez, nos estados de (a) membrana virgem, (b) membrana pós-tratamento com COR/CDM, (c) membrana pós-limpeza com H₂O e (d) membrana pós-limpeza com HCl. Embora a formação de cristais não tenha sido verificada nas análises de MEV, a investigação de EDS, exatamente pelo que se nota à Figura 65 (b), mostrou a presença de um grande número de elementos depositados junto à superfície da membrana, sobretudo após o tratamento com COR/CDM, tais como Si, Mg, Ca, Na, Al, Zn, Cl e C. De qualquer modo, quando da limpeza com HCl, o fluxo de permeado foi restaurado próximo ao seu valor inicial, o que também é suportado mediante a análise de EDS da membrana – vide Figura 65 (d) –, onde se denota uma quantidade e intensidade menor de pico, a demonstrar, novamente, a eficácia da limpeza.

Yin et al. (2019) investigaram os efeitos da molhabilidade da superfície da membrana na formação de incrustações de sílica em DM, comparando o desempenho de três membranas de PVDF com variabilidade de molhabilidade da superfície, o que revelou o mecanismo de incrustação subjacente. Assim, com uma solução de alimentação inicialmente subsaturada (índice de saturação = - 0,82), os fluxos de permeado de todas as membranas testadas permaneceram relativamente estáveis durante os experimentos. Em seguida, com uma solução de alimentação supersaturada (índice de saturação = 0,55), todas as membranas apresentaram

uma redução dramática deste fluxo. Além disso, a camada de incrustações formada sob alta concentração de sílica exibiu uma morfologia compacta e semelhante a gel, que cobriu completamente a superfície da membrana e foi provavelmente responsável pelo declínio do fluxo de permeado durante os experimentos de DMCD. Aliás, sob ambas as concentrações de sílica, a condutividade do permeado permaneceu inalterada ao longo dos experimentos de DMCD, a indicar que, independentemente das concentrações de sílica presentes na água de alimentação, não houve o molhamento da membrana.

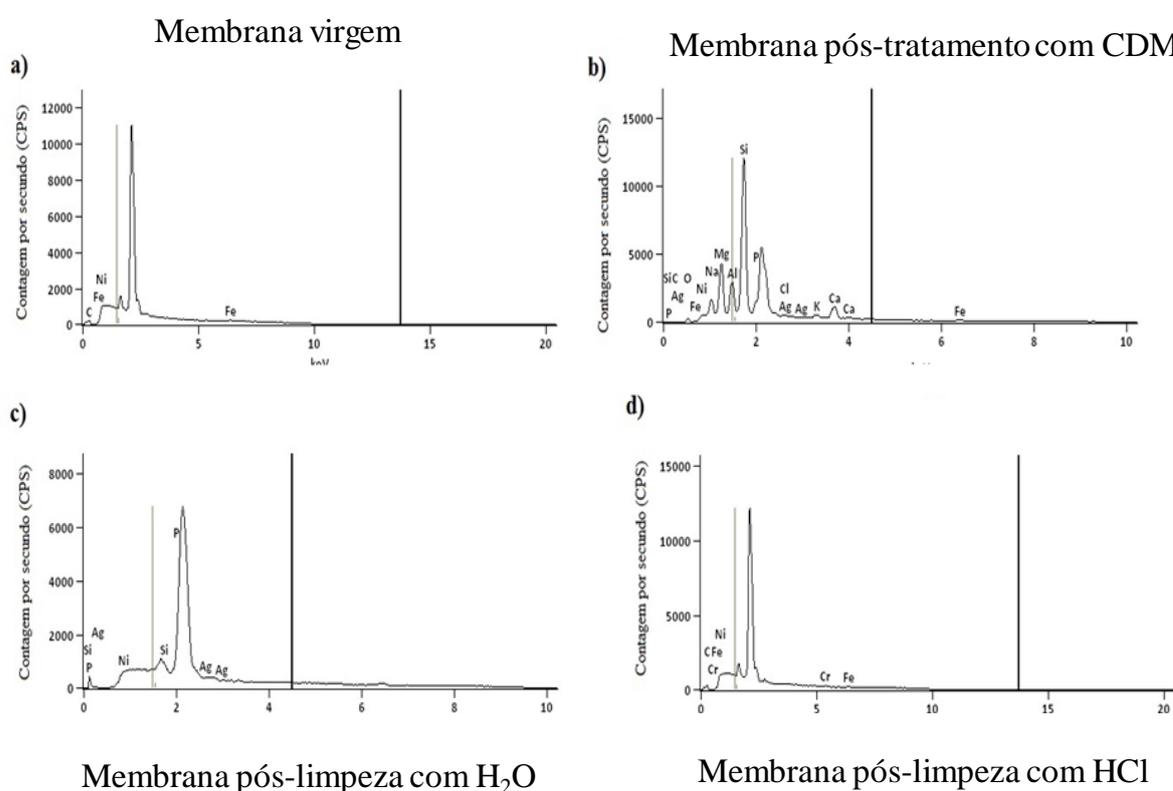


Figura 65. Análise de EDS da membrana M4 (a) membrana virgem (b) pós-tratamento com COR/ CDM (c) pós-limpeza com H₂O e (d) pós-limpeza com HCl. Experimento realizado na DMCD, em escala piloto, com temperatura CDM de 60°C e PDM a 20°C. Tempo de ensaio: 61 dias.

5.7.3. Medições dos Ângulos de Contato

À Figura 66, traz-se, uma vez mais, a (a) membrana virgem, a (b) membrana pós-tratamento com COR/CDM, a (c) membrana pós-limpeza com H₂O e a (d) membrana pós-limpeza com HCl. Através dessas imagens, pode-se claramente observar, logo após o tratamento do COR/CDM por 61 dias, uma redução de hidrofobicidade. Nota-se, contudo, que somente a limpeza com H₂O não foi eficiente para restaurar a hidrofobicidade, a qual só pôde ser restaurada, no caso, mais próxima da condição original, através da limpeza com HCl a 2%,

que foi realizada com uma esponja macia para a remoção dos depósitos na superfície da membrana. A limpeza demonstrou que este procedimento, com ácido, é eficaz na remoção das incrustações.

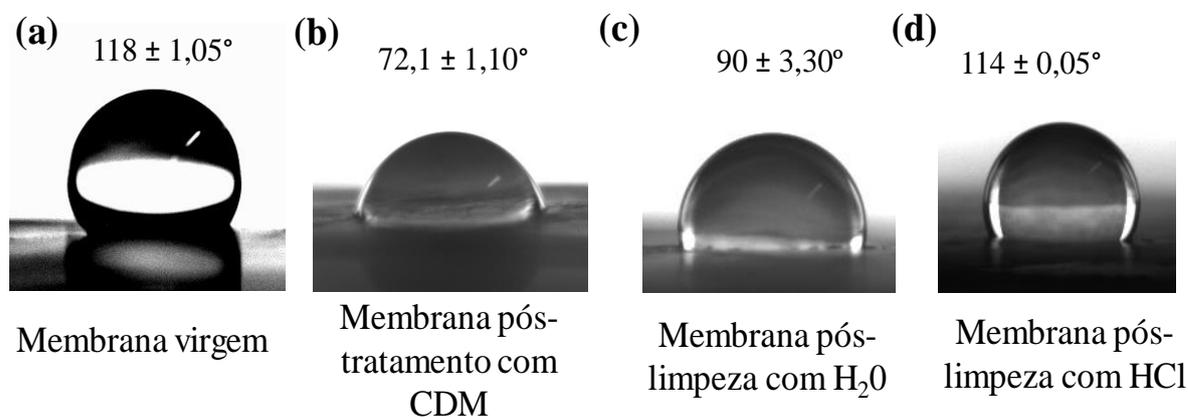


Figura 66. Imagens das medições dos ângulos de contato da membrana M4 (a) membrana virgem, (b) membrana pós-tratamento com COR/CDM (c) membrana pós-limpeza com H₂O e (d) membrana pós-limpeza com HCl. Experimento realizado na DMCD, em escala piloto, com temperatura no CDM de 60°C e PDM a 20 °C. Tempo de ensaio: 61 dias.

Com base em Choudhury et al. (2019), pode-se esclarecer que, no tratamento de efluentes, a ocorrência de incrustações geralmente provoca uma redução da hidrofobicidade e o molhamento dos poros das membranas, fenômenos estes que, por vezes, acarretam expressivas preocupações, o que também impede de haver uma aplicação mais disseminada da tecnologia de DM. Os depósitos são comumente causados por materiais que se acumulam na superfície da membrana ou nos poros, levando a uma diminuição no fluxo de permeado. Já o molhamento da membrana, quando verificado, permite a permeação direta da solução de alimentação através dos poros, o que resultará na contaminação do PDM.

5.8. Identificação Qualitativa dos Compostos Orgânicos presentes no COR e após o Tratamento realizado por DMCD (em Escala de Bancada e Piloto) por Cromatografia Gasosa Multidimensional Acoplada à Espectrometria de Massas (MDGC/GCMS)

Embora, o COR tenha apresentado baixas concentrações de DQO e COT, conforme apresentado na Tabela 6, a matéria orgânica presente pode estar atribuída à presença de substâncias húmicas, as quais podem ser geradas no tratamento biológico realizado na planta industrial (DEWALLE e CHIAN, 1974). No caso, uma caracterização qualitativa do COR (vide

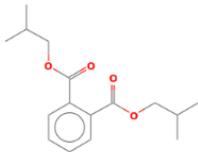
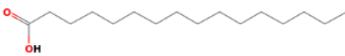
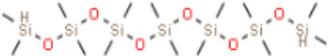
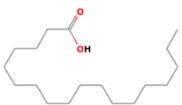
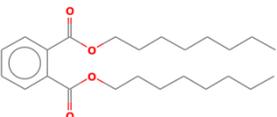
Tabela 8) indicou que esta matéria está associada a 16 compostos orgânicos bastante típicos do processo petroquímico, segundo Tonini et al. (2011). Estes compostos são caracterizados por apresentarem baixa tensão superficial (de 27 a 36 dina cm^{-1}) - o que pode causar o molhamento dos poros da membrana – e alto Log Kow (de 4 a 14) - o que aumenta a probabilidade de adsorção à membrana hidrofóbica da DMCD.

Os compostos orgânicos identificados, em sua grande maioria, têm relação com a atividade do complexo petroquímico, visto que, para a produção dos produtos de primeira geração na indústria, é utilizada como matéria prima principal a chamada nafta petroquímica (MEIRELLES, 2014). A fração leve da nafta é rica em compostos parafínicos ou alcanos, que são hidrocarbonetos, sendo utilizada para produção de olefinas, alcenos, alcadieno ou dienos (AMERICAN CHEMISTRY COUNCIL, 2006; VILAS, 2012; MEIRELLES, 2014). Além disso, os compostos identificados no presente trabalho já foram classificados, por Jorfi et al. (2017), como subprodutos predominantes da degradação de derivados de petróleo, comumente encontrados nesse tipo de ambiente. De acordo com Klauck (2018), os compostos 1-Nonadeceno são também classificados como um membro dos hidrocarbonetos alifáticos insaturados. Estes compostos, em síntese, contêm uma ou mais ligações duplas ou triplas, que são utilizados em lubrificantes e aditivos para combustíveis.

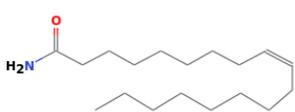
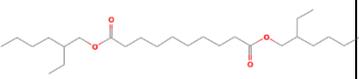
Dentre os compostos identificados, o que mais se destacou, por intensidade, foi o composto Ftalato de di-n-octilo, no tempo de retenção 22.33. Zhu et al. (2019) relatam que os ésteres de ftalato são um dos poluentes orgânicos persistentes mais frequentemente detectados no meio ambiente, composto este amplamente utilizado em todo o mundo. De acordo com Gao et al. (2016), ele é utilizado na fabricação e processamento de produtos plásticos, e já figuram na lista de poluentes prioritários da Agência de Proteção Ambiental dos EUA (EPA), tanto que, se lançados indevidamente ao solo, lençóis freáticos e corpos d'água superficiais, podem provocar riscos ao meio ambiente e à saúde pública, pois apresentam propriedades carcinogênicas.

A seguir, na Tabela 8, são apresentados os resultados qualitativos dos compostos orgânicos presentes no COR, assim como o tempo de retenção, a massa molar, a tensão superficial e o Log Kow. Os compostos identificados no COR foram comparados com a biblioteca NISTMS-2008, com mais de 90% de probabilidade.

Tabela 8. Resultados qualitativos dos compostos presentes no COR

Tempo de retenção	Substância	Fórmula Química***	Fórmula Estrutural***	Massa Molar***	Tensão superficial** (dina/cm)	Log Kow**
7,31	3-Eicosene	C ₂₀ H ₄₀		280,5316	28,7±3.0	9,95
7,66	1,2- Ácido benzenodicarboxílico, éster bis (2-metilpropil)	C ₁₆ H ₂₂ O ₄		278,3435	36,3±3.0	4,46
9,61	2-Heptadecanona	C ₁₇ H ₃₄ O		254,4513	29,5±3.0	6,64
11,48	1-Heptadecene	C ₁₇ H ₃₄		238,4519	27,6±3.0	8,55
12,12	Ácido n-Hexadecanoico	C ₁₆ H ₃₂ O ₂		256,4241	33,4±3.0	6,96
14,92	Heptasiloxane, 1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11,13,13-tetradecametil-	C ₁₄ H ₄₄ O ₆ Si ₇		505,09406		
16,21	Ácido octadecanoico	C ₁₈ H ₃₆ O ₂		284,4772	33,4±3.0	7,94
16,54	1-Nonadecene	C ₁₉ H ₃₈		266,5050	28,2±3.0	9,54
20,39	Ácido hexanodioico, éster bis (2-etilhexil)	C ₂₂ H ₄₂ O ₄		370,5665	32,2±3.0	8,12
22,23	Heneicosane	C ₂₁ H ₄₄		296,5741	28,6±3.0	10,65
22,33	Ftalato de di-n-octilo	C ₂₄ H ₃₈ O ₄		390,5561	36,5±3.0	8,54

continuação

22,38	9-Octadecenamide, (Z)-	C ₁₈ H ₃₅ NO		281,4766	32,7±7.0	6,48
22,40	Ácido decanedioic, bis (2-etilhexil) éster	C ₂₆ H ₅₀ O ₄		426,6728	32,4±3.0	10,08
22,43	Eicosane, 1-iodo-	C ₂₀ H ₄₁ I		408,4440	32,6±3.0	10,92
22,47	Squalene	C ₃₀ H ₅₀		410,7180	29,2±3.0	14,12
22,55	Nonacosane	C ₂₉ H ₆₀		408,7867	29,9±3.0	14,58

Referências:* Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (NIST). Banco de dados de referência padrão, Número 69. 2018 <https://doi.org/10.18434/T4D303><https://webbook.nist.gov/chemistry/>** ChemSpider, <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.4517146.html> acessado em agosto de 2020

Observa-se que, para a remoção dos hidrocarbonetos identificados no COR, o tratamento pela DMCD, em escala de bancada, demonstrou-se eficiente, pois, após a sua aplicação, nenhum composto foi identificado no PDM das membranas M1, M2 e M3. Este resultado vai ao encontro do que na literatura é publicado, tendo Gryta e Karakulski (1999) previamente reportado que compostos orgânicos derivados do petróleo, de alto peso molecular, dificilmente volatilizam para o PDM. Todavia, os autores também ressaltam que efluentes de baixo peso molecular, ao contrário dos compostos anteriores, rapidamente volatilizam, causando a contaminação do PDM. No que se refere ao PDM da membrana M4, foi identificado, nos testes em escala de bancada e piloto, o composto ácido benzenodicarboxílico, Éster bis (2-metilpropil). Por intermédio da Tabela 8, distingue-se ter sido este o único composto que apresentou um menor Log Kow, ou seja, de 4,46. Neste caso, recomenda-se uma investigação mais aprofundada para avaliar a permeabilidade desse composto.

5.9. Consumo de Energia

Como já antes referenciado, Dow et al. (2017) aplicaram a DMCD ao tratamento de efluentes têxteis, tendo relatado um consumo médio de energia térmica de 1600 kWh m^{-3} , sendo que o volume total de água permeada foi de $2 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2}$ por área de membrana. Na ocasião, com o aumento da incrustação nas membranas, o consumo de energia, acentuadamente, subiu para 4180 kWh m^{-3} . Referente a este aspecto, Karankola et al. (2017) explicam que uma limitação significativa do processo em questão reside na energia necessária para operar a DM, que é dominada pela energia necessária para fazer a água evaporar.

Assim, nas pesquisas efetuadas por Criscuoli et al., 2008 e Kayet (2013), considerando que o calor latente da evaporação da água foi de 628 kWh m^{-3} . Logo, isto sugere que a recuperação de energia ou o uso de calor residual é essencial para que, em muitas situações, a DM mostre-se viável e competitiva.

A Tabela 9 demonstra o consumo de energia para a unidade de DMCD, em escala de bancada e piloto, utilizadas neste estudo. O consumo total é o somatório da energia consumida pelas bombas e pelos dois banhos ultratermostáticos de aquecimento e resfriamento.

O processo de DMCD, portanto, requer grandes quantidades de energia, em boa parte, devido ao elevado calor latente de vaporização da água. Por tal motivo, na temperatura de 60°C , o consumo foi 3 vezes superior ao banho ultratermostático à temperatura de 20°C , de tal modo que, só para o tratamento do COR/CDM, a unidade em escala de bancada consumiu 34100 kWh (energia elétrica hora) para produzir 1 m^3 de água. Já o consumo na unidade piloto, para produzir 1 m^3 de água, foi de 19800 kWh (energia elétrica hora), sendo menor se comparado ao da unidade de bancada. No entanto, observa-se que o consumo de energia para a unidade de bancada foi bastante elevada quando comparada com a literatura, isso pode ser explicado devido a uma troca térmica de calor ineficiente, pois foi utilizado um reator de vidro encamisado onde a solução quente recircula na parede externa do reator ocasionando uma maior perda de calor. Logo, na unidade piloto o consumo de energia também foi elevado, pois foram utilizados dois banhos ultratermostáticos de resfriamento externos para manter a temperatura da unidade em 20°C .

Em função do consumo de energia para aquecer o efluente ser bastante elevado, é que se atenta para a importância de reaproveitar-se o calor residual da própria indústria petroquímica, possibilitando que o tratamento por DMCD seja perfeitamente aplicável em escala industrial.

Tabela 9. Consumo de energia para tratamento do COR por DMCD.

Unidade DMCD em Escala de Bancada			
Parâmetro	Banhos ultratermostáticos		Bombas de recirculação
	20°C	60°C	
Consumo energético (kWh)	0,33	1,1	2,2
Consumo energético total por volume produzido (kWh.m⁻³)	34100		
Unidade DMCD em Escala Piloto			
Parâmetro	2 Banhos ultratermostáticos		Equipamento piloto
	20°C		
Consumo energético (kWh)	0,66		3,3
Consumo energético total por volume produzido (kWh.m⁻³)	19800		

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Tendo como premissas os resultados obtidos durante os ensaios realizados na DMCD, sustenta-se que este estudo pôde conduzir às seguintes considerações finais:

- I. Com relação aos ensaios realizados com água deionizada nas membranas (M1, M2, M3 e M4), constatou-se que o aumento da temperatura de entrada de alimentação provocou um aumento do fluxo através das mesmas. Além disso, também se observou que o fluxo de permeado intensificou à medida que a velocidade da alimentação foi aumentada, e que a taxa de produção de permeado depende das propriedades da membrana.
- II. Durante a caracterização do processo DMCD para o tratamento das soluções binárias, observou-se que todas as membranas testadas (M1, M2, M3 e M4) apresentaram um decaimento de fluxo mais acentuado na concentração de 3 vezes para os sais de CaCl_2 e MgCl_2 , pois, à medida que ocorre uma elevação do FCV, há um aumento da concentração de solutos, surgindo um efeito de polarização de concentração mais intenso nas superfícies das membranas. Depois, para os orgânicos de polietilenoglicol (PEG), todas as membranas apresentaram uma queda de fluxo, a qual foi acentuada para os compostos com maior massa molar, tendo-se observado, contudo, que essa queda foi mais intensa para a membrana M3 (de maior hidrofobicidade);
- III. Para o tratamento do concentrado da osmose reversa, em modo de recirculação total, a queda de fluxo foi mais acentuada para as membranas M1, M2 e M3, enfatizando que as características das membranas influenciam bastante no comportamento do fluxo, uma vez que, a membrana M3, com material de PTFE, de maior hidrofobicidade, apresentou um grande e linear declínio de fluxo de permeado logo no início do experimento, demonstrando que o depósito reduziu a hidrofobicidade da membrana. Comparando os fluxos de permeado das quatro membranas, pode-se verificar que a membrana M4 apresentou os melhores resultados de fluxo, já que o comportamento deste permaneceu estável por um longo período de tempo;
- IV. Para o tratamento do COR realizado em modo de concentração, as quatro membranas iniciaram com fluxos mais elevados, mas foram decaindo ao longo do tempo de operação, de modo que, ao final dos ensaios, os fluxos tenderam para um valor médio

de $2,0 \text{ kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ para as membranas M1, M2 e M3, enquanto que, para a membrana M4, o fluxo decresceu para $4,8 \text{ kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, demonstrando que o fluxo de permeado é fortemente dependente do FCV da alimentação. As membranas M1, M2 e M3 apresentaram um declínio acentuado do fluxo (76 - 81%) até se obter (70-85%) de TRA. Já a membrana M4 indicou uma elevada TRA, de 90%, e apresentou o menor decaimento de fluxo, ou seja, 41%. Além disso, nos experimentos realizados por 72h em escala de bancada para as quatro membranas, não houve contaminação no PDM, evidenciando que as mesmas não foram umedecidas pela fase líquida da solução de alimentação. Em escala piloto, os experimentos realizados por 61 dias com a membrana M4 mostraram que esta apresentou melhor eficácia até atingir o FCV de 5 vezes e uma TRA de 80%, produzindo uma água de alta qualidade – porém, em FCV mais elevados, os poros da membrana restaram umedecidos pelo CDM, resultando, portanto, na contaminação do PDM.

- V. As análises das micrografias das membranas (M1, M2, M3 e M4), realizadas por MEV, apresentaram diferentes características em relação à sua estrutura. No entanto, observa-se que, após o tratamento com COR/CDM, houve uma presença significativa de depósitos na superfície de todas as membranas. Já as análises de EDS das membranas demonstraram que a sílica foi o depósito principal, apesar de que outros picos também foram observados em suas superfícies, tais como o Mg, Ca, Na, Al, Zr, Cl e C. Depois da limpeza com água deionizada, algumas membranas ainda apresentaram depósitos de sílica, porém, em menor intensidade;
- VI. Quanto à hidrofobicidade das membranas, as mesmas reduziram significativamente após o tratamento do COR/CDM em escala de bancada, sendo mais elevada para a membrana M3, que reduziu a sua hidrofobicidade de $133 \pm 1,64^\circ$ para $60,1 \pm 2,7^\circ$. No caso, sustenta-se que esta redução está associada aos compostos orgânicos presentes no COR, os quais podem causar uma interação hidrofóbica-hidrofóbica com a superfície da membrana e seus poros. No entanto, após a lavagem com água deionizada, a membrana M1 apresentou, a título de restauração, uma hidrofobicidade muito próxima da sua condição original ($124 \pm 2,2^\circ$). Já as demais apresentaram uma recuperação inferior (de $99,02 \pm 2,1^\circ$ para a M2, de $104 \pm 2,3^\circ$ para a M3 e de $105 \pm 7,3^\circ$ para a M4). Depois, no tratamento por DMCD em escala piloto, claramente observou-se uma redução de hidrofobicidade em ensaios mais prolongados, mas, nesta situação em

específico, a limpeza com H₂O não foi eficiente, sendo necessário, neste caso, uma limpeza com HCl para restaurar a hidrofobicidade.

- VII. Na avaliação qualitativa dos compostos orgânicos presentes no COR, foram detectados 16 compostos orgânicos, sendo que, após o tratamento pela DMCD, nenhum composto foi identificado no PDM das membranas M1, M2 e M3. Para a membrana M4, tanto em escala de bancada quanto em escala piloto, foi identificado o mesmo composto 1,2 - ácido benzenodicarboxílico, éster bis (2-metilpropil), que foi o único identificado no PDM – neste caso, recomenda-se uma investigação mais aprofundada para avaliar a permeabilidade desse composto.
- VIII. Quanto ao consumo de energia, as unidades de DMCD em escala de bancada e piloto consumiram, respectivamente, 34100 e 19800 kWh m⁻³, o que é considerado relativamente elevado. Por isso, faz-se importante o aumento da área de membrana, de modo a obter-se um fluxo mais elevado, e, junto a isso, o reaproveitamento do calor residual da própria indústria petroquímica, tornando a tecnologia muito mais promissora e perfeitamente aplicável em escala industrial.
- IX. Durante as pesquisas efetuadas neste trabalho, pôde-se mais claramente assimilar que as características da membrana e sua preservação são importantes para evitar ou minimizar a ocorrência de incrustações, tornando a aplicação do processo de DMCD mais efetiva. Isso possibilitaria, enfim, o emprego de altos fluxos por tempo maior, principalmente em uma indústria onde a demanda de água e respectivos custos são altíssimos. Por isso, acerca do COR oriundo de águas residuais petroquímicas, deduz-se, com base nos resultados até então obtidos, que a técnica de DMCD é um método eficiente, reduzindo-se o volume de concentrado e aumentando-se a recuperação de água de elevada pureza.

7. CONCLUSÃO

O concentrado da osmose reversa, oriundo do tratamento de efluentes da indústria petroquímica, pode ser tratado por DMCD.

Nos experimentos realizados em escala de bancada todas as membranas aqui avaliadas obtiveram, satisfatoriamente, uma taxa final de recuperação de água acima 70%, além de altos fatores de rejeição (acima de 99,5%) para todos os parâmetros analisados. Pode-se verificar que a membrana de PE oleofóbica (M4) apresentou o melhor desempenho, com uma redução mínima de fluxo do permeado mesmo quando a TRA esteve à ordem de 90%.

Nos experimentos em escala piloto, foi possível verificar que a membrana de PE (M4) apresentou melhor eficácia até atingir um FCV de 5 vezes e uma TRA de 80%, produzindo uma água de alta qualidade, com baixa condutividade elétrica (em torno de $2 \mu\text{S cm}^{-1}$), condições estas que vão ao encontro dos requisitos para a reutilização e reciclagem de água em inúmeras atividades – em especial, as do setor petroquímico.

8. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

A maioria das aplicações atuais de destilação por membrana estão em fase laboratorial e em fase-piloto. Mas, a destilação por membrana possui um grande potencial para ser aplicada em larga escala industrial. Nesse sentido, seguem algumas sugestões para trabalhos futuros:

- ✓ Integrar a destilação por membrana com fontes de energia renováveis, tais como o calor residual, a energia solar e geotérmica, tornando-a uma tecnologia muito mais promissora e perfeitamente aplicável em escala industrial;
- ✓ Empregar algum método de pré-tratamento na alimentação da DM para reduzir as incrustações na membrana, tais como coagulação/precipitação, uso de filtros de areia e carvão ativado, alteração de pH e outros processos de separação por membrana, como a Microfiltração (MF), a Ultrafiltração (UF) e a Nanofiltração (NF);
- ✓ Identificar e quantificar os principais compostos orgânicos presentes no concentrado da osmose, no concentrado e no permeado da destilação por membrana, bem como aprofundar os estudos sobre as interações das membranas mais hidrofóbicas com esses compostos;
- ✓ Realizar experimentos em escala piloto, em modo de concentração, empregando outros tipos de efluentes;
- ✓ Testar outro tipo de membrana comercial, tal como o material de Fluoreto de polivinilideno (PVDF), amplamente empregado nos ensaios de DM;
- ✓ Testar outras configurações na destilação por membrana, tais como a Destilação por Membrana a Vácuo (DMV) e a Destilação por Membrana com Separador de Ar (DMSA).

9. PUBLICAÇÕES ORIGINADAS A PARTIR DA TESE

Artigos publicados em periódicos:

VENZKE, C. D.; RIZZANA, D. U.; GIACOBBO, A.; RODRIGUES, M. A. S.; HEC, T.; BERNARDES, A.M. Membrane distillation treating a real petrochemical reverse osmosis concentrate: Influence of membrane characteristics on the process performance. *Journal of Water Process Engineering*. v. 39, p. 101722, 2020.

SILVA, S. W.; **VENZKE, C. D.**; WELTER, J. B.; SCHNEIDER, D. E.; FERREIRA, J. Z.; RODRIGUES, M. A. S.; BERNARDES, A. M. Electrooxidation Using Nb/BDD as Post-Treatment of a Reverse Osmosis Concentrate in the Petrochemical Industry. *International Journal of Environmental Research and Public Health* **JCR**, v. 16, p. 816, 2019.

Trabalhos Publicados em anais de congressos:

VENZKE, C. D.; GIACOBBO, A.; RODRIGUES, M. A. S.; BERNARDES, A. M. Tratamento do concentrado da osmose reversa através da destilação por membrana. In: *Reunião de Estudos Ambientais, REA, Gramado*. v. 1, 2019.

VENZKE, C. D.; GIACOBBO, A.; RODRIGUES, M. A. S.; BERNARDES, A. M. Membrane distillation treating a petrochemical reverse osmosis concentrate. In: *16th International Conference on Environmental Science and Technology, Rhodes, Grécia, CEST*, 2019.

VENZKE, C. D.; GIACOBBO, A.; RODRIGUES, M. A. S.; BERNARDES, ANDRÉA MOURA. Application of membrane distillation to the treatment of reverse osmosis concentrate effluent. In: *Euromembrane, Valência*. 2018.

VENZKE, C. D.; GIACOBBO, A.; RODRIGUES, M. A. S.; BERNARDES, A. M. Integration of reverse osmosis and membrane distillation for sustainable wastewater reuse. In: *Industrial Water, Frankfurt*. 2018.

SILVA, S. W.; **VENZKE, C. D.**; WELTER, J. B.; SCHNEIDER, D. E.; RODRIGUES, M. A. S.; BERNARDES, A. M. Integration of reverses osmosis and electrochemical advanced

oxidation process for petrochemical wastewater treatment. In: Industrial Water, Frankfurt, 2018.

VENZKE, C. D.; GIACOBBO, A.; BERNARDES, A. M.; RODRIGUES, M. A. S. Petrochemical industry: wastewater treatment for water reuse. In: 15th International Conference on Environmental Science and Technology, Rhodes, Grécia, CEST, 2017.

VENZKE, C. D.; GIACOBBO, A.; RODRIGUES, M. A. S.; BERNARDES, A. M. Membrane Distillation to the Treatment of Reverse Osmosis Brine. In: Euromembrane, Valência. 2017.

Capítulos de Livros:

VENZKE, C. D.; GIACOBBO, A.; FERREIRA, J. Z.; RODRIGUES, M. A. S.; BERNARDES, A. M. Aplicação da destilação por membrana ao tratamento do concentrado produzido pela tecnologia de osmose reversa. In: Andréa Moura Bernardes. (Org.). Síntese de materiais e aplicação de processos de separação em águas e soluções aquosas industriais. 1 ed. São Leopoldo: Trajetos Editorial, 2018, v. 628.16, p. 121-132.

10. REFERÊNCIAS

AMERICAN CHEMISTRY COUNCIL. A comparison of the environmental performance of olefin and paraffin Synthetic Base Fluids (SBF). Report review. **American Chemistry Council's Higher Olefins Advocacy Task Group**. American Chemistry Council's Higher Olefins Advocacy Task Group, 2006

AL-GHAMDI, A. A. Recycling of reverse osmosis (RO) reject streams in brackish water desalination plants using fixed bed column softener. **Energy Procedia**, v. 107, p. 205-211, 2017.

APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21. ed. Washington: American Public Health Association, 2012.

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

ASHOOR, B.; B, GIWA, A.; HASAN. S.; W. Full-Scale Membrane Distillation Systems and Performance Improvement Through Modeling: A Review. *Membrane Desalination Systems: the Next Generation*, cap.5, p. 105-140, 2019.

BAGHBANZADEH, M.; RANA, D.; LAN, C.Q.; MATSUURA, T. Zero thermal input membrane distillation, a zero-waste and sustainable solution for freshwater shortage. **Applied Energy**. v. 187, p. 910-928, 2017.

BAYAT, M. et al. Petrochemical wastewater treatment and reuse by MBR: A pilot study for ethylene oxide/ethylene glycol and olefin units. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 25, p. 265-271, 2015.

BELESSIOTIS, V.; KALOGIROU, S.; DELYANNIS, E. Membrane Distillation, Thermal Solar Desalination: Methods and Systems. Academic Press, London, UK, p. 191-251, 2016.

BUSH, J. A.; VANNESTE, J.; CATH, T.Y. Comparison of membrane distillation and high-temperature nanofiltration processes for treatment of silica-saturated water. **Journal of Membrane Science**, v. 570–571, p. 258–269, 2019.

BUSH, J. A.; VANNESTE, J.; GUSTAFSON, E.M.; WAECHTER, C. A.; JASSBY, D.; TURCHI, C.S.; CATH, T.Y. Prevention and management of silica scaling in membrane distillation using pH adjustment. **Journal of Membrane Science**, v. 554, p.366-77, 2018.

CECHINEL, M. A. P.; MAYER, D. A.; POZDNIAKOVA, T.A., MAZUR, L. P.; BOAVENTURA, R. A.R.; SOUZA, A. A. U.; SOUZA, S. M. A. G. U.; VILAR, V. J. P. Removal of metal ions from a petrochemical wastewater using brown macro-algae as natural cation-exchangers. **Chemical Engineering Journal**, v. 286, p. 1-15, 2016.

CHEN, Y.; ZHENG, R.; WANG, J.; LIU, Y.; WANG, Y.; LI, X.-M., HE, T. Laminated PTFE membranes to enhance the performance in direct contact membrane distillation for high salinity solution, **Desalination**. 424 p. 140–148, 2017.

CHIAM, C. K.; SARBATLY, R. Vacuum membrane distillation processes for aqueous solution treatment. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 74, p. 27-54, 2013.

CHOUDHURY, M. R.; ANWAR, N.; JASSBY, D.; RAHAMAN, Md. S. Fouling and wetting in the membrane distillation driven wastewater reclamation process – A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 269, p. 370-399, 2019.

COLLA, V.; BRANCA, T. A.; ROSITO, F.; LUCCA, C.; VIVAS, B. P.; DELMIRO, V. M. Sustainable Reverse Osmosis application for wastewater treatment in the steel industry. **Journal of Cleaner Production**, v. 130, p. 103-115, 2016.

CRISCUOLI, A.; ZHONG, J., FIGOLI, A.; CARNEVALE, M.C.; HUANG, R.; DRIOLI, E. Treatment of dye solutions by vacuum membrane distillation. **Water Research**, v. 42, p. 5031-5037, 2008.

CRISCUOLI, A.; CARNEVALE, M.C.; DRIOLI, E. Evaluation of energy requirements in membrane distillation. **Chemical Engineering Process. Process Intensif.** v. 47 (7), p. 1098–1105, 2008.

FARAHANI, D.; A.; M. H.; BORGHEI, S. M.; VATANPOUR, V. Recovery of cooling tower blowdown water for reuse: The investigation of different types of pretreatment prior nanofiltration and reverse osmosis. **Journal of Water Process Engineering**, v.10, p. 188-199, 2016.

DEWALLE, F.B.; CHIAN E.S.K. Kinetics of formation of humic substances in activated sludge systems and their effect on flocculation. **Biotechnol. Bioeng.** v.16, p. 739–755, 1974.

DRIOLI, E.; ALI, A.; MACEDONIO, F. Membrane distillation: Recent developments and perspectives. **Desalination**, v. 356, p. 56-84, 2015.

DOW, N.; VILLALOBOS, GARCÍA J.; NIADOO, L.; MILNE, N.; ZHANG, J.; GRAY, S. Demonstration of membrane distillation on textile waste water: assessment of long-term performance, membrane cleaning and waste heat integration. **Environmental Science: Water Research & Technology**, v.3, p.433-49, 2017.

DUONG, H. C.; COOPER, P.; NELEMANS, B.; CATH, T. Y. NGHIEM, L. D. Evaluating energy consumption of air gap membrane distillation for seawater desalination at pilot scale level. **Separation and Purification Technology**, v. 166, p. 55-62, 2016.

EL-ABBASSI, A.; HAFIDI, A.; KHAYET, M.; GARCÍA-PAYO, M. C. Integrated direct contact membrane distillation for olive mil wastewater treatment. **Desalination**, v. 323, p. 31-38, 2013.

EL-ABBASSI, A.; KIAI, H.; HAFIDI, A.; GARCÍA-PAYO, M.C.; KHAYET, M. Treatment of olive mill wastewater by membrane distillation using polytetrafluoroethylene membranes. **Separation and Purification Technology**, v. 98, p.55-61, 2012.

ESSALHI, M., KHAYET, M. Membrane Distillation (MD), in: Tarleton, E.S. (Ed.), Progress in filtration and separation. Academic Press, London, UK, p. 61-100, 2014.

ESSALHI, M.; KHAYET, M. Progress on Membrane Distillation and Related Technologies. **Journal of Membrane Science and Research**, v. 2, n.4, p. 161-162, 2016.

ESSALHI, M.; KHAYET, M. Fundamentals of membrane distillation. **Pervaporation, Vapour Permeation and Membrane Distillation**, cap.3, p. 277-316, 2015.

FINDLEY, M. E.; TANNA, V. V.; RAO, Y. B.; YEH, C. L. Mass and heat transfer in evaporation through porous membrane, *AIChE J.* v. 15, p. 483-489, 1969.

GALANAKIS, C. M. Recovery of high added-value components from food wastes: Conventional, emerging technologies and commercialized applications. **Trends in Food Science & Technology**. v. 26, p. 68-87, 2012.

GAO, DA-WEN.; WEN, ZHI-DA. Phthalate esters in the environment: A critical review of their occurrence, biodegradation, and removal during wastewater treatment processes. **Science of the Total Environment**, v. 541, p. 986–1001, 2016.

GARUD, R. M.; KORE, S. V.; KULKARNI, G. S. A short review on Process and Application of Reverse Osmosis. **Universal Journal of Environmental Research and Technology**, v. 1, p. 233-238, 2011.

GENG, H.; WANG, J.; ZHANG, C.; LI, P.; CHANG, H. High water recovery of RO brine using multi-stage air gap membrane distillation. **Desalination**, v. 355, p. 178-185, 2015.

GHYSELBRECHT, K.; VAN HOUTTE, E.; PINOY, L.; VERBAUWHEDE, J.; VAN DER BRUGGEN, B.; MEESSCHAERT, B. Treatment of RO concentrate by means of a combination of a willow field and electrodialysis. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 65, p. 116-123, 2012.

GIACOBBO, A.; SOARES, E.V.; BERNARDES, A.M.; ROSA, M. J.; DE PINHO M.N. Atenolol removal by nanofiltration: a case-specific mass transfer correlation, **Water Science Technology**, v. 81 p. 210–216, 2020.

GRYTA, M. Long-term performance of membrane distillation process. **Journal of Membrane Science**, v. 265, p.153–159, 2005.

GRYTA, M.; KARAKULSKI, K. The application of membrane distillation for the concentration of oil-water emulsions. **Desalination**, v. 121, p. 23–29 1999.

GRYTA, M. Calcium sulphate scaling in membrane distillation process. *Chemical Papers*. v 63, p.146-151, 2009.

GRYTA, M. Fouling indirect contact membrane distillation process. **Journal of Membrane Science**, v. 325, p.383-394, 2008.

GRYTA, M. The influence of magnetic water treatment on CaCO₃ scale formation in membrane distillation process, **Separation and Purification Technology**, v. 80, n.2, p.293-299, 2011.

GUILLEN-BURRIEZA, E.; MAVUKKANDY, M.O.; BILAD, M.R.; ARAFAT, H.A. Understanding wetting phenomena in membrane distillation and how operational parameters can affect it. **Journal of Membrane Science**, v. 515 p.163–174, 2016.

GOH, S.; ZHANG, J.; LIU, Y.; FANE, A.G. Fouling and wetting in membrane distillation (MD) and MD-bioreactor (MDBR) for wastewater reclamation. **Desalination**, v.323, p. 39-47, 2013.

GUO, J.; USMAN, M.; LEE, E.; YAN, D.Y.; JEONG, S.; KYOUNGJIN, A. Fouling behavior of negatively charged PVDF membrane in membrane distillation for removal of antibiotics from wastewater. **Journal of Membrane Science**, v.551, p. 12–19, 2018.

GULLINKALA, T.; DIGMAN, B; GOREY, C.; HAUSMAN, R.; ESCOBAR, C. I. Desalination: Reverse Osmosis and Membrane Distillation. **Sustainability Science and Engineering**, cap.4, p. 65–93, 2010.

HAN L.; TAN, Y.Z.; NETKE T.; FANE, G.; CHEW, J.W. Understanding oily wastewater treatment via membrane distillation. **Journal of Membrane Science**, v. 539, p. 284–94, 2017.

HANSEN, E.; RODRIGUES, M. A. S.; AQUIM, P. M. Wastewater reuse in a cascade based system of a petrochemical industry for the replacement of losses in cooling towers. **Journal of Environmental Management**, v. 181, p. 157-162, 2016.

HENTHORNE, L.; BOYSEN, B. State-of-the-art of reverse osmosis desalination pretreatment. **Desalination**, v. 356, p. 129-139, 2015.

HITSOV, I.; MAERE, T.; SITTER, DE K.; DOTREMONT, C.; NOPENS, A. Modelling approaches in membrane distillation: A critical review. **Separation and Purification Technology**, v. 142, p. 48-64, 2015.

HOU, D. Y.; ZHANG, L. J.; ZHAO, C. W.; FAN, H.; WANG, J.; HUANG, H. J. Ultrasonic irradiation control of silica fouling during membrane distillation process. **Desalination**, v. 386, p. 48-57, 2016.

HULL, E.J.; ZODROW, K.R. Acid rock drainage treatment using membrane distillation: impacts of chemical-free pretreatment on scale formation, pore wetting, and product water quality. **Environmental Science & Technology**, v. 51, p. 11928–34, 2017.

IZQUIERDO-GIL, M. A.; FERNÁNDEZ-PINEDA, C.; LORENZ, M.G. Flow rate influence on direct contact membrane distillation experiments: Different empirical correlations for Nusselt number. **Journal of Membrane Science**, v.321, p.356-363, 2008.

JACOB, P.; PHUNGSAL, P.; FUKUSHI, K.; VISVANATHAN, C. Direct contact membrane distillation for anaerobic effluent treatment. **Journal of Membrane Science**, v.475, p.330-339, 2015.

JANG, E.; NAM, S.-H.; HWANG, T.-M.; LEE, S.; CHOI, Y. Effect of operating parameters on temperature and concentration polarization in vacuum membrane distillation process. **Desalination and Water Treatment**, v. 54, p. 871–880, 2015.

JI, X.; CURCIO, E.; AL OBAIDANI, S.; DI PROFIO, G.; FONTANANOVA, E.; DRIOLI, E. Membrane distillation-crystallization of seawater reverse osmosis brines. **Separation and Purification Technology**, v. 71, p.76-82, 2010.

JIN, X.; LI, E.; LU, S.; QIU, Z.; SUI, Q. Coking wastewater treatment for industrial reuse purpose: Combining biological processes with ultrafiltration, nanofiltration and reverse osmosis. **Journal of Environmental Sciences**, v. 25, n. 8, p.1565-1574, 2013.

JORFI, S.; POURFADAKARI, S.; AHMADI, M. Electrokinetic treatment of high saline petrochemical wastewater: Evaluation and scale-up. **Journal of Environmental Management**, v. 204, p. 221–229, 2017.

KHAING, T.-H.; LI, J.; LI, Y.; WAI, N.; WONG, F. Feasibility study on petrochemical wastewater treatment and reuse using a novel submerged membrane distillation bioreactor. **Separation and Purification Technology**, v. 74, p. 138–143.

KALLA, S. Use of membrane distillation for oily wastewater treatment – A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9 (2021) 104641.

KARAM, A. M.; ALSSADI, A. S.; GHAF FOUR, N.; LALEG-KIRATI, T. M. Analysis of direct contact membrane distillation based on a lumped-parameter dynamic predictive model. **Desalination**, v. 402, p. 50-61, 2016.

KARAM, A. M.; LALEG-KIRATI, T. M. Electrical equivalent thermal network for direct contact membrane distillation modeling and analysis. **Journal of Process Control**, v. 47, p. 87-97, 2016.

KARANIKOLA, V.; CORRAL, A. F.; JIANG, H.; SÁEZ, A.E.; ELA, W.P.; ARNOLD, R.G. Effects of membrane structure and operational variables on membrane distillation performance. **Journal of Membrane Science**. v. 524, p.87-96, 2017.

KEULEN, L.; VAN DER HAM, L.V.; KUIPERS, N.J.M.; HANEMAAIJER, J.H.; VLUGT, T.J.H.; KJELSTRUP, S. Membrane distillation against a pressure difference. **Journal of Membrane Science**. v.524, p.151-162, 2017.

KLAUCK, C.R. **Tratamento de efluente petroquímico: avaliação da toxicidade**. Tese. Programa de Pós-Graduação em Qualidade Ambiental, Doutorado em Qualidade Ambiental. Universidade Feevale. Novo Hamburgo, RS., 2018.

KHAYET, M. Membranes and theoretical modeling of membrane distillation: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 164, p. 56–88, 2011.

KHAYET, M. Solar desalination by membrane distillation: Dispersion in energy consumption analysis and water production costs (a review). **Desalination**, v. 308, p. 89-101, 2013.

KIAI, H.; GARCÍA-PAYO, M.C.; HAFIDI, A.; KHAYET, M. Application of membrane distillation technology in the treatment of table olive wastewaters for phenolic compounds concentration and high quality water production. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 86, p. 153–161, 2014.

KULLAB, A.; MARTIN, A. Membrane distillation and applications for water purification in thermal cogeneration plants. **Separation and Purification Technology**, New York, v. 76, n.3, p. 231-237, 2011.

LEMMERTZ, I.S.; VENZKE, C.D.; VIEGAS, C.; POZZEBON, S.; STRIVING, J.; BACHER, L.E.; RODRIGUES, M.A.S. **Aplicação de processo de osmose inversa para reutilização de água industrial de empresas petroquímicas do Rio Grande do Sul.**, in: Seminário de Pós-graduação - INOVAMUNDI., Novo Hamburgo, p. 32-37, 2015.

LI, L.; SIRKAR, K.K. Studies in vacuum membrane distillation with flat membranes. **Journal of Membrane Science**. v. 523, p. 225-234, 2017.

LI, F.; HUANG, J.; XIA, Q.; LOU, M.; YANG, B.; TIAN, Q.; LIU, Y. Direct contact membrane distillation for the treatment of industrial dyeing wastewater and characteristic pollutants. **Separation and Purification Technology**, v. 195, p. 83–91, 2018.

LIU, H.; WANG, J. Treatment of radioactive wastewater using direct contact membrane distillation. **Journal of Hazardous Materials**. v. 261, p.307-315, 2013.

MARTINETTI, C.R.; CHILDRESS, A.E.; CATH, T.Y. High recovery of concentrated RO brines using forward osmosis and membrane distillation. **Journal of Membrane Science**. v. 331, p. 31-39, 2009.

MEIRELLES, L. Caracterização da nafta petroquímica para produção de aromáticos. Dissertação. Programa em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, RJ., 2014.

MERICQ, J.-P.; LABORIE, S.; CABASSUD, C. Vacuum membrane distillation of seawater reverse osmosis brines. **Water Research**, v. 44, p.5260-5273, 2010.

MILLAR, G.J.; COUPERTHWAITTE, S.J.; MOODLIAR, C.D. Strategies for the management and treatment of coal seam gas associated water. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 57 p. 669 691, 2016.

MORILLO, J.; USERO, J.; ROSADO, D.; EL BAKOURI, H.; RIAZA, A.; BERNAOLA, F.-J. Comparative study of brine management technologies for desalination plants. **Desalination**. v.336, p. 32-49, 2014.

NAIDU, G.; JEONG, S.; CHOI, Y.; VIGNESWARAM, S. Membrane distillation for wastewater reverse osmosis concentrate treatment with water reuse potential. **Journal of Membrane Science**, v. 524, p. 565–575, 2017.

NAIDU, G.; JEONG, S.; KIM, S.-J.; KIM, I.S.; VIGNESWARAN, S. Organic fouling behavior in direct contact membrane distillation. **Desalination**, v. 347, p. 230-239, 2014.

NGHIEM, L. D.; CATH, T. A scaling mitigation approach during direct contact membrane distillation. **Separation and Purification Technology**, v. 80, p. 315–322, 2011.

NGUYEN, Q.-M. JEONG, S.; LEE, S. Characteristics of membrane foulants at different degrees of SWRO brine concentration by membrane distillation. **Desalination**, v. 409, p.7-20, 2017.

PADAKI, M.; MURALI, R. S.; ABDULLAH, M. S.; MISDAN, N.; KASSIM, M. A.; HILAL, N.; ISMAIL, A. F. Membrane technology enhancement in oil–water separation. A review. **Desalination**, v. 357, n.2, p. 197-207, 2015.

PANTOJA, C. E. **Cristalização assistida por destilação por membranas aplicada ao reúso de água: comparação com outros métodos de reúso, análise do processo e projeto hierárquico de processo**. Escola Politécnica, Engenharia Química, Tese de Doutorado, 2015.

PENG, Y.; GE, J., LI, Z.; WANG, S. Effects of anti-scaling and cleaning chemicals on membrane scale in direct contact membrane distillation process for RO brine concentrate. **Separation and Purification Technology**, v. 154, p. 22-26, 2015.

PRANEETH, K.; MANJUNATH, D.; BHARGAVA, S.K.; TARDIO, J.; SRIDHAR, S. Economical treatment of reverse osmosis reject of textile industry effluent by electro dialysis–evaporation integrated process. **Desalination**, v. 333, p. 82-91, 2014.

RANGANATHAN, K.; KABADGI, S. D. Studies on Feasibility of Reverse Osmosis (Membrane) Technology for Treatment of Tannery Wastewater. **Journal of Environmental Protection**, v. 2, n. 1, p. 37-46, 2011.

SANMARTINO, J, A; KHAYET, M; GARCÍA-PAYO, M.C. Desalination by Membrane Distillation. **Emerging Membrane Technology for Sustainable Water Treatment**, cap.4, p. 77–109, 2016.

SCHOFIELD, R. W.; FANE, A. G.; FELL, C. J. D. Heat and mass transfer in membrane distillation. **Journal of Membrane Science**, v.33, p. 299-313, 1987.

SHANMUGANATHAN, S.; JOHIR, M. A. H.; LISTOWSKI, A.; VIGNESWARAN, S.; KANDASAMY, J. Sustainable Processes for Treatment of Waste Water Reverse Osmosis Concentrate to Achieve Zero Waste Discharge: A Detailed Study in Water Reclamation Plant. **Procedia Environmental Sciences**, v. 35, p. 930-937, 2016.

SWAMINATHAN, J.; CHUNG, H. W.; WARSINGER, D. M.; LIENHARD, J. H. Membrane distillation model based on heat exchanger theory and configuration comparison. **Applied Energy**, v. 184, p. 491-505, 2016.

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

SHIN, Y.; SOHN, J. Mechanisms for scale formation in simultaneous membrane distillation crystallization: Effect of flow rate. **Journal of industrial and Engineering chemistry**, v. 35, p. 318-324, 2016.

SHIRAZI, M. J. A.; BAZGIR, S.; SHIRAZI, M. M. A.; RAMAKRISHNA, S. Coalescing filtration of oily wastewaters: characterization and application of thermal treated, electrospun polystyrene filters. **Desalination and Water Treatment**, v. 51, p. 5974-5986, 2013.

SHIRAZI, M. M. A.; KARGARI, A.; TABATABAEI, M.; ISMAIL, A.F.; MATSUURA, T. Assessment of atomic force microscopy for characterization of PTFE membranes for membrane distillation (MD) process. **Desalination and Water Treatment**, v. 54, n. 2 p. 295-304, 2014.

SHIRAZI, M.M.A.; KARGARI, A. A Review on Applications of Membrane Distillation (MD) Process for Wastewater Treatment. **Journal of Membrane Science and Research**, v. 1, p. 101-112, 2015.

SIYAL, M. I.; LEE, CHANG-KYU.; PARK, C.; KHAN, A. A.; KIM, JONG-OH. A review of membrane development in membrane distillation for emulsified industrial or shale gas wastewater treatments with feed containing hybrid impurities. **Journal of Environmental Management**, v. 243, p. 45-66, 2019.

SØRENSEN, E; LAM, K. F; SUDHOFF, D. SPECIAL Distillation Applications. **Distillation**, cap.9, p. 367–401, 2014.

SONG, L.; M. A, Z.; LIAO, X.; KOSARAJU, P. B.; IRISH, J. R.; SIRKAR, K. K. Pilot plant studies of novel membranes and devices for direct contact membrane distillation-based desalination. **Journal of Membrane Science**, v.323, p.257–70, 2008.

SRISURICHAN, S.; JIRARATANANON, R.; FANE, A. G. Humic acid fouling in the membrane distillation process. **Desalination**, v. 174, p. 63-72, 2005.

SUÁREZ, A.; FIDALGO, T.; RIERA, F. A. Recovery of dairy industry wastewaters by reverse osmosis. Production of boiler water. **Separation and Purification Technology**, v. 133, p. 204-211, 2014.

SUBRAMANI, A.; JACANGELO, J.G. Treatment technologies for reverse osmosis concentrate volume minimization: A review. **Separation and Purification Technology**, v. 122, p. 472-489, 2014.

TEPLYAKOV, V.; SHALYGIN, M. Integrated systems involving membrane vapor permeation and applications. **Pervaporation, Vapour Permeation and Membrane Distillation**, cap.2, p. 177–201, 2015.

TIJING, L. D; WOO, Y.C; CHOI, JUNE-SEOK. S; LEE, S; KIM, SEUNG-HYUM; SHON, H. K. Fouling and its control in membrane distillation -A review. **Journal of Membrane Science**, v. 475, p. 215-244, 2015.

TONINI, R. M. C. W.; REZENDE, C. E. DE; GRATIVOL, A. D. Biodegradação bacteriana de petróleo e seus derivados. **Revista Virtual de Química**, v. 3, n. 2, p. 78–87, 2011.

TOW, E.W.; WARSINGER, D.M.; TRUEWORTHY, A.M.; SWAMINATHAN, J.; THIEL, G.P.; ZUBAIR, S.M.; MYERSONC, A.S.; JOHN, H.; LIENHARD, V. Comparison of fouling propensity between reverse osmosis, forward osmosis, and membrane distillation. **Journal of Membrane Science**, v.556, p.352–364, 2018.

TSAI, J.-H.; MACEDONIO, F.; DRIOLI, E.; GIORNO, L.; CHOU, C.-Y.; HU, F.-C.; LI, C.-L.; CHUANG, C.-J., TUNG, K.-L. Membrane-based zero liquid discharge: Myth or reality? **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 80, p. 192-202, 2017.

TUREK, M.; MITKO, K.; PIOTROWSKI, K.; DYDO, P.; LASKOWSKA, E.; JAKÓBIK-KOLON, A. Prospects for high water recovery membrane desalination. **Desalination**, v. 401, p. 180-189, 2017.

TUREK, M.; WAS, J.; DYDO, P. Brackish water desalination in RO-single pass EDR system. **Desalination**, v. 7, p. 263-266, 2009.

WARSINGER, D. M.; SWAMINATHAN, J.; GUILLEN-BURRIEZA, E.; ARAFAT, H. A.; LIENHARD, J. H. Scaling and fouling in membrane distillation for desalination applications: A review. **Desalination**, v. 356, p. 294-313, 2015.

VENZKE, C.D.; GIACOBBO, A.; FERREIRA, J.Z.; BERNARDES, A.M.; RODRIGUES, M.A.S. Increasing water recovery rate of membrane hybrid process on the petrochemical wastewater treatment. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 117, p. 152-158, 2018^a.

VENZKE, C.D.; GIACOBBO, A.; KLAUCK, C.; VIEGAS, C.; HANSEN, E.; MONTEIRO DE AQUIM, P., RODRIGUES, M.A.S.; BERNARDES, A.M. Integrated membrane processes (EDR-RO) for water reuse in a petrochemical industry. **Journal of Membrane Science and Research**, v. 4, n. 4, p. 218-226, 2018.

VENZKE, C.D.; RODRIGUES, M.A.S.; GIACOBBO, A.; BACHER, L.E.; LEMMERTZ, I.S.; VIEGAS, C., STRIVING, J.; POZZEBON, S. Application of reverse osmosis to petrochemical industry wastewater treatment aimed at water reuse. **Management of Environmental Quality: An International Journal**, v. 28, p.70-77, 2017.

VENZKE, C. D.; RIZZANA, D. U.; GIACOBBO, A.; RODRIGUES, M. A. S.; HEC, T.; BERNARDES, A.M. Membrane distillation treating a real petrochemical reverse osmosis concentrate: Influence of membrane characteristics on the process performance. **Journal of Water Process Engineering**. Available online 9 October 2020.

VILAS, T. G. D. E. Identificação de componentes de frações de petróleo através de massas moleculares para formação de modelos moleculares. Dissertação. Engenharia Química. Universidade de São Paulo. São Paulo, SP., 2012.

WALKER, W. S.; KIM, Y.; LAWLER, D. F. Treatment of model inland brackish groundwater reverse osmosis concentrate with electro dialysis - Part II: Sensitivity to voltage application and membranes. **Desalination**, v. 345, p. 128-135, 2014.

WANG, F.-H.; HAO, H.-T.; SUN, R.-F.; LI, S.-Y.; HAN, R.-M.; PAPELIS, C.; ZHANG, Y. Bench-scale and pilot-scale evaluation of coagulation pre-treatment for wastewater reused by reverse osmosis in a petrochemical circulating cooling water system. **Desalination**, v. 335, p. 64-69, 2014.

WANG, P.; CHUNG, T.-S. Recent advances in membrane distillation processes: Membrane development, configuration design and application exploring. **Journal of Membrane Science**, v. 474, p. 39-56, 2015.

WANG, W.; GU, P.; ZHANG, G.; WANG, L. Organics removal from ROC by PAC accumulative countercurrent two-stage adsorption-MF hybrid process – A laboratory-scale study. **Separation and Purification Technology**, v. 118, p. 342-349, 2013.

WANG, Z.; LIN, S. Membrane fouling and wetting in membrane distillation and their mitigation by novel membranes with special wettability. **Water Research**, v.112, p. 38–47, 2017.

WILSON, A.D.; STEWART, F.F. Deriving osmotic pressures of draw solutes used in osmotically driven membrane processes. **Journal Membrane Science**, v. 431, p. 205-211, 2013.

WINTER, D.; KOSCHIKOWSKI, J.; RIPPERGER, S. Desalination using membrane distillation: flux enhancement by feed water desaeration on spiral-wound modules. **Journal of Membrane Science**, v. 423-424, p. 215–224, 2012.

WINTER, D.; KOSCHIKOWSKI, J.; WIEGHAUS, M. Desalination using membrane distillation: experimental studies on full scale spiral wound modules. **Journal of Membrane Science**, v. 375, p. 104 -112, 2011.

WONG, H.Y.; LAU, K.K.; DRIOLI, E.; SENG, O.B. Nanoparticle Separation Using Direct Contact Membrane Distillation and Its Fouling Study. **Journal of Membrane Science and Research**, v.2. p. 186-192, 2016.

WU, Y.; KANG, Y.; ZHANG, L.; QU, D.; CHENG, X.; FENG, L. Performance and foulingmechanism of direct contact membrane distillation (DCMD) treating fermentation wastewater with high organic concentrations. **Journal of Environmental Sciences**, v. 5, p.253–61, 2018.

XIÃO, Z; LI, Z.; GUO, H.; LIU, Y.; WANG, Y.; YIN, H.; LI, K; SONG, J.; NGHIEM, D, L.; HE, T. Scaling mitigation in membrane distillation: From superhydrophobic to slippery. **Desalination**, v. 466, p. 36-43, 2019.

XIAO, Z.; GUO, H.; HE, H.; LIU, Y.; LI, X; ZHANG, Y.; YIN, H.; VOLKOV, A. V.; HE, T. Unprecedented scaling/fouling resistance of omniphobic polyvinylidene fluoride membrane with silica nanoparticle coated micropillars in direct contact membrane distillation. **Journal of Membrane Science**. v. 599, p. 117819, 2020.

YANG, X.; WANG, R.; FANE, A.G. Novel designs for improving the performance of hollow fiber membrane distillation modules. **Journal of Membrane Science**, v. 384, p. 52-62, 2011.

YAN, Z.; YANG, H.; QU, F.; YU, H.; LIANG, H.; LI, G.; MA, J. Reverse osmosis brine treatment using direct contact membrane distillation: Effects of feed temperature and velocity. **Desalination**, v. 423, p. 149-156, 2017.

YIN, Y.; WANG, W.; KOTA, A.K.; ZHAO, S. TONG, T. Elucidating mechanisms of silica scaling in membrane distillation: effects of membrane surface wettability. **Environmental Science: Water Research & Technology**. v.5, p. 2004–2014, 2019.

YU, X.; YANG, H.; LEI, H.; SHAPIRO, A. Experimental evaluation on concentrating cooling tower blowdown water by direct contact membrane distillation. **Desalination**, v. 323, p.134-141, 2013.

ZHANG, J.; GRAY, S.; LI, J.-D. Modelling heat and mass transfers in DCMD using compressible membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 387-388, p.7-16, 2012.

ZHANG, P.; KNÖTIG, P.; GRAY, S.; DUKE, M. Scale reduction and cleaning techniques during direct contact membrane distillation of seawater reverse osmosis brine. **Desalination**, v. 374, p. 20-30, 2015.

ZHANG, Y.; GHYSELBRECHT, K.; VANHERPE, R. MEESSCHAERT, B, PINOY, L.; VAN DE BRUGGEN, B. RO concentrate minimization by electrodialysis: Techno-economic analysis and environmental concerns. **Journal of Environmental Management**, v. 107, p. 28-36, 2012.

ZHANG P.; PABSTMANN, A.; GRAY, S.; DUKE, M. Silica fouling during direct contact membrane distillation of coal seam gas brine with high sodium bicarbonate and low hardness. **Desalination**. v. 444, p.107–117, 2018.

ZHONG, W.; LI, H.; YE, Y.; CHEN, V. Evaluation of silica fouling for coal seam gas produced water in a submerged vacuum membrane distillation system. **Desalination**, v. 393, p. 52 64, 2016.

ZHU, Q.; JIA, J.; ZHANG, K.; ZHANG, H.; LIAO, C.; JIANG, G. Phthalate esters in indoor dust from several regions, China and their implications for human exposure. **Science of The Total Environment**, v. 652, p. 1187-1194, 2019.

ZUO, J.; BONYADI, S.; CHUNG, TAI-SHUNG. Exploring the potential of commercial polyethylene membranes for desalination by membrane distillation. **Journal of Membrane Science**, v. 497, p. 239-247, 2016.