



Universidade do Algarve

Faculdade de Ciências e Tecnologia

**ESTUDO EXPERIMENTAL DE SISTEMAS DE PRODUÇÃO DE ENERGIA
ELÉTRICA BASEADOS NO USO DO GRADIENTE DE SALINIDADE**

Luís Filipe Marques da Silva Martins

**Dissertação para obtenção do grau de Mestre em Energias Renováveis e Gestão de
Energia (Ramo Tecnológico)**

Trabalho efectuado sob a orientação de:

Prof. Dr. José Luís Almaguer Argáin

Estudo experimental de sistemas de produção de energia elétrica baseados no uso do gradiente de salinidade

Declaração de autoria de trabalho:

“Declaro ser o autor deste trabalho, que é original e inédito. Autores e trabalhos consultados estão devidamente citados no texto e constam da listagem de referências incluída.”

(Luís Filipe Marques da Silva Martins)

© Copyright: “A Universidade do Algarve tem o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicitar este trabalho através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, de o divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.”

Nota: Este documento não foi escrito ao abrigo do novo acordo ortográfico.

“The one who follows the crowd will usually get no further than the crowd. The one who walks alone, is likely to find himself in places no one has ever been.”

- *Albert Einstein*

Índice

Lista de Tabelas.....	i
Lista de Figuras.....	iii
Lista de Abreviaturas e Siglas.....	vi
Lista de Símbolos.....	vii
Agradecimentos.....	ix
Resumo.....	x
Abstract.....	xi
1 - Introdução.....	1
1.1 - Organização da Dissertação.....	4
2 - Revisão de Literatura.....	6
2.1 – Produção de Energia com Base na PRO	6
2.2 - Estudos Iniciais.....	6
2.3 - Amadurecimento da Investigação e Crescimento do Interesse na Tecnologia.....	8
2.4 - Configuração e Comparativo de Eficiência Mecânica de Central PRO.....	10
2.5 - Estudos Iniciais de Viabilidade Económica.....	12
2.6 - Modelo Teórico.....	13
2.7 - Considerações Relativas a Membranas.....	17
2.7.1 - Capacidade Selectiva.....	18
2.7.2 - Materiais Utilizados na Construção de Membranas.....	18
2.7.3 - Estrutura e Fluxo de Permeado.....	20
2.7.4 - Módulos de Membranas	20
2.7.5 - Métodos de Filtração nos Processos de Separação por Membranas.....	25
2.8 – Considerações Relativas a Permutadores de Pressão.....	27
2.9 - Central Piloto de Tofte, Noruega.....	30
2.10 - Sumário, Desafios e Perspectivas.....	32
3 - Desenvolvimento do Dispositivo Experimental.....	35
3.1 - Introdução.....	35
3.2 - Análise do Protótipo Alfa.....	35
3.3 - Análise do Protótipo Beta.....	40
3.4 - Sensores.....	42
3.4.1 - Pressão relativa.....	42

3.4.2 - Temperatura.....	42
3.4.3 - Concentração.....	44
3.4.4 - Instalação e Funcionamento dos Sensores.....	64
3.5 - Membrana Osmótica.....	66
4 - Experiências, Resultados e Discussão.....	68
4.1 - Introdução.....	68
4.2 - Trabalho Experimental.....	69
5 – Conclusões.....	89
Referências Bibliográficas.....	92
Software Utilizado.....	98
APÊNDICE 1 - Estanquidade da Câmara Osmótica.	99
APÊNDICE 2 - Posicionamento Ideal da Câmara Osmótica.....	101
APÊNDICE 3 - Teste de Membranas.....	104
APÊNDICE 4 - Código do Programa para obter ID's (DS1820).....	109
APÊNDICE 5 - Código do Programa de Monitorização.....	111
APÊNDICE 6 – Scripts de Tratamento de Dados.....	114

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 - Eficiência energética de diferentes configurações de centrais energéticas PRO (Skilhagen e Aaberg, 2006).

Tabela 2.2 - Classificação das membranas nos Processos de Separação por Membranas (PSM), adaptada (Richardson, 2002).

Tabela 2.3 - Parâmetros a considerar, na selecção de módulos de membranas (Baker, 2004).

Tabela 3.1 - Dados resultantes da comunicação com os sensores de temperatura.

Tabela 3.2 - Concentração da solução (molar), NaCl total (grama), Tensão (resultante/obtida), em volume constante de 100 mL.

Tabela 3.3 - Resultados experimentais obtidos, para cálculo da margem de erro de tensão (V). Volume da solução constante e igual a 100 mL.

Tabela 3.4 - Resultados experimentais, tratados a partir da Tabela 3.3, para cálculo da margem de erro de tensão (V). Volume da solução constante e igual a 100 mL.

Tabela 3.5 - Tabela de dimensão 'n' por 'N' relativa a concentração e tensão. Em cada linha da tabela estão expostos N valores de tensão, medidos para cada valor de concentração C_j ($j=1, 2, \dots, n$).

Tabela 3.6 - Medição do erro da electrónica.

Tabela 3.7 - R_x em função de V_i , V_o e R , e concentração associada.

Tabela 3.8 - Resultados experimentais obtidos para cálculo da margem de erro de tensão (V). Volume da solução constante e igual a 100 mL. $T=26^\circ\text{C}$.

Tabela 3.9 - Resultados experimentais, tratados a partir da Tabela 3.8, para cálculo da margem de erro de tensão (V). Volume da solução constante e igual a 100 mL.

Tabela 3.10 - Resultados experimentais obtidos para cálculo da margem de erro de tensão (V). Volume da solução constante e igual a 100 mL. $T=31^\circ\text{C}$.

Tabela 3.11 - Resultados experimentais, tratados a partir da Tabela 3.10, para cálculo da margem de erro de tensão (V). Volume da solução constante e igual a 100 mL. $T=31^\circ\text{C}$.

Tabela 3.12 - Resultados experimentais obtidos para cálculo da margem de erro de tensão (V). Volume da solução constante e igual a 100 mL. $T=41^\circ\text{C}$.

Tabela 3.13 - Resultados experimentais, tratados a partir da Tabela 3.12, para cálculo da margem de erro de tensão (V). Volume da solução constante e igual a 100 mL. $T=41^\circ\text{C}$.

Tabela 4.1 – Pressão osmótica teórica de solução de NaCl (π_{SAC}), em Pascal (N.m^{-2}), para diversas temperaturas e concentrações de NaCl. Foi usada a expressão 2.1.

Tabela 4.2 – Principais elementos constituintes da água do mar.

Lista de Figuras

- Figura 2.1 - Diagrama esquemático de um conversor osmótico de energia baseado no gradiente salino.
- Figura 2.2 - Representação dos processos osmóticos: FO, PRO e RO.
- Figura 2.3 - Representação do fluxo de água numa membrana simétrica (a) e assimétrica (b) e (c). O efeito de ICP é sentido de forma diferente mediante a orientação. Enquanto em (b) existe um efeito de ICP concentrativo, em (c) é dilutivo.
- Figura 2.4 - Representação esquemática dos potenciais osmóticos numa membrana assimétrica. Potencial osmótico das soluções, $\Delta\pi_{bulk}$ (SAC e SBC, potencial máximo possível); potencial osmótico da membrana, $\Delta\pi_m$ (deduzido o efeito atenuante resultante da ECP); potencial osmótico efectivo ou real, $\Delta\pi_{eff}$ (que é o que se obtém na realidade, após dedução do efeito atenuante de ECP e ICP).
- Figura 2.5 - Esquema de um módulo de placas planas (Baker, 2004).
- Figura 2.6 - Desenho típico de módulos tubulares (Baker, 2004).
- Figura 2.7 - Desenho de um módulo em espiral (adaptado de Baker, 2004).
- Figura 2.8 - Desenho de módulos de fibra oca. (a) *Shell-side feed layout*; (b) *Bore-side feed layout*. (adaptado de Baker, 2004).
- Figura 2.9 - Esquema de filtração convencional e tangencial e respectivos fluxos de permeado (adaptado de Camelo, 2011).
- Figura 2.10 - Esquemático de PES de câmara única (esquerda) e câmara tripla (direita).
- Figura 2.11 - Consumo de energia específico de uma unidade de RO para tratamento de água.
- Figura 2.12 - Localização de um PES no circuito de uma unidade PRO.
- Figura 2.13 - Permutador de pressão da série PX-S da *energy recovery*TM.
- Figura 2.14 - Diagrama esquemático da instalação protótipo PRO, que iniciou operações a 24 de Novembro de 2009. Desenhada e operada pela *Statkraft* (Skilhagen et al., 2008).
- Figura 2.15 - Turbina de acção, Pelton, utilizada na central de Tofte para produção de energia elétrica, pode ainda observar-se os módulos de membranas em segundo plano.
- Figura 3.1 - Desenho do dispositivo experimental Alfa e volumetria.
- Figura 3.2 - Pormenor do interior da primeira versão da câmara osmótica (CO1).
- Figura 3.3 - Ilustração da disposição das várias camadas que formam a base da câmara osmótica.

Figura 3.4 - Plano de pormenor da segunda versão da câmara osmótica (CO2).

Figura 3.5 - Distribuição dos diversos sensores ao longo do protótipo (primeira versão, CO1).

Figura 3.6 - Plano de pormenor do protótipo Beta.

Figura 3.7 - Pasco ps-2114, tubo e conectores de ligação.

Figura 3.8 - Características do sensor de temperatura (DS1820).

Figura 3.9 - Circuito usado para obter os ID's dos sensores de temperatura (DS1820).

Figura 3.10 - Circuito medidor de tensão da solução.

Figura 3.11 - Plano de pormenor do sensor de concentração construído.

Figura 3.12 - Sonda de concentração, pormenor da protecção plástica.

Figura 3.13 - Gráfico de Concentração vs Tensão.

Figura 3.14 - Gráfico de Concentração vs R_x .

Figura 3.15 - Teste da sonda, gráfico da evolução temporal da concentração para 0,5M.

Figura 3.16 - Esquema de ligações do Arduino.

Figura 4.1 - Esquema do trabalho experimental.

Figura 4.2 - Gráfico da pressão osmótica teórica (π), em Pascal, para diversas temperaturas e concentrações de NaCl, obtido a partir da Tabela 4.1.

Figura 4.3 - Gráfico da evolução de ΔP ao longo do tempo.

Figura 4.4 - Variação da pressão hidrostática, $\Delta P(t)$ ($P_{SAC}(t) - P_{SBC}$).

Figura 4.5 - Caudal volúmico, $Q(t)$ da SAC a entrar no capilar.

Figura 4.6 - Fluxo (J_w) da SAC por unidade de área a entrar no capilar.

Figura 4.7 - Evolução da concentração da SAC ao longo do tempo.

Figura 4.8 - Variação da diferença das pressões osmóticas das soluções ($\Delta\pi$).

Figura 4.9 - Variação do volume da SAC.

Figura 4.10 - Densidade de potência.

Figura 4.11 - Variação da pressão hidrostática, $\Delta P(t)$ ($P_{SAC}(t) - P_{SBC}$).

Figura 4.12 - Caudal volúmico, $Q(t)$ da SAC a entrar no capilar.

Figura 4.13 - Fluxo (J_w) da SAC por unidade de área a entrar no capilar.

Figura 4.14 - Evolução da concentração da SAC ao longo do tempo.

Figura 4.15 - Variação da diferença das pressões osmóticas das soluções ($\Delta\pi$).

Figura 4.16 - Variação do volume da SAC.

Figura 4.17 - Densidade de potência.

Figura 4.18 - Variação da pressão hidrostática, $\Delta P(t)$ ($P_{SAC}(t) - P_{SBC}$).

Figura 4.19 - Caudal volumico, $Q(t)$ da SAC a entrar no capilar.

Figura 4.20 - Fluxo (J_w) da SAC por unidade de área a entrar no capilar.

Figura 4.21 - Evolução da concentração da SAC ao longo do tempo.

Figura 4.22 - Variação da diferença das pressões osmóticas das soluções ($\Delta\pi$).

Figura 4.23 - Variação do volume da SAC.

Figura 4.24 - Densidade de potência.

Lista de Abreviaturas e Siglas

CA - *Cellulose Acetate* ou Acetato de Celulose.

CF - Combustíveis Fósseis.

CO - Câmara Osmótica.

CO1 - Câmara Osmótica v1.0.

CO2 - Câmara Osmótica v2.0.

DQ - *Data Query*.

ECP - *External Concentration Polarization* ou Polarização Externa da Concentração.

FO - *Forward Osmosis* ou Osmose Directa.

GND - *Ground*.

ICP - *Internal Concentration Polarization* ou Polarização Interna da Concentração.

ID - *Identification/Identificação*.

PC - Polarização da Concentração.

PO - Pressão Osmótica.

PRO - *Pressure Retarded Osmosis* ou Osmose de Pressão Retardada.

PSM - Processos de Separação por Membranas.

RED - *Reverse ElectroDialysis* ou Electrodialise Inversa/Reversa.

RO - *Reverse Osmosis* ou Osmose Inversa/Reversa.

SAC - Solução de Alta Concentração.

SBC - Solução de Baixa Concentração.

TCA - *Tricellulose Acetate* ou Triacetato de Celulose.

TFC - *Thin Film Composite* ou Compósito de Filme Fino.

AL-DS - *Active Layer-Draw Side (Orientation)*.

AL-FS - *Active Layer-Feed Side (Orientation)*.

Lista de Símbolos

A	Coeficiente de permeabilidade da membrana à água, $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ ou $\text{m} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$.
B	Coeficiente de permeabilidade da membrana ao sal, $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$.
D	Difusividade efectiva de sal, $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.
d_h	Diâmetro hidráulico, m.
J_S	Fluxo reverso de sal/NaCl, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.
J_w	Fluxo de água, $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ou $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$.
k	Coeficiente de transferência de massa, $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$.
K	Resistividade de difusão do soluto dentro da camada porosa de suporte, $\text{s} \cdot \text{m}^{-1}$.
L	Comprimento do canal, m.
Re	Número de <i>Reynolds</i> .
S	Parâmetro estrutural da membrana, m.
Sc	Número de <i>Schmidt</i> .
Sh	Número de <i>Sherwood</i> .
T	Temperatura, K ou °C.
t, x	Espessura da camada porosa de suporte da membrana, m.
V	Volume, L.
W	Densidade de potência, $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$.
ΔC_S	Diferencial de concentração.
ΔP	Diferencial de pressão hidrostática, Pa ou bar.
$\Delta \pi$	Diferencial de pressão osmótica, Pa ou bar.
$\Delta \pi_{bulk}$	Pressão osmótica da solução, pressão ideal, sem ICP nem ECP contabilizados, Pa ou bar.
$\Delta \pi_{eff}$	Pressão osmótica efectiva, contempla o efeito da ICP e ECP, Pa ou bar.
$\Delta \pi_m$	Pressão osmótica da membrana, contempla o efeito da ECP mas não a ICP, Pa ou bar.

- ε, ϕ Porosidade da camada de suporte da membrana, adimensional.
- π_D Pressão osmótica da SAC (p. ex. água salgada).
- $\pi_{D,b}$ Concentração da SAC (p. ex. água salgada).
- $\pi_{D,m}$ Equivalente da concentração da SAC junto à membrana, após dedução do efeito atenuador da polarização da concentração.
- π_F Pressão osmótica da SBC (p. ex. água doce).
- $\pi_{F,b}$ Concentração da SBC (p. ex. água doce).
- $\pi_{F,m}$ Equivalente da concentração da SBC junto à membrana, após dedução do efeito atenuador da polarização da concentração.
- τ Tortuosidade da camada de suporte da membrana, adimensional.

Agradecimentos

À Cidália Trindade, por me ter lançado o desafio e pelo apoio constante que me deu.

Ao meu orientador, o Prof. Dr. José Argain pela disponibilidade que sempre demonstrou, e pela ideia de projecto que me apresentou da qual resultou este trabalho.

Ao Professor Menachem Elimelech, da Universidade de Yale, por me facultar acesso gratuito a todas as publicações científicas produzidas por ele, nesta área.

À minha amiga M.J., pelo apoio.

À Biblioteca Municipal de Aveiro e funcionários, local onde passei algum tempo a redigir a dissertação.

Ao Moto Clube de Faro, em cuja sede estudei e planeei a dissertação.

Ao Paulo Silva, pela disponibilidade.

À Maxim Integrated pelo envio de amostras de DS1820.

À Atmel, pelo envio de amostras de Atmega328.

À Texas Instruments pelo envio de amostras.

Ao CCViva pelo financiamento de algum do material necessário para a construção do protótipo.

Por último mas não menos importante, à “minha” Elsa.

Resumo

No presente trabalho é levado a cabo um estudo de sistemas de produção de energia elétrica baseados no uso do potencial osmótico do gradiente de salinidade de duas soluções separadas por uma membrana semipermeável. A primeira parte do trabalho é dedicada a uma revisão detalhada da literatura e toda a teoria subjacente ao fenómeno em causa. Nela são analisados vários modelos idealizados de centrais de energia usando este princípio, seguidamente é introduzido o modelo teórico mais divulgado. Depois, faz-se uma revisão dos tipos de membranas existentes e uma breve referência aos permutadores de pressão. Por último, descreve-se a central de Tofte, Noruega, que é a primeira central a usar a osmose para produzir energia elétrica. A segunda parte, consiste em desenvolver um protótipo para levar a cabo um estudo experimental do comportamento energético do potencial osmótico para diferentes gradientes de salinidade, usando uma membrana de acetato de celulose. No dispositivo experimental foi incorporado um sensor de medição de concentração de salinidade desenvolvido integralmente neste trabalho. Os resultados experimentais obtidos estão em concordância com estudos prévios levados a cabo por outros autores, em dispositivos similares. Tanto nesses trabalhos como neste, verifica-se que os perfis experimentais de densidade de potência obtidos subestimam significativamente os seus análogos teóricos.

Palavras chave: Processos de separação de membranas, produção de energia, osmose de pressão retardada, energia renovável, osmose directa.

Abstract

In this work we study the production of electrical energy based on the osmotic potential of salt gradient systems. The first part is dedicated to the literature review and theory analysis concerning osmosis as a mean of producing energy. An analysis of several theoretical energy plants layouts using this principle is carried out, and the most common theoretical model is introduced. After that, a revision of membrane materials and layouts is made, with a slight reference to pressure exchangers. At the end, the Tofte power plant in Norway, is analysed, which is the only osmosis energy power plant ever built. The second part consists in building and developing a prototype which will be used to study the energy behavior of osmotic potential, at experimental scale, using a cellulose acetate membrane. The prototype has a salinity concentration device which was entirely developed during, and for this project. The obtained results are aligned with previous studies carried out by other authors using similar devices. Their results, along with the ones obtained in this work, agree that the resulting experimental power density profiles underestimate largely their theoretical analog.

Keywords: Membrane separation processes, energy production, pressure retarded osmosis, renewable energy, forward osmosis.

1 - Introdução

A demanda energética tem vindo a aumentar consideravelmente (há artigos que referem um consumo actual de energia 5 vezes superior ao de 1950), particularmente nos países emergentes (designados BRIC) os quais, por apresentarem um crescimento económico significativo, têm uma enorme procura de recursos energéticos, particularmente de origem fóssil, por serem mais baratos e a sua tecnologia estar bem desenvolvida e implantada. Por outro lado, hoje em dia são bem conhecidos os aspectos negativos da exploração em larga escala dos combustíveis fósseis (CF). Estes, para além de não serem renováveis, têm um forte impacto a nível ambiental, tanto nos processos de extracção e transporte, como na sua queima, resultando em poluição, aumento dos níveis de CO₂ e eventualmente num aquecimento a nível global*. Para além destas importantes questões ambientais, as sucessivas crises energéticas têm revelado sérios antagonismos político-económicos, associados ao controlo das fontes de CF. Os aumentos significativos dos preços dos CF, verificados durante estas crises, são um factor dominante de desestabilização económica, gerando significativos e perigosos desequilíbrios sociais.

Urge, portanto, mudar o paradigma atual e, para tal, é imprescindível adoptar sistemas energéticos mais sustentáveis, rentáveis e ecológicos. É também importante reduzir o desperdício energético, já que alguns dos recursos disponíveis são finitos e poderão estar a esgotar-se. É neste contexto que as fontes de energias renováveis, assumem um papel cada vez mais importante no panorama energético mundial.

Na actualidade existem inúmeras fontes de energias renováveis bastante bem aproveitadas, implantadas e em pleno crescimento. Tal é o caso do aproveitamento das energias eólica, solar (fotovoltaica e térmica), hídrica, biomassa, ondas, marés, geotérmica, etc.. Outras fontes de energias renováveis ainda estão numa fase mais inicial de estudo e desenvolvimento. O interesse no aproveitamento de uma determinada fonte depende das suas características (potencial energético, facilidade de exploração, etc.). Por outro lado, o tempo e esforços dedicados ao seu estudo, dependem naturalmente do investimento económico envolvido em todo este processo. É claro que,

*Note-se que a questão da correlação entre o aumento da concentração de CO₂ e o aquecimento global não é ainda consensual, estando envolvida em complexas polémicas que vão muito além das questões meramente científicas.

o contexto socioeconómico tem um papel dominante na maior ou menor importância atribuída a um determinado tipo de fonte de energia renovável, e por isso os decisores políticos têm um papel essencial na definição de estratégias energéticas sustentáveis a curto, médio e longo prazo. Em qualquer caso, o estudo de uma dada fonte renovável é sempre importante, mesmo que esta não se afigure inicialmente como muito promissora, pois é a única forma de conhecer profundamente o seu potencial energético real, e a maneira mais viável e eficiente deste ser aproveitado.

Uma área bastante promissora, ainda em fase incipiente de desenvolvimento e implantação, é o aproveitamento do potencial osmótico do gradiente salino, para a produção de energia elétrica. Estima-se que o potencial energético do gradiente salino, entre a água doce do estuário dos rios e água salgada do mar, é muito significativo e de relativamente fácil aproveitamento. De facto, hoje já existem pequenas instalações industriais que aproveitam eficientemente este potencial. É precisamente esta a área motivadora do presente trabalho. Por ser um país com muitos quilómetros de costa e recursos hídricos consideráveis, pode-se dizer que Portugal tem um acesso privilegiado a esta forma de energia. As salinas existentes distribuídas por toda a costa podem favorecer esse potencial, elevando-o, uma vez que as águas destes espaços possuem uma elevada concentração de NaCl.

Apesar de formas de energia como a solar fotovoltaica ou a eólica, que estão mais desenvolvidas, apresentarem densidades de potência que excedem os $50-100 \text{ W.m}^{-2}$ e os $100-200 \text{ W.m}^{-2}$ (respectivamente), se as densidades de potência da PRO pretendidas (5 W.m^{-2}) fossem atingidas, e considerarmos que um módulo de membrana pode albergar mais de 300 m^2 de área, então, numa superfície cilíndrica de 1 m de comprimento por $0,2 \text{ m}$ de diâmetro teríamos algo como 1500 W . Considerando que nesta forma de energia existe uma elevada previsibilidade, baixa indisponibilidade do recurso (não tem a aleatoriedade e a intermitência de outras fontes como as energias solar e eólica), facilidade de exploração, um reduzido impacto ambiental, para além de condicionantes como sombreamento, área plana ocupada (painéis FV), efeito de esteira, que a solar e eólica apresentam, esta forma de energia apresenta-se bastante promissora.

A osmose é o nome dado à movimentação espontânea (sem injeção de energia no sistema) das moléculas de um solvente, para uma região de maior concentração de soluto, através de uma membrana semipermeável. Apesar de não requerer energia, a

energia cinética do solvente pode ser usada de várias formas para produzir trabalho.

Tomando como exemplo a água, esta movimenta-se de um meio hipotónico (menos concentrado em soluto) para um meio hipertónico (mais concentrado em soluto) através de uma membrana semipermeável, de modo a que a solução atinja a mesma concentração em ambos os meios (solução isotónica). A porosidade da membrana permite a passagem de moléculas de água, mas impede a passagem de outras moléculas (por exemplo de cloreto de sódio).

A pressão osmótica (PO) é definida como aquela que permite manter o equilíbrio, i.e. o movimento nulo de solvente através da membrana. A PO é uma propriedade coligativa, i.e., depende unicamente da concentração molar de solvente e não do seu tipo ou identidade.

Na literatura são definidos 3 tipos de osmose, embora seja definida à parte, a PRO (*Pressure-Retarded Osmosis*) é uma variante da FO (*Forward Osmosis*):

- FO (*Forward Osmosis*) – Osmose directa; utilizada normalmente para separar água de uma solução que contém solventes indesejados. A chamada “*draw solution*” ou SAC (Solução de Alta Concentração) possui uma pressão osmótica inferior à da solução a tratar, induzindo assim uma circulação da SBC (Solução de Baixa Concentração) para a SAC, através de uma membrana semipermeável, de forma a reduzir a concentração de soluto da segunda (meio isotónico).
- RO (*Reverse Osmosis*) – Osmose reversa/inversa; é um processo de separação que consiste em impôr um gradiente de pressão de modo a forçar a passagem do solvente através de uma membrana semipermeável, retendo o soluto. Tem como principal aplicação a dessalinização da água do mar e subterrânea.
- PRO (*Pressure-Retarded Osmosis*) – Osmose de pressão retardada; é uma variante da FO. Considera-se que a partir do momento em que um processo de FO é iniciado, está a ocorrer a PRO.

Este processo pode ser aproveitado para a produção de energia, utilizando o gradiente salino existente, por exemplo, nos estuários dos rios e nas salinas.

Segundo Norman (1974), o potencial energético da mistura entre estas águas, pode ser quantificado imaginando que todos os cursos de água, e rios do planeta, terminam num estuário com uma queda de água de 225 m de altura, ou que a

altura de uma coluna de água do mar desenvolve 22,4 atm de pressão.

Esta forma de energia foi experimentada pela primeira vez pelo Prof. Sidney Loeb em 1973, e ilustrada mais tarde na revista *Science*, em 1975.

Existe um outro método conhecido de produção de energia utilizando o gradiente salino, mas que usa um princípio físico diferente, que não está baseado no movimento de solvente através de uma membrana. Este método denomina-se RED (*Reverse ElectroDialysis*), e consiste em passar uma SAC e uma SBC por uma pilha de membranas iónicas. A diferença de potencial químico entre as duas soluções cria uma tensão eléctrica em cada uma das membranas, sendo o potencial total do sistema igual ao somatório das diferenças de potencial da pilha de membranas. A densidade de potência da RED é semelhante à da PRO (Veerman, 2010). A RED não será considerada no estudo desenvolvido.

Embora já existam trabalhos experimentais sobre a PRO, ainda há muito por fazer nesta área. No presente trabalho pretende levar-se a cabo um estudo experimental à escala laboratorial. Para isto será construído um dispositivo experimental que permitirá obter uma série de dados sobre o processo PRO, tais como: evolução da concentração, temperatura e pressão, ao longo do tempo. No estudo serão usadas diversas concentrações. Os dados obtidos serão posteriormente tratados, apresentados e discutidos.

1.1 - Organização da Dissertação

A presente dissertação é composta por cinco capítulos, incluindo o presente capítulo de introdução, onde se apresenta uma visão global sobre o assunto, alertando para as questões ambientais e questões de maior relevância do assunto em estudo. No capítulo 2 é feita a revisão bibliográfica, onde são apresentados extractos dos principais trabalhos encontrados na literatura, focando essencialmente os processos de separação por membranas, tipos de membranas, módulos, dispositivos, aplicações, constrangimentos, modelos numéricos, etc.. É feita, também, uma breve descrição do modo de funcionamento da única central de produção de energia eléctrica baseada em PRO. O capítulo 3 aborda a metodologia experimental. Apresenta-se neste capítulo, com algum detalhe, o procedimento que levou à construção dos protótipos experimentais, material utilizado, e procedimento seguido para a elaboração de testes experimentais de

produção de energia, bem como os métodos analíticos associados. O capítulo 4 é dedicado aos resultados e sua análise. Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos no decorrer do trabalho, bem como constrangimentos e problemas que surgiram. No capítulo 5 são apresentadas as conclusões e sugestões de trabalho futuro.

2 - Revisão de Literatura

2.1 – Produção de Energia com Base na PRO

A ideia de produzir energia aproveitando o gradiente salino data dos anos 50. No entanto, nessa altura, o tema não suscitou grande interesse, devido ao baixo preço dos combustíveis fósseis e a pouca importância dada aos problemas ambientais. O assunto ficou praticamente esquecido durante 20 anos (não há registo de publicações no período de 1950 a 1973), até que a crise petrolífera de 1973, renovou significativamente a atenção para o possível aproveitamento de fontes de energia mais sustentáveis e limpas. Após esta data inúmeros artigos foram publicados sobre o tema do aproveitamento energético do gradiente salino. A conferência de Quioto em 1997, constituiu um estímulo importante na renovação do interesse nas energias renováveis, tendo aumentado notavelmente o investimento na investigação neste tipo de energias. Mais recentemente, o crescimento de publicações sobre este assunto coincide com o pico dos preços do petróleo em 2008.

Entre as energias renováveis mais desenvolvidas actualmente, encontram-se a solar, eólica, biomassa, geotermal e hidroeléctrica. Há no entanto quem considere a produção de energia a partir da osmose uma aposta tanto sustentável, como de elevado potencial. Estima-se que a nível global, o potencial energético da PRO nos estuários dos rios ronda os 2.000 TWh por ano (Aaberg, 2003), sendo que a energia total mundial proveniente de fontes renováveis está a aproximar-se dos 10.000 TWh anuais (U.S. Energy Information Administration). Uma grande vantagem da PRO, quando comparada com outras fontes importantes de ER - como a solar e a eólica - radica na sua baixa aleatoriedade, ou noutras palavras, na sua elevada previsibilidade. A PRO poderia atenuar o impacto negativo da aleatoriedade de outras fontes, e até constituir, pela sua previsibilidade e estabilidade, uma fonte energética de base, no diagrama de carga de um país com recursos importantes desta fonte.

2.2 - Estudos Iniciais

O conceito de produção de energia a partir da mistura entre água doce e água salgada foi ilustrado pela primeira vez num artigo da *Nature*, por Pattle, 1954. O autor descrevia que, quando um volume de água (V) de um solvente puro, era misturado com um volume muito maior de uma solução de pressão osmótica (p), a energia libertada seria

igual a pV . Concluiu assim, que é possível usar a força osmótica e membranas permeáveis selectivas de forma a obter uma densidade de potência aceitável, através da mistura de água doce e água salgada. Norman, 1974, idealizou o primeiro conversor osmótico de energia baseado no gradiente salino.

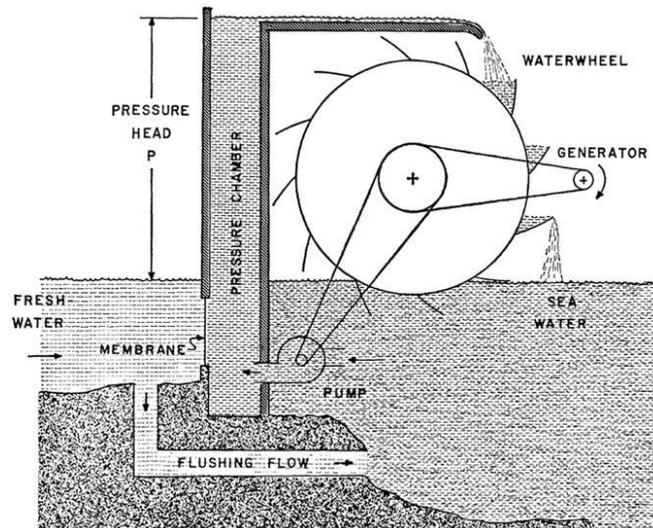


Figura 2.1 - Diagrama esquemático de um conversor osmótico de energia baseado no gradiente salino.

No processo representado neste diagrama, a água doce (SBC) passa através de uma membrana semipermeável para uma câmara com água salgada (SAC). A água, que passa por cima da coluna, faz então girar uma roda que alimenta um gerador (ver Figura 2.1). Está assim demonstrada a conversão do potencial osmótico, em potencial hidrostático, e a consequente produção de energia. Um ano mais tarde Loeb e Norman, 1975, propuseram o termo “*Pressure Retarded Osmosis*” (PRO), para definir o processo em causa (Loeb e Norman, 1975).

Os primeiros resultados experimentais relativos à PRO, foram publicados por Loeb et al., 1976. A investigação provou com sucesso o conceito PRO, mas também revelou densidades de potência (de 1,56 a 3,27 $W.m^{-2}$ usando SAC hipersalinas) bastante abaixo do esperado, uma vez que o valor para a densidade de potência a partir do qual esta energia se torna viável, ronda os 5 $W.m^{-2}$.

O conceito de ICP (*Internal Concentration Polarization*) foi então introduzido, e pensou-se ter um forte efeito adverso no fluxo de permeabilização da água, e, consequentemente na perspectiva económica de geração de energia através de PRO; (Mehta e Loeb, 1978) só mais tarde seria produzido e publicado um estudo exaustivo

acerca do conceito ICP (Lee et al., 1981). Neste período, Loeb e Mehta, 1979, propuseram um modelo de previsão de fluxo e pressão, em PRO. Teoricamente existiriam duas constantes de permeabilidade diferentes na água, uma, regulada pela pressão hidrostática e outra, pela pressão osmótica.

2.3 - Amadurecimento da Investigação e Crescimento do Interesse na Tecnologia

Na década de 80 deu-se uma expansão da comunidade de investigação, e surgiram diversas publicações sobre o assunto (Lee et al., 1981; Jellinek e Masuda, 1981; Mehta, 1982; Vigo e Uliana, 1986), em 1981 foi publicado um estudo teórico e experimental sobre produção útil de energia utilizando PRO (Jellinek e Masuda, 1981). Os resultados experimentais demonstravam que poderiam ser atingidas densidades de potência na ordem dos $1,6 \text{ W.m}^{-2}$ por unidade de área de membrana (valores obtidos a partir de soluções SAC com concentrações de NaCl semelhantes à água do mar). Os autores acreditavam, que tal densidade de potência poderia justificar a construção de uma unidade de produção de energia, utilizando PRO de custo competitivo. Também em 1981, Lee et al. desenvolveram um modelo (que tem servido como modelo de referência para o estudo de performance da PRO) que utilizava resultados de experiências de FO e RO para prever o desempenho PRO. Neste modelo, o fluxo de água esperado e a densidade de potência eram avaliados tendo em consideração a ICP. Lee et al. desenvolveram um modelo teórico para descrever o transporte de água em PRO, distinguindo assim os diferentes processos osmóticos FO, PRO e RO (ver Figura 2.2).

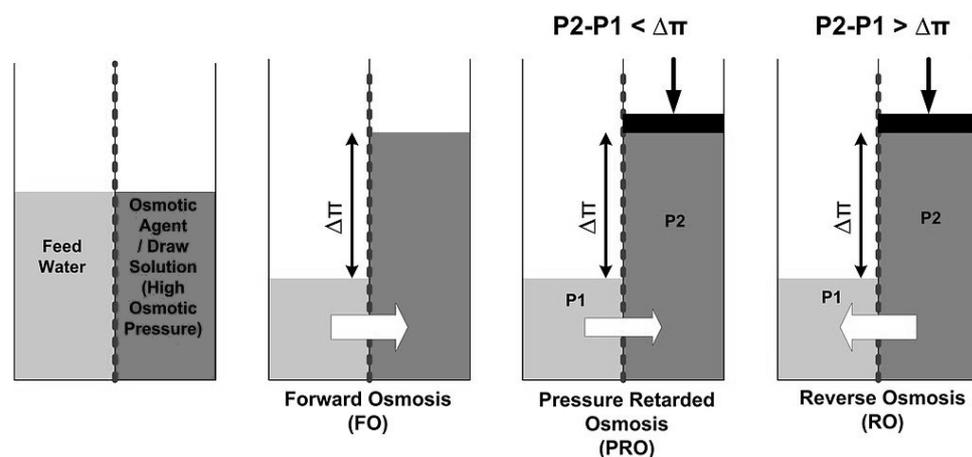


Figura 2.2 - Representação dos processos osmóticos: FO, PRO e RO.

A Figura 2.3 mostra em (a) uma membrana simétrica, em (b) pode ver-se uma membrana assimétrica com uma configuração que é referida na literatura como AL-DS (*Active Layer-Draw Side*), que significa que a camada activa da membrana encontra-se junto à solução de alta concentração (SAC), esta é a configuração utilizada em PRO. Em (c) está representada uma membrana assimétrica com uma configuração designada por AL-FS (*Active Layer-Feed Side*), que significa que a camada activa da membrana se encontra junto à solução de baixa concentração (SBC), é a configuração usada em FO e também referida na literatura como “FO mode”.

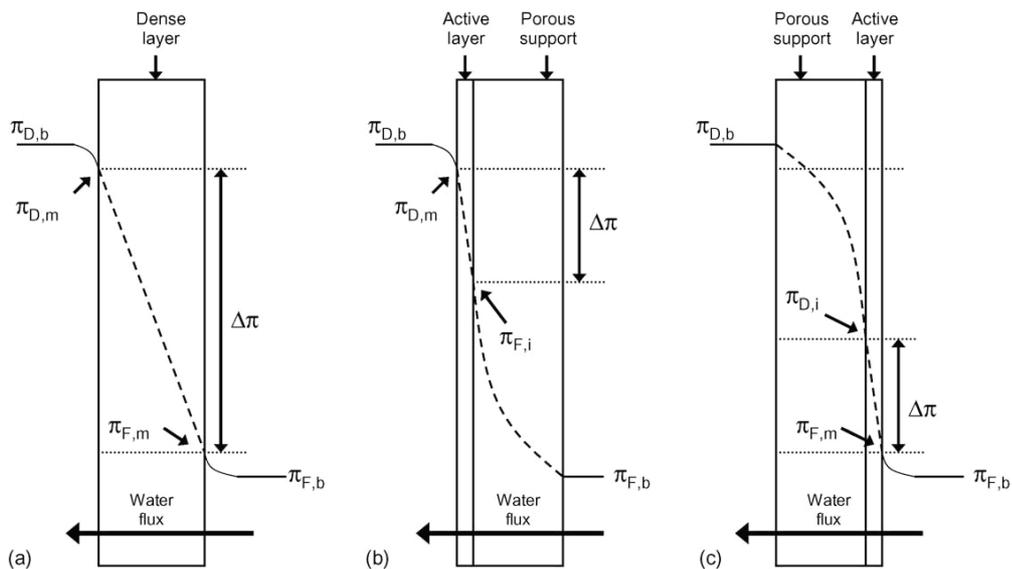


Figura 2.3 - Representação do fluxo de água numa membrana simétrica (a) e assimétrica (b) e (c). O efeito de ICP é sentido de forma diferente mediante a orientação. Enquanto em (b) existe um efeito de ICP concentrativo, em (c) é dilutivo.

Lee et al., 1981 também estudaram o anteriormente referido ICP, um fenómeno que se manifesta na camada porosa de suporte das membranas assimétricas, e que reduz significativamente a diferença da pressão osmótica efectiva na membrana, devido à acumulação (Figura 2.3 (b)), ou escassez (Figura 2.3 (c)), do soluto junto a esta.

Como resultado da passagem da água através da membrana, o soluto apresenta-se concentrado na superfície da membrana, do lado da SBC, e diluído na superfície do lado da SAC, sendo que as membranas utilizadas em PRO são tipicamente assimétricas (compostas por uma camada fina e densa no topo de uma camada de suporte porosa), a polarização da concentração (PC) ocorre externamente (ECP), no lado da camada activa e internamente (ICP), no lado da camada de suporte. Ambas as polarizações

reduzem a diferença da pressão osmótica efectiva através da membrana; no entanto, previa-se uma polarização interna da concentração mais severa (recentemente provado por Achilli et al., 2009). Não tendo em consideração a polarização externa, Lee et al., 1981, melhoraram o modelo existente, incorporando o efeito da ICP no fluxo de água nas aplicações PRO. Na mesma publicação, Lee et al., 1981, validaram o modelo para condições de FO e RO, mas não de PRO, devido a dificuldades em construir um módulo de membrana PRO à escala de laboratório. Concluíram que a polarização interna da concentração baixa consideravelmente o fluxo de água em utilização PRO, e, após uma simples análise económica, que as membranas com desempenho significativamente melhorado seriam essenciais para tornar economicamente viável a tecnologia baseada na PRO. O trabalho de Lee et al. inspirou várias investigações sobre o fenómeno de polarização da concentração em processos conduzidos por membranas osmóticas (por exemplo, ver McCutcheon e Elimelech, 2006 e 2007). Duas décadas mais tarde o referido modelo foi validado segundo as condições PRO num estudo de Achilli et al., 2009.

Metha, 1982, continuou os testes de membranas RO (na época ainda se encontravam em desenvolvimento) em aplicações PRO. Os resultados obtivos mostravam fluxos de água reduzidos, e densidades de potência severamente comprometidas pelo ICP. Com base nas descobertas de Lee et al., 1981, Metha, concluiu que membranas desenvolvidas para aplicações de RO não seriam adequadas para aplicações PRO.

Para que a produção de energia, através de sistemas que aproveitam a diferença do gradiente salino, ser economicamente viável, é indispensável um melhor desempenho da tecnologia, para isso, há que investir no desenvolvimento e optimização de membranas semipermeáveis para aplicações PRO. A falta de membranas desenvolvidas exclusivamente para PRO foi também reconhecido noutra investigação (Vigo e Uliana, 1986).

2.4 - Configuração e Comparativo de Eficiência Mecânica de Central PRO

Em 1990, Loeb et al., conduziram um estudo comparativo relativo à eficiência mecânica da configuração de diversas unidades PRO idealizadas. Uma unidade de superfície de fluxo contínuo, uma unidade subterrânea de fluxo contínuo e uma unidade de superfície de fluxo alternado, foram avaliadas de forma a determinar a maneira mais

eficiente de manter o circuito PRO de água salgada pressurizado.

Descobriu-se que a unidade de superfície de fluxo alternado apresentava a eficiência mais elevada, requerendo, no entanto, dois dispositivos de pressão adicionais ao equipamento PRO habitual. O requisito de pressurização, a um custo que não se sobrepusesse ao valor da energia produzida, seria um problema por resolver até à década seguinte, quando os permutadores de pressão (abordados mais tarde neste documento), seriam então desenvolvidos (Loeb et al., 1990).

A unidade de produção de energia subterrânea usa um conceito alternativo, utilizando a gravidade em vez de pressão osmótica para produzir energia. A central seria colocada a uma profundidade entre 100 e 130 metros abaixo do nível do mar, potenciando assim a eficiência do processo. O conceito compreende uma central hidroelétrica típica, usando água doce de um rio ou lago. A energia osmótica seria utilizada para bombear essa água doce para o mar.

Existe ainda uma terceira alternativa que é uma adaptação da primeira. Neste caso, toda a unidade seria colocada uns metros abaixo do nível do mar (cerca de 5 metros), evitando o uso de bombas para alimentar a central, aumentando assim a eficácia na produção de energia. Estudos mais recentes (Skillhagen e Aaberg, 2006), apontam para que esta seja a melhor solução (de referir que esta configuração não foi avaliada por Loeb et al. no estudo anterior). Esta configuração é utilizada na Holanda (por exemplo em Ijsselmeer), não para produzir energia, mas para bombear e filtrar água entre diques. Estas unidades podem funcionar em ciclo combinado, ou seja, simultaneamente produzindo energia e bombeando e filtrando água (o que leva a uma maior rentabilidade). Para além disso, a água descartada para o oceano é mais limpa que a água doce normalmente não processada, já que neste caso, esta é objecto de filtração.

As três unidades referidas são significativamente diferentes no que concerne aos componentes utilizados para o transporte de água, de, e para as membranas. As alternativas *Sub-sea* e *Bellow-sea* não possuem bombas de abastecimento, sendo que a primeira também não necessita de permutadores de pressão. Estas questões resultarão numa variação da eficiência global de cada alternativa, que consta da Tabela 2.1, representada abaixo.

Tabela 2.1 - Eficiência energética de diferentes configurações de centrais energéticas PRO (Skilhagen e Aaberg, 2006)

Plant location:	Sea level	Below sea level (-5 meters)	Sub-sea plant (-125 meters)
Energy efficiency	70%	81%	79%

2.5 - Estudos Iniciais de Viabilidade Económica

A década de 90 terminou com Loeb, 1998, revitalizando o interesse na tecnologia PRO, questionando se a produção energética no Mar Morto seria um desafio ou uma quimera. A publicação científica de Loeb concluiu que dependendo da configuração dos sistemas, podia ser produzida energia elétrica a um custo que variava entre os 0,058 e os 0,07 \$/kWh – custos comparáveis ao preço médio de venda a retalho de energia, nos Estados Unidos, que era de 0,067 \$/kWh (*U.S. Energy Information Administration, Annual Energy Review*).

Na década de 2000, Loeb investigou a possibilidade de aplicação da tecnologia PRO no Grande Lago de Sal (*Great Salt Lake*), e descobriu que nesta localização, a energia elétrica seria produzida a um custo de 0,15 \$/kWh. Em 2002, Loeb foi o primeiro a assumir a importância de permutadores de pressão (primeiramente usados em aplicações RO), na viabilização económica dos sistemas PRO, publicando inclusivamente um documento com melhorias esquemáticas, que incorporavam o dispositivo em causa em instalações de produção de energia com sistemas PRO. A introdução de permutadores de pressão simplifica significativamente o desenho de uma central PRO, e elimina uma série de pequenos consumos parasíticos de energia (Loeb, 2002). Semelhante configuração seria eventualmente adoptada pela *Norwegian national power company* (Statkraft) nas suas primeiras instalações experimentais (Skilhagen et al., 2008). Vários investigadores tomaram parte na história recente da PRO. Statkraft e a Fundação para a Investigação Científica e Industrial do Instituto de Tecnologia Norueguês (SINTEF), publicaram dois documentos realçando o potencial global, e regional, da tecnologia PRO (Aaberg, 2003; Thorsen e Holt, 2005). Este trabalho seria o prelúdio da sua mais notável contribuição para o desenvolvimento da PRO, que começou no final da década (a central piloto de PRO, localizada em Hurum, Tofte). Entretanto Seppälä et al., fizeram várias publicações abrangendo tanto a modelação (1999, 2003), como

experiências, (2002, 2004) e configurações de sistemas (2001).

2.6 - Modelo Teórico

Em 1990, Reali et al., fazendo uso de técnicas numéricas, calcularam o perfil de concentração de sal, na camada porosa de suporte, em membranas assimétricas (também referidas em alguma literatura como anisotrópicas) sob condições de PRO. Este estudo realçou a importância das características intrínsecas das membranas: coeficiente de permeabilidade à água (A), coeficiente de permeabilização de sal (B), espessura da camada porosa de suporte (t) e difusividade efectiva de sal (D) na permeabilidade de água e sal através da membrana. Os perfis de concentração de sal, na camada porosa de suporte de membranas assimétricas, foram também determinados analiticamente num estudo posterior (Vilhena, 1992).

Segundo *Van't Hoff*, uma qualquer mistura (que podemos designar por m), possui uma pressão osmótica intrínseca π_m . Esta, não depende da natureza do soluto. A lei com o mesmo nome (*Van't Hoff*), que é uma aproximação para soluções diluídas, descreve a pressão osmótica da seguinte forma:

$$\pi_m = \frac{RT_m}{V_m} \sum_{i=1}^p n_{i,m} \quad (2.1)$$

sendo R a constante universal dos gases, T_m a temperatura da mistura m , em Kelvin, V_m o volume em metros cúbicos e $n_{i,m}$ a quantidade de cada substância, em moles. O diferencial de pressão ($\Delta\pi$) entre duas misturas (1 e 2) é simplesmente:

$$\Delta\pi = \pi_2 - \pi_1 \quad (2.2)$$

Esta teoria é desenvolvida posteriormente, sendo adicionadas variáveis ao modelo desenvolvido por Lee et al., 1981, e usado como referência da performance PRO. Neste modelo a equação geral que descreve o fluxo de água tem o seguinte formato:

$$J_w = A(\Delta\pi - \Delta P) \quad (2.3)$$

Em que J_w é o fluxo de água (m.s^{-1}), A o coeficiente de permeabilidade da membrana à água ($\text{m.s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$), $\Delta\pi$ o diferencial de pressão osmótica (Pa) e ΔP o diferencial de pressão hidrostática (Pa), através da membrana. Em PRO a densidade de potência W (W.m^{-2}), é igual ao produto entre o fluxo de água e o diferencial da pressão hidrostática através da membrana:

$$W = J_w \Delta P = A(\Delta\pi - \Delta P) \Delta P \quad (2.4)$$

Derivando a Eq. (2.4) em ordem a ΔP , conclui-se que W atinge o seu máximo ($W_{m\acute{a}x}$) quando $\Delta P = \Delta\pi/2$. Substituindo o valor na Eq. (2.4), obtém-se:

$$W_{m\acute{a}x} = A \frac{(\Delta\pi)^2}{4} \quad (2.5)$$

Dependendo da análise pretendida, e da estrutura da membrana (simétrica ou assimétrica), o potencial osmótico ($\Delta\pi$) a considerar será diferente. A Figura 2.4 apresentada abaixo, é descrita com algum detalhe nos pontos que lhe seguem.

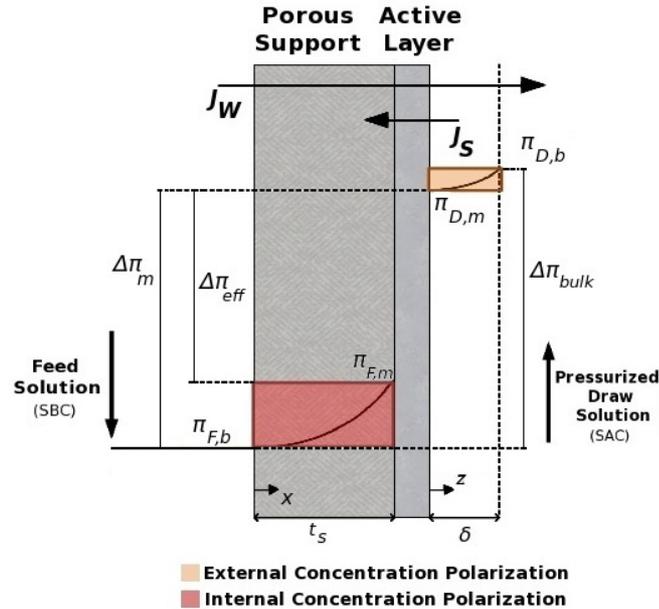


Figura 2.4 – Representação esquemática dos potenciais osmóticos numa membrana assimétrica. Potencial osmótico das soluções, $\Delta\pi_{bulk}$ (SAC e SBC, potencial máximo possível); potencial osmótico da membrana, $\Delta\pi_m$ (deduzido o efeito atenuante resultante da ECP); potencial osmótico efectivo ou real, $\Delta\pi_{eff}$ (que é o que se obtém na realidade, após dedução do efeito atenuante de ECP e ICP).

- Potencial osmótico das soluções envolvidas no processo:

$$\Delta\pi = \Delta\pi_{bulk} = \pi_{D,b} - \pi_{F,b} \quad (2.6)$$

O factor $\Delta\pi_{bulk}$ (ver Figura 2.4) é o diferencial da pressão osmótica entre soluções, sendo o potencial máximo que o sistema permite obter, não se contabiliza ICP nem ECP, e depende apenas das concentrações de soluto na SAC ($\pi_{D,b}$ ou π_{SAC}) e SBC ($\pi_{F,b}$ ou π_{SBC}). Este cálculo é igual para membranas simétricas e assimétricas uma vez que não depende da estrutura da membrana usada, mas sim da concentração das soluções envolvidas.

- Potencial osmótico e efectivo da membrana simétrica (ver imagem 2.3 (a)):

$$\Delta \pi = \Delta \pi_m = \Delta \pi_{eff} = \pi_{D,m} - \pi_{F,m} = \pi_{D,b} \exp\left(-\frac{J_W}{k_D}\right) - \pi_{F,b} \exp\left(\frac{J_W}{k_F}\right) \quad (2.7)$$

A expressão (2.7) é da autoria de McCutcheon e Elimelech, 2007. O termo $\Delta \pi_m$ é o diferencial de pressão osmótica da membrana. Este contempla o efeito de ECP, sendo a ICP considerada nula ou desprezável em membranas simétricas. Tal como no modelo anterior, é considerada uma membrana ideal com total rejeição da SAC e SBC. Na equação, o factor $\pi_{D,m}$ é o potencial osmótico da membrana, no lado do soluto, após contabilizado o efeito atenuador da ECP no potencial osmótico da SAC ($\pi_{D,b}$), que neste caso é dilutivo e provoca uma redução do seu valor, ou seja, $\pi_{D,m} < \pi_{D,b}$. O factor $\pi_{F,m}$ é o potencial osmótico apresentado pela membrana, no lado do solvente, depois de subtraído o efeito atenuador da ECP no potencial osmótico da SBC, que neste caso é concentrativo e provoca um aumento do valor, ou seja $\pi_{F,m} > \pi_{F,b}$, reduzindo assim o diferencial da potência osmótica. Daqui resulta que $\Delta \pi_m < \Delta \pi_{bulk}$. Não havendo mais elementos atenuadores a considerar neste caso (membranas simétricas), pode-se concluir que $\Delta \pi_m = \Delta \pi_{eff}$. O factor k_D presente na equação é o coeficiente de transferência de massa da SAC e o k_F o coeficiente de transferência de massa da SBC. Há ainda a referir que as membranas simétricas não são usadas em PRO, pelo que o modelo em causa apesar de válido não é muito utilizado.

- Potencial osmótico da membrana assimétrica:

A equação (2.7) também pode ser utilizada para calcular o potencial osmótico da camada activa de uma membrana assimétrica, no entanto esse cálculo não tem grande relevância uma vez que para se determinar o potencial osmótico efectivo (ou real) há que contabilizar também a ICP, e esta tem um efeito atenuador consideravelmente superior à ECP. Apesar de na Figura 2.4 não estar representada a ECP do lado da SBC, ela existe, mas o seu contributo é diluído na ICP por ser consideravelmente inferior.

- Potencial osmótico efectivo (ou real), da membrana assimétrica (é contabilizada ICP e ECP):

$$\Delta \pi = \Delta \pi_{eff} = \pi_{D,m} - \pi_{F,m} = \pi_{D,b} \exp\left(-\frac{J_W}{k_D}\right) - \pi_{F,b} \exp(J_W K) \quad (2.8)$$

Este modelo de McCutcheon e Elimelech, 2007 (específico para PRO), assume

que a camada de suporte não cria resistência hidráulica ao transporte do solvente, e que o soluto entra livremente na estrutura de suporte da membrana, de tal forma que não ocorre ECP concentrativa na camada de suporte. Para além disso, a ICP é tão grande que a ECP concentrativa pode ser negligenciada. Esta equação (2.8), descreve e permite modelar de forma precisa o comportamento do fluxo osmótico em membranas assimétricas em processos PRO. A $\Delta\pi_{eff}$ é a pressão osmótica efectiva ou real (contempla o efeito da ECP e ICP), k_D é o coeficiente de transferência de massa da SAC e K é a resistividade de difusão do soluto dentro da camada porosa de suporte.

O valor de k (coeficiente de transferência de massa) depende da dinâmica hidrostática do sistema, e poderá ser relacionado com o número de *Sherwood* da seguinte forma:

$$k = \frac{ShD}{d_h} \quad (2.9)$$

A relação entre valores que permite modelar os efeitos da ECP é descrita por Mulder, 1996:

$$\text{Escoamento laminar } (R_e \leq 2100) : \quad Sh = 1,85 \left(R_e Sc \frac{d_h}{L} \right)^{0,33} \quad (2.10)$$

$$\text{Escoamento turbulento } (R_e > 2100) : \quad Sh = 0,04 R_e^{0,75} Sc^{0,33} \quad (2.11)$$

Note-se que a Eq. (2.10) é um modelo empírico simplificado e a (2.11) é uma relação empírica derivada de resultados experimentais, não sendo necessariamente válidos para modelar a ECP em processos de FO/PRO.

A resistividade de difusão do soluto dentro da camada porosa de suporte (K), é definida por:

$$K = \frac{t \tau}{D \varepsilon} = \frac{S}{D} \quad (2.12)$$

Onde t , τ e ε são respectivamente a espessura, tortuosidade e porosidade da camada de suporte, e D é o coeficiente de difusão do soluto na SAC. O termo $t \tau / \varepsilon$ é frequentemente referido como parâmetro estrutural da membrana (S). O K pode ser utilizado para determinar a influência da ICP no fluxo de água.

O fluxo reverso de sal, J_s , é relativo ao acréscimo da concentração de sal que migra da câmara onde está a SAC para a câmara onde se encontra a SBC e é descrito pela

seguinte equação:

$$J_S = B \cdot \Delta C_S = B \cdot (\pi_{D,m} - \pi_{F,m}) \quad (2.13)$$

B é o coeficiente de permeabilidade da membrana ao sal ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$).

O modelo descrito foi validado na época para condições FO e RO, sendo só mais tarde validado em condições PRO num estudo de Achilli et al. (2009), como já foi referido.

No final da década de 2000, e como parte de uma investigação teórica e experimental relativamente à PRO, Achilli et al., 2009, expandiram o modelo desenvolvido por Lee et al., 1981, incorporando neste o conceito de ECP. Resultados experimentais, relativos à densidade de potência e fluxo de água, foram obtidos utilizando uma membrana feita à medida, à escala laboratorial, que consistia numa membrana de FO de folha lisa de triacetato de celulose. Os resultados aproximaram-se em larga medida aos modelos de previsão, e foram observadas densidades de potência excedendo os $5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$. Constatou-se uma densidade de potência substancialmente reduzida devido ao efeito ICP. Foram feitas análises de sensibilidade, para avaliar a influência das características da membrana nessa mesma densidade de potência. Os resultados indicam que, para haver um aumento de, pelo menos, uma ordem de grandeza, é necessário um esforço combinado de aumento da permeabilidade da membrana (A), e redução na resistividade da camada de suporte (K). Caso uma membrana PRO fosse desenvolvida para ter a permeabilidade de uma membrana de nanofiltração (com baixa permeabilidade ao sal) e camada de suporte com um décimo da espessura das membranas atuais (mas com força estrutural elevada) então, densidades de energia de $30 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ poderiam ser alcançadas (Achilli e Childress, 2010).

2.7 - Considerações Relativas a Membranas

Uma membrana é uma estrutura semipermeável, que serve de barreira selectiva para uma filtração à escala molecular de uma solução (Strathmann, 1990). Esta barreira, que controla através da sua superfície uma transferência de massa, permite a passagem de alguns componentes de uma solução, restringindo a passagem de outros gerando assim duas correntes diferentes: o filtrado ou permeado e o rejeitado ou retentado. Este último é constituído por partículas que não atravessam a membrana, devido à sua dimensão ser superior ao tamanho médio dos poros desta (Cheryan, 1998 e Ordóñez, 2005).

Para a criação de membranas de elevada eficiência é necessário ter em consideração diversos factores; esta deve possuir uma espessura extremamente fina e apresentar uma distribuição estreita de tamanho de poros, para que o resultado seja uma combinação de selectividade elevada e baixa resistência ao transporte. A sub-camada porosa de suporte deve também apresentar uma resistência pouco significativa ao transporte, boa resistência química e mecânica, não descurando, no entanto, um custo reduzido de produção para que sejam competitivas (Chung et al., 1997).

Existem diversos tipos de membranas, e estas, segundo Habert et al. (2006) podem ser classificadas quanto à capacidade selectiva, material de origem, estrutura e fluxo de permeado.

2.7.1 - Capacidade Selectiva

A Tabela 2.2, apresentada abaixo, mostra a classificação das membranas para o tipo de processo de separação pretendido, referindo o tamanho típico das partículas, o diâmetro que os poros devem ter, referindo ainda alguns exemplos de materiais enquadrados por tipo de processo de filtração.

Tabela 2.2 - Classificação das membranas nos Processos de Separação por Membranas (PSM), adaptada (Richardson, 2002).

Processo	Separação por tamanho	Diâmetro dos poros	Exemplos de materiais
Microfiltração	10 - 0,1 μm	0,1 a 0,2 μm	Colóides grandes; células microbianas
Ultrafiltração	<0,1 μm - 5 μm	0,01 μm	Emulsões; colóides; macro-moléculas
Nanofiltração	\cong 1 nm	0,001 μm	Sais dissolvidos; compostos orgânicos
Osmose Inversa	< 1 nm	< 0,001 μm	Compostos orgânicos; sais monovalentes

2.7.2 - Materiais Utilizados na Construção de Membranas

As membranas podem ser produzidas a partir de uma ampla diversidade de materiais (Petrus, 1997; Habert et al. 2006), dividindo-se em biológicas (vivas ou não vivas) e sintéticas (orgânicas ou inorgânicas). Para aplicações PRO têm sido predominantemente usados os seguintes materiais:

- CA, Acetato de Celulose

Este material possui uma série de características vantajosas, tais como: um elevado grau de hidrofobicidade, que favorece um elevado fluxo de água e baixa propensão para *fouling* (entupimento ou formação de depósitos), boa resistência mecânica, alta disponibilidade e boa resistência à degradação por cloro e outros oxidantes (Zhao et al., 2012; Zhang et al., 2010; Geise et al., 2010). A história deste material nos processos de separação com membranas remonta aos anos 50 (Reid e Breton, 1959; Reid e Koppers, 1959). Actualmente é utilizada uma variante deste material, o triacetato de celulose (CTA) que permite atingir fluxos de água de $18,6 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$, usando água desionizada como SBC e uma solução de NaCl a 0,5M como SAC (Wang, et al., 2012). A densidade de potência obtida atingiu os $1,3 \text{ W.m}^{-2}$ (Gerstandt, et al, 2008).

Limitações deste tipo de material devem ser tomadas em consideração para o desenvolvimento de membranas PRO, entre estas limitações incluem-se: ataque biológico, pH (4-6), temperatura ($<35^{\circ} \text{C}$), devido à propensão para a hidrólise (Wang et al., 2012).

- TFC, Filme de Compósito Fino

Recentemente vários tipos de membranas de compósito de folha plana e de fibra oca foram produzidas para aplicações FO e PRO (Wang et al, 2012; Wang et al., 2007; Setiawan et al., 2010; Tiraferri et al., 2011; Wei et al., 2011; Yip et al., 2011). De uma forma geral, a estratégia de construção destas membranas é baseada nas técnicas de fabrico de membranas RO, nomeadamente, a camada porosa de suporte e a camada activa fina de poliamida são preparadas usando um método de inversão de fase e polimerização interfacial, respectivamente. Um conjunto de investigadores denominado “*The Elimelech Group*”, estabelecido na Universidade de Yale, investigou o impacto na performance, que a morfologia da camada porosa de suporte da membrana tem em aplicações FO. Os resultados obtidos sugerem que tanto a concentração do polímero, como a composição do solvente desse mesmo polímero, afectam a morfologia da camada microporosa de suporte (Tiraferri et al., 2011). Actualmente este material apresenta desempenhos superiores ao CA (Logan e Elimelech, 2012; Yip et al., 2011; Yip e Elimelech, 2011).

2.7.3 - Estrutura e Fluxo de Permeado

Do ponto de vista estrutural, as membranas podem ser divididas em 2 categorias:

- Membranas simétricas (em alguma literatura referidas como isotrópicas). Apresentam uma espessura entre 100 e 200 μm . São uniformes ao longo de toda a sua estrutura, de densidade constante. Possuem selectividade absoluta, o que significa que retêm todas as partículas de diâmetro superior ao poro nominal. Em termos de morfologia, e pelo facto de terem uma composição e estrutura uniformes por toda a membrana, podem ser porosas ou densas (Baker, 2004).
- Membranas assimétricas (em alguma literatura são chamadas anisotrópicas). São constituídas por uma camada, muito fina e homogénea, cuja espessura pode variar entre 0,1 e 0,5 μm , que é suportada por uma camada porosa com uma espessura de 50 a 150 μm . Cheryan, 1998, considera que a assimetria está associada à estrutura interna da membrana. Quanto à morfologia, estas membranas possuem uma série de camadas, cada uma delas com estrutura e permeabilidades diferentes. Assim, uma membrana assimétrica típica, possui uma camada fina relativamente densa, suportada por uma camada aberta de substrato microporoso, mais espesso. A camada superficial efectua a separação, sendo a principal barreira do fluxo através da membrana, enquanto a camada porosa serve apenas de suporte (Baker, 2004).

2.7.4 - Módulos de Membranas

Unidades à escala industrial que fazem uso de membranas, requerem geralmente milhares de metros quadrados de membrana para executar eficazmente os processos para os quais a unidade (ou central) foi desenhada. Assim, são necessárias estruturas que permitam compactar as membranas em conjuntos que sejam, simultaneamente eficientes e economicamente viáveis. Estas estruturas têm o nome de módulos de membranas. O desenvolvimento da tecnologia, que permitiu a produção de módulos de membranas de baixo custo, resultou num grande avanço, já que permitiu a utilização de membranas em processos a nível comercial, nas décadas de 60 e 70. Os desenhos iniciais eram baseados em tecnologias de filtração simples, consistiam em membranas de placas planas (*plate-and-frame modules*), utilizadas num qualquer processo de filtração. Membranas em forma tubular (*tubular modules*), com 1 a 3 cm de diâmetro, foram desenvolvidas

praticamente na mesma altura das placas planas. Ambos os desenhos se mantêm em utilização, mas devido ao custo elevado que apresentam foram postas de parte na maioria das aplicações em detrimento de outros 2 desenhos, o módulo em espiral (*spiral-wound module*) e o módulo de fibra oca (*hollow fiber module*) (Baker, 2004).

- Módulos de Placas Planas

Estes módulos encontram-se entre os primeiros modelos a serem desenvolvidos, proporcionam um bom controle de fluxo, tanto do lado do permeado como do lado da alimentação, mas o elevado número de placas espaçadoras e vedantes levam a um elevado custo do módulo.

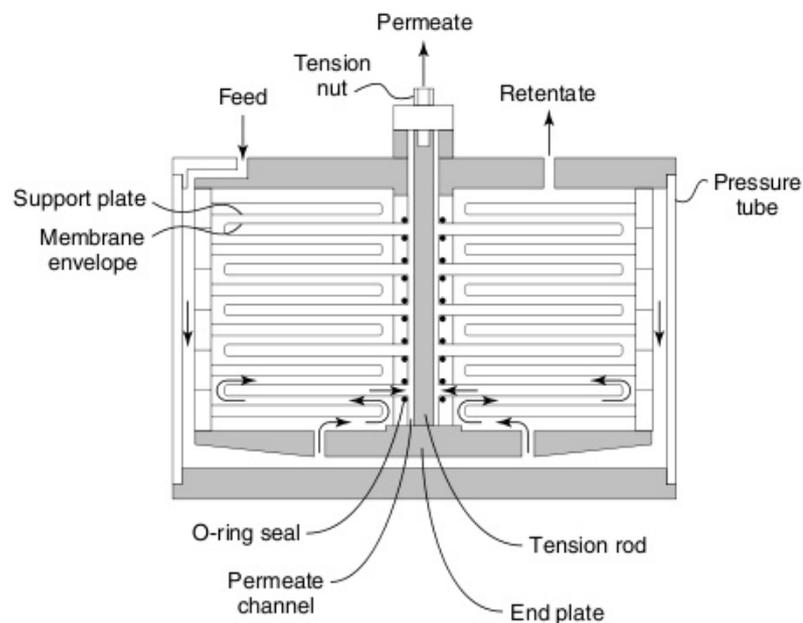


Figura 2.5 - Esquema de um módulo de placas planas (Baker, 2004).

Para além de dispendiosos quando comparados com outras opções, apresentam ainda algumas deficiências, como fugas nas juntas de ligação que existem em cada uma das placas (Baker, 2004). Estes módulos (ver esquema na Figura 2.5) são utilizados em aplicações de pequena escala.

- Módulos Tubulares

Estes módulos estão limitados a aplicações de ultrafiltração, nas quais o benefício da resistência da membrana ao *fouling* (formação de depósitos), devido à boa dinâmica de fluídos que o módulo apresenta, se sobrepõe ao elevado custo. Tipicamente, os tubos

consistem num suporte em papel poroso ou fibra de vidro, com a membrana formada no interior dos tubos, tal como ilustrado na Figura 2.6 (Baker, 2004).



Figura 2.6 - Desenho típico de módulos tubulares (Baker, 2004).

- Módulos em Espiral

O desenho utilizado nestes módulos pode ser, mais, ou menos complexo, sendo que o mais simples consiste num envelope de membranas e espaçadores, tecido à volta de um tubo colector central, perfurado, que recolhe o fluído. O módulo é colocado dentro de um veículo de pressão tubular. A alimentação passa axialmente no sentido descendente do módulo, através do envelope da membrana. Uma porção passa através do envelope, onde entra numa espiral, dirigindo-se para o centro e sai através do tubo colector.

A área de membrana destes módulos varia tipicamente entre 0,2 e 1 m². Módulos à escala industrial contêm vários envelopes de membrana, cada um com 1-2 m², enrolados à volta de um cano colector central. Um tubo de 8 polegadas de diâmetro, contendo 6 módulos, tem entre 100-200 m² de área de membrana (Baker, 2004). Um exemplo de módulo em espiral está ilustrado na Figura 2.7.

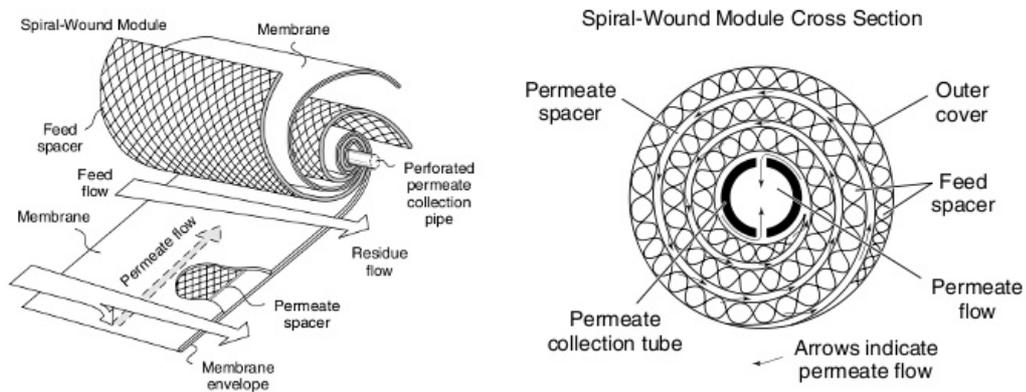


Figura 2.7 - Desenho de um módulo em espiral (adaptado de Baker, 2004).

- Módulos de Fibra Oca

Os módulos de fibra oca existem em duas geometrias. Na primeira, designada *shell-side feed*, o sistema é pressurizado pelo exterior (*shell*), o permeado passa através da parede de fibras, e sai através da abertura nos terminais da fibra, tal como ilustrado na Figura 2.8 (a). Esta configuração é de fácil construção e permite integrar num módulo uma grande área de membrana, tornando-se um sistema bastante económico. Uma vez que as paredes da fibra terão que suportar uma pressão hidrostática elevada, estas fibras apresentam diâmetros reduzidos e paredes espessas, tipicamente 50 μm de diâmetro interno e 100 a 200 μm de diâmetro externo.

Esta geometria sofre de um problema de perda de pressão no lado do permeado, já que o canal é estreito, e apresenta uma elevada resistência à passagem do fluido, desenvolvendo uma quebra de pressão ao longo do comprimento do canal permeável. Apresenta também problemas significativos ao nível da polarização da concentração (PC), difíceis de contornar porque são intrínsecos ao desenho. Um método utilizado para minimizar o problema da PC é o chamado *cross-flow* ou corrente cruzada, que resulta num módulo com relativamente boa distribuição de fluido ao longo da superfície da membrana.

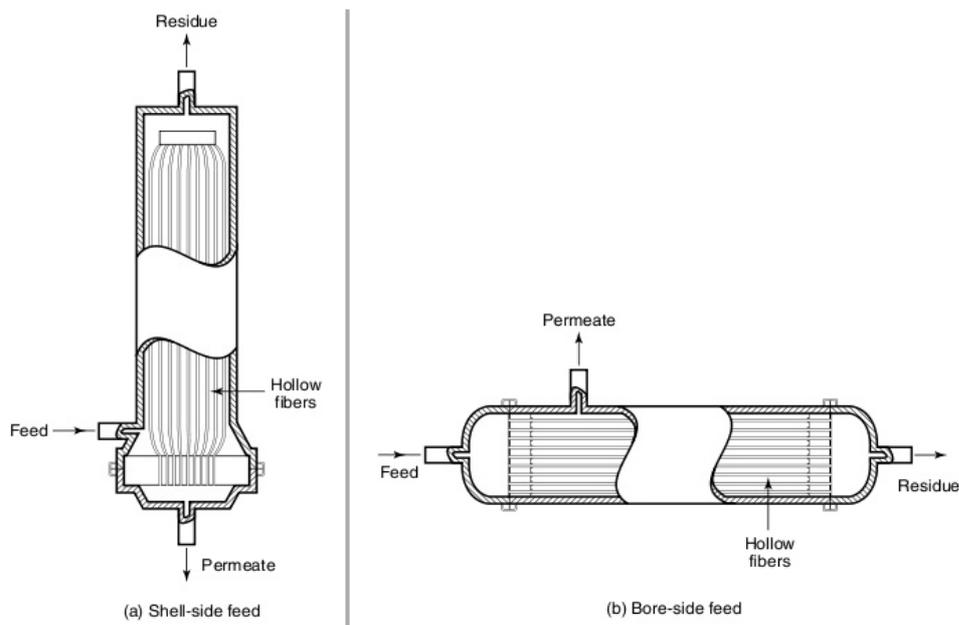


Figura 2.8 - Desenho de módulos de fibra oca. (a) Configuração *Shell-side feed*; (b) Configuração *Bore-side feed*. (adaptado de Baker, 2004).

A segunda geometria para este tipo de módulo é referida na literatura como *bore-side feed*. As fibras, neste caso, são abertas em ambos os lados, e o fluido de alimentação circula através destas, sendo pressurizado no interior do módulo forçando o permeado a sair para o exterior, tal como ilustrado na Figura 2.8 (b). Para minimizar a quebra de pressão nas fibras, o diâmetro desta configuração é normalmente maior do que o anteriormente referido. Esta geometria é utilizada em sistemas de baixa ou média pressão e apresenta um bom controlo da PC, já que não existe estagnação no movimento do fluido, nem são produzidos espaços mortos.

A clara vantagem destes módulos, reside na possibilidade de integrar consideráveis áreas de membrana numa só unidade. A dimensão dessa vantagem pode ser entendida se considerarmos um módulo em espiral (*spiral-wound*) com 8 polegadas de diâmetro e 40 polegadas de comprimento. Um módulo deste género contém cerca de 20-40 m² de área de membrana. Um módulo de dimensão equivalente, de fibra oca, construído com fibras de diâmetro de 100 μm, conterá o equivalente a 300 m² de área de membrana, cerca de 10 vezes mais a área do que o módulo em espiral. Consoante o diâmetro das fibras inseridas no módulo aumenta, a área do módulo diminui. Dentro dos módulos de fibra oca, e dependendo do fim para o qual o módulo é utilizado, unidades de dimensões externas semelhantes podem ter áreas internas de membrana que variam entre os 16 e os

315 m², dependendo da densidade de empacotamento, que pode variar entre os 5 e os 100 cm²/cm³ (Baker, 2004).

- Módulos Rotativos e Vibratórios

Em todos os módulos descritos até ao momento, quando o processo pretende ser de separação, o fluido é bombeado a alta velocidade por forma a controlar a PC. No entanto, há aplicações em que isso não acontece, sendo que para minimizar a PC foram desenvolvidos alguns módulos rotativos e vibratórios com o objectivo de criar agitação directamente no interior da estrutura, melhorando assim o desempenho do sistema. No entanto, é referido na literatura que estes são dispendiosos quando comparados com soluções alternativas e, como tal, são economicamente pouco interessantes.

- Seleção de Módulos

Tabela 2.3 - Parâmetros a considerar, na selecção de módulos de membranas (Baker, 2004).

Parâmetro	Fibras ocas finas	Fibras capilares	Espiral	Planas	Tubulares
Custo de produção (US\$/m ²)	5-20	10-50	5-100	50-200	50-200
Controlo da PC	Má	Boa	Moderada	Boa	Muito boa
Queda de pressão no lado do permeado	Alta	Moderada	Moderada	Baixa	Baixa
Adequação para operação em alta-pressão	Sim	Não	Sim	Sim	Marginal
Limitado a membranas específicas	Sim	Sim	Não	Não	Não

A selecção do módulo mais adequado para um determinado processo deverá ter em conta uma série de factores, alguns dos quais representados na Tabela 2.3. O factor económico é sempre importante, e neste caso é difícil de quantificar porque o preço de venda de um determinado módulo, com um mesmo desenho, pode variar bastante dependendo da aplicação onde será utilizado. Geralmente módulos de alta-pressão são mais dispendiosos que os de baixa-pressão (Baker, 2004).

2.7.5 - Métodos de Filtração nos Processos de Separação por Membranas

Os processos de separação por membranas (PSM) podem ocorrer de duas formas:

- Fluxo de alimentação direccionado perpendicularmente à membrana, também conhecido por *dead-end filtration*.

- Fluxo de alimentação direccionado tangencialmente à membrana, também conhecido por *cross-flow filtration*.

Assim, e de acordo com Cheryan (1998) poderão existir diferenças significativas nos processos de filtração. No chamado sistema de filtração convencional (*dead-end filtration*), o escoamento do fluido ocorre perpendicularmente, isto leva a um depósito do soluto sobre a membrana, favorecendo a PC (Mulder, 2000). Isto resulta numa diminuição do fluxo de permeado e conseqüentemente num decréscimo considerável no desempenho do sistema. Esta configuração é exequível, apenas, em soluções que contenham baixo teor de sais/sólidos, como é o caso da água doce.

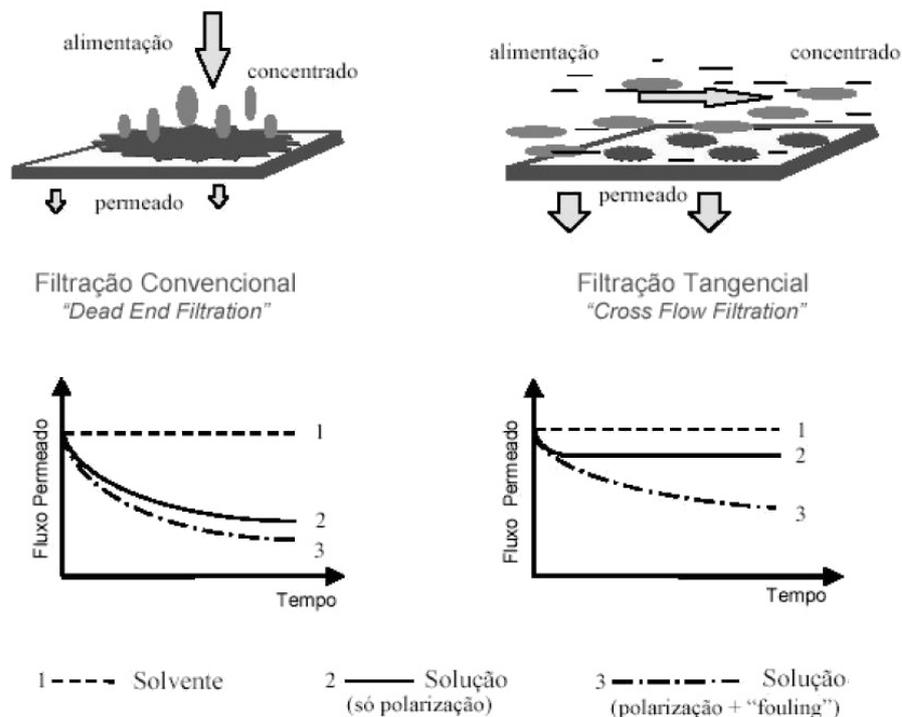


Figura 2.9 - Esquema de filtração convencional e tangencial e respectivos fluxos de permeado (adaptado de Camelo, 2011).

A Figura 2.9 ilustra as diferenças entre os métodos referidos e respectivo comportamento de fluxos.

Em sistemas de filtração tangencial, o permeado esco transversalmente à superfície da membrana mas o fluido esco paralelamente à superfície da membrana, existindo por isso um transporte contínuo do soluto retido do lado da alimentação (que tenderia a acumular na superfície). Isto resulta num fluxo constante, tornando assim o processo mais eficiente (Mulder, 2000; Baker, 2004; Habert et al., 2006). Este é o método mais

viável para processamento de grandes volumes de alimentação, e em processos contínuos (Dziezak, 1990) como é o caso da PRO.

2.8 – Considerações Relativas a Permutadores de Pressão

Os permutadores de pressão (PES - *Pressure Exchange Systems*) são equipamentos utilizados há mais de 30 anos em minas, com benefícios comprovados na poupança de energia (Geisler et al., 1999). Posteriormente passaram a ser utilizados em processos osmóticos, primeiramente em RO, já que reduziam o consumo energético, e consequentemente o preço da água tratada, e só mais tarde em PRO.

Durante a fase de investigação de dispositivos que pudessem recuperar/reciclar energia nos processos em causa, foram também estudadas turbinas pelton, entretanto abandonadas.

Os PES consistem em câmaras pressurizadas por um líquido com duas válvulas em cada extremo (ver Figura 2.10), um conjunto de tubos, uma bomba de circulação, e por fim, um dispositivo que controla a operação automática da unidade.

Essa operação consiste na transferência da pressão do fluido de saída, ou rejeitado (em RO, água de elevada concentração salina; em PRO, tipicamente água salobra), para o fluido de entrada, que vai alimentar as membranas (tanto em RO como em PRO, água salgada). Há portanto uma permuta directa de pressão entre o fluido de saída (que sai a alta pressão dos módulos de membranas), e o fluido de entrada (que entra a baixa pressão), elevando-lhe desta forma a pressão, o que corresponde a um ganho energético elevado através da recuperação de energia, que de outro modo seria desperdiçada.

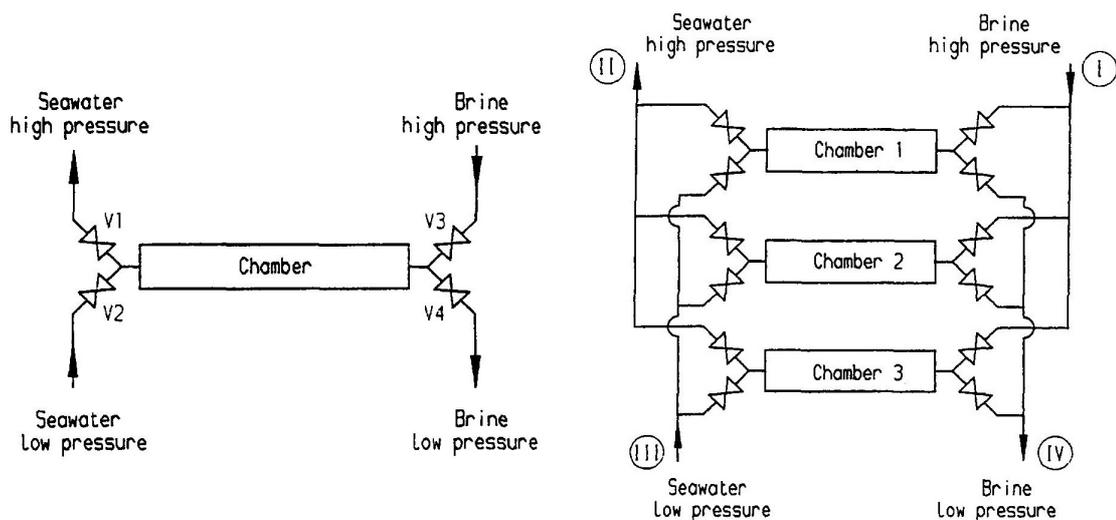


Figura 2.10 - Esquemático de PES de câmara única (esquerda) e câmara tripla (direita).

O ciclo de funcionamento da câmara de um PES é activado pelas válvulas e compreende os seguintes passos:

- A câmara é inundada com água salgada, a baixa pressão.
- Pressuriza-se a água salgada na câmara, através da aplicação da pressão de operação do fluido de saída dos módulos de membranas, que passamos a referir como “rejeitado”.
- A água salgada é encaminhada para os módulos de membranas a alta pressão, que é induzida pela entrada do rejeitado na câmara. Este passo termina quando toda a água salgada abandona a câmara, ou esta está completamente preenchida pelo rejeitado.
- É despressurizada a câmara.
- A câmara é inundada com água salgada através de bombeamento, descartando o rejeitado. Assim que a câmara esteja cheia, inicia-se novo ciclo.

Um PES de uma câmara funciona de forma descontínua, enquanto um dispositivo de três câmaras apresenta um fluxo de entrada/saída contínuo, como se pode ver na Figura 2.10.

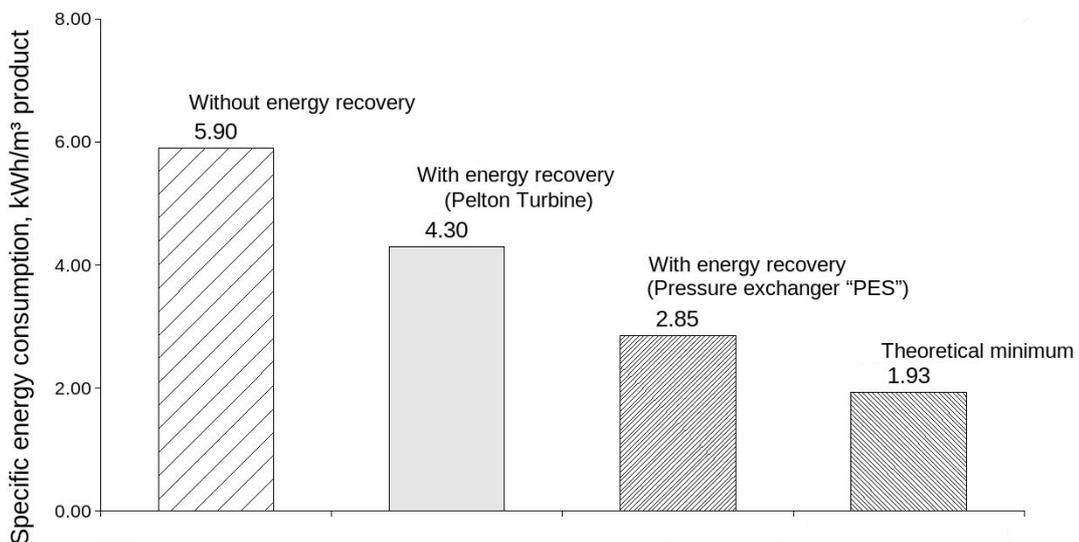


Figura 2.11 - Consumo de energia específico de uma unidade de RO para tratamento de água.

Geisler et al. (1999) apuraram, teoricamente e através de simulação matemática, que numa unidade de RO o consumo energético por m³ de água tratada decresce cerca de 35% com a utilização de um permutador de pressão. Sendo o valor teórico mínimo de

consumo energético de 1,93 kWh/m³ (de água tratada), uma unidade de RO sem qualquer dispositivo de recuperação de energia, consome tipicamente cerca de 5,90 kWh/m³. Com uma turbina (pelton), integrada como dispositivo de recuperação, esse consumo desce para 4,30 kWh/m³, tornando-se a redução ainda mais expressiva se for utilizado um PES. Nesse caso, como se pode ver no gráfico da Figura 2.11, o consumo energético é reduzido para 2,85 kWh/m³.

Para além do elevado rendimento, de cerca de 98%, os dispositivos PES caracterizam-se por uma considerável flexibilidade relativamente ao volume de líquido a processar, bastando para isso aumentar o volume das câmaras.

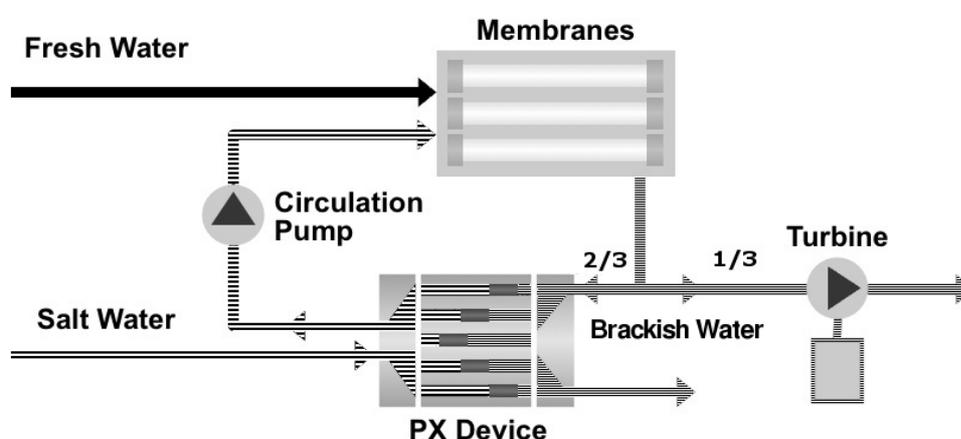


Figura 2.12 - Localização de um PES no circuito de uma unidade PRO.

A Figura 2.12 mostra a localização de um permutador de pressão (PES ou *PX device* na imagem), no circuito de uma unidade PRO. Este, recebe cerca de 2/3 do fluido (a alta pressão) proveniente dos módulos de membranas (resultante do processo PRO) permutando essa pressão para a água salgada (baixa pressão) elevando-a à entrada dos módulos de membranas. Isto garante uma pressão óptima de funcionamento em regime nominal, que se situa entre os 11 e os 15 bar (Skilhagen et al., 2008). O fluido restante (água salobra: água do mar diluída com água doce), alimenta uma turbina produzindo assim energia elétrica.

O aspecto do dispositivo pode ser visto na Figura 2.13.

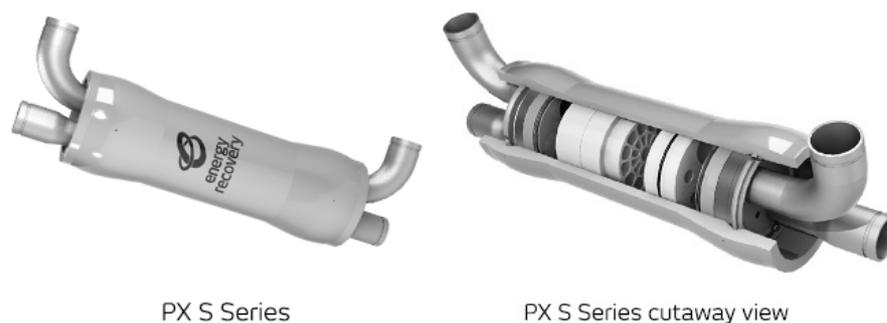


Figura 2.13 - Permutador de pressão da série PX-S da energy recovery™.

2.9 - Central Piloto de Tofte, Noruega

No final da década de 2000, Statkraft e SINTEF, 2008, revelaram mais informação sobre o trabalho PRO que tinham desenvolvido. Este incidia na investigação experimental em membranas não comerciais (Skilhagen et al., 2008; Gerstandt, 2008), explorando as características desejadas para membranas PRO (Thorsen e Holt, 2009). Estabeleceram que, para tornar a PRO rentável no mercado energético Norueguês, a densidade de potência da membrana deverá estar compreendida entre 4 e 6 W.m⁻² (Gerstandt, 2008).

A 24 de Novembro de 2009, mais de 30 anos depois da primeira experiência de PRO conduzida por Loeb, 1973, a Statkraft abriu a primeira instalação protótipo a usar PRO, na Noruega (Statkraft Press Centre, 2009).

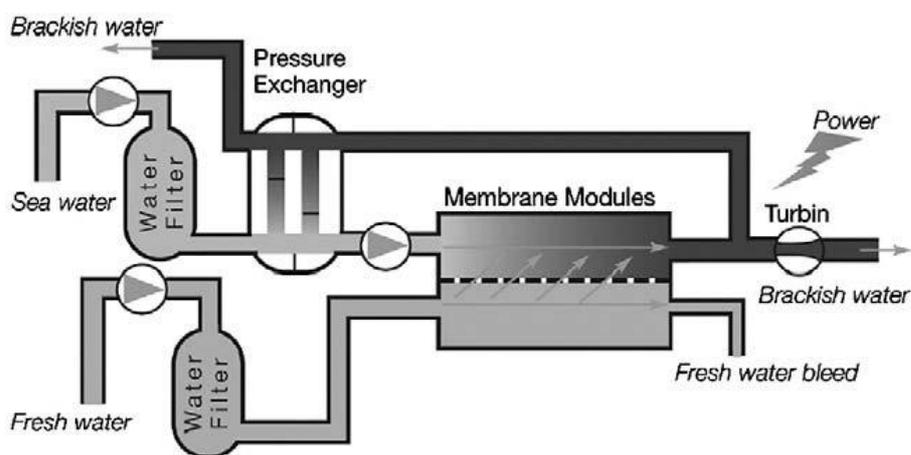


Figura 2.14 - Diagrama esquemático da instalação protótipo PRO, que iniciou operações a 24 de Novembro de 2009. Desenhada e operada pela Statkraft (Skilhagen et al., 2008).

A configuração da central (Skilhagen et al., 2008) segue o esquema original proposto por Loeb, 2002 (Figura 2.14). Água proveniente de uma solução de baixo grau de

salinidade (SBC - água doce), representada na imagem no circuito inferior, é filtrada antes de entrar nos módulos de membranas (em espiral ou de fibra oca). Nos módulos, 80-90% da água doce é transferida por osmose, através das membranas semipermeáveis para o circuito pressurizado, onde existe uma solução de elevado grau de salinidade (SAC - água salgada), representada na imagem no circuito superior. O processo osmótico induz ao longo do tempo um aumento do volume no circuito de água pressurizada (Skilhagen e Aaberg, 2006), sendo essa energia posteriormente aproveitada a partir da despressurização da água, utilizando uma turbina hídrica, que pode ser vista na Figura 2.15.

A Figura 2.14 mostra ainda o circuito de água salgada (SAC), bombeada do mar e filtrada antes de entrar no circuito pressurizado e alimentar os módulos de membranas. Já no módulo, a SAC é diluída pela água doce que entra através da membrana. A volumetria de alimentação de água salgada é de cerca do dobro da volumetria da água doce. A água salobra (cinzento escuro, *brackish water*) é dividida em dois circuitos, cerca de 1/3 da água é encaminhado para a turbina para gerar electricidade, os restantes 2/3 são injectados nos permutadores de pressão (*pressure exchangers*) para pressurizar a alimentação de água salgada.

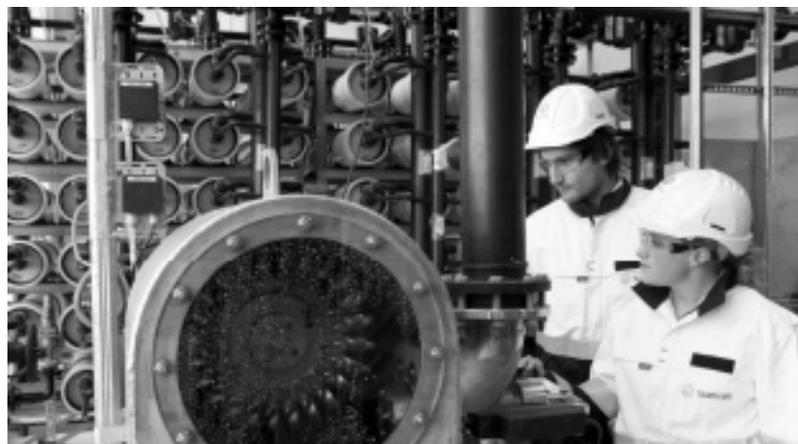


Figura 2.15 - Turbina de acção, Pelton, utilizada na central de Tofte para produção de energia eléctrica, pode ainda observar-se a matriz de módulos de membranas em segundo plano.

A central experimental PRO construída pela Statkraft foi desenhada para gerar 10 kW de potência. A empresa pretende ter decidida até ao final de 2013, a localização de uma nova central de maior envergadura, 2 MW (Statkraft Press Centre, 2012). Para além desta, está também já planeada a construção de uma central eléctrica de 25 MW

para 2015.

2.10 - Sumário, Desafios e Perspectivas

Apesar de existir uma quantidade considerável de material publicado sobre a PRO, existem poucos resultados experimentais relativos à densidade de potência. Nas últimas quatro décadas existem dois períodos temporais predominantes em que dados experimentais foram recolhidos - décadas de 70 e 2000. Existem cerca de 10 experiências de recolha de dados relevantes, das quais uma parte incide em SAC de concentração semelhante à da água do mar, enquanto noutras foi utilizada uma concentração superior à da água do mar (hipersalinas, de molaridade ou concentração cerca de 10 vezes superior à água do mar). Tal como esperado, as soluções hipersalinas obtiveram densidades de potência superiores. Estas soluções hipersalinas foram usadas com o objetivo de demonstrar a exequibilidade da tecnologia PRO em localizações muito específicas, tais como o Mar Morto ou o Grande Lago de Sal (Mehta e Loeb, 1978; Mehta e Loeb, 1979). No entanto, o princípio pode ser aplicado em zonas onde existam salinas, ajudando a combater o efeito da sazonalidade. Actualmente usa-se este acréscimo de salinidade obtido em centrais de dessalinização (RO), combinando esta água hipersalina (rejeitado) com água salgada, para produzir energia através do princípio já descrito, que reduz por um lado o preço por m³ da água tratada, e por outro, aumenta a eficiência energética destas unidades (Prante et al., 2014).

Pode constatar-se que os valores das densidades de potência, obtidos nos anos 2000, são 3 vezes superiores aos resultados iniciais, muito provavelmente graças à evolução das membranas e módulos de membranas, bem como aos materiais utilizados em investigações mais recentes.

Loeb et al., 1976, Loeb e Metha, 1979, Mehta e Loeb, 1978 e 1979, usaram inicialmente membranas de polímeros hidrofóbicos, desenvolvidas para aplicações de RO, obtendo resultados bastante abaixo do esperado. Posteriormente, membranas de água salgada para RO foram também consideradas inadequadas para aplicações PRO, devido à sua hidrofobicidade e camada de suporte inadequadas (Cath et al., 2006; McCutcheon e Elimelech, 2008). Posteriormente, membranas FO de acetato de celulose (Achilli et al., 2009; Gerstandt et al., 2008; Xu et al., 2010) e protótipos de membranas PRO de compósito de filme fino (TFC), foram utilizadas para melhorar a densidade de

potência. Também se concluiu que módulos RO não são adequados para aplicações PRO, por causa das diferenças intrínsecas entre os dois processos. Módulos PRO devem ser desenhados para maximizar a circulação do fluido em ambos os lados da membrana, enquanto no caso da RO os módulos necessitam apenas de circulação do lado da alimentação da membrana (Cath et al., 2006). Os módulos de fibra oca usados nas experiências iniciais (Loeb et al., 1976; Mehta e Loeb, 1978; Loeb e Mehta, 1979; Mehta e Loeb, 1979), não permitiam um fluxo de grande velocidade nos dois lados da membrana, o que resultava num desempenho reduzido (McCutcheon e Elimelech, 2006). Testes feitos em 2009 e 2010 em escala reduzida, com uso de módulos desenhados especificamente para aplicações PRO (Achilli et al., 2009; Thorsen e Holt, 2009), e módulos em espiral (*Hydrowell®*, HTI, Scottsdale, AZ) (Xu et al., 2010) estão a ser usados para aumentar a densidade de potência. Por exemplo, nas instalações da Statkraft utilizam-se módulos em espiral modificados.

Estudos recentes, indicam que tanto a concentração de polímeros, como a composição do solvente desse mesmo polímero, afectam a morfologia da camada de suporte da membrana (Tiraferri et al., 2011), em membranas TFC. Mais tarde, o mesmo compósito numa membrana de folha plana, constituída por uma camada activa de poliamida fina, e uma camada de suporte porosa de polissulfona (*polysulfone*) foi usada em PRO atingindo densidades de potência na ordem dos 5,7-10,0 W.m⁻² (Wang et al., 2012; Logan e Elimelech, 2012; Yip et al., 2011; Yip e Elimelech, 2011). A elevada densidade de potência foi atribuída à estrutura activa da membrana de poliamida, construída à medida para aplicações PRO. Esta apresenta uma difusão reversa de soluto moderada e uma estrutura da camada de suporte altamente porosa (Yip et al., 2011).

O desenvolvimento das membranas é a chave para o sucesso da tecnologia PRO, uma vez que é aí que reside a maioria dos constrangimentos, por outro lado, esse desenvolvimento ajudará também a tecnologia FO em aplicações como a dessalinização, indústria alimentar e tratamento de águas residuais (Wang et al., 2012). Os avanços mais significativos têm sido feitos pelos investigadores da Universidade de Yale e alguns investigadores de Singapura. O material mais promissor para o desenvolvimento de membranas é actualmente o TFC, já que membranas desenvolvidas em laboratório neste material, apresentaram desempenhos na ordem dos 10 W.m⁻², valores bastante mais elevados que o valor alvo para a rentabilização da PRO (5 W.m⁻²)

(Wang et al., 2012).

Para que a tecnologia PRO se possa tornar competitiva, terá de haver um acréscimo substancial na densidade de potência das membranas comerciais, redução do custo das membranas, ou aumento do tempo médio de vida dessas membranas (ou de alguma forma uma combinação entre estes fatores). Um mercado subsidiado, tal como existe na União Europeia poderá ser decisivo para a continuidade do desenvolvimento desta tecnologia, pelo menos até que os problemas existentes na tecnologia das membranas possa ser ultrapassado.

Apesar de muitos investigadores sugerirem a falta de investigação teórica e experimental para garantir o sucesso da PRO à escala real, vários artigos lançados em 2009 (Durrant, 2009; Fahey, 2009; Webb, 2009; Galbraith, 2009), referem que esta tecnologia está mais perto do que alguma vez esteve de se tornar uma opção viável, no panorama das energias renováveis e os resultados mais recentes relativos a densidades de potência (Wang et al., 2012; Logan e Elimelech, 2012; Yip et al., 2011; Yip e Elimelech, 2011) alinham nesse sentido. A central Norueguesa experimental é também uma prova disso.

3 - Desenvolvimento do Dispositivo Experimental

3.1 - Introdução

Como já foi referido anteriormente, na presente dissertação pretende-se desenvolver um protótipo para levar a cabo um estudo experimental do comportamento energético do potencial osmótico para diferentes gradientes de salinidade. Este protótipo deve permitir medir as grandezas físicas fundamentais envolvidas, nomeadamente: pressão hidrostática, concentração e temperatura das soluções (SAC e SBC). Para isso, dotou-se o aparelho de um conjunto de dispositivos electrónicos descritos a seguir.

No decorrer do projecto foram desenvolvidos dois dispositivos distintos (Alfa e Beta). Alfa requereu o desenvolvimento de duas versões de câmara osmótica (CO1 e CO2), sendo o corpo principal do dispositivo igual em ambas as versões. Beta é um aparelho consideravelmente mais simples.

3.2 - Análise do Protótipo Alfa

Do estudo teórico feito previamente (baseado em resultados obtidos por outros autores), concluiu-se que a proporção de água salgada (SAC) para água doce (SBC) devia ser de 2 para 1. Este é um facto primordial para a produção de energia, pois a não verificação desta proporção faz com que a potência osmótica efectiva decaia mais acentuadamente. No entanto, refira-se que no âmbito deste trabalho esta condição não foi sempre observada porque não sendo crítica para o estudo pretendido, permitiu uma maior flexibilidade no desenho dos protótipos.

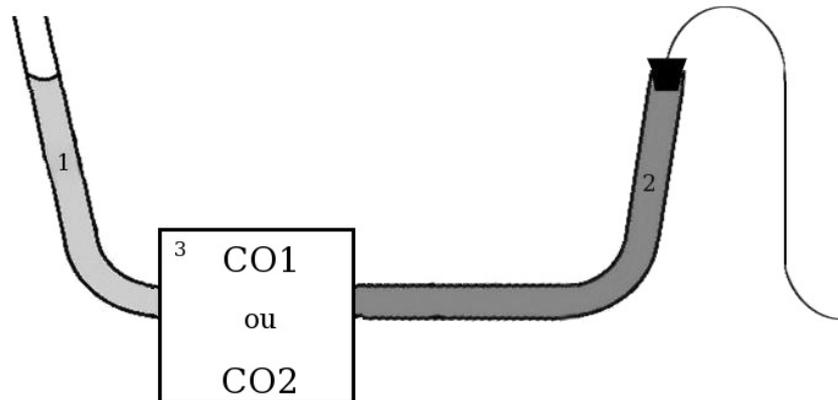
Por uma questão de custos e poupança de tempo a CO1 consistiu na adaptação de um filtro de rega (ver Figura 3.2). A partir da Experiência #1 (ver Apêndice 1), apurou-se a dimensão dos compartimentos da primeira versão da câmara osmótica, atribuindo-se, então, o compartimento maior (1030 cm³) à SAC, e o menor (500 cm³) à SBC, cumprindo-se a proporção de 2:1. O mesmo princípio foi aplicado ao tubo/reservatório do fluido. Considerando a totalidade do tubo como 3/3 do reservatório, sendo 1/3 para SBC e 2/3 para SAC, conclui-se que o reservatório a montante (SBC) será de 660 mm, e a jusante (SAC) será de 1330 mm (ver Figura 3.1).

Sabendo que o volume de um cilindro é dado pela fórmula:

$$V = \pi \cdot r^2 \cdot h \tag{3.1}$$

Obtêm-se: $V_{SBC} = 0,75 \text{ L}$ e $V_{SAC} = 1,50 \text{ L}$

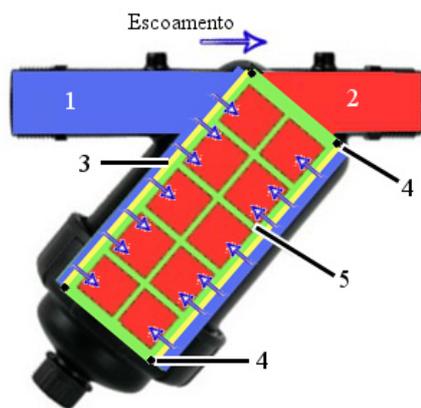
A posição da câmara osmótica, nesta primeira versão, é um factor importante a ter em consideração e como tal efectuou-se um estudo (consultar apêndice 2, Experiência #2) que serviu para definir a posição da câmara osmótica (CO1) no sistema.



1-Reservatório de SBC (água doce)	- 0,75 l	SBC - 1,25 l
2-Reservatório de SAC (água salgada)	- 1,5 l	SAC - 2,5 l
3-Câmara Osmótica.		

Figura 3.1 - Desenho do dispositivo experimental Alfa e volumetria.

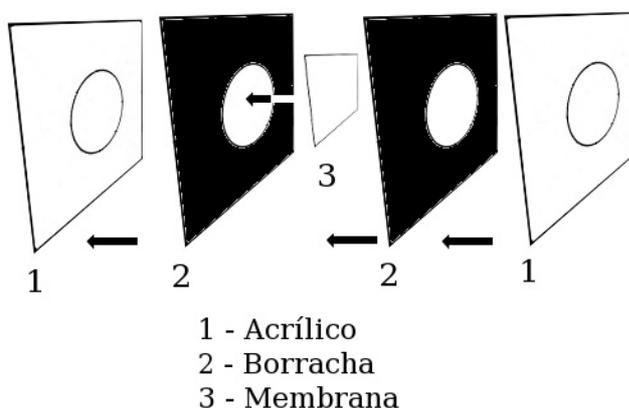
Na Figura 3.2, pode-se observar um plano de pormenor do interior da primeira câmara osmótica utilizada. Esta, usada na fase inicial do projecto mostrou-se inadequada para o propósito devido ao seu formato. Por um lado a colocação da membrana era uma tarefa morosa e complexa (tinha que ser enrolada à volta do filtro de rede, colada, e posteriormente isolada do topo e fundo através da colocação de borrachas circulares), por outro lado, era impossível saber se o filtro ficava devidamente colocado e, portanto, estanque. Além disso, o material da câmara não era compatível com as colas disponíveis (silicone, araldite, cola térmica, etc.), descolando-se com relativa facilidade sob a acção da água salgada. Por estes e outros factores esta câmara não foi usada nas experiências.



- 1-Câmara Externa (SBC)
- 2-Câmara Interna (SAC)
- 3-Membrana Semipermeável
- 4-Junta/Vedante
- 5-Filtro de Suporte da Membrana

Figura 3.2 - Pormenor do interior da primeira versão da câmara osmótica (CO1).

Numa segunda fase foi construída uma câmara osmótica à medida, em acrílico (CO2), aproveitando para corrigir os problemas encontrados na primeira versão. A membrana neste caso é disposta no dispositivo de forma plana, em vez de enrolada e dispensa colagens, o que facilita o manuseamento (ver Figura 3.3).

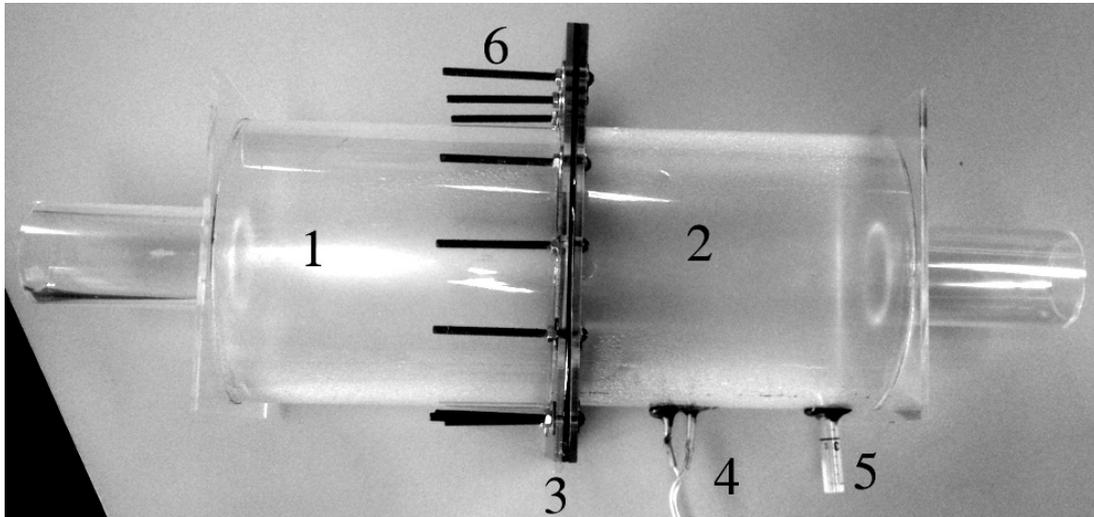


- 1 - Acrílico
- 2 - Borracha
- 3 - Membrana

Figura 3.3 - Ilustração da disposição das várias camadas que formam a base da câmara osmótica.

O isolamento da câmara é feito através de duas camadas de borracha (com a membrana disposta entre elas), colocadas entre duas superfícies planas de acrílico e apertadas com parafusos. Estas superfícies e as camadas de borracha têm recortado um círculo com a área desejada da membrana (ver Figura 3.3). Este procedimento produziu um grau de estanquidade elevado e tornou a câmara mais simples e versátil em relação ao modelo anterior. É de referir que a CO2 (ver Figura 3.4) é transparente o que traz grande vantagem na monitorização visual directa das experiências. Por outro lado,

aproveitou-se o novo desenho para incorporar um sensor de concentração no interior da câmara (do lado da SAC). Nesta fase, optou-se por não colocar um sensor de concentração no lado da SBC, uma vez que o perfil de concentração pode ser facilmente obtido, com uma boa aproximação, a partir do perfil de concentração da SAC.



- 1 - Câmara SBC.
- 2 - Câmara SAC.
- 3 - União entre câmaras: Vedante, Membrana, Vedante
- 4 - Sensor de concentração.
- 5 - Sensor de pressão.
- 6 - Parafusos de fixação.

Figura 3.4 - Plano de pormenor da segunda versão da câmara osmótica (CO₂).

Sabendo que o volume de um cilindro é dado pela fórmula (3.1) e que a altura deste é de 12 cm e o diâmetro de 10 cm, obtêm-se: $V \approx 1$ L

O volume calculado é o de uma câmara, sendo o volume da câmara destinada à SBC igual ao volume da câmara da SAC, teremos: $V_{SAC} = V_{SBC} = 1$ L e, portanto, um volume total de líquido de 2 L.

O conjunto de sensores disposto ao longo do protótipo permite a monitorização do processo ao longo do tempo, em pontos específicos do dispositivo, permitindo assim conhecer a evolução da osmose a nível de temperatura, concentração e pressão.

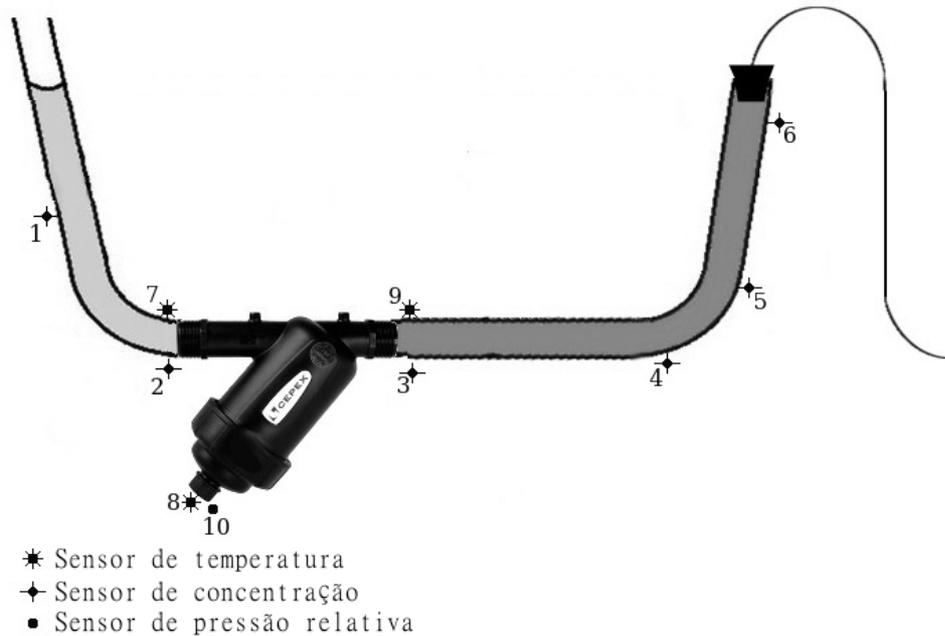


Figura 3.5 - Distribuição dos diversos sensores ao longo do protótipo (primeira versão, CO1).

A rede de sensores instalada (ver Figura 3.5) é constituída por: 1 sensor de pressão relativa, 3 sensores de temperatura e 6 sensores de tensão (para medir a concentração), distribuídos ao longo do dispositivo, tal como se passa a descrever:

- 1- Sensor de tensão a meio da coluna SBC, pretende-se medir se existe fluxo reverso de NaCl na membrana e, a existir, se chega a este ponto.
- 2- Sensor de tensão à entrada da câmara osmótica, para medir o aumento da concentração da solução (ou fluxo reverso), caso exista, ao longo do tempo.
- 3- Sensor de tensão à saída da câmara osmótica, para medir o decréscimo de tensão e, conseqüentemente, a diminuição da concentração da solução (SAC). Este prevê-se ser o ponto do sistema com uma maior variação da concentração, devido à proximidade com a SBC.
- 4- Sensor de tensão na parte inferior da curva do reservatório de SAC. Este sensor a par com os sensores de números 5 e 6, serve para estudar o comportamento da solução nesta zona, permitindo perceber se a densidade da água salgada (por ser superior à da água doce) levará a uma maior concentração de sal neste ponto e, portanto, uma maior tensão.
- 5- Sensor de tensão na parte superior da curva. O objectivo deste sensor (tal como já foi referido) é complementar o sensor 4, de maneira a determinar, nesta zona

do dispositivo, onde se encontra a maior densidade da SAC.

- 6- Sensor de tensão no topo da coluna de SAC. É usado para aferir se as alterações de densidade da solução são mais pronunciadas no topo, ou no fundo da coluna (onde se encontram os sensores 4 e 5) já que, teoricamente, a SBC terá menor densidade e, portanto, gradualmente tenderá a concentrar-se neste ponto, após migrar através da membrana.
- 7- Sensor de temperatura (com a identificação 10 AD BB 94 02 08 00 04), junto à entrada da câmara osmótica. Com ele pretende-se medir a temperatura à entrada, num ponto o mais próximo possível da membrana.
- 8- Sensor de temperatura (ID:10 79 AE 94 02 08 00 B2). É instalado no tubo do sensor de pressão para medir a temperatura no interior da câmara osmótica.
- 9- Sensor de temperatura à saída da câmara osmótica (ID:10 26 7F B1 02 08 00 DA). Serve para medir a temperatura da SAC junto à câmara.
- 10- Sensor de pressão. Está instalado no purgador do filtro para medir a pressão relativa da coluna hidrostática.

Todos os sensores estão vedados com silicone, exceptuando o sensor de pressão que será ligado ao protótipo através de conector próprio.

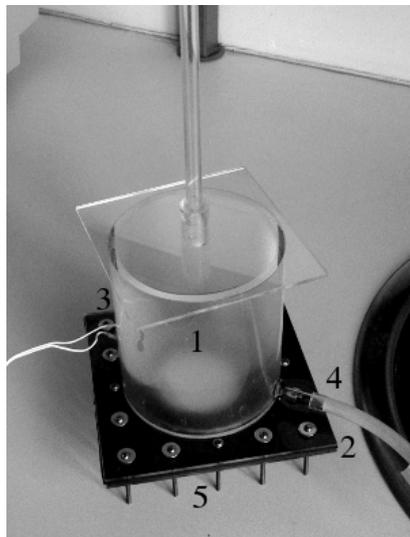
Neste protótipo (Alfa) há uma ligeira diferença na rede de sensores, entre a primeira versão da câmara osmótica e a segunda. O sensor de tensão número 6, que na primeira versão está no topo da coluna da SAC, foi transferido para o interior da câmara osmótica, uma vez que vários testes feitos permitiram concluir que durante a maior parte do tempo em que a experiência decorre, o fluido não atinge o topo da coluna da SAC. Desta forma, na segunda versão do aparelho o sensor em causa foi transferido para o interior da câmara osmótica, lado da SAC. Os sensores 8 e 10 usam o mesmo princípio tanto na versão 1 como 2 da câmara. O tubo de evacuação do fluido da câmara osmótica está estruturado de forma a permitir uma fácil colocação destes sensores.

3.3 - Análise do Protótipo Beta

Este protótipo, mais simples que o anterior (representado na Figura 3.6), foi desenvolvido com o objectivo de se obterem resultados rápidos. O maior problema que surgiu no decorrer do projecto prendeu-se com a descoberta de uma membrana adequada (esta questão será discutida mais tarde ao longo deste documento) e nesse

sentido era necessário um protótipo simples que permitisse com alguma facilidade a permuta de membranas e testes da mesma, com alguma fiabilidade. Dir-se-ia que esse objectivo foi cumprido e levou à descoberta da melhor membrana possível dentro do orçamento existente, tal como pretendido.

O desenho deste dispositivo (ver Figura 3.6) consiste num cilindro de 10 cm de diâmetro soldado a dois quadrados de acrílico. O quadrado de topo dispõe de um orifício onde foi colocado um pequeno tubo, que servirá para a coluna de água crescer ao longo da experiência. O do fundo dispõe de um orifício circular no seu interior, de cerca de 9 cm, onde são posteriormente dispostas várias camadas de materiais, necessários ao seu correcto funcionamento. Primeiro é colocado um vedante (borracha de câmara de ar), com dimensão igual à placa de acrílico e orifício semelhante. Seguidamente é colocada a membrana a testar, cobrindo todo o orifício, e depois uma nova camada de vedante idêntico ao primeiro. Por último um quadrado de acrílico igual ao que está soldado ao cilindro (ver Figura 3.3). As várias camadas são presas entre si através da aplicação de parafusos garantindo a estanquidade da câmara, que neste caso albergará a SAC.



- 1 - Câmara SAC.
- 2 - União entre câmaras:
Vedante, Membrana, Vedante
- 3 - Sensor de concentração.
- 4 - Sensor de pressão.
- 5 - Parafusos de fixação.

Figura 3.6 - Plano de pormenor do protótipo Beta.

Sabendo que o volume de um cilindro é dado pela fórmula (3.1) e que a altura deste é de 12 cm e o diâmetro de 10 cm, obtêm-se: $V_{SAC} \approx 1 \text{ L}$

A câmara onde será colocada a SBC é uma tina/alguidar com cerca de 5,5 L de água destilada, ou água da torneira (dependendo da experiência), o protótipo será então

mergulhado até ao topo, na SBC.

A disposição dos sensores neste protótipo é bem mais simples que no Alfa, devido à sua simplicidade e dimensões reduzidas. Na base do protótipo está instalado um sensor de concentração, nessa mesma base mas do lado oposto, está fixado o tubo de evacuação, no qual, tal como descrito anteriormente, estão conectados sensores de temperatura e pressão. Na tina onde reside a SBC está incorporado um sensor móvel de tensão, existindo então, no total, 2 sensores de tensão, 1 de pressão e 1 de temperatura.

3.4 - Sensores

3.4.1 - Pressão relativa

Para medir a pressão hidrostática da coluna de água (e sua variação ao longo do tempo), será utilizado um sensor Pasco ps-2114, com as seguintes características:

- Intervalo de medição: 0-10 kPa;
- Precisão: $\pm 0,5$ kPa;
- Resolução: 0,001 kPa;
- Frequência de amostragem máxima: 20 Hz;
- Frequência de amostragem típica: 10 Hz.

Pode ser vista uma imagem do dispositivo na Figura 3.7.

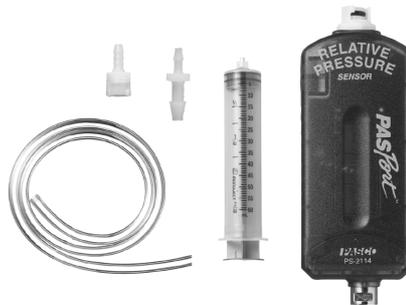


Figura 3.7 - Pasco ps-2114, tubo e conectores de ligação.

3.4.2 - Temperatura

O sensor de temperatura escolhido para o projecto foi o DS1820. Este é um sensor digital que apresenta uma precisão de $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$, encapsulamento TO-92 e tensão de alimentação entre os 3V e os 5,5V, adequado, portanto, à plataforma Arduino. Permite a medição de temperaturas entre os -10°C e $+85^{\circ}\text{C}$.

O dispositivo integra um protocolo de comunicações que permite a ligação de vários

sensores em cascata na mesma porta digital. Cada sensor possui um endereço único de 64-bits, que o identifica (ID), permitindo a ligação de mais de 100 sensores no mesmo barramento digital. As características deste podem ser consultadas na Figura 3.8.

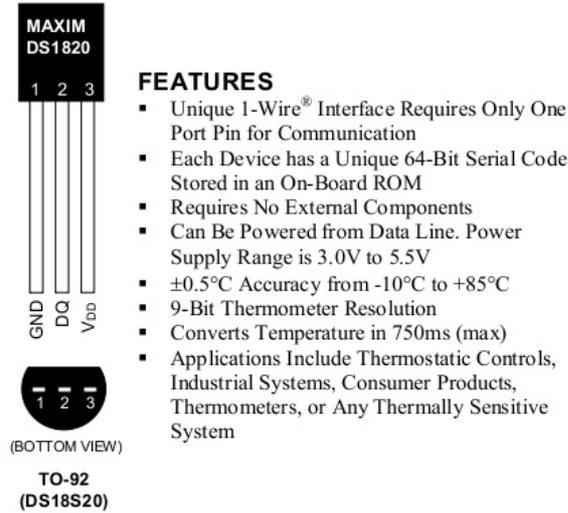


Figura 3.8 - Características do sensor de temperatura (DS1820).

Serão utilizados 3 sensores no protótipo Alfa e 1 no Beta, dos quais é necessário obter o número de identificação (ID), já que posteriormente serão todos ligados no mesmo barramento e só a partir dessa identificação se poderão distinguir uns dos outros. Para tal foi utilizado *software* adequado para desenvolvimento (Arduino IDE 1.0.5 e biblioteca 1-wire), um Arduino, os sensores referidos e uma resistência de *pull-up* (ligada entre o pino de dados e +5V) de 4,7 k Ω , tal como descrito na Figura 3.9.

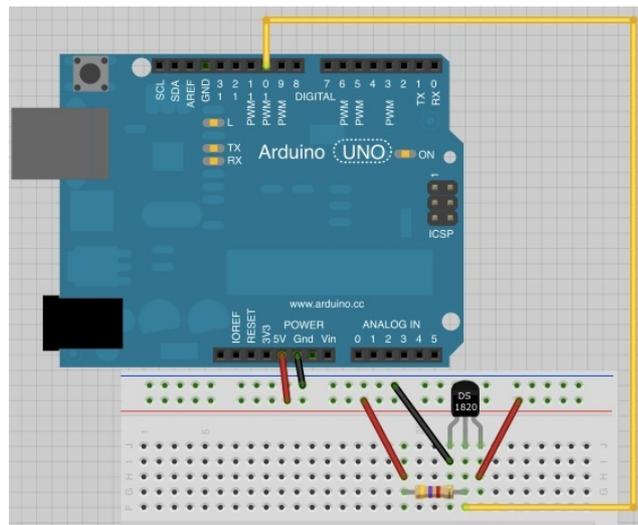


Figura 3.9 - Circuito usado para obter os ID's dos sensores de temperatura (DS1820).

Circuito semelhante será utilizado posteriormente para medir as temperaturas no

protótipo, neste caso foi utilizado o pino digital 10 para comunicar com os sensores, dos quais se obteve a informação que consta da Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Dados resultantes da comunicação com os sensores de temperatura.

Chip	ID	Dados	Temperatura
DS18S20	10 AD BB 94 02 08 00 04	01 2E 00 4B 46 FF FF 0C 10 00; CRC=0	23,00 °C
DS18S20	10 79 AE 94 02 08 00 B2	01 2F 00 4B 46 FF FF 08 10 78; CRC=78	23,25 °C
DS18S20	10 26 7F B1 02 08 00 DA	01 2F 00 4B 46 FF FF 05 10 F1; CRC=F1	23,44 °C

Os sensores serão distribuídos pelo protótipo pela ordem que foi descrita anteriormente neste documento. Esta análise foi necessária para se conhecer o ID, e atribuir um sensor (conhecido) a cada ponto do protótipo. O programa utilizado para obter os dados encontra-se em apêndice.

3.4.3 - Concentração

Tomando em consideração o facto de que o aumento da concentração/ionização da solução tem uma relação directa com o aumento da tensão eléctrica na solução, foi idealizada e criada uma sonda de tensão, evitando a compra de uma sonda comercial dispendiosa, por um lado, e desenvolvendo valências técnicas, por outro. Obviamente que, sendo o tempo disponível para o desenvolvimento da sonda em causa limitado e o orçamento reduzido, esta, seguramente, não apresentará o grau de precisão de um aparelho comercial mas permite medir com relativa fiabilidade a concentração das soluções.

O esquema inicialmente usado (ver Figura 3.10) consiste numa resistência R de 10 k Ω (com 10% de tolerância), ligada a uma porta analógica da plataforma Arduino, formando um divisor de tensão juntamente com a resistência apresentada pela sonda (R_x). Esta ponte resistiva, da qual se conhece: o valor da tensão de entrada V_i (5V), o valor de R (10 k Ω) e a tensão de saída V_o , que é medida pelo Arduino. Com estes dados disponíveis é possível calcular R_x . O valor atribuído a R foi escolhido tendo como objectivo cobrir a maior gama de valores possível, será reajustada posteriormente para um valor mais adequado.

O desenvolvimento deste sensor exige algum tempo, uma série de medições experimentais para a respectiva calibração e ajuste. Todas estas questões serão abordadas seguidamente.

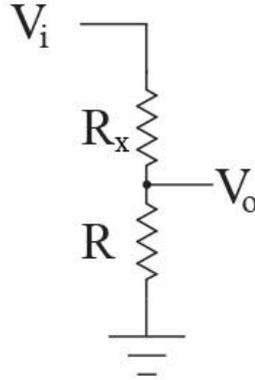


Figura 3.10 - Circuito medidor de tensão da solução.

O circuito da Figura 3.10 mostra o esquema da sonda, a razão de se ter optado por esta configuração deve-se ao facto de ser um circuito simples, barato e eficaz.

Apesar de não ser efectivamente medida pelos sensores, a resistência R_x (resistência da solução contida entre os eléctrodos do sensor) depende da tensão.

Aplicando a lei de Ohm obtém-se um sistema de duas equações que relacionam a tensão de entrada (V_i), e a tensão de saída (V_o): $V_i = i(R_x + R)$ e $V_o = iR$; a resolução deste sistema permite obter o valor da resistência R_x (3.3).

$$V_o = V_i \left(\frac{R}{R_x + R} \right) \quad (3.2)$$

$$R_x = R \left(\frac{V_i}{V_o} - 1 \right) \quad (3.3)$$

Construção do Sensor

No dispositivo de medição (Arduino Uno), existe um total de 6 portas analógicas, (A0-A5). Será utilizado um número de sensores de concentração igual ao número de portas disponíveis no dispositivo, de maneira a rentabilizar a plataforma ao máximo. Decidiu-se que estes sensores seriam construídos manualmente, com as características descritas seguidamente, após um processo de investigação de dispositivos semelhantes.

Na Figura 3.11 é mostrado um plano de pormenor do sensor de concentração aqui desenvolvido. A partir de cabo eléctrico unifilar, de secção de 1,5 mm, serão cortados

pedaços de 25 mm (l), dos quais será retirado o isolamento de ambas as pontas, num comprimento de 5 mm (d) cada. Cada sensor é constituído por um par de fios condutores com as características descritas e será introduzido no tubo, ficando o isolamento à face deste ($h=0$ mm).

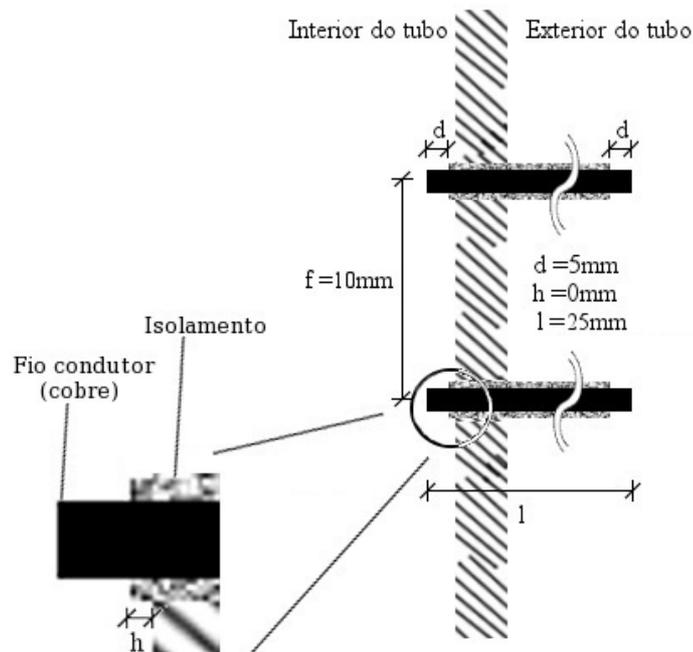


Figura 3.11 - Plano de pormenor do sensor de concentração construído.

As sondas que constituem um sensor, devem distar entre si 10 mm (f), e a distância para o sensor seguinte deverá ser não inferior a 60 mm, por forma a garantir que não haja perturbações elétricas provenientes de sensores adjacentes.

Calibração do Sensor

Cálculos de Concentração de Soluções

A partir das massas atômicas do Sódio (22,989 g/mol) e do Cloro (35,453 g/mol), determina-se a massa molecular do Cloreto de Sódio (58,44 g/mol).

Para uma solução de 100 mL (volume de solução considerado suficiente para a calibração), variando a molaridade de 0M a 4,5M com um intervalo de 0,1M, foram preparadas 40 soluções, sendo a primeira de água destilada, apenas (0M). Para valores de concentração inferiores a 0,1M, foi usado um intervalo de 0,01M.

Solução de 0,01M

$$\text{Cálculo: } \frac{1 \text{ mol} - 58,44 \text{ g}}{0,01 \text{ mol} - x} \Rightarrow x = 0,5844 \text{ g}$$

Assim, temos 0,584 g/L para obter a molaridade/concentração desejada, sendo o volume pretendido de 100 mL, torna necessária a seguinte operação:

$$\frac{0,5844 \text{ g} - 1000 \text{ mL}}{x - 100 \text{ mL}} \Rightarrow x = 0,05844 \text{ g} \approx 0,06 \text{ g}$$

Para uma solução de 100 mL de molaridade de 0,01M, foram adicionados 0,05844g de NaCl à água destilada.

Solução de 0,1M

$$\text{Cálculo: } \frac{1 \text{ mol} - 58,44 \text{ g}}{0,1 \text{ mol} - x} \Rightarrow x = 5,844 \text{ g}$$

Foram necessárias 5,84 g/L para obter a molaridade/concentração desejada, sendo o volume pretendido de 100 mL, é necessária a operação seguinte:

$$\frac{5,844 \text{ g} - 1000 \text{ mL}}{x - 100 \text{ mL}} \Rightarrow x = 0,5844 \text{ g}$$

Portanto, para uma solução de 100 mL de uma molaridade de 0,1M há que adicionar 0,5844g de NaCl à água destilada.

Restantes Soluções

A partir dos cálculos anteriores, tanto para patamares de 0,01M como de 0,1M de concentração da solução (de volume constante e igual a 100 mL), resultou a Tabela 3.2 (o valor para 0,1M foi arredondado para 0,58g e o de 0,058g para 0,06g, uma vez que a balança tem uma precisão de apenas 2 casas decimais):

Tabela 3.2 - Concentração da solução (molar), NaCl total (grama), Tensão média (resultante/obtida), em volume constante de 100 mL.

Concentração (M)	NaCl (g)	Tensão (\bar{V})
0,00	0,0000	0,0500*
0,01	0,0584	3,4406
0,02	0,1168	3,8202
0,03	0,1753	3,9447
0,04	0,2338	4,0393
0,05	0,2922	4,0949
0,06	0,3506	4,1156
0,07	0,4091	4,1443
0,08	0,4675	4,1644
0,09	0,5260	4,1754
0,10	0,5840	4,1431
0,20	1,1690	4,2365
0,30	1,7530	4,2712
0,40	2,3380	4,2880
0,50	2,9220	4,1980
1,00	5,8440	4,3500
1,50	8,7660	4,4080
2,00	11,6880	4,4812
2,50	14,6100	4,5142
3,00	17,5320	4,5349
3,50	20,4540	4,5514
4,00	23,3760	4,5691
4,50	26,2980	4,5935

* Este valor deve corresponder ao erro da ADC, porque a água desionizada deve indicar 0 V.

Método Experimental

Foi inicialmente utilizada uma metodologia que foi abandonada mais tarde, já que os resultados obtidos para a tensão a partir de determinadas concentrações, começavam a decrescer em vez de aumentar. Optou-se então por uma metodologia ligeiramente diferente, que se passa a descrever:

- Adiciona-se o volume de NaCl pretendido à água destilada.
- Agita-se a solução com uma vareta de vidro até ficar homogênea (ausência de partículas em suspensão).

- Após a homogeneização da solução, aguarda-se 1 minuto e 30 segundos garantindo que a solução está estável.

- Passado esse período mergulha-se a sonda na solução, aguardando 20 segundos. O dispositivo fica próximo do fundo apesar de não tocar neste. Para garantir essa distância de segurança foi construída uma protecção em plástico (ver Figura 3.12).

- Registam-se os 8 valores medidos após o período de 20 segundos, na Tabela 3.3 e calcula-se o valor médio (\bar{V}), o qual se regista na Tabela 3.4.

Posteriormente é calculado o desvio relativamente ao valor médio, e regista-se o desvio máximo obtido (ver Tabela 3.4).



Figura 3.12 - Sonda de concentração, pormenor da protecção plástica.

Tabela 3.3 - Resultados experimentais obtidos, para cálculo da margem de erro de tensão (V). Volume da solução constante e igual a 100 mL.

Concentração (M)	NaCl (g)	V ₁ (V)	V ₂ (V)	V ₃ (V)	V ₄ (V)	V ₅ (V)	V ₆ (V)	V ₇ (V)	V ₈ (V)
0,00	0,0000	0,0500*	0,0500*	0,0500*	0,0500*	0,0500*	0,0500*	0,0500*	0,0500*
0,01 ²	0,0584	3,3838	3,4033	3,4229	3,4375	3,4521	3,4619	3,4766	3,4863
0,02	0,1168	3,7939	3,8037	3,8086	3,8184	3,8232	3,8330	3,8379	3,8428
0,03	0,1753	3,9355	3,9355	3,9404	3,9453	3,9404	3,9502	3,9551	3,9551
0,04	0,2338	4,0332	4,0381	4,0381	4,0381	4,0430	4,0381	4,0430	4,0430
0,05	0,2922	4,0918	4,0918	4,0967	4,0918	4,0967	4,0967	4,0967	4,0967
0,06	0,3506	4,1162	4,1162	4,1211	4,1162	4,1113	4,1162	4,1162	4,1113
0,07	0,4091	4,1406	4,1406	4,1455	4,1455	4,1455	4,1455	4,1455	4,1455
0,08	0,4675	4,1699	4,1699	4,1650	4,1650	4,1650	4,1602	4,1602	4,1602
0,09	0,5260	4,1748	4,1748	4,1748	4,1748	4,1748	4,1797	4,1748	4,1748
0,10 ²	0,5840	4,1406	4,1406	4,1406	4,1406	4,1455	4,1455	4,1455	4,1455
0,20	1,1690	4,2480	4,2383	4,2432	4,2334	4,2334	4,2334	4,2334	4,2285
0,30	1,7530	4,2773	4,2773	4,2725	4,2676	4,2676	4,2773	4,2676	4,2627
0,40	2,3380	4,2920	4,2822	4,2871	4,2969	4,2822	4,2920	4,2847	4,2871
0,50 ²	2,9220	4,2285	4,2188	4,2041	4,1992	4,1895	4,1846	4,1797	4,1797
1,00	5,8440	4,3701	4,3555	4,3555	4,3604	4,3604	4,3457	4,3311	4,3213
1,50	8,7660	4,4141	4,4092	4,4043	4,4092	4,4092	4,4043	4,4092	4,4043
2,00	11,6880	4,4824	4,4824	4,4824	4,4824	4,4824	4,4824	4,4775	4,4775
2,50	14,6100	4,5166	4,5117	4,5166	4,5166	4,5117	4,5166	4,5117	4,5117
3,00	17,5320	4,5215	4,5361	4,5361	4,5459	4,5361	4,5361	4,5313	4,5361
3,50	20,4540	4,5557	4,5557	4,5508	4,5508	4,5508	4,5508	4,5459	4,5508
4,00	23,3760	4,5703	4,5654	4,5703	4,5654	4,5654	4,5654	4,5752	4,5752
4,50	26,2980	4,5947	4,5898	4,5898	4,5947	4,5947	4,5947	4,5947	4,5947

* Este valor deve corresponder ao erro da ADC, porque a água desionizada deve indicar 0 V.

¹ Consultar fórmula no texto. ² Início de experiência, o material foi previamente lavado, o que parece adulterar de alguma forma os resultados.

Tabela 3.4 - Resultados experimentais, tratados a partir da Tabela 3.3, para cálculo da margem de erro de tensão (V). Volume da solução constante e igual a 100 mL.

Concentração (M)	NaCl (g)	\bar{V}_j (V)	$\Delta V_{j\text{ obs}}^1$	ΔV_{inst}	$\text{máx}(\Delta V_{j\text{ obs}}, \Delta V_{\text{inst}})$
0,00	0,0000	0,0500*	0,0000	0,0195	0,0195
0,01 ²	0,0584	3,4406	0,0568	0,0195	0,0568
0,02	0,1168	3,8202	0,0263	0,0195	0,0263
0,03	0,1753	3,9447	0,0104	0,0195	0,0195
0,04	0,2338	4,0393	0,0061	0,0195	0,0195
0,05	0,2922	4,0949	0,0031	0,0195	0,0195
0,06	0,3506	4,1156	0,0055	0,0195	0,0195
0,07	0,4091	4,1443	0,0037	0,0195	0,0195
0,08	0,4675	4,1644	0,0055	0,0195	0,0195
0,09	0,5260	4,1754	0,0043	0,0195	0,0195
0,10 ²	0,5840	4,1431	0,0025	0,0195	0,0195
0,20	1,1690	4,2365	0,0116	0,0195	0,0195
0,30	1,7530	4,2712	0,0085	0,0195	0,0195
0,40	2,3380	4,2880	0,0089	0,0195	0,0195
0,50 ²	2,9220	4,1980	0,0305	0,0195	0,0305
1,00	5,8440	4,3500	0,0287	0,0195	0,0287
1,50	8,7660	4,4080	0,0061	0,0195	0,0195
2,00	11,6880	4,4812	0,0037	0,0195	0,0195
2,50	14,6100	4,5142	0,0025	0,0195	0,0195
3,00	17,5320	4,5349	0,0134	0,0195	0,0195
3,50	20,4540	4,5514	0,0055	0,0195	0,0195
4,00	23,3760	4,5691	0,0061	0,0195	0,0195
4,50	26,2980	4,5935	0,0037	0,0195	0,0195

* Este valor deve corresponder ao erro da ADC, porque a água desionizada deve indicar 0 V.

¹ Consultar fórmula no texto. ² Início de experiência, o material foi previamente lavado, o que parece adulterar de alguma forma os resultados.

Cálculo do Erro

Para medir a concentração de uma solução (C – dada em moles por litro) será usada a resistência da quantidade de solução existente entre os dois eléctrodos da sonda, i.e., será considerada a função $C(R_x)$. Por sua vez R_x , de acordo com a expressão (3.3), depende de V_o , lida pelo equipamento, e das constantes V_i e R (ver figura 3.10).

O erro de medição de C é estimado como descrito a seguir.

Os erros de leitura da proveta (para a medição do volume, V) e da balança digital são:

$$\Delta V_{inst} = 0,001 \text{ L e } \Delta m_{inst} = 0,01 \text{ g} = 1 \times 10^{-5} \text{ kg, respectivamente.}$$

Sendo:

$$C = \frac{n}{V}, \quad (3.4)$$

em que $n = \frac{m}{M}$ é o número de moles (molaridade) e M a massa molar.

Desprezando o erro ΔM em comparação com Δm_{inst} , pode-se dizer que $\Delta n \approx \frac{\Delta m_{inst}}{M}$.

Portanto, o erro ΔC pode ser determinado como:

$$\Delta C = \frac{m}{MV} \sqrt{\left(\frac{\Delta m_{inst}}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{inst}}{V}\right)^2} \quad (3.5)$$

Aplicando a Eq. (3.4) na Eq. (3.5), obtém-se (3.6):

$$\frac{\Delta C}{C} = \sqrt{\left(\frac{\Delta m_{inst}}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{inst}}{V}\right)^2} \quad (3.6)$$

Para a maior massa de soluto: $m=26,282\text{g}$ de NaCl (4,5 M)

$$\frac{\Delta C}{C} = \sqrt{\left(\frac{0,01}{26,282}\right)^2 + \left(\frac{0,001}{0,1}\right)^2} \text{ e, portanto: } \frac{\Delta C}{C} \approx 0,01 = 1\%$$

Desta forma C é determinada com 1% de erro.

Em cada linha da Tabela 3.5 estão expostos N valores de tensão, medidos para cada valor de concentração C_j ($j=1, 2, \dots, n$).

Tabela 3.5 - Tabela de dimensão 'n' por 'N' relativa a concentração e tensão. Em cada linha da tabela estão expostos N valores de tensão, medidos para cada valor de concentração C_j ($j=1, 2, \dots, n$).

C_j	V_j^1	V_j^2	...	V_j^N	\bar{V}_j
C_1	V_1^1	V_1^2	...	V_1^N	\bar{V}_1
C_2	V_2^1	V_2^2	...	V_2^N	\bar{V}_2
...
C_n	V_n^1	V_n^2	...	V_n^N	\bar{V}_n

O valor médio (\bar{V}_j), é obtido da seguinte forma:
$$\bar{V}_j = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N V_j^i \quad (3.7)$$

O desvio médio (ΔV_{jobs}), obtêm-se com:
$$\Delta V_{jobs} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |\bar{V}_j - V_j^i| \quad (3.8)$$

O erro observacional ou aleatório é tomado como sendo o máximo dentre os valores de ΔV_{jobs} , i.e.:
$$\max(\Delta V_{jobs}) \quad (3.9)$$

O erro instrumental, como o próprio nome indica, prende-se com a leitura de valores por parte da electrónica e circuitos desenvolvidos. Inicialmente avançou-se com um erro de leitura proveniente da discretização do sinal, que seria algo como:

$$V_{disc} = \frac{5}{1024} = 0,004882813 \text{ V}$$

No entanto, a ADC (conversor analógico/digital) do Arduino, e tal como consta da *datasheet* do componente tem um erro associado máximo de ± 2 LSB, o que significa 2 bits (4 decimal) em 10 bits (1024 decimal), resultando em:

$$\frac{4}{1024} = 0,00390625 = 0,39\%$$

Aplicando estes 0,39% à tensão de referência (5V), obtemos um erro de 0,0195V, consideravelmente superior ao erro de discretização.

O erro instrumental é, portanto, de:
$$\Delta V_{inst} = 0,0195 \text{ V}$$

Posteriormente, usou-se um multimetro digital de precisão para medir a tensão da porta USB que se concluiu ser de 4,91V, e reajustou-se a amplitude de discretização do sinal, reduzindo assim o erro para:
$$\Delta V_{inst} = 0,0192 \text{ V}$$
. Este valor será usado depois de reajustada a resistência.

O erro da electrónica também foi tido em conta. Para o efeito foi utilizada uma fonte de alimentação de corrente contínua de alta precisão e um multímetro digital, obtendo-

se a Tabela 3.6:

Tabela 3.6 - Medição do erro da electrónica.

V_{real} (V)	V_1 (V)	V_2 (V)	V_3 (V)	V_4 (V)	V_5 (V)	V_6 (V)	V_7 (V)	V_8 (V)	\bar{V}_m (V)	ΔV_{elect}
1,00	0,9925	0,9925	0,9925	0,9925	0,9925	0,9925	0,9925	0,9925	0,9925	0,0075
1,50	1,4864	1,4864	1,4912	1,4864	1,4864	1,4864	1,4864	1,4864	1,4870	0,0130
2,00	1,9899	1,9899	1,9899	1,9851	1,9899	1,9851	1,9899	1,9899	1,9887	0,0113

Apura-se assim um erro de: $\max(\Delta V_{\text{elect}}) = 0,0130 \text{ V}$

As fórmulas anteriores, foram usadas para construir a Tabela 3.4, juntamente com os dados da Tabela 3.3, obtendo-se assim: $\max(\Delta V_{\text{jobs}}) = 0,0568 \text{ V}$

O erro máximo de tensão será então: $\max(\Delta V_{\text{inst}}, \Delta V_{\text{jobs}}) = 0,0568 \text{ V}$

Pode-se concluir a partir dos valores obtidos, que o erro observacional tem uma dimensão bastante superior (quase 3 vezes) ao erro proveniente dos dispositivos electrónicos.

Regressão Linear (1ª iteração)

A partir dos dados da Tabela 3.4, e utilizando os dados de \bar{V}_j , é possível traçar o gráfico da Figura 3.13. Foram descartados os registos referenciados com ², uma vez que apresentam desvios em relação ao padrão de medições.

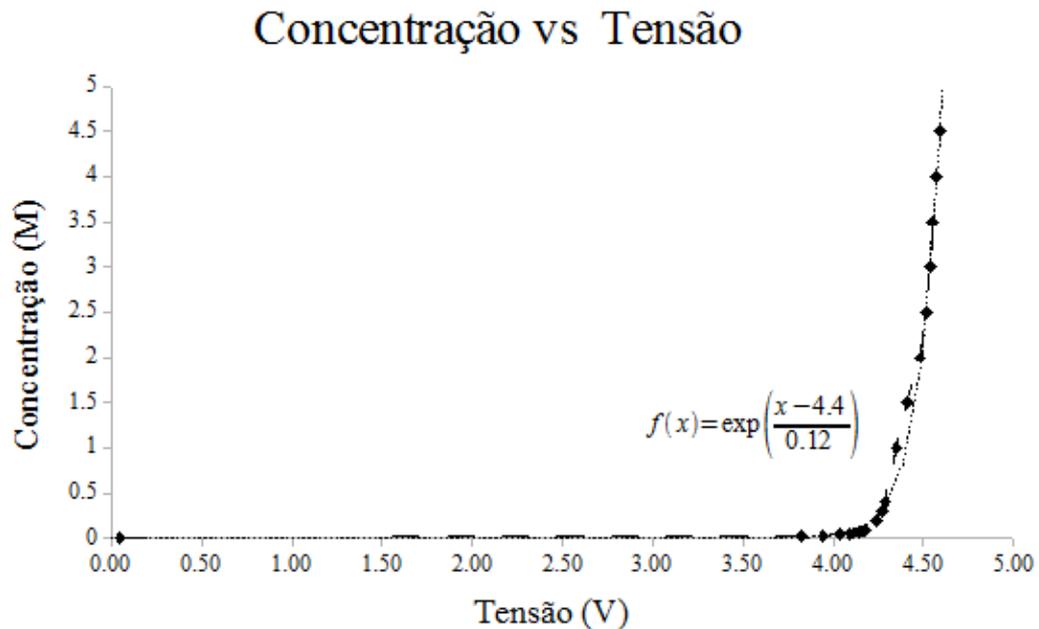


Figura 3.13 - Gráfico de Concentração vs Tensão.

A partir dos dados obtidos é também possível criar uma regressão linear. Esta proporciona uma equação, que com um grau de erro reduzido, permite obter valores intermédios de concentrações, a partir de uma qualquer tensão lida pelo sistema.

A equação que permite obter a concentração (C) a partir da tensão (V) é, neste caso:

$$f(x) = \exp\left(\frac{x-4,4}{0,12}\right) \quad (3.10)$$

Circuito e Ajuste da Resistência R

O circuito eléctrico utilizado nas sondas consiste numa ponte resistiva já explicado anteriormente e representado na Figura 3.10.

A partir dos resultados experimentais que deram origem à Tabela 3.4, nomeadamente \bar{V}_j , valor máximo e mínimo, podemos aplicar os valores determinados experimentalmente a V_o , e calcular a variação de R_x (máximo e mínimo) através da expressão 3.3. Isto permite ajustar R a um valor mais aproximado de R_x , otimizando assim as medições.

Considerando, nesta fase, $V_i=5$ V, $R=10$ k Ω (valores conhecidos) e os valores medidos de V_o pode-se calcular R_x experimentalmente usando a expressão 3.3 (ver Tabela 3.7):

Tabela 3.7 - R_x em função de V_i , V_o e R , e concentração associada.

Concentração (M)	V_i (V)	R (Ω)	V_o (V)	R_x (Ω)
0,02	5	10000 \pm 10%	3,8202	3088
0,03	5	10000 \pm 10%	3,9447	2675
0,04	5	10000 \pm 10%	4,0393	2378
0,05	5	10000 \pm 10%	4,0949	2210
0,06	5	10000 \pm 10%	4,1156	2149
0,07	5	10000\pm10%	4,1443	2065
0,08	5	10000 \pm 10%	4,1644	2006
0,09	5	10000 \pm 10%	4,1754	1975
0,20	5	10000 \pm 10%	4,2365	1802
0,30	5	10000 \pm 10%	4,2712	1706
0,40	5	10000 \pm 10%	4,2880	1660
1,00	5	10000 \pm 10%	4,3500	1494
1,50	5	10000 \pm 10%	4,4080	1343
2,00	5	10000 \pm 10%	4,4812	1158
2,50	5	10000 \pm 10%	4,5142	1076

3,00	5	10000±10%	4,5349	1026
3,50	5	10000±10%	4,5514	986
4,00	5	10000±10%	4,5691	943
4,50	5	10000±10%	4,5935	885

Para maximizar a função:

$$\psi(R) = V_o(R_{xMin}) - V_o(R_{xMax}) = \left(\frac{R}{R + R_{xMin}} - \frac{R}{R + R_{xMax}} \right) V_i \quad (3.11)$$

$$\psi'(R) = \frac{1}{R + R_{xMin}} - \frac{R}{(R + R_{xMin})^2} - \frac{1}{R + R_{xMax}} + \frac{R}{(R + R_{xMax})^2} = 0 \quad (3.12)$$

De onde resulta:

$$R = \left(\frac{-R_{xMax} R_{xMin}^2 + R_{xMax}^2 R_{xMin}}{R_{xMax} - R_{xMin}} \right)^{1/2} \quad (3.13)$$

Maximizando o ajuste da resistência para concentrações entre 0,07M e 4M (valores dentro do intervalo de concentrações que se pretende medir posteriormente), obtém-se, através dos valores da Tabela 3.7 e da aplicação da equação (3.13):

$$R = \left(\frac{-2065 \times 943^2 + 2065^2 \times 943}{2065 - 943} \right)^{1/2} \Rightarrow R = 1395,5 \approx 1400 \Omega$$

Colocou-se em circuito um conjunto de resistências de 1430 Ω (valor disponível comercialmente mais aproximado dos 1400 Ω) com 1% de tolerância, estreitando assim o grau de erro das resistências anteriores de 10000 Ω que era de 10%.

Refira-se que quanto mais próximos forem os valores de R e R_x mais precisa será a função resultante, dentro do intervalo de valores escolhido. Para melhorar a precisão desta calibração é necessário repetir o processo iterativamente, até se chegar a um valor de R que permita, simultaneamente, obter um intervalo de V_o (no intervalo de valores medidos de R_x) suficientemente grande para produzir uma precisão aceitável e que, por outro lado, garanta a segurança do equipamento. Note-se que um R demasiado pequeno poderia resultar num aumento tal da corrente que provocaria o aquecimento dos elementos resistivos e, em último caso, a danificação do equipamento. Pelas razões acima apresentadas, decidiu-se parar nesta iteração e usar o valor de $R=1430 \Omega$ para as medições de concentração.

Há que ter ainda em consideração o efeito da temperatura (para uma solução de

determinada concentração conhecida, e constante, a tensão resultante medida, varia consoante a temperatura dessa solução) no processo de calibração, já que esta afecta as medições. Por esta razão, no próximo conjunto de medições foram tidas em conta 3 temperaturas distintas. As medições com os novos parâmetros deram origem às tabelas 3.8 a 3.13, a seguir apresentadas.

Tabela 3.8 - Resultados experimentais obtidos para cálculo da margem de erro de tensão (V). Volume da solução constante e igual a 100 mL. T=26°C.

Concentração (M)	NaCl (g)	V ₁ (V)	V ₂ (V)	V ₃ (V)	V ₄ (V)	V ₅ (V)	V ₆ (V)	V ₇ (V)	V ₈ (V)	V ₉ (V)	V ₁₀ (V)	V ₁₁ (V)	V ₁₂ (V)
0,0	0,0000	0,0500*	0,0500*	0,0500*	0,0500*	0,0500*	0,0500*	0,0500*	0,0500*	0,0500*	0,0500*	0,0500*	0,0500*
0,1	0,584	4,1045	4,0997	4,1380	4,1188	4,1236	4,1380	4,1476	4,1380	4,1524	4,1524	4,1620	4,1524
0,5	2,922	4,4833	4,4928	4,4928	4,4976	4,5072	4,5024	4,5216	4,5312	4,5120	4,5120	4,5168	4,5072
1,0	5,841	4,5696	4,6031	4,5935	4,5744	4,6079	4,5839	4,6031	4,5791	4,6127	4,5839	4,6079	4,6079
2,0	11,682	4,6703	4,6703	4,6559	4,6559	4,6559	4,6607	4,6415	4,6415	4,6367	4,6559	4,6319	4,6607
4,0	23,362	4,7086	4,7086	4,6990	4,6750	4,6750	4,6798	4,6846	4,6846	4,6655	4,6846	4,6894	4,6750

* Este valor deve corresponder ao erro da ADC, porque a água desionizada deve indicar 0 V.

Tabela 3.9 - Resultados experimentais, tratados a partir da Tabela 3.8, para cálculo da margem de erro de tensão (V). Volume da solução constante e igual a 100 mL.

Concentração (M)	NaCl (g)	\bar{V}_j (V)	R _x (Ω)	$\Delta V_{j \text{ obs}}$	ΔV_{inst}	máx($\Delta V_{j \text{ obs}}, \Delta V_{\text{inst}}$)
0,0	0,0000	0,0500*	-	0,0000	0,0192	-
0,1	0,584	4,1356	267,76	0,0359	0,0192	0,0359
0,5	2,922	4,5064	128,07	0,0248	0,0192	0,0248
1,0	5,841	4,5939	98,39	0,0243	0,0192	0,0243
2,0	11,682	4,6531	78,95	0,0212	0,0192	0,0212
4,0	23,362	4,6858	68,42	0,0228	0,0192	0,0228

* Este valor deve corresponder ao erro da ADC, porque a água desionizada deve indicar 0 V.

Tabela 3.10 - Resultados experimentais obtidos para cálculo da margem de erro de tensão (V). Volume da solução constante e igual a 100 mL. T=31°C.

Concentração (M)	NaCl (g)	V ₁ (V)	V ₂ (V)	V ₃ (V)	V ₄ (V)	V ₅ (V)	V ₆ (V)	V ₇ (V)	V ₈ (V)	V ₉ (V)	V ₁₀ (V)	V ₁₁ (V)	V ₁₂ (V)
0,0	0,0000	0,0500*	0,0500*	0,0500*	0,0500*	0,0500*	0,0500*	0,0500*	0,0500*	0,0500*	0,0500*	0,0500*	0,0500*
0,1	0,584	4,2915	4,2819	4,3202	4,2915	4,3154	4,3106	4,3346	4,3298	4,3250	4,3250	4,3106	4,3490
0,5	2,922	4,6367	4,6271	4,6079	4,6127	4,6271	4,6079	4,6319	4,6079	4,6367	4,6127	4,6127	4,6223
1,0	5,841	4,6942	4,6798	4,6990	4,6894	4,6798	4,6942	4,6846	4,6750	4,6750	4,6894	4,6846	4,6894
2,0	11,682	4,7278	4,7182	4,7230	4,7230	4,7134	4,7134	4,7086	4,7230	4,7038	4,6990	4,7038	4,7038
4,0	23,362	4,7422	7,7422	4,7278	4,7374	4,7230	4,7374	4,7182	4,7326	4,7374	4,7182	4,7326	4,7374

* Este valor deve corresponder ao erro da ADC, porque a água desionizada deve indicar 0 V.

Tabela 3.11 - Resultados experimentais, tratados a partir da Tabela 3.10, para cálculo da margem de erro de tensão (V). Volume da solução constante e igual a 100 mL. T=31°C.

Concentração (M)	NaCl (g)	\bar{V}_j (V)	R _x (Ω)	$\Delta V_{j \text{ obs}}$	ΔV_{inst}	máx($\Delta V_{j \text{ obs}}, \Delta V_{\text{inst}}$)
0,0	0,0000	0,0500*	-	0,0000	0,0192	-
0,1	0,584	4,3154	197,02	0,0336	0,0192	0,0336
0,5	2,922	4,6203	89,66	0,0164	0,0192	0,0192
1,0	5,841	4,6862	68,29	0,0128	0,0192	0,0192
2,0	11,682	4,7134	59,65	0,0144	0,0192	0,0192
4,0	23,362	4,7322	53,73	0,0140	0,0192	0,0192

* Este valor deve corresponder ao erro da ADC, porque a água desionizada deve indicar 0 V.

Tabela 3.12 - Resultados experimentais obtidos para cálculo da margem de erro de tensão (V). Volume da solução constante e igual a 100 mL. T=41°C.

Concentração (M)	NaCl (g)	V ₁ (V)	V ₂ (V)	V ₃ (V)	V ₄ (V)	V ₅ (V)	V ₆ (V)	V ₇ (V)	V ₈ (V)	V ₉ (V)	V ₁₀ (V)	V ₁₁ (V)	V ₁₂ (V)
0,0	0,0000	0,0500*	0,0500*	0,0500*	0,0500*	0,0500*	0,0500*	0,0500*	0,0500*	0,0500*	0,0500*	0,0500*	0,0500*
0,1	0,584	4,3874	4,3921	4,3826	4,3874	4,3784	4,4017	4,3921	4,3969	4,4065	4,4017	4,4161	4,3969
0,5	2,922	4,6559	4,6607	4,6415	4,6463	4,6463	4,6415	4,6607	4,6511	4,6367	4,6415	4,6559	4,6511
1,0	5,841	4,7134	4,7038	4,7038	4,7038	4,7086	4,6990	4,7038	4,7086	4,6990	4,6942	4,6990	4,6942
2,0	11,682	4,7470	4,7470	4,7422	4,7278	4,7374	4,7230	4,7326	4,7230	4,7230	4,7182	4,7230	4,7278
4,0	23,362	4,7518	4,7470	4,7470	4,7518	4,7422	4,7518	4,7518	4,7470	4,7566	4,7518	4,7518	4,7518

* Este valor deve corresponder ao erro da ADC, porque a água desionizada deve indicar 0 V.

Tabela 3.13 - Resultados experimentais, tratados a partir da Tabela 3.12, para cálculo da margem de erro de tensão (V). Volume da solução constante e igual a 100 mL. T=41°C.

Concentração (M)	NaCl (g)	\bar{V}_j (V)	R _x (Ω)	$\Delta V_{j \text{ obs}}$	ΔV_{inst}	máx($\Delta V_{j \text{ obs}}$, ΔV_{inst})
0,0	0,0000	0,0500*	-	0,0000	0,0192	-
0,1	0,584	4,3957	167,30	0,0204	0,0192	0,0204
0,5	2,922	4,6491	80,25	0,0124	0,0192	0,0192
1,0	5,841	4,7026	63,07	0,0108	0,0192	0,0192
2,0	11,682	4,7310	54,10	0,0160	0,0192	0,0192
4,0	23,362	4,7502	48,11	0,0080	0,0192	0,0192

* Este valor deve corresponder ao erro da ADC, porque a água desionizada deve indicar 0 V.

Regressão Linear (2ª iteração)

Na Figura 3.14 estão os perfis obtidos a partir das tabelas 3.9, 3.11 e 3.13, com as respectivas funções ajustadas. Estas funções serão usadas para determinar valores da concentração em função de R_x ao longo do tempo.

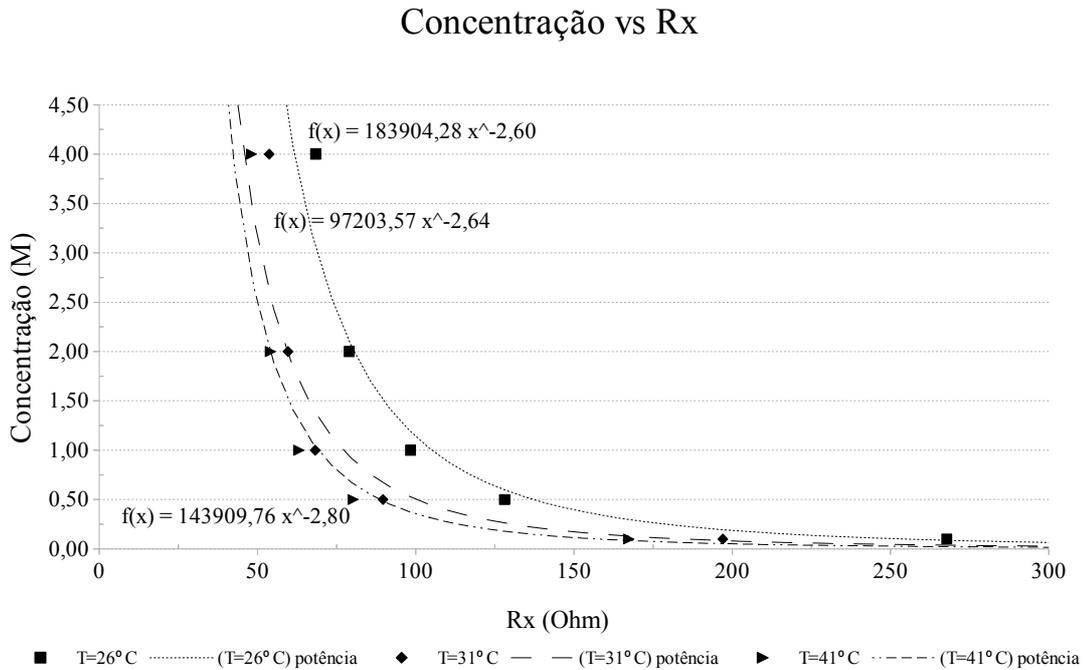


Figura 3.14 - Gráfico de Concentração vs Rx.

Esta segunda iteração leva, como se pretendia, a uma redução no valor do erro que passa a ser de: $\max(\Delta V_{inst}, \Delta V_{jobs}) = 0,0359 \text{ V}$ (ver Tabela 3.9, C=0,1M).

Teste da Sonda

Após concluído o desenvolvimento da sonda, fez-se um teste simples que consistiu em adicionar 100 mL de água desionizada (a 27° C) a um recipiente e colocar a sonda dentro, dando-se início imediatamente às medições. A seguir, adicionou-se gradualmente a quantidade de 2,92 g de NaCl (de modo a obter-se uma concentração final de 0,5M). Após a adição de todo o soluto, a solução foi agitada, por forma a ficar homogênea. O perfil da evolução temporal da tensão V_o , ilustrado na Figura 3.15, mostra a fiabilidade da sonda desenvolvida, confirmando-se que, a voltagem calibrada para a concentração de 0,5M, é atingida a partir do momento em que o sal está totalmente dissolvido na água.

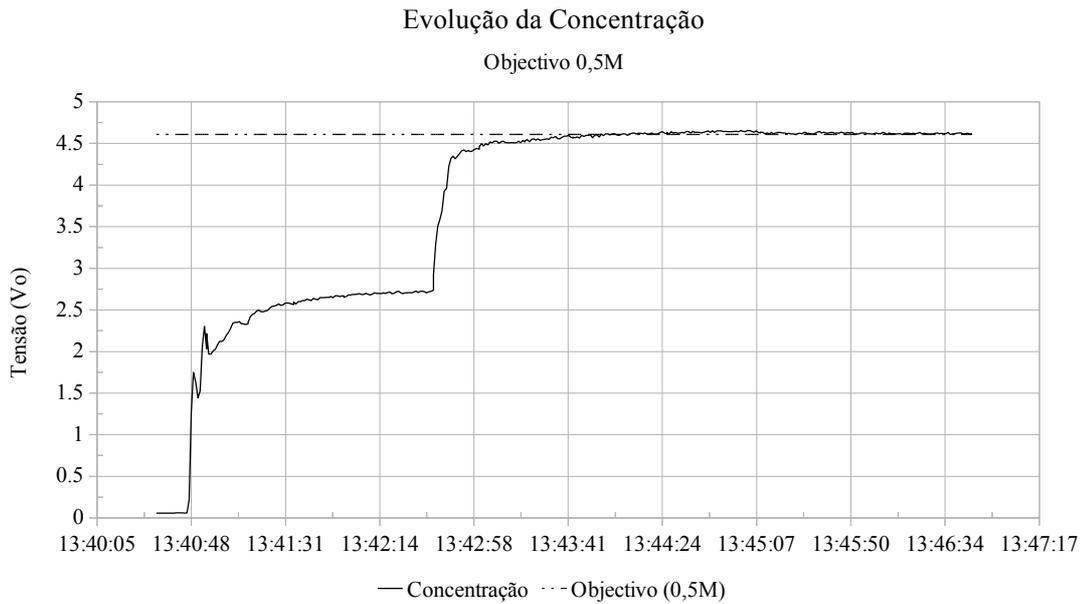


Figura 3.15 - Teste da sonda, gráfico da evolução temporal da concentração para 0,5M.

Cálculo da Propagação de Incertezas

O erro propagado a C (ΔC) é determinado considerando os erros das grandezas envolvidas na função $C(R_x) = a \times R_x^b$, i.e. ΔR_x , Δa e Δb . Por sua vez, o erro de R_x (ΔR_x), de acordo com a expressão (3.3) depende dos erros de ΔV_0 , ΔV_i e ΔR , sendo dado pela expressão:

$$\Delta R_x = \sqrt{\left(\frac{\partial R_x}{\partial R} \Delta R\right)^2 + \left(\frac{\partial R_x}{\partial V_i} \Delta V_i\right)^2 + \left(\frac{\partial R_x}{\partial V_0} \Delta V_0\right)^2} \quad (3.14)$$

Os erros de a e b podem ser determinados com a ferramenta *Analysis Toolpak* do *Excel*[®]. Note-se que a função $C(R_x) = a \times R_x^b$ foi linearizada para a obtenção destes erros. Finalmente o erro de ΔC é estimado através da expressão:

$$\Delta C(R_x) = \sqrt{\left(\frac{\partial C}{\partial R_x} \Delta R_x\right)^2 + \left(\frac{\partial C}{\partial a} \Delta a\right)^2 + \left(\frac{\partial C}{\partial b} \Delta b\right)^2} \quad (3.15)$$

Há que referir que se a , b e R_x fossem variáveis independentes poderia usar-se a expressão típica de propagação de erros (3.15). O problema está em que a e b são dependentes e por isso, a expressão (3.15) tem que ser substituída pela expressão seguinte (3.16) que toma esse aspecto em consideração:

$$\Delta C(R_x) = \sqrt{\left(\frac{\partial C}{\partial R_x} \Delta R_x\right)^2 + \left(\frac{\partial C}{\partial a} \Delta a\right)^2 + \left(\frac{\partial C}{\partial b} \Delta b\right)^2 + 2\left(\frac{\partial C}{\partial a}\right) \cdot \left(\frac{\partial C}{\partial b}\right) s_{ab}} \quad (3.16)$$

A covariância pode ser obtida pela fórmula:

$$s_{ab} = \frac{-s_c^2 \sum R_{xi}}{D} \quad (3.17)$$

sendo:

$$s_c = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - a R_{xi}^b)^2}{n-1}} \quad (3.18)$$

e:

$$D = \left| \begin{array}{cc} \sum R_{xi}^2 & \sum R_{xi} \\ \sum R_{xi} & n \end{array} \right| \quad (3.19)$$

O cálculo da variância é feito através do *Toolpak* (já referido) ou das fórmulas:

$$\Delta a^2 = s_a^2 = \frac{s_y^2 n}{D} \quad (3.20)$$

$$\Delta b^2 = s_b^2 = \frac{s_y^2 \sum (x_i^2)}{D} \quad (3.21)$$

Considerações e Melhorias, Relativas ao Sensor de Concentração

O desenvolvimento de sensores, particularmente de tensão para medir concentração, é uma tarefa bastante complexa. Em primeiro lugar, como se pode constatar pela Figura 3.14, o perfil resultante é acentuadamente não linear, limitando consideravelmente o intervalo de precisão do instrumento, no caso de se usar um divisor de tensão. Múltiplos divisores permitiriam usar diferentes valores de R e, portanto, definir vários intervalos de medição, com comportamento mais linear. Por outro lado, o facto de o dispositivo ter sido desenvolvido com eléctrodos de cobre (bastante sensível à corrosão), provavelmente altera ao longo do tempo os valores medidos, devido à variação de resistência óhmica associada à oxidação do cobre. O uso de eléctrodos de platina minimizaria consideravelmente este efeito. Para melhorar a qualidade do sensor será necessário tomar em conta os factores acima indicados. Além disso, uma calibração mais robusta requereria considerar intervalos de concentração menores, e considerar também a temperatura. Este seria um procedimento moroso que, infelizmente, o tempo

e os meios disponíveis, para a elaboração desta dissertação, não permitiram levar a cabo.

3.4.4 - Instalação e Funcionamento dos Sensores

As ligações aos diversos sensores são feitas com cabos de cobre unifilar entrelaçado, para cancelar interferências electromagnéticas de fontes externas e interferências mútuas, entre cabos vizinhos. Estes cabos convergem numa *breadboard* que serve de ligação entre os sensores e o Arduino. Não existindo *software* adequado ao projecto, este, foi desenvolvido de raiz, tendo como objectivo satisfazer os requisitos definidos (medição de temperatura e concentração). As ligações têm a configuração descrita na Figura 3.16.

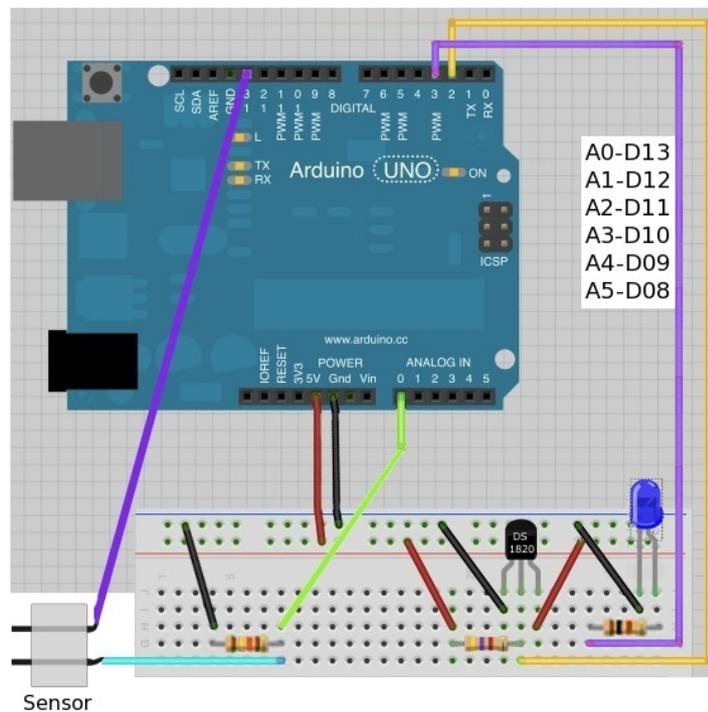


Figura 3.16 - Esquema de ligações do Arduino.

Há que referir que as entradas analógicas (A0 a A5) são excitadas, sequencialmente, pelas saídas digitais (D13 a D08). Isto significa que o circuito em vez de estar permanentemente alimentado, uma tensão de alimentação é aplicada à sonda a ser lida e é seguidamente desligada, evitando assim interferir nas leituras das sondas vizinhas. Isto é importante no caso do protótipo Alfa, onde foram instalados múltiplos sensores nas colunas SAC e SBC.

As sondas são lidas uma a uma, sequencialmente, começando na referenciada como 1 (A0) e terminando na 6 (A5), no caso do protótipo Alfa. Para o protótipo Beta o procedimento é semelhante, mas só se usam 2 sondas (A0 e A1). O processo, que foi transposto para o *software* de controlo é o seguinte:

1. Inicialização de variáveis e bibliotecas do sistema;
2. Leitura e impressão das temperaturas dos 3 sensores no barramento digital;
3. Passagem a estado *high* (+5 V) da saída digital D13, alimentando a entrada analógica A0;
4. Leitura e impressão do valor lido na entrada analógica A0 para, seguidamente, passar a saída digital D13 a estado *low* (0 V), desligando assim a sonda A0;
5. O sistema aguarda 0,09 segundos (90 ms);
6. Os pontos 3 a 6 são repetidos para as diversas sondas, mudando a saída digital - D12 a D08 e a entrada analógica A1 a A5, respectivamente.

Cada ronda de leituras demora pouco mais de 0,54 segundos já que existem 6 sondas e é lida uma sonda a cada 90 ms. No entanto, a este tempo acrescem 0,5 a 1 segundo, no envio de dados para o PC.

O circuito possui ainda um *led* sinalizador, ligado à saída digital D3, piscando 2 vezes, no arranque (*boot*) do Arduino, e 1 vez por cada leitura que faz.

A rede de sensores digitais é ligada ao mesmo barramento de 3 condutores (+5 V, DQ ou *Data Query* e GND), sendo cada dispositivo identificado através de um ID único (tal como descrito anteriormente neste documento). O pino de dados é ligado com uma resistência de *pull-up* de 4,7 k Ω , à entrada digital D2, tal como descrito no esquema de ligações da Figura 3.16. Para a utilização destes sensores é necessário incluir as bibliotecas externas *Onewire* e *DallasTemperature*.

A plataforma escolhida (Arduino) permite facilmente, em ambiente *Linux*, a recolha e gravação de dados com um simples comando. No entanto, não foi possível a utilização desse ambiente neste projecto, devido à necessidade de um dispositivo adicional de medição de pressão da empresa *PASCO*, cujo *software* (*DataStudio*®) é executável apenas em ambiente *Windows*®. Desta forma, foi utilizada uma pequena aplicação, de nome *Gobetwino*, que serve de *interface* entre o sistema de análise e medições e o PC. O sistema recolhe dados da porta série (gerados pelas leituras dos diversos sensores ligados ao Arduino), já pré-configurados de acordo com um protocolo próprio definido

no manual, e grava-os para um ficheiro de extensão .csv (formato que permite o posterior tratamento em folha de cálculo, com campos separados por ';'). Para funcionar, esta aplicação precisa do *.Net Framework*® v2.0 instalado (não funciona com a v1.1 nem com a v4.0).

O *software DataStudio*®, utilizado para medir a pressão, tem uma série de opções disponíveis, permitindo por exemplo a visualização da pressão em tempo real, em várias unidades e com tempos de amostragem configuráveis. No final da experiência, os dados recolhidos são exportados para um ficheiro compatível com folha de cálculo, para posterior análise e tratamento.

3.5 - Membrana Osmótica

A membrana, e o seu desempenho são determinantes para um óptimo funcionamento do dispositivo experimental. Inicialmente estava prevista a compra de membrana adequada ao processo, o que não aconteceu devido a falta de verba. Enveredou-se assim por uma opção mais económica dentro de materiais conhecidos e de fácil aquisição.

Foram feitos vários testes (ver apêndice 3, Teste de Membranas) que serviram para perceber o comportamento que uma membrana semipermeável deve apresentar. Esta deve ser impermeável quando só um dos lados está em contacto com a solução, mas deve apresentar-se húmida ao toque, indicando que se o outro lado entrar em contacto com outra solução de concentração diferente, deverá ocorrer um processo de osmose.

O papiro, o papel vegetal (celulose) e o papel celofane (acetato de celulose) são membranas semipermeáveis, que apesar de terem um desempenho bastante inferior ao das membranas comerciais, são algumas das opções disponíveis. O papiro é difícil de encontrar, pelo que se apostou nas restantes. O papel vegetal tem como inconveniente o facto de romper facilmente (baixa resistência mecânica) e ser um material excessivamente hidrófilo (propensão à ICP). O papel celofane (acetato de celulose) não se encontra no seu estado natural com facilidade, já que o que mais frequentemente se comercializa é na realidade plástico ou papel celofane com uma cobertura de verniz que torna o material impermeável. Para poder usar-se o celofane como membrana é necessário remover cuidadosamente este verniz com diluente adequado.

Sendo o acetato de celulose uma substância predominantemente hidrófoba, testes prévios apontaram para uma maior densidade de potência em relação ao papel vegetal.

Por esta razão e pelo facto de o celofane apresentar uma boa resistência mecânica, foi o material escolhido para confeccionar membranas, sendo previamente processado (removido cuidadosamente o verniz existente, com solvente adequado).

4 - Experiências, Resultados e Discussão

4.1 - Introdução

O estudo experimental aqui mostrado foi desenhado de modo a ser possível a sua conclusão no tempo estipulado pelo curso de mestrado. Neste contexto, é importante referir que o número de variáveis envolvidas pressupõe um estudo muito mais vasto e complexo que eventualmente ficará para trabalho futuro. Seguidamente apresenta-se um sumário das medições levadas a cabo e dos resultados obtidos.

Como já foi referido, nas experiências foi utilizado o protótipo Beta. O procedimento é o seguinte:

1. Enche-se o compartimento da SBC com 5,5 litros de solvente;
2. Enche-se a câmara osmótica com a SAC adequada ao teste pretendido. Para isto, destapa-se o orifício na superfície plana superior da CO que serve de entrada de ar (purga), facilitando a inundação da câmara com a SAC. Deve ter-se o cuidado de extrair todo o ar existente no tubo que liga a câmara ao sensor de pressão uma vez que o ar é compressível e altera os resultados;
3. Tapa-se o orifício de purga e coloca-se a CO dentro do recipiente onde está a SBC;
4. Inicia-se a leitura dos sensores no computador e aguarda-se um período considerável de tempo (nunca menos de 2 horas).

Seleccionaram-se para SAC soluções sintetizadas de concentrações iguais a: 2M, 1M (concentração de NaCl encontrada em salinas) e 0,5M (concentração aproximada à da água do mar), tendo como SBC água destilada. O objectivo é testar em laboratório o potencial destas soluções, em condições o mais próximo possível das ideais. Por outro lado, tendo como objectivo a aplicabilidade do processo para produzir energia, é importante fazer testes em condições próximas das reais (condições encontradas na natureza). Foi assim testada uma solução SAC de água do mar (amostra obtida na praia de Faro), tendo como SBC água da torneira da rede pública.

No estudo não serão abordadas questões como a polarização da concentração (PC), seja ela interna (ICP) ou externa (ECP). Sendo simétrica a membrana utilizada, não se prevê ICP mas apenas ECP, que é a menos grave delas. Apesar de se saber que o fenómeno existe e atenua o potencial, não é objectivo deste estudo quantificar este

efeito.

4.2 - Trabalho Experimental

Generalidades

- Densidade do sal: 2170 kg.m^{-3} ;
- Em Faro, $g=9,8037 \text{ m.s}^{-2}$;
- Intervalo de medição: 15000 s ;
- Diâmetro interno do capilar: $5,1 \times 10^{-3} \text{ m}$;
- O fluxo reverso de sal (J_s) foi tido como nulo, uma vez que: $V_{SBC} \gg V_{SAC}$.

As experiências decorreram tal como se descreve na figura seguinte, onde falta apenas representar o sensor de concentração.

O perfil original obtido experimentalmente corresponde à pressão hidrostática da SAC, medida desde a altura da água no capilar até ao centro da mangueira do sensor. O perfil de pressão necessário aos cálculos corresponde à diferença entre as pressões relativas da SAC e da SBC ($\Delta P(t) = P_{SAC}(t) - P_{SBC}$). P_{SBC} foi considerada constante porque $V_{SBC} \gg V_{SAC}$ (V_{SBC} é 5,5 vezes maior que V_{SAC}) e também porque $\phi_{SBC} \gg \phi_{SAC}$ (recipientes com diâmetros muito diferentes). A pressão P_{SBC} é calculada com a altura da SAC medida desde a mangueira do sensor até ao nível máximo do recipiente largo (~17 cm). A densidade da água a $24^\circ/25^\circ$ é de $997,1 \text{ kg.m}^{-3}$. Obtém-se $\Delta P_{SBC} = 1661,8 \text{ Pa}$. O capilar onde a SAC ganha altura ao longo do processo tem um diâmetro interno de $5,1 \times 10^{-3} \text{ m}$, ou seja, $r_{ci} = 2,55 \times 10^{-3} \text{ m}$.

A *Encyclopaedia Britannica* refere que no oceano foi observada uma variação de salinidade que varia entre as 33 g e as 37 g de sal, refere também que a densidade a 0 m de profundidade é de $1,028 \text{ g.cm}^{-3}$, ou seja, $1,028 \text{ kg.m}^{-3}$, perfazendo $33,924 \text{ g.L}^{-1}$ de sal. Sabendo que 1 mol de NaCl tem uma massa de 58,44 g, então a concentração mínima de sal na água do mar é de 0,58M, valor tomado neste estudo como o da concentração da água do mar.

A disposição da instrumentação e protótipo está representada no esquema que consta da Figura 4.1.

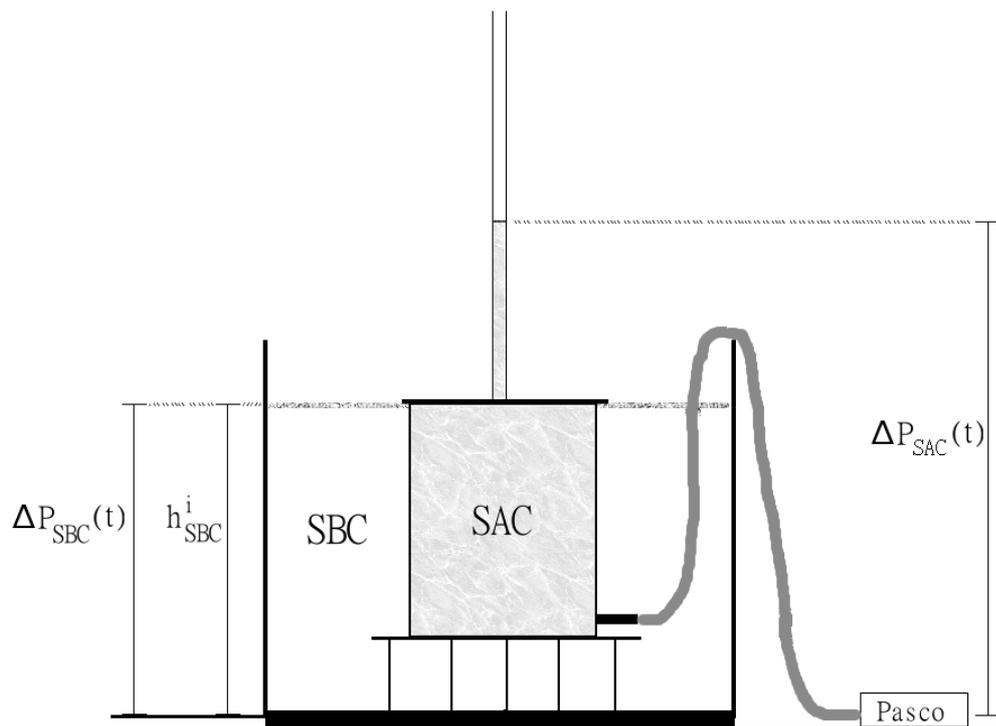


Figura 4.1 - Esquema do trabalho experimental.

Experiência 2M

Realizada a 15/07/2014; $T_{ar} = 25^\circ \text{C}$; $T_{\acute{a}gua} = 25^\circ \text{C}$.

$$\begin{array}{l} \text{C\`alculo: } 1 \text{ mol} - 58,44 \text{ g} \\ 2 \text{ mol} - x \end{array} \Rightarrow x = 116,88 \text{ g}$$

Para obter a molaridade/concentra\c7\~ao desejada, h\~a que adicionar (aproximadamente) 116,88g de NaCl a 1 litro de \c3\~gua destilada, por forma a obter a SAC.

- O instante "0" foi ajustado no in\~icio da curva ascendente e est\~avel (446,5 segundos). Antes de 446,5 s o comportamento era bastante inst\~avel.

- Os dados foram filtrados eliminando os picos existentes devido ao manuseamento de material junto ao prot\~otipo, que resultou em perturba\c7\~oes aleat\~orias no sinal.

Experi\~encia 1 M

Realizada a 17/07/2014; $T_{ar} = 25^\circ \text{C}$; $T_{\acute{a}gua} = 25^\circ \text{C}$.

C\`alculo: 1 mol - 58,44g de NaCl.

Para obter a molaridade/concentração desejada, há que adicionar (aproximadamente) 58,44g de NaCl a 1 litro de água destilada, por forma a obter a SAC.

- O instante “0” foi ajustado no início da curva ascendente e estável (227 segundos). Antes de 227 s o comportamento era bastante instável.

- Como houve uma perda constante de 1 gota pequena de 63 em 63 segundos este facto foi considerado como uma injeção constante na base do capilar de um fluxo de SAC calculado com base nessa perda. Há um acréscimo de $\sim 34,96$ cm no perfil final de $\Delta P(t)$, valor considerável.

- Os dados foram filtrados eliminando os picos existentes devido ao manuseamento de material junto ao protótipo, que provocaram perturbações aleatórias no sinal.

Devido aos problemas registados nomeadamente as perdas esta experiência não foi tida em conta para a comparação/análise de resultados.

Experiência 0,5M

Realizada a 16/07/2014; $T_{ar}= 25^\circ \text{ C}$; $T_{\acute{a}gua}=25^\circ \text{ C}$.

$$\text{C\acute{a}lculo: } \begin{array}{l} 1 \text{ mol} - 58,44 \text{ g} \\ 0,5 \text{ mol} - x \end{array} \Rightarrow x = 29,22 \text{ g}$$

Para obter a molaridade/concentração desejada, há que adicionar (aproximadamente) 29,22g de NaCl a 1 litro de água destilada, por forma a obter a SAC.

- O instante “0” foi ajustado no início da curva ascendente e estável (317,5 segundos). Antes de 317,5 s o comportamento era bastante instável.

- Os dados foram filtrados eliminando os picos existentes devido ao manuseamento de material junto do protótipo, que provocaram perturbações aleatórias no sinal.

Experiência 0,58M - água do mar

Realizada a 28/07/2014; $T_{ar}= 25^\circ \text{ C}$; $T_{\acute{a}gua}=25^\circ \text{ C}$.

- Não foi adicionado NaCl, a solução já possuía a concentração pretendida.

- O instante “0” não precisou de ser ajustado, uma vez que o comportamento já era suficientemente estável.

- Os dados foram filtrados eliminando os picos existentes devido a perturbações aleatórias no sinal.

- Para SBC foi usada água da torneira. Nas restantes experiências usou-se água desionizada.

O conjunto de experiências é mais vasto do que aquele que é aqui apresentado, sendo aqui apenas referidos os resultados e experiências mais pertinentes ao estudo em causa.

Potencial Teórico da Solução

É possível a partir da Eq. (2.1) calcular o potencial osmótico teórico de uma solução de NaCl, é para isso necessário ter em conta alguns factores, tais como: temperatura, volume da solução e concentração desta. A partir da equação, construiu-se a Tabela 4.1, usando para valores de concentração as testadas experimentalmente e uma concentração de 0,1M adicional. O efeito que a temperatura tem no fenómeno, está também representado. A leitura da tabela deve ser feita da seguinte maneira: para uma solução de concentração de 0,5 molar à temperatura de 25° C, terá um potencial osmótico teórico de $2,48 \times 10^6$ Pa, que correspondem a 24,47 atm.

Tabela 4.1 – Pressão osmótica teórica de solução de NaCl (π_{SAC}), em Pascal (Nm⁻²), para diversas temperaturas e concentrações de NaCl. Foi usada a expressão 2.1.

Concentração (M)	Massa de NaCl (g)	π (Pa), T=10° C	π (Pa), T=25° C	π (Pa), T=45° C
0,10	5,85	$4,71 \times 10^5$	$4,96 \times 10^5$	$5,29 \times 10^5$
0,50	29,25	$2,35 \times 10^6$	$2,48 \times 10^6$	$2,65 \times 10^6$
0,58	33,93	$2,73 \times 10^6$	$2,88 \times 10^6$	$3,07 \times 10^6$
1,00	58,50	$4,71 \times 10^6$	$4,96 \times 10^6$	$5,29 \times 10^6$
2,00	117,00	$9,42 \times 10^6$	$9,92 \times 10^6$	$1,06 \times 10^7$

A partir da Tabela 4.1 pode ser traçado um gráfico (ver Figura 4.2) que facilita a compreensão dos dados. Os valores representados nesse gráfico são valores relativos ao potencial osmótico teórico de uma solução de NaCl, o qual foi calculado para 3 temperaturas diferentes (10° C, 25° C e 45° C). Como se pode observar, o potencial aumenta proporcionalmente com o aumento de temperatura.

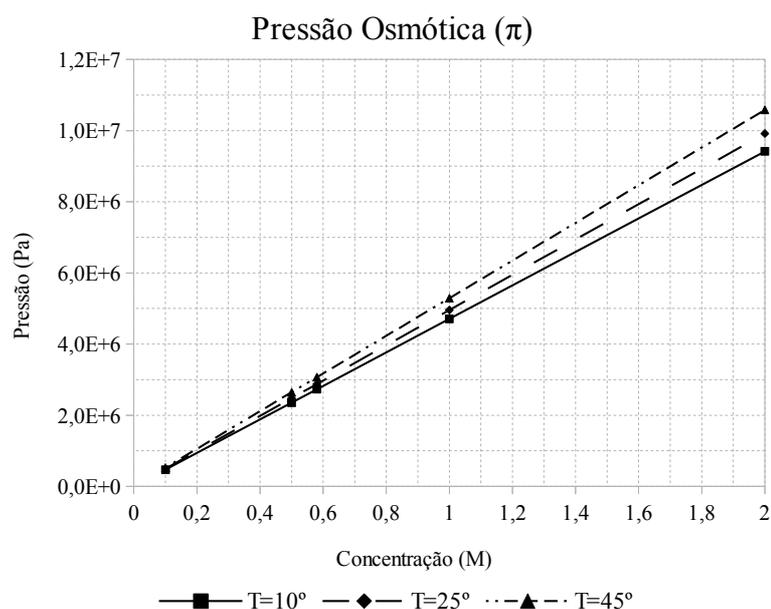


Figura 4.2 - Gráfico da pressão osmótica teórica (π), em Pascal, para diversas temperaturas e concentrações de NaCl, obtido a partir da Tabela 4.1.

Processamento de Dados

Não existindo qualquer programa específico disponível que permitisse o tratamento dos dados obtidos (pressão e concentração), desenvolveram-se vários *scripts* (ver Apêndice 6) para execução em ambiente *Matlab* que processassem os dados, do qual resultaram os gráficos que se passa a apresentar de seguida, divididos por concentração (2M, 0,5M e 0,58M). Foi necessário numa fase inicial, sincronizar os dados provenientes do arduino e do *Datastudio* por terem períodos de amostragem distintos. Para isto foi definido um intervalo de tempo, comum às duas fontes de dados, de 10 s.

Tal como definido no item “generalidades”, os dados dos testes experimentais foram truncados aos 15000 s, 4 horas e 10 minutos, período suficientemente extenso para fornecer uma boa análise e permitindo por outro lado uma redução considerável no tempo de processamento dos dados.

As operações efectuadas que permitem a criação dos gráficos representados são as seguintes:

- O $\Delta P(t)$ é conhecido e é obtido a partir da seguinte expressão:

$$\Delta P(t) = P_{SAC}(t) - P_{SBC} \quad (4.1)$$

Em que P_{SBC} pode ser considerada aproximadamente constante e $P_{SAC}(t)$ varia ao

longo do tempo e é medida através da sonda de pressão.

- O caudal, $Q(t)$ pode ser obtido através da expressão:

$$Q(t) = \frac{\Delta P'(t)}{g \times \rho_{SACi}} \times A_c \quad (4.2)$$

Na equação anterior $\Delta P'(t)$ é a derivada da variação da pressão hidrostática, g a aceleração da gravidade, ρ_{SACi} a densidade da SAC inicial e A_c a área da secção transversal interna do capilar.

- O fluxo (J_w) de SAC por unidade de área a entrar no capilar ao longo do tempo (t) pode ser calculado através da expressão:

$$J_w = \frac{Q(t)}{A_c} \quad (4.3)$$

- Existem duas grandezas usadas para o cálculo da evolução da concentração da SAC, uma teórica, e outra experimental. Na primeira (teórica) é considerado um perfil ideal (rejeição total de soluto) e é usada a seguinte expressão:

$$C_{SACi} = \frac{0,001 \times n}{V_{SAC}(t)} \quad (4.4)$$

Na equação anterior n representa a molaridade da SAC (número de moles de NaCl por litro), o valor de 0,001 multiplicado por n é destinado a converter as unidades de litro para m^3 , uma vez que o volume da SAC, $V_{SAC}(t)$ está representado em m^3 .

No segundo caso, o experimental, é usada a função obtida por regressão linear para a temperatura do ensaio, que terá o seguinte formato:

$$C_{SAC} = a \times R_x^b + adj \quad (4.5)$$

Na Eq. (4.5), R_x resulta da leitura da solução através da sonda de concentração, desenvolvida durante o projecto. As grandezas a , b e adj são constantes. Note-se que adj serve para ajustar a função à concentração específica usada em cada ensaio. O referido ajuste é necessário devido a pequenas diferenças que existem entre a sonda que foi usada para determinar R_x (em função da concentração) e a que incorpora o protótipo.

- Para o cálculo do diferencial de pressão osmótica teórico ($\Delta \pi_t$) é usada a Eq. (2.2), após o cálculo do potencial da SAC (π_{SAC}) através da Eq. (2.1), e considerando a SBC (π_{SBC}) uma solução de potencial osmótico nulo.

O cálculo do potencial da SAC e SBC experimental é feito através dos dados recolhidos pela sonda de acordo com as fórmulas:

$$\pi_{SAC} = \frac{N_{ioes} \times R \times T \times C_{SAC}}{0,001} \quad (4.6)$$

$$\pi_{SBC} = \frac{N_{ioes} \times R \times T \times C_{SBC}}{0,001} \quad (4.7)$$

Usar-se-á, posteriormente, a Eq. (2.2) para o cálculo de $\Delta\pi$ experimental.

O factor N_{ioes} é igual ao número de iões presente na SAC (Cloro e Sódio), R é a constante universal dos gases, T a temperatura em Kelvin e C_{SAC} a concentração da SAC. A divisão por 0,001 tem como propósito converter as unidades de m^3 para litros. A concentração C_{SBC} na Eq. (4.7) pode ser estimada através da seguinte expressão:

$$C_{SBC} = \frac{(C_{SACt} - C_{SAC}) \times 0,001 \times V_{SAC}}{V_{SBC}} \quad (4.8)$$

que considera que a diminuição real de C_{SAC} está associada à passagem ou refluxo de NaCl da SAC para a SBC (não há rejeição total do soluto). Note-se que apesar de nesta experiência terem sido levadas a cabo medições de C_{SBC} estas foram descartadas devido à contaminação da solução por iões ferrosos dos parafusos de aço.

- A variação de volume da SAC ao longo do tempo (t) é calculada através da expressão:

$$V_{SAC}(t) = V_{SAC}^i + \int_0^t Q(t) dt \quad (4.9)$$

Na expressão anterior V_{SAC}^i é o volume inicial de SAC, ao qual é adicionado o integral do caudal volúmico.

- Para o cálculo da densidade de potência é preciso conhecer o coeficiente de permeabilidade hidráulica da membrana (A). Para o efeito é usado um valor estimado calculado nos instantes iniciais do ensaio. A partir da Eq. (2.3) pode-se deduzir que :

$$A = \frac{J_w(t)}{\Delta\pi(t) - \Delta P(t)} \quad (4.10)$$

As densidades de potência teórica e hidrostática são depois calculadas a partir da Eq. (2.4).

4.3 - Resultados e Discussão

No gráfico da Figura 4.3, mostram-se os perfis experimentais alisados numericamente (obtidos com o protótipo Beta), da evolução temporal da pressão hidrostática da SAC, para diferentes concentrações.

Evolução de ΔP

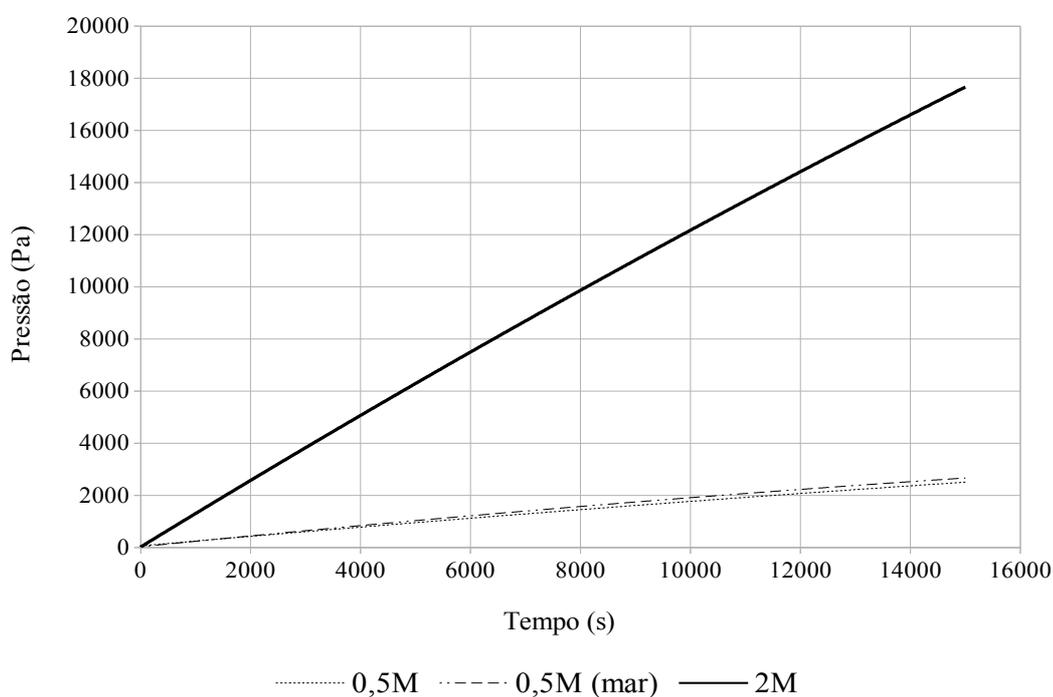


Figura 4.3 - Gráfico da evolução de ΔP ao longo do tempo.

Como seria de esperar, o declive da pressão hidrostática para 2M diminui muito mais lentamente comparativamente com o comportamento dos declives das soluções de menor concentração.

Da análise do gráfico na figura e tendo em conta os ensaios relativos às concentrações próximas de 0,5M, percebe-se que os 2 ensaios levados a cabo, apresentam praticamente o mesmo comportamento, apesar de SAC e SBC serem um pouco diferentes. Num caso é uma solução (SAC) sintetizada em laboratório, tendo como SBC água destilada, e no outro são soluções obtidas tal como se encontram na natureza (ou próximo disso); água do mar obtida na praia de Faro como SAC e água da torneira como SBC. Supõe-se que o melhor desempenho apresentado pela água do mar se deva a uma concentração de NaCl um pouco superior (0,58M) e a outros iões existentes nesta. A *Encyclopaedia Britannica* define os principais elementos constituintes da água do mar como:

Tabela 4.2 – Principais elementos constituintes da água do mar.

Constituinte iônico	g/kg de água do mar	Moles/kg
Cloro	19,1620	0,5405
Sódio	10,6790	23,2400
Magnésio	1,2780	26,2600
Sulfato	2,6890	46,4700
Cálcio	0,4096	0,0102
Potássio	0,3953	0,0101
Carbono (inorgânico)	0,0276	0,0023
Brometo	0,0663	0,0008
Boro	0,0044	0,0004
Estrôncio	0,0079	0,0001
Fluoreto	0,0013	0,0001

Observando a Tabela 4.2 e a Eq. 2.1, torna-se claro que, no caso da solução sintetizada, o potencial osmótico depende apenas dos dois primeiros elementos (os mais abundantes e por isso com maior peso no potencial), enquanto no segundo caso, para além de uma maior concentração destes (0,58 molar contra 0,5 molar na sintetizada), há alguns iões como o sulfato e o magnésio (os restantes têm um peso tão reduzido que podem ser negligenciados) que contribuem para um maior potencial osmótico. Refira-se que não foi ignorado o facto da água canalizada estar sujeita a tratamentos químicos que modificam a sua composição. Em todo o caso, considerou-se que esta água estaria mais próxima da realidade do que a água desionizada. Sabe-se que existem iões na água canalizada, não se sabendo quais nem em que quantidades, seria necessário analisar a água para apurar esses valores o que não foi possível por falta de tempo e condições laboratoriais. Assim, por uma questão de simplificação dos cálculos, tomou-se que o $\pi_{SBC}=0$. No entanto, isto não corresponde à realidade. Sabe-se que a água da torneira é tratada com produtos à base de cloro, isto resulta numa atenuação do potencial osmótico associado a este ião, que está também presente na SAC (ver Eq. 2.1). Para além disso, a sonda de concentração indica para esta água valores na ordem dos 0,30 V, que apesar de revelar a existência de iões, o valor medido remete a concentrações muito baixas.

Os testes levados a cabo permitem perceber que os valores obtidos experimentalmente estão muito distantes da *performance* apresentada por membranas

de tecnologia recente desenvolvidas especificamente para PRO, sendo que também estas ainda estão longe dos valores teóricos calculados para o potencial osmótico máximo da solução. Isto acontece devido à existência de uma série de factores que atenuam esse potencial. No caso do estudo desenvolvido neste trabalho passa-se a referir alguns:

- usou-se o método de filtração convencional no procedimento experimental que foi o método possível já que a filtração tangencial exigia outras condições (ver Figura 2.9), tanto de equipamento como de orçamento;

- a membrana de CA, que apesar de ter um índice de permeabilidade estimado (A) na ordem de $10^{-12}/10^{-11}$ (valor considerado razoável), está longe do desempenho de uma membrana de TCA, com índices de permeabilidade na ordem dos 10^{-7} (Hsiang, 2011). Por esta razão, o fluxo obtido por exemplo para 2M ($J_w = 0,125 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$), é significativamente menor (ver figuras: 4.6, 4.13 e 4.20) que o obtido por Hsiang, 2011 ($J_w = 0,978 \text{ m.s}^{-1}$) com uma membrana de TCA, usando a mesma concentração. Deve-se referir que, o método tangencial usado por Hsiang, 2011, é também responsável pelo aumento notável do fluxo;

- a polarização externa da concentração (ECP) é outro factor negativo a considerar, tornando-se mais adversa (a polarização) quanto mais reduzido for o fluxo (J_w), como é o caso.

Deve-se referir que nalguns ensaios (por exemplo o de 1M) verificaram-se perdas importantes de SAC que desvirtuaram o sentido físico dos resultados. Por este motivo estes dados foram ignorados.

Concentração 2M

Sendo esta a concentração mais elevada dos ensaios efectuados supõe-se que apresente os melhores resultados do conjunto analisado. O primeiro gráfico (Figura 4.4) mostra a variação da pressão hidrostática $\Delta P(t)$ que é obtida a partir da Eq. (4.1). O caudal volúmico (Figura 4.5) decai ao longo do tempo, de um valor de cerca de $2,55 \times 10^{-9} \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$ para um valor final de cerca de $2,1 \times 10^{-9} \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$, o que significa que, apesar de haver um decaimento natural, o potencial da solução reduziu-se pouco. A Figura 4.6 apresenta o fluxo (J_w) da SAC por unidade de área a entrar no capilar. Apesar de ser uma função que depende do caudal (apresentando o mesmo comportamento deste), esta imagem permite entender o grau de permeabilidade da membrana à água e o

potencial da solução. Maior permeabilidade da membrana e maior potencial da solução, resulta numa maior velocidade e também em menor efeito de polarização. O perfil da Figura 4.9 mostra um aumento consistente do volume da SAC no tempo. Devido à concentração da SAC, de todos os ensaios este é o que apresenta o melhor desempenho.

Na Figura 4.7 observa-se o comportamento da concentração durante o ensaio. Constata-se que, tanto o valor teórico como o experimental, decrescem como era esperado, já que o fluxo de entrada de SBC na câmara osmótica provoca uma diluição da SAC e, conseqüentemente, a redução da concentração da solução. Os valores experimentais acompanham de forma próxima os valores teóricos, com alguma oscilação que é própria do dispositivo electrónico, que serviu para medir a concentração.

A Figura 4.8 tem representado o gráfico do potencial osmótico teórico da solução e o potencial experimental, obtido durante o ensaio. O gráfico mostra uma quebra de potencial mais pronunciada nos valores experimentais que nos valores teóricos, apesar de o afastamento entre estes não ser muito grande. No entanto, a divergência vai-se tornando mais pronunciada com o decorrer do ensaio. Os dados teóricos e experimentais vão divergindo gradualmente até a diferença se tornar significativa no final do intervalo temporal considerado ($\sim 9,5 \times 10^6$ Pa contra $\sim 6,6 \times 10^6$ Pa). Isto mostra claramente que ainda há muito potencial subaproveitado.

O gráfico da figura seguinte (4.10) mostra o perfil da evolução temporal da densidade de potência, resultante do cálculo teórico. O mesmo atinge um valor máximo de cerca de 2 W.m^{-2} , no fim do intervalo considerado, onde a potência determinada experimentalmente ronda os $1,8 \text{ W.m}^{-2}$. São valores bastante próximos entre si. Percebe-se pela evolução que a densidade de potência ainda não atingiu o seu valor máximo (teoricamente seria este um resultado esperado). Infelizmente, por razões técnicas, não foi possível aumentar o intervalo de tempo desta experiência. Para o cálculo da densidade de potência foi necessário estimar um valor para a permeabilidade hidráulica da membrana (A). Com base nos dados experimentais foi estimado, usando o modelo teórico, um valor de $A_f \sim 1,26 \times 10^{-11}$, cuja ordem de grandeza coincide com $A \sim 1,21 \times 10^{-11}$. Os resultados experimentais aqui obtidos estão em concordância com os obtidos por Loeb e Metha (1979), usando soluções hipersalinas com concentrações semelhantes à usada neste estudo.

Concentração 2M – Gráficos

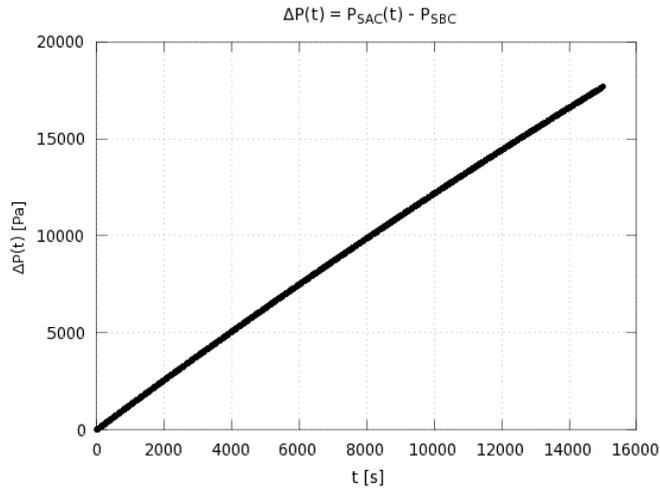


Figura 4.4 – Variação da pressão hidrostática, $\Delta P(t)$ ($P_{SAC}(t)-P_{SBC}$).

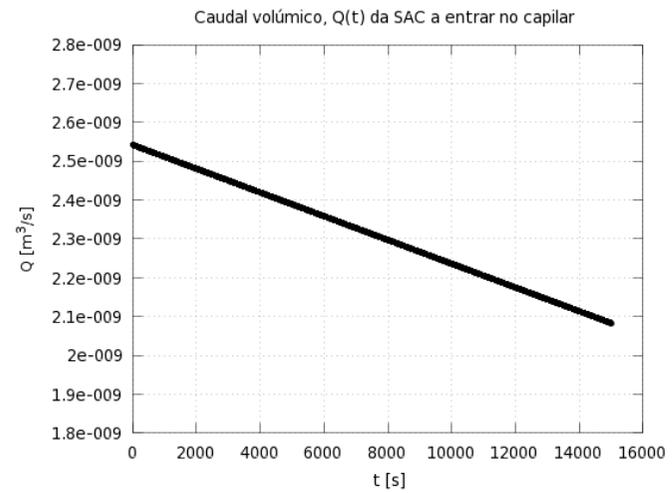


Figura 4.5 – Caudal volúmico, $Q(t)$ da SAC a entrar no capilar.

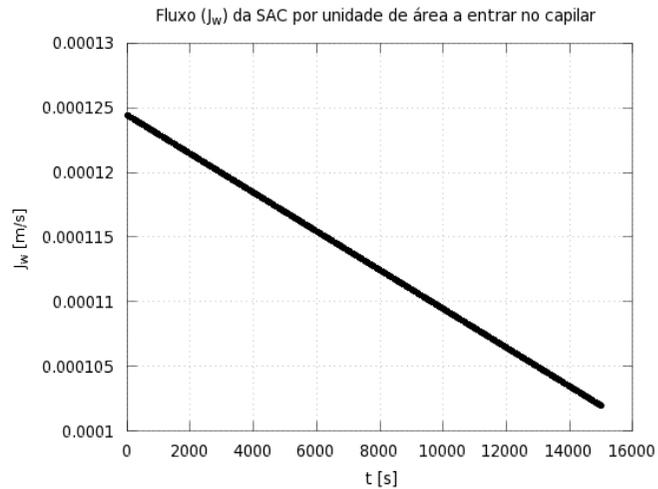


Figura 4.6 – Fluxo (J_w) da SAC por unidade de área a entrar no capilar.

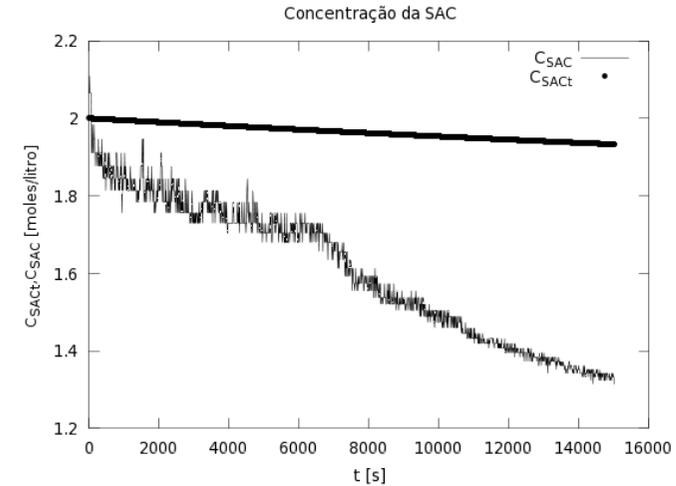


Figura 4.7 – Evolução da concentração da SAC ao longo do tempo.

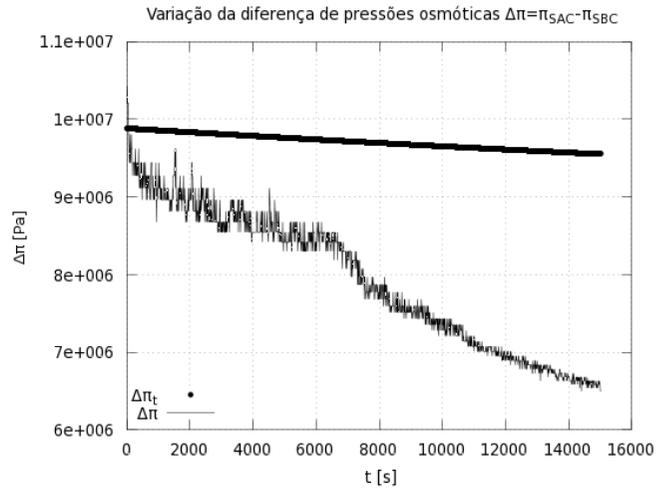


Figura 4.8 – Variação da diferença das pressões osmóticas das soluções ($\Delta\pi$).

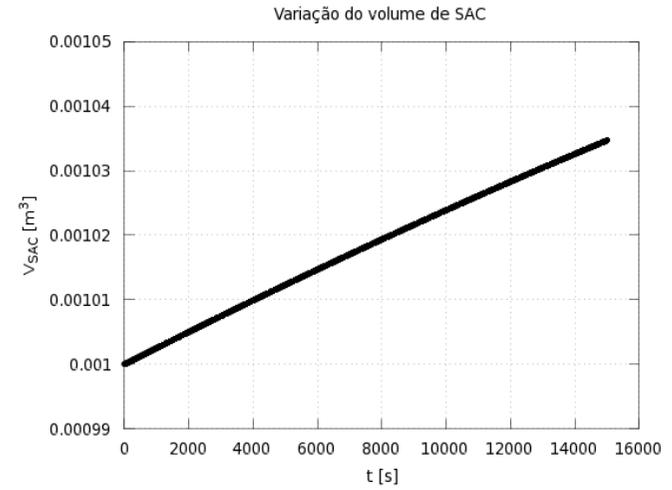


Figura 4.9 – Variação do volume da SAC.

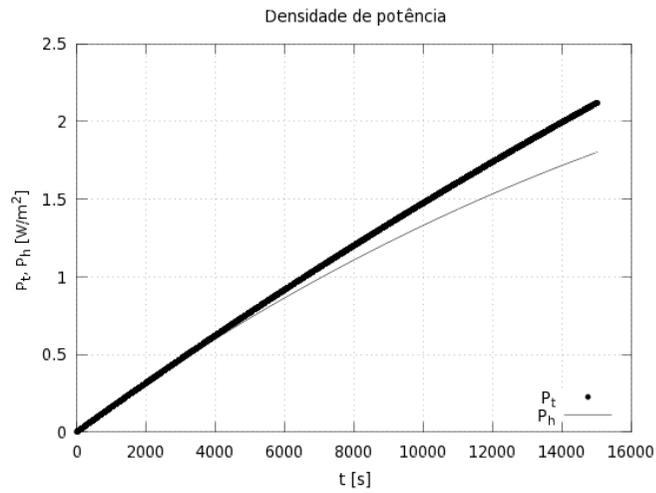


Figura 4.10 – Densidade de potência.

Concentrações de 0,5M e 0,58M (água do mar)

Devido às semelhanças apresentadas por estas soluções, optou-se por juntar a análise de dados e a discussão dos resultados obtidos para estas concentrações.

Apesar destas soluções terem um potencial consideravelmente mais reduzido que a discutida anteriormente (2M), uma central de produção de energia elétrica usará certamente valores de concentração desta magnitude pelo que esta análise é muito importante.

As figuras 4.11 e 4.18 mostram o perfil da pressão hidrostática ΔP em função do tempo. Esta variação é muito semelhante para as concentrações em causa, devido a possuírem potenciais osmóticos muito próximos.

O caudal volúmico (figuras 4.12) decai ao longo do tempo na solução sintetizada, de $\sim 3,8 \times 10^{-10} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ para um valor final de $\sim 2,9 \times 10^{-10} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. No caso da água do mar (figura 4.19) o caudal apresenta um valor inicial de $\sim 4,4 \times 10^{-10} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ e final de $\sim 2,8 \times 10^{-10} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Esta maior variação de caudal no caso da concentração de 0,58M, como se verá mais adiante, reflectir-se-á no comportamento da densidade de potência, que se aproximará mais do seu valor máximo. Ambas as soluções estão longe do máximo de $2,55 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, apurado para a solução de 2M.

Nas figura 4.13 e 4.20 estão representados os fluxos (J_w) da SAC por unidade de área a entrar no capilar. Esta grandeza apresenta o mesmo comportamento do caudal volúmico, uma vez que depende directamente deste. Os fluxos obtidos nos ensaios, são todos eles muito baixos, sendo o máximo de $2,15 \times 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, para a solução de maior concentração (0,58M), e de $\sim 1,87 \times 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ para a solução de 0,5M. No final do ensaio estes valores decrescem até $1,4 \times 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ e $1,41 \times 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, respectivamente. Os fluxos obtidos nestes ensaios são consideravelmente inferiores às da solução de 2M, para as mesmas características de membrana.

A variação no tempo do volume da SAC está representada nas figuras 4.16 e 4.23. Estas soluções (0,5M e 0,58M) apresentam um aumento de volume mais reduzido que o da solução de 2M (cerca de $\sim 6,4$ a 7 vezes menor). Como era de esperar, a solução de maior concentração (0,58M) apresenta um desempenho um pouco melhor.

As figura 4.14 e 4.21 são relativas ao comportamento teórico e experimental da concentração durante o ensaio. Como previsto ambas decrescem, apesar de o fazerem de modo diferente. O perfil experimental decai muito mais acentuadamente que o teórico.

Este decaimento abrupto da concentração, no perfil experimental (passa de 0,58M para 0,3M, num caso, e de 0,5M para ~0,25M, no outro caso) é, de alguma forma, inesperado, não podendo ser justificados unicamente pela dissolução causada pelo aumento de volume da SAC, resultante da entrada da SBC na CO. Como já foi visto antes, este volume de SBC é da ordem dos 5×10^{-6} L, valor demasiado pequeno para ter este efeito na concentração da SAC. Isto poderá ser explicado por um comportamento deficiente da função obtida para o cálculo da concentração a partir de R_x , na região das baixas concentrações. Provavelmente, seria necessário levar a cabo uma calibração do instrumento, com um número de pontos muito superior ao usado neste trabalho. Assim, apesar de as medições apresentarem resultados expectáveis, parecem ter pouca qualidade no caso das soluções de menor concentração.

Para o coeficiente de permeabilidade hidráulica da membrana (A) é usado um valor estimado calculado nos instantes iniciais do ensaio. Como seria de esperar, A é mais reduzido nos ensaios de menor concentração, em relação ao ensaio de concentração de 2M. Enquanto na solução hipersalina foi determinado um índice de permeabilidade de $\sim 1,25 \times 10^{-11}$, a solução de 0,5M apresenta um valor de $7,55 \times 10^{-12}$ (cerca de 1,64 vezes inferior). Para o ensaio de concentração de 0,58M estimou-se um coeficiente de permeabilidade de $\sim 7,48 \times 10^{-12}$, valor muito próximo ao obtido para a concentração de 0,5M. Os resultados enquadram-se no comportamento previsto, para um menor caudal resulta um coeficiente mais reduzido. Mais uma vez, chama-se a atenção para o facto de o índice de permeabilidade apurado ser muito reduzido, quando comparado com membranas de tecnologia recente, criadas especificamente para PRO.

O potencial osmótico teórico da solução e o cálculo da sua evolução ao longo do tempo estão representados nas figuras 4.15 e 4.22. Os gráficos mostram uma quebra de potencial mais pronunciada nos valores experimentais que nos valores teóricos. No final do ensaio, os dados obtidos para a solução de maior concentração (0,58M) mostram uma variação de $2,85 \times 10^6$ Pa para $\sim 1,48 \times 10^6$ Pa, quando teoricamente a variação deveria ter sido mais reduzida. No caso da solução sintetizada (0,5M), a variação é de $2,5 \times 10^6$ Pa para $1,25 \times 10^6$ Pa.

O últimos gráficos (4.17 e 4.24) mostram os perfis temporais da densidade de potência, obtidos a partir dos resultados experimentais. No final do ensaio obtêm-se valores que rondam os $\sim 0,035$ W.m⁻², para ambas as soluções. Os resultados teóricos

diferem um pouco atingindo valores superiores, na ordem de $\sim 0,046 \text{ W.m}^{-2}$ e $\sim 0,057 \text{ W.m}^{-2}$, para 0,5M e 0,58M, respectivamente. Tal como no caso de 2M, percebe-se pela evolução do perfil que a densidade de potência ainda não atingiu o seu valor máximo (teoricamente este seria um resultado esperado). Infelizmente, também aqui, por razões técnicas, não foi possível aumentar o intervalo de tempo da experiência. Estes resultados ficam longe dos obtidos para a solução de concentração de 2M e mais distantes ainda do valor alvo que é de 5 W.m^{-2} (densidade de potência considerada necessária para tornar a PRO interessante no mercado energético). No entanto, são valores realistas obtidos na medida dos recursos disponibilizados para o estudo, que permitem compreender o comportamento do potencial osmótico entre soluções com diferentes concentrações de NaCl, no caso do uso de membranas de acetato de celulose.

Concentração 0,5M - Gráficos

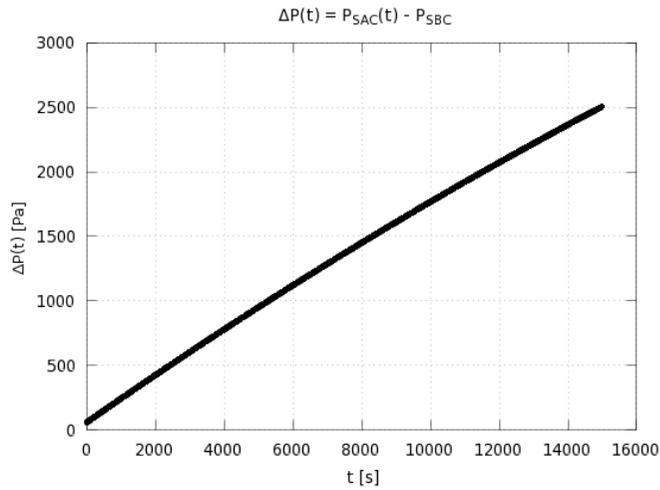


Figura 4.11 – Variação da pressão hidrostática, $\Delta P(t)$ ($P_{SAC}(t) - P_{SBC}$).

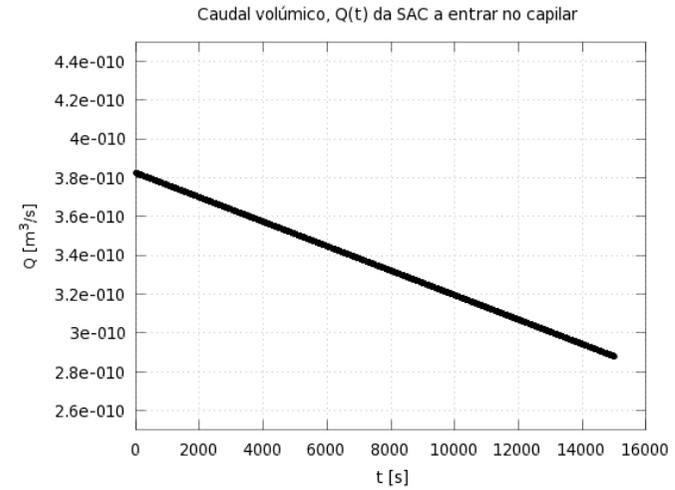


Figura 4.12 – Caudal volumico, $Q(t)$ da SAC a entrar no capilar.

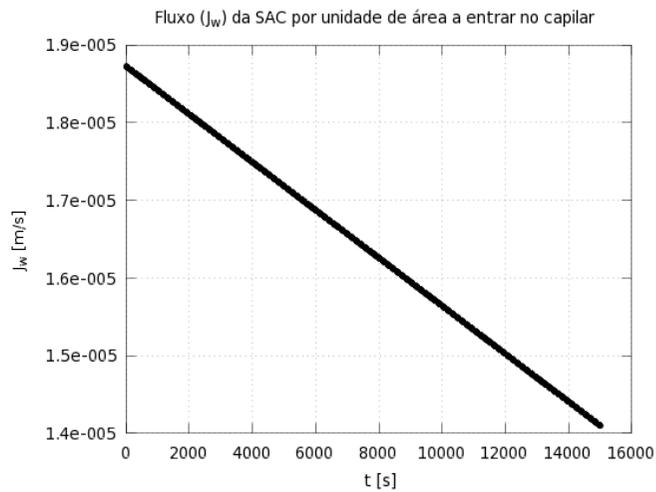


Figura 4.13 – Fluxo (J_w) da SAC por unidade de área a entrar no capilar.

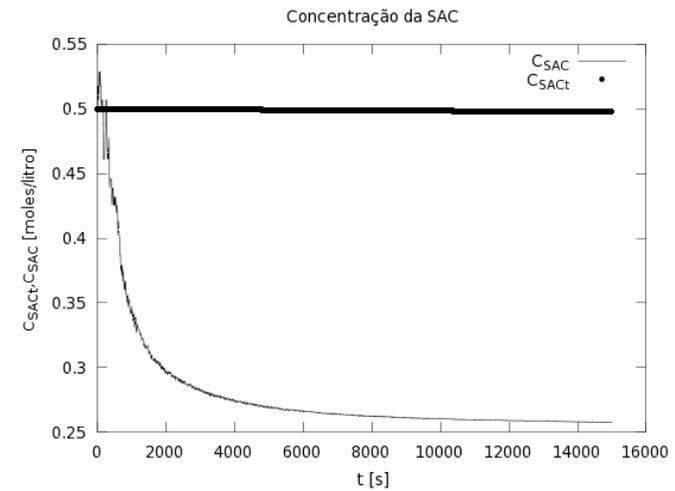


Figura 4.14 – Evolução da concentração da SAC ao longo do tempo.

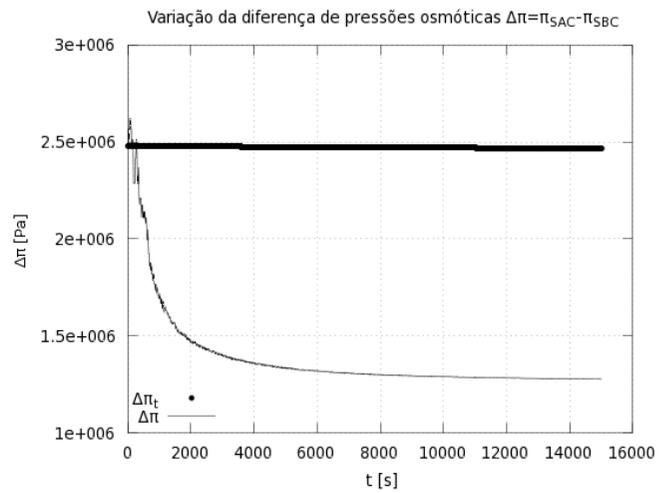


Figura 4.15 – Variação da diferença das pressões osmóticas das soluções ($\Delta\pi$).

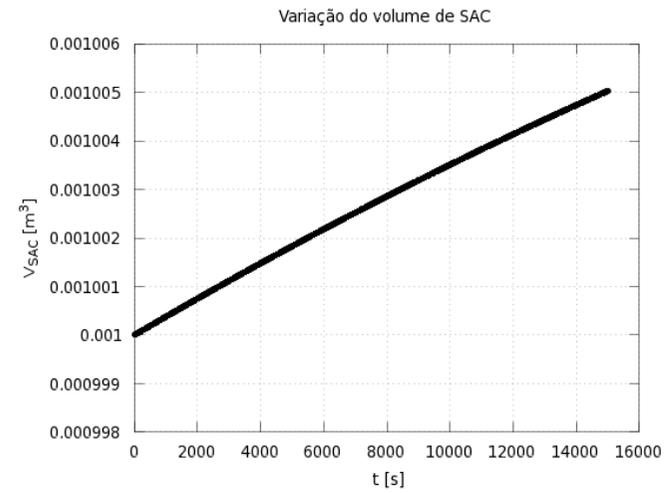


Figura 4.16 – Variação do volume da SAC.

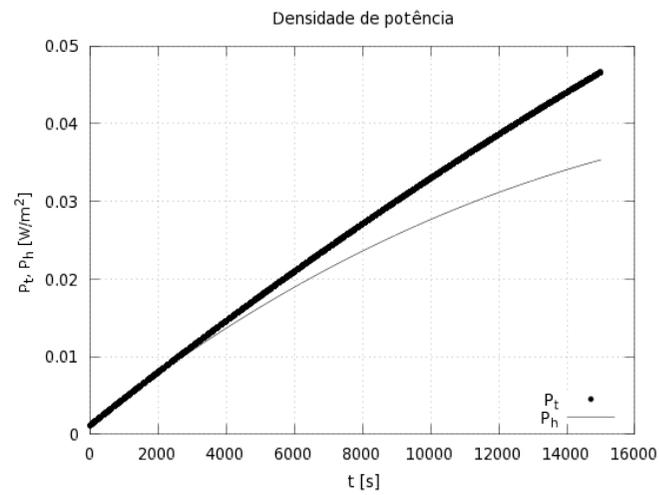


Figura 4.17 – Densidade de potência.

Concentração 0,58M - Gráficos

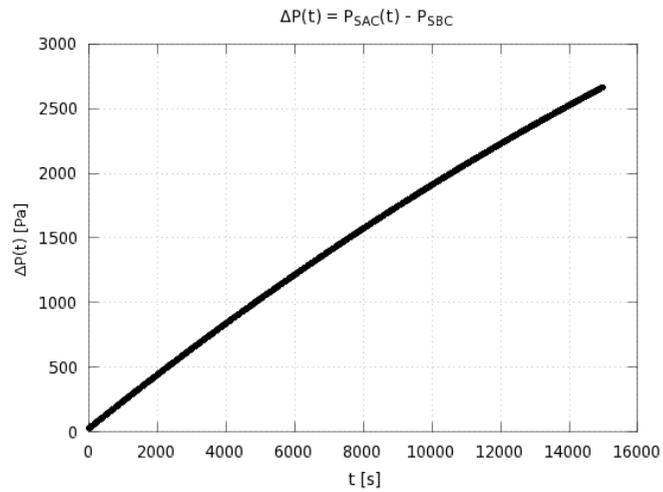


Figura 4.18 – Variação da pressão hidrostática, $\Delta P(t)$ ($P_{SAC}(t)-P_{SBC}$).

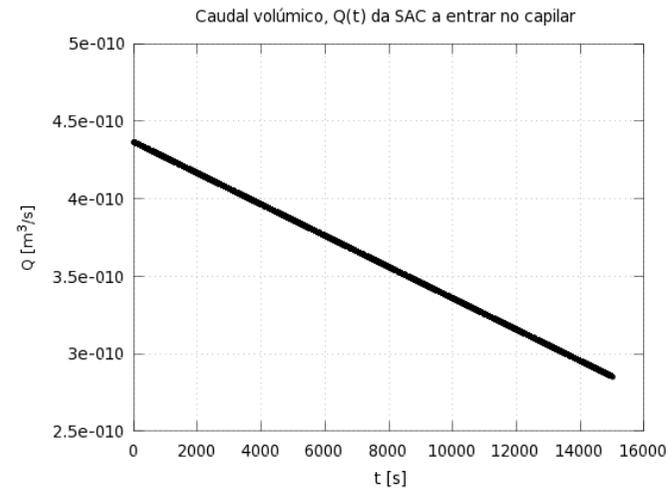


Figura 4.19 – Caudal volumico, $Q(t)$ da SAC a entrar no capilar.

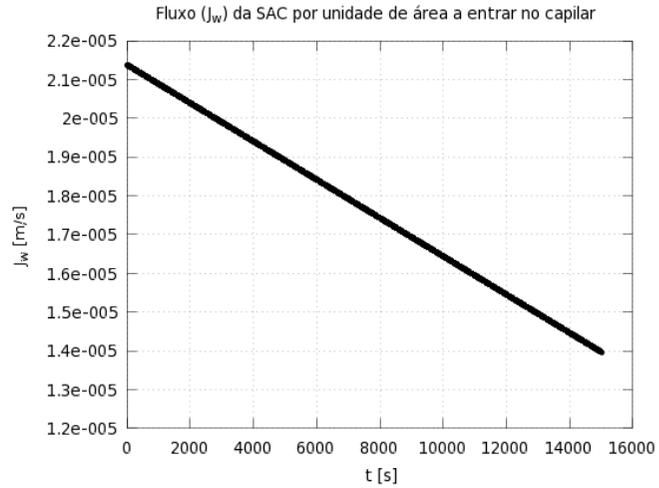


Figura 4.20 – Fluxo (J_w) da SAC por unidade de área a entrar no capilar.

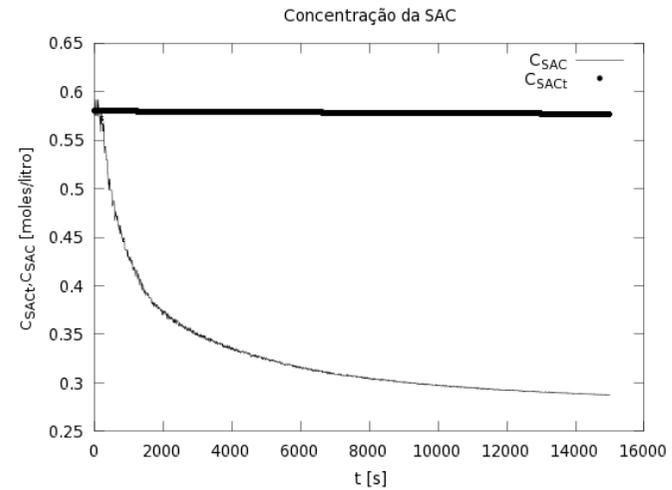


Figura 4.21 – Evolução da concentração da SAC ao longo do tempo.

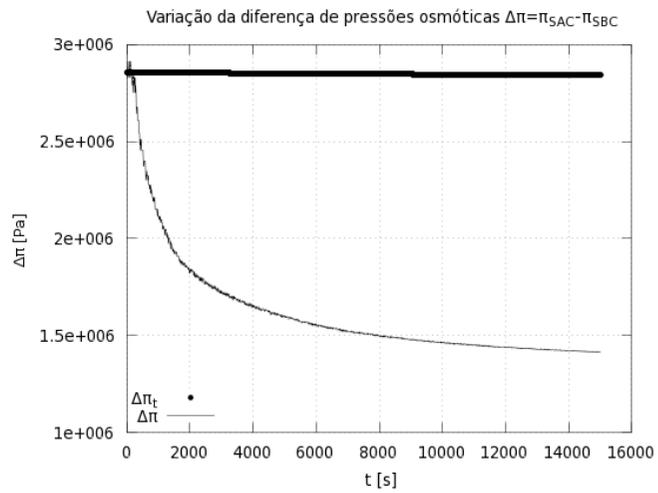


Figura 4.22 – Variação da diferença das pressões osmóticas das soluções ($\Delta\pi$).

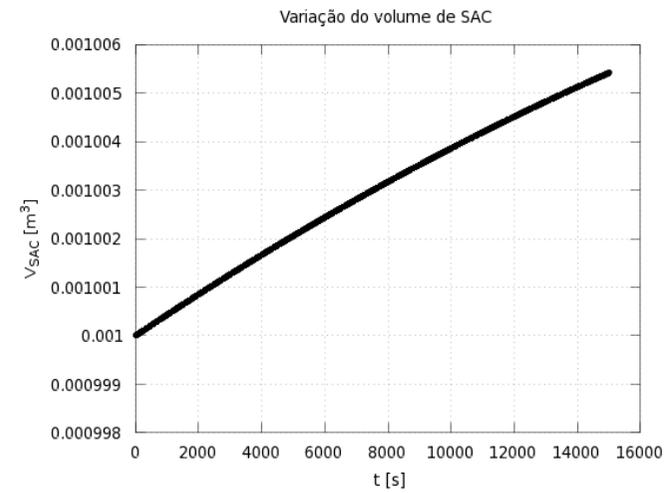


Figura 4.23 – Variação do volume da SAC.

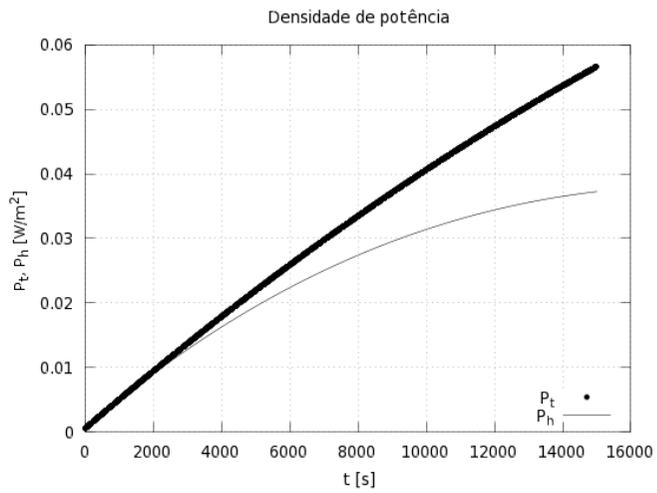


Figura 4.24 – Densidade de potência.

5 – Conclusões

Como já foi referido ao longo deste documento, o investimento em investigação é essencial para a descoberta e avanço de novas tecnologias, mais eficientes e mais ecológicas. Só assim poderemos evoluir no sentido de aumentar a sustentabilidade e criar um planeta melhor para todos.

A área aqui em estudo é bastante promissora, estando ainda em fase incipiente de desenvolvimento e implantação. Estima-se que o potencial energético do gradiente salino, entre a água doce do estuário dos rios e a água salgada do mar, é muito significativo e de relativamente fácil aproveitamento. Os cálculos teóricos, relativos ao potencial osmótico, demonstram que existe uma grande margem de potencial, que ainda está longe de ser aproveitada (tal como se comprovou neste estudo).

A questão primordial, para aumentar a eficiência, é o melhoramento do desempenho das membranas, e, para isso, é preciso apostar mais na investigação deste tema. Por um lado, estudar materiais novos (por exemplo o grafeno), por outro, investir em processos de produção, que levem a uma redução dos constrangimentos existentes nas membranas actuais. Desta forma, será possível atingir um nível de maior eficiência no aproveitamento do potencial osmótico.

Por outro lado, apesar do desempenho da membrana ser fulcral no processo, existem outras questões que, ao serem melhoradas, poderão aumentar a rentabilidade da tecnologia actual. Por exemplo, dispositivos como o Oyster ou Searaser (que bombeiam água do mar para terra usando a energia das ondas) poderiam ser utilizados numa central de produção de energia a partir da osmose, encarregando-se do bombeamento da água salgada para a central. Isto reduziria notavelmente os consumos internos. Outro exemplo, bastante elucidativo, é o dos permutadores de pressão (PES). A produção de energia, através do potencial osmótico, só passou a ser considerada viável após a utilização de dispositivos permutadores de pressão. Estes dispositivos, (PES) poderiam ser aplicados no exemplo anterior, numa configuração que permitisse aproveitar o excedente de pressão (resultante do bombeamento de água salgada por parte de um dispositivo Oyster ou Searaser), transpondo esse excedente para o circuito de água doce, bombeando depois essa água doce, a alta pressão, para os módulos de membranas. Isto permitiria uma poupança energética considerável em operações de bombeamento.

Embora, teoricamente se preveja que o potencial osmótico aumente pouco com o aumento da temperatura, estudos recentes demonstram que o efeito da variação da temperatura é bastante significativo, porque conduz a um aumento da difusividade da solução. Por exemplo, um incremento de temperatura de 25° C para 35° C, leva a um acréscimo do coeficiente de transferência de massa de cerca de 25% (She et al, 2012), melhorando consideravelmente o desempenho do sistema. Ao contrário das águas da Noruega, onde a central de Tofte usa temperaturas que rondam os 8° C, no Algarve, no Verão, a temperatura da água ronda os 23° C (curiosamente é o período onde a demanda energética da região é maior), um conjunto de colectores solares térmicos permitiria (ver Tabela 4.1), com alguma facilidade, aumentar o potencial energético do sistema.

O presente trabalho focou-se no estudo da energia do potencial osmótico, englobando tanto aspectos teóricos como aspectos práticos, entre os quais o modo de funcionamento da central de Tofte (Noruega). Foram desenvolvidos 2 protótipos para testes laboratoriais, foram também desenvolvidas sondas electrónicas para medição de concentração das soluções, foi desenvolvido *software* para comunicação com o *hardware* implementado no dispositivo, e ainda *software* para o tratamento dos dados experimentais. Executou-se um conjunto de experiências, com soluções de diferentes concentrações, que permitiram estudar o comportamento do potencial osmótico, em diferentes situações, usando membranas de acetato de celulose. As sondas de medição da concentração foram calibradas para várias temperaturas, mas não foi possível testar em laboratório o efeito que a temperatura tem no potencial osmótico, por falta de tempo. Refira-se que os valores de concentração medidos pelas sondas nas soluções SBC ficaram desvirtuados porque a solução ficou contaminada com iões ferrosos dos parafusos. Portanto, não foi possível determinar experimentalmente o fluxo reverso de NaCl (J_s). Apesar disto, conseguiu-se estimar as concentrações das soluções de SBC a partir dos perfis das concentrações de SAC.

Verificou-se experimentalmente que, a densidade de potência de uma solução de 0,5M é bastante semelhante à da água do mar, podendo esta última ser usada em testes futuros. Isto poupará o tempo e custo de preparação da solução em laboratório. Os resultados experimentais obtidos estão em concordância com estudos prévios, levados a cabo por outros autores, em dispositivos similares. Das experiências levadas a cabo, conclui-se, como seria de esperar, que a densidade de potência é maior em soluções de

maior concentração. Tanto em trabalhos de outros autores como neste, verifica-se que os perfis experimentais de densidade de potência obtidos subestimam significativamente os seus análogos teóricos.

Como sugestões de trabalho futuro recomendam-se fundamentalmente, uma série de melhoramentos do dispositivo experimental. A membrana utilizada experimentalmente possui uma densidade de potência muito reduzida. Se os testes fossem levados a cabo com uma membrana comercial, seguramente os resultados seriam melhores. Por outro lado, a sonda desenvolvida para medir a concentração precisa de algumas melhorias no sentido de ter uma função de resposta mais linear, valores mais estáveis das leituras e margens de erro menores. O desenvolvimento de dispositivos deste género é um processo moroso e difícil, que não foi possível levar a cabo totalmente devido aos contrangimentos de tempo e aos recursos limitados disponíveis para este trabalho. Os protótipos também precisam de ser melhorados, no que se refere à estanquidade da câmara osmótica, pois as perdas de solução degradam o desempenho do sistema. Adicionalmente, verificou-se um elevado índice de corrosão dos materiais que deve ser evitado (no protótipo Beta), utilizando para isso outro tipo de materiais menos sujeitos a este ataque. Também será necessário desenvolver protótipos onde seja mais fácil a substituição da membrana, de modo a poupar tempo na sua troca e poder-se efectuar um maior número de testes. Por último, seria desejável dotar o protótipo da capacidade de usar o método de filtração tangencial em lugar do convencional aqui usado. Desta forma já se poderia trabalhar com uma reinjecção de SAC, evitando o decaimento do potencial osmótico ao longo do tempo. O conjunto de melhorias aqui proposto servirá, certamente, para melhorar a qualidade de futuro trabalho experimental na área, e assim, conduzir a melhores resultados.

Referências Bibliográficas

- Aaberg, R.J. - "Osmotic power. A new and powerful renewable energy source?". Refocus 4 (2003) 48–50.
- Achilli, A.; Cath, T.Y. ; Childress, A.E. - "Power generation with pressure retarded osmosis: an experimental and theoretical investigation". Journal of Membrane Science 343 (2009) 42–52.
- Achilli, A.; Childress, A. E. - "Pressure retarded osmosis: From the vision of Sidney Loeb to the first experimental installation — Review". Desalination (2010).
- ATmega328P, datasheet, 325.
- Baker, R.W. - "Membrane Technology and Applications". 2004, John Wiley & Sons, Ltd ISBN: 0-470-85445-6
- Camelo, C. - "Reutilização das águas de tingimento utilizando a Nanofiltração". 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto Superior de Engenharia do Porto, Outubro de 2011. <http://hdl.handle.net/10400.22/2532>
- Cath, T.Y.; Childress, A.E.; Elimelech, M. - "Forward osmosis: Principles, applications, and recent developments". Journal of Membrane Science 281 (2006) 70-87.
- Cheryan, M. - "Ultrafiltration and Microfiltration Handbook". Lancaster: Technomic Publishing Company, (1998) 527pp.
- Chung, T.S.; Teoh, S.K.; Hu, X. - "Formation of ultrathin high-performance polyethersulfone hollow-fiber membranes", Journal of Membrane Science (1997), v. 133, 161- 175pp.
- Durrant, R. - "Saltwater power". NewScientist, 2009; <http://www.newscientist.com/article/mg20227040.200-saltwater-power.html>. Página consultada em 6 de Março de 2014.
- Dziezak, J.D. - "Membrane separation technology offers processors unlimited potential". Food Technology, v.44, n.9, p. 108-113. (1990).
- Encyclopædia Britannica Online, s. v. "seawater", acedida a 28 de Agosto de 2014, <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/531121/seawater>
- Fahey, J. - "Electricity by osmosis". Forbes, 2009; <http://www.forbes.com/2009/09/17/water-electricity-oasys-technology-breakthroughs-osmosis.html>. Página consultada em 6 de Março de 2014.
- Galbraith, K. - "Osmotic Power Debuts in Norway". Green Inc. Blog - The New York Times (2009); http://green.blogs.nytimes.com/2009/11/24/osmotic-power-debuts-in-norway/?_r=0. Página consultada em 6 de Março de 2014.

- Geise, G.M.; Lee, H-S; Miller, D.J.; Freeman, B.D.; McGrath, J.E.; Paul, D.R. - “Water purification by membranes: The role of polymer science”. J Polym Sci Part B: Polym Phys 2010; 48(15): 1685-18. <http://dx.doi.org/10.1002/polb.22037>
- Geisler, P.; Hahnenstein, F.U.; Krumm, W.; Peters, T. - “Pressure exchange system for energy recovery in reverse osmosis plants”. Desalination 122 (1999) 151-156 . [http://dx.doi.org/10.1016/S0011-9164\(99\)00036-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0011-9164(99)00036-3)
- Geisler, P.; Krumm, W.; Peters, T. - “Optimization of the energy demand of reverse osmosis with a pressure-exchange system”. Desalination 125 (1999) 167-172 . [http://dx.doi.org/10.1016/S0011-9164\(99\)00135-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0011-9164(99)00135-6)
- Gerstandt, K., Peinemann, K. V., Skillhagen, S. E., Thorsen, T.; Holt, T. - “Membrane processes in energy supply for an osmotic power plant”. Desalination 224, 64–70 (2008). <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2007.02.080>
- Gkinka, N. - “Química Geral”, Editora Mir (1984), 237.
- Habert, A. C.; Borges, C. P.; Nóbrega, R. - “Processos de Separação com Membranas”. Escola Piloto em Engenharia Química. 1997. Rio de Janeiro: COPPE/UFRJ, 112pp.
- Habert, A. C.; Borges, C. P.; Nóbrega, R. - “Processos de Separação com Membranas”. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais Ltda, (2006) 180pp.
- Han, Gang; Chung, Tai-Shung - “Robust and high performance pressure retarded osmosis hollow fiber membranes for osmotic power generation”, AIChE Journal, Volume 60, Issue 3 (2014) 1107-1119.
- Hauge, Leif J. - “Pressure Exchanger”, United States patent # 6,659,731 B1, 2003
- Hsiang, Tan Chien -”Modelling and optimization of the forward osmosis process-parameters selection, flux predictions and process applications”. PdD Thesis. National University of Singapore. (2011)
- http://cnmat.berkeley.edu/user/andy_schmeder/blog/2008/08/08/optimizing_voltage_divider_circuit_resistive_analog_sensing, consultada a 19 de Junho de 2014.
- Jellinek, H.H.; Masuda, H. - “Osmo-power. Theory and performance of an osmo-power pilot plant”. Ocean Engineering 8 (1981) 103–128.
- Lee, K.L.; Baker, R.W.; Lonsdale, H.K. - “Membrane for power generation by pressure retarded osmosis”. Journal of Membrane Science 8 (1981) 141–171.
- Loeb, S. - ”Energy production at the Dead Sea by pressure-retarded osmosis: challenge or chimera?”. Desalination 120 (1998) 247–262.
- Loeb, S. - ”Large-scale power production by pressure-retarded osmosis, using river water and sea water passing through spiral modules”. Desalination 143 (2002) 115-122.
- Loeb, S. - ”Method and apparatus for generating power utilizing pressure-retarded-

osmosis". United States patent # 3, 906, 250, 1975.

- Loeb, S. - "One hundred and thirty benign and renewable megawatts from Great Salt Lake? The possibilities of hydroelectric power by pressure-retarded osmosis". *Desalination* 141 (2001) 85–91.

- Loeb, S. - Erratum to: "One hundred and thirty benign and renewable megawatts from Great Salt Lake? The possibilities of hydroelectric power by pressure-retarded osmosis with spiral module membranes", [*Desalination*, 141 (2001) 85–91], [Desalination 142 \(2002\) 207-207.](#)

- Loeb, S.; Honda, T.; Mehta, G.D. - "Comparative mechanical efficiency of several plant configurations using a pressure-retarded osmosis energy converter". *Journal of Membrane Science* 51 (1990) 323–335.

- Loeb, S.; Mehta, G.D. - "A two coefficient water transport equation for pressure-retarded osmosis". *Journal of Membrane Science* 4 (1979) 351–362.

- Loeb, S.; Norman R.S. - "Osmotic power plants". *Science* 189 (1975) 654–655.
<http://dx.doi.org/10.1126/science.189.4203.654>

- Loeb, S.; Titelman, L.; Korngold, E.; Freiman, J. - "Effect of porous support fabric on osmosis through a Loeb–Sourirajan type asymmetric membrane". *Journal of Membrane Science* 129 (1997).

- Loeb, S.; Van Hessen, F.; Shahaf, D. - "Production of energy from concentrated brines by pressure-retarded osmosis, II. Experimental results and projected energy costs". *Journal of Membrane Science* 1 (1976) 249–269.

- Logan, B.E.; Elimelech, M. - "Membrane-based processes for sustainable power generation using water". *Nature* 2012; 488(7411): 313-19.
<http://dx.doi.org/10.1038/nature11477>

- McCutcheon, J.R.; Elimelech, M. - "Influence of concentrative and dilutive internal concentration polarization on flux behavior in forward osmosis". *Journal of Membrane Science* 284 (2006) 237–247.

- McCutcheon, J.R.; Elimelech, M. - "Influence of membrane support layer hydrophobicity on water flux in osmotically driven membrane processes". *Journal of Membrane Science* 318 (2008) 458–466.

- McCutcheon, J.R.; Elimelech, M. - "Modeling water flux in forward osmosis: Implications for improved membrane design". *Aiche J.* 53 (2007) 1736–1744.

- Mehta, G.D. - "Further results on the performance of present-day osmotic membranes in various osmotic regions". *Journal of Membrane Science* 10 (1982) 3–19.

- Mehta, G.D.; Loeb, S. - "Internal polarization in the porous substructure of a semipermeable membrane under pressure-retarded osmosis". *Journal of Membrane*

Science 4 (1978) 261–265.

- Mehta, G.D.; Loeb, S. - “Performance of permasep B-9 and B-10 membranes in various osmotic regions and at high osmotic pressures”. *Journal of Membrane Science* 4 (1979) 335–349.

- Mulder, M. - “Basic principles of membrane technology, center for membrane science and technology”. University of Twente, Enschede, The Netherlands. (2000) 564pp.

- Norman, R.S. - “Water salination: a source of energy”. *Science* 186 (1974) 350–352.

- Ordóñez, J.A. - “Tecnologia de alimentos - Componentes dos alimentos e processos”. Porto Alegre: Artmed, v.1. (2005).

- Pattle, R.E. - “Production of electric power by mixing fresh and salt water in the hydroelectric pile”. *Nature* 174 (1954) 660.

- Petrus, J.C.C. - “Preparação, Modificação e Caracterização de Membranas Assimétricas para Clarificação de Sucos de Frutas”. Tese de Doutorado em Tecnologia de Alimento - Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos, UNICAMP, Campinas. (1997).

- Prante, Jeri L.; Ruskowitz, Jeffrey A.; Childress, Amy E.; Achilli, A. - “RO-PRO desalination: An integrated low-energy approach to seawater desalination”. *Applied Energy*, Volume 120, 1 May 2014, Pages 104-114, ISSN 0306-2619, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.01.013>.

- Reali, M. ; Dassie, G.; Jonsson, G. - “Computation of salt concentration profiles in the porous substrate of anisotropic membranes under steady pressure-retarded-osmosis conditions”. *Journal of Membrane Science* 48 (1990) 181–201.

- Reid, C.E.; Breton, E.J. - “Water and ion flow across cellulosic membranes”. *J Appl Polym Sci* 1959; 1(2): 133-43. <http://dx.doi.org/10.1002/app.1959.070010202>

- Reid, C.E.; Koppers, J.R. - “Physical characteristics of osmotic membranes of organic polymers”. *J Appl Polym Sci* 1959; 2(6): 264-72. <http://dx.doi.org/10.1002/app.1959.070020602>

- Richardson, J.F. - “Particle Technology and Separation Processes”. Fundação Calouste Gulbenkian, V2, (2002) 1183pp.

- Seppälä, A.; Lampinen, M.J. - “On the non-linearity of osmotic flow”. *Experimental Thermal and Fluid Science* 28 (2004) 283–296.

- Setiawan, L.; Wang, R.; Li, K.; Fane, A.G. - “Fabrication of novel poly(amide-imide) forward osmosis hollow fiber membranes with a positively charged nanofiltration-like selective layer”. *Journal of Membrane Science* 2010; 369(1-2): 196-205.

- She, Q.; Jin, X.; Tang, C.Y. - “Osmotic power production from salinity gradient resource by pressure retarded osmosis: effects of operating conditions and reverse solute

diffusion”. *J Membr Sci.* 2012;401–402: 262–273.

- Skilhagen, S.E.; Aaberg, R.J. - “Osmotic power - Power production based on the osmotic pressure difference between fresh water and sea water”. *Owemes 2006*, 20-22 April. Civitavecchia, Italy.

- Skilhagen, S.E.; Dugstad, J.E.; Aaberg, R.J. - ”Osmotic power - power production based on the osmotic pressure difference between waters with varying salt gradients”. [Desalination 220 \(2008\) 476–482.](#)

- Song, X.; Liu, Z.; Sun, D.D. - “Energy recovery from concentrated seawater brine by thin-film nanofiber composite pressure retarded osmosis membranes with high power density”. *Energy Environ. Sci.*, 6, 4 (2013) Pages 1199-1210 DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/C3EE23349A>

- Statkraft Press Centre, Crown princess of Norway to open the world's first osmotic power plant 2009, <http://www.statkraft.com/presscentre/news/2009/the-worlds-first-osmotic-power-plant-opened.aspx>. Página consultada em 5 de Março de 2014.

- Statkraft Presscentre news (2012), Statkraft considering osmotic power pilot facility at Sunndalsøra - Statkraft <http://www.statkraft.com/presscentre/news/2012-/statkraft-considering-osmotic-power-pilot-facility-at-sunndalsora.aspx>. Página consultada em 5 de Março de 2014.

- Thorsen, T.; Holt, T. - ”Finding hidden energy in membrane processes”. *Filtration & Separation* 42 (2005) 28–30.

- Thorsen, T.; Holt, T. - ”The potential for power production from salinity gradients by pressure retarded osmosis”. *Journal of Membrane Science* 335 (2009) 103–110.

- Tiraferri, A.; Yip, N.Y.; Philip, W.A.; Schiffman, J.D.; Elimelech, M. - “Relating performance of thin-film composite forward osmosis membranes to support layer formation and structure”. *Journal of Membrane Science* 2011; 367(1-2): 340-52. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2010.11.014>

- U.S. Energy Information Administration, <http://www.eia.doe.gov/>. Página consultada em 27 de Fevereiro de 2014.

- Veerman, Joost - “Reverse electrodialysis : design and optimization by modeling and experimentation”. PhD. Thesis. University of Groningen: NL. (2010)

- Vigo, F.; Uliana, C. - “Suitability of reverse osmosis membranes for energy recovery by submarine osmotic power plants”. *Desalination* 60 (1986) 45–57.

- Vilhena, M.T. - “An analytical solution of the steady state convective-diffusion equation with space dependent diffusion coefficient”. *Journal of Membrane Science* 71 (1992) 51–56.

- Wang, K.Y.; Chung, T-S; Amy, G. - “Developing thin-film-composite forward osmosis

membranes on the PES/SPSf substrate through interfacial polymerization”. *AIChE J* 2012; 58(3): 770-81. <http://dx.doi.org/10.1002/aic.12635>

- Wang, K.Y.; Chung, T-S; Qin, J-J - “Polybenzimidazole (PBI) nanofiltration hollow fiber membranes applied in forward osmosis process”. *J Membr Sci* 2007; 300(1-2): 6-12. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2007.05.035>

- Wang, R.; Shi, L.; Tang, C.Y.; Chou, S.; Qui, C.; Fane, A.G. - “Characterization of novel forward osmosis hollow fiber membranes”. *J. Membr. Sci* 355, 158- 67 (2010).

- Wang, X.; Huang, Z.M.; Li, L.; Huang, S.S.; Yu E.H.; Scott, K. - “Energy Generation from Osmotic Pressure Difference Between the Low and High Salinity Water by Pressure Retarded Osmosis” - (2012) Pages 122-130
DOI: <http://dx.doi.org/10.6000/1929-6002.2012.01.02.7>

- Webb, R. - “First osmosis power plant goes on stream in Norway”. *NewScientist*, 2009; <http://www.newscientist.com/article/dn18204-first-osmosis-power-plant-goes-on-stream-in-norway.html>. Página consultada em 6 de Março de 2014.

- Wei, J.; Qiu, C.; Tang, C.Y.; Wang, R.; Fane, A.G. - “Synthesis and characterization of flat-sheet thin film composite forward osmosis membranes”. *Journal of Membrane Science* 2011; 372(1-2): 292-302. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2011.02.013>

- Xu, Y.; Peng, X.; Tang, C.Y.; Fu, Q.S.; Nie, S. - “Effect of draw solution concentration and operating conditions on forward osmosis and pressure retarded osmosis performance in a spiral wound module”. *Journal of Membrane Science* 348 (2010) 298–309.

- Yip, N.Y.; Tiraferri, A.; Philip, W.A.; Schiffman, J.D.; Hoover, L.A.; Kim, Y.C.; Elimelech, M. - “Thin-Film Composite Pressure Retarded Osmosis Membranes for Sustainable Power Generation from Salinity Gradients”. *Environ Sci Technol* 2011; 45(10): 4360- 69. <http://dx.doi.org/10.1021/es104325z>

- Yip, N.Y.; Elimelech, M. - “Performance Limiting Effects in Power Generation from Salinity Gradients by Pressure Retarded Osmosis”. *Environ Sci Technol* 2011; 45(23): 10273-82. <http://dx.doi.org/10.1021/es203197e>

- Zhang, S.; Wang, K.Y.; Chung, T-S; Chen, H.; Jean, Y.C.; Amy, G. - “Well-constructed cellulose acetate membranes for forward osmosis: Minimized internal concentration polarization with an ultra-thin selective layer”. *J Membr Sci* 2010; 360(1-2): 522-35. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2010.05.056>

- Zhao, S.; Zou, L.; Tang, C.Y.; Mulcahy, D. - “Recent developments in forward osmosis: Opportunities and challenges”. *J Membr Sci* 2012; 396(0): 1- 21. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2011.12.023>

Software Utilizado

- .Net Framework 2.0, <http://www.microsoft.com/pt-pt/download/details.aspx?id=1639>
- Arduino IDE 1.0.5, <http://arduino.googlecode.com/files/arduino-1.0.5-r2-windows.exe>
- Bibliotecas 1-wire, <http://playground.arduino.cc/Learning/OneWire>
- Bibliotecas Dallas1820, <https://github.com/milesburton/Arduino-Temperature-Control-Library>
- DataStudio®.
- Gobetwino, <http://mikmo.dk/gobetwinodownload.html>
- Matlab, <http://www.mathworks.com/products/matlab/>
- Octave, <http://octave.sourceforge.net/>

APÊNDICE 1 - Estanquidade da Câmara Osmótica.

Introdução

A câmara osmótica é o elemento fundamental do dispositivo experimental, sendo por isso primordial levar a cabo um conjunto de testes, de modo a determinar os parâmetros principais que caracterizam o seu desempenho. Serão levados a cabo testes de estanquidade do cilindro onde será fixada a membrana, de modo a verificar se a única via possível de contacto entre as soluções (SAC e SBC), é a membrana osmótica semipermeável. Será também determinado o volume dos compartimentos da câmara, a montante (volume de SBC) e a jusante (volume de SBC).

Material

- Filtro malha 1" 1/2 (100 mesh)
- Película aderente
- Fita-cola

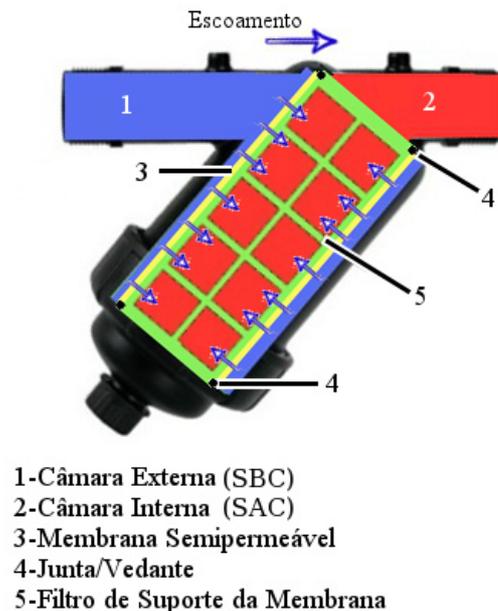


Figura 1 - Câmara Osmótica.

Procedimento

- Retirar o filtro da câmara (representado na figura a verde e vermelho).
- Retirar as borrachas/vedantes do topo e base do filtro, com cuidado para não as danificar.

- Envolver o filtro com película aderente, 3 voltas.
- Selar a ranhura que fica do final do enrolamento com fita-cola, garantindo assim total estanquidade.
- Colocar as borrachas/vedantes.
- Inserir o filtro na câmara.
- Fechar a câmara de forma vigorosa.
- Encher a câmara exterior com água, representada na figura a azul.
- Aguardar, verificar a estanquidade e volume da câmara.
- Encher a câmara interior com água, representada na figura a vermelho.
- Aguardar, verificar a estanquidade e volume da câmara.

Resultados

Após seguir o procedimento descrito anteriormente, foi possível constatar o seguinte:

- A câmara exterior (a azul) apresenta um volume de 500 cm³.
- A câmara interior (a vermelho) apresenta um volume de 1030 cm³.
- Ambas as câmaras provaram ser estanques.

Conclusões

A câmara osmótica é adequada para os fins, uma vez que há estanquidade entre os compartimentos, sendo o líquido forçado a circular através da membrana osmótica. Para além disso apresenta um comportamento ideal relativamente à distribuição das soluções, uma vez que há uma relação de 2:1 entre compartimentos. Assim, a câmara interior é apropriada para acondicionar a SAC (água salgada) e a câmara exterior a SBC (água doce).

Luís Martins, 19 de Março de 2014.

APÊNDICE 2 - Posicionamento Ideal da Câmara Osmótica.

Introdução

Tal como consta no Apêndice 1, a câmara osmótica é o elemento fundamental do projecto. Assim, torna-se essencial uma análise prévia do seu comportamento quanto à física dos fenómenos envolvidos. No Apêndice 1 testou-se a adequação da câmara ao projecto, e a atribuição dos compartimentos às soluções a usar (SAC e SBC), há no entanto outra questão a considerar antes de partir para o desenvolvimento do protótipo. O seu modo de posicionamento no circuito, tal como se verá de seguida.

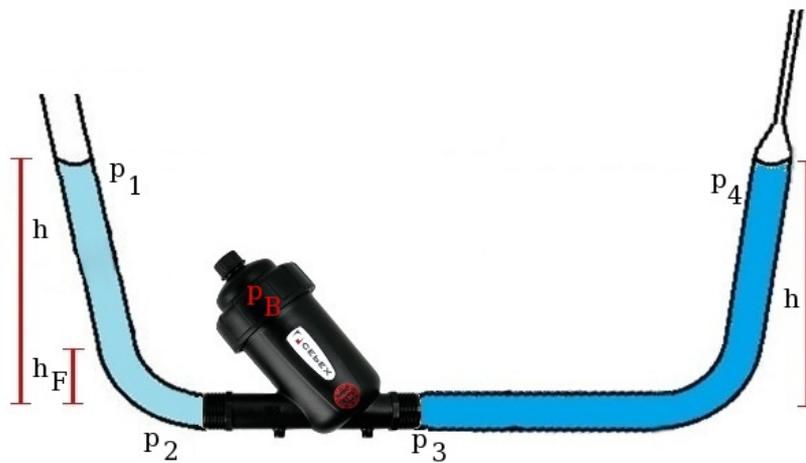


Figura 1 - Modo de posicionamento da C.O. no circuito, Opção A.

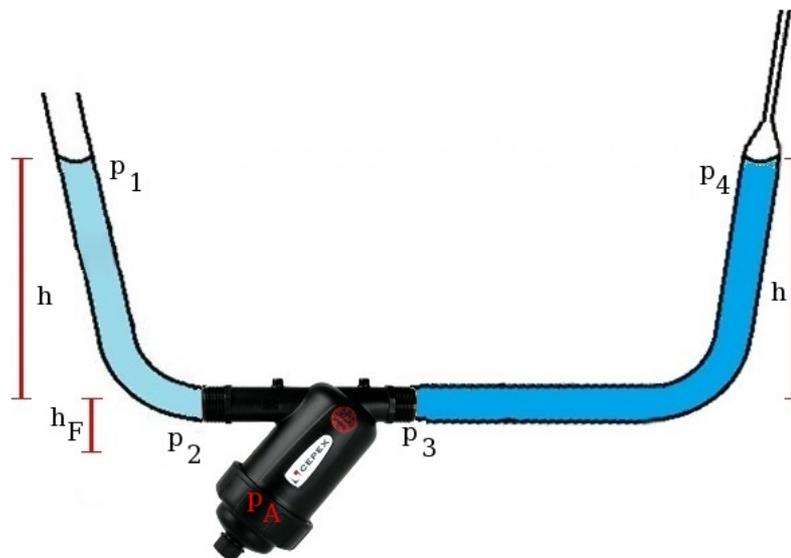


Figura 2 - Modo de posicionamento da C.O. no circuito, Opção B.

Análise do sistema

Considerando, por hipótese, um momento inicial com o sistema em equilíbrio, em que temos uma altura hipotética, h , sendo $p = \rho \cdot g \cdot h$ estando os pontos p_1 e p_4 à pressão atmosférica, igual para ambas as opções, e um fluido de densidade constante, teremos:

-Opção A:

O ponto a analisar é o ponto p_B , assim, a pressão na câmara osmótica terá uma contribuição da coluna a montante de: $p_m = \rho \cdot g \cdot (h + h_F)$

Sendo a pressão a vencer na coluna a jusante de: $p_j = \rho \cdot g \cdot (h + h_F)$

-Opção B:

O ponto a analisar é o referenciado como p_A , assim, a pressão na câmara osmótica terá uma contribuição da coluna a montante de: $p_m = \rho \cdot g \cdot (h - h_F)$

Sendo a pressão a vencer na coluna a jusante de: $p_j = \rho \cdot g \cdot (h - h_F)$

Resta referir que o ponto h_F , é medido a partir da altura média hidrostática da câmara, tal como h , a partir da altura média hidrostática do tubo.

Conclusão

Assim, pode-se concluir da análise das duas opções, que, apesar de na Opção A existir uma maior força hidrostática a vencer que na Opção B, esta é compensada proporcionalmente a montante. Desta forma, conclui-se que as condições hidrostáticas das duas opções apesar de diferentes, têm uma condição de equilíbrio igual.

No entanto, numa análise mais aprofundada a outras questões que também elas vão afectar o sistema (caso da densidade dos fluidos envolvidos), constatamos que a densidade da SAC é superior à SBC, desta forma, com o decorrer do fenómeno, prevê-se que a ECP (Polarização Externa da Concentração) vai agravar-se na Opção B, já que a maior concentração de sal - devido a uma maior densidade do líquido, tenderá a estratificar nas camadas mais junto ao fundo - estará no ponto referido como p_3 , enquanto as trocas osmóticas estarão a fazer-se na zona p_B . Seguindo o mesmo raciocínio para a Opção A, a maior concentração de sal estará em p_A (ponto mais fundo do circuito) que é onde está a ocorrer o fenómeno, potenciando, portanto, o mesmo.

Pelo exposto, será considerado o desenho constante na Figura 1, relativo à Opção A para a construção do protótipo.

Notação usada

- p , pressão em Pa;
- ρ , densidade do líquido, neste caso água destilada (SBC) e água salgada (SAC) em kg/m^3 .
- g , aceleração da gravidade, em m/s^2 .
- h , altura da coluna em m.

Luís Martins, 20 de Março de 2014.

APÊNDICE 3 - Teste de Membranas.

Introdução

Pretende-se utilizar no protótipo uma membrana semi-permeável. Será testado um conjunto de 3 materiais, nomeadamente: filtro de máquina de café, papel vegetal, e papel celofane.

Material

- Água destilada.
- Sal (NaCl).
- Goblet.
- Proveta.
- Vareta de vidro.
- Membrana: papel vegetal; papel celofane; filtro de café.
- Tubo plástico.
- Copo de papel.
- Elásticos.
- Arduino.
- Cronómetro.
- Software de monitorização do protótipo (previamente desenvolvido).

Cálculos

Sabendo que a massa atómica do Sódio é de 22,989 g/mol e a do Cloro é de 35,453 g/mol (Fonte: Tabela Periódica), significa que a massa molecular do Cloreto de Sódio é de 58,44 g/mol.

Para uma solução de 80 mL (volume de solução considerado suficiente para os testes) e uma molaridade de 1 M, teremos:

Solução de 1 M

Cálculo:

Para 1 M, temos então 58,44 g/L para obter a molaridade/concentração desejada no volume pretendido (80 mL), é necessária a seguinte operação:

$$\frac{58,44 \text{ g} - 1000 \text{ mL}}{x - 80 \text{ mL}} \Rightarrow x = 4,6752 \text{ g} \approx 4,68 \text{ g}$$

Para uma solução de 80 mL de molaridade 1 M, é necessário adicionar 4,68g de NaCl à água destilada.

Procedimento

Mistura-se o NaCl com a água destilada, e mexe-se até obter uma solução homogénea, seguidamente aguarda-se 1:30 s. Mergulha-se a sonda e espera-se 20 segundos. Regista-se 8 valores dos quais é extraída a média.

Tabela 1 - Condutividade da solução, volume de 80 mL.

V ₁	V ₂	V ₃	V ₄	V ₅	V ₆	V ₇	V ₈	\bar{V}
4,1992	4,2041	4,2041	4,2090	4,2090	4,2139	4,2139	4,2188	4,2090



Figura 1 - Imagem da configuração usada para os testes.

A metodologia utilizada pode ser observada na Figura 1. Consiste num cilindro (tubo de plástico) onde é amarrada com elásticos a membrana a testar, o tubo é suspenso por cima de um copo, que permite reter o permeado (líquido que passa através da membrana).

O copo utilizado para reter o permeado tem uma massa de 7,92g.

A solução é vertida pelo topo do cilindro, iniciado um cronómetro (para medição do tempo) e aguarda-se 2 minutos, no final desse período, o tubo é afastado do copo e este é pesado. Posteriormente é medida a tensão da solução.

Filtro de café:

Volume: 80 mL;

Concentração: 1M;

Massa de NaCl: 4,66g;

Tempo: 2:00:38 minutos;

Resultado:

O líquido aparentemente passou todo, ou quase todo através da membrana. Peso total de copo+líquido: 87,95g ; Peso do líquido: 80,03 g.

Tabela 2 - Condutividade da solução.

V ₁	V ₂	V ₃	V ₄	V ₅	V ₆	V ₇	V ₈	\bar{V}
4,2139	4,2041	4,1992	4,1943	4,1992	4,1992	4,1992	4,1992	4,2010

Papel vegetal:

Volume: 80 mL;

Concentração: 1M;

Massa de NaCl: 4,66g;

Resultados

1ª tentativa - A membrana sofreu uma ruptura.

2ª tentativa - Parte do líquido passou pelas dobras do papel, que é rígido, não se conseguindo estanquidade com os elásticos utilizados.

3ª tentativa - Foram usados elásticos e cola, no entanto o problema de falta de estanquidade manteve-se.

4ª tentativa - Foi modificada a configuração dos testes, para a configuração que se encontra representada na figura, evitando assim o problema das dobras do papel vegetal.

O procedimento foi semelhante aos casos anteriores, colocada a membrana e depositado o líquido enquanto se inicia o cronómetro. Ao fim de 2 minutos o copo apresentava-se seco, pelo que se aguardou mais um pouco. Ao fim de 5 minutos o copo continuava sem sinais de líquido, pelo que foi decidido prolongar a experiência por 30 minutos para verificar o comportamento. No final dos 30 minutos o copo apresentava-se seco.

Peso total de copo+líquido: 7,92g; Peso do líquido: 0 g.



Figura 2 - Metodologia utilizada para o 2º ensaio, com o papel vegetal.

Papel celofane:

Volume: 80 mL;

Concentração: 1M;

Massa de NaCl: 4,66g;

Ao final dos 2 minutos ainda não havia qualquer gota de água no copo, pelo que a experiência foi prolongada para 10 minutos.

Ao fim de 10 minutos não havia qualquer sinal de água no copo. A experiência foi dada por terminada.

Peso total de copo+líquido: 7,92g; Peso do líquido: 0 g.

Análise dos resultados

Percebe-se pelos testes feitos que o filtro de café é totalmente permeável, inútil para o projecto, e como tal, está desde já posto de parte.

O papel celofane adquirido poderá não ser constituído por acetato de celulose, sendo constituído por outros componentes. Este poderá ser impermeável, e nesse caso será inútil para o projecto.

O papel vegetal apresenta o mesmo comportamento do acetato de celulose, sendo aparentemente impermeável.

Os testes nestes dois últimos materiais são considerados inconclusivos, já que a impermeabilidade poderá não ser devida ao material, mas a um fenómeno referido na literatura como *fouling* ou entupimento da membrana, que estava previsto poder

acontecer, e que se representa na figura.

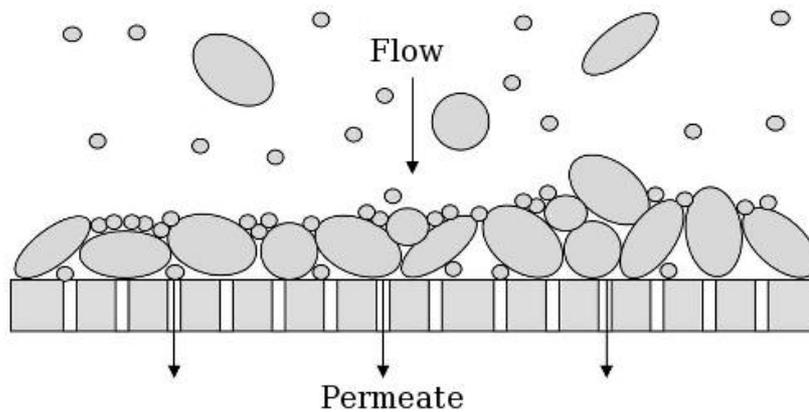


Figura 3 - Ilustração do fenômeno de *fouling* ou entupimento.

Para evitar este problema (entupimento da membrana), o fluxo é feito perpendicularmente aos orifícios da membrana, ou paralelamente à sua superfície provocando um arrastamento das partículas e minimizando o fenômeno. No caso dos testes levados a cabo o fluxo do fluido foi feito em modo *dead-end*, tal como está ilustrado na figura, que consiste em forçar a solução contra a parede da membrana, provocando a oclusão dos orifícios impossibilitando a passagem da solução. Por forma a esclarecer se foi isto que sucedeu, será feito um teste semelhante ao descrito no documento, mas em vez de uma solução salina de 1 M, o fluido a usar será água destilada.

2ª Parte

Referido na conclusão da 1ª parte dos testes às membranas disponíveis, foi testada a configuração da Figura 2 utilizando apenas água destilada. Tal como descrito para testes anteriores, foi colocado o papel vegetal no suporte (cerca de 1/3 da parte superior de um garrafão de água, cortado), e vertidos 80 mL de água, iniciado o cronómetro e medidos 30 minutos.

Conclusão

O filtro de café não apresenta características de membrana semipermeável. Os outros dois materiais não são naturalmente permeáveis nem à solução de 1 M, nem a água destilada. No entanto, os testes efectuados não permitem excluir estes materiais, já que as membranas semipermeáveis comerciais apresentam as mesmas características que estes demonstraram ter, pelo que serão considerados para serem utilizados nos testes.

APÊNDICE 4 - Código do Programa para obter ID's (DS1820)

```
#include <OneWire.h>

// OneWire DS18S20, DS18B20, DS1822 Temperature Example
//
// http://www.pjrc.com/teensy/td_libs_OneWire.html
//
// The DallasTemperature library can do all this work for you!
// http://milesburton.com/Dallas_Temperature_Control_Library

OneWire ds(10); // on pin 10 (a 4.7K resistor is necessary)

void setup(void) {
  Serial.begin(9600);
}

void loop(void) {
  byte i;
  byte present = 0;
  byte type_s;
  byte data[12];
  byte addr[8];
  float celsius, fahrenheit;

  if ( !ds.search(addr) ) {
    Serial.println("No more addresses.");
    Serial.println();
    ds.reset_search();
    delay(250);
    return;
  }

  Serial.print("ROM =");
  for( i = 0; i < 8; i++) {
    Serial.write(' ');
    Serial.print(addr[i], HEX);
  }

  if (OneWire::crc8(addr, 7) != addr[7]) {
    Serial.println("CRC is not valid!");
    return;
  }
  Serial.println();

  // the first ROM byte indicates which chip
  switch (addr[0]) {
    case 0x10:
      Serial.println("  Chip = DS18S20"); // or old DS1820
      type_s = 1;
      break;
    case 0x28:
      Serial.println("  Chip = DS18B20");
      type_s = 0;
      break;
    case 0x22:
      Serial.println("  Chip = DS1822");
      type_s = 0;
      break;
    default:
      Serial.println("Device is not a DS18x20 family device.");
      return;
  }

  ds.reset();
  ds.select(addr);
  ds.write(0x44, 1); // start conversion, with parasite power on at the end

  delay(1000); // maybe 750ms is enough, maybe not
```

```

// we might do a ds.depower() here, but the reset will take care of it.

present = ds.reset();
ds.select(addr);
ds.write(0xBE);          // Read Scratchpad

Serial.print(" Data = ");
Serial.print(present, HEX);
Serial.print(" ");
for ( i = 0; i < 9; i++) {          // we need 9 bytes
  data[i] = ds.read();
  Serial.print(data[i], HEX);
  Serial.print(" ");
}
Serial.print(" CRC=");
Serial.print(OneWire::crc8(data, 8), HEX);
Serial.println();

// Convert the data to actual temperature
// because the result is a 16 bit signed integer, it should
// be stored to an "int16_t" type, which is always 16 bits
// even when compiled on a 32 bit processor.
int16_t raw = (data[1] << 8) | data[0];
if (type_s) {
  raw = raw << 3; // 9 bit resolution default
  if (data[7] == 0x10) {
    // "count remain" gives full 12 bit resolution
    raw = (raw & 0xFFF0) + 12 - data[6];
  }
} else {
  byte cfg = (data[4] & 0x60);
  // at lower res, the low bits are undefined, so let's zero them
  if (cfg == 0x00) raw = raw & ~7; // 9 bit resolution, 93.75 ms
  else if (cfg == 0x20) raw = raw & ~3; // 10 bit res, 187.5 ms
  else if (cfg == 0x40) raw = raw & ~1; // 11 bit res, 375 ms
  //// default is 12 bit resolution, 750 ms conversion time
}
celsius = (float)raw / 16.0;
fahrenheit = celsius * 1.8 + 32.0;
Serial.print(" Temperature = ");
Serial.print(celsius);
Serial.print(" Celsius, ");
Serial.print(fahrenheit);
Serial.println(" Fahrenheit");
}

```

APÊNDICE 5 - Código do Programa de Monitorização

```
/* 02-05-2014 - Luis Martins V1.0
   05-05-2014 - Luis Martins V1.1 - Added support to Gobetwino
   Libraries used:
   https://github.com/milesburton/Arduino-Temperature-Control-Library
   http://www.pjrc.com/teensy/arduino_libraries/OneWire.zip

   Osmosis Prototipe software

   PROBES NOT CONNECTED SHOULD BE GROUNDED!
   Probe 1 -> a0, Pull up 5v on d13
   Probe 2 -> a1, Pull up 5v on d12
   Probe 3 -> a2, Pull up 5v on d11
   Probe 4 -> a3, Pull up 5v on d10
   Probe 5 -> a4, Pull up 5v on d09
   Probe 6 -> a5, Pull up 5v on d08

   Digital 1-wire sensors on d02
   LED on d03
   USB tested, returned 4.91V instead of 5V, so, adjusting steps to 4.91/1024
*/

#include <OneWire.h>
#include <DallasTemperature.h>

// Data wire is plugged into digital pin 2 on the Arduino
#define ONE_WIRE_BUS 2

// Setup a oneWire instance to communicate with any OneWire devices
OneWire oneWire(ONE_WIRE_BUS);

// Pass our oneWire reference to Dallas Temperature.
DallasTemperature sensors(&oneWire);
// Sensors ID definition
DeviceAddress Tfeed = { 0x10, 0xAD, 0xBB, 0x94, 0x02, 0x08, 0x00, 0x04 };
DeviceAddress Tchamber = { 0x10, 0x79, 0xAE, 0x94, 0x02, 0x08, 0x00, 0xB2 };
DeviceAddress Tdraw = { 0x10, 0x26, 0x7F, 0xB1, 0x02, 0x08, 0x00, 0xDA };
// Variables definition
int UpPb1 =13; //Digital Pin (13) that feeds probe 1, Pin A0 with +4.91V
int UpPb2 =12; //Digital Pin (12) that feeds probe 2, Pin A1 with +4.91V
int UpPb3 =11; //Digital Pin (11) that feeds probe 3, Pin A2 with +4.91V
int UpPb4 =10; //Digital Pin (10) that feeds probe 4, Pin A3 with +4.91V
int UpPb5 =9; //Digital Pin (9) that feeds probe 5, Pin A4 with +4.91V
int UpPb6 =8; //Digital Pin (8) that feeds probe 6, Pin A5 with +4.91V
int Pb1 =0; // Probe 1 connected to a0
int Pb2 =1; // Probe 2 connected to a1
int Pb3 =2; // Probe 3 connected to a2
int Pb4 =3; // Probe 4 connected to a3
int Pb5 =4; // Probe 5 connected to a4
int Pb6 =5; // Probe 6 connected to a5
float VPb1 =0; // Probe 1 Voltage
float VPb2 =0; // Probe 2 Voltage
float VPb3 =0; // Probe 3 Voltage
float VPb4 =0; // Probe 4 Voltage
float VPb5 =0; // Probe 5 Voltage
float VPb6 =0; // Probe 6 Voltage
float tmp =0; // Probe readings temporary variable
int ledPin =3; // LED connected to digital pin 3
char buffer[15]; // Temporary char variable for conversion
// function to print the temperature for a device
void printTemperature(DeviceAddress deviceAddress)
{
  float tempC = sensors.getTempC(deviceAddress);
  Serial.print(tempC);
}

// blinkLed routine
void blinkLed (int ledPin,int linger){
```

```

    digitalWrite(ledPin,HIGH);
    delay (linger);
    digitalWrite(ledPin,LOW);
}

// Setup routine
void setup(void)
{
    // start serial port
    Serial.begin(9600);
    // Defines pin usage
    pinMode(UpPb1,OUTPUT);
    pinMode(UpPb2,OUTPUT);
    pinMode(UpPb3,OUTPUT);
    pinMode(UpPb4,OUTPUT);
    pinMode(UpPb5,OUTPUT);
    pinMode(UpPb6,OUTPUT);
    pinMode(Pb1,INPUT);
    pinMode(Pb2,INPUT);
    pinMode(Pb3,INPUT);
    pinMode(Pb4,INPUT);
    pinMode(Pb5,INPUT);
    pinMode(Pb6,INPUT);
    pinMode(ledPin,OUTPUT);

    // Start up the library
    sensors.begin();
    // set the resolution to 12 bit
    sensors.setResolution(Tfeed, 12);
    sensors.setResolution(Tchamber, 12);
    sensors.setResolution(Tdraw, 12);
    // Spoiler alert! :)
    blinkLed(ledPin,30);
    delay(150);
    blinkLed(ledPin,30);
    delay(50);
    blinkLed(ledPin,30);
    Serial.println("Warming up!! Starting!!!");
    Serial.println("Tf(C)\tTch(C)\tTd(C)\tS1\tS2\tS3\tS4\tS5\tS6");
}

// Main routine
void loop(void) {

    // Temperature reading
    sensors.requestTemperatures();
    printTemperature(Tfeed);
    Serial.print("\t");
    printTemperature(Tchamber);
    Serial.print("\t");
    printTemperature(Tdraw);
    Serial.print("\t");
    // Probe reading
    // #1
    digitalWrite(UpPb1,HIGH); // Powers Up sensor
    tmp=analogRead(Pb1);
    VPb1=tmp*0.004794921; // Calculates the voltage step (4.91/1024)
    blinkLed(ledPin,30);
    digitalWrite(UpPb1,LOW); // Powers Down sensor
    Serial.print(VPb1,4);
    Serial.print("\t");
    delay(90);
    // #2
    digitalWrite(UpPb2,HIGH); // Powers Up sensor
    tmp=analogRead(Pb2);
    VPb2=tmp*0.004794921; // Calculates the voltage step (4.91/1024)
    blinkLed(ledPin,30);
    digitalWrite(UpPb2,LOW); // Powers Down sensor
    Serial.print(VPb2,4);
    Serial.print("\t");
}

```

```

delay(90);
// #3
digitalWrite(UpPb3,HIGH); // Powers Up sensor
tmp=analogRead(Pb3);
VPb3=tmp*0.004794921; // Calculates the voltage step (4.91/1024)
blinkLed(ledPin,30);
digitalWrite(UpPb3,LOW); // Powers Down sensor
Serial.print(VPb3,4);
Serial.print("\t");
delay(90);
// #4
digitalWrite(UpPb4,HIGH); // Powers Up sensor
tmp=analogRead(Pb4);
VPb4=tmp*0.004794921; // Calculates the voltage step (4.91/1024)
blinkLed(ledPin,30);
digitalWrite(UpPb4,LOW); // Powers Down sensor
Serial.print(VPb4,4);
Serial.print("\t");
delay(90);
// #5
digitalWrite(UpPb5,HIGH); // Powers Up sensor
tmp=analogRead(Pb5);
VPb5=tmp*0.004794921; // Calculates the voltage step (4.91/1024)
blinkLed(ledPin,30);
digitalWrite(UpPb5,LOW); // Powers Down sensor
Serial.print(VPb5,4);
Serial.print("\t");
delay(90);
// #6
digitalWrite(UpPb6,HIGH); // Powers Up sensor
tmp=analogRead(Pb6);
VPb6=tmp*0.004794921; // Calculates the voltage step (4.91/1024)
blinkLed(ledPin,30);
digitalWrite(UpPb6,LOW); // Powers Down sensor
Serial.print(VPb6,4);
Serial.print("\t");
delay(90);
// Closes data line
Serial.println("");

// Logs to Gobetwino
Serial.print("#S|LOG|");
printTemperature(Tfeed);
Serial.print(";");
printTemperature(Tchamber);
Serial.print(";");
printTemperature(Tdraw);
Serial.print(";");
dtostrf(VPb1, 5, 4, buffer);
Serial.print(buffer);
Serial.print(";");
dtostrf(VPb2, 5, 4, buffer);
Serial.print(buffer);
Serial.print(";");
dtostrf(VPb3, 5, 4, buffer);
Serial.print(buffer);
Serial.print(";");
dtostrf(VPb4, 5, 4, buffer);
Serial.print(buffer);
Serial.print(";");
dtostrf(VPb5, 5, 4, buffer);
Serial.print(buffer);
Serial.print(";");
dtostrf(VPb6, 5, 4, buffer);
Serial.print(buffer);
Serial.println("]#");
}

```

APÊNDICE 6 – *Scripts* de Tratamento de Dados

Parser do Ficheiro de Concentrações

```
% Script de ajuste do ficheiro de concentracao.
% Exportar dados da folha de calculo com [MM] e SAC, com delimitador TAB
% 0 ritmo de sampling passa de 1s (inicial) para 7s na parte final
% Pretende-se um registo a cada 10 s, totalizando 4517 para emparelhar
% com os dados da pressao relativa

%Carrega o ficheiro das concentracoes
load C_mar.dat
t = C_mar(:,1);
C = C_mar(:,2);
N=length( t );
counter=0; % Afecta um contador de registos que vai variar de 0 a 5 (6 registos)
minute=t(1); % Afecta a variavel minuto ao registo do ficheiro que contem os minutos
time=0; % Inicializa a variavel que vai guardar o momento do registo, varia de 10
em 10 segundos
output=fopen('V0_SAC_mar_red.dat','wt'); % Abre o ficheiro de destino reduzido

for i=1:1:N
    if (counter<6)
        fprintf(output,'%d%.4f\n',time,C(i))
        time+=10;
    endif
    counter=counter+1;
    if (minute!=t(i)) counter=0;
    endif
    minute=t(i);
end

% Fecha o ficheiro de saida
fclose(output)
```

Script para Tratamento de Dados e Criação de Gráficos

```
% Concentracao da SAC - 1M (experiencia realizada a 16/07/2014)
%

% Limpa o sistema
clear all;

% Define o formato numerico
format long

n=1; % molaridade da solucao
Ts=24; % (°C) temperatura da água
Ta=25; % (°C) temperatura ambiente
adj=1.70; % factor de ajuste
Dtg=20; % (s) periodo de gotejamento
tT=15000; % (s) tempo total da experiencia
DPi=2369; % DP da SBC ou DP de partida

T0=273.15; % (K) 0°C na escala de Kelvin
R=8.314; % (J/(mol K)) Constante universal dos gases
Nioes=2; % 0 NaCl contribui com Na+ e Cl-
M_NaCl=0.0585; % (kg) massa de 1 mole
g=9.8037; % (m/s^2) aceleração gravítica Faro
dce=0.0079; % (m) diametro externo do capilar (7,900mm
com um erro de 0,025mm - craveira)
epc=0.0014; % (m) espessura parede capilar (1,400mm com
um erro de 0,025mm - craveira)
dci=dce-2*epc; % (m) diametro interno do capilar
dm=0.09; % (m) diametro da membrana (0,09m com erro
de 0,0005m - regua)
```

```

Am=pi*dm^2/4; % (m^2) area membrana
em=0.000040; % (m) espessura da mebrana de celoface
(0,040mm com um erro de 0,005mm - micrometro)
Ac=pi*dci^2/4; % (m^2) area interna do capilar
rho_NaCl=2165; % (kg/m^3) densidade NaCl corresp a Ts
V_NaCl=n*M_NaCl/rho_NaCl; % (m^3) Volume de NaCl
rho_H2O=997.1; % (kg/m^3) densidade H2O dest corresp a Ts
V_H2O=0.001-V_NaCl; % (m^3) Volume de H2O dest (na experiencia)
foi usado V_H2O=0.001 m^3)
M_H2O=rho_H2O*V_H2O; % (kg) Massa de H2O dest
rhoSACi=(n*M_NaCl+M_H2O)/(V_NaCl+V_H2O); % (kg/m^3) densidade SAC corresp a Ts
Dt=0.5; % periodo de amostragem definifo do sensor
de DP
Vi=4.91; % (V) voltagem USB
R0=1430; % (Ohm) Resistencia constante do divisor de
tensao
Nred=20; % fator de reducao do numero de linhas dos
input files

% Carrega o ficheiro de DP(t) = DP_SAC - DP_SBC
load DP_1M.dat
t =DP_1M(:,1);
DP =DP_1M(:,2)-DPi;
N=length( t );

% Reduz o tamanho do ficheiro de DP(t) pelo factor Nred
filepol = fopen('DP_1M_red.dat','wt');
for i=1:Nred:N
    fprintf(filepol,'%20.10e %20.10e\n',t(i),DP(i));
end
fclose(filepol);

% Carrega o ficheiro reduzido de DP(t)
load DP_1M_red.dat
t =DP_1M_red(:,1);
DP =DP_1M_red(:,2);
N=length( t );
%delete('DP_1M_red.dat')

p = polyfit(t,DP,2); % interpola com polinomio de 2º grau
t =(0:10:tT);
N=length( t );
DP = polyval( p,t); % avalia DP em funcao do tempo

% Carrega o ficheiro reduzido de V0(t)/concentracao
load V0_SAC_1M_red.dat
V0=V0_SAC_1M_red(:,2);
N2=length(V0); if N2 != N; 'Houston we have got a problem!'; end

% Traca grafico de voltagem (V0)/concentracao em funcao do tempo
figure(1)
plot(t,V0,'k-');title('Variação da voltagem no sensor da SAC (V_0) ao longo do tempo
');
axis([0,16000]);
xlabel('t [s]'), ylabel('V_0 [V]');grid on;
pol=[t(:),V0(:)]; save -ascii V0_1M.dat pol %cria um ficheiro com colunas t,DP(t)
% Em Linux cria um png com o gra'fico, comentar em Windows, nao funciona
% print ("V_SAC_1M.png");

% Traca grafico DP
figure(2);
plot(t,DP,'k. '), xlabel('t [s]'); ylabel('\Delta{P}(t) [Pa]');grid on;
axis([0,16000]);
title('\Delta{P}(t) = {P_{SAC}(t)} - {P_{SBC}}'); %Nota: DP_SAC e' o valor medido
pelo sensor. DP_SAC e' apróx/ const=1661,8 Pa
%legend('\Delta{P}',4)
pol=[t(:),DP(:)]; save -ascii DPg_1M.dat pol %cria um ficheiro com colunas t,DP(t)
% Em Linux cria um png com o gra'fico, comentar em Windows, nao funciona
% print ("DP_1M.png");

```

```

% Interpola DPg(t) para obter um polinomio de terceiro grau que sera derivado para obter
DPd (t)
p=polyfit(t,DP,3); % interpolando com polinomio de 3º grau
pd = polyder(p); % derivando p
DPd = polyval (pd,t); % avaliando pd em funcao do tempo

% Traça grafico da derivada de DP interpolado
figure(3)
plot(t,DPd,'k. '), xlabel('t [s]'); ylabel('\Delta{P} [Pa]');grid on;
axis([0,16000]);
title('Derivada do perfil de pressão interpolado (\Delta{P})');
pol=[t(:),DPd(:)]; save -ascii DPd_1M.dat pol %cria um ficheiro com colunas t,DPd(t)
% Em Linux cria um png com o gra'fico, comentar em Windows, nao funciona
% print ("DPg_1M.png");

% Limpa a variavel DP
%clear DP

% Calcula o caudal volumico da SAC que entra na base do capilar
Q=DPd/g/rhoSACi*Ac; % (m³/s) caudal volumico da SAC que entra na base do capilar (a
densidade considerou-se constante)

% Traça grafico do caudal volumico (Q) da SAC
figure(4)
plot(t,Q,'k. '), xlabel('t [s]'); ylabel('Q [m³/s]');grid on;
axis([0,16000]);
title('Caudal volúmico, Q(t) da SAC a entrar no capilar');
pol=[t(:),Q(:)]; save -ascii Q_1M.dat pol %cria um ficheiro com colunas t,Q(t)
% Em Linux cria um png com o gra'fico, comentar em Windows, nao funciona
% print ("Q_SAC_1M.png");

% Calcula o fluxo da SAC por unidade de area, a entrar no capilar
Jw=Q/Ac; % (m/s) fluxo da SAC por unidade de area a entrar no capilar

% Traça grafico do fluxo da SAC a entrar no capilar
figure(5)
plot(t,Jw,'k. '), xlabel('t [s]'); ylabel('J_w [m/s]');grid on;
axis([0,16000]);
title('Fluxo (J_w) da SAC por unidade de área a entrar no capilar');
pol=[t(:),Jw(:)]; save -ascii Jw_1M.dat pol %cria um ficheiro com colunas t,Jw(t)
% Em Linux cria um png com o gra'fico, comentar em Windows, nao funciona
% print ("JW_SAC_1M.png");

% Abre o ficheiro de dados que guarda a evolucao SAC/SBC
fid_dados_V_SAC_SBC = fopen ("Vsac_sbc.csv","w");
% Cria cabeçalho
%fputs(fid_dados_V_SAC_SBC, strcat("t", "V_SAC", "V_SBC", "\n"));
% Calcula a variacao de V_SAC no tempo
Vi_SAC=V_H2O+V_NaCl;
Vi_SBC=5.5e-3;
V_SAC=zeros(N);
V_SBC=zeros(N);
V_SAC(1)=Vi_SAC;
V_SBC(1)=Vi_SBC;
for i=2:N
    V_SAC(i)=V_SAC(i-1)+Q(i)*Dt*Nred;
    V_SBC(i)=V_SBC(i-1)-Q(i)*Dt*Nred;
    % Escreve os dados no ficheiro e faz muda de linha
%fputs(fid_dados_V_SAC_SBC, strcat(num2str(i), ";", num2str(V_SAC(i)), ";", num2str(V_SBC(i))
, "\n"));
end
% Fecha o ficheiro
%fclose (fid_dados_V_SAC_SBC);

% Traça grafico da variacao de volume de SAC
figure(6)
axis();
plot(t,V_SAC,'k-');title('Variação do volume de SAC'); %legend('V_{SAC}',4)
axis([0,16000,0.00099,0.00105]);

```

```

xlabel('t [s]'), ylabel('V_{SAC} [m^3]');grid on;
%pol=[t(:),V_SAC(:)]; save -ascii V_SAC_1M.dat pol %cria um ficheiro com colunas
t,V_SAC(t)
% Em Linux cria um png com o gra'fico, comentar em Windows, nao funciona
% print ("V_SAC_1M.png");

% calcula as concentracoes da SAC e SBC com as expressoes da calibracao
Rx=R0*(Vi./V0-1); % Resistencia da solucao (Rx) calculada com a
expressao do divisor de tensao
% Regressao linear (ver folha de calculo)
a=183904.28; b=-2.6; % Coeficientes da funcao C_SAC(Rx) para a
temperatura Ts obtidos na calibracao (ver folha de calculo)
C_SAC=a*Rx.^b+adj; % Calcula C_SAC(t) com a expressao obtida da
calibracao, a variavel adj serve para ajustar a concentracao ah voltagem inicial (V0)
C_SACT=0.001*n./V_SAC; % Perfil ideal de C_SAC(t) (effective solute
rejection coefficient=100%)
for i=1:N
    %C_SBC(i)=C_SACT(i)-C_SAC(i); %formula antiga
    C_SBC(i)=(C_SACT(i)-C_SAC(i))*0.001*V_SAC(i)/V_SBC(i);
end
%C_SBC=C_SAC-C_SACT;
% Traca grafico da variacao de concentracao de SAC e SBC
figure(7)
plot(t,C_SAC,'k-',t,C_SACT,'k. ');
title('Concentração da SAC');
legend('C_{SAC}','C_{SACT}',' ',3);
xlabel('t [s]'), ylabel('C_{SACT},C_{SAC} [moles/litro]');
axis([0,16000]);
%pol=[t(:),C_SACT(:),C_SAC(:),C_SBC(:)]; save -ascii C_SAC_1M.dat pol %cria um
ficheiro com colunas t(:),C_SACT(:),C_SAC(:),C_SBC(:)
% Em Linux cria um png com o gra'fico, comentar em Windows, nao funciona
% print("C_SAC_SBC_1M.png");

% Calcula as densidades da SAC e SBC
for i=1:N
    m_NaCl=C_SACT(i)*1000*V_SAC(i)*M_NaCl;
    m_NaCl =C_SAC(i) *1000*V_SAC(i)*M_NaCl;
    rho_SACT(i)=( m_NaCl+ (V_SAC(i)-m_NaCl/rho_NaCl)*rho_H20 )/V_SAC(i);
    rho_SAC (i)=( m_NaCl + (V_SAC(i)-m_NaCl /rho_NaCl)*rho_H20 )/V_SAC(i);
end
% Traca grafico da densidade da SAC
figure(8)
plot(t,rho_SACT,'k.',t,rho_SAC,'k-');title('Densidade da SAC (\rho)');
axis([0,16000]);
xlabel('t [s]'), ylabel('\rho_{SACT} [Kg/m^3]'); legend('\rho_{SACT}','\rho_{SAC}',4)
pol=[t(:),rho_SACT(:),rho_SAC(:)]; save -ascii rho_SAC_1M.dat pol %cria um ficheiro
com colunas t(:),rho_SACT,rho_SAC(:)
% Em Linux cria um png com o gra'fico, comentar em Windows, nao funciona
% print ("rho_SAC_1M.png");

% Calcula as pressoes osmoticas das SAC e SBC
for i=1:N;
    Pi_SACT(i)=Nioes*R*(Ts+T0)*n/V_SAC(i); % (Pa) pressao osmotica ideal
na SAC (calculada com V_SAC) - effective solute rejection coefficient=100%
    Pi_SBCt(i)=0.; % (Pa) pressao osmotica ideal
na SBC
    Pi_SAC(i) =Nioes*R*(Ts+T0)*C_SAC(i)/0.001; % (Pa) pressao osmotica real
SAC calculada com C_SAC
    Pi_SBC(i) =Nioes*R*(Ts+T0)*C_SBC(i)/0.001; % (Pa) pressao osmotica real
SBC calculada com C_SBC
    DPit(i)=Pi_SACT(i) - Pi_SBCt(i); % (Pa) de variacao pressao
transmembranal teorica
    DPi(i) =Pi_SAC(i) - Pi_SBC(i); % (Pa) de variacao pressao
transmembranal obtida a partir dos dados
end

% Traca grafico da variacao de pressao osmotica
figure(9)
plot(t,DPit,'k.',t,DPi,'k-');title('Variação da diferença de pressões osmóticas
\Delta{\pi}=\pi_{SAC}-\pi_{SBC}'); xlabel('t [s]'); ylabel('\Delta{\pi} [Pa]');grid on;

```

```

legend('\Delta{\pi}_t','\Delta{\pi}',2)
axis([0,16000]);
pol=[t(:),DPit(:),DPi(:)]; save -ascii DPi_1M.dat pol %cria um ficheiro com colunas
t,DPit(t),DPi(t)
% Em Linux cria um png com o gra'fico, comentar em Windows, nao funciona
% print ("DPi_1M.png");

% Calcula o coef. de permeab. hifraulica da mebrana (Ap)
for i=1:N
    Apt(i)=Jw(i)/(DPit(i)-DP(i)); %Teorico
    Ap(i)=Jw(i)/(DPi(i)-DP(i)); %Experimental
end

% Traca grafico do coef. de permeabilidade A
figure(10)
plot(t,Apt,'k.',t,Ap,'k-'); xlabel('t [s]'); ylabel('A [m/(Pa.s)]');
legend('A_t','A',4);
axis([0,16000]);
title('Coeficiente de permeabilidade hidráulica da membrana (A)');
pol=[t(:),Apt(:),Ap(:)]; save -ascii Ap_1M.dat pol %cria um ficheiro com colunas
t,Apt(t),Ap(t)
% Em Linux cria um png com o gra'fico, comentar em Windows, nao funciona
% print("Ap_1M.png");

% Calcula o valor medio de Ap no intervalo selecionado
iini=1; ifin=3;
sum1=0.;sum2=0.;
for i=iini:ifin
    sum1=sum1+Apt(i);
    sum2=sum2+Ap(i);
end
Apm_t=sum1/(ifin-iini+1); %valor medio teorico calculado num intervalo pequeno
inicial
Apm_h=sum2/(ifin-iini+1); %valor medio calculado num intervalo pequeno inicial

% Calcula a densidade de potencia
for i=1:N
    Pott(i)=Apm_t*(DPit(i)-DP(i))*DP(i); % atraves do modelo teorico
    %Pott(i)=Apm_h*(DPi(i)-DP(i))*DP(i); % atraves do modelo teorico
    Poth(i)=Jw(i)*DP(i); % atraves da variacao da pressao
hidrostatica
end

% Traca grafico densidade de potencia teorica (Pott) e experimental (Poth)
figure(11)
plot(t,Pott,'k.',t,Poth,'k-'); xlabel('t [s]'); ylabel('P_t, P_h [W/m^2]');grid on;
axis([0,16000]);
title('Densidade de potência'); legend('P_t','P_h',4)
pol=[t(:),Pott(:),Poth(:)]; save -ascii Pot_1M.dat pol %cria um ficheiro com colunas
t(:),Pott(:),Poth(:)
% Em Linux cria um png com o gra'fico, comentar em Windows, nao funciona
% print("Pott_1M.png");

pause; close all;

```