

Mestrado Integrado em Engenharia Química

*Produção de Energia por Osmose*

Tese de Mestrado

desenvolvida no âmbito da disciplina de

Projecto de Desenvolvimento em Ambiente Académico

João José Vaz Gonçalves da Silva



Universidade do Porto

Faculdade de Engenharia

**FEUP**

Departamento de Engenharia Química

Orientador na FEUP: **Prof. João M. Campos**

Fevereiro de 2009

**AGRADECIMENTOS**

Gostaria de agradecer ao Professor João M. Campos a oportunidade, bem como todo o apoio que me deu ao longo deste projecto. Gostaria também de agradecer a todo o grupo CEFT (Centro Estudos de Fenómenos de Transporte) em particular à Eng<sup>a</sup> Josefina Ferreira e ao Doutor Daniel Araújo. Por último, gostaria de agradecer também todo o apoio que recebi da minha namorada, Eng<sup>a</sup> Luísa Andrade.

### Resumo

A actual dependência dos combustíveis fósseis e a sua muito provável escassez em apenas algumas décadas conduz a uma preocupação acrescida por parte da sociedade civil, científica e política. Deste modo, o sistema energético e o presente panorama ambiental em Portugal levam a que seja necessário adaptar o actual paradigma a uma nova realidade: as energias renováveis. Com este trabalho pretende dar-se mais um contributo neste sentido, através da exploração das potencialidades energéticas do mar. Poder-se-ia pensar que estas potencialidades estariam apenas resumidas à energia das ondas e das marés mas, na verdade, a produção de energia por osmose começa já a apresentar soluções bastante vantajosas. Deste modo, recorre-se ao fenómeno de osmose retardada por pressão (ORP), um processo intermédio entre a osmose directa e reversa, que permite aproveitar o potencial osmótico das soluções para a produção de energia.

O fenómeno de osmose retardada por pressão foi estudado de um ponto de vista teórico analisando-se os mecanismos de transporte, convectivos e difusivos na vizinhança de uma membrana. Desenvolve-se então uma expressão geral para o transporte de solvente em osmose retardada através de uma membrana simétrica. A modelização deste fenómeno em estado estacionário permite inferir sobre o efeito da variação dos vários parâmetros do processo, no sentido de melhor o compreender e otimizar. Definiu-se um parâmetro de eficiência que quantifique os efeitos de polarização responsáveis pela diminuição de gradiente osmótico. Assim, concluiu-se que a eficiência do processo aumenta com o aumento do número de Reynolds e com o aumento da retenção de sal na membrana. Por outro lado, o aumento das concentrações de sal no lado diluído e concentrado conduz a uma diminuição da eficiência e, portanto, desencadeia um aumento nos efeitos de polarização.

O fluxo de água que atravessa a membrana aumenta com o aumento da capacidade de retenção de sal nesta, com o aumento da permeabilidade da membrana ao solvente, com o aumento da concentração de soluto no lado concentrado e com a diminuição da concentração de soluto no lado diluído.

Foi também analisada a viabilidade desta tecnologia considerando os dados disponíveis para o rio Douro.

**Palavras-chave:** Energia, osmose retardada por pressão, modelização.

### **Abstract**

The actual dependence on fossil fuels and its most likely shortage in the next decades brings increasing concerns to the scientific, political and civil society. In a way that the current status of the environmental and energetic scenario in Portugal forces an adaptation of the actual paradigm to a new reality: the renewable energies. The present work intends to give another contribute in this direction by exploring the energetic potential of the sea. One might think that this potential could only be harvested from tidal and waves but, in fact, osmosis is very close to become also a viable solution. Using pressure retarded osmosis (PRO), a phenomenon placed between forward osmosis and reverse osmosis, one can use the osmotic potential of two different streams to produce power.

The PRO phenomenon was studied from a theoretical point of view analysing the transport, diffusive and convective mechanisms in the vicinity of the membrane. A general equation to the solvent transport across the membrane for PRO and a symmetric membrane was developed. This model allows a comprehensive study of the effect of the different parameters of the process. In this way, an efficiency parameter was defined so that the effects of the polarization in the osmotic gradient can be compared. The efficiency of the process increases with the increase of Reynolds number and with the increase of retention of salt in the membrane. On the other hand, the increase of concentration on the diluted and concentrated sides led to a decrease of the efficiency and, therefore, an increase of the polarization.

The flux of water that crosses the membrane increases with the increase of retention of salt in the membrane, the increase of the permeability of solvent through the membrane, the increase of concentration on the concentrated side and with the decrease of the concentration on the diluted side.

Finally, the static pressures of operation were calculated for considering polarization and no polarization.

Some viability studies were also performed accounting the available data for Rio Douro.

**Keywords:** Energy, pressure retarded osmosis, modelling.

## Índice

<b><u>AGRADECIMENTOS</u></b>	<b><u>I</u></b>
<b><u>RESUMO</u></b>	<b><u>II</u></b>
<b><u>ABSTRACT</u></b>	<b><u>III</u></b>
<b><u>ÍNDICE</u></b>	<b><u>IV</u></b>
<b><u>NOTACÃO E GLOSSÁRIO</u></b>	<b><u>VI</u></b>
<b><u>1. INTRODUÇÃO</u></b>	<b><u>1</u></b>
1.1. Enquadramento e apresentação do projecto	1
1.2. Contributos do projecto	1
1.3. Organização da tese	1
<b><u>2. PRODUÇÃO DE ENERGIA POR OSMOSE</u></b>	<b><u>2</u></b>
2.1. Paradigma energético: à procura de novas soluções	2
2.2. Fenómeno de Osmose	3
2.3. Vantagens e desvantagens	6
2.4. Estado da Arte	7
<b><u>3. CONSIDERAÇÕES TÉCNICAS</u></b>	<b><u>10</u></b>
3.1. Descrição do processo de produção de energia por ORP	10
3.2. Funcionamento do permutador de pressão	12
3.3. Produção de energia por ORP em circuito fechado	13
<b><u>4. MECANISMOS DE TRANSPORTE DE MASSA NA VIZINHANÇA DA MEMBRANA</u></b>	<b><u>15</u></b>
4.1. Potência mecânica num processo de Osmose Retarda por Pressão	15

4.2. Fluxo através de uma membrana assimétrica num processo de ORP com retenção total de soluto (suporte poroso no lado da solução diluída)	16
4.3. Expressão geral para o transporte de solvente em Osmose Retardada através de uma membrana simétrica	20
4.4. Cálculo do Fluxo de Permeado com Base no Modelo Desenvolvido para Membrana Simétrica	26
<b><u>5. RESULTADOS</u></b>	<b><u>29</u></b>
5.1. Resultados obtidos por modelização	29
5.2. Viabilidade de implementação de uma unidade de ORP no Rio Douro	37
<b><u>6. CONCLUSÕES</u></b>	<b><u>47</u></b>
<b><u>7. REFERÊNCIAS</u></b>	<b><u>48</u></b>
<b><u>ANEXO I:</u></b> Exemplo de cálculo da energia produzida durante o tempo de vida útil da membrana	50
<b><u>ANEXO II:</u></b> Cálculo do custo da central de ORP a implementar no Rio Douro, baseado na central de dessalinização de Yuma	54
<b><u>ANEXO III:</u></b> Resultados obtidos seguindo o raciocínio descrito nos anexos I e II	57

## Notação e Glossário

$A$	Permeabilidade da membrana ao solvente, $\text{m s}^{-1}\text{atm}^{-1}$
$B$	Permeabilidade da membrana ao soluto, $\text{m s}^{-1}$
$C$	Concentração de soluto, $\text{kmol m}^{-3}$
$C^*$	Concentração da solução na interface da membrana no lado diluído, $\text{kmol m}^{-3}$
$C^{**}$	Concentração da solução na interface da membrana no lado concentrado, $\text{kmol m}^{-3}$
$C_D$	Concentração no <i>bulk</i> do lado diluído, $\text{kmol m}^{-3}$
$C_C$	Concentração no <i>bulk</i> do lado concentrado, $\text{kmol m}^{-3}$
$D_D$	Difusividade no lado diluído, $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$D_C$	Difusividade no lado concentrado, $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$d_h$	Diâmetro hidráulico, $\text{m}$
$J_w$	Fluxo volumétrico de solvente que atravessa a membrana, $\text{m}^3 \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$
$J_s$	Fluxo mássico de soluto, $\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$
$P$	Pressão estática, $\text{atm}$
Re	Número de Reynolds, adimensional
$R_{\text{sup}}$	Resistência do suporte à difusão do soluto, $\text{s m}^{-1}$
$Sh$	Número de Sherwood, adimensional
$Sc$	Número de Schmidt, adimensional
$R$	Parâmetro de rejeição da membrana ao soluto, adimensional
$k_1$	Coefficiente de transferência de massa no lado diluído, $\text{m s}^{-1}$
$k_2$	Coefficiente de transferência de massa no lado concentrado, $\text{m s}^{-1}$
$t$	Tempo, $\text{s}$
$\delta$	Espessura do filme (camada limite mássica), $\text{m}$
$\Delta x$	Espessura do suporte poroso, $\text{m}$
$\eta$	Eficiência, %
$\mu$	Viscosidade, Poise
$\pi$	Pressão osmótica, $\text{atm}$
$\rho$	Massa volúmica, $\text{kg m}^{-3}$

## **1. INTRODUÇÃO**

### **1.1. Enquadramento e apresentação do projecto**

O presente trabalho foi desenvolvido no âmbito da disciplina “Projecto de Desenvolvimento” do Mestrado Integrado em Engenharia Química, em ambiente académico. Este projecto visou ser uma primeira abordagem de um tema relativamente desconhecido em Portugal: a produção de energia por osmose retardada por pressão. Os estudos de modelização surgem como um primeiro passo para a compreensão e optimização deste fenómeno que, futuramente, poderá ser estudado de uma forma mais detalhada e com componente prática/laboratorial.

### **1.2. Contributos do projecto**

Este projecto conseguiu reunir os aspectos mais relevantes da produção de energia por ORP. Foram estabelecidas as principais equações de transporte na vizinhança da membrana e avaliou-se a importância das variáveis que afectam o processo e de que forma o fazem. Na verdade, construir um laboratório à escala piloto para estudar este processo seria bastante moroso e implicaria a formação de um grupo de trabalho. Assim, foram lançadas as primeiras bases de estudo daquilo que parece ser uma solução inovadora e promissora no campo das energias renováveis.

### **1.3. Organização da tese**

A presente tese encontra-se dividida em sete capítulos. Após o capítulo de apresentação do projecto procura-se no capítulo 2 introduzir o tema em análise. Para tal explicam-se os vários fenómenos de osmose, exploram-se as principais vantagens e desvantagens desta tecnologia e é ainda feita referência ao estado actual da mesma. No capítulo 3 descreve-se tecnicamente o processo, referindo e explicando algumas das peças essenciais à tecnologia em estudo. As principais equações de transporte de massa na vizinhança de uma membrana semipermeável são deduzidas no capítulo 4. Com estas equações é construído um modelo teórico capaz de simular os referidos fenómenos de transferência de massa. No capítulo 5 são apresentados os resultados dos estudos de modelização bem como de um estudo de viabilidade baseado nas condições de operação do rio Douro. Finalmente, apresentam-se as conclusões mais relevantes de todo o trabalho – Capítulo 6. As referências bibliográficas aparecem devidamente identificadas no capítulo 7.



## 2. PRODUÇÃO DE ENERGIA POR OSMOSE

### 2.1. Paradigma energético: à procura de novas soluções

Actualmente intensifica-se o interesse nas energias renováveis em muito motivado por factores económicos, políticos e até mesmo motivados por uma melhor qualidade de vida humana. De acordo com o Departamento de energia dos Estados Unidos prevê-se que o consumo mundial de energia aumente cerca de 71% de 2003 a 2030 [1]. Como é sabido, a quase totalidade de energia consumida nos nossos dias provém da energia química armazenada nos combustíveis fósseis. Todavia, estima-se que estas reservas fósseis durem, ou seja rentável a sua exploração, apenas mais algumas décadas, suscitando este facto fortes preocupações. Por outro lado, o recurso à combustão de produtos fósseis conduz a elevados níveis de poluição ambiental, os quais, caso continuem a aumentar na actual proporção, podem levar a desastres ambientais de consequências ainda inquantificáveis. Todos estes factores levaram a uma explosão no investimento em investigação de novas fontes de energia. Graças a este investimento, as energias alternativas, tais como a energia solar, a das ondas, a das marés, a eólica, entre outras, começam a passar da mera discussão para a fase de implementação, fazendo já parte do nosso quotidiano.

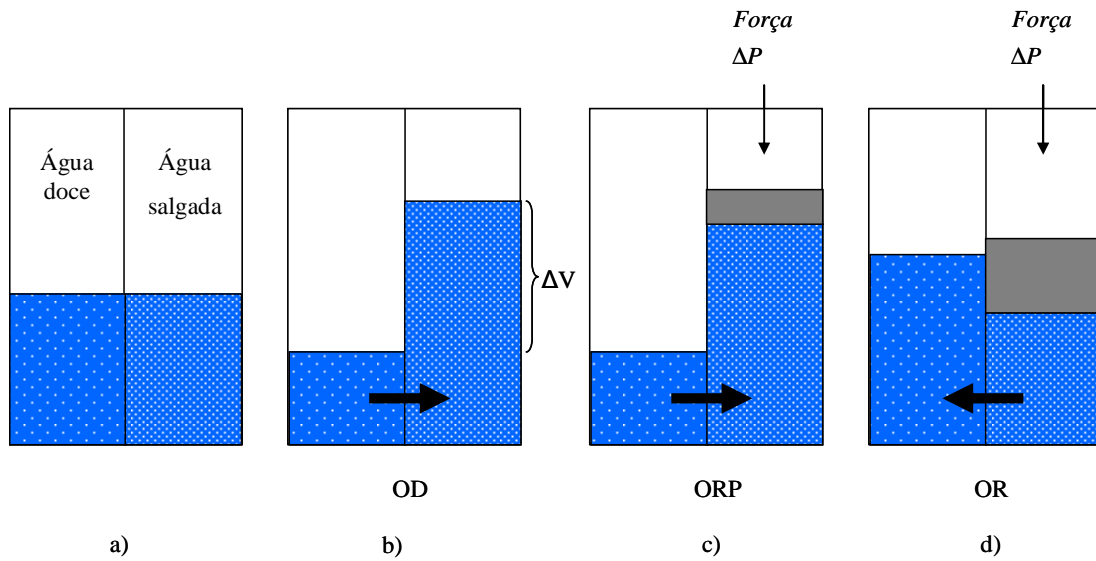
As potencialidades energéticas do mar são enormes no entanto muito difíceis de operacionalizar. Mesmo nas águas mais calmas existem enormes quantidades de energia que pode ser aproveitada. Onde a água doce encontra a água salgada (na foz de um rio, por exemplo) o potencial osmótico criado pela diferença de concentração de cloreto de sódio pode ser usado para produzir energia de uma forma eficiente e limpa. É neste contexto que surge o conceito de **Osmose Retardada por Pressão (ORP)**, do inglês *Pressure Retarded Osmosis* [2].

## 2.2. Fenómeno de Osmose

Numa solução diluída em contacto com outra mais concentrada, o soluto tende a difundir-se da solução concentrada para a solução diluída. Contudo, se estas duas soluções estiverem separadas por uma membrana semipermeável que impossibilite a passagem do soluto mas possibilite a passagem do solvente, verifica-se uma nova situação: ocorre a passagem de solvente do lado menos concentrado para o mais concentrado, no sentido de equilibrar as concentrações nos dois lados da membrana. As moléculas de água passam do meio hipotónico (menor concentração de soluto) para o meio hipertónico (maior concentração de soluto), com vista a atingir a mesma concentração em ambos os meios (meios isotónicos). Da diferença de concentração entre as soluções resulta o gradiente de pressão osmótica ( $\Delta\pi$ ), definido como a pressão estática equivalente, que quando aplicada do lado concentrado impossibilita a passagem de solvente. O fenómeno que aproveita apenas o potencial osmótico da solução denomina-se **osmose/osmose directa** (OD). Como consequência deste processo, existe ao longo do tempo um incremento de massa de líquido ( $\Delta V$ ) no lado da solução concentrada - Figura 1b).

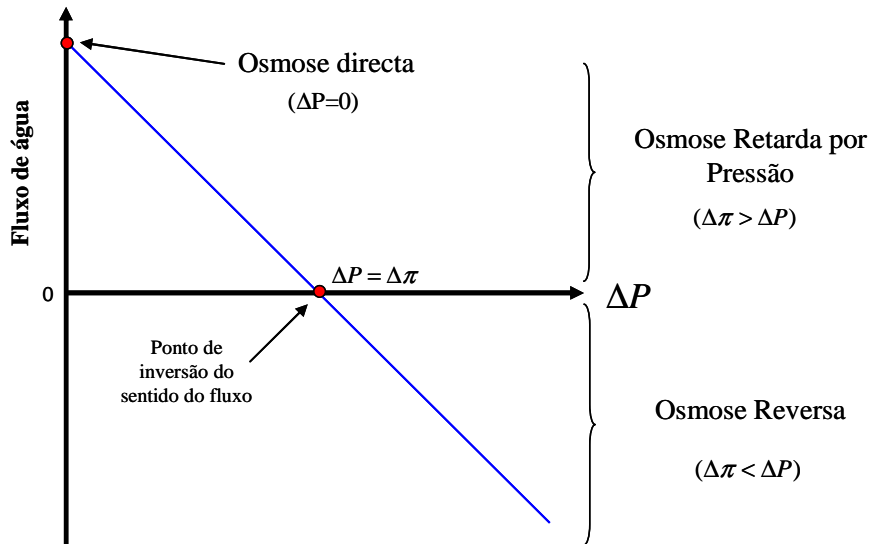
Nas centrais de dessalinização é usado um outro fenómeno de osmose, a **osmose reversa** (OR), para produção de água potável a partir de água do mar. Este processo é assim denominado pois o sentido do escoamento é contrário ao sentido do movimento promovido pelo fenómeno de osmose. A solução mais concentrada é sujeita a uma pressão estática elevada (o gradiente de pressão estática é maior que o gradiente de pressão osmótica) e a água passa do lado mais concentrado para o lado menos concentrado, ficando o sal retido na membrana - Figura 1d).

A **osmose retardada por pressão** (ORP) é um processo intermédio entre a osmose directa e reversa, no qual o gradiente de pressão estática é contrário mas inferior ao gradiente osmótico. O fluxo de água continua a ocorrer do lado diluído para o lado concentrado - Figura 1c). É este incremento de massa do lado concentrado que é turbinado de maneira a produzir energia. Desta forma, é aproveitado o potencial osmótico das soluções.



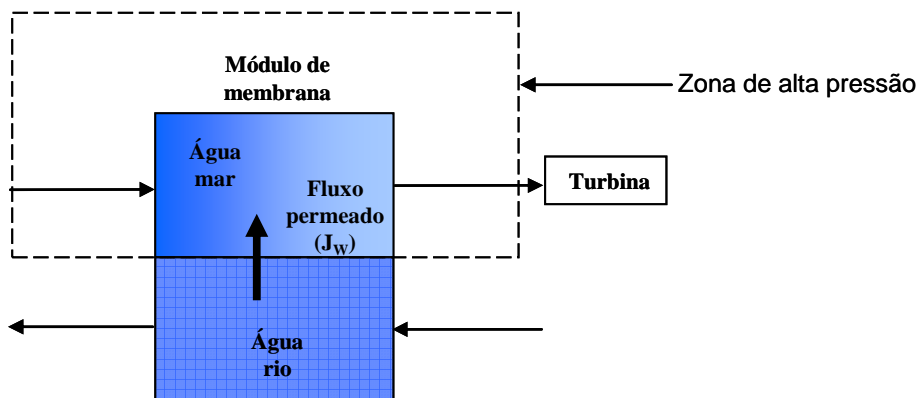
**Figura 1** - Ilustração esquemática do princípio dos vários tipos de osmose: a) soluções em  $t = 0$  s, b) osmose directa, c) osmose retardada por pressão, d) osmose reversa.

Considerando  $P_{C_c}$  a pressão estática do lado da solução mais concentrada e  $P_{C_d}$  a pressão estática do lado da solução mais diluída, pretende-se mostrar na Figura 2 o efeito da força directriz ( $\Delta\pi - \Delta P$ ) no sentido do fluxo através de uma membrana. Quando o gradiente de pressão osmótica ( $\Delta\pi = \pi_{C_c} - \pi_{C_d}$ ) é maior que o gradiente de pressão estática ( $\Delta P = P_{C_c} - P_{C_d}$ ), o escoamento dá-se no sentido directo, ou seja, da solução diluída para a concentrada. Quando a pressão estática do lado da solução mais concentrada é superior à da solução diluída, a passagem dá-se de uma forma retardada. Daí este fenómeno denominar-se osmose retardada por pressão. Quando o gradiente de pressão estática iguala o gradiente de pressão osmótica, ocorre a inversão do sentido do fluxo, passando o fenómeno de osmose retardada a osmose reversa - Figura 2 . Num processo contínuo, o incremento de volume ( $\Delta V$ ) passa a ser um incremento de caudal.



**Figura 2** – Sentido do fluxo de permeado para os casos de osmose directa, osmose retardada por pressão e osmose reversa.

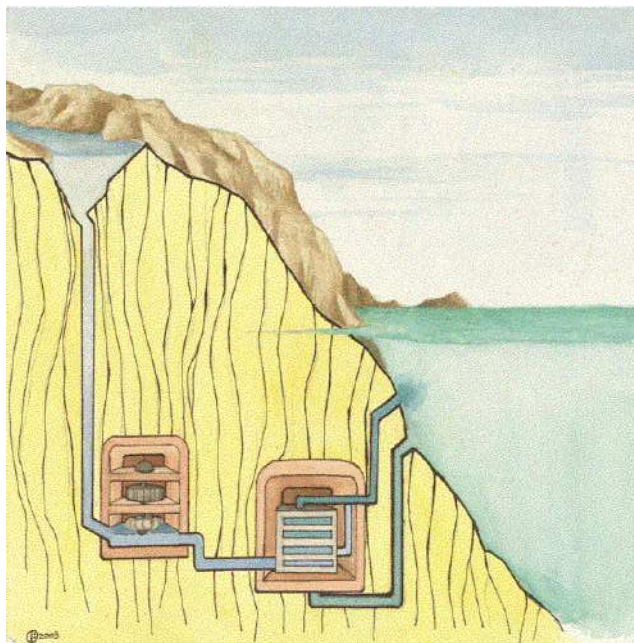
Na Figura 3 pretende-se explicitar esquematicamente o aproveitamento de energia por osmose retardada, ORP. É de salientar a gradação de cor que representa o efeito da diluição da solução concentrada causada pela passagem do solvente através da membrana. Desta feita, a solução que vai ser turbinada é uma solução salobra, menos concentrada que a solução de água do mar que constitui a alimentação. O fluxo de permeado,  $J_w$ , representado na Figura 3 é que vai provocar um incremento no caudal do lado concentrado. Este incremento de caudal será depois turbinado para produzir energia.



**Figura 3** – Representação esquemática do aproveitamento de energia por osmose retardada por pressão.

### 2.3. Vantagens e desvantagens

As vantagens da produção de energia pelo processo de ORP são enormes. Na verdade, tal processo possui um impacto visual praticamente inexistente, visto que a foz dos rios é normalmente uma zona industrializada. Por outro lado não resulta do processo nenhuma corrente que afecte a fauna ou a flora, bem como o fundo do oceano, para além de não emitir CO<sub>2</sub>. Há ainda a possibilidade de se construir a central numa cave industrial fora de uso ou numa caverna natural, tal como é possível visualizar no exemplo da Figura 4. Esta possibilidade, para além dos benefícios visuais, permite também aproveitar a diferença de cotas das correntes de alimentação, aumentando a eficiência global do processo. Finalmente, o potencial de produção desta tecnologia é bastante elevado. Na Europa existe um potencial de 200 TWh ano<sup>-1</sup>, enquanto no resto do mundo pode chegar aos 1650 TWh ano<sup>-1</sup> [3]. A partir do momento em que esta tecnologia se torne economicamente viável será de prever que seja mais uma alternativa renovável para juntar às já existentes.



**Figura 4** - Central situada numa caverna abaixo do nível do mar [4].

Existem, contudo, alguns entraves à rentabilidade desta tecnologia, sendo vários os parâmetros chave que permitirão atingir essa meta. Um factor de grande relevância na

implementação desta tecnologia prende-se com o tamanho da central, devido ao facto da economia de escala possuir um papel decisivo [5]. Também as membranas existentes actualmente ainda não permitem rentabilizar esta tecnologia. Todavia, têm surgido grandes avanços na área do fabrico das membranas, fazendo com que as metas que permitirão a rentabilidade da produção de energia por osmose retardada por pressão estejam muito perto de serem atingidas.

### 2.4. Estado da Arte

O conceito da osmose retardada por pressão surge pela primeira vez durante os anos 70, introduzido por Sidney Loeb. Desde cedo foram efectuados vários estudos explorando este conceito e, conseqüentemente, registadas algumas patentes [6]. No primeiro trabalho a surgir nesta área [2], Sidney Loeb estabelece as correlações associadas aos principais mecanismos de transferência de massa, fazendo uma abordagem teórica da ORP. No seguimento deste estudo é efectuada uma abordagem experimental com vista a validar as correlações apresentadas no trabalho anteriormente mencionado [7]. Tendo em conta que neste processo existe um gradiente de pressão estática, surge a necessidade de usar um suporte de forma a conferir resistência mecânica à membrana. Este suporte foi objecto de estudo do trabalho seguinte de Sidney Loeb que, juntamente com Mehta, provou experimentalmente que a **polarização por concentração** no suporte afecta substancialmente o fluxo através da membrana [8]. Neste contexto surgiu um outro estudo de Lee *et al.* [9] em que foram testados vários tipos de membranas existentes no mercado. Assim foi comprovada a importância do desempenho das membranas e do suporte para permitir a viabilidade deste processo.

A investigação de novas membranas voltou a intensificar-se apenas em finais dos anos 90. Este abrandamento na investigação ficou a dever-se à falta de investimento nesta área, estando entretanto o interesse científico canalizado para outras formas de produção de energia, nomeadamente, recorrendo a combustíveis fósseis.

Em 1997, Sidney Loeb volta a debruçar-se sobre este assunto [10]. Neste estudo é avaliado o desempenho dos vários tipos de membranas disponíveis no mercado até à data. Apesar de as membranas não cumprirem os requisitos exigidos para o processo ser economicamente viável, já se registavam algumas evoluções. Foram publicados

vários trabalhos desde então [11-14] sendo os mais relevantes os de McCutcheon e Jeffrey. Nos trabalhos [15, 16], McCutcheon recorre já a simuladores como o *Aspen HYSYS®* e *software* da *OLI Systems Inc.* para prever as propriedades das soluções em estudo. Contudo, apesar da inovação em termos dos meios de simulação, estes estudos não apresentam conclusões relevantes em relação aos trabalhos anteriores.

Recentemente, o desenvolvimento duma peça de equipamento denominada permutador de pressão (*pressure exchanger*) [17], permitiu que determinados processos como a osmose reversa e a osmose retardada por pressão vissem a sua eficiência global bastante melhorada. Uma análise mais detalhada deste tema será, contudo, apresentada mais adiante (Capítulo 3.2).

O facto de surgirem novos processos de fabrico e melhores materiais permitiu que, cada vez mais eficientemente, as membranas deixassem passar mais solvente e menos soluto. Por outro lado, melhorou-se igualmente o suporte que passou a permitir uma melhor difusão do soluto. Esta evolução de desempenho das membranas permitiu que, recentemente, uma empresa multinacional acreditasse nas potencialidades desta alternativa. De seguida, e de um ponto de vista mais industrial, apresentam-se os factores mais relevantes ao longo das quase quatro décadas que passaram entre os registos das primeiras patentes e aquilo que hoje começa a ser já uma realidade com a conclusão da primeira unidade piloto. Esta unidade pertence à multinacional norueguesa Statkraft, sendo actualmente a única empresa com patentes e investigação nesta área.

### **Factos cronológicos mais relevantes:**

- Durante os anos 70 Sidney Loeb desenvolve tecnologia de membranas para dessalinização de água do mar e descobre a possibilidade da produção de energia por osmose.
- Durante a década de 80 T. Holt e T. Thorsen desenvolvem a teoria da produção de energia por osmose, mas apenas conseguem financiamento para um estudo de viabilidade em 1997.
- A empresa Statkraft contacta Holt e Thorsen e é estabelecida uma parceria.

- Em 2001 a investigação de produção de energia por osmose retardada por pressão recebe financiamento da União Europeia. Este facto faz com que a investigação acelere bastante.
- Em 2003 a Statkraft regista a sua primeira patente no âmbito das membranas para produção de energia por ORP e abre uma unidade de testes em Sunndalsøra, Noruega.
- Em 2008 abre a primeira central protótipo do mundo para produção de energia por osmose em Tofte, município de Hurum, Noruega.
- Actualmente, a Statkraft tem o objectivo de conseguir desenvolver membranas com um desempenho que permita a comercialização desta tecnologia já a partir de 2015.



### 3. CONSIDERAÇÕES TÉCNICAS

#### 3.1. Descrição do processo de produção de energia por ORP

Desde que se começou a falar de osmose retardada por pressão que têm sido sugeridos várias esquemas de funcionamento. Na Figura 5 estão representadas as principais correntes de uma possível unidade de produção de energia por ORP. A corrente 1 é a corrente de alimentação de água do mar e é uma corrente concentrada com uma baixa pressão estática. Esta corrente é pressurizada dando origem à corrente 2. Por sua vez, esta corrente é alimentada a um módulo de membranas. A corrente de saída do módulo (corrente 6) resulta da corrente 2 e do fluxo volumétrico resultante do processo de osmose,  $J_w$ . É uma corrente menos concentrada do que a corrente 2, mas com um caudal superior. Esta mesma corrente 6 vai dividir-se em duas, dando origem às correntes 7 e 5. A corrente 5 vai ceder a sua energia de pressão à corrente 1 e dar origem à corrente 4, que vai ser libertada juntamente com a corrente 8. A mencionar que tanto a corrente 4 como a corrente 8 têm uma pressão estática quase nula. A corrente 7 passa na turbina onde é aproveitada toda a energia proveniente da corrente de permeado. As correntes 2 e 5 têm iguais caudais e a corrente 7 possui um caudal igual ao de permeado. A corrente 9 é a corrente de alimentação de água do rio. É uma corrente pouco concentrada e a baixa pressão estática. Ao longo do módulo permeia através da membrana. A corrente 3 resulta da corrente 9, tendo uma pressão estática nula e um caudal inferior a esta.

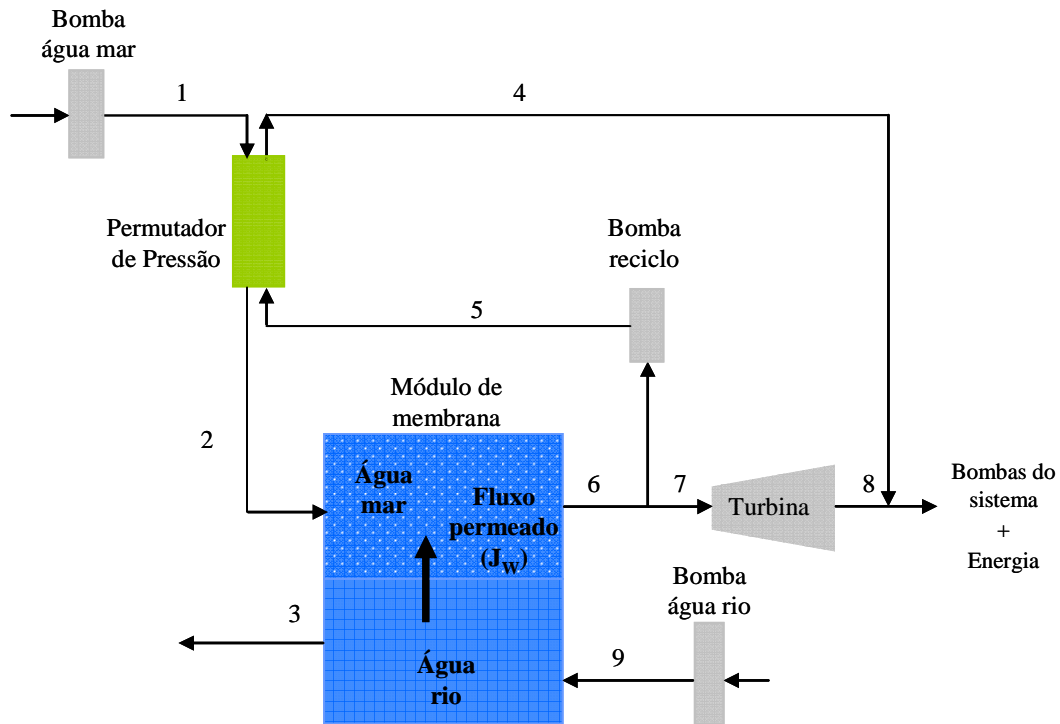


Figura 5 - Esquema ilustrativo do funcionamento de uma unidade de ORP, sendo  $J_w$  o fluxo de permeado.

Na Tabela 1 são apresentados valores típicos de caudal, concentração e pressões estática e osmótica das correntes 1 a 9 referidas na Figura 2.

Tabela 1 - Valores característicos de cada corrente [5].

Corrente	Caudal / $m^3 \cdot 10^6 \text{ dia}^{-1}$	Pressão estática / atm	Concentração / %	Pressão Osmótica / atm
1	5	0,2	3,5	25
2	5	12,2	3,5	25
3	1	0	0	0
4	5	0,2	2,5	18
5	5	12,2	2,5	18
6	7	12	2,5	18
7	2	12,2	2,5	18
8	2	0	2,5	18
9	3	0,07	0	0

### 3.2. Funcionamento do permutador de pressão

O permutador de pressão confere ao sistema uma eficiência mais elevada, na medida em que elimina a utilização de uma bomba para pressurizar o fluido (corrente 1) até à pressão de alimentação das membranas. Recorrendo uma vez mais à Figura 5, após o arranque do sistema e a estabilização do mesmo, a corrente 5 em vez de ser libertada, desperdiçando assim energia, é feita passar pelo permutador transferindo a sua energia de pressão (pressão estática) à corrente de alimentação fresca concentrada. Notavelmente, consegue fazê-lo com um mínimo de transferência de massa entre as duas correntes.

O funcionamento desta peça de equipamento é bastante interessante pois é resistente mecanicamente e aproveita parte do fluido que entra a alta pressão para também actuar como lubrificante do rotor – corrente 5. A corrente 1 ao entrar na conduta, provoca uma tensão de corte obrigando o rotor a movimentar-se - Figura 6. No seu movimento, o rotor acaba por selar esta corrente no interior da conduta que é depois pressurizada pela corrente 5, actuando como um pistão líquido. Esta corrente provoca também uma tensão de corte ao entrar na conduta de tal forma que o movimento do rotor é contínuo. A interface entre as duas soluções nunca atinge o limite da conduta, tornando-se assim num volume morto que funciona como um pistão. O tempo de contacto entre as duas soluções é controlado pela velocidade de rotação que, por sua vez, é função da velocidade das correntes. À medida que aumenta o fluxo, o pistão viaja mais depressa, mas por sua vez a velocidade de rotação também aumenta, dando menos tempo ao pistão para atingir os extremos da peça. Assim, a transferência de massa entre as duas correntes é praticamente inexistente. A corrente 2 é equivalente à corrente 1, mas pressurizada, enquanto a corrente 4 é equivalente à corrente 5, mas despressurizada.

De salientar a importância desta peça para a eficiência e/ou rentabilidade deste tipo de projectos, bem como das centrais de produção de água potável por osmose reversa.

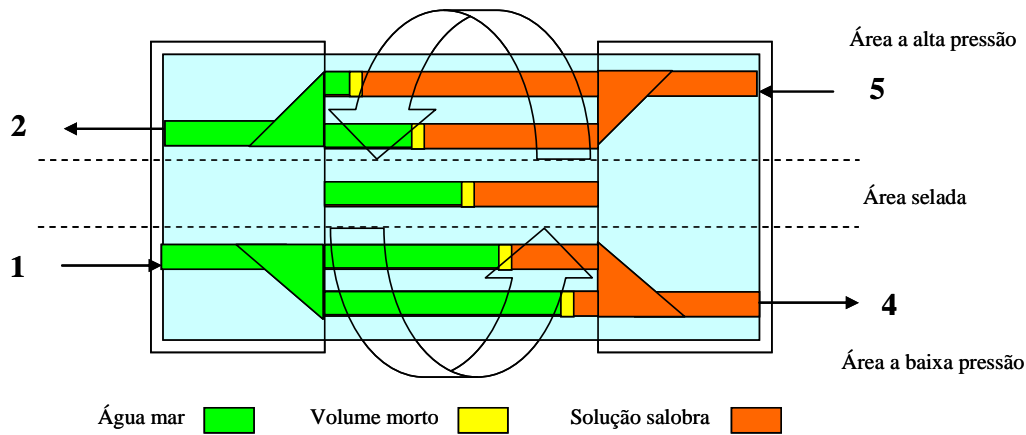
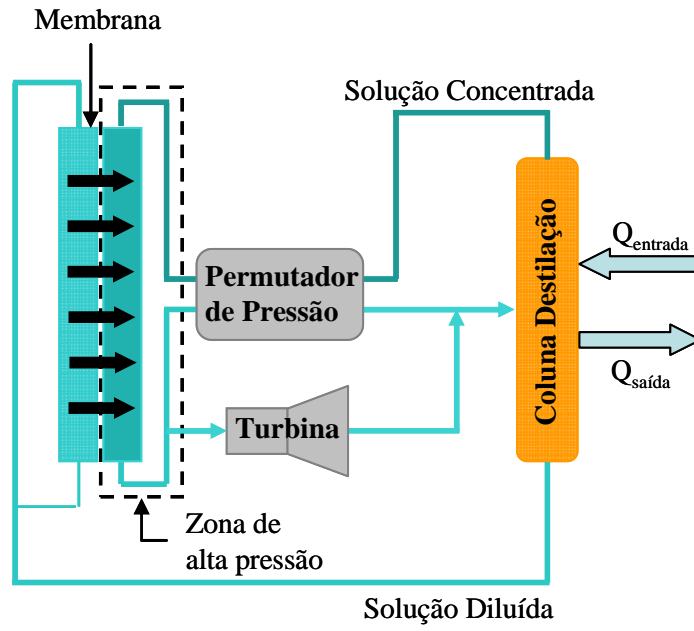


Figura 6 – Representação esquemática de um permutador de pressão.

### 3.3. Produção de energia por ORP em circuito fechado

Recentemente foi introduzido por McCutcheon, McGinnis e Elimelech [18, 19] um novo processo de conversão de energia térmica em trabalho. Este processo baseia-se numa osmose retardada por pressão a funcionar em circuito fechado e é designado por *Osmotic Heat Engine* (OHE). É utilizada uma solução concentrada de amoníaco - dióxido de carbono (no lugar do sal) para criar um potencial osmótico elevado e gerar o fluxo através da membrana. O processo é mantido em estado estacionário através de uma coluna de destilação representada na Figura 7. Esta coluna reconcentra a solução mais concentrada e separa a água desionizada. Seguidamente a água desionizada e a solução concentrada são novamente alimentadas ao processo. A mencionar que o uso de água desionizada permite eliminar o problema da polarização dentro do suporte poroso (Capítulo 4.2). Mais ainda, o facto de se trabalhar com soluções bastante mais concentradas do que a água do mar permite obter um potencial osmótico mais elevado pelo que é possível impor uma pressão estática mais elevada do lado concentrado. Tal situação leva a um valor muito elevado de densidade de potência da membrana quando comparado com o do processo a funcionar em circuito aberto. Em circuito aberto a barreira que se pretende atingir para viabilizar a tecnologia é de  $5 \text{ W m}^{-2}$ , enquanto neste processo se registam valores na ordem dos  $200 \text{ W m}^{-2}$ .

Este processo merece, no futuro, ser cuidadosamente analisado já que as potencialidades de aplicação são enormes.



**Figura 7** – Representação esquemática do funcionamento dum processo de ORP em circuito fechado [18].

## 4. Mecanismos de Transporte de Massa na Vizinhança da Membrana

### 4.1. Potência mecânica num processo de Osmose Retarda por Pressão

Neste capítulo pretende-se estudar os mecanismos de transporte mais importantes para a osmose retardada por pressão e de que forma influenciam a energia produzida.

O fluxo volumétrico de solvente que atravessa a membrana é dado pela equação:

$$J_w = A(\Delta\pi - \Delta P) \quad (4.1)$$

em que  $\Delta\pi$  e  $\Delta P$  representam, respectivamente, os gradientes de pressão osmótica e pressão estática e  $A$  a constante do fluxo de solvente.

A potência gerada pelo fluxo volumétrico de solvente obtém-se multiplicando o fluxo pelo gradiente de pressão estática:

$$Potência = J_w \Delta P = A(\Delta\pi - \Delta P) \Delta P \quad (4.2)$$

Derivando a equação (4.2) em ordem a  $\Delta P$  e igualando a zero, de forma a otimizar a potência por unidade de área, obtém-se:

$$A\Delta\pi - 2A\Delta P = 0 \quad \rightarrow \quad \Delta P = \frac{\Delta\pi}{2} \quad (4.3)$$

Esta é a razão, até agora não evidente, de se utilizar um processo de osmose directa retardada: o óptimo, em termos de potência produzida, observa-se quando existe uma diferença de pressão estática, mais exactamente quando esta diferença é metade da diferença da pressão osmótica entre os dois lados da membrana.

Substituindo esta expressão na equação (4.2) resulta a equação (4.4) que permite o cálculo da potência máxima por unidade de área:

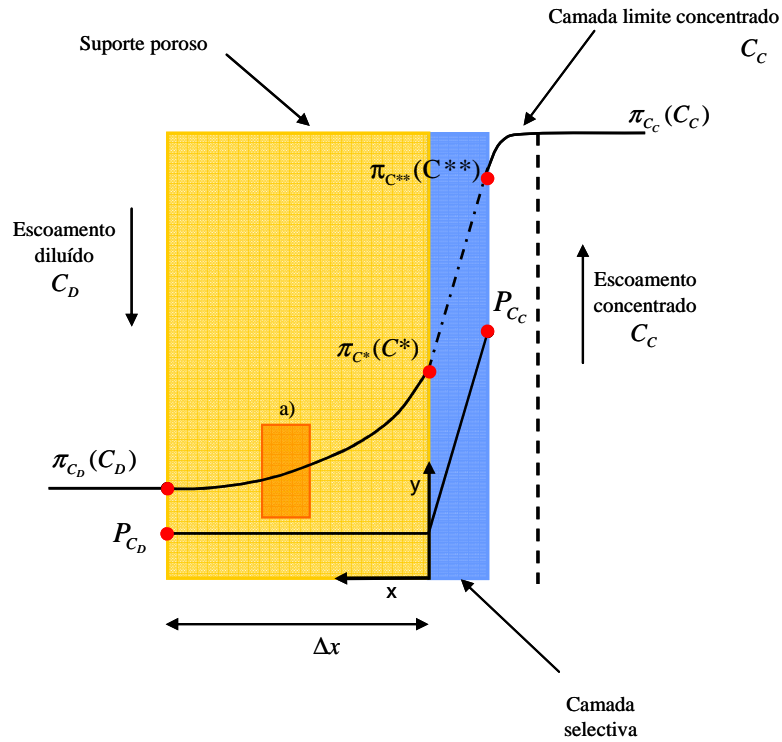
$$Potência_{max} = \frac{A(\Delta\pi)^2}{4} \quad (4.4)$$

Em teoria o parâmetro  $\Delta\pi$  representa a diferença entre as pressões osmóticas das correntes de entrada mas, na realidade, este facto não é totalmente verdade já que existem fenómenos de **polarização** em ambos os lados da membrana. À medida que a água permeia a membrana, do lado diluído para o lado concentrado, ocorre uma diluição do lado concentrado junto à membrana criando-se um perfil de concentração - **polarização por diluição**. Da mesma forma, ocorre um aumento de concentração, por acumulação de soluto, junto à parede da membrana do lado diluído denominando-se neste caso **polarização por concentração**.

### **4.2. Fluxo através de uma membrana assimétrica num processo de ORP com retenção total de soluto (suporte poroso no lado da solução diluída)**

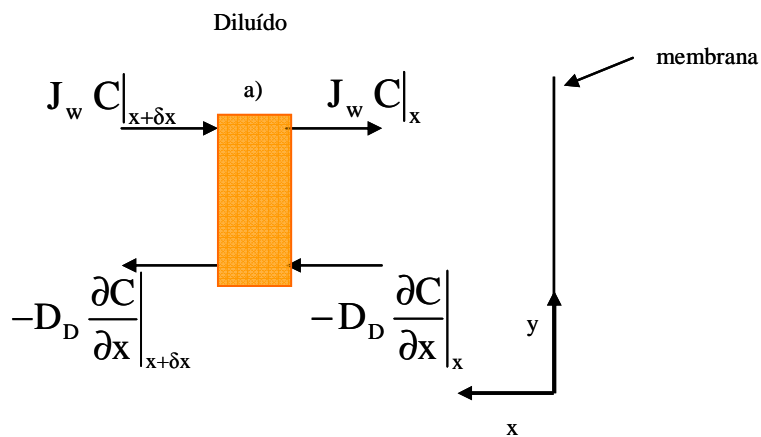
De seguida vão ser analisados os mecanismos de transporte, convectivos e difusivos, na vizinhança de uma membrana com suporte. Na

Figura 8 estão representados os perfis de concentração, pressão estática e pressão osmótica na vizinhança da membrana e do suporte (suporte colocado no lado da solução diluída). É de salientar que a pressão osmótica pode, numa primeira aproximação, ser considerada proporcional à concentração de soluto, pelo que os perfis de concentração de soluto e de pressão osmótica podem ser representados coincidindo.



**Figura 8** - Fluxo de permeado e perfis de soluto, pressão estática e pressão osmótica através e na vizinhança de uma membrana assimétrica num processo ORP.

Fazendo um balanço de massa ao elemento de volume representado na Figura 9, fluxos convectivos e difusivos, obtém-se:



**Figura 9** - Representação esquemática do fenómeno do lado diluído (no suporte).



$$J_w C|_{x+\delta x} - D_D \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_x = J_w C|_x - D_D \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x+\delta x} \quad (4.5)$$

Agrupando os termos convectivos no lado esquerdo da equação, os termos difusivos no lado direito e dividindo ambos os membros por  $\delta x$  resulta:

$$\frac{J_w C|_{x+\delta x} - J_w C|_x}{\delta x} = - \frac{D_D \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x+\delta x} - D_D \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_x}{\delta x} \quad (4.6)$$

No limite, quando  $\delta x$  tende para 0 e recorrendo à definição de derivada obtém-se:

$$J_w \frac{\partial C}{\partial x} = -D_D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (4.7)$$

Integrando a equação anterior surge:

$$J_w C + J_s = -D_D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (4.8)$$

em que  $J_s$  representa o fluxo mássico de soluto na superfície da membrana e  $J_w$  o fluxo de solvente dado pela equação (4.9):

$$J_w = A \left[ \pi_{C^{**}} - (P_{C_c} - P_{C_d}) - \pi_{C^*} \right] \quad (4.9)$$

Em estado estacionário e supondo que o fluxo de soluto através da membrana é nulo, a membrana retém todo o soluto. Assim a equação (4.8) após integração resulta em:

$$J_w C = -D_D \frac{\partial C}{\partial x} \rightarrow \frac{J_w dx}{D_D} = -\frac{dC}{C} \rightarrow \ln C + q = -\frac{J_w x}{D_D} \quad (4.10)$$

sendo  $q$  uma constante de integração.

Para  $x = 0$ , à superfície da membrana a concentração é  $C^*$ , pelo que:

$$q = -\ln C^* \quad (4.11)$$

Substituindo na equação (4.10) obtém-se o perfil de concentração ao longo do suporte:

$$\ln \frac{C}{C^*} = -\frac{J_w}{D_D} x \quad (4.12)$$

Sendo  $\Delta x$  a largura do suporte resulta:

$$\ln \frac{C_D}{C^*} = -\frac{J_w}{D_D} \Delta x \quad (4.13)$$

Supondo que a pressão osmótica é proporcional à concentração,  $C \propto \pi$ , a equação anterior toma a forma:

$$\frac{J_w \Delta x}{D_D} = \ln \left( \frac{\pi_{C^*}}{\pi_{C_D}} \right) \quad (4.14)$$

Resolvendo em ordem a  $\pi_{C^*}$  e substituindo na equação (4.9), a qual permite calcular o fluxo volumétrico de permeado através da membrana, obtém-se a seguinte expressão para o fluxo de solvente:

$$J_w = A \left[ \pi_{c^{**}} - (P_{C_c} - P_{C_D}) - \pi_{C_D} e^{\left( \frac{J_w \Delta x}{D_D} \right)} \right] \quad (4.15)$$

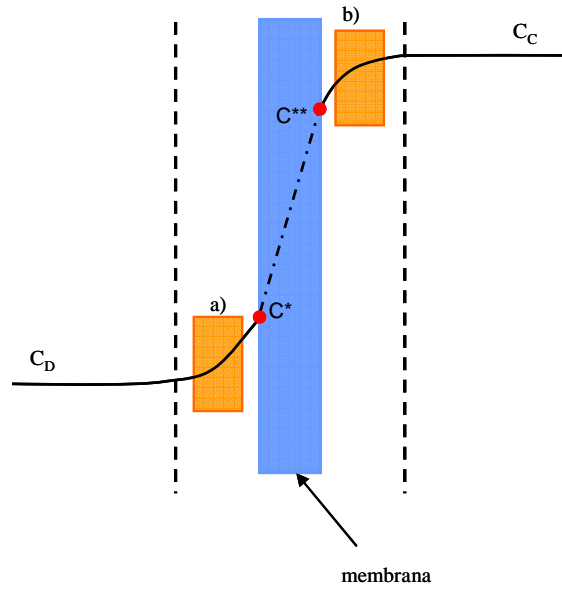
O parâmetro  $\frac{\Delta x}{D_D}$ , que doravante será designado como  $R_{\text{sup}}$  ( $\text{s m}^{-1}$ ), representa a resistência à difusão do sal no suporte poroso da membrana, a qual é determinante na eficiência do processo. De relevar que a difusividade  $D_D$  é a difusividade efectiva no suporte poroso.

No caso de o suporte não estar do lado da solução diluída, o balanço respectivo seria idêntico mas aplicado à camada limite de massa junto da membrana (lado diluído). A expressão para o fluxo de solvente seria idêntica à equação (4.15) com as seguintes diferenças: a difusividade não seria a efectiva no suporte mas sim a difusividade molecular do soluto, e a espessura não seria a do suporte mas sim da camada limite de massa.

### **4.3. Expressão geral para o transporte de solvente em Osmose Retardada através de uma membrana simétrica**

Na secção anterior deduziu-se o fluxo com base num balanço ao lado diluído onde se encontrava o suporte. Considerou-se nulo o fluxo de soluto através da membrana e não se teve em consideração a camada polarizada do lado da corrente concentrada. Com o intuito de encontrar uma expressão geral, efectuaram-se balanços de massa aos dois lados da membrana, considerando igualmente fluxo de soluto através desta. Como a existência de suporte e a sua localização só vai ter influência no cálculo da difusividade considerou-se uma membrana simétrica sem suporte.

Na Figura 10 estão representados dois elementos de volume a) e b), de cada um dos lados de uma membrana simétrica sem suporte poroso. A estes elementos foram efectuados balanços mássicos com o intuito de construir um modelo teórico. Pretende-se com este estudo realçar o efeito da polarização, quer por concentração quer por diluição, na diminuição da força directriz. A polarização, tal como mencionado anteriormente, é um fenómeno que ocorre em ambos os lados da membrana e faz com que a concentração na parede desta seja diferente da concentração no seio da solução. Como se detecta na Figura 10, à medida que o sal atravessa a membrana, do lado concentrado para o lado diluído, existe um aumento de sal do lado diluído junto à membrana. Igualmente, ao passar água do lado diluído para o lado concentrado existe uma diluição da solução concentrada, junto da parede.



**Figura 10** - Representação esquemática do fenómeno de polarização junto à membrana: a) lado diluído, b) lado concentrado.

O balanço de massa ao elemento de volume no lado diluído é em tudo semelhante ao efectuado na secção anterior donde se obtém:

$$J_w C + J_s = -D_D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (4.16)$$

em que  $J_s$  representa o fluxo mássico de soluto através da membrana e é definido como:

$$J_s = B(C^{**} - C^*) \quad (4.17)$$

em que  $B$  representa a constante de fluxo de soluto a qual é uma medida da permeabilidade da membrana ao soluto. Esta constante pode ser expressa por:

$$B = \frac{(1-R)J_w}{R} \quad (4.18)$$

em que  $R$  é o parâmetro de rejeição da membrana ao soluto.

Substituindo a equação (4.17) na equação (4.16) obtém-se:

$$-D_D \frac{\partial C}{\partial x} = J_w C + B(C^{**} - C^*) \quad (4.19)$$

Integrando por separação de variáveis:

$$-D_D \int_{C^*}^{C_D} \frac{dC}{J_w C + B(C^{**} - C^*)} = \int_0^{\delta} dx \quad (4.20)$$

$$-\frac{D_D}{J_w} \ln \left[ \frac{J_w C_D + B(C^{**} - C^*)}{J_w C^* + B(C^{**} - C^*)} \right] = \delta \quad (4.21)$$

e reordenando chega-se a:

$$\frac{J_w C_D + B(C^{**} - C^*)}{J_w C^* + B(C^{**} - C^*)} = e^{-\frac{J_w \delta}{D_D}} \quad (4.22)$$

A razão entre a difusividade molecular do soluto e a espessura da camada limite de massa é, por definição, o coeficiente de transferência de massa:

$$k_1 = \frac{D_D}{\delta} \quad (4.23)$$

Recorrendo à definição do número de Sherwood:

$$\frac{D_D}{\delta} \approx \frac{Sh_1 D_D}{d_h} \quad (4.24)$$

em que  $d_h$  representa o diâmetro hidráulico.

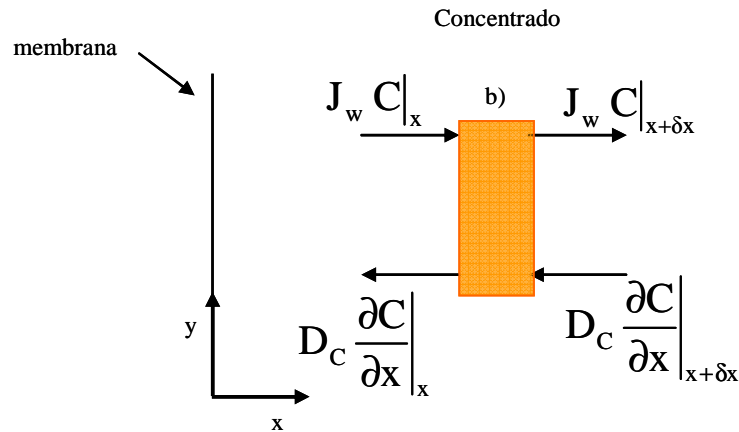
Substituindo na equação (4.22)

$$\frac{J_w C_D + B(C^{**} - C^*)}{J_w C^* + B(C^{**} - C^*)} = e^{-\frac{J_w d_h}{S h_1 D_D}} \quad (4.25)$$

e resolvendo em ordem a  $C^*$  obtém-se:

$$C^* = \frac{BC^{**}(1 - e^{-\frac{J_w d_h}{S h_1 D_D}}) + J_w C_D}{B(1 - e^{-\frac{J_w d_h}{S h_1 D_D}}) + J_w e^{-\frac{J_w d_h}{S h_1 D_D}}} \quad (4.26)$$

Segue-se, agora, o balanço mássico do lado da solução concentrada.



**Figura 11** -Representação esquemática do fenómeno do lado concentrado.

Fazendo um balanço de massa ao elemento de volume representado na Figura 11 chega-se a:

$$J_w C|_{x+\delta x} + D_c \frac{\partial C}{\partial x}|_x = J_w C|_x + D_c \frac{\partial C}{\partial x}|_{x+\delta x} \quad (4.27)$$

Agrupando os termos convectivos no lado esquerdo da equação, os termos de difusão no lado direito e dividindo ambos os membros por  $\delta x$  obtém-se:

$$\frac{J_w C|_{x+\delta x} - J_w C|_x}{\delta x} = \frac{D_c \frac{\partial C}{\partial x}|_{x+\delta x} - D_c \frac{\partial C}{\partial x}|_x}{\delta x} \quad (4.28)$$

$$J_w \frac{\partial C}{\partial x} = D_c \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (4.29)$$

Integrando a equação anterior:

$$J_w C + q = D_c \frac{\partial C}{\partial x}, \text{ em que } q = J_s \quad (4.30)$$

em que  $J_s$  representa o fluxo mássico de soluto através da membrana

$$J_s = B(C^{**} - C^*) \quad (4.17)$$

Resulta então que:

$$J_w C + J_s = D_c \frac{\partial C}{\partial x} \quad (4.31)$$

Substituindo a equação (4.17) na equação (4.31) obtém-se:

$$D_c \frac{\partial C}{\partial x} = J_w C + B(C^{**} - C^*) \quad (4.32)$$

Integrando por separação de variáveis:

$$D_c \int_{C^{**}}^{C_c} \frac{dC}{J_w C + B(C^{**} - C^*)} = \int_0^{\delta} dx \quad (4.33)$$

$$-\frac{D_c}{J_w} \ln \left[ \frac{J_w C^{**} + B(C^{**} - C^*)}{J_w C_c + B(C^{**} - C^*)} \right] = \delta \quad (4.34)$$

e reordenando a equação anterior obtém-se:

$$\frac{J_w C^{**} + B(C^{**} - C^*)}{J_w C_c + B(C^{**} - C^*)} = e^{\frac{J_w \delta}{D_c}} \quad (4.35)$$

Seguindo o mesmo procedimento aplicado ao lado diluído vem que:

$$k_2 = \frac{D_c}{\delta} \quad (4.36)$$

$$\frac{D_c}{\delta} \approx \frac{Sh_2 D_c}{d_h} \quad (4.37)$$

$$\frac{J_w C^{**} + B(C^{**} - C^*)}{J_w C_c + B(C^{**} - C^*)} = e^{\frac{J_w d_h}{Sh_2 D_c}} \quad (4.38)$$

Resolvendo em ordem a  $C^{**}$ :

$$C^{**} = \frac{BC^*(1 - e^{-\frac{J_w d_h}{Sh_1 D_c}}) + J_w C_c e^{-\frac{J_w d_h}{Sh_1 D_c}}}{B(1 - e^{-\frac{J_w d_h}{Sh_1 D_c}}) + J_w} \quad (4.39)$$

É agora necessário desenvolver um algoritmo que permita calcular o fluxo de permeado através das equações (4.1), (4.26) e (4.39). Nestas equações existem 3 incógnitas, o fluxo volumétrico de permeado  $J_w$  e as concentrações de soluto em cada um dos lados da membrana,  $C^*$  e  $C^{**}$ .



#### 4.4. Cálculo do Fluxo de Permeado com Base no Modelo Desenvolvido para Membrana Simétrica

Para efeitos da aplicação do algoritmo, várias propriedades físicas e parâmetros de transferência de massa foram estimados com base em dados e correlações da literatura. Desta forma para a pressão osmótica, função da concentração de soluto, usou-se a seguinte relação obtida na literatura [20] :

$$\pi = 6,2971C^2 + 40,714C \quad (4.40)$$

A validade desta expressão foi verificada para concentrações compreendidas entre 0 e 5 kmol m<sup>-3</sup>.

Para o cálculo do número de Sherwood usaram-se as correlações mais usadas em modelização para prever efeitos de polarização [21]:

$$Sh = 1,85 \left( Re \ Sc \ \frac{dh}{L} \right)^{0,33} \quad Re < 2100 \quad (4.41)$$

$$Sh = 0,04 Re^{0,75} Sc^{0,33} \quad Re > 2100 \quad (4.42)$$

com os grupos adimensionais definidos por:

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D} \quad e \quad Re = \frac{\rho v d}{\mu}$$

Para o cálculo da difusividade foram usadas as relações descritas na literatura [20].

- $0 \leq C \leq 0,5 \text{ kmol m}^{-3}$

$$D = -6,73 \times 10^{-8} C^5 + 9,84 \times 10^{-8} C^4 - 5,40 \times 10^{-8} C^3 + 1,39 \times 10^{-8} C^2 - 1,88 \times 10^{-9} C + 1,71 \times 10^{-9} \quad (4.43)$$

- $0,5 < C < 2 \text{ kmol m}^{-3}$

$$D = 6,67 \times 10^{-12} C^2 - 1,33 \times 10^{-10} C + 1,71 \times 10^{-9} \quad (4.44)$$

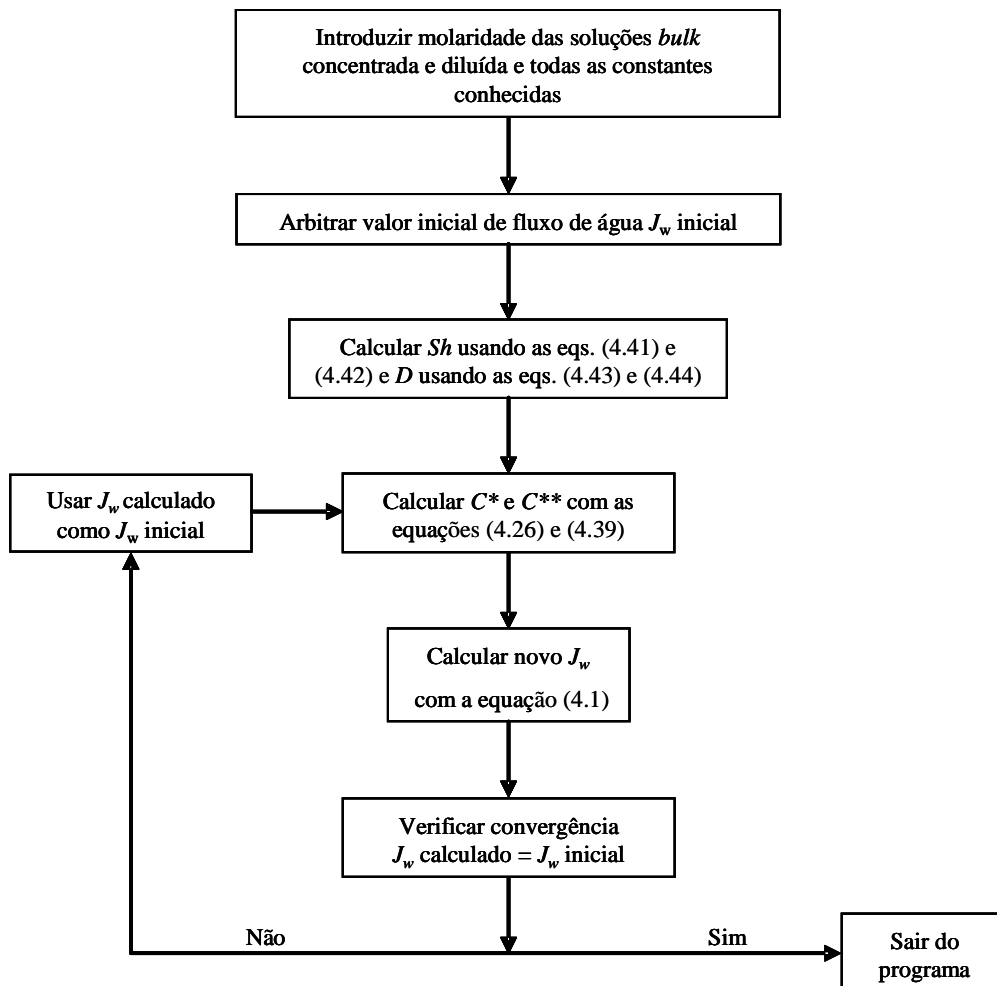
A concentração da água do mar em NaCl é de aproximadamente  $35 \text{ kg m}^{-3}$  e a massa molar  $58,5 \text{ g mol}^{-1}$  pelo que a concentração é de  $0,6 \text{ kmol m}^{-3}$ .

Para efeitos de simulação foi considerada uma membrana de geometria rectangular de dimensões:  $77\text{mm} \times 26\text{mm} \times 3\text{mm}$  (Comprimento  $\times$  Largura  $\times$  Altura).

O diâmetro hidráulico é por definição:

$$d_h = \frac{4 \times \text{área transversal da célula}}{\text{Perímetro molhado}} \quad (4.45)$$

A partir do algoritmo representado na Figura 12 e com os dados da literatura já referidos foi construído um simulador para o cálculo numérico do fluxo de permeado.



**Figura 12** - Algoritmo usado para prever o fluxo  $J_w$  mediante as condições de entrada.

Para a aplicação deste algoritmo são conhecidos os valores da viscosidade,  $\mu$ ; da massa volúmica,  $\rho$ ; do comprimento da membrana,  $L$ ; das concentrações *bulk* diluída e concentrada,  $C_D$  e  $C_C$ , respectivamente; da constante de permeabilidade da membrana ao solvente,  $A$ ; da constante de rejeição de soluto da membrana,  $R$ ; e do número de Reynolds,  $Re$ . Estes parâmetros são introduzidos no simulador como constantes. Seguidamente, arbitra-se um valor de fluxo ( $J_w$ ) através da membrana. Neste ponto dispõe-se de toda a informação que permite calcular os valores de  $Sh$  e  $d_h$ . De seguida, passa-se para o cálculo das concentrações junto da parede da membrana,  $C^*$  e  $C^{**}$ , definidas nas equações (4.26) e (4.39). Após o cálculo das primeiras estimativas para as concentrações e recorrendo à equação (4.1) calcula-se um novo valor de  $J_w$ . Caso os valores arbitrado e calculado sejam coincidentes, o programa termina; caso não se verifique convergência, o valor de  $J_w$  calculado será a nova estimativa, recomeçando o cálculo.

## 5. Resultados

### 5.1. Resultados obtidos por modelização

Para melhor estudar e comparar os efeitos produzidos pelas diferentes variáveis do processo foi calculado um parâmetro de eficiência, definido como:

$$\eta = \frac{\pi_{C^{**}} - \pi_{C^*}}{\pi_{CC} - \pi_{CD}} \times 100 \quad (5.1)$$

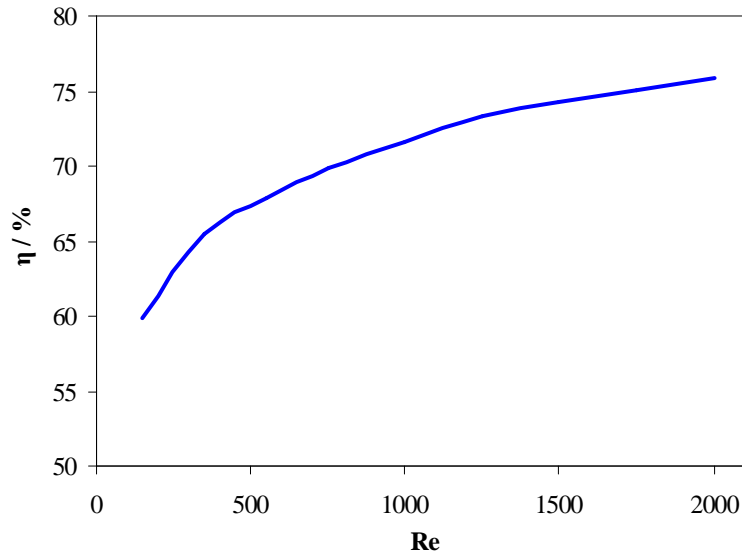
Este parâmetro mede a diminuição do gradiente osmótico por efeitos de polarização (diluição e concentração). Por conseguinte foi estudada a sua variação em função de cada uma das variáveis do processo.

Na Tabela 2 são referidas as condições fixas de operação e as características da membrana e da célula.

**Tabela 2** - Condições de operação e características da membrana e da célula.

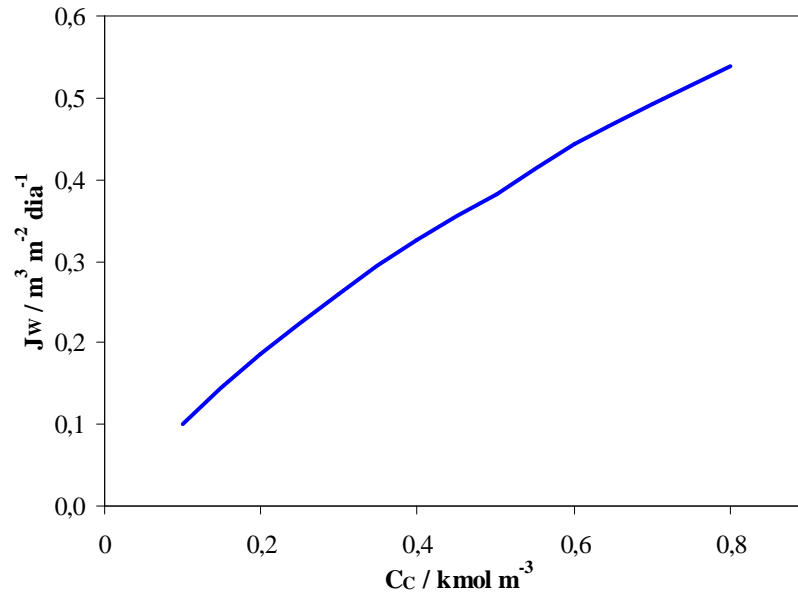
	Condições de Operação		Características da membrana e da célula	
	Lado Diluído	Lado Concentrado		
$\mu$ / poise	$1,14 \times 10^{-3}$	$1,14 \times 10^{-3}$	$d_h$ / m	$5,38 \times 10^{-3}$
$\rho$ / kg m <sup>-3</sup>	999,1	1025	L / m	$7,7 \times 10^{-2}$

A evolução do parâmetro de eficiência com o número de Reynolds pode ser visualizada na Figura 13. À medida que o número de Reynolds aumenta, aumenta também a eficiência do processo. Este comportamento já era esperado tendo em conta que à medida que o número de Reynolds aumenta (para as mesmas condições iniciais) a polarização que se verifica junto da interface (membrana) é contrariada, aumentando assim o fluxo através da membrana. É, contudo, de notar que na gama de Reynolds estudada há uma diminuição do gradiente osmótico entre 25 % e 40 %.



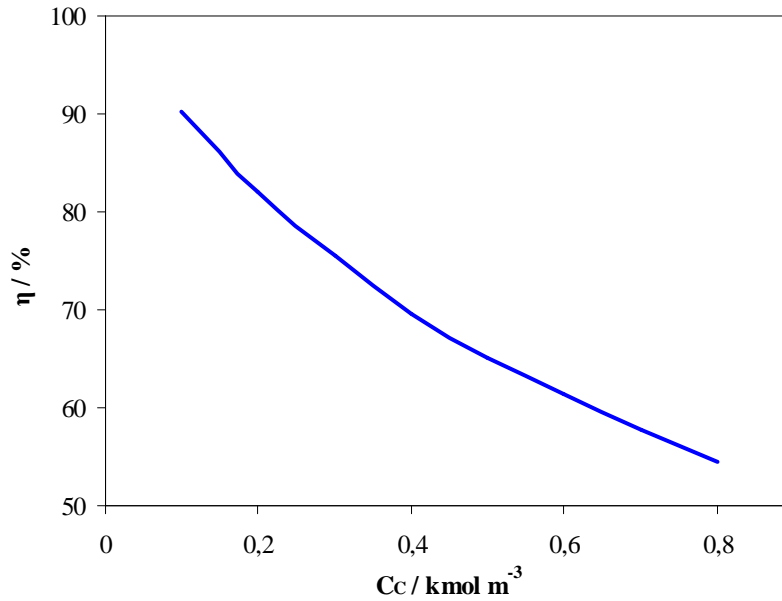
**Figura 13** - Relação entre a eficiência da membrana e o número de Reynolds ( $C_D = 0 \text{ kmol m}^{-3}$ ;  $C_C = 0,6 \text{ kmol m}^{-3}$ ;  $A = 3,11 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ ;  $R = 0,99$ ).

A influência da concentração da solução concentrada no fluxo de água que atravessa a membrana foi também avaliada para valores de  $C_D = 0$  e  $Re = 200$  – Figura 14. À medida que aumenta a diferença de concentrações entre as soluções iniciais, aumenta também a diferença de pressão osmótica e maior é o fluxo de água que atravessa a membrana.



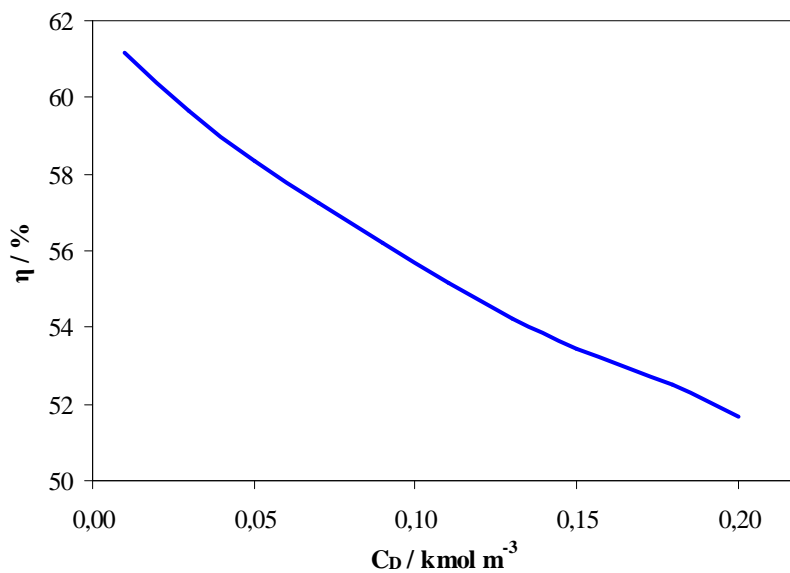
**Figura 14** – Variação de fluxo de permeado com incremento da concentração do lado concentrado ( $C_D = 0 \text{ kmol m}^{-3}$ ;  $Re = 200$ ;  $A = 3,11 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ ;  $R = 0,99$ ).

Contudo, mesmo observando-se um aumento do fluxo de permeado com o aumento de  $C_c$ , há um efeito crescente do fenômeno de polarização. A redução do gradiente osmótico chega a atingir 50 % para valores elevados da concentração da corrente concentrada - Figura 15.



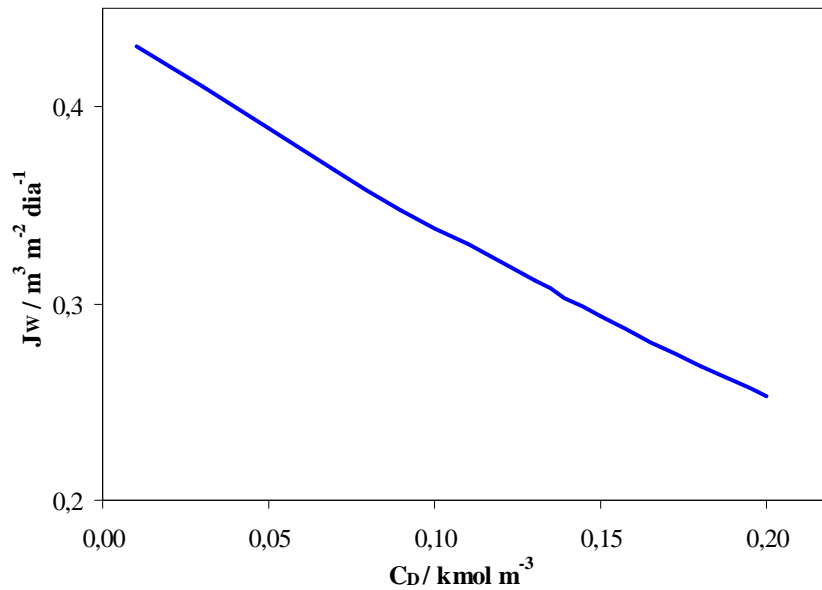
**Figura 15** - Relação entre eficiência e aumento da concentração do lado concentrado,  $C_C$  ( $C_D = 0 \text{ kmol m}^{-3}$ ;  $Re = 200$ ;  $A = 3,11 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ ;  $R = 0,99$ ).

Foi realizado um estudo semelhante para o lado diluído – Figura 16 e Figura 17. Fixando a concentração do lado concentrado em  $0,6 \text{ kmol m}^{-3}$ , fez-se variar a concentração do lado diluído.



**Figura 16** – Variação da eficiência com o incremento da concentração do lado diluído,  $C_D$  ( $C_C = 0,6 \text{ kmol m}^{-3}$ ;  $Re = 200$ ;  $A = 3,11 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ ;  $R = 0,99$ ).

Uma vez mais é bem patente a relevância da polarização na eficiência deste tipo de processos. Um aumento de apenas  $0,2 \text{ kmol m}^{-3}$  provoca uma diminuição na eficiência de cerca de 10 %. Este facto é bastante relevante visto que a água do mar geralmente sobe um pouco através do leito do rio, tornando a disponibilidade de água sem qualquer vestígio de sal perto da foz dos rios praticamente impossível.

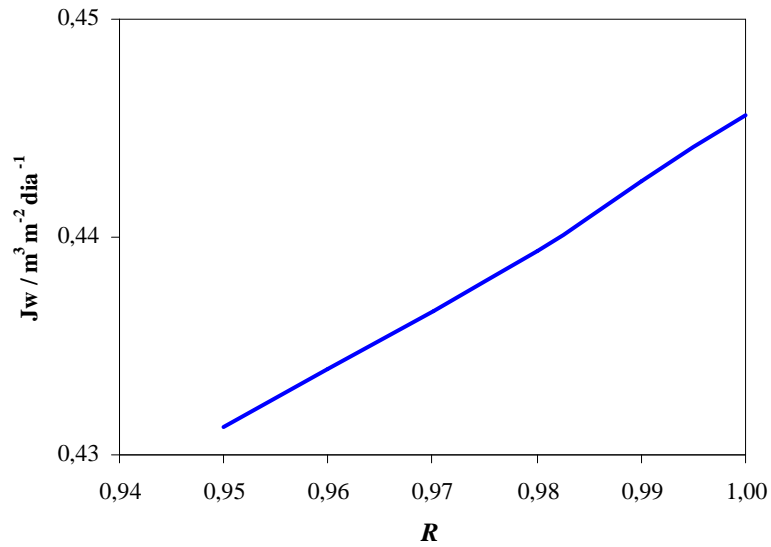


**Figura 17** - Variação do fluxo com o incremento de  $C_D$  ( $C_C = 0,6 \text{ kmol m}^{-3}$ ;  $Re = 200$ ;  $A = 3,11 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ ;  $R = 0,99$ ).

Por outro lado verifica-se uma diminuição do fluxo de água por efeito de polarização, mas também devido à redução do gradiente osmótico (redução da diferença de pressão osmótica entre as soluções). Esta diminuição é bem visível na Figura 17.

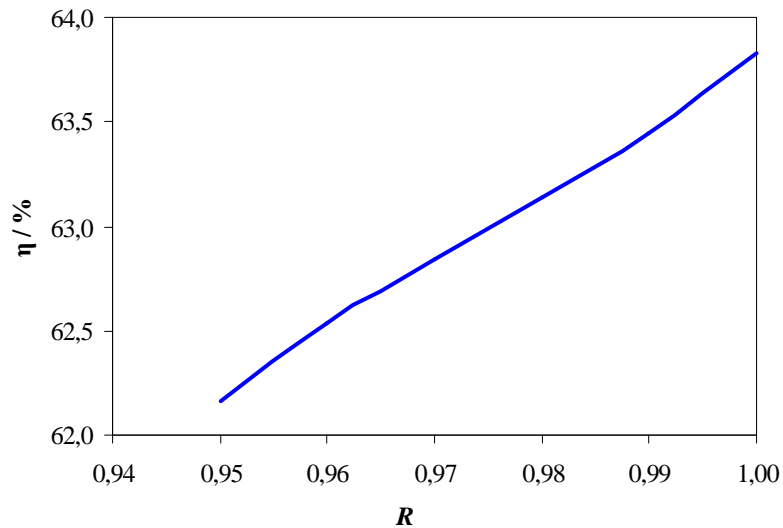
A variação do fluxo de água com a percentagem de sal que a membrana retém,  $R$ , foi igualmente estudada - Figura 18. Desta maneira, verifica-se que a permeabilidade da membrana ao sal afecta de forma significativa o fluxo de permeado.





**Figura 18** – Fluxo de permeado *versus* a retenção de sal ( $C_D = 0 \text{ kmol m}^{-3}$ ;  $C_C = 0,6 \text{ kmol m}^{-3}$ ;  $A = 3,11 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ ;  $Re = 200$ ).

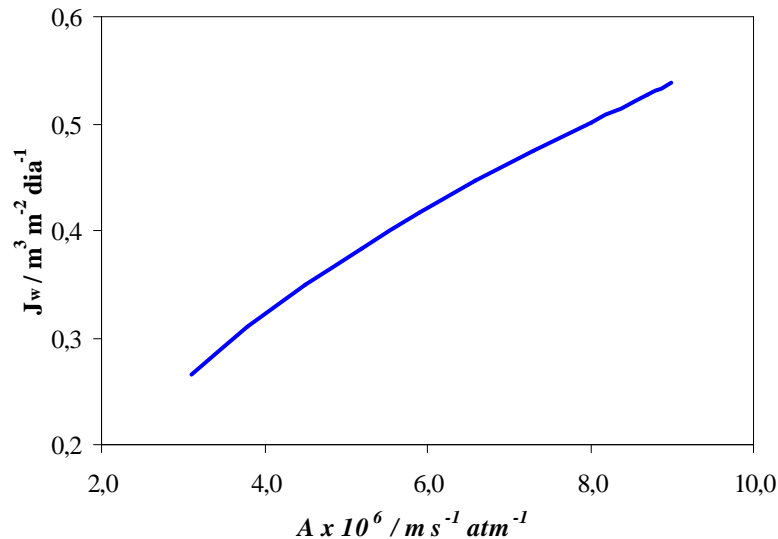
Efectuou-se na mesma linha de raciocínio - Figura 19 - um estudo da variação da eficiência,  $\eta$ , com  $R$ .



**Figura 19** – Eficiência *versus* retenção de sal na membrana ( $C_D = 0 \text{ kmol m}^{-3}$ ;  $C_C = 0,6 \text{ kmol m}^{-3}$ ;  $A = 3,11 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ ;  $Re = 200$ ).

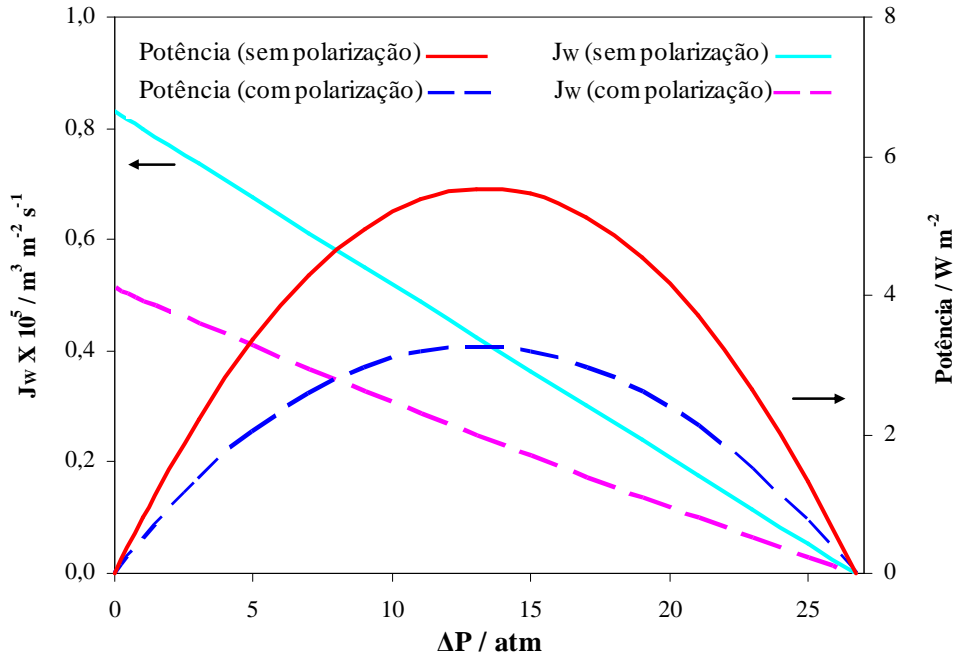
De acordo com a Figura 19, quanto menos sal a membrana deixar permear, ou seja, quanto maior for o valor de  $R$ , maior será a eficiência  $\eta$  do processo.

Na Figura 20 pode ver-se a influência da constante que mede a permeabilidade da membrana ao solvente, no fluxo que atravessa a membrana.



**Figura 20** - Fluxo de permeado versus parâmetro  $A$  que mede a permeabilidade da membrana ao solvente ( $C_D = 0 \text{ kmol m}^{-3}$ ;  $C_C = 0,6 \text{ kmol m}^{-3}$ ;  $R = 0,99$ ;  $Re = 200$ ).

Tendo em conta que  $A$  reflecte a permeabilidade da membrana ao solvente, quanto maior for o seu valor, maior será o fluxo de solvente que atravessa a membrana. Esta é uma situação desejável na medida em que quanto maior for este valor de fluxo, menor será a área necessária de membrana para produzir a mesma energia.



**Figura 21** - Potência produzida e fluxo de permeado em ORP *versus* diferença de pressão estática,  $\Delta P \left( C_D = 0 \text{ kmol m}^{-3}; C_C = 0,6 \text{ kmol m}^{-3}; R = 0,99 \right)$ .  
 $\left( Re = 200; A = 3,11 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ atm}^{-1} \right)$ .

Através da ferramenta *Excel* foi efectuado um ajuste polinomial de segundo grau às duas curvas da potência (com e sem polarização) - Figura 21. Calculando posteriormente a derivada no ponto zero desse ajuste, ficaram-se a conhecer os valores máximos de ambas as curvas e qual o gradiente de pressão estática correspondente. Deste modo, chegou-se ao valor óptimo de gradiente de pressão estática com polarização e sem polarização. Seguindo o raciocínio descrito obtiveram-se os valores de 13,20 atm e 13,35 atm com e sem polarização, respectivamente. Pode ver-se ainda a diferença entre o valor do fluxo de permeado, também este com e sem o efeito da polarização.

Estes valores estão de acordo com o Capítulo 4.1, no qual foi demonstrado que, para a potência ser máxima, o gradiente de pressão estática deve ser metade do gradiente de pressão osmótica.

## 5.2. Viabilidade de implementação de uma unidade de ORP no Rio Douro

Estudou-se a viabilidade de uma possível implementação de uma unidade de ORP no **Rio Douro**. Efectuando uma análise sazonal, apresentam-se na Tabela 3 os valores obtidos para os caudais disponíveis neste rio.

**Tabela 3** - Caudais sazonais do rio Douro<sup>1</sup>.

<b>Estações</b>	<b>Caudal /m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup></b>	<b>Caudal /m<sup>3</sup> dia<sup>-1</sup></b>
Inverno	951	8,21×10 <sup>7</sup>
Primavera	517	4,46×10 <sup>7</sup>
Verão	148	1,28×10 <sup>7</sup>
Outono	502	4,34×10 <sup>7</sup>

Os valores de caudal apresentados foram obtidos através de uma média aritmética dos caudais turbinado e descarregado medidos na barragem de Crestuma, entre 1998 e 2008. Estes valores de caudal são bastante elevados embora exista alguma discrepância sazonal confirmada por um valor elevado do desvio padrão, 2,84×10<sup>7</sup> m<sup>3</sup> dia<sup>-1</sup>.

A partir de um dado caudal e considerando um determinado tipo de membrana (definida pelo valor da constante de fluxo de permeado, *A*) com suporte poroso no lado do diluído, é possível fazer um cálculo aproximado para a potência disponível, tal como descrito em [5]. Neste cálculo considera-se a taxa de permeado igual a dois terços do caudal debitado pelo rio:

$$Caudal\ Permeado = \frac{2}{3} Caudal\ Rio \quad (5.2)$$

<sup>1</sup> Dados tratados a partir do Sistema Nacional de Informação de Recursos Hídricos

É usada esta relação por se tratar de um problema académico baseado na literatura, na qual são avaliados dois rios: um com um caudal considerado moderado de  $3 \times 10^6 \text{ m}^3 \text{ dia}^{-1}$  e o caudal do rio Mississípi, considerado muito elevado, que é de  $1,5 \times 10^9 \text{ m}^3 \text{ dia}^{-1}$ .

Admite-se que a membrana não polariza do lado do concentrado ( $\pi_{C^{**}} \approx \pi_{C_C}$ ), que a constante de permeabilidade da membrana ao solvente é  $A = 9,02 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ atm}^{-1}$  e que o gradiente de pressão estática,  $\Delta P$ , é de 12,2 atm [5]. As concentrações do lado concentrado e diluído são estimadas com base nos dados de salinidade do Rio Douro, disponibilizadas pelo Sistema Nacional de Informação de Recursos Hídricos:  $C_C = 0,6 \text{ kmol m}^{-3}$  e  $C_D = 0,015 \text{ kmol m}^{-3}$ . O valor de  $C_D$  idealmente deveria ser zero, contudo, em termos práticos não se consegue obter água totalmente isenta de sal na foz dos rios. Com estes valores de concentração e a partir da equação (4.40), calculam-se os respectivos valores de pressão osmótica,  $\pi_{C_C}$  e  $\pi_{C_D}$ . Para dois valores da resistência do suporte poroso à difusão de soluto,  $R_{\text{sup}}$ , 3 e 10 dia  $\text{m}^{-1}$ , e recorrendo à equação (4.15) obtém-se um valor aproximado do fluxo de permeado,  $J_W$ . Ficam, então, reunidos os dados necessários ao cálculo da área da membrana através da equação (5.3):

$$\text{Área da Membrana} = \frac{\text{Caudal de permeado}}{\text{Fluxo de permeado}} \quad (5.3)$$

Para o cálculo do número de módulos necessário para operar um dado caudal, tem de se considerar a área de cada elemento e o número de elementos por módulo [22]. Sabendo a área total da membrana chega-se a:

$$N^{\circ} \text{ módulos} = \frac{\text{área de membrana}}{\text{área de um elemento} \times n^{\circ} \text{ elementos por módulo}} \quad (5.4)$$

Tendo em conta a eficiência da turbina e das bombas do processo torna-se possível calcular a potência disponível:

$$\text{Potência disponível} = \text{Potência gerada} - \text{Potência gasta} \quad (5.5)$$

$$\text{Potência gerada} = \text{Caudal Permeado} \times \Delta P \times \text{Eficiência turbina} \quad (5.6)$$

Existem no sistema 3 bombas em funcionamento, a bomba da água do mar, a bomba da água do rio e a bomba de reciclo. No anexo I encontra-se um exemplo de cálculo para a queda de pressão  $\Delta P$  e a potência gasta por cada uma delas.

$$\text{Potência gasta} = \text{caudal} \times \Delta P (\text{nos módulos}) \times \text{Eficiência bomba} \quad (5.7)$$

A potência produzida por cada módulo em funcionamento é dada por:

$$\text{Potência por módulo} = \frac{\text{Potência disponível}}{N^\circ \text{módulos}} \quad (5.8)$$

enquanto a potência produzida por área de membrana corresponde ao quociente entre a potência disponível e a área total de membrana.

Para a vida útil de uma membrana (24 horas por dia, 7 dias por semana, 330 dias por ano) é possível calcular o respectivo valor de energia produzido por área de membrana - Tabela 4. Para melhor elucidar o raciocínio descrito anteriormente, apresenta-se um exemplo de cálculo no Anexo I.

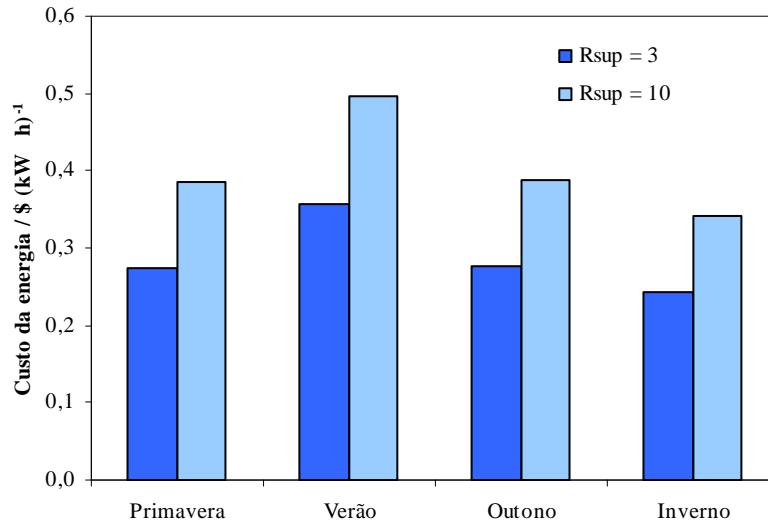
No sentido de completar este estudo foi igualmente realizada uma análise económica, da qual a informação mais relevante está relacionada com o custo total (em dólares) e unitário (\$ kW<sup>-1</sup>) da central e o custo da energia (\$ kWh<sup>-1</sup>). Estes cálculos tiveram como base a central de dessalinização de Yuma. Assim, o custo total da central terá em conta o caudal de permeado do sistema em estudo, enquanto o custo unitário será o quociente entre o custo total e a respectiva potência disponível. O custo de energia terá em conta diferentes contribuições, nomeadamente, as amortizações, custos de

substituição de membranas, custos de mão-de-obra e custos de operação e manutenção. No Anexo II será possível encontrar uma descrição mais detalhada da análise económica. Considerando os caudais debitados pelo Rio Douro durante o Inverno, chegaram-se aos resultados apresentados na Tabela 4. No Anexo III podem ser consultadas as tabelas referentes às restantes estações do ano.

**Tabela 4** – Características técnicas de uma possível unidade de ORP a implementar no rio Douro com dados relativos a caudais verificados durante o Inverno, para dois valores de resistência do suporte.

	$R_{sup} = 10 \text{ dia m}^{-1}$	$R_{sup} = 3 \text{ dia m}^{-1}$
<b>Fluxo de permeado / <math>\text{m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}</math></b>	$2,90 \times 10^{-1}$	$7,25 \times 10^{-1}$
<b>Caudal de permeado / <math>\text{m}^3 \text{ dia}^{-1}</math></b>	$5,48 \times 10^7$	$5,48 \times 10^7$
<b>Área de Membrana / <math>\text{m}^2</math></b>	$1,89 \times 10^8$	$7,55 \times 10^7$
<b>Potência disponível / kW</b>	$6,11 \times 10^5$	$5,42 \times 10^5$
<b>Custo da central / \$</b>	$2,30 \times 10^{10}$	$1,49 \times 10^{10}$
<b>Custo unitário da central / \$ <math>\text{kW}^{-1}</math></b>	$3,76 \times 10^4$	$2,75 \times 10^4$
<b>Custo da energia / \$ <math>(\text{kW h})^{-1}</math></b>	$3,40 \times 10^{-1}$	$2,43 \times 10^{-1}$

Pretende-se agora perceber qual o efeito das estações do ano na viabilidade de produção de energia por ORP, tendo em conta que os caudais debitados pelo rio variam consoante a precipitação. Por outro lado, avaliou-se também o efeito da resistência do suporte.

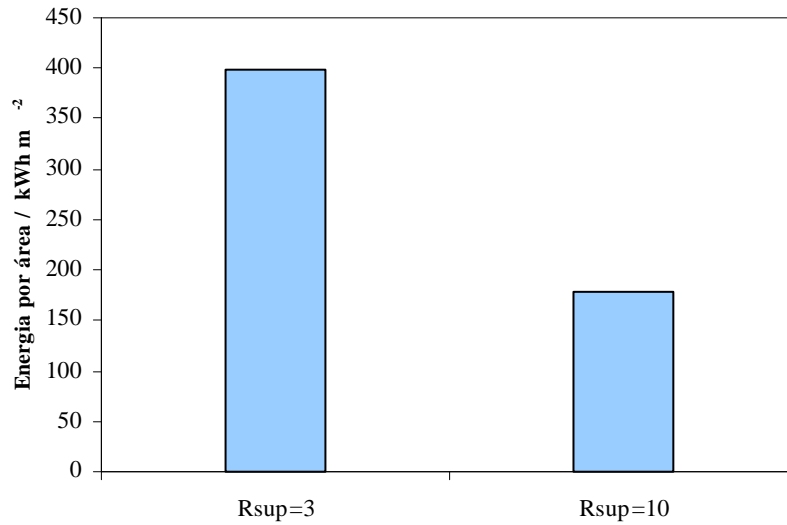


**Figura 22** - Relação entre o custo da energia e as estações do ano.

Tendo em conta a Figura 22, verifica-se que nas estações do ano com menor caudal do rio, como é o caso principalmente do Verão, o custo da energia dispara. Pelo contrário, nos meses de Inverno há uma maior precipitação, traduzindo-se num aumento do caudal do rio. Assim quanto maior o caudal disponível, maior será a rentabilidade da central, desempenhando o factor economia de escala uma importância fundamental na viabilidade de processos deste tipo. A resistência do suporte à difusão de soluto desempenha também um papel importante na viabilidade do processo, verificando-se maiores custos de energia para  $R_{sup}$  superiores.

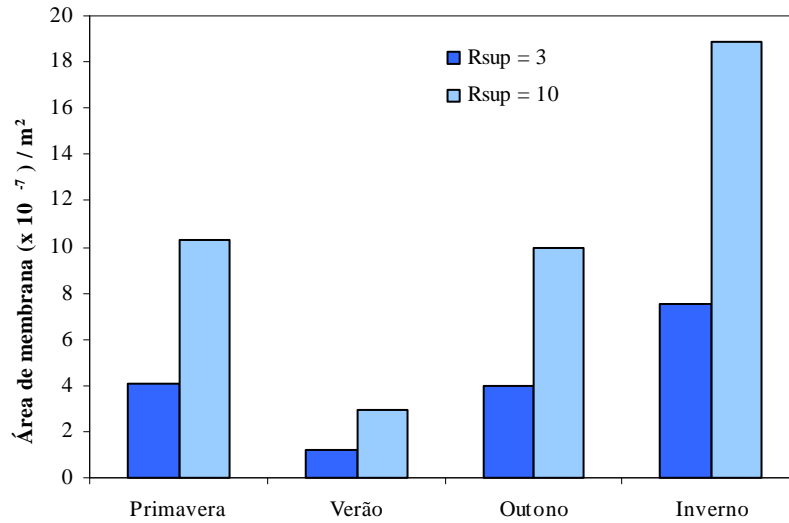
Na Figura 23 pode ver-se a influência da resistência do suporte na energia produzida por unidade de área.





**Figura 23** - Relação entre  $R_{sup}$  e a energia produzida por área de membrana ( $\text{kWh m}_{\text{membrana}}^{-2}$ ).

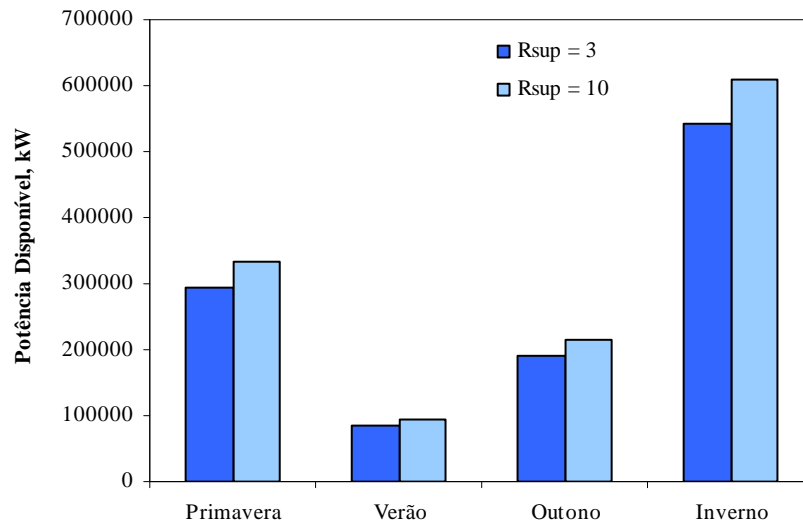
Finalmente o parâmetro  $R_{sup}$  também interfere na área de membrana necessária para operacionalizar o processo. Na Figura 24 pode ver-se este efeito, bem como a interferência sazonal. Na verdade, quanto maiores forem os caudais a tratar, maior será também a área de membrana necessária. O mesmo se passa com a resistência do suporte que acaba por funcionar como uma resistência da membrana. Quanto maior  $R_{sup}$ , maior a área de membrana necessária.



**Figura 24** - Efeito sazonal e influência de  $R_{sup}$  na área de membrana necessária.

Considerando todos os aspectos discutidos até então, pode inferir-se que a energia é produzida de uma forma muito menos dispendiosa durante o Inverno. Esta situação não é de todo estranha já que durante os meses em que a precipitação é mais elevada o caudal do rio aumenta.

Como se pode prever pelos resultados obtidos, um dos principais factores a ter em conta na aplicabilidade deste tipo de tecnologia será a capacidade da central a implementar. De facto, a economia de escala tem um papel tão preponderante que analisando os resultados e comparando-os, por exemplo, com o preço da electricidade em baixa tensão e tarifa normal em Portugal ( $1,47 \times 10^{-1} \$ (kWh)^{-1}$ ), verifica-se que, nem mesmo nos meses de maior precipitação (Outono e Inverno), o caudal debitado pelo rio Douro permitiria uma exploração rentável duma central deste tipo. Todavia, verifica-se uma situação de certa forma surpreendente no valor da potência disponível. Sendo o caudal de permeado o mesmo, a potência disponível deveria ser igual em ambos os casos de  $R_{sup}$  estudados. No entanto, no cálculo da potência disponível foi tida em conta a queda de pressão dentro dos módulos. À medida que o valor de fluxo  $J_w$  (que não é mais do que uma velocidade) aumenta, aumentam também as perdas de energia. Assim, para o mesmo valor de caudal de permeado, maiores valores de fluxo reflectem menos potência disponível - Figura 25.

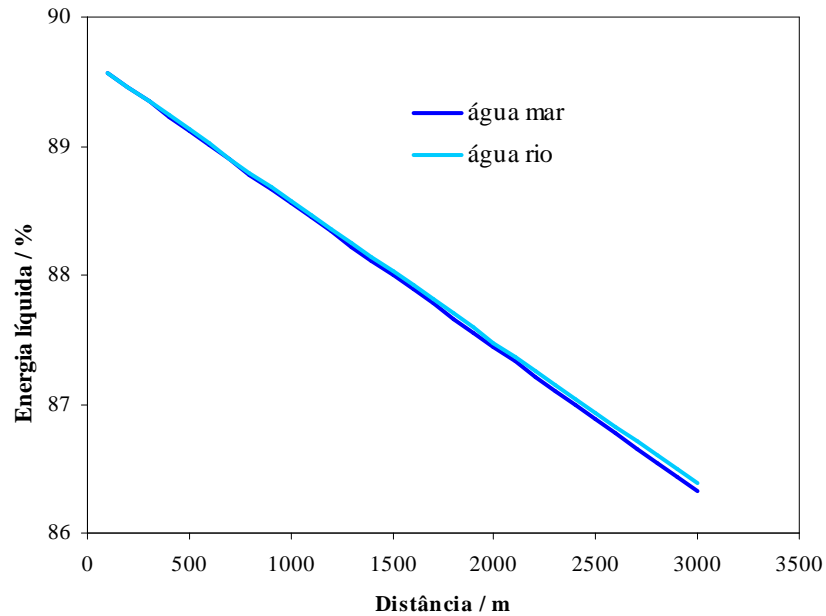


**Figura 25** - Relação entre a potência disponível e a resistência do suporte  $R_{sup}$ .

Realizou-se também um estudo que visou avaliar o efeito em termos de custo causado pelas bombas externas, necessárias para ir buscar a água doce e água salgada ao seu ponto de captação e transportá-la até à central de ORP. Os cálculos apresentados anteriormente não contemplam o efeito da distância e da cota de captação da água doce e da água salgada no custo do processo. Mais uma vez foram supostas as condições de idealidade ao nível da membrana e as relações entre caudal de água doce e água salgada descritas em [5]. Consideraram-se bombas com uma eficiência de 98 % e tubos de aço, bem como um caudal disponível de água doce de  $4,5 \times 10^7 \text{ m}^3 \text{ dia}^{-1}$  (média aritmética anual dos caudais) e um caudal de água salgada =  $\frac{5}{3} \times \text{caudal água doce}$ . Para melhor realizar o estudo comparativo calculou-se a energia líquida normalizada (*net*), definida por:

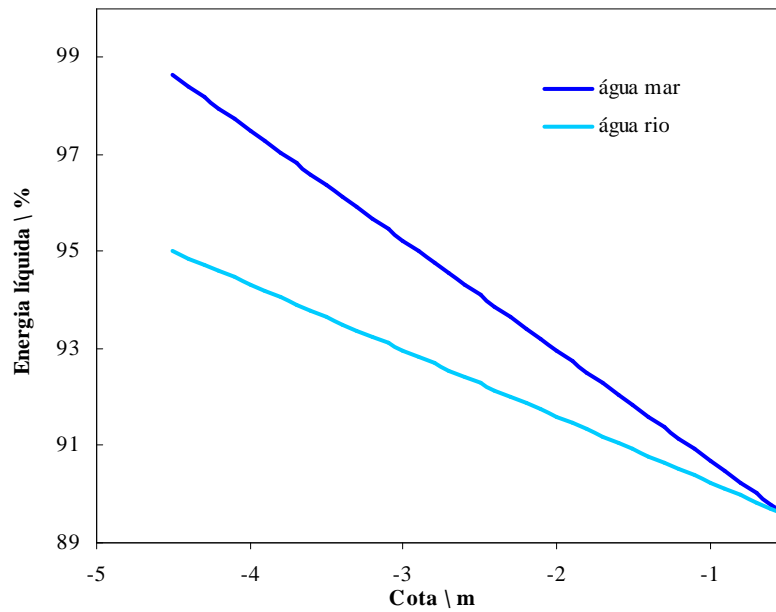
$$\frac{\text{energia produzida} - \text{energia gasta}}{\text{energia produzida}} \quad (5.9)$$

Na Figura 26 podemos ver o efeito da distância de captação da água do mar e da água do rio.



**Figura 26** - Efeito distância de captação da água mar e água do rio na energia líquida.

É fácil aferir a partir da Figura 26 que a distância de captação apesar de ser uma variável que afecta o processo linearmente, não o faz de uma forma preponderante. A diferença da captação de água ser feita a 100 m ou 3000 m apenas baixa a energia líquida de 89 % para 86 %. Esta variação é praticamente igual quer para a corrente de água doce, quer para a corrente de água salgada. Por outro lado, e como se pode verificar pela observação da Figura 27, as cotas de captação têm um papel bastante mais significativo.



**Figura 27** – Efeito da cota de captação na energia líquida.

Neste caso pode ver-se que a central estar a uma cota abaixo da fonte de captação de água salgada é fundamental para a rentabilidade do processo - Figura 27. Verifica-se que, apesar da contribuição da água doce não ser tão importante como a da água salgada, esta também afecta linearmente o processo. A energia líquida não ultrapassa os 100% nesta análise pois a energia acrescentada pela carga potencial, ou seja, a diferença de cotas representada, não chega para anular todas as perdas do sistema.

A cota de captação de água doce e água salgada traduz então efeitos bastante significativos na energia obtida do processo, uma vez que um desnível de quatro metros aumenta a energia obtida em quase 10 % para a água salgada e em 5 % para a água doce, facto que permite anular quase todas as perdas do sistema, mais as perdas ao longo da tubagem.

### 6. Conclusões

Com o presente trabalho pretendeu-se estudar uma tecnologia de produção de energia com potencial para se juntar brevemente às fontes de energia renováveis existentes no mercado. Para além de um extensivo trabalho de revisão de um ponto de vista teórico, procurou-se também simular os fenómenos de transporte de massa que intervêm no processo no sentido de melhor se compreender quais os parâmetros de maior influência na eficiência deste tipo de tecnologia. Deste modo, verificou-se que a transição desta tecnologia da escala piloto para a escala comercial depende grandemente da continuação da evolução das membranas. Por outro lado, validou-se também, através do modelo desenvolvido, a importância dos fenómenos de **polarização** na vizinhança da membrana.

Finalmente, efectuou-se uma análise económica da implementação de uma central de produção de energia por osmose no Rio Douro. A mencionar que esta análise pretendia apenas dar uma ideia da viabilidade de tal projecto considerando-se, por isso, apenas as principais variáveis que influenciam a referida tecnologia. Assim, com base neste estudo aproximado concluiu-se que, à luz da tecnologia actual, não seria viável a implementação de uma central de produção de energia por osmose para as condições de operação do Rio Douro.

## 7. Referências

1. Energy Information Administration, *International energy outlook 2006*. 11, 2006.
2. Loeb, S., *Production of Energy from Concentrated Brines by Pressure-Retarded Osmosis 1. Preliminary Technical and Economic Correlations*. Journal of Membrane Science, 1976. **1**: p. 49-63.
3. kraftselskap, S.-K., *Renewables – RTD Trends in Norway Electricity Research Road Map In Europe WORKSHOP 2 Northern Europe Oslo* 1 November 2006.
4. AS, S.E., *Ocean energy proposal Salinity Power 2*. 2004.
5. Loeb, S., *Large-scale power production by pressure-retarded osmosis, using river water and sea water passing through spiral modules*. Desalination, 2002. **143**: p. 115-122.
6. Loeb, S.W., (VA), *Method and apparatus for generating power utilizing pressure-retarded osmosis*. 1980, Ben-Gurion University of the Negev Research & Development Authority (Beersheba, IL): United States.
7. Loeb, S., F. Van Hessen, and D. Shahaf, *Production of Energy from Concentrated Brines by Pressure-Retarded Osmosis 2. Experimental Results and Projected Energy Costs*. Journal of Membrane Science, 1976. **1**: p. 249-269.
8. Mehta, G.D. and S. Loeb, *Internal polarization in the porous substructure of a semipermeable membrane under pressure retarded osmosis*. Journal of Membrane Science, 1978(2): p. 261.
9. Lee, K.L., R.W. Baker, and H.K. Lonsdale, *Membranes For Power Generation by Pressure-Retarded Osmosis*. Journal of Membrane Science, 1981. **8**: p. 141-171.
10. Loeb, S., et al., *Effect of porous support fabric on osmosis through a Loeb-Sourirajan type asymmetric membrane*. Journal of Membrane Science, 1997. **129**: p. 243-249.
11. Hamelers, H.V.M., et al., *Salinity-gradient power: Evaluation of pressure-retarded osmosis and reverse electrodialysis*. Journal of Membrane Science, 2007. **288**: p. 218-230.
12. Cath, T.Y., A.E. Childress, and M. Elimelech, *Forward osmosis: Principles, applications, and recent developments*. Journal of Membrane Science, 2006. **281**: p. 70-87.
13. Dlugolecki, P., et al., *Current status of ion exchange membranes for power generation from salinity gradients*. Journal of Membrane Science, 2008. **319**: p. 214-222.
14. Skilhagen, S.E., J.E. Dugstad, and R.J. Aaberg, *Osmotic power - power production based on the osmotic pressure difference between waters with varying salt gradients*. Desalination, 2008(1-3): p. 476.
15. McCutcheon, J.R. and M. Elimelech, *Modeling water flux in forward osmosis: Implications for improved membrane design*. AIChE Journal, 2007. **CCCT(7)**: p. 1736-1744.
16. McCutcheon, J.R. and M. Elimelech, *Influence of membrane support layer hydrophobicity on water flux in osmotically driven membrane processes*. Journal Of Membrane Science, 2008. **318**(1-2): p. 458-466.

17. Stover, R.L., *Development of a fourth generation energy recovery device*. Desalination, 2004. **165**: p. 313-321.
18. McGinnis, R.L., J.R. McCutcheon, and M. Elimelech, *A novel ammonia-carbon dioxide osmotic heat engine for power generation*. Journal of Membrane Science, 2007. **305**: p. 13-19.
19. McGinnis, R.L., et al., *Global Challenges in Energy and Water Supply: The Promise of Engineered Osmosis*. Environmental Science & Technology, 2008. **42**(23): p. 8625.
20. Tan, C.H. and H.Y. Ng, *Modified models to predict flux behavior in forward osmosis in consideration of external and internal concentration polarizations*. Journal of Membrane Science, 2008. **324**(1-2): p. 209-219.
21. Mulder, M., *Basic principles of membrane technology* 2000, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.
22. Lohman, E.M., *Operating report of the largest reverse osmosis desalting plant*. 1-3, 1994.
23. Fosselard, G. and K. Wangnick, *Comprehensive study on capital and operational expenditures for different types of seawater desalting plants (RO, MVC, ME, ME-TVC, MSF) rated between 200 m<sup>3</sup>/d and 3,000 m<sup>3</sup>/d*. 1-3, 1989.
24. Filteau, G. and P. Moss, *Ultra-low pressure RO membranes: An analysis of performance and cost*. 2-3, 1997.



## **Anexo I: Exemplo de cálculo da energia produzida durante o tempo de vida útil da membrana**

Recorrendo à equação (4.15) para o cálculo do fluxo de permeado

$$J_w = A \left[ \pi_{c^{**}} - (P_{C_c} - P_{C_D}) - \pi_{C_D} e^{\left(\frac{J_w \Delta x}{D_D}\right)} \right] \quad \text{e com} \quad A = 7,8 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \text{m}^{-2} \text{dia}^{-1} \text{atm}^{-1},$$

$$\pi_{C^{**}} \approx \pi_{C_c} = 26,7 \text{ atm}, \quad \Delta P = P_{C_c} - P_{C_D} = 12,2 \text{ atm}, \quad C_c = 0,6 \text{ kmol m}^{-3},$$

$C_D = 0,015 \text{ kmol m}^{-3}$  e  $\pi_{C_D} = 6,12 \times 10^{-1} \text{ atm}$ , obtém-se para os dois valores de  $R_{\text{sup}}$  os valores de fluxo da Tabela I.1.

**Tabela I.1** – Valores de fluxo obtidos

	$R_{\text{sup}} = 3 \text{ dia m}^{-1}$	$R_{\text{sup}} = 10 \text{ dia m}^{-1}$
$J_w / \text{m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$	$7,25 \times 10^{-1}$	$2,90 \times 10^{-1}$

Considerando que o caudal disponível durante o Outono no Rio Douro é de  $4,33 \times 10^7 \text{ m}^3 \text{ dia}^{-1}$  e para um  $R_{\text{sup}} = 10 \text{ dia m}^{-1}$ :

- $\text{Caudal de permeado} = \frac{2}{3} \text{ Caudal Rio} \Leftrightarrow \quad (5.2)$

$$\Leftrightarrow \text{Caudal de permeado} = 2,87 \times 10^7 \text{ m}^3 \text{ dia}^{-1} = 3,32 \times 10^2 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$$

- $\text{Área da Membrana} = \frac{\text{Caudal de permeado}}{\text{Fluxo de permeado}} = 9,89 \times 10^7 \text{ m}^2 \quad (5.3)$

- Tendo cada elemento  $117 \text{ m}^2$  de área e considerando 3 elementos por módulo:

$$N^\circ \text{ módulos} = \frac{\text{área de membrana}}{\text{área de um elemento} \times n^\circ \text{ elementos por módulo}} \Leftrightarrow \quad (5.4)$$

$$\Leftrightarrow N^{\circ} \text{módulos} = \frac{9,89 \times 10^7}{117 \times 3} = 2,80 \times 10^5$$

- $Potência \text{ gerada} = Caudal \text{ Permeado} \times \Delta P \times Eficiência \text{ turbina} \Leftrightarrow \quad (5.6)$

$$\Leftrightarrow Potência \text{ gerada} = 3,32 \times 10^2 \times 1,2 \times 10^6 \times 0,88 = 3,50 \times 10^5 \text{ kW}$$

- Para o cálculo da potência gasta através da equação (5.7) é necessário determinar primeiramente o valor da queda de pressão nos módulos.

$$Potência \text{ gasta} = caudal \times \Delta P \text{ (nos módulos)} \times Eficiência \text{ bomba} \quad (5.7)$$

Queda de pressão nos módulos no lado da água do mar:

A queda de pressão ao longo dos módulos,  $\Delta P$  (nos módulos), foi calculada de acordo com a referência [5]. Nesta é considerado que um fluxo de permeado de  $5,0 \times 10^{-1} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$  provoca uma queda de pressão de  $1,4 \times 10^5 \text{ Pa}$ , tendo cada módulo 6 elementos e cada elemento 1 m de comprimento e  $234 \text{ m}^2$  de área. Com um fluxo de  $2,90 \times 10^{-1} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$  através da membrana e para apenas 3 elementos a queda de pressão será:

$$\frac{1,4 \times 10^5 \times 2,9 \times 10^{-1}}{5,0 \times 10^{-1}} \times \left(\frac{3}{6}\right)^2 = 2,0 \times 10^4 \text{ Pa}$$

(Neste caso, o comprimento e o número de módulos são metade.)

Substituindo o valor da queda de pressão em (5.7), a potência da bomba da água do mar é de:

$$Potência_{\text{bomba água mar}} = 5,53 \times 10^2 \times 2,0 \times 10^4 \times \frac{1}{0,88} = 1,25 \times 10^4 \text{ kW} .$$

Queda de pressão nos módulos no lado da água do rio:

A queda de pressão do lado da água do rio será igual à do lado da água do mar, mas multiplicada por um factor correctivo, que será o rácio entre os caudais da água do mar e da água do rio.

Efectuando-se a média dos caudais de entrada e saída apresentados na

Tabela 1 torna-se então possível calcular o referido rácio. Assim, do lado da água do mar a média será de  $\frac{5+7}{2} = 6$ , enquanto para o lado da água do rio será de  $\frac{3+1}{2} = 2$ .

O respectivo rácio será então de  $\frac{2}{6}$ . Por conseguinte, a queda de pressão será de:

$$2,0 \times 10^4 \times \frac{2}{6} = 7,0 \times 10^3 \text{ Pa}.$$

$$Potência_{\text{bomba água rio}} = 3,32 \times 10^2 \times 7,0 \times 10^3 \times \frac{1}{0,88} = 2,64 \times 10^3 \text{ kW}$$

Para o cálculo da bomba de reciclo estimou-se uma queda de pressão de:

$$\Delta P = 2,0 \times 10^4 \text{ Pa}$$

$$Potência_{\text{bomba reciclo}} = 5,53 \times 10^2 \times 2,0 \times 10^4 \times \frac{1}{0,88} = 1,25 \times 10^4 \text{ kW}$$

$$\bullet \quad Potência \text{ disponível} = potência \text{ gerada} - potência \text{ gasta} \quad (5.5)$$

$$Potência \text{ disponível} = 3,50 \times 10^5 - 2,50 \times 10^4 - 2,64 \times 10^3 = 3,22 \times 10^5 \text{ kW}$$

$$\bullet \quad Potência \text{ por módulo} = \frac{Potência \text{ disponível}}{N^\circ \text{ módulos}} = \frac{3,22 \times 10^5}{2,80 \times 10^5} = 1,13 \text{ kW/módulo} \quad (5.8)$$

$$\bullet \quad Potência \text{ por área} = \frac{Potência \text{ disponível}}{Área \text{ da membrana}} = \frac{3,22 \times 10^5}{9,97 \times 10^7} = 3,23 \times 10^{-3} \text{ kW m}^{-2} \quad (I.1)$$

- Energia produzida por área de membrana durante a sua vida útil:

$$Energia_{Vida\ Útil} = Potência\ por\ área \times Vida\ útil\ da\ membrana \Leftrightarrow \quad (I.2)$$

$$\Leftrightarrow Energia_{Vida\ Útil} = 3,23 \times 10^3 \times 24 \times 7 \times 330 = 1,79 \times 10^2 \text{ kWh m}^{-2}$$

**Anexo II: Cálculo do custo da central de ORP a implementar no Rio Douro, baseado na central de dessalinização de Yuma**

Como referência considerou-se a central de dessalinização de Yuma, cujo custo total atingiu os  $2,78 \times 10^8$  \$ e na qual é diariamente tratado um caudal de  $2,78 \times 10^5$  m<sup>3</sup> dia<sup>-1</sup>. Numa primeira abordagem calculam-se os custos para o caudal tratado em **Yuma**, mas com o novo valor de fluxo pretendido. Posto isto, os componentes **não relacionados com o fluxo** representam metade do custo total, logo atingem o valor de:  $\frac{2,78 \times 10^8}{2} = 1,39 \times 10^8$  \$ . O fluxo de permeado da central de Yuma

é 0,41 m<sup>3</sup> m<sup>-2</sup> dia<sup>-1</sup>. Considerando um fluxo de 0,29 m<sup>3</sup> m<sup>-2</sup> dia<sup>-1</sup> para  $R_{sup} = 10$  dia m<sup>-1</sup> (descrito no Anexo I), o custo relacionado com os **componentes**

**de fluxo** será:  $\frac{1,39 \times 10^8 \times 0,41}{0,29} = 197 \text{M\$}$ , visto que quanto maior é o fluxo menores

são os gastos iniciais com as membranas. A soma do custo dos componentes relacionados com o fluxo e os não relacionados perfaz um custo total da central de:  $139 \text{ M\$} + 197 \text{ M\$} = 336 \text{ M\$}$ .

- Rácio  $R_1 = \frac{\text{custo total}}{\text{caudal de permeado}}$  : (II.1)

$$R_1 = \frac{3,36 \times 10^8}{2,78 \times 10^5} = 1,21 \times 10^3 \text{ \$ dia m}^{-3}$$

Seguidamente actualizam-se os custos para o caudal da central do Douro. Considerando um caudal de permeado de  $2,87 \times 10^7$  m<sup>3</sup> dia<sup>-1</sup> e introduzindo o factor economia de escala como descrito em [23] o rácio final será:

$$R_{Final} = 1,21 \times 10^3 \times \left( \frac{2,78 \times 10^5}{2,87 \times 10^7} \right)^{0,2} = 4,767 \times 10^2 \text{ \$ dia m}^{-3} . \quad (II.2)$$

- $\text{Custo da central do Douro} = \text{Caudal permeado} \times R_{Final} \Leftrightarrow$  (II.3)

$$\Leftrightarrow \text{Custo da central do Douro} = 2,87 \times 10^7 \times 4,767 \times 10^2 = 1,38 \times 10^{10} \$$$

- *Potência disponível* =  $3,22 \times 10^5$  kW (Anexo I)

$$\bullet \text{ Custo unitário (por quilowatt)} = \frac{\text{Custo da central}}{\text{Potência disponível}} \Leftrightarrow \quad (\text{II.4})$$

$$\Leftrightarrow \text{Custo unitário} = \frac{1,38 \times 10^{10}}{3,22 \times 10^5} = 4,28 \times 10^4 \text{ \$ kW}^{-1}$$

- Amortização anual (assumindo 4% de amortização por ano em 20 anos):

$$\text{Amortização anual} = \frac{4,28 \times 10^4 \times 1,04}{20} = 2,22 \times 10^3 \text{ \$ amortização kW}^{-1} \text{ ano}^{-1} \quad (\text{II.5})$$

- Contribuição da amortização anual para o custo da central:

$$= \frac{2,22 \times 10^3}{24 \times 330} = 0,28 \text{ \$ (kW h)}^{-1} \quad (\text{II.6})$$

**Cálculo do custo de substituição das membranas tendo como referência os dados de [24]:**

- Considerando que uma central pequena de osmose reversa trata por dia  $1,52 \times 10^4 \text{ m}^3$  e que o fluxo é de  $0,65 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ , então a área de membrana necessária será de  $2,34 \times 10^4 \text{ m}^2$ . Sabe-se que o custo de substituição de membranas por ano é de 65600 \$ e considera-se um tempo de vida útil de 7 anos. Com estes dados torna-se possível calcular o custo específico y:

$$\frac{2,34 \times 10^4 y}{7} = 65600 \Leftrightarrow y = 19,4 \text{ \$ m}^{-2} \quad (\text{II.7})$$

- Sendo o caudal de permeado considerado  $2,87 \times 10^7 \text{ m}^3 \text{ dia}^{-1}$  e assumindo que os custos decrescem exponencialmente com o caudal, então os custos de substituição serão:

$$19,4 \left( \frac{1,52 \times 10^4}{2,87 \times 10^7} \right)^{0,2} = 4,3 \text{ \$ m}^{-2} \quad (\text{II.8})$$

- Contribuição do custo de substituição das membranas:

$$\frac{4,3}{1,79 \times 10^2} = 2,39 \times 10^{-2} \text{ \$ (kW h)}^{-1} \quad (\text{II.9})$$

- Contribuição dos custos de mão-de-obra:

$$\frac{4 \times 10^6}{3,22 \times 10^5 \times 24 \times 330} = 1,57 \times 10^{-3} \text{ \$ (kW h)}^{-1} \quad (\text{II.10})$$

- Contribuição dos custos de manutenção e operação:

$$\frac{0,015 \times 1,38 \times 10^{10}}{3,22 \times 10^5 \times 24 \times 330} = 8,10 \times 10^{-2} \text{ \$ (kW h)}^{-1} \quad (\text{II.11})$$

Desta forma, o **custo total da energia** será a soma de todas estas contribuições dadas por (II.6);(II.9);(II.10);(II.11):

$$0,28 + 2,39 \times 10^{-2} + 1,57 \times 10^{-3} + 8,10 \times 10^{-2} = 3,87 \times 10^{-1} \text{ \$ (kW h)}^{-1} \quad (\text{II.12})$$

**Anexo III: Resultados obtidos seguindo o raciocínio descrito nos anexos I e II**

**Tabela III.1** - Características técnicas de uma possível unidade de ORP a implementar no rio Douro com dados relativos a caudais verificados durante o Primavera, para dois valores de resistência do suporte.

	$R_{sup} = 10$	$R_{sup} = 3$
<b>Fluxo permeado / m<sup>3</sup> m<sup>-2</sup> dia<sup>-1</sup></b>	0,29	0,725
<b>Caudal de permeado / m<sup>3</sup> dia<sup>-1</sup></b>	2,98×10 <sup>7</sup>	
<b>Área de Membrana / m<sup>2</sup></b>	1,03×10 <sup>8</sup>	4,11×10 <sup>7</sup>
<b>Números Módulos</b>	2,92×10 <sup>5</sup>	1,17×10 <sup>5</sup>
<b>Potência disponível / kW</b>	3,32×10 <sup>5</sup>	2,95×10 <sup>5</sup>
<b>Potência por módulo / kW módulo<sup>-1</sup></b>	1,13	2,52
<b>Potência por área / kW m<sup>-2</sup></b>	3,23×10 <sup>-3</sup>	7,18×10 <sup>-3</sup>
<b>Energia por area / kWh m<sup>-2</sup><sub>membrana</sub></b>	1,79×10 <sup>2</sup>	3,98×10 <sup>2</sup>
<b>Custo central / \$</b>	1,41×10 <sup>10</sup>	9,15×10 <sup>9</sup>
<b>Custo unitário da central / \$ kW<sup>-1</sup></b>	4,25×10 <sup>4</sup>	3,10×10 <sup>4</sup>
<b>Amortização / \$amortizado kW<sup>-1</sup>ano<sup>-1</sup></b>	2,21×10 <sup>3</sup>	1,61×10 <sup>3</sup>
<b>Contrib. Amort. / \$ (kW h)<sup>-1</sup></b>	2,79×10 <sup>-1</sup>	2,04×10 <sup>-1</sup>
<b>Contrib. Subst. Membrana / \$ (kW h)<sup>-1</sup></b>	2,38×10 <sup>-2</sup>	1,07×10 <sup>-2</sup>
<b>Contribuição mão obra / \$ (kW h)<sup>-1</sup></b>	1,52×10 <sup>-3</sup>	1,71×10 <sup>-3</sup>
<b>Contribuição manutenção e operação / \$ (kW h)<sup>-1</sup></b>	8,05×10 <sup>-2</sup>	5,88×10 <sup>-2</sup>
<b>Custo total energia / \$ (kW h)<sup>-1</sup></b>	3,85×10 <sup>-1</sup>	2,75×10 <sup>-1</sup>



**Tabela III.2** - Características técnicas de uma possível unidade de ORP a implementar no rio Douro com dados relativos a caudais verificados durante o Verão, para dois valores de resistência do suporte.

	$R_{\text{sup}} = 10$	$R_{\text{sup}} = 3$
<b>Fluxo permeado / m<sup>3</sup> m<sup>-2</sup> dia<sup>-1</sup></b>	0,29	0,725
<b>Caudal de permeado / m<sup>3</sup> dia<sup>-1</sup></b>	8,54×10 <sup>6</sup>	
<b>Área de Membrana / m<sup>2</sup></b>	2,94×10 <sup>7</sup>	1,18×10 <sup>7</sup>
<b>Números Módulos</b>	8,39×10 <sup>4</sup>	3,36×10 <sup>4</sup>
<b>Potência disponível / kW</b>	9,52×10 <sup>4</sup>	8,45×10 <sup>4</sup>
<b>Potência por módulo / kW módulo<sup>-1</sup></b>	1,13	2,52
<b>Potência por área / kW m<sup>-2</sup></b>	3,23×10 <sup>-3</sup>	7,18×10 <sup>-3</sup>
<b>Energia por area / kWh m<sup>-2</sup><sub>membrana</sub></b>	1,79×10 <sup>2</sup>	3,98×10 <sup>2</sup>
<b>Custo central / \$</b>	5,20×10 <sup>9</sup>	3,37×10 <sup>9</sup>
<b>Custo unitário da central / \$ kW<sup>-1</sup></b>	5,46×10 <sup>4</sup>	3,99×10 <sup>4</sup>
<b>Amortização / \$amortizado kW<sup>-1</sup>ano<sup>-1</sup></b>	2,84×10 <sup>3</sup>	2,07×10 <sup>3</sup>
<b>Contrib. Amort. / \$ (kW h)<sup>-1</sup></b>	3,58×10 <sup>-1</sup>	2,62×10 <sup>-1</sup>
<b>Contrib. Subst. Membrana / \$ (kW h)<sup>-1</sup></b>	3,05×10 <sup>-2</sup>	1,37×10 <sup>-2</sup>
<b>Contribuição mão obra / \$ (kW h)<sup>-1</sup></b>	5,30×10 <sup>-3</sup>	5,97×10 <sup>-3</sup>
<b>Contribuição manutenção e operação / \$ (kW h)<sup>-1</sup></b>	1,03×10 <sup>-1</sup>	7,55×10 <sup>-1</sup>
<b>Custo total energia / \$ (kW h)<sup>-1</sup></b>	4,97×10 <sup>-1</sup>	3,57×10 <sup>-1</sup>

**Tabela III.3** - Características técnicas de uma possível unidade de ORP a implementar no rio Douro com dados relativos a caudais verificados durante o Outono, para dois valores de resistência do suporte.

	$R_{\text{sup}} = 10$	$R_{\text{sup}} = 3$
<b>Fluxo permeado / <math>\text{m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}</math></b>	0,29	0,725
<b>Caudal de permeado / <math>\text{m}^3 \text{ dia}^{-1}</math></b>	$2,89 \times 10^7$	
<b>Área de Membrana / <math>\text{m}^2</math></b>	$9,97 \times 10^7$	$3,99 \times 10^7$
<b>Números Módulos</b>	$2,84 \times 10^5$	$1,14 \times 10^5$
<b>Potência disponível / kW</b>	$3,22 \times 10^5$	$2,86 \times 10^5$
<b>Potência por módulo / kW módulo<sup>-1</sup></b>	1,13	2,52
<b>Potência por área / kW <math>\text{m}^{-2}</math></b>	$3,23 \times 10^{-3}$	$7,18 \times 10^{-3}$
<b>Energia por area / kWh <math>\text{m}_{\text{membrana}}^{-2}</math></b>	$1,79 \times 10^2$	$3,98 \times 10^2$
<b>Custo central / \$</b>	$1,38 \times 10^{10}$	$8,94 \times 10^9$
<b>Custo unitário da central / \$ kW<sup>-1</sup></b>	$4,28 \times 10^4$	$3,12 \times 10^4$
<b>Amortização / \$ amortizado kW<sup>-1</sup> ano<sup>-1</sup></b>	$2,22 \times 10^3$	$1,62 \times 10^3$
<b>Contrib. Amort. / \$ (kW h)<sup>-1</sup></b>	$2,81 \times 10^{-1}$	$2,05 \times 10^{-1}$
<b>Contrib. Subst. Membrana / \$ (kW h)<sup>-1</sup></b>	$2,39 \times 10^{-2}$	$1,08 \times 10^{-2}$
<b>Contribuição mão obra / \$ (kW h)<sup>-1</sup></b>	$1,57 \times 10^{-3}$	$1,76 \times 10^{-3}$
<b>Contribuição manutenção e operação / \$ (kW h)<sup>-1</sup></b>	$8,10 \times 10^{-2}$	$5,91 \times 10^{-2}$
<b>Custo total energia / \$ (kW h)<sup>-1</sup></b>	$3,87 \times 10^{-1}$	$2,77 \times 10^{-1}$

**Tabela III.4** - Características técnicas de uma possível unidade de ORP a implementar no rio Douro com dados relativos a caudais verificados durante o Inverno, para dois valores de resistência do suporte.

	$R_{sup} = 10$	$R_{sup} = 3$
<b>Fluxo permeado / <math>m^3 m^{-2} dia^{-1}</math></b>	0,29	0,725
<b>Área de Membrana / <math>m^2</math></b>	$1,89 \times 10^8$	$7,55 \times 10^7$
<b>Números Módulos</b>	$5,38 \times 10^5$	$2,15 \times 10^5$
<b>Potência disponível / kW</b>	$6,11 \times 10^5$	$5,42 \times 10^5$
<b>Potência por módulo / kW módulo<sup>-1</sup></b>	1,13	2,52
<b>Potência por área / kW m<sup>-2</sup></b>	$3,23 \times 10^{-3}$	$7,18 \times 10^{-3}$
<b>Energia por area / kWh m<sup>-2</sup><sub>membrana</sub></b>	$1,79 \times 10^2$	$3,98 \times 10^2$
<b>Custo central / \$</b>	$2,30 \times 10^{10}$	$1,49 \times 10^{10}$
<b>Custo unitário da central / \$ kW<sup>-1</sup></b>	$3,76 \times 10^4$	$2,75 \times 10^4$
<b>Amortização / \$ amortizado kW<sup>-1</sup> ano<sup>-1</sup></b>	$1,96 \times 10^3$	$1,43 \times 10^3$
<b>Contrib. Amort. / \$ (kW h)<sup>-1</sup></b>	$2,47 \times 10^{-1}$	$1,80 \times 10^{-1}$
<b>Contrib. Subst. Membrana / \$ (kW h)<sup>-1</sup></b>	$2,10 \times 10^{-2}$	$9,48 \times 10^{-3}$
<b>Contribuição mão obra / \$ (kW h)<sup>-1</sup></b>	$8,27 \times 10^{-4}$	$9,32 \times 10^{-4}$
<b>Contribuição manutenção e operação / \$ (kW h)<sup>-1</sup></b>	$7,13 \times 10^{-2}$	$5,21 \times 10^{-2}$
<b>Custo total energia / \$ (kW h)<sup>-1</sup></b>	$3,40 \times 10^{-1}$	$2,43 \times 10^{-1}$