

CRISTALIZAÇÃO ASSISTIDA POR DESTILAÇÃO COM MEMBRANAS: CONCEPÇÃO, APLICAÇÕES, PERSPECTIVAS E LIMITAÇÕES

BREVE HISTÓRICO

Assim como diversos avanços científicos, o uso de membranas no campo da cristalização foi descoberto por acaso. O conceito geral de utilizar uma membrana entre duas fases (líquido-líquido ou gás-líquido) para produzir um sólido surgiu em 1917 quando Kober observou a nucleação espontânea em um experimento que tinha como objetivo evaporar solvente de soluções aquosas de sulfato de amônio e ácido clorídrico (KÖBER, 1995). A remoção de água provocou o aumento da concentração dos sais e subsequente supersaturação até a cristalização. Os mesmos resultados foram comprovados anos depois por Tauber e Kleiner, em 1932, usando membranas poliméricas de nitrocelulose (TAUBER; KLEINER, 1932). No entanto, a elevada espessura das membranas e o controle insuficiente das condições operacionais, levou este campo a permanecer inexplorado durante anos. Somente na década de 80 os estudos de cristalização por membranas foram retomados graças ao desenvolvimento de membranas específicas para o tratamento de água e a diversos trabalhos relatando problemas com incrustação (comumente conhecido pelo termo em inglês *fouling*). Esses problemas estão associados principalmente com a perda de permeabilidade do meio poroso pela precipitação indesejada de inorgânicos, como CaCO₃, CaSO₄, SiO₂, entre outros. Cabe salientar que estudos versando sobre fouling e sobre cristalização por membranas abordam os mesmos fenômenos, mas com focos distintos; enquanto os primeiros visam evitar, os segundos visam promover a cristalização (CHABANON; MANGIN; CHARCOSSET, 2016).

Dessa forma, por volta dos anos 2000 o termo cristalização assistida por destilação com membranas (em inglês, *Membrane Distillation Crystallization*, ou, simplesmente, MDC) foi então concebido para definir o conceito inovador pelo qual a nucleação e o crescimento de cristais são realizados de forma bem controlada, a partir de uma solução subsaturada, em que promove-se a supersaturação através da operação

de destilação com membranas (CURCIO; CRISCUOLI; DRIOLI, 2001b).

PRINCÍPIOS DE OPERAÇÃO

O processo de MDC consiste em uma extensão do conceito de destilação com membranas (*Membrane Distillation* ou MD). Na MD, uma membrana porosa com característica líquido repelente age como uma barreira física entre uma corrente de alimentação e outra de permeado. A imposição de um gradiente de pressão de vapor faz com que ocorra a evaporação do componente mais volátil do lado da alimentação e, posterior, transporte para o lado do permeado através dos poros da membrana.

Assim sendo, no caso de sistemas aquosos, membranas hidrofóbicas microporosas são tipicamente empregadas e, através do aquecimento da alimentação, promove-se um gradiente de pressão de vapor d'água em relação ao lado do permeado. Através dessa força motriz, ocorre a evaporação da água na interface líquido-vapor e, posterior difusão de vapor através dos poros da membrana. Vale destacar que somente vapor penetra nos poros da membrana, uma vez que o molhamento desses ocasionaria uma contaminação do permeado com a solução de alimentação. Dessa forma, o vapor difundido é coletado no lado do permeado em cinco configurações possíveis (**Figura 1**).

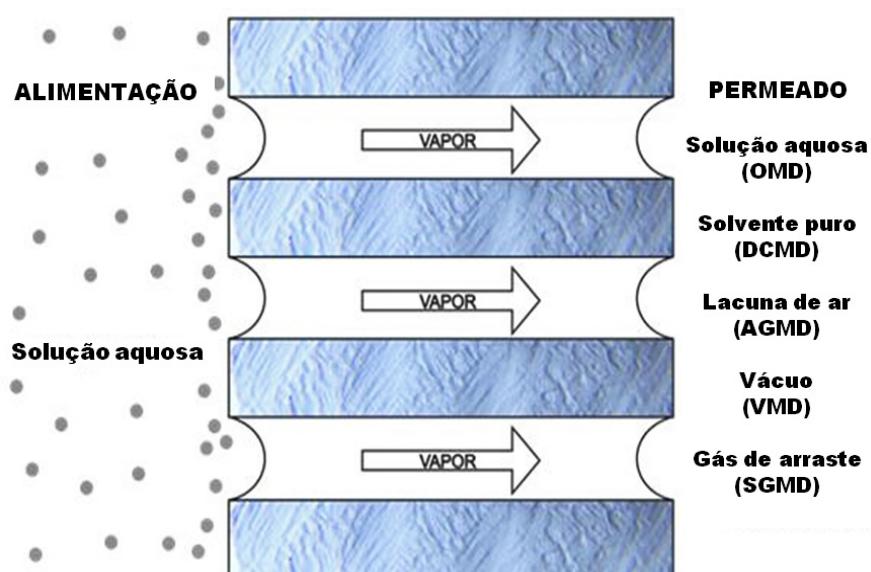


Figura 1. Esquema geral das configurações de MD
Fonte: adaptado de (CURCIO; DRIOLI, 2005)

A semelhança entre as configurações apresentadas é o contato direto entre a alimentação e a membrana. Já as diferenças consistem no método pelo qual o vapor d'água é recuperado no lado do permeado. Na DCMD (sigla do inglês *Direct Contact Membrane Distillation*), o vapor condensa diretamente na água pura que circula no lado do permeado; na OMD (*Osmotic Membrane Distillation*), o vapor condensa diretamente em uma solução aquosa, análogo à DCMD; na AGMD (*Air Gap Membrane Distillation*), uma lacuna de ar é introduzida para arrastar o vapor para um condensador externo; na VMD (*Vacuum Membrane Distillation*), vácuo é mantido no lado permeado para remover o vapor para um condensador externo; e, na SGMD (*Sweeping Gas Membrane Distillation*), utiliza-se um gás inerte para arrastar o vapor, análogo à AGMD. Independentemente da configuração, se a etapa de concentração na MD for estendida até concentrações elevadas, a saturação pode ser superada e a cristalização do soluto ocorrer, que é o princípio operacional da MDC (DRIOLI, E, 2018; GRYTA, 2005; RUIZ SALMÓN; LUIS, 2018).

Dessa maneira, as características das membranas são cruciais para uma operação eficaz do processo MDC. Assim, os parâmetros de projeto das membranas exercem forte influência nos fenômenos de transporte associados. Portanto, é desejável que as membranas apresentem baixa resistência à transferência de massa para facilitar o transporte de vapor; baixa condutividade térmica para reduzir a perda de força motriz; boa estabilidade térmica em temperaturas extremas, se a aplicação exigir; e alta resistência a produtos químicos, como ácidos e bases, se a aplicação exigir (ALKHUDHIRI; DARWISH; HILAL, 2012). Enquanto o módulo de membranas é responsável por remover solvente da solução e entregar uma

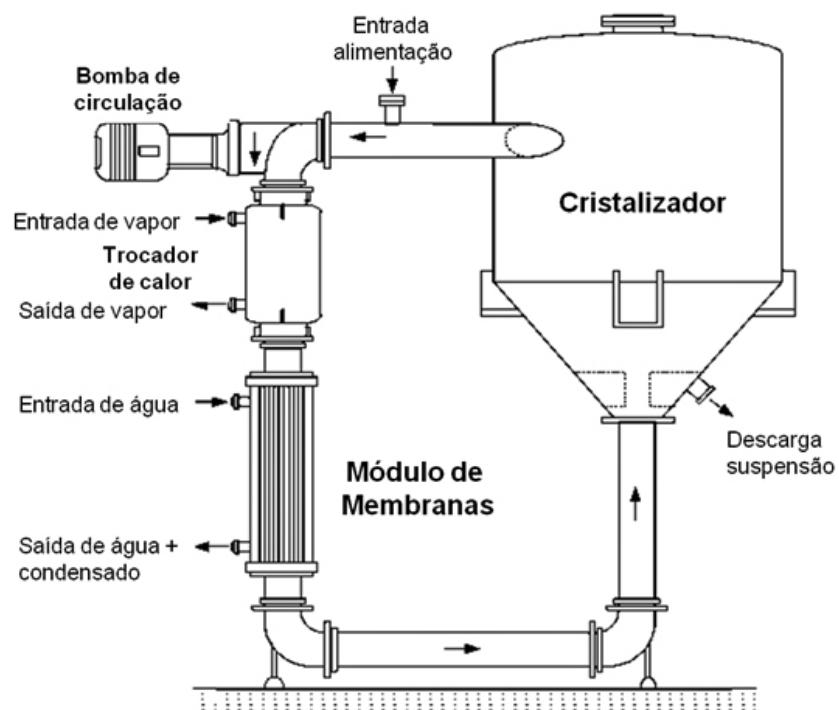


Figura 2. Representação esquemática de um processo MDC.

Fonte: adaptado de (CURCIO; CRISCUOLI; DRIOLI, 2001a)

solução supersaturada, o cristalizador integrado em série atua como um vaso de equilíbrio que tem o papel de “dessupersaturar” a solução, através da transferência de massa de soluto para uma fase sólida, e entregar uma solução saturada, fechando o ciclo (Figura 2).

APLICAÇÕES PROMISSORAS

A combinação da cristalização com a operação de destilação com membranas oferece perspectivas promissoras, como a capacidade de operação contínua, uso de fontes de energia de baixa entalpia e facilidade de expansão de capacidade para uma ampla gama de processos industriais.

Na indústria farmacêutica, por exemplo, o processo MDC foi empregado com sucesso para separar dois polimorfos de paracetamol (I e II), glicina (α e β) e ácido glutâmico (α and β), através da variação de parâmetros operacionais do processo (DI PROFIO et al., 2007b, a, 2009).

Em trabalhos na área bioquímica, pode se citar o uso de membranas na

cristalização de moléculas biológicas como a lisozima e a tripsina. Estas pesquisas reportam que as forças atrativas entre o material polimérico das membranas e a lisozima influenciam na aglomeração da proteína na superfície da membrana, que atua ao mesmo tempo na formação de *fouling* e na redução do tempo de indução, já que a membrana funciona como superfície ativa para a nucleação heterogênea, além de efetuar a remoção do solvente para geração de supersaturação (DI PROFIO et al., 2003; GUGLIUZZA; ACETO; DRIOLI, 2009; ZHANG et al., 2008).

Já no processo de recuperação de água a partir de salmouras marinhas e efluentes salinos visando o descarte zero de líquido, a integração da cristalização com a destilação com membranas foi estudada por diversos autores para promover a recuperação tanto de minerais com valor econômico quanto da água para reuso. Os

resultados reportados relatam uma recuperação satisfatória do cloreto de sódio, carbonato de cálcio, sais de epsom e cloreto de lítio (CURCIO; CRISCUOLI; DRIOLI, 2001a; EDWIE; CHUNG, 2013; QUIST-JENSEN; MACEDONIO; DRIOLI, 2016; VAN DER BRUGGEN, 2013).

PERSPECTIVAS E LIMITAÇÕES

A MDC possui diversas vantagens em relação à cristalização evaporativa convencional (*Evaporative Crystallization* ou EC), sua principal concorrente. No que diz respeito à energia, enquanto os evaporadores convencionais operam com uma ampla gama de altas temperaturas e/ou pressões reduzidas para evaporar água a partir de soluções, na maioria dos processos MD as temperaturas empregadas são menores, em torno de 40 a 50 °C, com pressões próximas à atmosférica. Dessa maneira, a cristalização via MD pode ainda ser adaptada a diferentes cenários em relação à disponibilidade de energia, tais como fontes de energia de baixa entalpia (solar, geotérmica, entre outras) e fontes residuais na indústria através de integração energética (DRIOLI, Enrico; ALI; MACEDONIO, 2015). Ainda, a evaporação na EC é limitada pela área de troca térmica disponível (interface líquido-vapor) que impacta diretamente no tamanho dos equipamentos, enquanto na MD

o módulo de membranas, além de ter como característica uma elevada área específica, resultando em equipamentos compactos, possui certa facilidade para incrementos de área sem comprometer o seu tamanho (ANISI; THOMAS; KRAMER, 2017).

No que tange aplicações em escala industrial, foi demonstrado que o uso da MD pode levar a um melhor desempenho do cristalizador no que diz respeito a um rendimento prolongado - limitado apenas pelas impurezas no sistema - e a incorporação de recursos adicionais, tais como maior flexibilidade, maior sustentabilidade e melhor controle do processo de cristalização (DRIOLI, Enrico; DI PROFIO;

nucleação heterogênea (**Figura 3**). A redução da barreira energética para nucleação é confirmada pelo menor tempo de indução para o aparecimento de cristais em comparação com outras técnicas de cristalização (DRIOLI, Enrico; STANKIEWICZ; MACEDONIO, 2011).

Embora integrar um módulo de membranas a um cristalizador seja um conceito promissor, o processo possui algumas limitações. A redução da força motriz através da membrana pode ser experimentada devido a um gradiente térmico no fluido, fenômeno conhecido como polarização de temperatura. Diferenças de concentração ao longo da membrana também

podem ocorrer. Esse fenômeno é conhecido como polarização de concentração. Ambas polarizações podem ser mensuradas através de seus respectivos coeficientes, o coeficiente de polarização de temperatura (TPC, do inglês *Temperature Polarization Coefficient*) e o coeficiente de polarização de concentração (CPC, do inglês *Concentration*

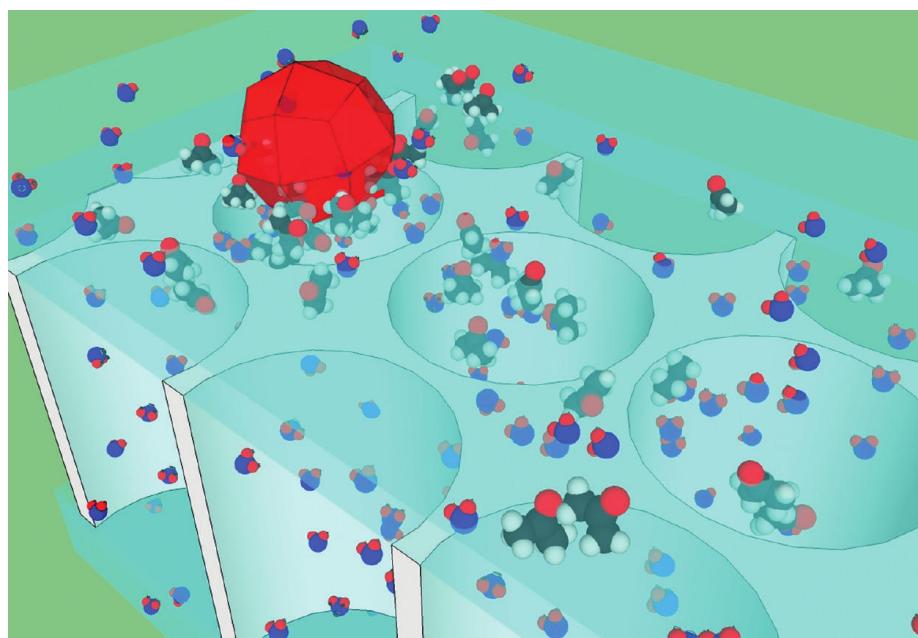


Figura 3. Representação do transporte de moléculas de solvente na fase vapor através dos poros de uma membrana em processo de MD, propiciando a cristalização através da nucleação heterogênea suportada do soluto.

Fonte: (DI PROFIO; CURCIO; DRIOLI, 2010)

CURCIO, 2012). Essas melhorias estão de acordo com os princípios de intensificação de processos a serem aplicados nos domínios de energia, sinergia e tempo (DRIOLI, Enrico; DI PROFIO; CURCIO, 2012; KRAMER et al., 2017). Cabe salientar que as membranas não fornecem apenas suporte para a evaporação do solvente, mas também podem induzir a

Polarization Coefficient) (KHAYET; GODINO; MENGUAL, 2002). Valores destes coeficientes próximos à unidade indicam baixa resistência imposta pelas camadas-limite, enquanto valores próximos de zero são indicativos de resistência excessiva.

Nos processos de MDC, a etapa de geração de supersaturação é des-

vinculada da etapa de cristalização principal, uma vez que o módulo de membranas opera fisicamente separado do cristalizador. Assim, destaca-se a necessidade de um sincronismo entre as operações de MD e de cristalização, a fim de se projetar um processo MDC integrado onde a supersaturação necessária seja adequadamente fornecida, mitigando riscos de cristalização precoce na membrana (*fouling*) e reduzindo os efeitos de polarização (KRAMER et al., 2017).

Outro importante fator a ser considerado é o comportamento de solubilidade do soluto. Compostos com solubilidade positiva com a temperatura possuem uma grande tendência de nuclear e cristalizar na região próxima dos poros da membrana (*fouling*) - nessa região, a solubilidade do soluto é menor devido à polarização de temperatura e a concentração é maior devido à polarização de concentração. Como alternativa a esses inconvenientes de polarizações, diversos autores propuseram a submersão de membranas diretamente no vaso de alimentação e, assim, este passaria a funcionar em modo intensificado (ou seja, combinando as operações de armazenamento, evaporação e condensação em um único equipamento), reduzindo, dessa forma, o espaço físico ocupado, a troca de calor com o ambiente e a quantidade de linhas de recirculação. O uso do módulo de membranas submerso (SMD, do inglês *Submerged Membrane Distillation*) é um sistema tecnicamente mais simples quando comparado a um sistema de MD convencional.

Um dos primeiros estudos publicados com o uso do módulo de membranas submerso foi o apresentado por Francis (FRANCIS et al., 2015). Nesse, o processo foi investigado em configurações de escoamento corrente e contracorrente para a ali-

mentação e o permeado, variando a alocação da alimentação (lado interno e externo da membrana). Os fluxos obtidos nos dois sentidos de escoamento foram semelhantes, independente do lado da alimentação. Já Meng et. al. (2015) investigaram a viabilidade técnica do uso de vácuo no lado do permeado (MENG et al., 2015). Os fluxos obtidos foram similares aos obtidos em sistemas convencionais, sem membranas submersas.

De modo geral, os estudos com membranas submersas até então não englobavam o processo de cristalização. O uso do módulo de membranas submerso com o intuito de conceber um processo de cristalização aliado a um processo SMD foi proposto inicialmente por Nariyoshi et al., em 2016 (NARIYOSHI; PANTOJA; SECKLER, 2016). Conceitualmente, a ideia da proposta consiste em manter os cristais em suspensão próximos a interface líquido-vapor nos poros da membrana visando reduzir a supersaturação local e, consequentemente, reduzir a formação de *fouling* por cristalização nas membranas.

Apesar do interesse crescente da comunidade científica no uso da destilação com membranas submersas em processos de cristalização, é notório que até o presente nenhuma pesquisa explorou profundamente os aspectos fundamentais da cristalização para mitigação de *fouling*. Técnicas consolidadas em processos convencionais de cristalização, tais como a semeadura, não são comumente investigadas, apesar da possibilidade de efeitos positivos. Nesse sentido, ainda há muito para ser investigado nesse campo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALKHUDHIRI, A.; DARWISH, N.; HILAL, N. Membrane distil-

ation: A comprehensive review. Desalination, v. 287, p. 2–18, fev. 2012. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0011916411007284>>. Acesso em: 29 mar. 2012.

ANISI, F.; THOMAS, K. M.; KRAMER, H. J. M. Membrane-assisted crystallization: Membrane characterization, modelling and experiments. v. 158, p. 277–286, 2017.

CHABANON, E.; MANGIN, D.; CHARCOSSET, C. Membranes and crystallization processes: State of the art and prospects. Journal of Membrane Science, v. 509, p. 57–67, 2016.

CURCIO, E.; CRISCUOLI, A.; DRIOLI, E. Membrane crystallizers. Industrial and Engineering Chemistry Research, v. 40, n. 12, p. 2679–2684, 2001a.

_____. Membrane Crystallizers. Society, p. 2679–2684, 2001b.

CURCIO, E.; DRIOLI, E. Membrane distillation and related operations - A review. Separation and Purification Reviews, v. 34, n. 1, p. 35–86, 2005.

DI PROFIO, G. Di et al. Membrane crystallization of lysozyme: Kinetic aspects. Journal of Crystal Growth, v. 257, n. 3–4, p. 359–369, 2003.

DI PROFIO, G. et al. Controlling Polymorphism with Membrane-Based Crystallizers: Application to Form I and II of Paracetamol. Chemistry of Materials, v. 19, n. 10, p. 2386–2388, 2007a.

_____. Effect of supersaturation control and heterogeneous nucleation on porous membrane surfaces in the crystallization of L-glutamic acid polymorphs. Crystal Growth

- and Design, v. 9, n. 5, p. 2179–2186, 2009.
- _____. Selective glycine polymorph crystallization by using microporous membranes. Crystal Growth and Design, v. 7, n. 3, p. 526–530, 2007b.
- DI PROFIO, G.; CURCIO, E.; DRIOLI, E. Supersaturation control and heterogeneous nucleation in membrane crystallizers: Facts and perspectives. Industrial and Engineering Chemistry Research, v. 49, n. 23, p. 11878–11889, 2010.
- DRIOLI, E. Membrane Distillation. [S.I.]: MDPI AG, 2018.
- DRIOLI, Enrico; ALI, A.; MACEDONIO, F. Membrane distillation: Recent developments and perspectives. Desalination. [S.I.: s.n.], 2015.
- DRIOLI, Enrico; DI PROFIO, G.; CURCIO, E. Progress in membrane crystallization. Current Opinion in Chemical Engineering, v. 1, n. 2, p. 178–182, 2012.
- DRIOLI, Enrico; STANKIEWICZ, A. I.; MACEDONIO, F. Membrane engineering in process intensification—An overview. Journal of Membrane Science, v. 380, n. 1, p. 1–8, 2011.
- EDWIE, F.; CHUNG, T.-S. Development of simultaneous membrane distillation-crystallization (SMDC) technology for treatment of saturated brine. v. 98, p. 160–172, 2013.
- FRANCIS, L. et al. Submerged membrane distillation for seawater desalination. Desalination and Water Treatment, v. 55, n. 10, p. 2741–2746, 2015.
- GRYTA, M. Osmotic MD and other membrane distillation variants. Journal of Membrane Science, v. 246, n. 2, p. 145–156, 2005.
- GUGLIUZZA, A.; ACETO, M. C.; DRIOLI, E. Interactive functional poly(vinylidene fluoride) membranes with modulated lysozyme affinity: A promising class of new interfaces for contactor crystallizers. Polymer International, v. 58, n. 12, p. 1452–1464, 2009.
- KHAYET, M.; GODINO, M. P.; MENGUAL, J. I. Thermal boundary layers in sweeping gas membrane distillation processes. AIChE Journal, v. 48, n. 7, p. 1488–1497, 2002.
- KOBER, P. A. Pervaporation, perstillation and percrystallization. Journal of Membrane Science, v. 100, n. 1, p. 61–64, mar. 1995.
- KRAMER, H. J. M. et al. 4.1 Membrane Crystallization Technology and Process Intensification. Compr. Membr. Sci. Eng. (Second Ed. Oxford: Elsevier, 2017. p. 1–7.
- MENG, S. et al. Submerged membrane distillation for inland desalination applications. Desalination, v. 361, p. 72–80, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2015.01.038>>.
- NARIYOSHI, Y. N.; PANTOJA, C. E.; SECKLER, M. M. Evaluation of sodium chloride crystallization in membrane distillation crystallization applied to water desalination. Brazilian Journal of Chemical Engineering, v. 33, n. 3, 2016.
- QUIST-JENSEN, C. A.; MACEDONIO, F.; DRIOLI, E. Membrane crystallization for salts recovery from brine—an experimental and theoretical analysis. Desalination and Water Treatment, v. 57, n. 16, p. 7593–7603, abr. 2016.
- RUIZ SALMÓN, I.; LUIS, P. Membrane crystallization via membrane distillation. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, v. 123, p. 258–271, 2018.
- TAUBER, H.; KLEINER, I. S. NeedleShaped crystals of sodium chloride obtained by percrystallization. J. Am. Chem. Soc., v. 54, p. 2392–2393, 1932.
- VAN DER BRUGGEN, B. Integrated membrane separation processes for recycling of valuable wastewater streams: Nanofiltration, membrane distillation, and membrane crystallizers revisited. Industrial and Engineering Chemistry Research, v. 52, n. 31, p. 10335–10341, 2013.
- ZHANG, X. et al. The study of continuous membrane crystallization on lysozyme. Desalination, v. 219, n. 1–3, p. 101–117, jan. 2008.

AUTORES

*Yuri Nascimento Nariyoshi¹,
Frederico Marques Penha²,
Ligia Carradori Zacharias³,
Carlos Eduardo Pantoja³,
Marcelo Martins Seckler³.*

¹ Universidade Federal do Espírito Santo, Departamento de Engenharias e Tecnologia.

² Delft University of Technology, Process and Energy Department.

³ Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Química.