

João Pedro Kleinubing Abal

# **Estudo de Viabilidade de Membranas à Base de Nanoestruturas para Dessalinização da Água**

Brasil

Porto Alegre, 2018

João Pedro Kleinubing Abal

# **Estudo de Viabilidade de Membranas à Base de Nanoestruturas para Dessalinização da Água**

Trabalho de Diplomação em Engenharia Física II apresentado pelo acadêmico João Pedro Kleinubing Abal como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Física.

Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS

Instituto de Física

Escola de Engenharia

Orientador: Prof. Dra. Marcia Cristina Bernardes Barbosa

Brasil

Porto Alegre, 2018

João Pedro Kleinubing Abal

## **Estudo de Viabilidade de Membranas à Base de Nanoestruturas para Dessalinização da Água**

Trabalho de Diplomação em Engenharia Física II apresentado pelo acadêmico João Pedro Kleinubing Abal como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Física.

Trabalho aprovado. Brasil, 26 de janeiro de 2018:

---

**Prof. Dra. Marcia Cristina Bernardes  
Barbosa**  
Orientador

---

**Prof. Dr. Daniel Lorscheitter Baptista**  
Banca

---

**Prof. Dra. Raquel Giulian**  
Banca

Brasil  
Porto Alegre, 2018

*Este trabalho é dedicado às pessoas que,  
quando armadas de conhecimento,  
sonharam em fazer do mundo um lugar melhor.*

# Agradecimentos

A toda minha família. Em especial, aos meus pais, José Francisco e Denise Magda, e minhas irmãs, Vitória e Cecília, que forneceram todo o suporte necessário para perseguir meus sonhos.

À minha companheira de vida, Eduarda, pelo apoio incondicional e pelo brilho que carrega na vida.

À Marcia, por propor o desafio de realizar um trabalho interdisciplinar e fornecer toda orientação necessária para tal.

A todos meus amigos que, de uma forma ou outra, foram responsáveis por quem me tornei.

A todos vocês, meus sinceros agradecimentos.

*“Water is a precious resource,  
crucial to realizing the Sustainable Development Goals,  
which at their heart aim to eradicate poverty.”*

*Ban Ki-moon*

# Resumo

Neste trabalho foi analisado o potencial de otimização de um sistema de osmose reversa a partir do aumento da permeabilidade da membrana. Por meio do melhoramento em uma ordem de grandeza na permeabilidade, foi reportado a possibilidade de redução de até 15% (SWRO - água marinha) e 24% (BWRO - água salobra) no custo energético da planta ou de 60% (SWRO) a 68% (BWRO) no número de vasos de pressão necessários para uma mesma produção de água filtrada. Em paralelo, estudos computacionais e experimentais recentes demonstram que uma nova descoberta científica pode levar ao aprimoramento do processo: o efeito do superfluxo da água quando confinada em nanotubos de carbono, nanoporos de grafeno e dissulfeto de molibdênio. As membranas nanoestruturadas reportadas possuem permeabilidades específicas muito superiores às membranas de osmose reversa convencionais e geram novas oportunidades para a redução dos custos de operação de dessalinização. A estrutura de multicamadas de folhas de MoS<sub>2</sub> e grafeno oxidado se anuncia como as mais promissoras constituintes dessa membrana.

**Palavras-chaves:** Dessalinização. Osmose Reversa. Nanotecnologia. Modelagem Computacional. Membrana Nanoestruturada. Dissulfeto de Molibdênio MoS<sub>2</sub>. Grafeno. Grafeno Oxidado (GO). Nanotubos de Carbono.

# Abstract

In order to evaluate how membrane permeability affects the performance in desalination, in this work the reverse osmosis desalination system was simulated and the potential is quantified in terms of improvements in membrane permeability. We find that increasing the membrane permeability by one order of magnitude would allow for 15% (SWRO - seawater) and 24% (BWRO - brackish water) less energy or 60% (SWRO) and 68% (BWRO) fewer pressure vessels with a given capacity. Besides that, recent computational and experimental studies have been performed and show that a scientific discovery can lead to process improvements: the ultrafast water transport in nanoconfinement environmental such as carbon nanotubes, graphene and molybdenum disulfide nanopores. In addition, these nanostructured membranes reportedly have much higher specific permeability than conventional RO membranes and hold the greatest potential to cause a reduction in desalination operating costs. The layer-stacked MoS<sub>2</sub> and graphene oxide structures are announced as the most promising nanostructured membranes constituents.

**Key-words:** Desalination. Reverse Osmosis. Nanotechnology. Computational Simulation. Nanostructured Membranes. Molybdenum Disulfide MoS<sub>2</sub>. Graphene. Graphene Oxide. Carbon Nanotubes.



# Lista de abreviaturas e siglas

RO	Osmose Reversa
SWRO	Osmose Reversa de água do mar
BWRO	Osmose Reversa de água salobra
SW	Módulo de dessalinização em espiral (“Spiral wound”)
CP	Polarização por concentração
CNT	Nanotubo de Carbono
BNNT	Nanotubo de Nitreto de Boro
SEM	Microscópio Eletrônico de Varredura
TEM	Microscópio Eletrônico de Transmissão
XRD	Difração de Raios X
CVD	Deposição Química de Fase Vapor

# Lista de símbolos

$P(z)$	Pressão hidráulica na posição $z$ (bar)
$P_{in}$	Pressão hidráulica de entrada (bar)
$P_{out}$	Pressão hidráulica de saída (bar)
$P_{perda}$	Pressão perdida por viscosidade (bar)
$\Pi(z)$	Pressão Osmótica do <i>bulk</i> na posição $z$ (bar)
$\Delta\pi_m$	Pressão Osmótica na superfície da membrana na posição $z$ (bar)
$Q(z)$	Vazão na posição $z$ (m <sup>3</sup> /dia)
$Q_{in}$	Vazão de entrada (m <sup>3</sup> /dia)
$Q_{out}$	Vazão de saída (m <sup>3</sup> /dia)
$A_m$	Permeabilidade específica (L(m <sup>2</sup> hbar) <sup>-1</sup> ou LMH/bar )
$C_o$	Concentração de sal inicial (mol/L)
$C_b(z)$	Concentração de sal no bulk na posição $z$ (mol/L ou g/L ou ppm)
$C_w(z)$	Concentração de sal na superfície na posição $z$ (mol/L ou g/L ou ppm)
$R_o$	Rejeição de sal (%)
$RR$	Percentual de recuperação (%)
$\Phi(z)$	Percentual de recuperação até a posição $z$ (%)
$E$	Energia consumida por metro cúbico produzido (kWh/m <sup>3</sup> )
$J(z)$	Fluxo Permeado na posição $z$ (m/s)
$z$	Distância ao longo do tubo ( $m$ )
$T$	Temperatura ( $K$ )
$R$	Constante Universal dos Gases (J(Kmol) <sup>-1</sup> )
$\eta$	Eficiência da bomba de Pressão (%)
$\xi$	Eficiência do sistema de recuperação (%)

$k$	Coefficiente de transferência de massa (m/s)
$W_c$	Largura efetiva da membrana (mm)
$H_c$	Altura do canal (mm)
$L_c$	Comprimento do vaso de pressão, proporcional ao número de SW (m)
$u$	Velocidade da vazão de entrada (m/s)
$\nu$	Viscosidade (Pa · s)
$D$	Difusividade (m <sup>2</sup> /s)

# Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>12</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>16</b>
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>17</b>
<b>3.1</b>	<b>A Dessalinização por Osmose Reversa</b>	<b>18</b>
3.1.1	A Performance do Sistema de Osmose Reversa	26
<b>3.2</b>	<b>As Limitações da Tecnologia Atual</b>	<b>30</b>
<b>3.3</b>	<b>O Superfluxo</b>	<b>31</b>
<b>3.4</b>	<b>Síntese e Propostas</b>	<b>43</b>
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA</b>	<b>50</b>
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>59</b>
<b>5.1</b>	<b>A Influência das Entradas na Dinâmica do Sistema de Osmose Reversa</b>	<b>59</b>
<b>5.2</b>	<b>Implicações do Aumento da Permeabilidade Específica</b>	<b>66</b>
5.2.1	Efeitos da Permeabilidade no Consumo de Energia	66
5.2.2	Efeitos da Permeabilidade no Número de Vasos de Pressão	69
5.2.3	Efeitos da Permeabilidade no Número de Módulos no Vaso	70
5.2.4	Efeitos da Permeabilidade no Percentual de Recuperação	72
<b>5.3</b>	<b>As Relações de Troca</b>	<b>74</b>
<b>5.4</b>	<b>Membranas à Base de Nanoestruturas</b>	<b>78</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>80</b>
<b>7</b>	<b>SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS</b>	<b>82</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>83</b>

# 1 Introdução

A falta de acesso à água potável é uma realidade em diversos países ao redor do planeta. Segundo o relatório *The United Nations World Water Development Report 2016* (UNESCO, 2016) 91% da população mundial passou a ter acesso a alguma fonte de água bebível em 2015, comparado com somente 76% da população em 1990. Porém, 663 milhões de pessoas ainda não têm acesso a água potável hoje em dia.

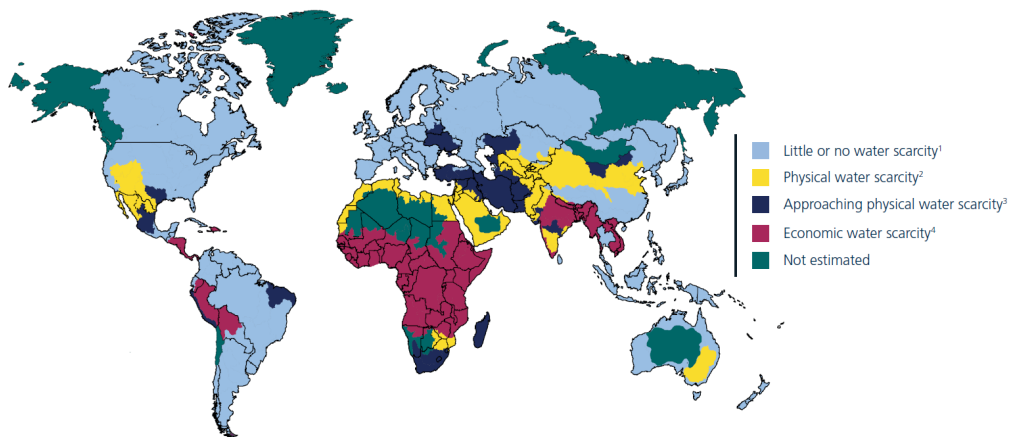


Figura 1 – Visão econômica e física da escassez de água ao redor do globo em 2007 (UNESCO, 2016).

Em 2025, metade da população do planeta viverá em áreas de escassez de água, segundo o mesmo relatório (UNESCO, 2016). Múltiplos fatores comprometem as reservas de água doce no mundo, dentre eles se destacam o crescimento populacional, o crescimento industrial e o aquecimento global, que causam basicamente o aumento da demanda hídrica por parte da agricultura e da indústria e incertezas relacionadas aos ciclos hidrológicos do planeta (UNESCO, 2016; UNWATER, 2012)

Vale notar que as fontes de água totais no planeta contabilizam cerca de 1.4 bilhões de  $\text{km}^3$ , dos quais 97.5% se encontram no oceano. Somente cerca de 0.3% correspondem a água acessível na superfície terrestre, das quais 54% já são apropriadas pela humanidade para vários usos - agricultura (70%), indústria (22%) e uso doméstico (8%) (HAMEETEMAN, 2013).

Enfrentamos atualmente a necessidade de mudança de paradigma com relação ao planejamento de fornecimento de água potável para as cidades. Esse novo paradigma nos obriga a repensar o abastecimento de água, o que significa evoluir de um sistema dependente quase exclusivamente dos recursos hídricos tradicionais para a construção de um sistema em que as fontes de água convencionais de baixo custo são aliviadas com alternativas

de abastecimento mais dispendiosas, mas também mais confiáveis e sustentáveis, como a dessalinização (VOUTCHKOV, 2013).

Vários avanços podem ainda acontecer para se aliviar o problema de desperdício da água, como melhorias nos sistemas de conservação da água, reparos mais eficientes nas infraestruturas das plantas de tratamento e melhorias nos sistemas de captação e distribuição. Porém, o único método capaz de aumentar o suprimento de água na escala necessária para uma população crescente, além do próprio ciclo hidrológico em si, é a dessalinização (WANG et al., 2011). Com isso, a dessalinização da água do mar se apresenta como uma forma alternativa para superarmos o paradigma posto de planejamento de suprimento de água, dado que a técnica se abastece de uma vasta fonte de água sem sugar os recursos dos ecossistemas naturais de água doce.

Dentre os métodos de dessalinização conhecidos, a osmose reversa se apresenta como a técnica mais custo-efetiva da atualidade (ELIMELECH; PHILLIP, 2011). O processo pode ser caracterizado por meio do uso de uma membrana semi permeável para separar dois meios com diferentes concentrações de soluto. Geralmente, nos mecanismos osmóticos, o solvente permeia a membrana, movido pela alta pressão osmótica entre os meios, com a finalidade de atingir o equilíbrio do potencial químico do sistema. Entretanto, quando aplicada uma pressão externa, pode-se reverter o processo, como representado pela figura abaixo:

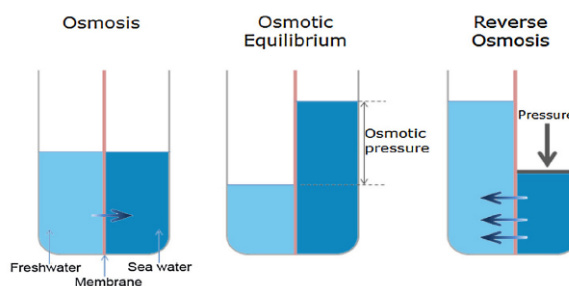


Figura 2 – Representação do mecanismo de osmose e processo reverso. Fonte (AL-OBAIDI; KARA-ZAITRI; MUJTABA, 2017).

O parâmetro chave que controla o fluxo pela membrana é sua permeabilidade. A dinâmica de um fluido macroscópico é bem entendida a partir da hidrodinâmica clássica. Em membranas tradicionais, produzidas a partir de polímeros, os poros são heterogeneamente distribuídos e para apresentarem uma maior eficiência, os poros precisam ter um diâmetro menor que 2 nanômetro (VOUTCHKOV, 2013), já que os íons hidratados possuem essa dimensão. Estas membranas poliméricas tem sido muito estudadas e sua eficácia é bem compreendida. Recentemente com o desenvolvimento da síntese de nanomateriais em uma forma mais controlada, tem sido possível produzir sistemas nanoconfinados. Tem se observado que em se tratando destes fluidos nanoconfinados, a estrutura espacial das moléculas e suas interações com as paredes da nanoestrutura devem ser levadas em

conta para se entender os fenômenos físicos predominantes. Nesta escala de interação, alguns fenômenos físicos novos tem aparecido. Por exemplo, estudos computacionais e experimentais recentes demonstram que a água dentro de nanotubos de carbono flui até mil vezes mais rápido do que fluiria se as leis da hidrodinâmica fossem válidas nesta escala de interação. Tais resultados sugerem que membranas formadas por nanotubos de carbono poderiam potencialmente apresentar uma permeabilidade maior, se tornando assim uma opção atraente para o avanço de uma tecnologia mais eficiente capaz de purificar a água. Simulações por dinâmica molecular e experimentos cuidadosos revelam passagem de água sem atrito por essa nanoestrutura, o que reduziria a pressão necessária para o processo de dessalinização (DAS et al., 2014; SECCHI et al., 2016).

Além dos nanotubos, há outras nanotecnologias que competem neste quesito: filtragem através de nanoporos em folhas de grafeno e folhas de dissulfeto de molibdênio. Todas apresentam potencial de otimização da permeabilidade de uma membrana de pelo menos uma ordem de grandeza maior que as membranas convencionais. Cada uma dessas propostas apresentam desafios que vão desde a síntese controlada das nanoestruturas até a implementação nas membranas e escalabilidade da produção (WERBER; OSUJI; ELIMELECH, 2016; WANG et al., 2017; KOHLER; BORDIN; BARBOSA, 2018). Como estes resultados são muito recentes, embora testes computacionais e experimentais sejam feitos para avaliar o fluxo através destes nanoporos, avaliações da eficácia do uso de nanomateriais como filtros em plantas de dessalinização ainda são poucas.

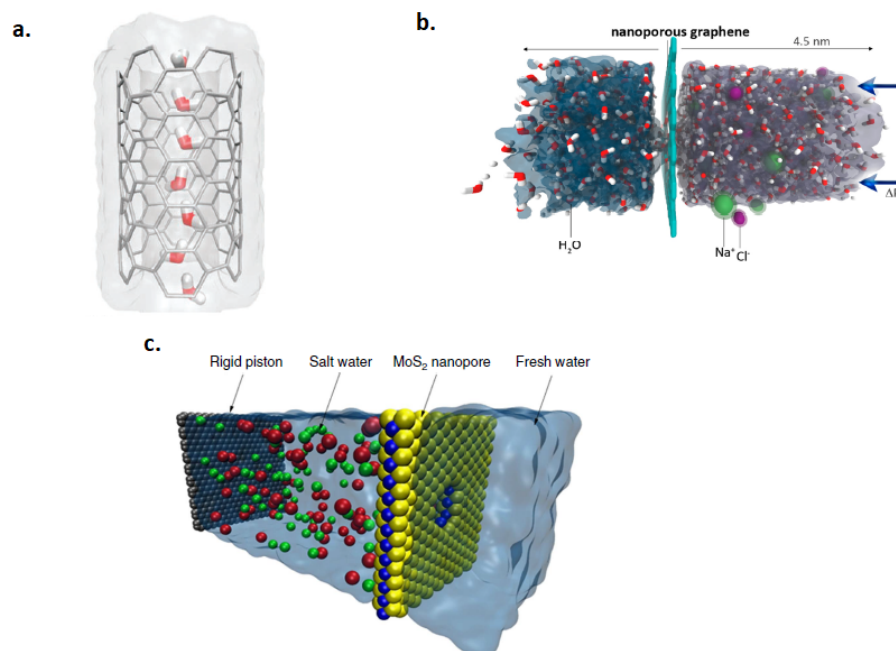


Figura 3 – Ilustração do transporte de água através de (a.) nanotubo de carbono, (b.) nanoporo em folha de grafeno e (c.) nanoporo em dissulfeto de molibdênio. Ilustração adaptada de (PARK; JUNG, 2014; COHEN-TANUGI; GROSSMAN, 2015; HEIRANIAN; FARIMANI; ALURU, 2015)

Para melhor compreender do que depende o sistema de dessalinização como atualmente proposto, o processo de dessalinização constitui um campo de pesquisa bastante vasto e interdisciplinar, e pode ser estudado a partir de diferentes perspectivas, como representado logo abaixo:

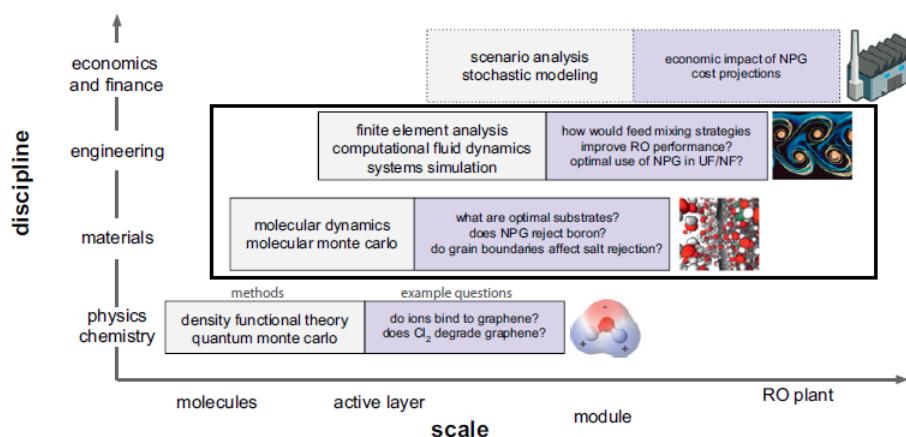


Figura 4 – Esquemático das ferramentas computacionais disponíveis para o desenvolvimento de plantas de dessalinização. Fonte (COHEN-TANUGI; GROSSMAN, 2015).

No presente trabalho o custo energético do processo ilustrado na região destacada da figura 4 será avaliado tanto para processos tradicionais como para membranas nanométricas. Isto será feito por meio da modelagem da performance do sistema de osmose reversa. Em uma segunda etapa será realizada uma análise dos resultados encontrados na literatura com relação as propriedades físicas da água nanoconfinada nas nanoestruturas propostas. Em resumo, o estudo de viabilidade proposto compreende a identificação do estado da arte da tecnologia vigente, a modelagem de um sistema de dessalinização e identificação dos desafios de implementação da nova tecnologia. Esse modelo de estudo constitui um instrumento capaz de guiar conclusões a respeito da viabilidade energética do uso de tais membranas e direcionar futuros esforços para se atingir a tecnologia desejada.

O restante deste texto está apresentado da seguinte forma. No capítulo 2 os objetivos serão explicitados, no capítulo 3 uma revisão bibliográfica sobre dos processos envolvidos em uma planta de dessalinização será feita. Além disso, será mostrado como o superfluxo aparece como propriedade física nova e com potencial para deixar o sistema mais eficiente. No capítulo 4, a metodologia para calcular a eficiência será descrita e no capítulo 5 os resultados serão apresentados. Conclusões finalizam este trabalho no capítulo 6.



## 2 Objetivos

Os objetivos do presente trabalho são: identificar o estado da arte do processo de dessalinização, mostrar como o uso de nanotecnologia implica novos fenômenos físicos com potenciais aplicações no processo e apresentar um estudo de viabilidade energética. Este estudo de viabilidade será baseado na modelagem de um sistema de osmose reversa, para se analisar o potencial de otimização do sistema a partir do aumento da permeabilidade específica da membrana.

Após identificar as potencialidades do uso de fenômenos de confinamento nanométrico iremos identificar as propostas de nanoestruturas que possuem tal potencial e os desafios experimentais para se atingir a tecnologia desejada de confecção de membranas nanotecnológicas, isto é, identificar as limitações atuais e gerais para produção, tais como controle e possibilidade de escalabilidade do processo de síntese de nanoestruturas e ancoragem das mesmas na matriz da membrana.

### 3 Revisão Bibliográfica

O termo membrana pode ser definido como uma barreira imposta em um sistema para separação de dois componentes, um solvente e um soluto, através do transporte seletivo de um deles, o solvente. Podemos identificar as membranas semi-permeáveis quanto ao seu material, sua morfologia, sua geometria, técnica de confecção, regime de separação e tipo de processo a ser utilizada (WANG et al., 2011).

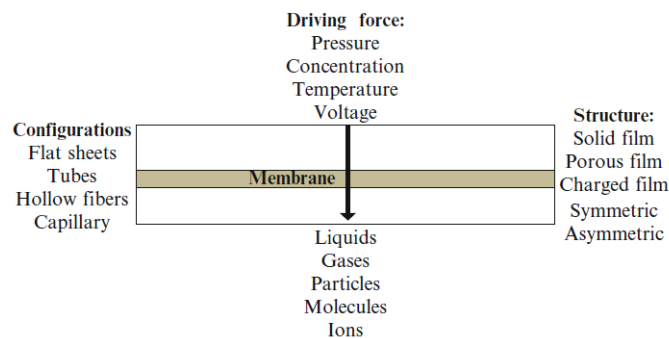


Figura 5 – Fundamentos da membrana e processos (WANG et al., 2011).

Se tivermos dos dois lados da membrana diferentes concentrações do soluto, o solvente, pelo processo de osmose, irá se deslocar para o lado que tiver maior concentração do soluto até equilibrar o potencial químico do sistema, como mostra a figura 6. A pressão osmótica é a pressão que precisa ser exercida para interromper a osmose. A osmose reversa ocorre quando além de vencer a pressão osmótica, que tende a mover solvente para a partição com maior quantidade de soluto, adiciona mais pressão provocando o movimento do solvente para a região mais diluída, como ilustra a figura 2.

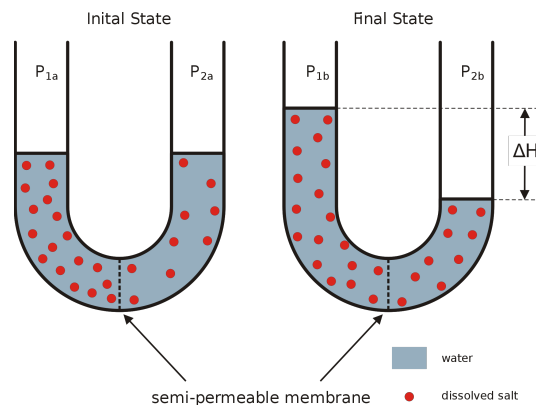


Figura 6 – Osmose para uma membrana permeável ao solvente, mas não ao soluto. Figura dentro da licença de creative-commons.

Dentre os diferentes processos de separação por meio de membranas, a osmose

reversa (RO) é capaz de eliminar sólidos dissolvidos. O processo de separação da água por diferentes membranas em diferentes regimes está demonstrado na ilustração da figura 7.

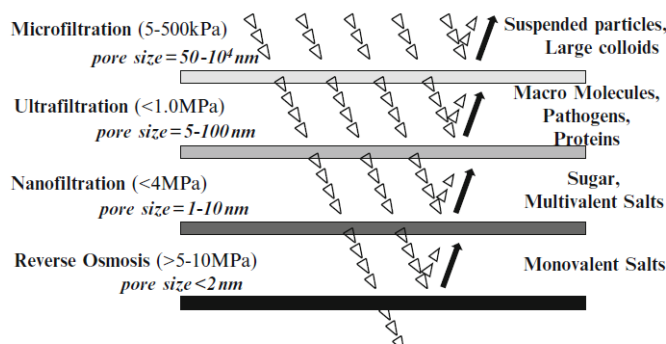


Figura 7 – Comparação entre as pressões típicas para separação de diferentes particulados presentes na água ou sólidos dissolvidos (WANG et al., 2011).

Nos últimos 50 anos, viu-se um rápido desenvolvimento de membranas que hoje cobrem os mais diversos processos industriais, tais como purificação da água, dessalinização da água salobra, tratamento de resíduos industriais perigosos e recuperação de água residual. O avanço da tecnologia de membranas aumentou consideravelmente nossa capacidade de proteger tanto o meio ambiente como a saúde pública, além de fornecer avanços na direção da reestruturação do fornecimento de água para as cidades (WANG et al., 2011). Dentro deste escopo, a RO consiste na técnica mais custo-eficiente para dessalinização da água na atualidade (WERBER; OSUJI; ELIMELECH, 2016).

### 3.1 A Dessalinização por Osmose Reversa

A osmose reversa é usada pela maioria das plantas de dessalinização do mundo e se encontra como a principal referência a título de comparação com novas tecnologias de dessalinização (ELIMELECH; PHILLIP, 2011; WERBER; OSUJI; ELIMELECH, 2016). Essas plantas apresentam basicamente as etapas de injeção de água, pré tratamento, osmose reversa e pós tratamento, como ilustrado na figura 8.

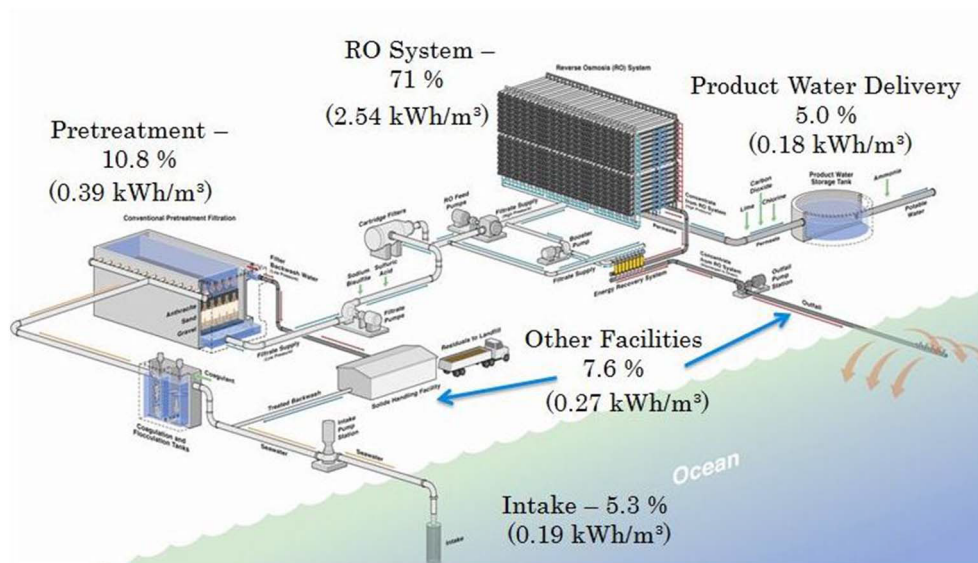


Figura 8 – Planta de dessalinização de água do mar por osmose reversa (SWRO). Em detalhe, consumo energético por metro cúbico de água permeada e a proporção de cada gasto frente a totalidade de consumo da planta (VOUTCHKOV, 2017).

A etapa de osmose reversa consome cerca de 71% da energia total da planta por metro cúbico de água produzido, no caso de processos de dessalinização de água do mar (SWRO). A RO também é muito utilizada para dessalinização de água salobra (BWRO), oriunda de regiões onde acontece a mistura entre água doce e água do mar, ou ainda em certos tipos de aquíferos, que, por sua vez, acaba por apresentar uma concentração de sal média bastante inferior àquela do mar, como exemplificado na Tabela 1:

Origem	Concentração de Sal	Unidade
Água do mar (SWRO)	42000 [0.718]	ppm [mol/L]
Água Salobra (BWRO)	2000 [0.034]	ppm [mol/L]

Fonte: <sup>1</sup>

Tabela 1 – Valores de Referência

Um dos itens chave associados a otimização do consumo energético e custos de operação do sistema de RO está relacionado com a qualidade do pre tratamento da água (VOUTCHKOV, 2017). O propósito do pre tratamento é de reduzir a quantidade de coloides orgânicos e inorgânicos e particulados presentes na água, que são responsáveis por entupir a membrana e reduzir sua vida útil. Dependendo da qualidade da água, essa etapa pode conter processos de condicionamento químico, flotação por ar dissolvido, filtração granular, microfiltração ou ultrafiltração por membranas porosas.

Depois de pré tratada, a água pode entrar na etapa de osmose reversa propriamente dita. A técnica consiste essencialmente em pressionar a água salgada contra uma membrana semipermeável. O componente determinante do processo de dessalinização é a contra pressão

<sup>1</sup> Concentrações típicas (COHEN-TANUGI et al., 2014; VOUTCHKOV, 2013)

mínima capaz de superar a pressão osmótica do sistema, que por sua vez é proporcional ao grau de salinidade da mistura em questão (VOUTCHKOV, 2013). Se a contra pressão é maior que a pressão osmótica, a permeabilidade da membrana define a magnitude da contra pressão necessária para se obter um fluxo razoável do outro lado da membrana. A figura 9 ilustra a etapa de osmose reversa de um sistema de dessalinização:

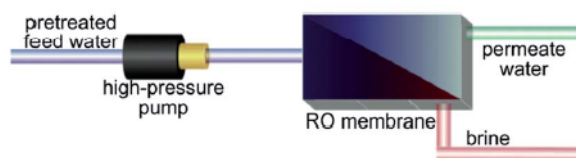


Figura 9 – Etapa de osmose reversa (RO) - Esquemático do processo de dessalinização por osmose reversa (COHEN-TANUGI et al., 2014).

O processo de filtração por membranas pode operar basicamente por meio de dois modos distintos: modo morto e fluxo cruzado, como ilustrado pela figura 10 logo abaixo. No modo morto, toda a vazão é transportada através da membrana e as partículas retidas são depositadas na sua superfície. Já no modo de fluxo cruzado, o fluxo acontece paralelamente à superfície da membrana e somente uma porção de toda vazão passa através dela por meio da pressão efetiva sofrida, resultando, assim, em dois fluxos resultantes, um filtrado e outro concentrado. Esse movimento tangencial à membrana permite fluxos permeados maiores uma vez que os rejeitos são continuamente retirados da superfície. Mesmo assim, limpezas periódicas são necessárias para manter a performance da membrana e minimizar os fenômenos de entupimentos, como bloqueio de poro e encrustações (WANG et al., 2011).

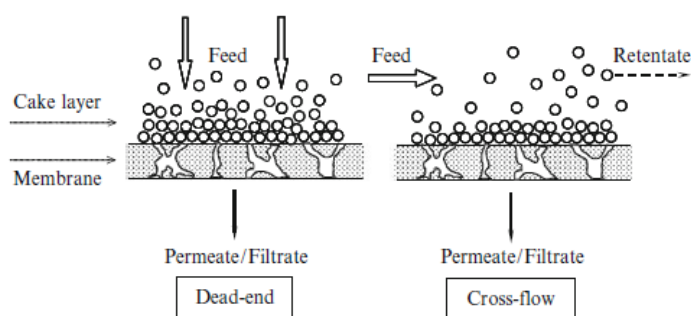


Figura 10 – Ilustração do modo morto (esquerda) e modo de fluxo cruzado (direita) (WANG et al., 2011).

As plantas de dessalinização que trabalham com tratamento da água do mar (SWRO) requerem pressões de entrada superiores aos sistemas que trabalham com água salobra de baixa concentração de sais (BWRO). Isto ocorre, pois a água do mar apresenta componentes biológicos e uma maior diversidade e concentração de solutos do que a

água salobra. Essas plantas usualmente utilizam dispositivos de recuperação de pressão instalados na vazão de concentrado, como ilustrado na figura 11.

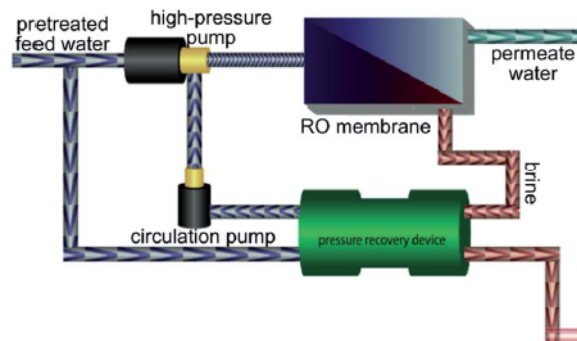


Figura 11 – Esquema de Vazão para plantas de dessalinização para a água do mar (COHEN-TANUGI et al., 2014).

Os avanços na tecnologia de bombas permitem que parte da pressão utilizada seja recuperada nos sistemas de SWRO. Esses avanços foram responsáveis pela redução de cerca de 80% no consumo energético para produção de água ao longo dos últimos 20 anos (VOUTCHKOV, 2017). O dispositivo de recuperação trabalha por meio do uso de câmaras isobáricas instaladas no tubo responsável por conduzir a água concentrada depois da etapa de RO. As câmaras transferem parte da pressão da vazão para o tubo de entrada com 95 a 98 % de eficiência.

## A Membrana

Uma boa membrana de dessalinização deve satisfazer alguns requisitos mínimos de qualidade, como permitir um alto fluxo de produto, possuir boas propriedades mecânicas e boa seletividade (WANG et al., 2011).

A membrana mais utilizada atualmente no processo de osmose reversa é composta por um filme fino semipermeável de poliamida (TFC). A imagem da figura 12 representa uma típica membrana de RO.

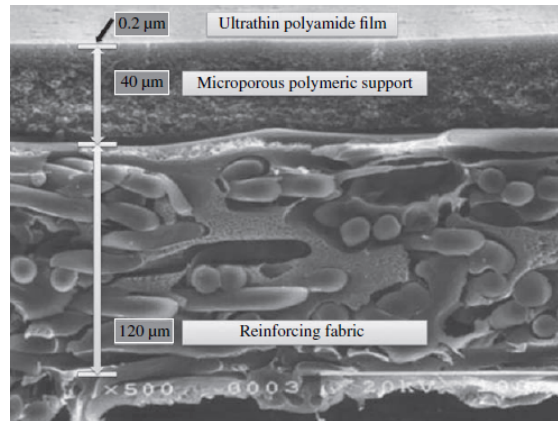


Figura 12 – Membrana TFC composta por um filme fino de poliamida de 0.2  $\mu\text{m}$  de espessura, seguido de uma camada polimérica microporosa de 0.025 - 0.050 mm suportada por uma matriz de reforço de polysulfone (VOUTCHKOV, 2013).

Esse tipo de membrana corresponde ao padrão de ouro usado em nanofiltração e osmose reversa. A camada seletiva (camada ativa) de poliamida é altamente cruzada e suportada por material poroso tipicamente composto por polysulfone. A primeira geração de membranas de RO, desenvolvida há 50 anos atrás, era constituída por acetato de celulose e não atingem permeabilidades e rejeição de sal tão altas quanto as membranas TFC. Ademais, além de uma melhor performance, as membranas TFC apresentam uma estabilidade maior em um amplo intervalo de pH (2-11) quando comparada aquelas antigas (WERBER; OSUJI; ELIMELECH, 2016).

A membrana ideal teria tanto alta permeabilidade específica quanto ótima seletividade, porém essa combinação é difícil de se conseguir. Estudos recentes demonstram que o aumento da permeabilidade para certa espécie implica no aumento da permeabilidade para as espécies que se deseja reter (WERBER; OSUJI; ELIMELECH, 2016), porém existem otimizações que trazem resultados que fogem a regra, como ilustrado na figura 13.

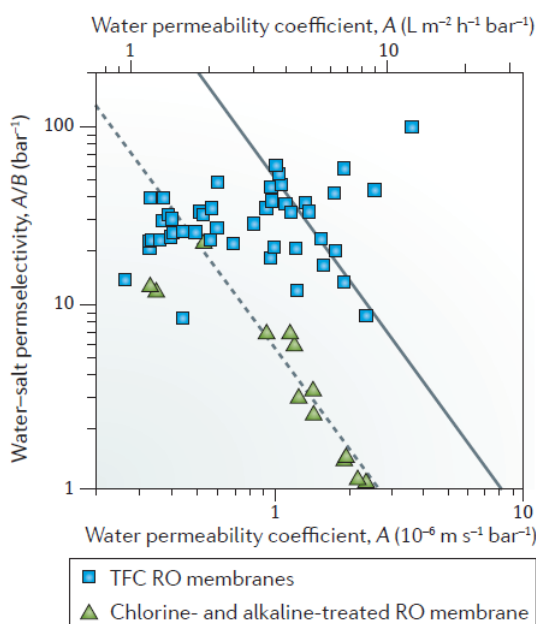


Figura 13 – Membranas de RO. Os quadrados azuis representam o balanço entre permeabilidade-seletividade para membranas TFC comercialmente disponíveis. Os triângulos verdes representam o balanço entre permeabilidade-seletividade de membranas cloro-álcalis comercialmente disponíveis. A linha pontilhada corresponde ao balanço proposto para membranas TFC enquanto que a linha cheia representa o balanço atualizado de acordo com as novas membranas. Adaptado de: (WERBER; OSUJI; ELIMELECH, 2016).

Apesar de existirem membranas que superam o que se esperaria do balanço entre permeabilidade-seletividade, os melhoramentos observados estão relacionados com as habilidades de materiais de polyamidas aromáticas, usados para se modificar quimicamente a superfície das membranas com a finalidade de favorecer reações poliméricas com o fluido. Portanto, um outro limite de performance se espera encontrar para uma membrana com essa dependência, e isso motiva a pesquisa por novos candidatos para otimização do sistema (WERBER; OSUJI; ELIMELECH, 2016).

## O Módulo de Dessalinização

As membranas devem ser configuradas em módulos de aplicação prática que são distribuídos ao longo do vaso de pressão. Esses módulos constituem o núcleo do sistema de separação. De maneira geral, os módulos podem ser classificados em tipo espiral (SW - “*spiral wound*”), tipo chapa (“*plate e frame*”) e tipo fibroso (“*hollow fiber*”) (VOUTCHKOV, 2013). O módulo de SW, apresentado na figura 14 é o mais comum entre os sistemas de RO (VOUTCHKOV, 2017).



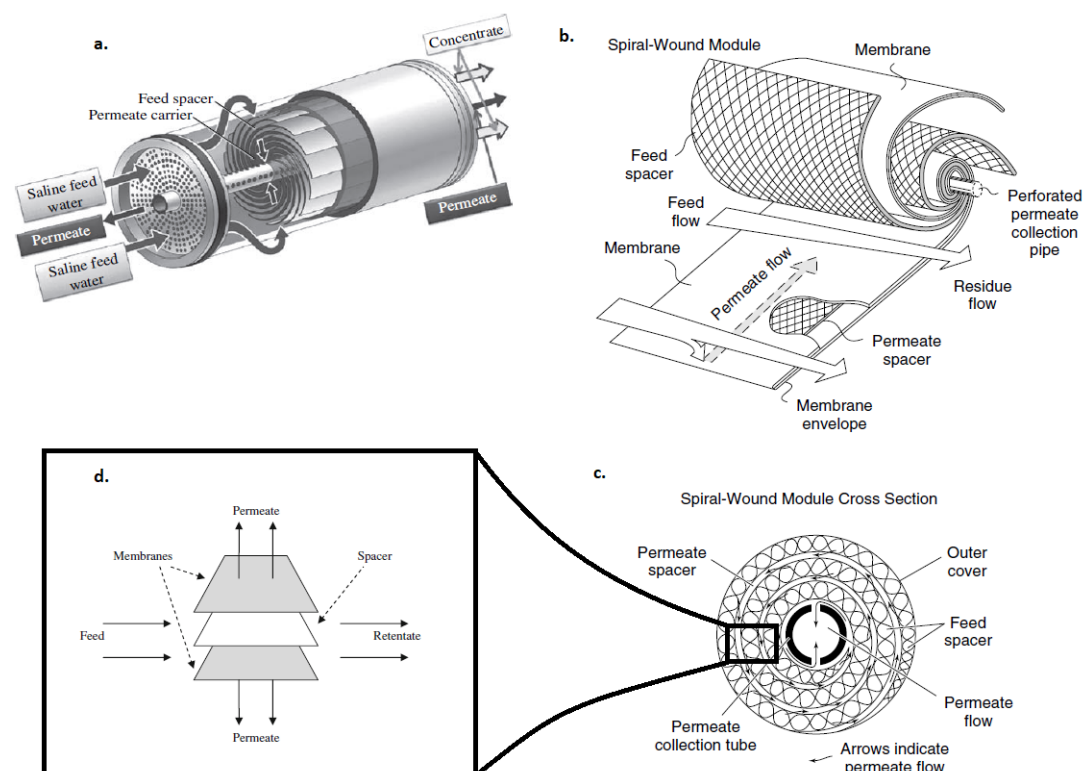


Figura 14 – (a.) Módulo de dessalinização em espiral. (b.) Detalhes do módulo em espiral. (c.) Visão lateral do módulo. (d.) Processo de dessalinização. Adaptado de (WANG et al., 2011; VOUTCHKOV, 2013; BAKER, 2004).

Os detalhes do módulo em espiral são evidenciados na figura 14 (b.). A membrana é primeiramente dobrada e enrolada em espiral dentro do tubo, em volta de grades de separação, com uma das extremidades conectadas ao vaso central e outra fechada, como pode ser observado na visão lateral do módulo na figura 14(c.). Conforme a água salgada entra no tubo pela região periférica, vai sendo permeada na figura 14(d.), coletada entre as paredes da membrana e pressurizada em espiral na direção do vaso central, como evidenciado pela figura 14(c.). As grades de separação agem como separadores mas também indutores de turbulência no fluido, promovendo uma melhor mistura com os sais rejeitados e minimizando, assim, efeitos indesejados de concentração de íons na parede da membrana (WANG et al., 2011; BAKER, 2004).

A dissolução dos sais rejeitados é fundamental para a otimização do processo de RO. Ademais, a quantidade de turbulência necessária está intimamente relacionada com o tamanho e ângulo dos espaçadores dentro do módulo. Essas informações são incorporadas no coeficiente de transferência de massa ( $k$ ) e são cruciais para a análise da performance de um sistema de RO.

## O Vaso de Pressão

Como citado anteriormente, as membranas de RO constituem parte dos módulos de dessalinização que, por sua vez, são instalados nos vasos de pressão. Geralmente se usa de 6 a 8 módulos, ligados em série, por vaso. Cada um desses elementos possui praticamente um metro de comprimento. Assim, um vaso de pressão possui em média 6 a 8 metros. A figura 15 mostra a foto do operador fixando o módulo dentro do vaso de pressão e outro andando pelas instalações de uma grande planta de dessalinização:

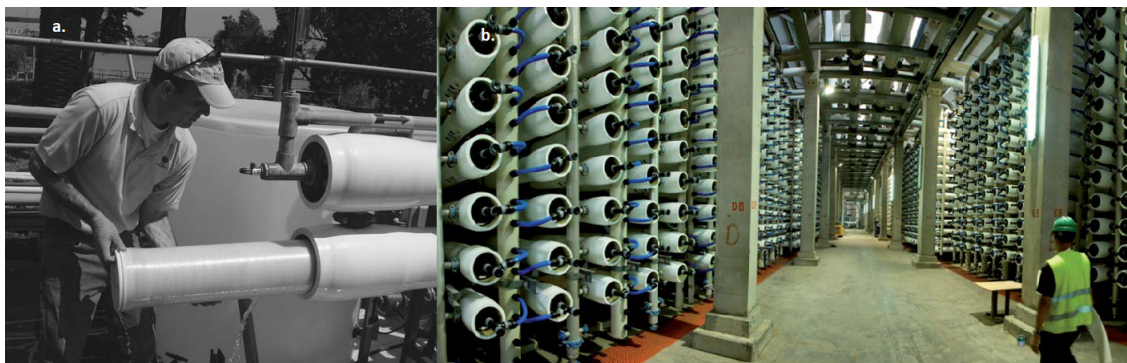


Figura 15 – (a.) Módulo de dessalinização e vaso de pressão (VOUTCHKOV, 2013). (b.) Etapa de RO de uma planta de dessalinização de alta produção (COHEN-TANUGI et al., 2014).

A etapa de RO é constituída por um grande número de vasos de pressão. Esse número depende da demanda de água a ser produzida. A seguir na figure 16, apresenta-se a etapa de RO completa, constituída pelos vasos de pressão, pelas bombas e pelos dispositivos de recuperação.

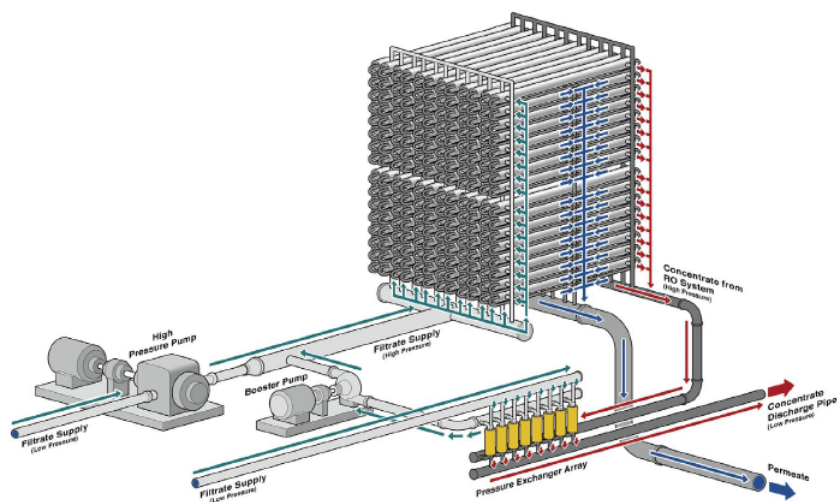


Figura 16 – Etapa de RO com dispositivo de recuperação de pressão (detalhe em amarelo) (VOUTCHKOV, 2017).

De maneira geral, até então foram apresentadas as condições de processo de dessalinização que dizem respeito ao contorno do sistema, que, por sua vez, incluem o tipo de módulo de dessalinização utilizado, a presença de dispositivos de recuperação de pressão e o número de elementos em cada vaso de pressão. A seguir, outros fatores determinantes da performance do sistema de RO são considerados.

### 3.1.1 A Performance do Sistema de Osmose Reversa

O processo de RO, no que diz respeito as membranas utilizadas, é caracterizado por dois parâmetros principais: o fluxo ( $J$ ), que determina a taxa de transporte de solvente através da membrana, e a rejeição ( $R_o$ ), que controla o grau de separação dos componentes da mistura nas camadas ativas da membrana.

Entre as variáveis que afetam os dois parâmetros principais nas membranas, se destacam: o gradiente de força que controla a pressão aplicada na membrana; a taxa de fluxo que afeta a turbulência e o coeficiente de transferência de massa do sistema; a temperatura da água que influencia nas propriedades físicas tais como densidade, viscosidade, difusividade, pressão osmótica e tensão superficial; as características do fluxo de alimentação em termos da sua concentração de sal, tamanho de partículas, viscosidade e potencial de entupimento; e, finalmente, o módulo da membrana em termos dos materiais, configuração e compatibilidade com a alimentação.

Para se selecionar as condições de processo de dessalinização ou módulo de membrana particular, os critérios principais a serem analisados na saída são: a vazão de permeado; os requerimentos de produção (relacionado com o percentual de recuperação -  $RR$ ); a taxa de perda de pressão; e, por fim, os custos, que são afetados pelo consumo energético e pela substituição e limpeza das membranas (WANG et al., 2011).

A seguir, apresenta-se uma descrição geral dos parâmetros de entrada e as quantidades relevantes a serem analisadas nas saídas.

### As Entradas do Sistema

As moléculas são transportadas através da membrana por meio da ação de forças oriundas a partir de gradientes de concentração e pressão. A combinação dos gradientes é refletido no potencial químico do sistema e a relação entre o fluxo observado e as forças do sistema são proporcionais:

$$\text{Fluxo} = \text{Coeficiente de Proporcionalidade} \cdot \text{Forças} \quad (3.1)$$

$$J = A \cdot X \quad (3.2)$$

onde  $J$  é o fluxo,  $A$  é o coeficiente de proporcionalidade que determina o quão rápido os componentes são transportados através da membrana, e  $X$  compõe as forças do sistema.

Em outras palavras, o  $A$  mede a resistência exercida pela membrana como meio difusivo, ou seja, a permeabilidade da membrana. Diferentes modelos se propõem ao estudo dos coeficientes  $A$  e  $X$ , entre eles destacam-se o modelo de difusão e o modelo baseado em termodinâmica irreversível, utilizado no presente trabalho e detalhado no Capítulo 4 (WANG et al., 2011; AL-OBAIDI; KARA-ZAITRI; MUJTABA, 2017).

A taxa de rejeição ( $R_o$ ) de sal é uma medida da porcentagem de sal rejeitado pela membrana a partir do fluxo de alimentação e constitui um importante parâmetro a ser controlado no sistema. As rejeições típicas dos sistemas são superiores a 99.6% (WANG et al., 2011).

Além desses aspectos, o balanço entre a pressão hidráulica ( $P_{in}$ ) aplicada e a vazão de entrada ( $Q_{in}$ ) são cruciais para a performance do sistema. Pode-se definir também uma pressão efetiva como sendo a diferença entre a pressão de entrada e todas as contra pressões do sistema.

## As Saídas do Sistema

O percentual de recuperação ( $RR$ ) diz respeito a razão entre a vazão total de entrada e a vazão total permeada pelo vaso de pressão, e está intimamente relacionado com o grau de produtividade do sistema.

Usualmente, toda a água salgada entra em um lado do vaso e toda vazão resultante (filtrada e com alto grau de salinidade) é coletada na outra extremidade. Conforme a água é filtrada ao longo do vaso, a concentração de sais aumenta no canal principal, o que aumenta consideravelmente a pressão osmótica do sistema e diminui a pressão efetiva de filtração. Como consequência, os primeiros módulos de dessalinização operam à máxima produtividade. Ademais, como o primeiro módulo é exposto ao maior fluxo, também é o módulo que retem a maior quantidade de particulados (partículas finas não carregadas), sendo assim o mais sujeito a entupimentos. Os últimos elementos estão expostos a um alto grau de salinidade e, como consequência, são os menos produtivos (VOUTCHKOV, 2017). De maneira geral, observa-se uma perda de produtividade ao longo do tubo, como ilustrado pela figura 17.

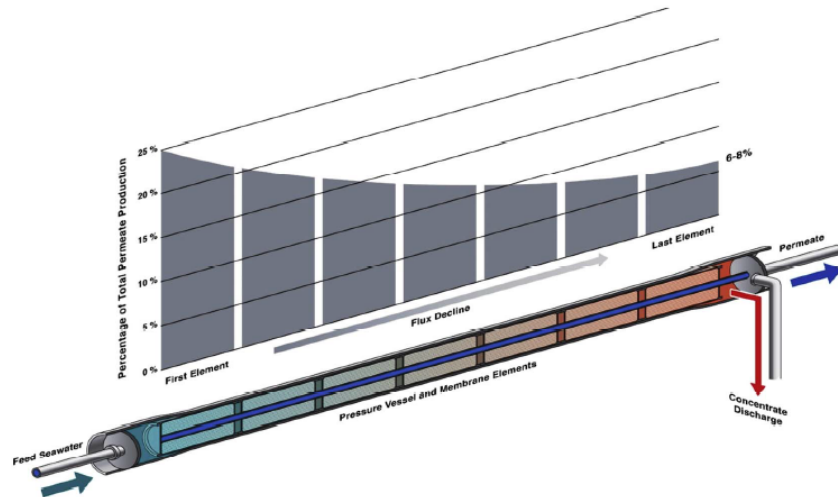


Figura 17 – Figura e gráfico ilustrando a perda de produtividade dentro do tubo (VOUTCHKOV, 2017).

No caso ideal de máxima produtividade atingível, o RR é função da salinidade da vazão de entrada ( $C_o$ ) e da pressão de entrada ( $P_{in}$ ) utilizada, bem como a temperatura da água (COHEN-TANUGI et al., 2014):

$$RR_{max} = 1 - \frac{2RTC_o}{P_{in}} . \quad (3.3)$$

A perda de produtividade influencia diretamente o RR da operação. Dois pontos principais afetam a performance da RO: um deles diz respeito ao aumento da salinidade do tubo, de maneira geral, mas que na verdade está intimamente relacionado ao efeito de polarização por concentração (CP) que é responsável pelo aumento da concentração de sal na superfície da membrana e limitação da performance de filtração; e o outro ponto diz respeito a perda de pressão por viscosidade ao longo do canal, que está diretamente relacionada com a rapidez da vazão e a diminuição da pressão efetiva de filtração (AL-OBAIDI; KARA-ZAITRI; MUJTABA, 2017; COHEN-TANUGI et al., 2014).

O fenômeno conhecido como polarização por concentração (CP) é responsável por reduzir o fluxo permeado e prejudicar a qualidade da filtração. Essa acumulação pode ser minimizada por meio da diluição dos solutos no *bulk* do líquido. Uma maneira de realizar essa minimização é através do uso de obstáculos que servem como promotores de turbulência na mistura. Nos módulos de dessalinização em espiral, espaçadores são usados como suporte mecânico das membranas mas possuem também a finalidade de promover a turbulência necessária nos canais (LI et al., 2002).

De forma genérica, o fluxo do fluido ao longo do canal do módulo de dessalinização não é uniforme, sendo mais rápido na região central e muito pequeno na região adjacente à membrana. Conforme o sal é rejeitado pela membrana, acontece o acúmulo próximo a superfície, e esse acúmulo pode ser descrito pelo modelo do filme de polarização por

concentração na qual assume-se que existe uma camada limite laminar (BAKER, 2004), como apresentado pela ilustração da figura 18.

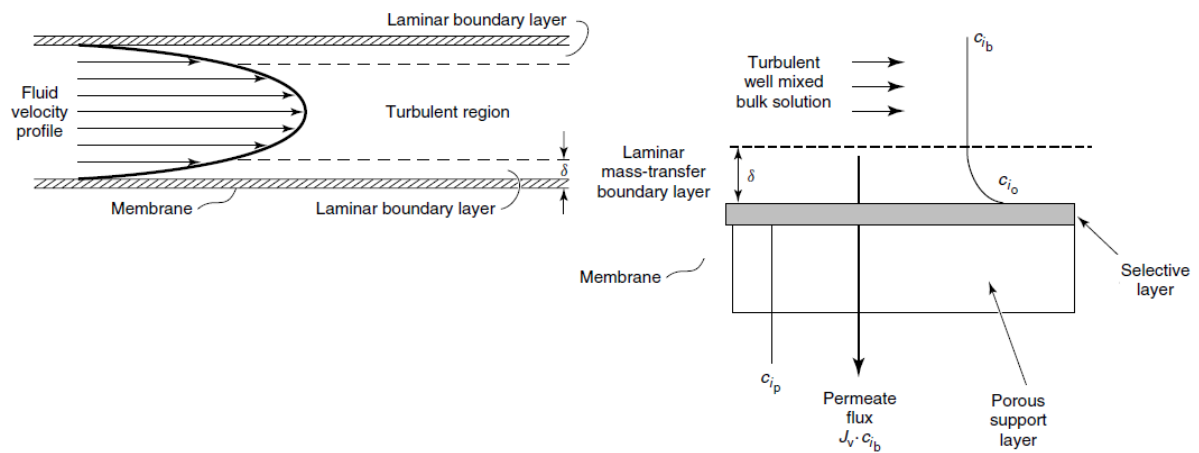


Figura 18 – Representação da visão do fluxo de entrada transversal entre as membranas, condizente com o módulo de dessalinização em espiral. O fluxo a ser permeado atravessa a membrana perpendicularmente à direção do fluxo de entrada. Ilustra-se, também, a camada de sal diluído formado pela concentração de sal adjacente à membrana ( $\delta$ ). Adaptado de (BAKER, 2004).

Dois tipos de fluxos diferentes ocorrem no processo de dessalinização por RO: um deles corresponde ao fluxo de água através da membrana e outro corresponde a difusão do sal rejeitado a partir da membrana em direção ao fluxo de alimentação. Como a taxa do primeiro fluxo é bem maior que a do segundo, o sal tende a permanecer acumulado nessa região.

A quantidade física que incorpora os efeitos de CP é o coeficiente de transferência de massa ( $k$ ), que por sua vez governa o transporte do sal para longe da membrana e depende tanto das propriedades físicas da superfície da membrana quanto do fluxo. Portanto, a geometria do módulo de dessalinização, bem como o uso de promotores de turbulência, devem ser levados em conta pelo ( $k$ ). Estudos experimentais demonstram que os espaçadores nos módulos em espiral otimizam o coeficiente ( $k$ ) mas também aumentam a resistência ao fluxo. (HOEK; KIM; ELIMELECH, 2002; LI et al., 2002; VOUTCHKOV, 2013)

Como citado, a outra limitação da performance do sistema diz respeito a diminuição da pressão efetiva relacionada com a viscosidade, que por sua vez é uma medida quantitativa da resistência de um fluido ao escoamento. Mais especificamente, ela determina a taxa de deformação do fluido gerada pela aplicação de uma dada tensão de cisalhamento e pode ser entendida como resultado da fricção interna do fluido. A perda de pressão por viscosidade é um importante parâmetro a ser controlado no sistema, já que é responsável por diminuir a pressão efetiva e limitar a qualidade da filtração, como exposto no Capítulo 4.

Definido um percentual de recuperação  $RR$  para se trabalhar, pode-se estimar a pressão mínima necessária para a dessalinização através da equação 3.3, invertendo para obter  $P_{in}$ ,

$$P_{in}^{min} = \frac{2RTC_o}{1 - RR}, \quad (3.4)$$

a mínima pressão possível para certa condição é um importante parâmetro para análise do consumo energético do sistema.

### 3.2 As Limitações da Tecnologia Atual

A quantidade de energia usada para dessalinizar água do mar, através da técnica de osmose reversa, diminuiu drasticamente nos últimos 40 anos devido a uma série de avanços tecnológicos, dos quais se destacam a instalação de dispositivos de recuperação de energia e bombas de pressão mais eficientes (ELIMELECH; PHILLIP, 2011). Apesar dos avanços, a permeabilidade específica encontrada nas membranas da atualidade não chegam a superar o dobro daquelas de 20 anos atrás. Além disso, as membranas convencionais são constituídas pelos mesmos materiais há três décadas e continuam a sofrer desgastes gerais pela presença de certos componentes na água, como cloro, além de ter melhorado muito pouco no que diz respeito a resistência a entupimentos (COHEN-TANUGI; GROSSMAN, 2015).

A seguir, apresenta-se uma descrição geral do balanço entre permeabilidade de água e rejeição de sal nas membranas atuais através da figura 19.

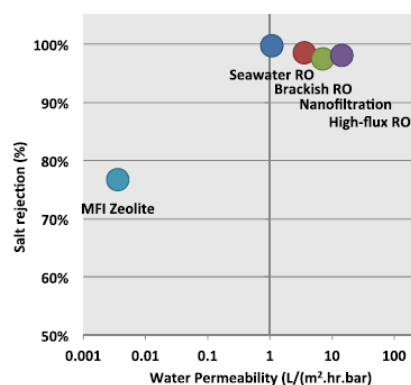


Figura 19 – Representação geral do balanço entre permeabilidade e rejeição de sal nas membranas usadas atualmente no sistema de RO. Fonte (COHEN-TANUGI; GROSSMAN, 2015).

A energia consumida por uma planta de dessalinização de RO é proporcional a razão entre a pressão utilizada e a quantidade de água purificada, como detalhado a seguir no Capítulo 4. A tabela 2 apresenta o consumo médio de alternativas de suprimento de água:

Fonte de água alternativa	Consumo energético kWh/m <sup>3</sup>
Tratamento convencional de água de superfície	0.2 - 0.4
Recuperação de água	0.5 - 1.0
Reuso de água potável	1.5 - 2.0
Dessalinização de água salobra (BWRO)	1.0 - 1.5
Dessalinização de água do Oceano Pacífico <sup>2</sup> (SWRO)	2.5 - 4.0

Fonte: (VOUTCHKOV, 2017)

Tabela 2 – Consumo energético do tratamento de diferentes fontes de água

Para se superar a estagnação da tecnologia de membranas no que diz respeito a sua permeabilidade, o advento da nanotecnologia em conjunto com o avanço do entendimento da dinâmica de fluidos nanoconfinados trouxeram a possibilidade de se estudar materiais nanoestruturados bem como entender melhor suas propriedades, e a partir de então passaram a demonstrar alto potencial para superar a tecnologia corrente (COHEN-TANUGI; GROSSMAN, 2014).

### 3.3 O Superfluxo

O transporte de massa em poros tem sido estudado ao longo dos anos nas áreas envolvendo ciência de membranas, permeabilidade de solo e fisiologia celular. Nesses campos, a pesquisa tem como foco as saídas macroscópicas do sistema, enquanto efeitos nanométricos são negligenciados. No entanto, nos últimos 10 anos tem aumentado a ênfase no comportamento do fluido a nível molecular no qual as interações intermoleculares com as paredes do canal trazem a tona efeitos que não são previstos pela hidrodinâmica clássica, como fluxos anômalos (MCGAUGHEY; MATTIA, 2017). A ideia central destes estudos se baseia no fato de que nas escalas nanométricas o solvente não pode ser considerado como homogêneo, o que dá origem a comportamentos dinâmicos diversos dos previstos pelas leis da hidrodinâmica.

Resultados experimentais e computacionais reportaram variações entre 10 a 100000 vezes no fluxo clássico esperado dentro de nanotubos de carbono e outros materiais. Esses estudos demonstraram que a estrutura e a química da superfície exercem papel central na dinâmica do fluido quando nanoconfinado. O conceito chave da física de nanofluidos é o fator de melhoramento do fluxo, definido como a razão entre o fluxo medido e o caso ideal do fluxo de Poiseuille<sup>3</sup> sem escorregamento, que por sua vez assume que as moléculas mais perto da superfície do canal possuem velocidade zero. O nanoconfinamento quebra a possibilidade de se derivar a dinâmica do fluido a partir de uma descrição hidrodinâmica contínua governada pelas equações de Navier-Stokes e caracterizada pela

<sup>2</sup> Concentração típica de sais: 33500ppm. A média do consumo energético de diferentes tamanhos de plantas de dessalinização reportado por (VOUTCHKOV, 2017) é de 3.1kWh/m<sup>3</sup>.

<sup>3</sup> O modelo de Poiseuille é basicamente a redução das equações hidrodinâmicas clássicas de Navier-Stokes considerando-se fluxo em um tubo cilíndrico.



ausência de considerações moleculares, porém pode-se incorporar o fenômeno de superfluxo, dentro de uma descrição contínua, por meio de condições de contorno de escorregamento (MCGAUGHEY; MATTIA, 2017; PARK; JUNG, 2014).

Dentre as nanoestruturas que apresentam o fenômeno de superfluxo, destacam-se os nanotubos de carbono, os nanoporos em grafeno e nanoporos em dissulfeto de molibidênio. Com base nisso, pode-se definir o fator de melhoramento do fluxo em nanotubos da seguinte forma:

$$\begin{cases} E_{factor} = \frac{Q_{slip}}{Q_{no-slip}} = \left(1 + \frac{8l_s}{d}\right) \\ l_s = \frac{\zeta}{\nu}, \end{cases} \quad (3.5)$$

onde  $Q_{slip}$  é o fluxo medido,  $Q_{no-slip}$  é o fluxo esperado,  $l_s$  é o comprimento de escorregamento e  $d$  é o diâmetro do canal. O comprimento de escorregamento é definido como a razão entre o coeficiente de fricção do fluido na interface com o sólido ( $\zeta$ ) e sua viscosidade ( $\nu$ ) e reflete o comprimento extrapolado para além da parede na qual a velocidade das moléculas seriam zero, como exemplificado pela imagem da figura 20.

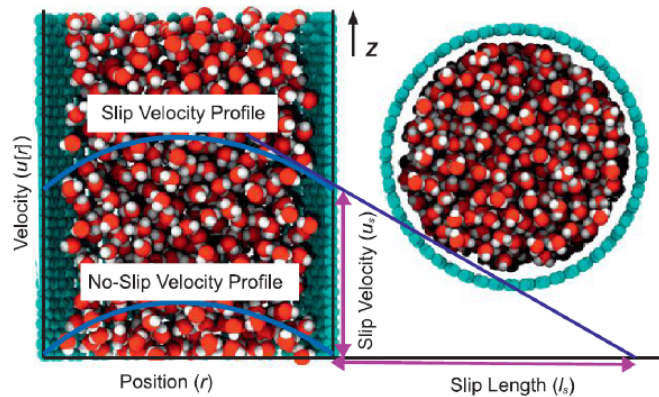


Figura 20 – Representação esquemática do fluxo da água através de um nanotubo. A diferença dos perfis com e sem escorregamento estão ilustrados. Fonte (KANNAM et al., 2017).

Os nanotubos de carbono são alótropos do carbono com uma nanoestrutura cilíndrica. Um dos primeiros estudos computacionais a respeito da dinâmica da água dentro de um nanotubo de carbono (6,6) de 8 Å de diâmetro demonstrou a ocupação espontânea do interior hidrofóbico do tubo por meio da formação de uma única fileira de moléculas de água, permitindo apenas duas ligações de hidrogênio por molécula, representado na figura 21 (PARK; JUNG, 2014; HUMMER et al., 2001).

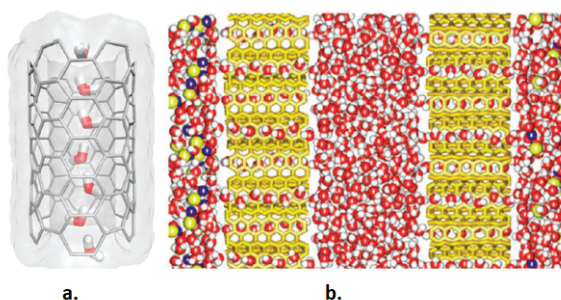


Figura 21 – Formação de uma fileira única de moléculas de água no interior de um nanotubo de carbono (6,6) (a.) espontânea e (b.) forçada por pressão osmótica. Adaptado de (PARK; JUNG, 2014; HUMMER et al., 2001).

Em 2011, (PASCAL; GODDARD; JUNG, 2011) expandiram as considerações termodinâmicas a respeito do filete único da cadeia de moléculas de água para nanotubos de carbono maiores e demonstraram que a termodinâmica favorável para o confinamento hidrofóbico da água está intimamente relacionada com sua estrutura e, em particular, com suas ligações de hidrogênio. Os autores mostraram que no confinamento de água em nanotubos de carbono o líquido organiza-se em camadas e que a transição entre o número de camadas tem reflexos nas funções termodinâmicas como ilustra a figura 22. Mais tarde, mostrou-se que oscilações no melhoramento de fluxo ocorriam justamente na transição entre o número de camadas (BORDIN; DIEHL; BARBOSA, 2013).

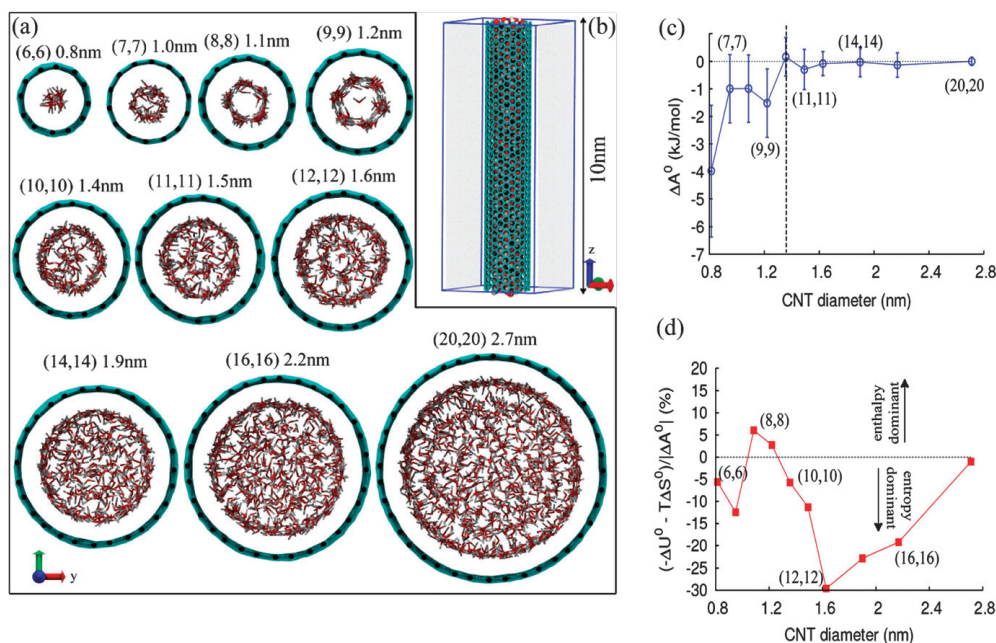


Figura 22 – (a) Estrutura das moléculas de água sujeitas a diferentes confinamentos. (b) Nanotubo de carbono infinito utilizado. (c) Energia livre de Helmholtz da água confinada em comparação com o caso bulk. (d) Comparação das contribuições da entalpia vs. entropia para a energia livre. Fonte (PASCAL; GODDARD; JUNG, 2011; PARK; JUNG, 2014).

O avanço tecnológico permitiu a confirmação experimental de que a água realmente ocupa o interior dos nanotubos e que forma camadas como previsto pelas simulações. Dentre as técnicas utilizadas para essa verificação, destacam-se o uso de ressonância magnética nuclear, espalhamento de raios-X e espectroscopia vibracional (PARK; JUNG, 2014). Além disso, diversos experimentos e simulações computacionais tem sido desenvolvidos para se comparar e entender as propriedades de transporte de água em nanotubos de carbono. A figura 23 ilustra o fator de melhoramento versus diâmetro de confinamento para diferentes diâmetros e materiais.

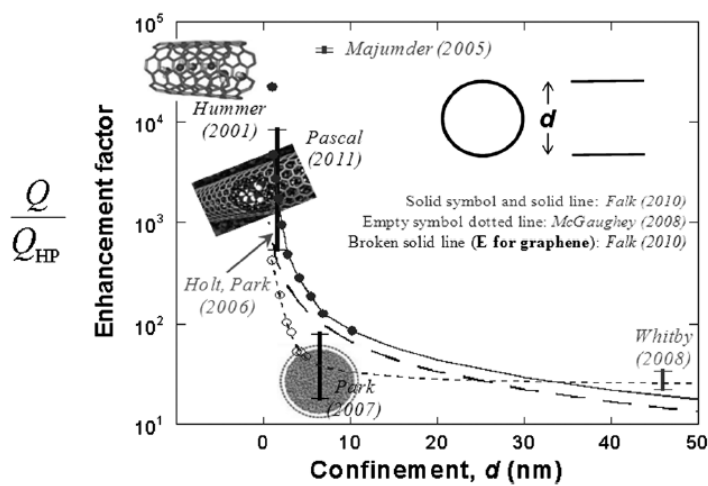


Figura 23 – Fator de melhoramento em função do diâmetro de confinamento de diferentes modelos e experimentos. Fonte (PARK; JUNG, 2014).

O diâmetro do íon  $\text{Na}^+$  corresponde a  $\approx 2\text{\AA}$ , o que, a primeira vista, indicaria que o íon passaria sem problemas por tubos maiores que essa dimensão. Além dos resultados que demonstram o superfluxo da água quando confinada em nano ambientes de carbono, resultados complementares apontam que a exclusão de pequenos íons como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{Cl}^-$  ocorre para diâmetros da ordem de  $8\text{\AA}$ , indicando que outros mecanismos de seleção estão presentes. A exclusão desses íons pode ser explicada a partir das barreiras de desidratação que seriam responsáveis por aumentar o tamanho do íon a partir da formação de uma esfera de moléculas de água ao redor do mesmo (PARK; JUNG, 2014; CORRY, 2017). Estas barreiras estão relacionadas à descontinuidade dielétrica observada pelo íon ao se aproximar da membrana (BORDIN et al., 2012).

Ademais, para tornar viável o uso de nanotubos de carbono acima dessas dimensões na dessalinização, deve-se adicionar funcionalizantes químicos nas pontas dos tubos com a finalidade de gerar uma blindagem eletrostática por meio de repulsão Coulombiana (PARK; JUNG, 2014). Grupos carregados podem ser usados, mas com o contra ponto de atraírem pelo menos um dos tipos dos íons presentes, cátions ou ânions dependendo da carga. Para desviar de tal limitação, os grupos Zwitterion, caracterizados por constituírem um composto químico eletricamente neutro mas com cargas opostas em diferentes átomos, demonstraram

efetividade na rejeição dos íons. Medidas experimentais foram realizadas nesse sentido e resultaram em uma rejeição total de  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  para nanotubos funcionalizados de até  $16.9\text{\AA}$  de diâmetro (CORRY, 2017).

Apesar de vários estudos experimentais explorarem tanto o preenchimento do interior de nanotubos de carbono (CNT) quanto o transporte da água pela nanoestrutura (QIN et al., 2011) o primeiro trabalho que foi capaz de medir o fator de melhoramento de um único tubo é de 2016 (SECCHI et al., 2016). O comportamento está mostrado na figura 24.

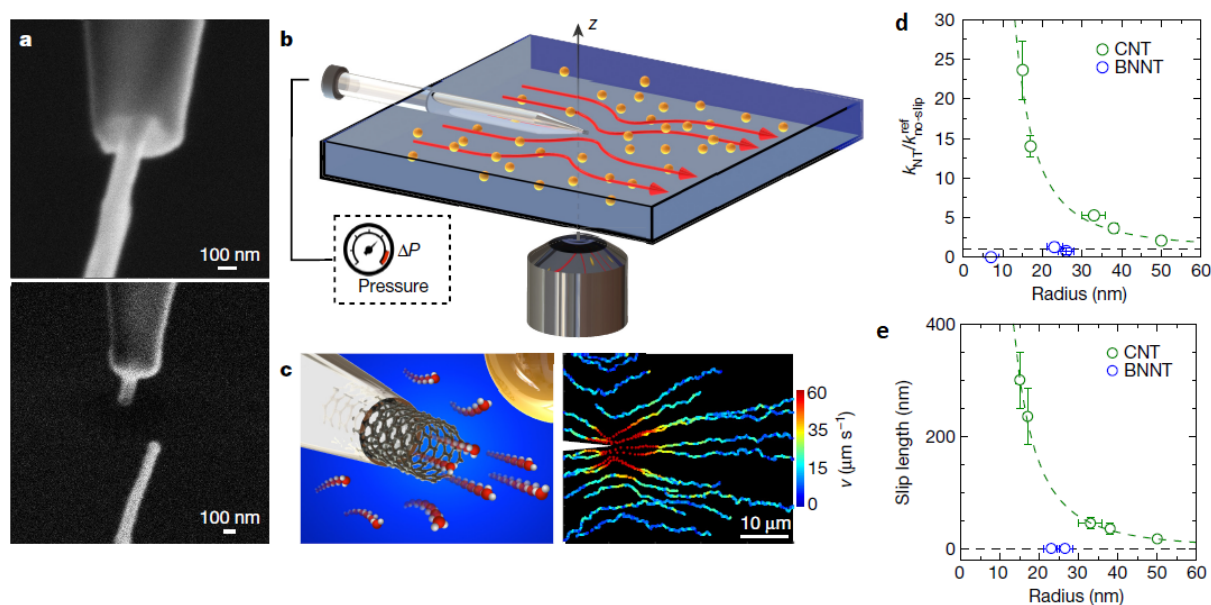


Figura 24 – Primeira medida de fluxo de um CNT e um BNNT isolados. (a) Imagem por um microscópio eletrônico de varredura (SEM) da inserção do CNT no nanocapilar. (b) Representação esquemática do experimento. (c) Representação do fluxo através do nanotubo presente na ponta do nanocapilar. (d) Fator de melhoramento e (e) comprimento de escorregamento em função do raio do tubo. Adaptado de (SECCHI et al., 2016).

Observou-se experimentalmente um fator de melhoramento de até 25 vezes o caso referência sem escorregamento para CNTs com  $\approx 30\text{nm}$  de diâmetro. Além disso, fora evidenciado a diferença de fluxo encontrada em nanotubos de carbono e nanotubos de nitreto de boro que, apesar de apresentarem a mesma configuração cristalográfica, somente o nanotubo de carbono resultou em superfluxos, reforçando assim o papel chave da configuração eletrônica das estruturas nesse fenômeno (SECCHI et al., 2016).

Uma primeira tentativa de usar os nanotubos de carbono para melhorar o fluxo foi feita colocando alguns nanotubos em uma membrana tradicional (ROY; BHADRA; MITRA, 2014). Florestas de nanotubos de carbono tem sido confeccionadas para o uso em membranas através dos poros entre os tubos, o que configura uma membrana porosa cuja permeabilidade não difere muito daquelas atingidas por membranas de ultrafiltração

convencionais. Porém, em 2015, (LEE et al., 2015) desenvolveram uma pequena membrana de nanotubos de carbono alinhados verticalmente e densificados com a finalidade de verificar sua permeabilidade específica. Comparou-se a permeabilidade resultante entre diferentes densificações de nanotubos. Com isso, observou-se que quanto mais densificado, maior a permeabilidade específica da membrana e mais perto se chega das características de transporte previstas em CNTs apesar do transporte ocorrer entre os tubos como mostra a figura 25.

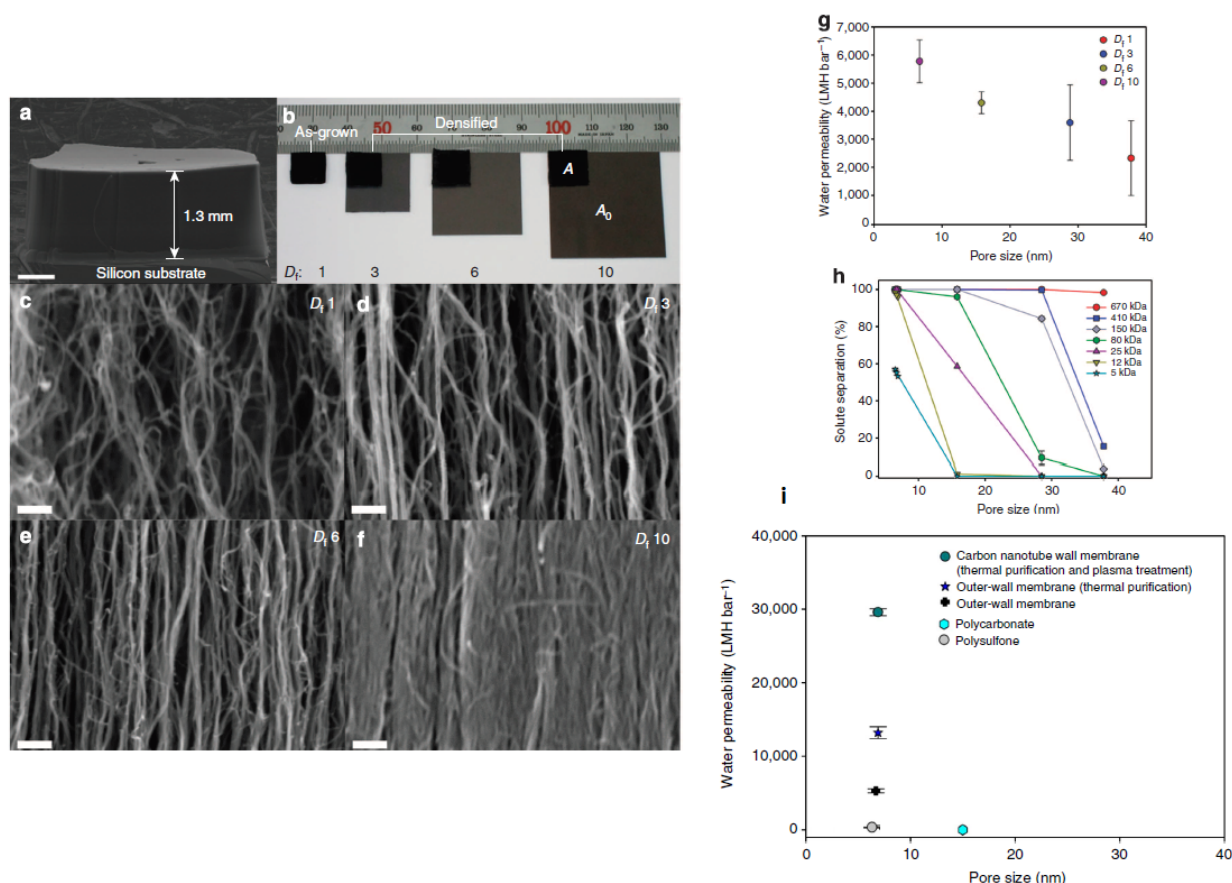


Figura 25 – (a.) Imagem de SEM da floresta de CNTs. (b.) Fotografia dos CNTs densificados para uso de membrana porosa - (fluxo fora dos nanotubos). (c-f.) Imagens de SEM das diferentes densificações de CNTs. (g.) Permeabilidade da água em função da densidade de CNTs. (h.) Taxa de rejeição de cada membrana de diferentes tipos de soluções Dextran de  $100\text{mg l}^{-1}$ . (i.) Comparação das permeabilidades atingidas por essas membranas cujo fluxo acontece entre os CNTs com aquela observada em CNTs abertos e outras membranas convencionais. Adaptado de (LEE et al., 2015) .

Através da densificação, obteve-se permeabilidades específicas de  $\approx 6000\text{LMH}/\text{bar}$ , como evidenciado por (g). Os resultados demonstraram também que a técnica de densificação de CNTs é bastante efetiva na manipulação e alteração das características da membrana para se obter as propriedades desejadas. Além desses resultados, (LEE et al., 2015) realizaram o tratamento de plasma da superfície da membrana com o intuito de se abrir os tubos e tornar sua entrada hidrofílica. Com isso, obteve-se um aumento de uma

ordem de grandeza na permeabilidade da membrana: atingiu-se  $\approx 30000\text{LMH}/\text{bar}$  em CNTs de 1.682nm de diâmetro. Em (I), fez-se uma comparação entre as permeabilidades atingidas por diferentes membranas de CTNs com aquelas convencionais (Polysulfone e Polycarbonato).

De maneira geral, o transporte quase livre de fricção somado a possibilidade de seletividade customizada por funcionalizantes químicos colocam os nanotubos de carbono como candidatos promissores a compor uma membrana de dessalinização nanoestruturada com permeabilidades muito acima das convencionais (PARK; JUNG, 2014; DAS et al., 2014).

Além dos nanotubos de carbono, nanoporos em folhas de grafeno tem sido estudadas com esse propósito. O grafeno é um material bidimensional com uma estrutura hexagonal formada por meio de ligações covalentes entre átomos de carbono e é fino e robusto química e mecanicamente. Apesar de ser estudado desde a metade do século passado e estar presente no grafite, o grafeno foi isolado pela primeira vez em sua forma bidimensional somente na década passada. Apesar de muita atenção ter sido dada as propriedades eletrônicas do grafeno, recentemente tem se focado nas suas aplicações em mecanismos de separação de massa. Nesse quesito, os nanoporos em grafeno tem apresentado alto potencial como constituinte de uma membrana de dessalinização ultrapermeável (COHEN-TANUGI; GROSSMAN, 2015).

Em contraste com as membranas convencionais de RO cujo transporte de água acontece através de mecanismos de difusão, os nanoporos em grafeno permitem o fluxo rápido da água através de canais bem definidos. Graças ao controle das dimensões dos poros, pode-se separar as moléculas com base em processos de exclusão por tamanho. Além disso, como as dimensões dos buracos são comparáveis ao comprimento de blindagem de Debye para interações eletrostáticas e são menores que o livre caminho médio de colisões moleculares na água, os nanoporos podem fazer uso de outras propriedades físicas, como carregamentos eletrostáticos e hidrofobicidade, para se rejeitar íons ou outras moléculas indesejadas (COHEN-TANUGI; GROSSMAN, 2012).

Estudos computacionais recentes focaram no comportamento do grafeno quando sujeito a pressões realísticas de osmose reversa (COHEN-TANUGI; GROSSMAN, 2014) como mostra a figura 26.

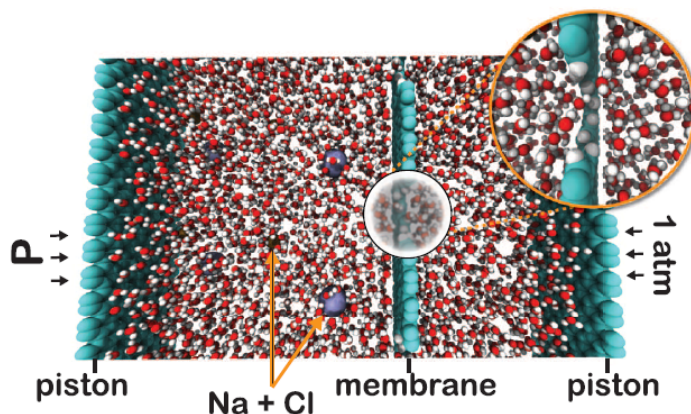


Figura 26 – Representação do processo de RO por meio de pressões realísticas em nanoporos em grafeno. Fonte: (COHEN-TANUGI; GROSSMAN, 2014).

Fora observado, para uma densidade de poros hidrogenados de  $1.7 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$  com diâmetro de 0.54nm (ou área do poro de  $23\text{\AA}^2$ ), que o fluxo escala linearmente com a pressão aplicada e que a permeabilidade calculada atinge  $\approx 1041\text{LMH}/\text{bar}$ , como apresentado em (a.) pelo gráfico da figura 27.

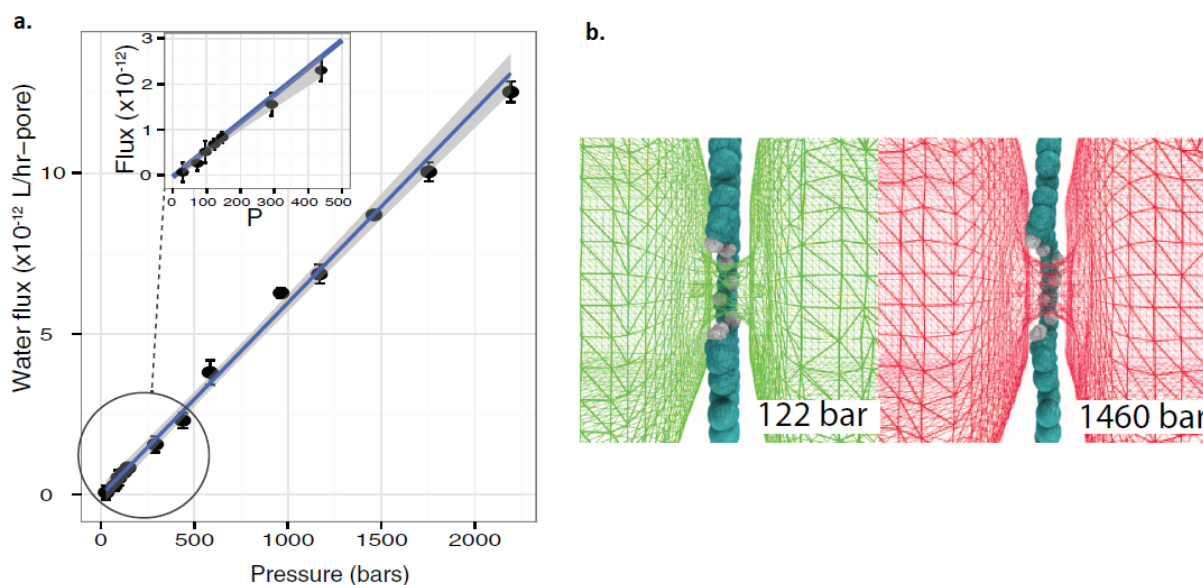


Figura 27 – (a.) Fluxo de água em função da pressão aplicada. (b.) Comparação dos mapas de densidade de oxigênio na vizinhança do nanoporo. Adaptado de (COHEN-TANUGI; GROSSMAN, 2014).

Além disso, o efeito de pressões altas no sistema (b.) foi analisado e concluiu-se que mesmo a pressões não realísticas para um sistema de RO (que trabalha a pressões tipicamente  $< 100\text{bar}$ ) o estresse mecânico na estrutura de grafeno é pequeno, não afetando a performance do transporte das moléculas. Também notou-se que a permeabilidade escala linearmente com a densidade de nanoporos (COHEN-TANUGI; GROSSMAN, 2014).

Em contrapartida, tal estudo computacional não leva em conta a matriz de suporte que a folha de grafeno estaria arranjada. Outro estudo mais recente determinou as propriedades mecânicas do material suportado por um substrato e com certa densidade de nanoporo. Foi reportado que o suporte deve possuir poros menores que  $\approx 8\mu\text{m}$  para a membrana não fraturar sobre condições típicas de pressão de um sistema de RO (COHEN-TANUGI; GROSSMAN, 2015) como mostra a figura 28.

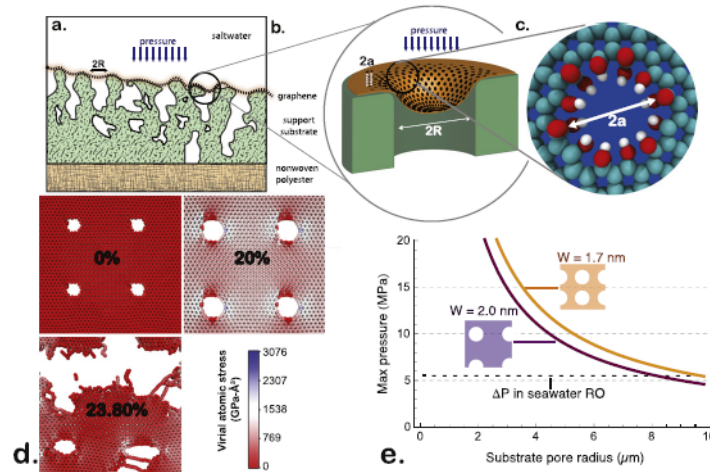


Figura 28 – (a.) Diagrama esquemático da membrana de grafeno suportada pelo substrato de polysulfone. (b.) Deformação mecânica do poro em função da pressão aplicada. (c.) Visualização atômica do nanoporo. (d.) Distribuição do estresse mecânico em função do aumento da tensão aplicada. (e.) A máxima pressão hidráulica calculada a partir do suporte poroso para duas separações diferentes de nanoporos.

Outro estudo computacional demonstrou que tanto a permeabilidade quanto a taxa de passagem de sal escalam linearmente com o tamanho do poro, sendo necessário um diâmetro menor que  $0.55\text{nm}$  (ou área de poro de  $23.75\text{\AA}^2$ ) para rejeitar o sal completamente (casos H #1 e H #2) como mostra a figura 29 (COHEN-TANUGI; GROSSMAN, 2012).

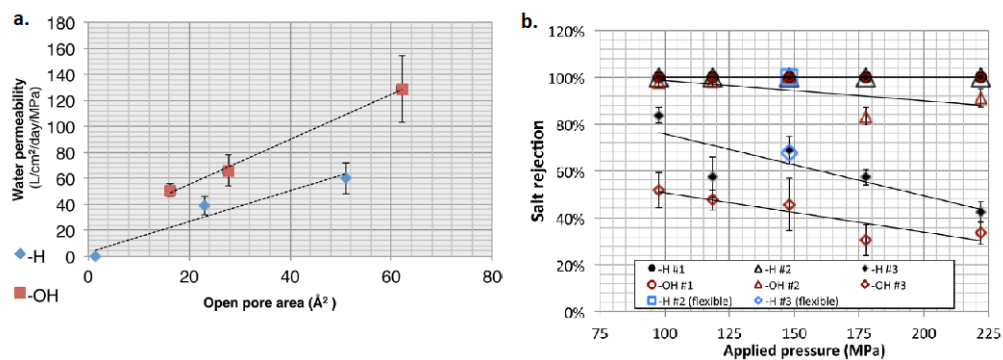


Figura 29 – (a.) Permeabilidade de água em função do tamanho de poro para diferentes funcionalizantes químicos. (b.) Rejeição de sal em função da pressão aplicada para diferentes tamanhos de poro e funcionalizantes químicos. Adaptado de (COHEN-TANUGI; GROSSMAN, 2012).



Além disso, os nanoporos hidrogenados apresentam uma maior taxa de rejeição de sal quando comparado a nanoporos hidro-oxigenados. Os autores do trabalho acreditam que a possibilidade de formação de ligações de hidrogênio entre o grupo funcional OH e os íons do sal resultam em uma barreira de energia menor para a passagem dos íons. Sendo assim, os poros funcionalizados apenas com átomos de hidrogênio apresentam uma rejeição de íons maior do que aqueles que possuem grupos OH. Em contrapartida, os grupos funcionais hidrofílicos (OH) aumentam o fluxo de moléculas de água por permitir um número de configurações de ligações de hidrogênio maior dentro do poro, como ilustrado na figura 30 por meio do mapa da densidade média de oxigênios no nanoporo:

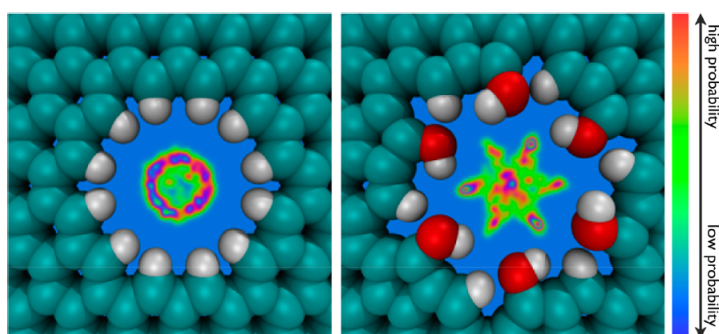


Figura 30 – Mapas da densidade de oxigênio dentro do nanoporo hidrogenado (a.) e hidro-oxigenado (b.) para áreas de 23 e 28Å respectivamente. Fonte: (COHEN-TANUGI; GROSSMAN, 2012).

De maneira geral, a organização das moléculas de água na vizinhança dos poros exerce um papel central na permeabilidade da água e na rejeição de sal pelos nanoporos. A estrutura da água, por sua vez, é determinada tanto pelo tamanho do nanoporo, relacionado com o grau de confinamento, quanto pelo ambiente eletrônico, relativo a efeitos oriundos da presença de funcionalizantes químicos (COHEN-TANUGI; GROSSMAN, 2012).

As folhas de grafeno, assim como os CNTs, demonstraram boas propriedades de transporte de moléculas de água. Fora também verificado experimentalmente que a resistência ao fluxo é limitada por efeitos hidrodinâmicos de entrada do fluido no nanoporo, fazendo com que a permeabilidade dependa do tamanho do poro de acordo com a chamada lei de Sampson (MAJUMDER; SIRIA; BOCQUET, 2017), como apresentado na gráfico da figura 31.

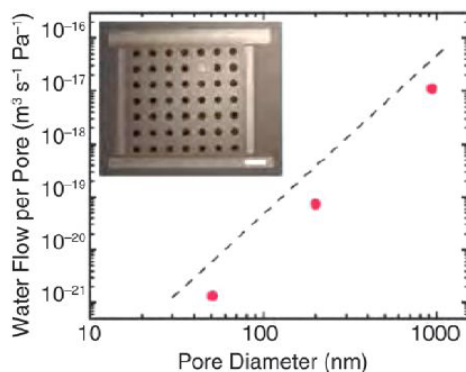


Figura 31 – Fluxo de água em função do tamanho do nanoporo. Fonte: (MAJUMDER; SIRIA; BOCQUET, 2017).

Além das nanoestruturas baseadas em carbono, os nanoporos em folhas de dissulfeto de molibidênio ( $\text{MoS}_2$ ) apresentaram recentemente boas propriedades de transporte de água e rejeição de espécies iônicas, além de ótima estabilidade química e mecânica em ambientes aquosos (WANG et al., 2017; HIRUNPINYOPAS et al., 2017; HEIRANIAN; FARIMANI; ALURU, 2015) como mostra a figura 32.

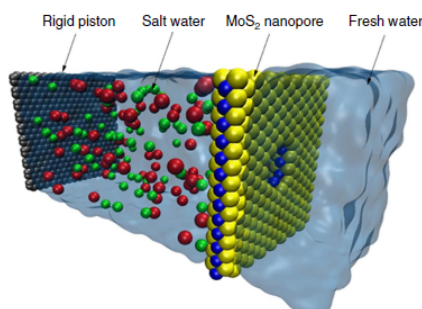


Figura 32 – Representação do processo de separação dos sais da água através dos nanoporos de uma folha de  $\text{MoS}_2$ . Fonte: (HEIRANIAN; FARIMANI; ALURU, 2015).

O  $\text{MoS}_2$  é um composto inorgânico constituído por molibdênio (Mo) e enxofre (S). Todas as formas do material possuem uma estrutura formada a partir de três camadas base compostas por um plano de átomos de Mo ligado covalentemente a outros dois planos de átomos de S, constituindo assim uma folha de  $\text{MoS}_2$  como demonstrado na figura 39. As diferentes folhas do material interagem por forças de van der Waals. Em estudos computacionais de 2015, fora demonstrado que os nanoporos em folhas de  $\text{MoS}_2$  apresentam uma taxa de transporte de água maior do que os nanoporos em folhas de grafeno com tamanhos e densidades similares, e apresentam também boa taxa de rejeição de íons sem a necessidade de funcionalização do poro (HEIRANIAN; FARIMANI; ALURU, 2015) como mostra a figura 33. Este sistema, além de separar o NaCl da água, mostra uma eficiência grande em separar metais do ambiente aquoso (KOHLENER; BORDIN; BARBOSA, 2018).

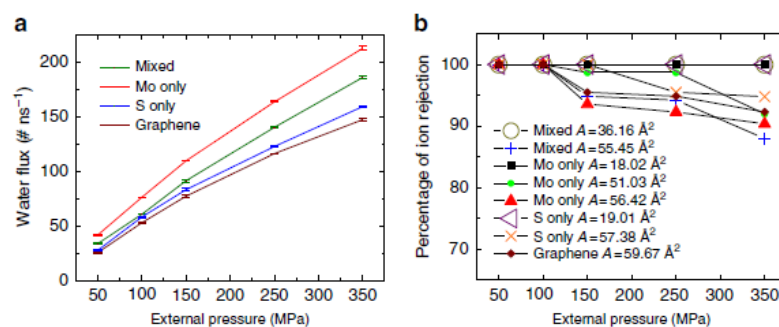


Figura 33 – (a.) Fluxo de água em função da pressão aplicada para diferentes composições (*Mixed* se refere a composição MoS<sub>2</sub>). (b.) Taxa de rejeição de sal em função da pressão aplicada para diferentes materiais e tamanhos de poro. Fonte: (HEIRANIAN; FARIMANI; ALURU, 2015).

Um sistema de RO trabalha com pressões hidráulicas < 100bar, o que corresponde a valores < 10MPa. Sendo assim, qualquer tamanho de poro dentre aqueles apresentados na figura 33 acima se enquadram, em princípio, nas exigências de uma planta de dessalinização quanto a taxa de rejeição de sal.

Em 2013, pela primeira vez foi preparada uma membrana de separação à base de folhas de MoS<sub>2</sub>. A membrana como mostra a figura 34 apresentou uma permeabilidade específica de 245LMH/bar e boa taxa de rejeição de moléculas a partir de soluções padrão *Evans blue* e *cytochrome C*<sup>4</sup>.

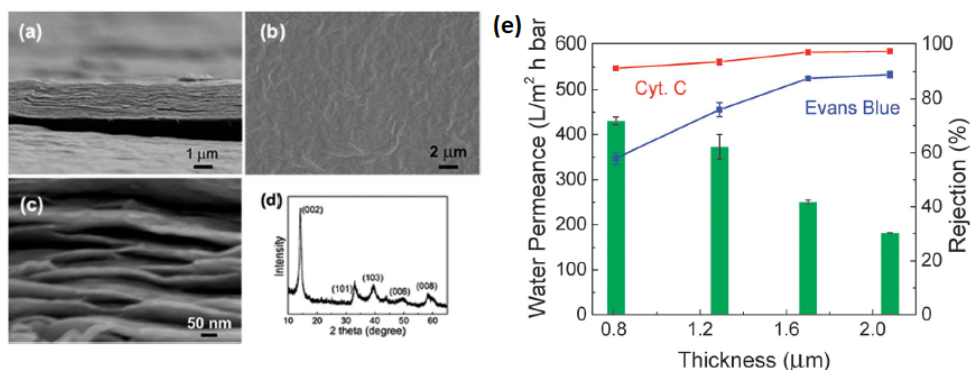


Figura 34 – Imagens por SEM da (a.) seção lateral, (b.) visão de cima e (c.) alta magnificação da seção lateral da membrana de 1.7μm. (d.) Padrão de XRD da amostra. (e.) Permeabilidade da água - colunas verdes, e taxa de rejeição - linhas cheias, em função da espessura da membrana para as diferentes soluções padrão - *Evans blue* e *cytochrome C* (Cyt C). Adaptado de (SUN; HUANGA; PENG, 2013).

O material de estudo continha 1.7μm de espessura e também apresentou boa estabilidade mecânica frente as condições de pressões impostas (SUN; HUANGA; PENG, 2013). Como citado anteriormente, os diferentes planos do material interagem por forças

<sup>4</sup> A solução padrão *Evans blue* possui moléculas de 1.2nm × 3.1nm enquanto que a solução *cytochrome C* - Cyt C possui moléculas com dimensões de 2.5nm × 2.5nm × 3.7nm.

de Van der Waals. Somado ao fato do material não possuir grupos funcionais hidrofílicos, pode-se esperar que as forças entre as nanofolhas sejam suficientemente grandes para o material não dispersar na água. A partir disso, pode-se empilhar diversas camadas de nanofolhas de tal modo a permitir que os contornos entre as camadas formem os nanocanais de passagem de água e o material como um todo seja estável em ambiente aquoso (WANG et al., 2017; HIRUNPINYOPAS et al., 2017). Essa é uma característica importante para o desenvolvimento de membranas a partir dessas nanoestruturas bidimensionais (folhas de grafeno ou de  $\text{MoS}_2$ ) já que a possibilidade de se confeccionar atualmente e em escala uma membrana macro a partir de uma única folha é bastante remota. Essas propostas serão discutidas posteriormente na seção 5.4. Sendo assim, os nanoporos em folhas de  $\text{MoS}_2$  também se anunciam como promissores candidatos a compor uma membrana ultrapermeável.

Em resumo, percebe-se o potencial do uso de ferramentas computacionais em conjunto com a nanociência como instrumento de desenvolvimento de novos materiais e propulsor da inovação tecnológica. Tanto a funcionalização das nanoestruturas quanto a escala de confinamento eventualmente modificam as interações entre as moléculas de água e as paredes, levando a novas e melhoradas capacidades de transporte. Isso é particularmente interessante para o avanço de uma tecnologia mais custo-efetiva de dessalinização.

Sendo assim, a nanotecnologia tem sido vista com uma possibilidade de salto na otimização do tratamento de água a partir de membranas à base de nanoestruturas, com permeabilidades muito superiores às cerâmicas e poliméricas convencionais (PENDERGAST; HOEK, 2011). Entretanto, atualmente a síntese dessas nanoestruturas pode significar um gargalo gigantesco na possibilidade de escalabilidade do processo de produção de tais membranas. Para análise, faz-se necessário a apresentação geral dos processos de fabricação e propostas presentes na literatura.

### 3.4 Síntese e Propostas

De maneira geral, a comercialização de membranas à base de CNTs requer uma tecnologia capaz de fabricar os CNTs com alto controle de tamanho e escalabilidade de processo. Além disso, o tamanho de tubo para o balanço ideal entre permeabilidade e seletividade deve ser de  $8\text{\AA}$  de diâmetro. Caso sejam usados CNTs maiores, grupos funcionais devem ser adicionados aos tubos para garantir a seletividade necessária (DAER JEHAD KHARRAZ, 2015).

A síntese de florestas de nanotubos de carbono homogêneas é desafiadora. A melhor técnica disponível para a produção de nanotubos de carbono verticalmente alinhados é a chamada deposição química de fase vapor<sup>5</sup> (CVD) (DAS et al., 2014). Através da

<sup>5</sup> O CVD (chemical vapour deposition) é um processo versátil para a deposição de metais, elementos

técnica, fora reportado a produção de CNTs de até 1.6nm de diâmetro (WERBER; OSUJI; ELIMELECH, 2016), porém, com esse tamanho, a membrana se encaixa dentro dos padrões de ultrafiltração, não sendo capaz de separar sais dissolvidos na água. A funcionalização através de grupos carregados e outros melhora a seletividade de tal membrana mas esbarra na dificuldade de controle na colocação do ligante.

Recentes avanços em síntese monodispersa de CNTs caminham na direção de superar a limitação da heterogeneidade de diâmetro das nanoestruturas. Em contrapartida, a escalabilidade do processo de manufatura continuará a constituir um desafio para tal proposta de membrana (WERBER; OSUJI; ELIMELECH, 2016).

Em se tratando da produção de nanoporos em grafeno, defeitos devem ser introduzidos na pristine por meio de etching por plasma ou bombardeamento por íons ou elétrons. Recentemente, foi obtida uma amostra de membrana de 5 $\mu$ m de diâmetro com poros de 0.45nm através de plasma de oxigênio em uma folha crescida por CVD como mostra a figura 35 (WERBER; OSUJI; ELIMELECH, 2016; SURWADE et al., 2015; ZHU et al., 2010).

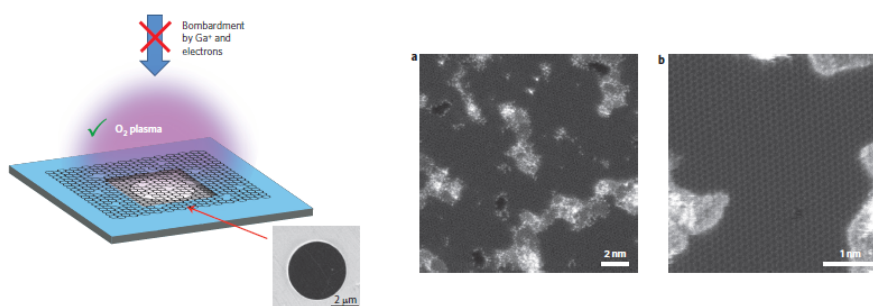


Figura 35 – Representação esquemática da inserção de poros na folha de grafeno. (a-b) Imagem por microscópio eletrônico de varredura e transmissão (STEM) dos nanoporos de  $\approx$  1nm de diâmetro (manchas escuras) formados a partir da exposição da amostra por 1.5s no plasma de oxigênio. As manchas brancas são átomos de silício que foram adsorvidos pela estrutura durante o processo. Fonte: (SURWADE et al., 2015).

Os nanoporos em grafeno apresentam potencial para aplicação em dessalinização, porém tal membrana precisaria ser constituída de uma única folha de grafeno, com poros uniformes, bem distribuídos e possuir um custo baixo para fabricação de grandes regiões sem defeitos. Técnicas que incluem bombardeamento por íons, litografia e-beam e oxidação induzida por luz ultravioleta são capazes de atender as necessidades de tamanho de poro  $<$  1nm (LIN; GROSSMAN, 2015). Além disso, avanços nas técnicas de produção, que incluem CVD e manufatura “roll-to-roll”, permitiram desenvolvimento de grande folhas de grafeno, de até 30 polegadas (BAE et al., 2010). Entretanto, a escalabilidade do processo

---

não metálicos e ainda grande quantidade compostos como carbonetos, nitretos, óxidos, compostos intermetálicos e outros em um ambiente extremamente controlado. Essa tecnologia é essencial, por exemplo, para a indústria de semicondutores e outros componentes eletrônicos, em componentes óticos e optoeletrônicos, fotossensíveis e revestimentos.

de síntese para uso industrial e comercial ainda é uma questão em aberto e significa um grande desafio (WERBER; OSUJI; ELIMELECH, 2016; SURWADE et al., 2015).

Como alternativa, o óxido de grafeno reduzido (rGO) é formado a partir da remoção dos átomos de oxigênio do grafeno oxidado (GO) por meio de redução química ou térmica e os defeitos intrínsecos no material, causados por esse processo, servem como nanoporos (LIN; GROSSMAN, 2015) como ilustrado na figura 36. Dentre as técnicas utilizadas para a confecção do GO, destacam-se os métodos de Brodie, Staudenmaier ou Hummers (ZHU et al., 2010).

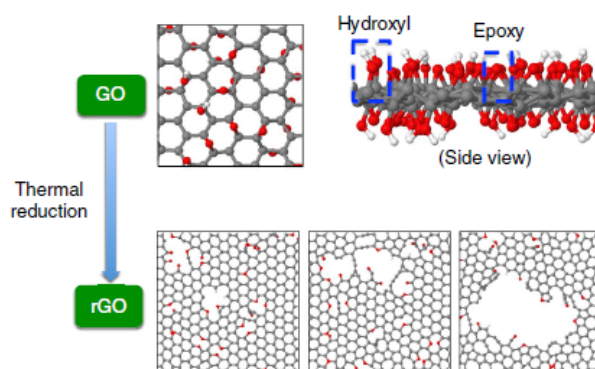


Figura 36 – Processo de redução do GO e representação da formação de nanoporos. Fonte: (LIN; GROSSMAN, 2015).

Sob condições de processamento adequadas, (LIN; GROSSMAN, 2015) demonstraram que o tamanho de poro pode ser controlado e a técnica se encontra mais próxima de escalabilidade industrial em comparação com os outros métodos citados de formação de nanoporos.

Em paralelo, as folhas empilhadas de GO podem compor uma membrana de multicamadas, desviando da difícil necessidade de se confeccionar grandes folhas de grafeno e de controlar de forma precisa o tamanho e a distribuição dos poros (ABRAHAM et al., 2017). A partir desse tipo de estrutura, pode-se utilizar os nanocanais formados entre as sucessivas folhas de GO como caminhos quase livres de fricção para passagem de moléculas de água (WERBER; OSUJI; ELIMELECH, 2016). Apesar das considerações atraentes, fora demonstrado que a estrutura de várias camadas é bastante instável em ambientes aquosos por conta da hidrofobicidade dos grupos funcionais oxigenados, ocasionando um aumento na separação das folhas de 0.9nm para 1.3nm, permitindo que íons grandes também atravessem a membrana e prejudicando sua seletividade (WERBER; OSUJI; ELIMELECH, 2016; WANG et al., 2017; HIRUNPINYOPAS et al., 2017). Entretanto, pesquisas tem avançado no sentido de se controlar o espaçamento entre as camadas a partir de confinamento físico da membrana por epoxy: o recente trabalho (ABRAHAM et al., 2017) demonstrou o controle do espaçamento entre 0.68nm e 0.98nm com rejeição de 97% de NaCl e porém com baixo transporte de água pelos nanocapilares, sendo apenas algumas

vezes mais permeável que as membranas convencionais de RO. A figura 37, apresenta-se a membrana desenvolvida.

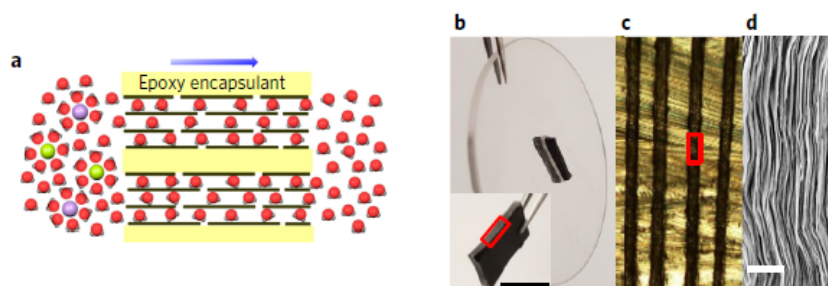


Figura 37 – (a.) Ilustração esquemática da direção de transporte molecular. (b.) Fotografia da membrana sobre um plástico circular de 5cm de diâmetro. (c.) Lâminas de 100 $\mu$ m de espessura de GO (preto) circundadas por epoxy. (d.) Imagem por SEM do detalhe em vermelho em (c.). Adaptado de: (ABRAHAM et al., 2017)

Como alternativa, as folhas de MoS<sub>2</sub> apresentaram boa estabilidade em ambiente aquoso sem a necessidade de confinamento físico (WANG et al., 2017), como demonstrado na figura 38.

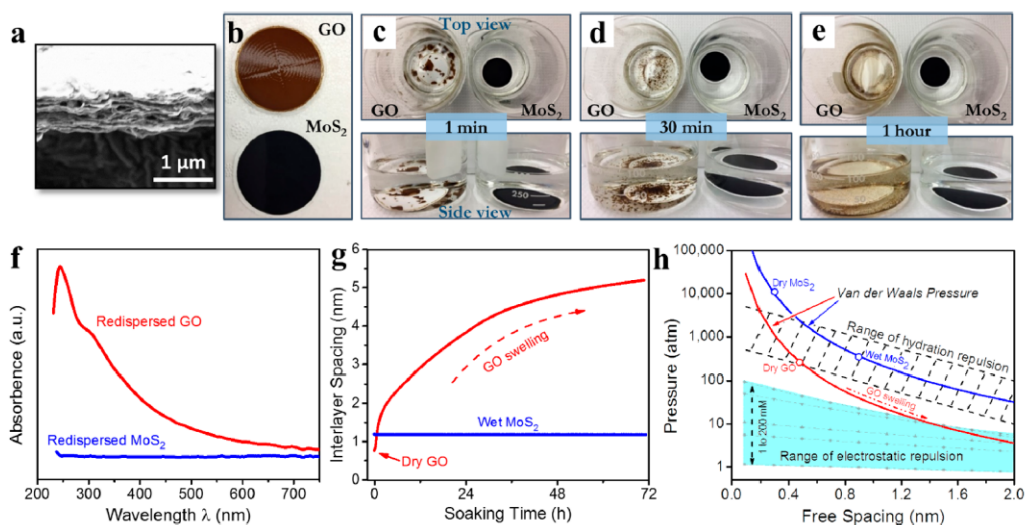


Figura 38 – Comparação da estabilidade das membranas multicamadas de MoS<sub>2</sub> e de GO em ambiente aquoso. (a.) Imagem por SEM da seção lateral da membrana de MoS<sub>2</sub> seca. (b.) As membranas estudadas, ambas com  $\approx 1\mu$ m de espessura, expostas ao ambiente aquoso durante (c.) 1 min, (d.) 30 min e (e.) 1 hora. (f.) Gráfico representativo da dispersão do material na solução. (g.) Gráfico do espaçamento das camadas em função do tempo e (h.) comparação das forças entre as camadas em função do espaçamento. Fonte: (WANG et al., 2017)

Enquanto que a membrana de GO praticamente se dissolveu inteiramente na água, a estrutura de MoS<sub>2</sub> apresentou ótima estabilidade. Essas membranas são compostas por diversas nanofolhas de MoS<sub>2</sub> cujos espaços entre os cristais servem como nanocanais para

permeação de moléculas de água. Essa estrutura multicamadas pode ser obtida a partir de métodos bem estabelecidos de esfoliação química (intercalação por organo-lítio assistido por hidratação). De fato, o lítio envolvido no processo utilizado em (WANG et al., 2017) enfraquece as ligações entre sucessivas folhas de MoS<sub>2</sub> e interage com a água, expandindo o material e gerando gás hidrogênio na reação. Em (h.) está representado o balanço entre as forças de repulsão advindas da hidratação da estrutura e as forças de Van der Waals entre as camadas vizinhas. Nota-se que o equilíbrio entre as forças fora atingido para um espaçamento livre de  $\approx 0.9\text{nm}$  (ou de  $\approx 1.2\text{nm}$  entre as camadas) para o MoS<sub>2</sub>. A figura 39 representa o processo de filtração por essa estrutura.

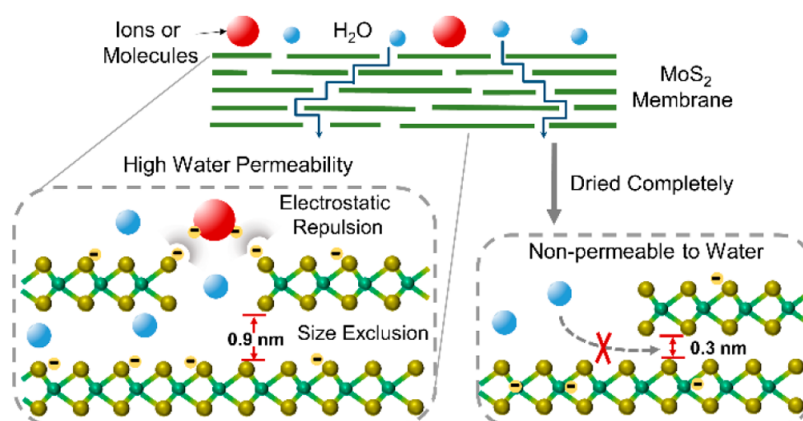


Figura 39 – Representação do processo de filtração da água através de uma membrana formada por diversas nanofolhas de MoS<sub>2</sub>. Fonte: (WANG et al., 2017).

O estudo reportou que, quando a membrana está imersa na água, o espaçamento livre entre as nanofolhas de  $\approx 0.9\text{nm}$  permite a passagem da água e rejeição de certos solutos. A figura 40 apresenta-se a comparação experimental entre rGO, GO e MoS<sub>2</sub> e suas permeabilidades em função da espessura das membranas:

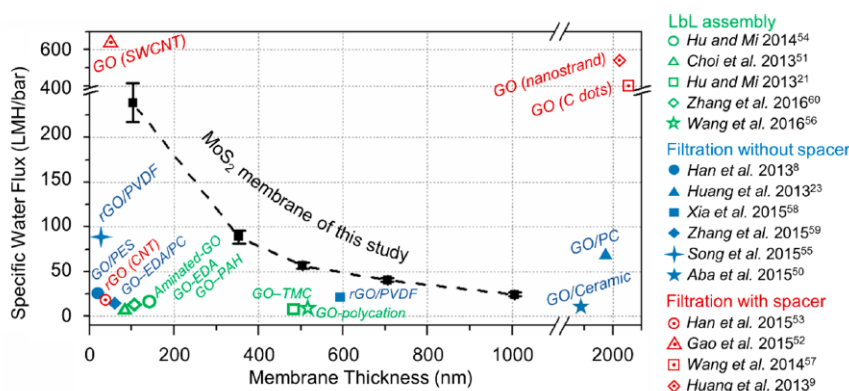


Figura 40 – Medidas experimentais do fluxo de água em MoS<sub>2</sub> revelam a dependência do transporte com a espessura da membrana, em comparação com os dados presentes na literatura para as demais propostas. Fonte: (WANG et al., 2017).

Em outro trabalho recente fora reportado a fabricação de uma membrana circular



de 5 mm de raio a partir de filmes de MoS<sub>2</sub>. A membrana como mostra a figura 41 demonstrou boa seletividade para a maioria dos componentes catiônicos encontrados na água do mar (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>+</sup> e Mg<sup>+</sup>) e boa permeabilidade. Fora necessário funcionalizar a superfície da membrana para se conseguir a seletividade desejada. Ademais, o tratamento da superfície garantiu uma ótima durabilidade do material: suas propriedades de rejeição se mantiveram constantes mesmo depois de seis meses imersa na água (HIRUNPINYOPAS et al., 2017).

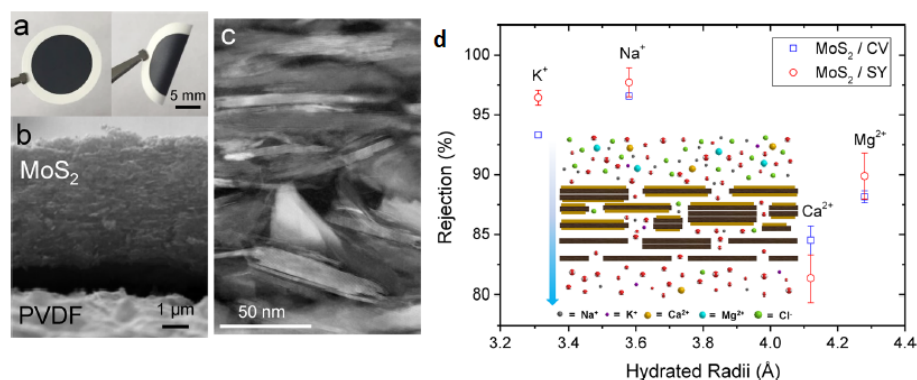


Figura 41 – (a) Fotografia da membrana de MoS<sub>2</sub> suportada por um polímero PVDF. (b) Imagem por SEM da seção lateral da membrana. (c) Imagem de campo escuro anular por STEM da seção lateral da membrana, evidenciando a estrutura laminar fabricada. (d) Taxa de rejeição das diferentes membranas: MoS<sub>2</sub>/CV e MoS<sub>2</sub>/SY, onde CV e SY se referem a diferentes funcionalizantes. Adaptado de (WANG et al., 2017). CV - tris(4-(dimethylamino)phenyl)methylum chloride; SY - disodium 6-hydroxy-5-[(4-sulfofenyl)azo]-2-naphthalenesulfonate.

A membrana de 6 μm de espessura atingiu uma permeabilidade de 269.5 LMH/bar. Os autores do trabalho afirmam que os métodos utilizados para fabricação não são caros, contudo não fora feita nenhuma menção a respeito da possibilidade de produção escalável para nível comercial (HIRUNPINYOPAS et al., 2017).

Ademais, como as nanofolhas de MoS<sub>2</sub> apresentam átomos de enxofre expostos ao ambiente, que por sua vez consistem em uma base de Lewis fraca, as folhas apresentam alta afinidade com metais pesados, como Hg<sup>+</sup> e Ag<sup>+</sup> (ácidos fracos de Lewis). Portanto, as nanoestruturas demonstram alta capacidade de purificar a água por meio da adsorção desses metais (WANG; MI, 2017).

Além da esfoliação química como método de obtenção de folhas de MoS<sub>2</sub>, ilustrado na figura 42, pode-se sintetizar a nanofolhas a partir de CVD. No presente momento, os custos relacionados a fabricação das nanofolhas de alto nível obtidas por CVD são ainda altos, mas tendem a diminuir conforme aprimoramentos na técnica acontecerem e a necessidade de escalabilidade de produção entrar em jogo, bem como otimização dos processos de suprimento em cadeia do material (WANG; MI, 2017). Além disso,

outras técnicas de exfoliação de baixo custo tem sido desenvolvidas, como a síntese de monocamadas a partir de exfoliação em líquido apresentada por (HAI et al., 2016) e que demonstra possibilidade viável de escalabilidade.

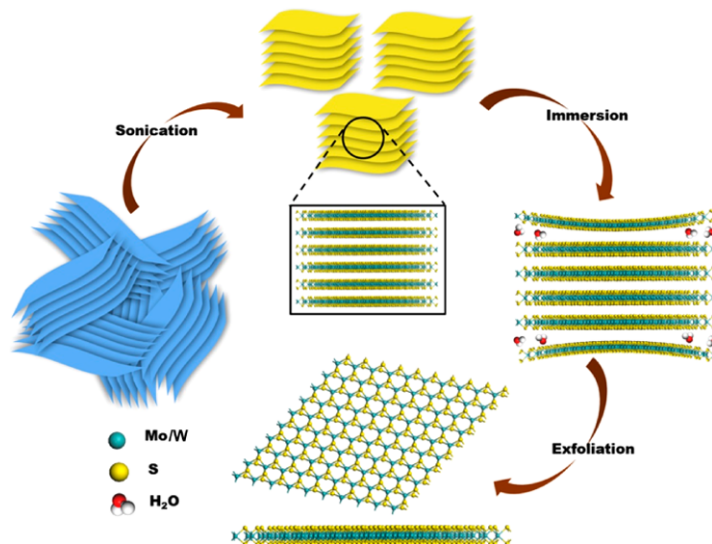


Figura 42 – Mecanismo de esfoliação líquida proposto por (HAI et al., 2016). O processo consiste no aumento da fração de bordas levando a direta esfoliação em solventes polares.

De maneira geral, as folhas de  $\text{MoS}_2$  apresentam boas propriedades mecânicas frente a pressão, estabilidade em ambiente aquoso, boas propriedades de transporte de água e rejeição de íons, bem como atraentes possibilidades de síntese de baixo custo. A primeira vista, resultados preliminares indicam que o material apresenta baixa toxicidade para o ambiente. Entretanto, a partir do aumento da reatividade por meio da nanoestruturação do material, mais estudos se fazem necessários para entender seus possíveis efeitos (WANG; MI, 2017).

## 4 Metodologia

Com o intuito de se avaliar como a permeabilidade de uma membrana afeta o consumo de energia e o número de vasos de pressão em uma planta de dessalinização por osmose reversa, é necessário modelar a dinâmica do fluido e seus parâmetros de controle.

### O Modelo

O transporte molecular em osmose reversa é regido pelo mecanismo de difusão no qual as moléculas de água são separadas das moléculas de soluto na camada ativa da membrana, difundem no material na direção da diminuição do seu gradiente de potencial químico (relacionado com o gradiente de pressão e concentração do sistema) e alcançam o outro lado da membrana. A solubilidade e a difusividade definem tanto a permeabilidade da água quanto a permeabilidade do soluto, e são ambas propriedades intrínsecas do material da membrana. O fluxo da água através de membranas porosas (microfiltração e ultrafiltração) e membranas não-porosas (nanofiltração e osmose reversa), é descrito pela seguinte equação (WERBER; OSUJI; ELIMELECH, 2016):

$$J = (P - \Delta\pi_m) \cdot A_m , \quad (4.1)$$

onde  $P$  é a pressão hidráulica aplicada,  $A_m$  é a permeabilidade específica da membrana e  $\Delta\pi_m$  é a diferença de pressão osmótica ao longo das camadas ativas da membrana. A qualidade de um modelo está diretamente relacionada com a capacidade deste em capturar o comportamento físico fundamental do problema. Não obstante, para sistemas de RO convencionais, estudos empíricos e computacionais (COHEN-TANUGI et al., 2014; HOEK; KIM; ELIMELECH, 2002; LI et al., 2002; MALAEB; AYOUB, 2011) demonstram que o fluxo permeado local incorpora os efeitos de polarização por concentração (CP), que desviam do fluxo laminar clássico de canais vazios. O CP é absorvido na  $\Delta\pi_m$  de acordo com:

$$\Delta\pi_m(z) = 2C_b(z)RT R_o \exp\left(\frac{J(z)}{k(z)}\right) , \quad (4.2)$$

onde  $k$  é o coeficiente de transferência de massa,  $e^{J/k}$  é o fator advindo do fenômeno de CP,  $C_b(z)$  é a concentração de sal local,  $R$  é a constante universal dos gases,  $T$  é a temperatura do sistema e  $R_o$  é a taxa de rejeição de sal. A partir da equação 4.2 fica claro que  $\Delta\pi_m$  aumenta de acordo com a concentração de sal, a rejeição da membrana e o fluxo. Ademais, manter um alto coeficiente de transferência de massa é crítico para

minimização do fenômeno de CP e consequente otimização do sistema de RO (HOEK; KIM; ELIMELECH, 2002).

O coeficiente de transferência de massa  $k$  governa a extensão da camada de CP e depende da difusividade do sal  $\mathcal{D}$ , da densidade da água  $\rho$  e da viscosidade  $\nu$ , e da presença de espaçadores no módulo, responsáveis por promover turbulência no canal. Pode-se estimar o  $k$ , na presença dos espaçadores, em função das propriedades do fluido e de acordo com as condições de fluxo (velocidade  $u$ ) impostas através da seguinte relação empírica <sup>1</sup>:

$$k(z) = \frac{2.53\mathcal{D}(16\frac{H_c^2 u(z)^2 \rho^2}{\nu^2} + 0.4892(\frac{H_c u(z) \rho}{\nu})^{2.964})^{0.2362}}{H_c}, \quad (4.3)$$

onde  $u(z)$  é a velocidade média do fluido, que reflete a vazão, e  $H_c$  é a altura do canal.

Altos níveis de CP aumentam a concentração de sais na superfície da membrana, e como resultado obtém-se um aumento da pressão osmótica local, o que reduz a pressão efetiva e o fluxo pela membrana, limitando sua performance. Além do sal como espécie iônica, mesmo a água pré-tratada pode ainda conter matéria orgânica dissolvida e pequenos particulados compostos por sílica, o que contribuí para o CP e devem ser incorporados ao modelo em questão para cálculos mais apurados da performance da RO. No presente trabalho, restringiu-se a análise do sistema de RO para a água composta somente por sal (NaCl) nas concentrações típicas de água salobra (2000ppm - BWRO) e água do mar (42000ppm - SWRO). A pressão osmótica do *bulk* da mistura ( $\Pi$ ) fora calculada através da lei de van't Hoff<sup>2</sup>.

O fluxo permeado é uma quantidade local que depende da distância  $z$  ao longo do vaso de pressão. Baseado na definição da diferença de pressão osmótica entre os meios  $\Delta\pi_m$ ,  $J(z)$  pode ser rearranjado da seguinte forma:

$$J(z) = A_m P(z) - k(z) \mathcal{W} \left( \frac{2RT R_o C_b(z) A_m \exp\left(\frac{A_m P(z)}{k(z)}\right)}{k(z)} \right), \quad (4.4)$$

onde  $\mathcal{W}(x)$  é a solução principal da função W de Lambert.

Conforme a água passa pelo vaso de pressão e vai sendo permeada, a salinidade do canal aumenta, diminuindo assim a pressão efetiva e o fluxo pela membrana. Para garantir que o fluxo permeado se mantenha positivo, a pressão efetiva ao longo do vaso deve ser

<sup>1</sup> A relação empírica para o coeficiente de transferência de massa advém dos resultados experimentais de (LI et al., 2002) fitados por (COHEN-TANUGI et al., 2014) para se determinar o número de Reynold (usado em mecânica dos fluidos para o cálculo do regime de escoamento de determinado fluido sobre uma superfície), o número de Sherwood (representa a razão de transferência de massa convectiva e difusiva) e o fator de atrito de Fanning (usado em cálculos de fluxos de fluidos e relacionado com a tensão de cisalhamento na parede).

<sup>2</sup>  $\Pi = RT \sum m_i$ , onde a soma acontece sobre a concentração molar de todos os constituintes da água salgada (VOUTCHKOV, 2013; HOEK; KIM; ELIMELECH, 2002; FRITZMANN et al., 2007)

sempre maior que as contra pressões do sistema (pressão osmótica e perdas). O perfil do fluxo permeado  $J(z)$ , da vazão  $Q(z)$ , da salinidade  $C_b(z)$  e das pressão  $P(z)$  ao longo da direção  $z$  no canal são governadas pelas seguintes equações diferenciais de fluxo e pressão, e também pelas equações de conservação de água e sal:

$$\begin{cases} \Phi'(z) &= \frac{W_c}{Q_{in}} J(P(z), Q(z), C_b(z)) \\ \frac{dP}{dz} &= -P'_{perda}(Q(z)) \\ Q(z) &= Q_{in}(1 - \Phi(z)) \\ C_b(z) &= \frac{C_o}{1 - \Phi(z)}, \end{cases} \quad (4.5)$$

onde

$$\begin{cases} \Phi(z) = \frac{W_c}{Q_{in}} \int_0^z J(P(z'), Q(z'), C_b(z')) dz' \\ RR = \Phi(L), \end{cases} \quad (4.6)$$

é o percentual de recuperação ( $RR$ ) de água até a posição  $z$ ,  $W_c$  é a largura efetiva da membrana e  $Q_{in}$  é a vazão de alimentação. As equações são alimentadas pelas condições iniciais apropriadas. A quantidade de água permeada total por vaso pode ser calculada através da seguinte integral:

$$Q_{out} = W_c \int_0^L J(P(z), Q(z), C_b(z)) dz. \quad (4.7)$$

Ademais, a taxa de perda de pressão por viscosidade  $P'_{perda}(Q(z))$ , em conjunto com os promotores de turbulência no módulo, é estimada a partir da seguinte relação empírica<sup>3</sup>:

$$\frac{dP_{perda}(Q(z))}{dz} = \frac{2W_c \nu^3 \left( \frac{16Q^2 \rho^2}{W_c^2 \nu^2} + 0.489 \left( \frac{Q\rho}{W_c \nu} \right)^{2.964} \right)}{H_c^3 Q \rho^3}. \quad (4.8)$$

A perda de pressão por viscosidade em sistemas de RO convencionais é pequena ( $< 5\text{bar}$ ), mas acabam sendo mais pronunciáveis quando se trabalha a uma vazão maior, uma vez que a  $P'_{perda}(Q(z))$  depende do fluxo ao longo do tubo.

De maneira geral, o procedimento utilizado para análise dos efeitos do aumento da permeabilidade específica das membranas no presente trabalho segue o fluxograma mostrado na figura 43.

<sup>3</sup> A relação empírica para a taxa de perda de pressão advém dos resultados experimentais de (LI et al., 2002) fitados por (COHEN-TANUGI et al., 2014) para se determinar o fator de atrito de Fanning para o escoamento do fluido

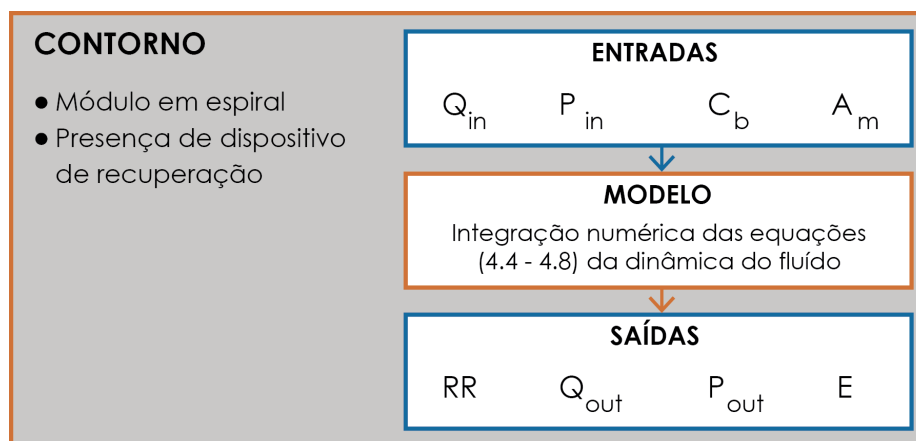


Figura 43 – Diagrama esquemático da metodologia aplicada no presente trabalho. O módulo em espiral e a presença de dispositivo de recuperação de pressão são tratados como contorno do sistema. A vazão de entrada, a pressão de entrada, a concentração de sal e a permeabilidade são considerados parâmetros de entrada do sistema. A partir disso, faz-se a integração numérica das equações diferenciais que governam o sistema. As quantidades resultantes são o percentual de recuperação, a vazão de permeado, a pressão de saída e a energia consumida por metro cúbico permeado.

Vale ressaltar que os modelos baseados em termodinâmica irreversível como este, tratam as membranas como uma caixa preta na qual os processos acontecem perto do equilíbrio e os fluxos de soluto são diretamente proporcionais a diferença de potencial químico entre os lados opostos da membrana (MALAEB; AYOUB, 2011). Esse tipo de modelo absorve as propriedades físicas de permeação da membrana por meio do coeficiente de permeabilidade (AL-OBAIDI; KARA-ZAITRI; MUJTABA, 2017).

Apesar disso, o presente estudo de viabilidade pretende captar o potencial de otimização da etapa de osmose reversa através do aumento da permeabilidade das membranas e argumentar que, com base apenas no fluxo observado em nanoestruturas, os resultados podem ser incorporados ao sistema e constituírem uma base confiável de partida para futuros estudos.

## O Sistema Considerado e Suas Condições

A performance de um sistema de osmose reversa depende tanto de suas condições de operação quanto da geometria do módulo de dessalinização, tratados aqui como contorno do sistema (HOEK; KIM; ELIMELECH, 2002).

A seguir, apresenta-se os dois sistemas de dessalinização usados na presente modelagem ilustrada na figura 44.

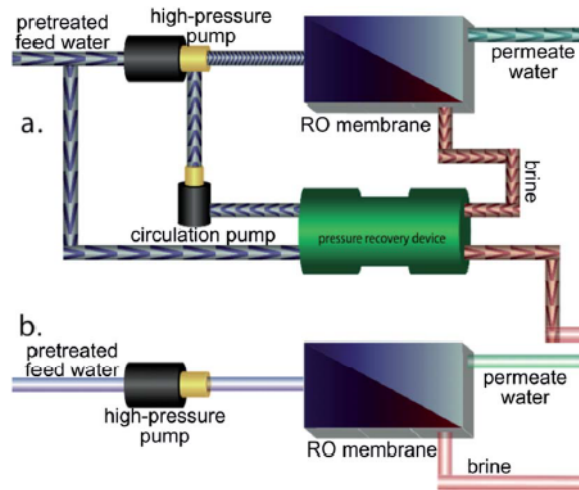


Figura 44 – O sistema considerado para SWRO leva em conta um sistema de recuperação (a.). Já o sistema de BWRO não leva em conta (b.). Fonte: adaptado de (COHEN-TANUGI et al., 2014).

A dessalinização por SWRO usualmente utiliza sistemas de recuperação da pressão para otimizar o processo, como ilustrado em (a.) (VOUTCHKOV, 2017). Já a dessalinização por BWRO apresenta uma perda de pressão por viscosidade muito pequena, sendo assim, não necessita de nenhum tipo de recuperação da pressão (b.).

O consumo de energia de um sistema de RO depende da quantidade de água dessalinizada e do consumo energético das bombas de pressão utilizadas, que, por sua vez, está em função da pressão de entrada e da eficiência da bomba  $\eta$ , que geralmente é 75%. Na ausência de um sistema de recuperação de pressão, nenhuma energia é recuperada da vazão concentrada e o consumo total é simplesmente:

$$E = \frac{W}{Q_{out}} = \frac{1}{\eta} \frac{P_{in}}{RR}. \quad (4.9)$$

Já os sistemas que reciclam parte da pressão da vazão concentrada apresentam um consumo energético de:

$$E = \frac{1}{\eta} \frac{P_{in} - \xi(1 - RR)(P_{in} - P_{perda})}{RR}, \quad (4.10)$$

onde  $\xi$  é a eficiência do dispositivo de recuperação. Foi utilizado  $\xi = 98\%$ . O primeiro termo da equação 4.10 corresponde a energia requisitada para pressurizar a água de entrada, e o segundo termo diz respeito a energia recuperada da água concentrada cuja pressão é igual a  $(P_{in} - P_{perda})$ .

Como descrito anteriormente, o módulo de dessalinização possui um papel fundamental na otimização do coeficiente de transferência de massa. Na presente modelagem,

usou-se medidas das especificações internas do módulo em espiral (SW) e os valores para as propriedades físicas médias do fluido identificas na Tabela 3.

Parâmetro	Valor	Unidade
Altura do Canal ( $H_c$ )	41	mm
Largura efetiva da membrana ( $W_c$ )	95	mm
Viscosidade ( $\nu$ )	$8.9 \times 10^{-9}$	Pa · s
Difusividade do Sal ( $\mathcal{D}$ )	$1.13 \times 10^{-9}$	m <sup>2</sup> /s
Densidade da água ( $\rho$ )	1000	kg/m <sup>3</sup>

Fonte: <sup>4</sup>

Tabela 3 – Valores de Referência

No presente trabalho, foram utilizadas as permeabilidades específicas das membranas da Hydranautics–Nitto Denko<sup>®</sup>, da Dow Filmtec<sup>®</sup> e da Toray Membranes<sup>®</sup> apresentadas por (VOUTCHKOV, 2013) mostradas na figura 45. Estas membranas são utilizadas comercialmente e em 2013 constituíam cerca de 90% dos sistemas de fornecimento municipal de água potável por osmose reversa. Mesmo hoje, essas membranas se apresentam como boa fonte de referência (VOUTCHKOV, 2013).

a.	Parameter	Commercial Membrane Element Model		
		ESPA 2+ Hydranautics	BW30-400 Dow Filmtec	TM720-400 Toray
	Product water flow rate, m <sup>3</sup> /day (gpd)	41.6 (11,000)	40.0 (10,500)	39 (10,200)
	Nominal NaCl rejection, %	99.6	99.5	99.7
	Specific Flux, Lmh/bar (gfd/lb/in <sup>2</sup> )	4.9 (0.20)	5.9 (0.24)	4.2 (0.17)
	Feed/brine spacer, mm (mil)	0.71 (28)	0.71 (28)	0.71 (28)

b.	Parameter	Commercial Membrane Element Model		
		SWC4+ Hydranautics	SW30 HR-380 Dow Filmtec	TM820K-440 Toray
	Product water flow rate, m <sup>3</sup> /day (gpd)	24.6 (6500)	22.7 (6000)	24.2 (6400)
	Nominal NaCl rejection, %	99.80	99.70	99.86
	Specific flux, Lmh/bar (gfd/lb/in <sup>2</sup> )	1.0 (0.040)	0.92 (0.037)	0.98 (0.039)
	Feed/brine spacer, mm (mil)	0.71 (28)	0.71 (28)	0.71 (28)

Figura 45 – (a.) Membranas de BWRO e (b.) membranas de SWRO comercialmente utilizadas. Fonte: adaptado de (VOUTCHKOV, 2013).

<sup>4</sup> (COHEN-TANUGI et al., 2014; HOEK; KIM; ELIMELECH, 2002; VOUTCHKOV, 2013)



Como entrada base do sistema de dessalinização, foram usados os parâmetros referentes ao trabalho de (COHEN-TANUGI et al., 2014) que, por sua vez, se enquadram dentro dos parâmetros médios encontrados na literatura (em (VOUCHKOV, 2013)) e possibilitam a comparação com os resultados analisados no mesmo artigo científico. Tal artigo serviu de inspiração para as análises aqui feitas. Os parâmetros são identificados na Tabela 4.

Parâmetro	Valor	Valor	Unidade
Permeabilidade ( $A_m$ )	0.92 - 1.0	4.2 - 5.9	$L/m^2 hbar$
Concentração Inicial ( $C_o$ )	42000 [0.718]	2000 [0.034]	ppm [mol/L]
Pressão de Entrada ( $P_{in}$ )	70	12	bar
Vazão de Entrada por vaso ( $Q_{in}$ )	300 [14.0]	140 [5.83]	$m^3/dia$ [ $m^3/h$ ]
Percentual de Recuperação ( $RR$ )	42	65	%
Tamanho do Vaso de Pressão <sup>5</sup> ( $L_c$ )	8	7	m
	<b>SWRO</b>	<b>BWRO</b>	

Fonte: (COHEN-TANUGI et al., 2014; VOUCHKOV, 2013)

Tabela 4 – Valores de Referência.

Vale ressaltar que foram absorvidos somente os valores das concentrações iniciais de NaCl dissolvido ( $C_o$ ) na pressão osmótica do sistema, o que significa que os efeitos de outros íons ou minerais, que são responsáveis por contribuir com a pressão osmótica total do sistema, por exemplo, não são levados em conta. Isso significa, também, que as diferenças entre os sistemas de SWRO e BWRO se restringem somente ao grau de salinidade da água a ser tratada, e não fazem menção aos outros tipos de solutos e particulados que diferenciam essas fontes. Além disso, o presente modelo não leva em conta os efeitos de entupimentos de membranas, que são responsáveis por diminuir a permeabilidade da membrana e alterar as propriedades de retenção de soluto. Diferentes mecanismos de entupimentos podem ocorrer: bloqueio dos poros do material, adsorção de particulados na membrana, formação irreversível de camadas encrustadas e etc, constituindo um fenômeno bastante complexo e extremamente dependente das condições da água a ser tratada, das propriedades físicas da membrana e sua estabilidade frente ao uso prolongado, bem como condições de operação (temperatura, fluxo e pressão utilizados) (WANG et al., 2011).

Além dos parâmetros utilizados, foi analisada a dinâmica do sistema a partir de diferentes perspectivas:

- Primeiramente, foram extraídos o comportamento geral da dinâmica do sistema com relação a variação da pressão de entrada, da permeabilidade específica da membrana e da vazão de entrada (parâmetros de entrada) em função da distância no tubo. Utilizou-se os valores de referência da tabela 4 da seguinte forma:

- Para a variação da pressão, considerou-se os três seguintes valores: 80%, 100% e 120% da Pressão entrada de referência.

<sup>5</sup> Diretamente proporcional ao número de elementos por vaso, já que cada elemento corresponde a aproximadamente um metro.

- Para a variação da permeabilidade, considerou-se:  $A_m$ ,  $3 \times A_m$  e  $9 \times A_m$ .
- Para a vazão de entrada, considerou-se:  $2 \times Q_{in}$ ,  $Q_{in}$  e  $\frac{Q_{in}}{2}$
- Em seguida, foram minimizadas diferentes quantidades de entrada com relação a um percentual de recuperação fixo e em função da permeabilidade específica da membrana.
  - Para minimização do consumo de energia do sistema, fixou-se além do  $RR$ , o  $Q_{in}$  e o  $L_c$ . A partir de então, minimizou-se o  $P_{in}$  em função do  $A_m$ .
  - Para a minimização do número de vasos de pressão necessários para uma produção fixa de  $100.000\text{m}^3/\text{d}$ , fixou-se além do  $RR$ , o  $P_{in}$  e o  $L_c$ . A partir de então, maximizou-se o  $Q_{in}$  em função do  $A_m$ .
  - Para a minimização do tamanho do vaso de pressão necessário para uma produção fixa de  $100.000\text{m}^3/\text{d}$ , fixou-se além do  $RR$ , o  $P_{in}$  e o  $Q_{in}$ . A partir de então, minimizou-se o  $L_c$  em função do  $A_m$ .
  - Para a maximização do percentual de recuperação, fixou-se o  $Q_{in}$ , o  $P_{in}$  e o  $L_c$ . A partir de então, maximizou-se o  $RR$  em função do  $A_m$ .

Fixar o  $RR$  é importante pois garante a comparação equivalente entre os diferentes sistemas, já que por meio da fixação da produtividade, pode-se verificar a economia de energia por metro cúbico produzido ou a economia no número de vasos de pressão necessários para certa produção livre da influência das outras etapas de dessalinização da planta.

- As otimizações anteriores são analisadas separadamente. Portanto, com o intuito de se estimar o balanço entre as diferentes melhorias no sistema, minimizou-se o consumo energético para um certo  $RR$  em função da vazão de permeado total por vaso. Para se varrer a vazão de permeado possível, variou-se a pressão de entrada e fez-se a mesma análise para as diferentes permeabilidades específicas de referência e suas múltiplas ( $10 \times A_m$ (SWRO) e  $5 \times A_m$ (BWRO)), com o objetivo final de estabelecer uma relação de troca das possíveis otimizações ligadas ao consumo energético, número de vasos de pressão necessários e tamanho do vaso (proporcional ao número de módulos de dessalinização utilizados). Verificou-se o limite de otimização. Também analisou-se a relação entre o percentual de recuperação  $RR$  e o consumo energético para diferentes permeabilidades.

Como exposto na seção 3.3, as permeabilidades encontradas em nanoestruturas são ordens de grandeza superiores às encontradas nas membranas convencionais. Ademais, pode-se controlar a permeabilidade de tais membranas a partir da densidade de nanoestruturas presentes (nanotubos ou nanoporos), e como permeabilidades tão altas

tendem a não trazer benefícios significativos para o sistema, como será observado a seguir, optou-se por extrapolar razoavelmente pouco a permeabilidade das membranas base ( $10 \times A_m(\text{SWRO})$  e  $5 \times A_m(\text{BWRO})$ ) em algumas análises.

Vale ressaltar que os resultados foram extraídos a partir de um código próprio desenvolvido em linguagem Python de integração numérica de sistema de equações e minimização das quantidades de interesse. Utilizou-se o método de Euler<sup>6</sup> como procedimento numérico de primeira ordem para solucionar equações diferenciais ordinárias, com um valor inicial dado, a fim de simular a dinâmica do fluido dentro de um vaso de pressão de um sistema de osmose reversa.

Quanto a possibilidade do uso das nanoestruturas apresentadas no Capítulo 3.3 e avaliadas com relação a suas técnicas de síntese em 3.4, fora acrescentado informações encontradas na literatura quanto a implementação dessas nanoestruturas em membranas e, a partir disso, feita as considerações finais.

Finalmente cabe ressaltar que modelo utilizado no presente trabalho não leva em conta os efeitos de entupimentos de membranas, responsáveis por diminuir a permeabilidade da membrana e alterar as propriedades de retenção de soluto. Diferentes mecanismos de entupimentos podem ocorrer: bloqueio dos poros do material, adsorção de particulados na membrana, formação irreversível de camadas encrustadas e etc, constituindo um fenômeno bastante complexo e extremamente dependente das condições da água a ser tratada, das propriedades físicas da membrana e sua estabilidade frente ao uso prolongado, bem como condições de operação (temperatura, fluxo e pressão utilizados) (WANG et al., 2011).

---

<sup>6</sup> O método de Euler constitui um método explícito para integração numérica de equações diferenciais ordinárias e para o presente trabalho demonstrou a precisão necessária.

## 5 Resultados e Discussão

Neste capítulo, partindo de um modelo de planta de dessalinização específico, foi realizada uma análise dos efeitos das mudanças dos parâmetros do modelo com o objetivo de identificar, no processo de dessalinização, quais são as potenciais vantagens do uso de nanoestruturas. Cabe ressaltar que esta análise se restringe a um modelo específico de processo que hoje é implementado com membranas poliméricas. Em um estudo mais geral seria desejável desenvolver o modelo de planta mais adequado para a dessalinização com membranas nanométricas, que incluísse efeitos de entupimentos e degradação do material, bem como rigidez mecânica das nanoestruturas, o que seria mais complexo do que a proposta aqui apresentada.

Este estudo abrange as seguintes etapas. Primeiramente a influência dos parâmetros de entrada na dinâmica do sistema foi analisada, buscando identificar quais os parâmetros seriam os mais importantes. Em uma segunda etapa, estes parâmetros de interesse foram variados com o objetivo de minimizar as quantidades de interesse, tais como a energia consumida por metro cúbico permeado, o número de vasos e de módulos necessários para uma produção fixa, em função do aumento da permeabilidade da membrana. Também realizou-se uma análise do limite de redução para cada parâmetro minimizado conforme se extrapola a permeabilidade. Por último, levou-se em conta a relação de troca entre a redução de gasto energético e o número de vasos de pressão, em função da permeabilidade. Cada uma destas etapas será descrita nas seções que seguem.

### 5.1 A Influência das Entradas na Dinâmica do Sistema de Osmose Reversa

Para um melhor entendimento das influências dos parâmetros de entrada na dinâmica do sistema, que incluem a vazão de entrada  $Q_{in}$ , a pressão de entrada  $P_{in}$  e a permeabilidade da membrana  $A_m$ , apresenta-se as soluções numéricas das seguintes equações que, por sua vez, foram evidenciadas e explicadas no Capítulo 4:

$$\left\{ \begin{array}{l} J(z) = A_m P(z) - k(z) \mathcal{W} \left( \frac{2RT R_o C_b(z) A_m \exp\left(\frac{A_m P(z)}{k(z)}\right)}{k(z)} \right) \\ \Phi'(z) = \frac{W_c}{Q_{in}} J(P(z), Q(z), C_b(z)) \\ \frac{dP}{dz} = -P'_{perda}(Q(z)) \\ Q(z) = Q_{in}(1 - \Phi(z)) \\ C_b(z) = \frac{C_o}{1 - \Phi(z)}. \end{array} \right. \quad (5.1)$$

Por meio do modelo utilizado, essas equações regem a dinâmica do fluido no sistema de acordo com o fluxo pela membrana  $J(z)$ , a avaliação do percentual de recuperação local acumulado  $\Phi(z)$ , a consideração da perda de pressão por viscosidade  $P'_{perda}$ , a contabilidade da vazão no tubo central  $Q(z)$  por conservação da água do sistema, e a quantificação da salinidade do canal  $C_b(z)$  pela conservação total do sal, todos em função da distância  $z$  no tubo. Além disso, o modelo incorpora o efeito de polarização por concentração (CP) na pressão osmótica local na superfície da membrana  $\Delta\pi_m$ , implícito no termo exponencial dentro da função de Lambert  $\mathcal{W}$  em  $J(z)$ .

Neste primeiro momento, foi analisado o comportamento do sistema com relação a três valores diferentes para a pressão de entrada  $P_{in}$ , para a permeabilidade específica da membrana  $A_m$  e para a vazão de entrada no vaso  $Q_{in}$ , mantendo sempre um dos valores igual ao caso de referência da tabela 4. Para facilitar o entendimento e preservar a ideia central das influências das entradas, essa seção se limita a análise da água em sistemas de SWRO.

### Variação da Permeabilidade Específica da Membrana, $A_m$

Para o sistema que utilize água do mar, isto é, SWRO, a dinâmica para a variação da permeabilidade específica da membrana versus a distância percorrida ao longo do vaso para valores de permeabilidades dados por 1, 3 e 9 LMH/bar se comporta como ilustrado na figura 46.

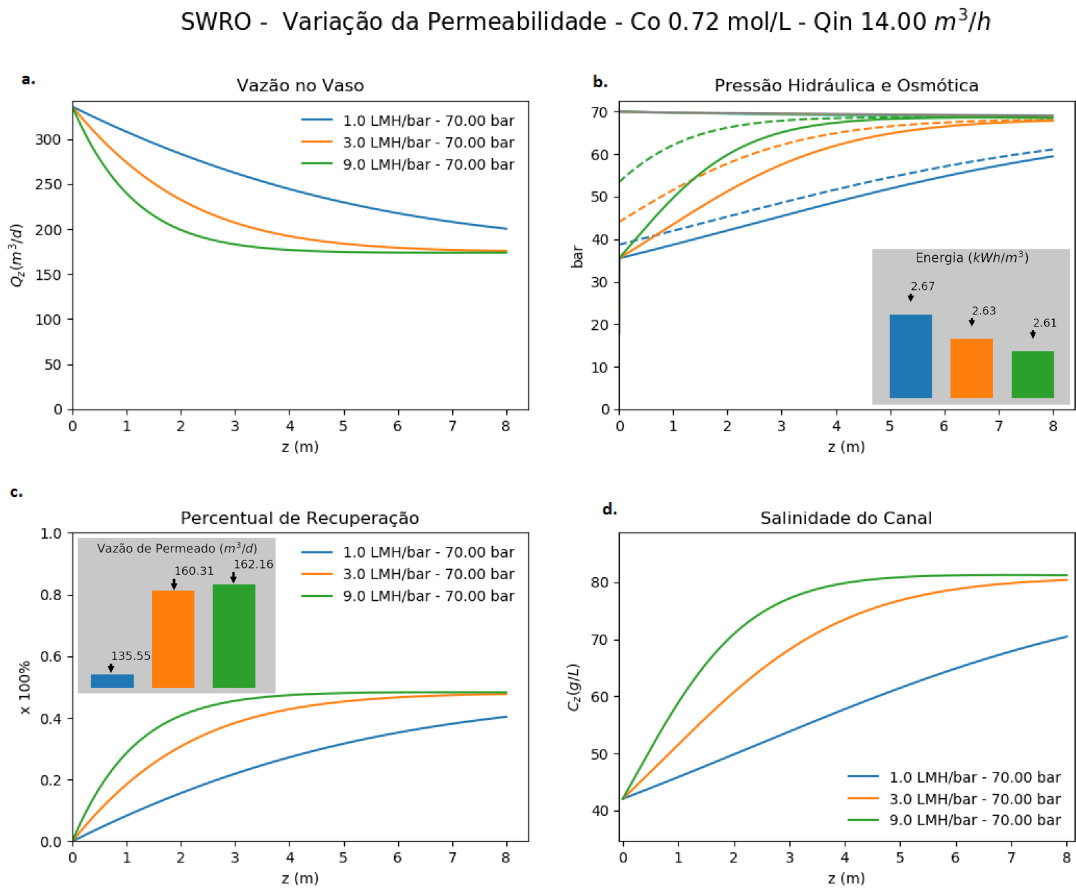


Figura 46 – (a) Vazão do vaso de dessalinização, (b) pressão hidráulica (linha superior horizontal), a pressão osmótica do “bulk” (linha cheia) e a pressão osmótica da superfície da membrana (linha pontilhada), (c) percentual de recuperação de água permeada (d) salinidade do canal, versus comprimento do tubo para permeabilidades dadas por 1, 3 e 9 LMH/bar. Em (b) há a inserção da energia por metro cúbico permeado de cada sistema. Em (c) há a inserção da vazão total de água filtrada. Constantes:  $C_o$ ,  $Q_{in}$  e  $P_{in}$ .

De maneira geral, conforme o fluido passa pelo vaso de pressão, como mostra a figura 46a. aumentando o valor de  $z$ , parte da água salgada é filtrada e sua vazão no tubo diminui. Em paralelo, a medida que o fluido avança em  $z$ , o sal é rejeitado aumentando a concentração de sal no canal, como mostra a figura 46d., aumentando com isso a pressão osmótica local. A dinâmica chega a um patamar estacionário quando a pressão osmótica da superfície da membrana  $\Delta\pi_m(z)$  (linha tracejada de figura 46b.) se iguala à pressão hidráulica utilizada  $P_{in}$  (linha superior quase horizontal em figura 46b.). Nesse momento, o fluxo pela membrana, representado também por:

$$J = (P - \Delta\pi_m) \cdot A_m , \quad (5.2)$$

se anula. Neste caso, a membrana deixa de ser efetiva na filtração. Isso pode ser observado no patamar presente no percentual de recuperação local  $\Phi(z)$ , mostrado pelo

valor contante com o aumento de  $z$ , em figura 46c.. Neste limite, a capacidade de remover sal fica igualmente estagnada, como mostra a figura 46d.. Neste regime, o percentual de recuperação local deixa de acumular água filtrada pois o sistema atingiu o limite de permeação, descrito por:

$$\begin{cases} \Phi(z) = \frac{W_c}{Q_{in}} \int_0^z J(P(z'), Q(z'), C_b(z')) dz' \\ RR = \Phi(z''), \text{ com } z'' < L . \end{cases} \quad (5.3)$$

Em (figura 46b.), evidencia-se a diferença entre a pressão osmótica do canal  $\Pi$  (linha cheia) e a pressão osmótica da superfície da membrana  $\Delta\pi_m(z)$  (linha tracejada). Essa diferença exemplifica o efeito de polarização por concentração, que é responsável pelo acúmulo de sal local e conseqüente aumento da pressão osmótica local. Aqui percebe-se a sua influência direta na dinâmica do sistema e seu papel na performance de filtração.

Nesse sentido, vale destacar também a diferença de magnitude da pressão osmótica na superfície da membrana  $\Delta\pi_m(z)$  para cada permeabilidade (na figura 46b.): a diferença de magnitude é influenciada tanto pelo aumento mais abrupto da salinidade no canal quanto pelo alto fluxo na membrana, como pode-se observar nas dependências do  $\Delta\pi_m(z)$  de acordo com:

$$\Delta\pi_m(z) = 2C_b(z)RTR_o \exp\left(\frac{J(z)}{k(z)}\right). \quad (5.4)$$

O termo exponencial da equação 5.4 se refere ao efeito de polarização por concentração, que por sua vez reflete o alto fluxo  $J(z)$  da membrana e a necessidade de manter um alto coeficiente de transferência de massa  $k$  para controlar o efeito. Já o aumento abrupto da concentração de sal é incorporado no  $C_b$  e ambas as influências causam a diferença de magnitude observada em figura 46b. para as pressões osmóticas na superfície da membrana entre as diferentes permeabilidades.

Ao se varrer a permeabilidade entre 1, 3 e 9 LMH/bar, observa-se também que o limite de percentual de recuperação,  $RR$ , mostrado na figura 46c., definido pelo grau de salinidade em questão, é garantido e atingido em uma região bem anterior ao final do vaso (valor menor de  $z$ ) para a permeabilidade mais alta. Essa é uma característica advinda de membranas com altas permeabilidades: o potencial de filtração é atingido antes do final do vaso de pressão. Isso significa que, em princípio, pode-se diminuir o número de módulos de dessalinização utilizados, e reduzir assim o tamanho do vaso, e preservar a produção total, já que os últimos módulos são subutilizados. Essa influência será abordada a seguir em 5.2.3.

Além da possível diminuição do número de elementos no vaso de pressão, percebe-se que a dinâmica do sistema que possui a maior permeabilidade também possui um consumo energético por metro cúbico permeado inferior, no detalhe em figura 46b.. Isso se deve ao balanço entre a quantidade de água permeada total (no detalhe em figura 46c.) e

refletido no maior  $RR$  garantido pelo aumento da permeabilidade) e a quantidade de pressão perdida ao longo do vaso, descrita por:

$$\frac{dP_{perda}(Q(z))}{dz} = \frac{2W_c \nu^3 \left( \frac{16Q^2 \rho^2}{W_c^2 \nu^2} + 0.489 \left( \frac{Q\rho}{W_c \nu} \right)^{2.964} \right)}{H_c^3 Q \rho^3} \quad (5.5)$$

Vale notar também que como o potencial de filtração é atingido mais cedo no vaso, a qualidade da filtração não é tão impactada pela perda de pressão por viscosidade, perda essa que acumula ao longo do tubo (reduzindo a pressão efetiva local) e depende da vazão central.

### Variação da Pressão Hidráulica de Entrada, $P_{in}$

Para o sistema que utilize água do mar, isto é, SWRO, a dinâmica para a variação da pressão de entrada de 56, 70 e 87.5 bar se comporta como ilustrado na figura 48.

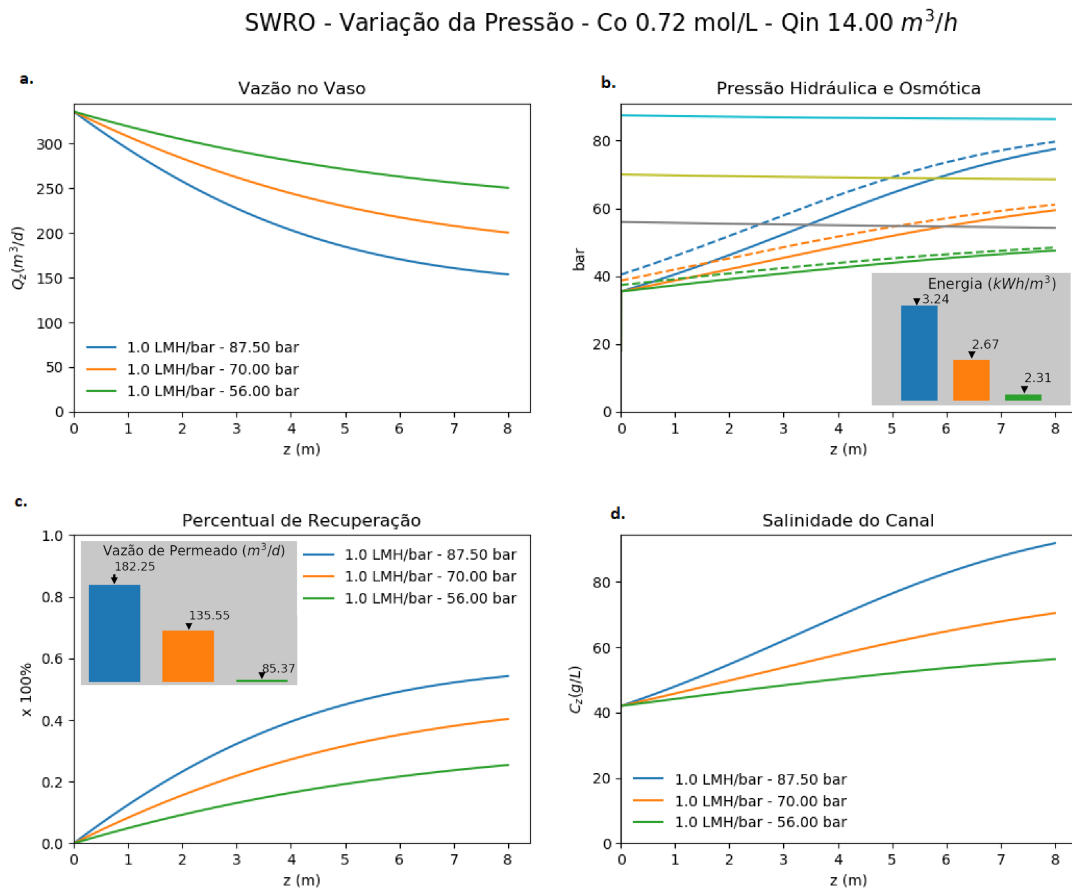


Figura 47 – (a) Vazão do vaso de dessalinização, (b) pressão hidráulica (linha superior horizontal), a pressão osmótica do “bulk” (linha cheia) e a pressão osmótica da superfície da membrana (linha pontilhada), (c) percentual de recuperação de água permeada (d) salinidade do canal, versus comprimento do tubo. Constantes:  $C_o$ ,  $Q_{in}$  e  $A_m$ .



Ao se diminuir a pressão de entrada, percebe-se que o consumo em energia por metro cúbico produzido diminui (figura 47b.). Ao mesmo tempo, o percentual de recuperação é menor, o que significa que a fração da vazão de entrada que foi efetivamente tratada é menor. É difícil estimar o melhor balanço entre o percentual de recuperação e a pressão de entrada (energia consumida), uma vez que economizar em energia nesta fase significa tratar uma quantidade de água inferior aquela que o sistema tem capacidade, e os custos de pré-tratamento e pós-tratamento da água devem ser levados em conta para se realizar a melhor estimativa possível, o que foge do escopo do presente trabalho. Usualmente, as plantas de dessalinização trabalham com um RR de 42% para SWRO e de 65% para BWRO (COHEN-TANUGI et al., 2014).

Posteriormente, em 5.3, o balanço entre consumo energético e o percentual de recuperação será ilustrado e analisado.

### Variação da Vazão de Entrada, $Q_{in}$

Para o sistema que utilize água do mar, isto é, SWRO, a dinâmica para a variação da vazão de entrada de 28, 14 e 7  $m^3/h$  se comporta da seguinte maneira:

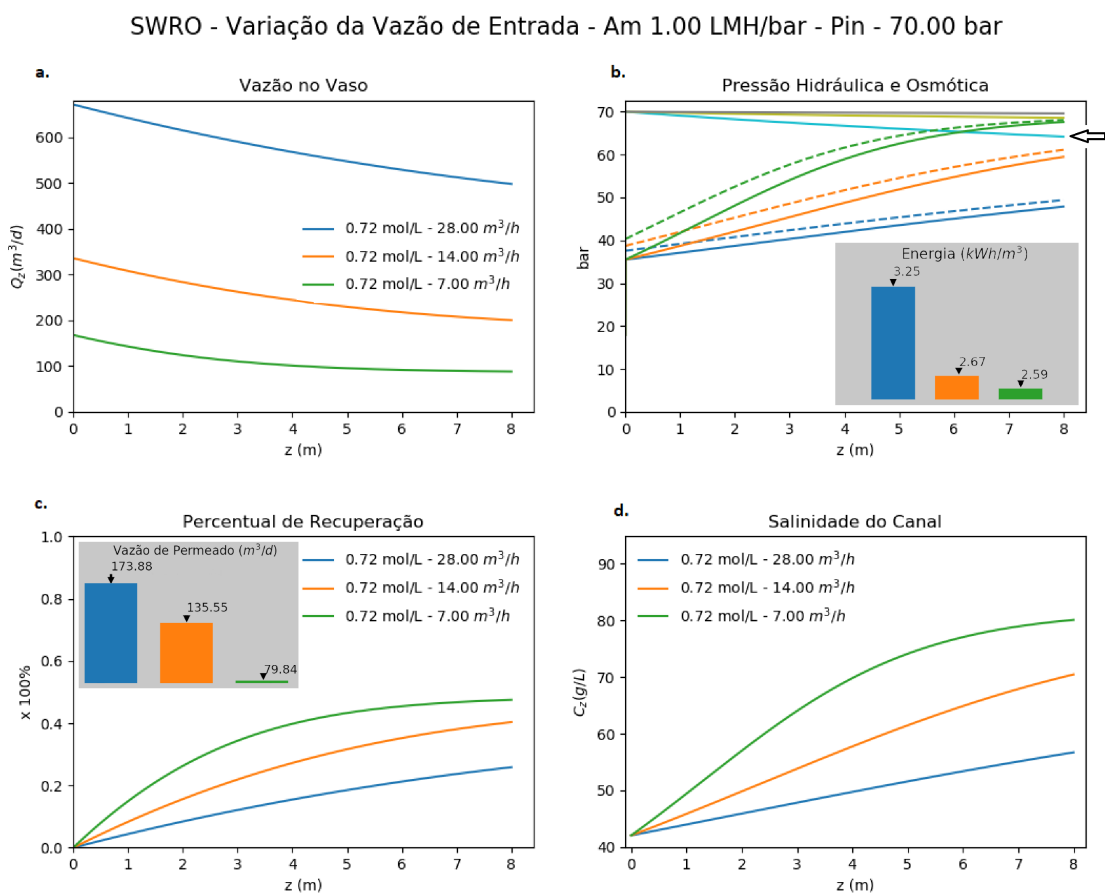


Figura 48 – Variação da Vazão de entrada  $Q_{in}$ . Constantes:  $C_o$ ,  $P_{in}$  e  $A_m$ .

A partir da figura 48 exposta, percebe-se que dobrar a vazão (de  $14 \text{ m}^3/\text{h}$  para  $28 \text{ m}^3/\text{h}$ ) não significa dobrar a quantidade de água dessalinizada, vide o percentual de recuperação atingido (em figura 48c.) e a perda de pressão por viscosidade alcançada (em figura 48b.). Os efeitos de perda de pressão por viscosidade tornam-se cada vez maiores conforme se aumenta a vazão, como ilustrado pela linha cheia que representa a pressão hidráulica ao longo do tubo para a vazão de  $28 \text{ m}^3/\text{h}$ , evidenciada pela flecha em (figura 48b.). Além do mais, percebe-se que a maior energia consumida por metro cúbico é do sistema cuja vazão de entrada é maior, no detalhe em (figura 48b.).

Com o intuito de se avaliar a fração da pressão perdida em função da vazão de entrada, utilizou-se a pressão de entrada  $P_{in}$  de referência (4) para cada sistema (SWRO e BWRO) e seus respectivos valores de vazão de entrada  $Q_{in}$  com membranas de diferentes permeabilidades:  $A_m(\text{SWRO})$ ,  $10 \times A_m(\text{SWRO})$ ,  $A_m(\text{BWRO})$  e  $5 \times A_m(\text{BWRO})$ . Assim, o eixo y do gráfico 49 corresponde a fração da pressão total que foi efetivamente perdida pelos efeitos de viscosidade enquanto que o eixo x corresponde a vazão de entrada a partir do caso de referência que corresponde ao valor 1:

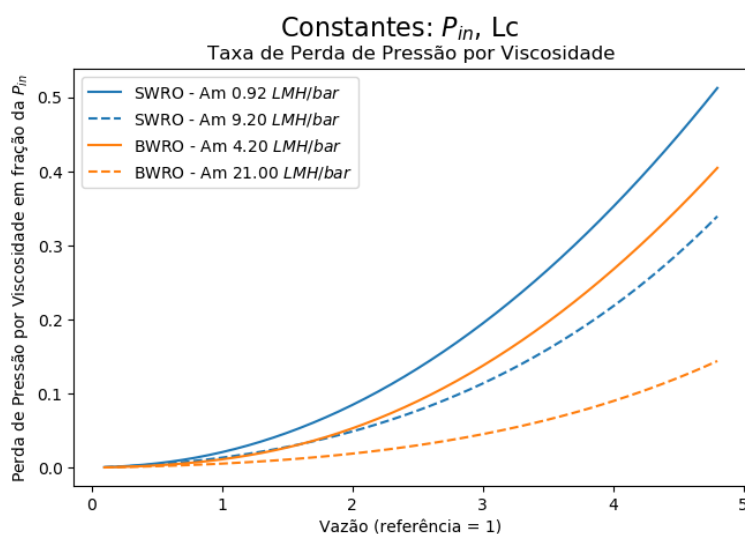


Figura 49 – Fração da pressão perdida por viscosidade frente a pressão de entrada em função da vazão. As linhas cheias correspondem a permeabilidade de referência e as linhas pontilhadas representam permeabilidades hipotéticas de  $10 \times A_m(\text{SWRO})$  e  $5 \times A_m(\text{BWRO})$

A diminuição da significância das perdas de pressão por viscosidade para o sistema em função da permeabilidade se deve ao fato de que altas permeabilidades atingem o potencial de permeação no início do vaso, sendo assim, as perdas de pressão ao longo do vaso não prejudicam tanto a filtração já que os módulos no final do vaso são subutilizados, apesar de prejudicarem a recuperação da pressão por dispositivos utilizados. É justamente por este último motivo que as perdas interferem mais nos sistema SWRO, pois são os sistemas que utilizam tais funcionalidades de reaproveitamento de pressão. Para vazões

cada vez maiores, as perdas de pressão se tornam extremamente significativas, sendo necessário aumentar a permeabilidade para minimizar o efeito.

A partir do exposto, fica claro também que para se aumentar a produtividade do vaso de pressão, é necessário aumentar além da vazão de entrada  $Q_{in}$ , a pressão de entrada  $P_{in}$ , e o balanço ideal entre essas quantidades está relacionado com a minimização das perdas por viscosidade pesada pelo consumo energético. Além disso, a otimização desse balanço está relacionado com o aumento da permeabilidade. Esse ponto será abordado adiante em 5.3.

## 5.2 Implicações do Aumento da Permeabilidade Específica

Nessa seção, fixou-se o percentual de recuperação  $RR$  para a adequada comparação da minimização das quantidades de interesse em função do aumento da permeabilidade específica da membrana  $A_m$ . Tal procedimento é importante para garantir a comparação equivalente entre os diferentes sistemas. O procedimento numérico aqui desenvolvido se baseia na minimização das quantidades de interesse (pressão  $P_{in}$ , número de vasos e tamanho  $L_c$ ) em diferentes momentos em função do aumento da permeabilidade da membrana e de acordo com as condições iniciais e de contorno impostas (tabelas 3 e 4).

O objetivo principal aqui é mostrar as possíveis maneiras de se otimizar o sistema de RO através do aumento da permeabilidade específica da membrana. Também fez-se a análise do limite de otimização a partir da extrapolação da permeabilidade  $A_m$ .

### 5.2.1 Efeitos da Permeabilidade no Consumo de Energia

O consumo energético de cada sistema de dessalinização, SWRO e BWRO, pode ser calculado através das seguintes relações que envolvem a pressão de entrada  $P_{in}$  e a presença de dispositivos de recuperação responsáveis por reutilizar parte da pressão levando em conta a perda por viscosidade ( $P_{in} - P_{perda}$ ):

$$\begin{cases} E_{SWRO} = \frac{1}{\eta} \frac{P_{in} - \xi(1 - RR)(P_{in} - P_{perda})}{RR} \\ E_{BWRO} = \frac{1}{\eta} \frac{P_{in}}{RR} \end{cases} \quad (5.6)$$

Para cada percentual de recuperação  $RR$ , existe uma pressão mínima possível de operação do sistema (Equação 3.4 na página 28). Na presente seção, fora minimizada a pressão necessária para SWRO e BWRO em função da permeabilidade específica  $A_m$ , mantendo-se fixo o percentual de recuperação  $RR$ , a vazão de entrada  $Q_{in}$  e o tamanho do vaso de pressão  $L_c$  de acordo com as referências utilizadas (Tabela 4):

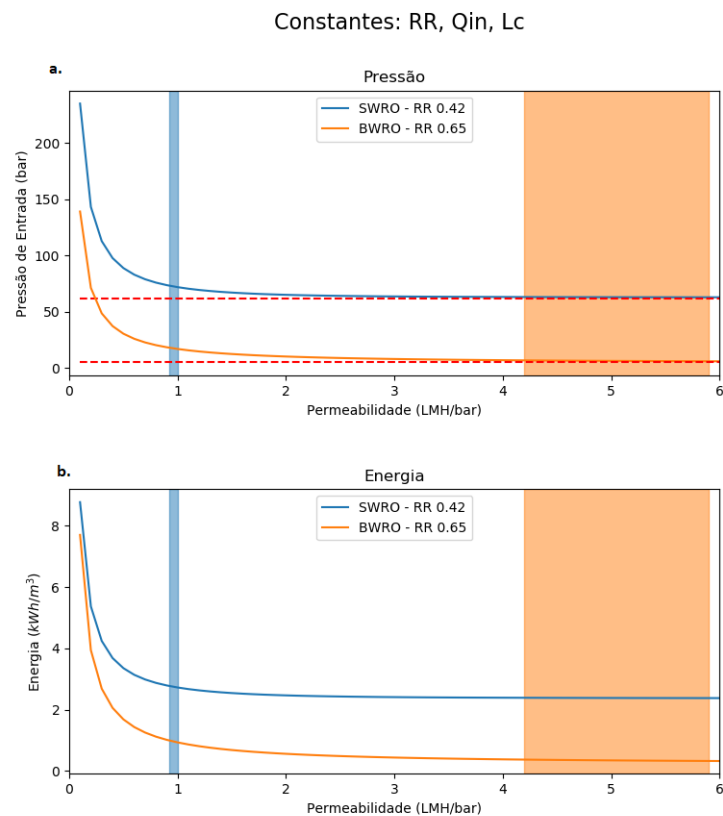


Figura 50 – Minimização do consumo energético em função da permeabilidade específica da membrana para percentual de recuperação, vazão de entrada e tamanho de vaso de pressão fixos. As faixas verticais definem o intervalo das permeabilidades específicas referenciadas na tabela 4. A linha vermelha tracejada em (a.) corresponde a pressão mínima possível de acordo com a equação 3.4 e regida pelo grau de salinidade.

A minimização da pressão do sistema para um percentual de recuperação fixo está indicado no gráfico (a.) da figura 50. As linhas tracejadas do mesmo gráfico representam a mínima pressão necessária para realizar o processo de osmose reversa nas concentrações de referência utilizadas. Percebe-se que o limite termodinâmico da separação somente pode ser atingido conforme se aumenta a permeabilidade específica da membrana. Ademais, nota-se que as permeabilidades do sistema de SWRO de referência se encontram longe do caso ideal (faixa vertical azul), enquanto as do sistema de BWRO já estão melhor colocadas (faixa vertical laranja) a primeira vista.

Com o intuito de se quantificar quanto cada sistema ainda pode economizar em energia extrapolando-se a permeabilidade da membrana, usou-se as condições de referência com a pressão minimizada para aquele certo RR e realizou-se a seguinte análise de redução de pressão e consumo energético:

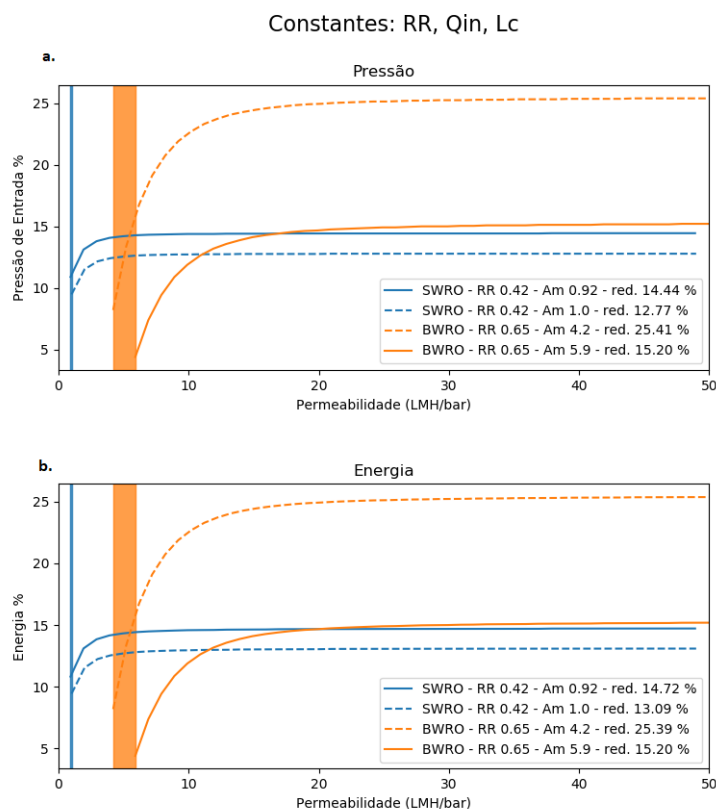


Figura 51 – Percentual de redução da pressão de entrada (a.) e do consumo energético (b.) em função da permeabilidade específica da membrana.

A partir da figura 51, percebe-se que a maior permeabilidade específica utilizada no presente trabalho (1LMH/bar) para SWRO apresenta uma possibilidade de redução limite de pressão de entrada de 12.77% para permeabilidades superiores em uma ordem de grandeza ( $\approx 10$ LMH/bar) a partir das condições de referência (tabela 4). Essa redução na pressão equivale a uma redução de 13.09% no consumo energético do sistema.

Já a maior permeabilidade específica (5.9LMH/bar) para BWRO apresenta uma possibilidade de redução limite de pressão de entrada e consumo energético de 15.20% para permeabilidades uma ordem de grandeza superiores ( $\approx 40$ LMH/bar) a partir das condições de referência. Apesar de as permeabilidades do sistema BWRO (faixa vertical laranja) parecerem bem colocadas nesse quesito, percebe-se que o sistema correspondente a permeabilidade de 4.2LMH/bar pode reduzir em 25.39% seu consumo caso aumente em uma ordem de grandeza a permeabilidade.

Vale ressaltar que apesar do aumento da permeabilidade específica da membrana resultar em um consumo energético apreciável, existe um limite intrínseco da otimização do sistema a partir desse parâmetro. Aumentos demasiados da permeabilidade, além dos ilustrados nos gráficos acima, não trazem benefícios efetivos na redução do consumo energético do sistema a partir do modelo utilizado.

### 5.2.2 Efeitos da Permeabilidade no Número de Vasos de Pressão

Na presente análise, fora maximizada a vazão de entrada  $Q_{in}$  (para SWRO e BWRO) em função da permeabilidade específica  $A_m$ , mantendo-se fixo o percentual de recuperação  $RR$ , a pressão de entrada  $P_{in}$  e o tamanho do vaso  $L_c$  de acordo com as referências utilizadas (tabela 4). A partir disso, pode-se relacionar a maximização da vazão de cada vaso com o número total de vasos para uma produção fixa. Essa perspectiva é mais interessante para avaliação do potencial de otimização já que aumentar a produção da planta em si implica necessariamente na mudança de outras etapas da planta que não dizem respeito a osmose reversa propriamente dita. Assim sendo, fixar a produção e minimizar o número de vasos é condizente com a proposta do presente estudo. Tal procedimento fora desenvolvido e apresentado na figura 52:

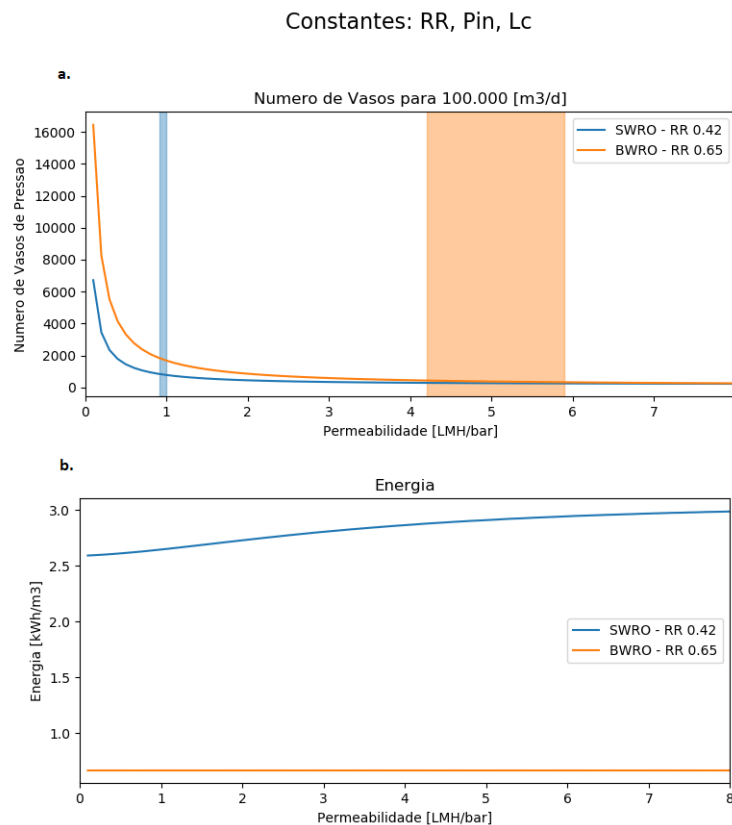


Figura 52 – Número total de vasos para produção fixa (**a.**) e consumo energético (**b.**) em função da permeabilidade específica da membrana.

A minimização do número de vasos necessários para uma produção fixa está ilustrado na figura 52**a.**. Em paralelo, na figura 52**b.** percebe-se o pequeno aumento no consumo energético para SWRO devido ao prejuízo na recuperação de energia do sistema oriundo do aumento da perda de pressão por viscosidade. Isso acontece pois a vazão maximizada aumenta a fração da pressão perdida (Figura 49). A perda de pressão por si só afeta muito pouco a qualidade da filtração por ambos os sistemas SWRO e BWRO, pois o aumento da permeabilidade acaba por reduzir esse prejuízo, como ilustrado na

Figura 49. Nota-se novamente que as permeabilidades do sistema de SWRO de referência se encontram longe do caso ideal (faixa vertical azul), enquanto as do sistema de BWRO já estão melhor colocadas (faixa vertical laranja).

Mais uma vez, nota-se o potencial do aumento da permeabilidade específica como forma de otimização do sistema. Com o intuito de se quantificar a redução atingível até permeabilidades de 50LMH/bar a partir das referências utilizadas na tabela 4, fez-se a seguinte análise:

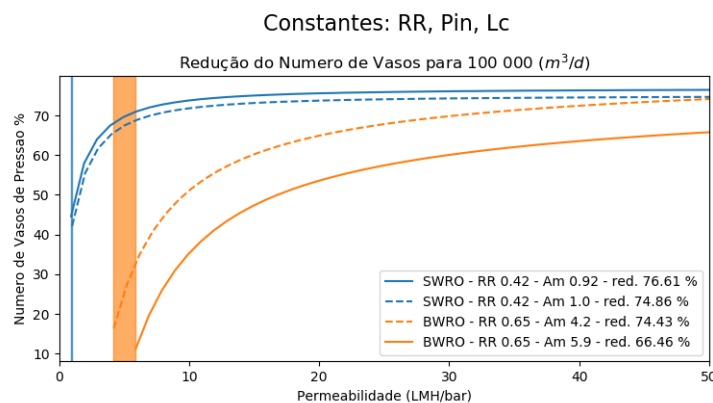


Figura 53 – Percentual de redução do número de vasos necessários para uma produção fixa em função da permeabilidade específica da membrana.

Os resultados apresentados na figura 53 são atraentes para o avanço de plantas de dessalinização mais compactas no que diz respeito a etapa de RO. O sistema de SWRO com permeabilidade de 1.0LMH/bar poderia, em princípio, reduzir  $\approx 75\%$  o número total de vasos de pressão caso utilize membranas de permeabilidade de 50LMH/bar. O resultado é ainda mais atraente para o sistema de BWRO, que pode ou aumentar e muito sua produção sem custo adicional de energia (porém, com custo adicional nas outras etapas, como pré tratamento) ou diminuir 74.4% o número de vasos de pressão a partir do salto de permeabilidades de 4.2LMH/bar para 50LMH/bar.

De maneira geral, o aumento da permeabilidade permite que o sistema BWRO trabalhe a vazões mais altas e, conseqüentemente, com maior vazão filtrada por vaso, com mesmo consumo energético. Já o sistema SWRO apresenta um acréscimo no consumo total a medida que as perdas de pressão trazem prejuízo pro sistema de recuperação. Para permeabilidades mais altas, o consumo fica estagnado em  $\approx 2.9\text{kWh/m}^3$ , o que está dentro do consumo padrão das plantas atuais (VOUTCHKOV, 2017).

### 5.2.3 Efeitos da Permeabilidade no Número de Módulos no Vaso

Na presente análise, fora minimizado o tamanho do vaso de pressão  $L_c$  (proporcional ao número de módulos de dessalinização utilizados) para os sistemas SWRO e BWRO em

função da permeabilidade específica  $A_m$ , mantendo-se fixo o percentual de recuperação  $RR$ , a pressão de entrada  $P_{in}$  e a vazão de entrada  $Q_{in}$  de acordo com as referências utilizadas (tabela 4). A partir disso, pode-se relacionar a minimização do número de elementos necessários para uma produção fixa, como ilustrado pela figura 54:

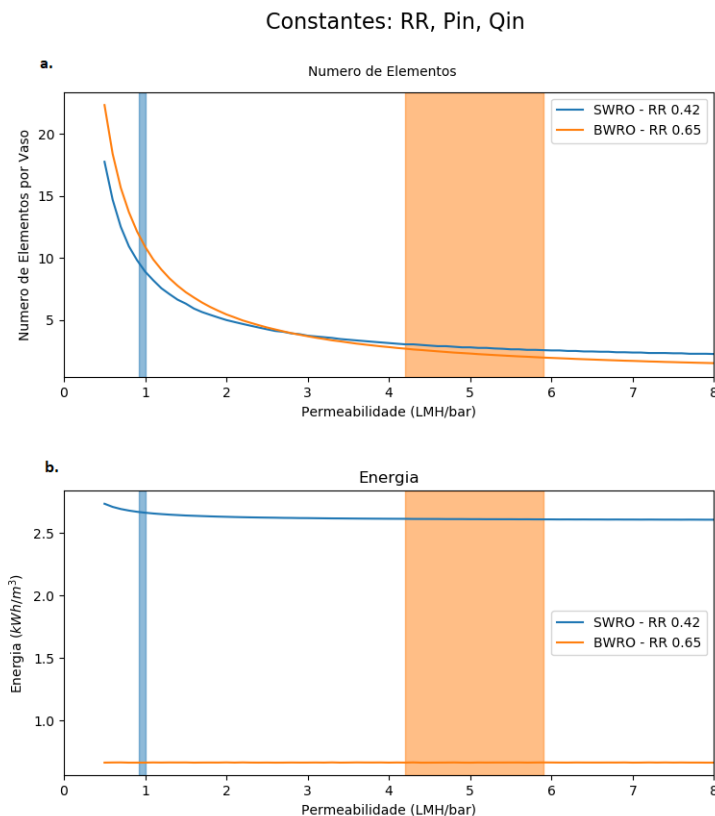


Figura 54 – (a.) Minimização do número de módulos necessários (b.) e o consumo energético do sistema em função da permeabilidade específica.

A minimização do número de módulos necessários está representada na figura 54a.. Existe uma concordância com o uso de módulos pelo sistema SWRO para a faixa de permeabilidades utilizadas (faixa vertical azul) com o número utilizado nas plantas convencionais: em média 8 elementos. Já para o sistema BWRO, nota-se que o número de elementos necessários para a faixa de permeabilidade de referência (faixa vertical laranja) é menor do que o usado nas plantas convencionais: seriam necessários cerca de 3 a 4 módulos, mas as plantas típicas utilizam 7 (valores de referência de (COHEN-TANUGI et al., 2014; VOUTCHKOV, 2017; VOUTCHKOV, 2013)).

Vale notar que existe uma diminuição do consumo energético para o sistema SWRO (figura 54b.). Essa diminuição está relacionada com a diminuição das perdas por viscosidade que são tão maiores quanto maior o tubo. Isto é, por meio de vasos menores, o dispositivo de recuperação de pressão utiliza uma pressão a ser recuperada menos prejudicada pelas perdas. O consumo atinge um patamar quando a influência do aumento da permeabilidade se torna mais significativo e as perdas de pressão deixam de impactar no sistema de



recuperação. Essa diminuição da significância da perda da viscosidade devido ao aumento da permeabilidade está evidenciada na figura 49.

Percebe-se que o número de elementos pode ser reduzido drasticamente com o aumento da permeabilidade em ambos os sistemas. Com o intuito de se quantificar a redução atingível até permeabilidades de 60LMH/bar a partir das referências utilizadas, fez-se a seguinte análise:

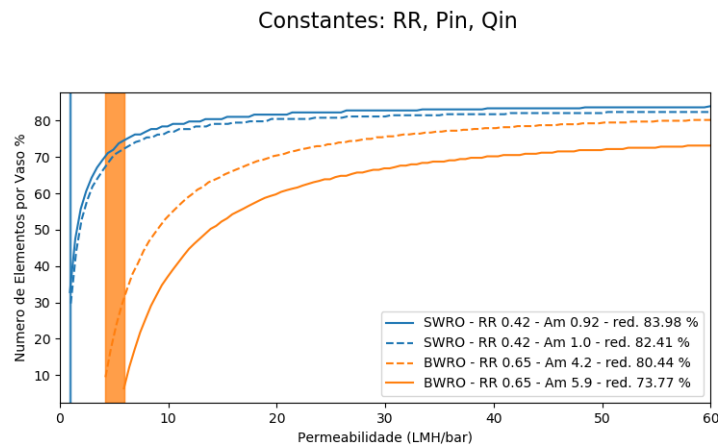


Figura 55 – Percentual de redução do número de módulos por vaso em função da permeabilidade específica da membrana.

O sistema de SWRO com permeabilidade de 1.0LMH/bar e que utilize 8 módulos de dessalinização tem potencial de redução de 82.4% no tamanho do vaso, resultando em 2 módulos necessários (ou 2 metros). Para o sistema de BWRO com permeabilidade de 5.9LMH/bar e que utilize 4 módulos, o número de elementos pode ser reduzido 73.8%, resultando em também 2 módulos necessários.

De maneira geral, percebe-se que o aumento da permeabilidade específica da membrana possui potencial de otimizar o sistema através da diminuição do número de elementos necessários, além da diminuição do número de vasos necessários, como apresentado por 5.2.2. Isso acontece justamente pelo fato de que permeabilidades mais altas atingem o potencial de filtração do sistema, para certas condições de entrada, muito antes do final do vaso de pressão, como evidenciado na figura 46. Dessa maneira, nota-se que a grande vantagem que altas permeabilidades trazem ao sistema é a potencialidade de se atingir o máximo da permeação com menos equipamento.

#### 5.2.4 Efeitos da Permeabilidade no Percentual de Recuperação

O percentual de recuperação está intimamente relacionado com o grau de produtividade do sistema de RO. Com o intuito de se analisar a maximização do  $RR$  em função da permeabilidade  $A_m$ , fixou-se a pressão de entrada  $P_{in}$ , a vazão  $Q_{in}$  e o tamanho do vaso  $L_c$ :

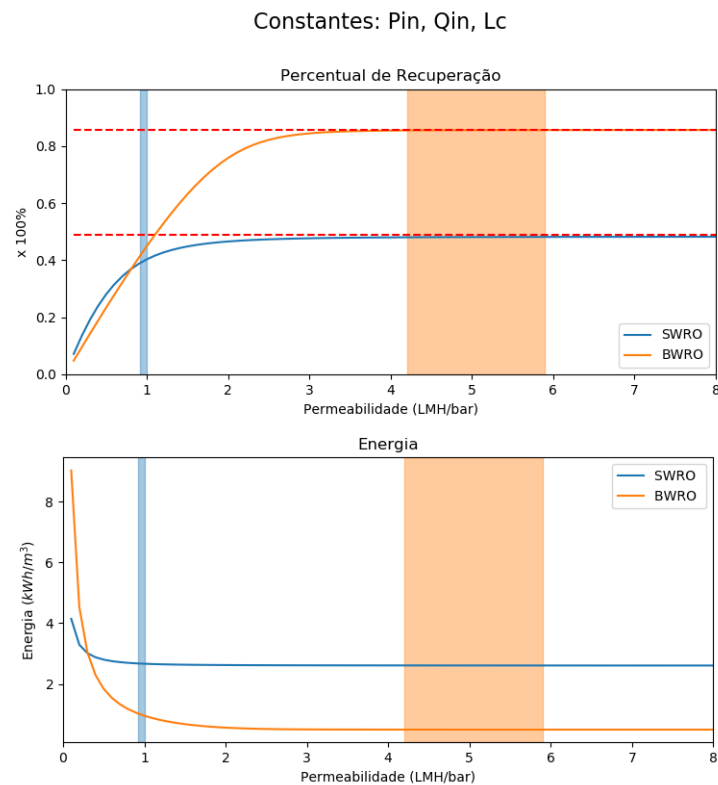


Figura 56 –  $RR$  em função da permeabilidade específica. Em vermelho, o percentual de recuperação máximo dada as condições de pressão e salinidade de referência, calculado de acordo com 3.3.

Percebe-se que o máximo  $RR$  para as condições de pressão de entrada e concentração de sal dadas (de acordo com a equação 3.3) é garantido conforme se aumenta a permeabilidade da membrana. A energia consumida por metro cúbico encontra um mínimo nesse patamar já que nele tem-se a maior produtividade, isto é, a maior quantidade de água filtrada por vaso. Esse resultado vai de encontro com a minimização do consumo em 5.2.1 através da relação complementar 3.4, na qual a energia consumida por metro cúbico encontrava um mínimo devido a minimização da pressão, não pelo aumento da produtividade.

A partir disso, pode-se afirmar que o aumento da permeabilidade abre a possibilidade de se trabalhar com o máximo de percentual de recuperação previsto para certo conjunto de condições iniciais, o que reflete o menor custo energético por metro cúbico permeado. Esse é um ponto bastante representativo da otimização do sistema através do aumento da permeabilidade: o potencial da dessalinização para certo conjunto de condições é, em princípio, praticamente totalmente extraído.

### 5.3 As Relações de Troca

As otimizações anteriores são analisadas de forma independente, isto é, somente uma das quantidades de entrada é otimizada enquanto que as outras permanecem fixas. Portanto, com o intuito de se analisar o balanço entre o consumo energético  $E$  e o percentual de recuperação  $RR$ , fixou-se a vazão de entrada  $Q_{in}$  e o tamanho do vaso  $L_c$ :

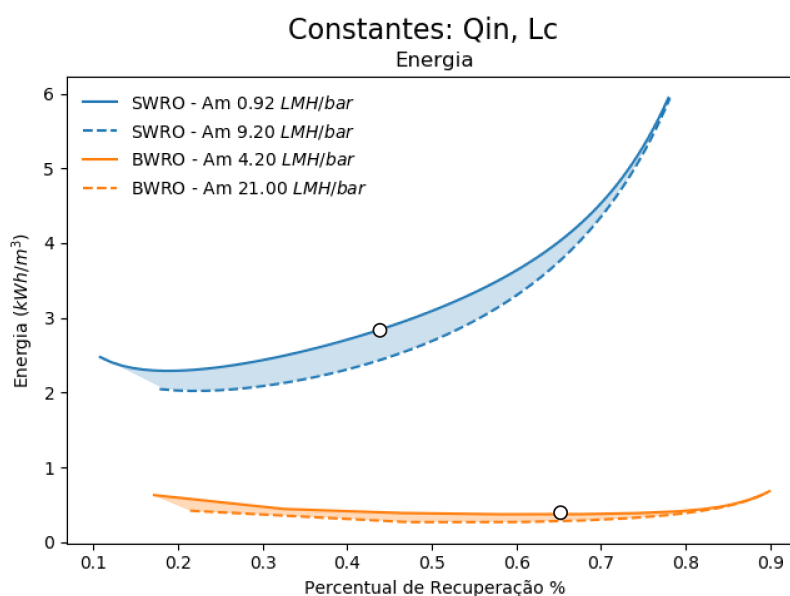


Figura 57 – Relação de troca entre Consumo Energético e Percentual de Recuperação, relacionado com o balanço entre a pressão utilizada e a produtividade para uma vazão de entrada e um tamanho de vaso fixos.

Como citado anteriormente em 5.1, é difícil estimar o melhor balanço entre o  $RR$  e a pressão de entrada  $P_{in}$ , proporcional ao consumo do sistema. Em contrapartida, por meio do aumento da permeabilidade (linha tracejada), um maior percentual de recuperação pode ser atingido com o mesmo consumo energético do sistema. Isso significa que o total de água pre tratada poderia ser menor para uma mesma produção, reduzindo o custo/tamanho da etapa anterior. Em contrapartida, obter-se-ia uma vazão final de concentrado com alto grau de salinidade, tornando os benefícios difíceis de serem avaliados. Novamente se recai no problema de estimar as vantagens obtidas em outras etapas além da RO, o que foge do escopo do presente trabalho. Isso reforça a ideia de que fixar o  $RR$  garante a comparação equivalente entre diferentes sistemas.

De outro lado, pode-se reduzir a energia consumida por meio do aumento da permeabilidade (linha tracejada) mantendo-se o mesmo percentual de recuperação. Como um dos ganhos não diz respeito a otimização somente da etapa de RO, estimar os benefícios totais dessas otimizações requerem análise das outras etapas da planta.

Através do exposto, percebe-se que os impactos das altas permeabilidades nos sistemas RO dependem tanto do tipo da água (SWRO ou BWRO) quanto do tipo

de parâmetro a ser otimizado (pressão ou vazão). Com o intuito de se quantificar o potencial das implicações das altas permeabilidades com percentual de recuperação  $RR$  fixo, pode-se analisar os ganhos ao se extrapolar a permeabilidade em ( $10 \times A_m(\text{SWRO})$  e  $5 \times A_m(\text{BWRO})$ ) através do seguinte gráfico:

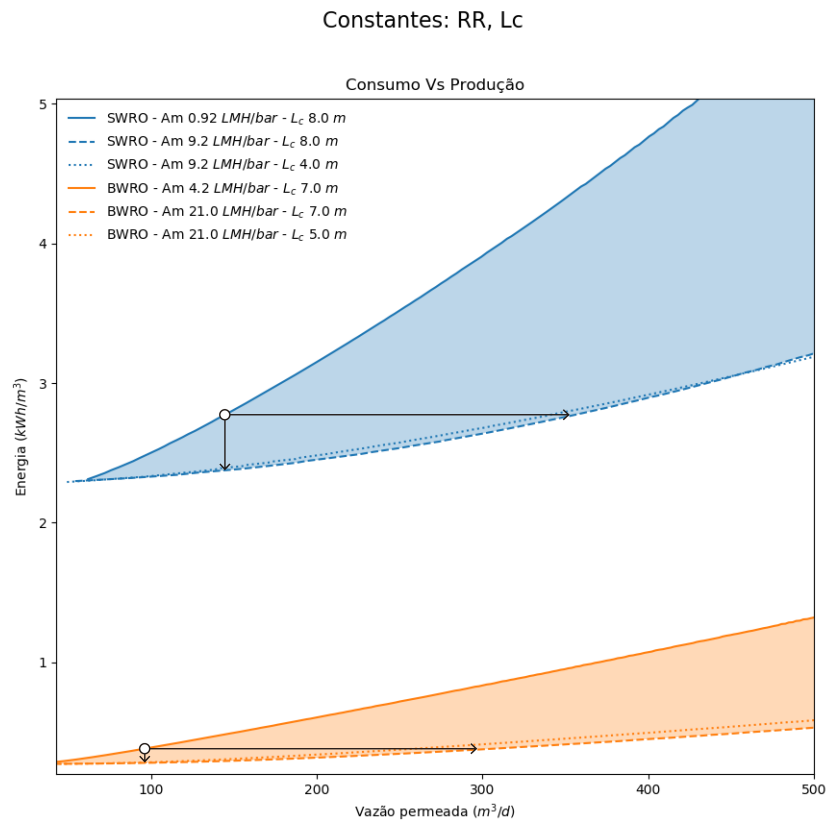


Figura 58 – Relação de troca entre consumo energético e produção, relacionada com o balanço entre pressão de entrada  $P_{in}$  e vazão de entrada  $Q_{in}$  para diferentes tamanhos de vaso  $L_c$  e percentual de recuperação fixo. Os pontos brancos representam o caso de referência da tabela 4.

Vale lembrar que aumentar a produção da planta de dessalinização como um todo significa ter de reformular outras etapas da planta além da etapa de RO. Por esse motivo, o aumento da produção por vaso é referenciada como uma minimização no número de vasos para uma produção fixa, já que o contrário requereria aumento de gastos em outros setores da planta (como explicado na seção 5.2.2). Assim, o gráfico acima representa na verdade o balanço entre o consumo energético e o número de vasos necessários para certa produção.

A partir da relação de troca exposta no gráfico, observa-se que o sistema de SWRO com o percentual de recuperação, a permeabilidade e a salinidade de referência da tabela 4 (bola branca superior) pode reduzir, por meio de permeabilidade  $10\times$  maior,  $\approx 60\%$  o número de vasos para uma produção fixa e mesmo consumo ou reduzir  $\approx 15\%$  o consumo

energético, atingindo um valor de  $2.37\text{kWh}/\text{m}^3$ , com número de vasos fixo.

Já para o sistema de BWRO com o percentual de recuperação, a permeabilidade e a salinidade de referência (bola branca inferior), observa-se que se pode reduzir 68% o número de vasos ou reduzir  $\approx 24\%$  o consumo para permeabilidades apenas  $5\times$  maiores, atingindo um valor de  $0.28\text{kWh}/\text{m}^3$ .

Vale notar que as reduções totais do número de vasos para SWRO aqui apresentadas são um pouco menores do que aquelas apresentadas em 5.2.2 pois aqui tanto a pressão quanto a vazão de entrada estão otimizadas simultaneamente para ambas permeabilidades. Anteriormente, na Figura 53, a minimização fora analisada com apenas um parâmetro otimizado (vazão de entrada) a partir das referências dadas, e isso resultou em um aumento do consumo, enquanto que aqui se analisou o ganho a partir do mesmo consumo energético.

Além dessas otimizações, reduzir o número de módulos presentes por vaso, e assim reduzir o tamanho dos vasos de pressão, pode diminuir o uso de material necessário e apresenta-se como otimização complementar na direção de etapas de RO mais compactas, como exposto pelas linhas pontilhadas na figura 58 na qual o sistema SWRO foi reduzido de 8 para 4 metros enquanto que o sistema BWRO foi reduzido de 7 para 5 metros, preservando praticamente as mesmas otimizações já conquistadas.

A redução dos vasos é ainda mais atraente para os sistemas SWRO, pois reduzir o número de módulos de dessalinização significa reduzir também a perda de pressão por viscosidade total nos vasos. Isso significa que os dispositivos de recuperação acabam trabalhando com pressões levemente superiores caso o vaso seja menor, possibilitando assim uma redução no consumo energético. Com o intuito de se observar o limite de otimização a partir da permeabilidade extrapolada e também a redução no consumo de energia para vasos menores, fez-se a mesma análise de troca para uma permeabilidade de  $100\text{LMH}/\text{bar}$   $1000\text{LMH}/\text{bar}$  para o sistemas SWRO, com 8 e 3 metros de comprimento. O resultado está representado na figura 59:

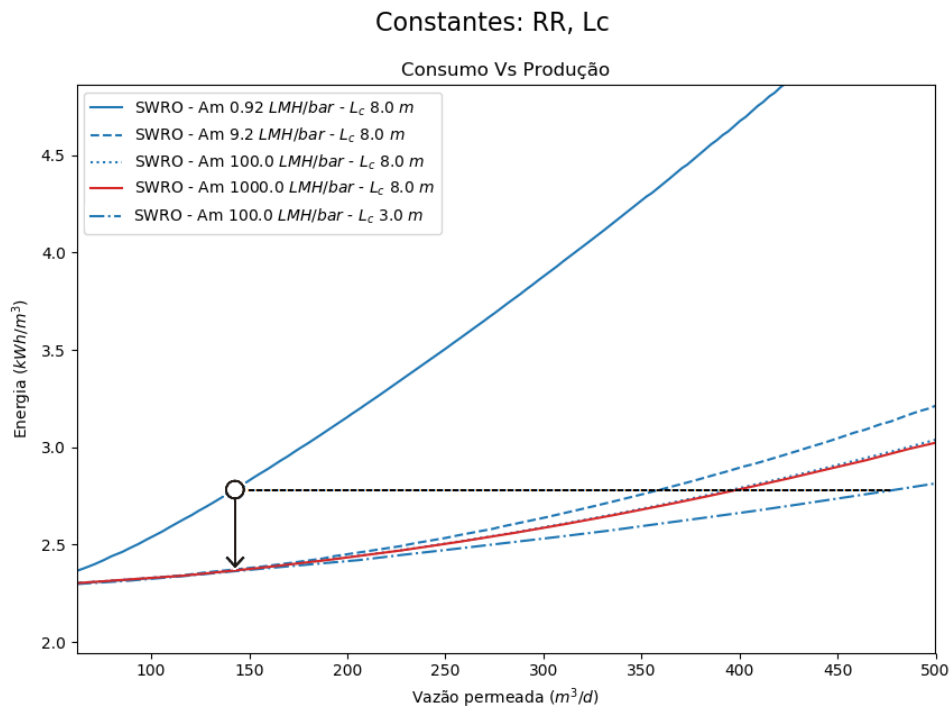


Figura 59 – Relação de troca entre consumo energético, a produção e tamanho do vaso de pressão, relacionada com o balanço entre pressão de entrada  $P_{in}$  e a vazão de entrada  $Q_{in}$  para diferentes tamanhos de vaso  $L_c$  e percentual de recuperação  $RR$  fixo. O ponto branco representa o caso de referência da tabela 4.

Por meio do aumento em duas ordens de grandeza na permeabilidade, atingindo-se 100LMH/bar, percebe-se que a energia consumida permanece com uma redução total de  $\approx 15\%$ , evidenciando o limite atingido pela permeabilidade anterior de 9.2LMH/bar. O limite fica ainda mais evidente quando se aumenta outra ordem de grandeza a permeabilidade, atingindo 1000LMH/bar (linha vermelha da figura 59), o que reforça o limite de otimização a partir do parâmetro permeabilidade.

Com relação ao número de vasos de pressão necessários para uma mesma produção, pode-se reduzir de 60.7% para até 64.4% através da mudança da permeabilidade de 9.2LMH/bar para 100LMH/bar. Evidenciando, também, que o aumento demasiado da permeabilidade atinge um patamar na eficiência de dessalinização do processo, trazendo apenas 5% a mais de redução. Talvez a otimização que mais chame a atenção é a possibilidade de se reduzir drasticamente o tamanho do vaso de pressão, de 8 para 3 metros, apresentando também uma possibilidade de redução de 70.5% no número de vasos de pressão necessários para uma produção fixa. Essa redução “bônus” está intimamente relacionada com o efeito citado anteriormente de diminuição da significância das perdas de pressão.

## 5.4 Membranas à Base de Nanoestruturas

Os resultados mostrados nas seções anteriores sugerem que o desenvolvimento de membranas mais permeáveis possuem alto potencial de otimização no processo de dessalinização em sistemas de RO, seja pela redução do consumo energético ou pela redução substancial do número de vasos e módulos necessários para uma mesma produção de água. Fora encontrado também uma limitação na otimização do sistema a partir desse parâmetro: permeabilidades muito altas (superiores a duas ordens de grandeza às convencionais) não trazem, em princípio, benefícios significativos para esse tipo de processo de dessalinização, segundo o modelo utilizado.

Como candidatos a compor uma membrana de dessalinização, os nanotubos de carbono apresentam alta permeabilidade e possibilidade de funcionalização das pontas para manipulação de sua seletividade. Entretanto, o caso ideal de uso dessas nanoestruturas seria aproveitar suas propriedades mecânicas para excluir as moléculas desejadas por seletividade de tamanho, sem depender dos difíceis processos de funcionalização. Para tanto, seria necessário a síntese de CNT com tamanhos menores e mais homogêneos do que aqueles abordados nos trabalhos experimentais de (LEE et al., 2015; SECCHI et al., 2016) e evidenciado em (WERBER; OSUJI; ELIMELECH, 2016). Tal membrana ainda não fora desenvolvida experimentalmente. Além dos desafios experimentais de se confeccionar uma floresta de nanotubos com controle bastante preciso do diâmetro das estruturas, estudos recentes afirmam que nanotubos de carbono apresentam características similares ao amianto com relação ao desenvolvimento de tumores, o que traz incertezas quanto a segurança de se usar uma membrana a base dessas nanoestruturas para purificação da água (CHERNOVA et al., 2017).

Além dos nanotubos em carbono, fora evidenciado a possibilidade do uso de nanoporos em folhas de grafeno como candidatos a compor uma membrana nanotecnológica. Como apresentado na seção 3.4, as limitações para produção em larga escala de folhas “grandes” de grafeno em conjunto com a escalabilidade e controle preciso do tamanho dos poros trazem desafios experimentais gigantescos. Como alternativa escalável, fora evidenciado o uso dos defeitos gerados no processo de redução do grafeno oxidado como nanoporo (LIN; GROSSMAN, 2015). Em paralelo, fora exposto também o uso de estruturas de grafeno oxidadas (GO) como constituintes de uma membrana multicamadas cujos espaços entre as folhas servem de nanocanais. Entretanto, tal membrana não demonstrou estabilidade em ambientes aquosos (WERBER; OSUJI; ELIMELECH, 2016; WANG et al., 2017) mas apresenta possibilidade de confinamento físico por epoxy para superar tal limitação, como apresentado por (ABRAHAM et al., 2017).

Por fim, as nanofolhas de MoS<sub>2</sub> empilhadas demonstraram ótima estabilidade em ambiente aquoso, boas propriedades de transporte de moléculas de água entre os espaçamentos dos planos e boa taxa de rejeição de solutos quando funcionalizada sua

superfície. Ademais, por se tratar de uma membrana formada a partir de diversos pequenos pedaços de folhas de MoS<sub>2</sub>, sua confecção desvia das dificuldades experimentais de distribuir e controlar o tamanho de nanoporos, sendo necessário o controle somente dos espaçamentos entre as camadas (HIRUNPINYOPAS et al., 2017; WANG et al., 2017; HAI et al., 2016). Outro aspecto positivo com relação a esse material se baseia na habilidade de reter metais (WANG; MI, 2017).



## 6 Conclusões

Um modelo pode ser uma descrição concisa e aproximada de uma estrutura de dados. Idealmente ele captura a física essencial do problema, o que esclarece e prediz o comportamento sobre condições que ainda não foram observadas. A modelagem da dinâmica de um sistema de dessalinização de RO se apresenta como uma ferramenta capaz de guiar análises para se direcionar futuros esforços no caminho do desenvolvimento de uma nova tecnologia.

O presente estudo, a partir de um modelo específico de planta de dessalinização, realizou uma análise de como a variação de parâmetros de entrada podem levar uma otimização do processo. Este estudo demonstrou que o parâmetro permeabilidade pode levar a uma melhoria de um sistema de dessalinização por osmose reversa, seja através da redução de até 15% (SWRO) e 24% (BWRO) no consumo energético, seja por meio da redução de 60% (SWRO) e 68% (BWRO) no número de vasos ou ainda por intermédio da redução do tamanho dos vasos de pressão necessários para uma mesma produção de água.

Como a característica fundamental das membranas nanoestruturadas é o aumento da permeabilidade, o uso de membranas nanoestruturadas representa uma oportunidade de salto na tecnologia de dessalinização por reduzir, em princípio, as necessidades de tamanho de uma etapa de RO para a mesma quantidade de água produzida. Por isso, vale ressaltar que os benefícios de se investir em etapas de RO mais compactas são mais atraentes para as próximas gerações de plantas de dessalinização, pois a reengenharia das plantas atuais pode tornar inviável essa adaptação. Através do estado da arte das pesquisas científicas no assunto, entendeu-se que as nanofolhas de MoS<sub>2</sub> e GO são as candidatas mais promissoras a compor uma membrana nanotecnológica. Apesar da escalabilidade dos processos de síntese constituírem um grande desafio ainda hoje, avanços nas técnicas abrem espaço para se atingir tal objetivo.

Em paralelo, observou-se o papel chave dos modelos computacionais no avanço do entendimento da física de nanofluidos e descoberta de novas propriedades de materiais e fenômenos. Enquanto isso, na prática a nanotecnologia reflete o estado tecnológico atual da humanidade em caracterizar a escala nanométrica e manipular a matéria. Ambos instrumentos iluminam o caminho para o desenvolvimento de novas tecnologias.

Em resumo, o problema da escassez da água potável é conhecido e as ferramentas necessárias para minimizar os custos de filtração estão sendo desenvolvidas. Diversos desafios devem ainda ser superados para que os avanços científicos se tornem realidade em escala comercial. Não obstante, somente através do entendimento do comportamento fundamental por trás do nanoconfinamento dos fluidos em conjunto com o aprimoramento

da nanotecnologia e a manipulação em nanoescala é que avançaremos na direção da solução do problema.

## 7 Sugestões para Futuros Trabalhos

Apesar dos resultados se apresentarem como atraentes, vale ressaltar que o modelo, em conjunto com a extensão para superfluxo, não foi testado experimentalmente, também não fora analisado seus resultados com relação a viabilidade econômica dessa otimização em uma planta real. Não obstante, o modelo preserva a ideia central relacionada ao aumento da permeabilidade das membranas e sua contribuição na redução do consumo energético ou tamanho de planta de uma maneira geral.

Todas as propostas de membranas à base de nanoestruturas aqui referenciadas estão em fase prematura de pesquisa e desenvolvimento na academia. Além dos investimentos em pesquisa básica, em paralelo precisa-se desenvolver um protótipo de membrana, de preferência compatível com os módulos de dessalinização atuais, e estudá-la frente as condições de fluxo reais, já que apesar dos materiais citados apresentarem boas propriedades gerais, ainda guardam incertezas quanto a vida útil dessas propostas tanto no que concerne a sua resistência a entupimentos quanto a própria degradação do material em si. Essas são preocupações centrais na prática da filtração em uma planta de dessalinização: vida útil, custo de substituição e/ou limpeza de membranas.

Outro ponto que vale destaque é notar que a pressão mínima necessária para o processo de osmose reversa está intimamente relacionado ao grau de salinidade da água em questão. Existem alternativas que focam no mascaramento da pressão osmótica do sistema, como floculação do sal a partir da presença de ferro na água. Caso concretizado, tal feito seria responsável por atingir um novo paradigma no que diz respeito ao consumo energético para produção de água e o aumento da permeabilidade tenderia a contribuir ainda mais para a otimização do sistema. Estudos futuros com ênfase nesse aspecto se fazem necessários também.

# Referências

- ABRAHAM, J. et al. Tunable sieving of ions using graphene oxide membranes. *Nature Nanotechnology*, 2017.
- AL-OBAIDI, M.; KARA-ZAITRI, C.; MUJTABA, I. Scope and limitations of the irreversible thermodynamics and the solution diffusion models for the separation of binary and multi-component systems in reverse osmosis process. *Elsevier*, 2017.
- BAE, S. et al. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nature Nanotechnology*, 2010.
- BAKER, R. W. *MEMBRANE TECHNOLOGY AND APPLICATIONS*. [S.l.]: John Wiley e Sons, Ltd, 2004.
- BORDIN, J. R. et al. Ion fluxes through nanopores and transmembrane channels. *Phys. Rev. E* 85 031914, 2012.
- BORDIN, R.; DIEHL, A.; BARBOSA, M. C. Relation between flow enhancement factor and structure for core-softened fluids inside nanotubes. *J. Phys. Chem. B* 117 7047, 2013.
- CHERNOVA, T. et al. Long-fiber carbon nanotubes replicate asbestos-induced mesothelioma with disruption of the tumor suppressor gene *cdkn2a* (*ink4a/arf*). *Elsevier, Current Biology*, 2017.
- COHEN-TANUGI, D.; GROSSMAN, J. C. Water desalination across nanoporous graphene. *Nano Letters*, 2012.
- COHEN-TANUGI, D.; GROSSMAN, J. C. Water permeability of nanoporous graphene at realistic pressures for reverse osmosis desalination. *The Journal of Chemical Physics*, 2014.
- COHEN-TANUGI, D.; GROSSMAN, J. C. Nanoporous graphene as a reverse osmosis membrane: Recent insights from theory and simulation. *Elsevier*, 2015.
- COHEN-TANUGI, D. et al. Quantifying the potential of ultra-permeable membranes for water desalination. *Energy Environ. Sci.*, 2014, 7, 1134, 2014.
- CORRY, B. Mechanisms of selective ion transport and salt rejection in carbon nanostructures. *Materials Research Society*, 2017.
- DAER JEHAD KHARRAZ, A. G. S. W. H. S. Recent applications of nanomaterials in water desalination: A critical review and future opportunities. *Elsevier*, 2015.
- DAS, R. et al. Carbon nanotube membranes for water purification: A bright future in water desalination. *Elsevier*, 2014.
- ELIMELECH, M.; PHILLIP, W. A. The future of seawater desalination: Energy, technology, and the environment. *Science* 333, 712, 2011.
- FRITZMANN, C. et al. State-of-the-art of reverse osmosis desalination. *Elsevier, Desalination* 216 (2007) 1–76, 2007.

- HAI, X. et al. Engineering the edges of mos2 (ws2) crystals for direct exfoliation into monolayers in polar micromolecular solvents. *Journal of the American Chemical Society*, 138, 1496214969, 2016.
- HAMEETEMAN, E. *Future Water (In)Security: Facts, Figures, and Predictions*. [S.l.]: Global Water Institute, 2013.
- HEIRANIAN, M.; FARIMANI, A. B.; ALURU, N. R. Water desalination with a single-layer mos2 nanopore. *Nature Communications*, 2015.
- HIRUNPINYOPAS, W. et al. Desalination and nanofiltration through functionalized laminar mos2 membranes. *ACS Nano*, 2017.
- HOEK, E. M.; KIM, A. S.; ELIMELECH, M. Influence of crossflow membrane filter geometry and shear rate on colloidal fouling in reverse osmosis and nanofiltration separations. *ENVIRONMENTAL ENGINEERING SCIENCE*, 2002.
- HUMMER, G. et al. Water conduction through the hydrophobic channel of a carbon nanotube. *Nature* 414, 188–190, 2001.
- KANNAM, S. K. et al. Modeling slip and flow enhancement of water in carbon nanotubes. *Materials Research Society*, 2017.
- KOHLER, M. H.; BORDIN, J. R.; BARBOSA, M. C. 2d nanoporous membrane for cation removal from water: effects of ionic valence, membrane hydrophobicity and pore size. *Journal of Chemical Physics*, 2018.
- LEE, B. et al. A carbon nanotube wall membrane for water treatment. *Nature Communications*, 2015.
- LI, F. et al. Optimization of commercial net spacers in spiral wound membrane modules. *Journal of Membrane Science* 208 (2002) 289–302, 2002.
- LIN, L.-C.; GROSSMAN, J. C. Atomistic understandings of reduced graphene oxide as an ultrathin-film nanoporous membrane for separations. *Nature Communications*, 2015.
- MAJUMDER, M.; SIRIA, A.; BOCQUET, L. Flows in one-dimensional and two-dimensional carbon nanochannels: Fast and curious. *Materials Research Society*, 2017.
- MALAEB, L.; AYOUB, G. M. Reverse osmosis technology for water treatment: State of the art review. *Elsevier*, 2011.
- MCGAUGHEY, A. J.; MATTIA, D. Materials enabling nanofluidic flow enhancement. *Materials Research Society*, 2017.
- PARK, H. G.; JUNG, Y. Carbon nanofluidics of rapid water transport for energy applications. *Chem. Soc. Rev.* 43, 565-576, 2014.
- PASCAL, T. A.; GODDARD, W. A.; JUNG, Y. Entropy and the driving force for the filling of carbon nanotubes with water. *PNAS*, 2011.
- PENDERGAST, M. M.; HOEK, E. M. A review of water treatment membrane nanotechnologies. *Energy Environ. Sci.*, 4, 1946–1971, 2011.

- QIN, X. et al. Measurement of the rate of water translocation through carbon nanotubes. *Nano Lett.*, 11 (5), pp 2173–2177, 2011.
- ROY, S.; BHADRA, M.; MITRA, S. Enhanced desalination via functionalized carbon nanotube immobilized membrane in direct contact membrane distillation. *Elsevier. Separation and Purification Technology* 136 (2014) 58–65, 2014.
- SECCHI, E. et al. Massive radius-dependent flow slippage in carbon nanotubes. *Nature*, 2016.
- SUN, L.; HUANGA, H.; PENG, X. Lamina mos2 membranes for molecule separation. *ChemComm*, 49, 10718, 2013.
- SURWADE, S. P. et al. Water desalination using nanoporous single-layer graphene. *Nature Nanotechnology*, 2015.
- UNESCO. *The United Nations World Water Development Report 2016*. [S.l.]: United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization, 2016.
- UNWATER. *Managing Water under Uncertainty and Risk*. [S.l.]: United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization, 2012.
- VOUTCHKOV, N. *Desalination Engineering, Planning and Design*. [S.l.]: Water Globe Consulting, LLC, 2013.
- VOUTCHKOV, N. Energy use for membrane seawater desalination. *Elsevier*, 2017.
- WANG, L. K. et al. *Membrane and Desalination Technologies*. [S.l.]: Humana Press, 2011.
- WANG, Z.; MI, B. Environmental applications of 2d molybdenum disulfide (mos2) nanosheets. *Environ. Sci. Technol.* 51, 82298244, 2017.
- WANG, Z. et al. Understanding the aqueous stability and filtration capability of mos2 membranes. *Nano Letters*, 2017.
- WERBER, J. R.; OSUJI, C. O.; ELIMELECH, M. Materials for next-generation desalination and water purification membranes. *Nature*, 2016.
- ZHU, Y. et al. Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties and applications. *Adv. Mater* 22,3906-3924, 2010.