



M 2020

APROVEITAMENTO ENERGÉTICO DE UM GRADIENTE SALINO

JOÃO NUNES GUIMARÃES

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA
À FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO EM
ENGENHARIA QUÍMICA

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Aproveitamento Energético de um Gradiente Salino

Dissertação de Mestrado

de

João Nunes Guimarães

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

EDP Produção



Orientador na FEUP: Prof. Adélio Mendes

Orientador na Empresa: Eng. Nuno Osório



julho de 2020

Agradecimentos

Aos meus pais, que sempre me apoiaram não só nesta etapa do meu desenvolvimento académico, mas sim ao longo de todo o meu percurso. Obrigado por me amarem incondicionalmente.

À minha família por todo o apoio que me deram.

Ao Professor Adélio Mendes, um forte elogio por toda a ajuda e compreensão na altura da escolha do tema e ainda nas questões burocráticas que se seguiram. Fico extremamente agradecido por toda a disponibilidade e apoio que me deu durante a elaboração da dissertação.

Um reconhecimento enorme ao Engenheiro Nuno Osório, incansável no apoio que deu não só ao longo de toda a tese, mas também na fase burocrática inicial. Fico extremamente agradecido por toda a partilha de conhecimentos e experiências, bem como, pela motivação constante na realização desta tese.

A toda a equipa da EDP Produção, pela forma como me acolheram e integraram no grupo. Um agradecimento especial, ao Engenheiro José Paixão por toda a partilha de informação sobre a temática e ainda pela troca de opiniões.

À minha namorada, Beatriz, obrigado por todo o teu apoio incondicional, especialmente durante os vários serões em frente ao computador. Fico te eternamente grato por sempre acreditares em mim e por seres o meu porto seguro. Obrigado por seres a pessoa incrível que és.

Ao Diogo, João, Jorge e Tiago, obrigado por todos os momentos que propiciaram e por esclarecerem todas as dúvidas existenciais que foram surgindo ao longo destes 5 anos.

Ao Filipe, Hugo, Pedro, Tiago e Vasco, obrigado por todas as histórias e momentos inesquecíveis que passamos juntos.

A todos os outros que contribuíram de qualquer forma para a elaboração deste trabalho, muito obrigado.

O Professor Adélio Mendes, orientador desta dissertação, é membro integrado do LEPABE - Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente Biotecnologia e Energia, financiado por: Financiamento Base - UIDB/00511/2020 da Unidade de Investigação - Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente, Biotecnologia e Energia - LEPABE - financiada por fundos nacionais através da FCT/MCTES (PIDDAC);

Resumo

Devido à crise climática pela qual passamos, as energias renováveis têm ganho um crescente foco nas últimas décadas. Assim, nesta dissertação será apresentada e estudada uma fonte de energia renovável denominada por energia de um gradiente salino.

Os objetivos delineados nesta dissertação foram avaliar o potencial de produção de energia elétrica desta fonte em Portugal. Para além do mais, foram desenvolvidos, dois modelos, tendo um deles o propósito de analisar a viabilidade de uma instalação num dos estuários estudados: Douro, Mondego, Tejo, Sado e Guadiana. Enquanto que através do outro, com base em características de uma tecnologia capaz de explorar a energia contida num gradiente salino, pode-se desenvolver um pré-projeto de uma instalação piloto apta para realizar um aproveitamento desta fonte de energia renovável.

Ao nível do potencial de produção de energia elétrica nos estuários estudados, concluiu-se que o estuário do Douro apresenta um potencial consideravelmente superior aos restantes. Sendo assim, estudou-se a possibilidade de desenvolver uma instalação neste estuário, constatando-se que a localização da central onde a energia produzida é maior e os custos de capital são menores é na foz do rio Douro.

Quanto ao pré-projeto de uma instalação piloto de Eletrodialise Inversa, concluiu-se que esta tecnologia ainda não é economicamente viável, pois o seu desempenho energético associado ao seu custo de capital não permitem que o seja. Como tal, os cenários da instalação piloto estudados não foram rentáveis. Em suma, determinou-se que o preço das membranas de permuta iónica, que integram a tecnologia de Eletrodialise Inversa, teria de ser da ordem dos $4,04 \text{ €} \cdot \text{m}^{-2}$ de modo a que a tecnologia fosse economicamente viável.

Palavras Chave (Tema):

Gradiente salino; Eletrodialise inversa; Membranas de permuta iónica; Potencial

Abstract

Due to the climate crisis that we are going through, renewable energies have gained an increasing focus in recent decades. Thus, in this dissertation a renewable energy source called energy from a salinity gradient will be presented and studied.

The aims defined in this dissertation were to evaluate the potential of electric energy production from this source in Portugal. In addition, two models were developed, one of them having the purpose of analyzing the feasibility of an installation in one of the studied estuaries: Douro, Mondego, Tejo, Sado and Guadiana. The other model, based on the characteristics of a technology capable of exploring the energy contained in a salinity gradient, it is possible to develop a pre-project of a pilot installation capable of making use of this renewable energy source.

Regarding the potential of electric energy production in the studied estuaries, it was concluded that the Douro estuary has a potential considerably higher than the others. Therefore, the possibility of developing a power plant in this estuary was studied, it was verified that the location of the plant where the energy produced is higher and capital costs are lower is at the mouth of the Douro River.

As for the pre-project of a pilot plant of Reverse Electrodialysis, it was concluded that this technology is not yet economically viable, as its energy performance associated with its cost of capital does not allow it to be so. As such, the pilot plant scenarios studied were not profitable. To conclude, it was determined that the price of ion exchange membranes, which integrate the Reverse Electrodialysis technology, would have to be of the order of $4.04 \text{ €}\cdot\text{m}^{-2}$ for the technology to be economically viable.

Key words (Theme):

Salinity gradient; Reverse electrodialysis; Ion exchange membranes; Potential

Declaração

Declara, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

Porto, 6 Julho 2020



(João Guimarães)

Índice

1	Introdução.....	1
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projeto	1
1.2	Apresentação da Empresa	2
1.3	Contributos do Trabalho.....	2
1.4	Organização da Tese	2
2	Contexto e Estado da Arte	3
2.1	Energia de um Gradiente Salino.....	3
2.2	Eletrodiálise Inversa - RED	5
2.2.1	Membranas de Permuta Iónica.....	5
2.2.2	Espaçadores e Compartimentos das Soluções.....	9
2.2.3	Eléktodos e Eletrólito.....	11
2.2.4	Configurações de escoamento numa célula RED.....	13
2.2.5	Transporte Iónico numa Pilha RED	14
3	Modelos Desenvolvidos.....	16
3.1	Modelo RED.....	16
3.1.1	Potência gerada por uma pilha (<i>stack</i>) RED	16
3.1.2	Perdas de Carga numa Instalação RED	22
3.2	Modelo Termodinâmico	24
4	Resultados e Discussão.....	25
4.1	Potencial Termodinâmico em Portugal	25
4.1.1	Estuário do Douro	25
4.1.2	Estuário do Tejo.....	27
4.1.3	Outros Estuários	29
4.2	Modelo Termodinâmico - Estuário do Douro.....	29
4.2.1	Modelo Termodinâmico: Primeiro Cenário	31
4.2.2	Modelo Termodinâmico: Segundo Cenário.....	32
4.2.3	Modelo Termodinâmico: Terceiro Cenário.....	34

4.3	Modelo RED - Instalação piloto no Ribatejo	35
4.3.1	Condições de operação / Projeto de uma pilha	35
4.3.2	Otimização Energética de uma Instalação piloto.....	38
4.3.3	Análise / Otimização Económica de uma Instalação piloto.....	41
4.3.4	Análise Ambiental de uma Instalação piloto	45
5	Conclusões	46
6	Avaliação do Trabalho Realizado	47
6.1	Objetivos Realizados	47
6.2	Sugestões para futuros trabalhos	47
6.3	Apreciação Final	47
7	Referências	48
Anexo A - Propriedades de Membranas de Permuta Iónica		51
Anexo B - Propriedades Termodinâmicas das Soluções		53
Anexo C - Valores de salinidade e de caudais dos rios.....		56
Anexo D - Resultados do Modelo Termodinâmico.....		66
Anexo E - Resultados do Modelo RED		68

Lista de Figuras

<i>Figura 1 - Representação esquemática de uma célula de Eletrodialise Inversa (adaptado de [1]).</i>	5
<i>Figura 2 - Representação esquemática da distribuição iônica na interface membrana-solução e o correspondente potencial em função da distância (adaptado de [7]).</i>	6
<i>Figura 3 - Resistência da célula, para espaçadores com 0,2 mm e 0,5 mm de espessura, em função da velocidade do escoamento (extraído de [10]).</i>	9
<i>Figura 4 - Resistência da pilha, para espaçadores condutores ou não condutores, em função da velocidade do escoamento (extraído de [13]).</i>	10
<i>Figura 5 - A) Eficiência Energética em função da fração de água do mar alimentada à célula. Nas Figuras B), C), D) a energia disponível no sistema por m³ de água do rio alimentada encontra-se dividida em perdas energéticas e energia extraída ao sistema, para cada uma das configurações (adaptado de [16]).</i>	13
<i>Figura 6 - Circuito elétrico equivalente de uma célula RED (extraído de [18]).</i>	17
<i>Figura 7 - Representação do transporte de espécies iônicas e de solvente numa célula RED.</i>	20
<i>Figura 8 - Potencial termodinâmico de produção de energia elétrica na foz do estuário do Douro para os anos 2013 e 2015.</i>	26
<i>Figura 9 - Potencial termodinâmico do Douro para os anos 2013 e 2015, utilizando uma solução diluída proveniente de montante da obra de retenção.</i>	27
<i>Figura 10 - Potencial termodinâmico de produção de energia elétrica na foz do estuário do Tejo para os anos 2012 e 2016.</i>	28
<i>Figura 11 - Potencial Termodinâmico de produção de energia elétrica do Tejo para os anos 2012 e 2016, utilizando uma solução diluída distante da foz.</i>	29
<i>Figura 12 - Resistência de uma célula em função da concentração da solução diluída alimentada. As resistências de ambas as membranas são 1 $\Omega \cdot \text{cm}^2$. O comprimento e largura da célula são 30 cm. As velocidades superficiais das soluções são 2 $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ e a concentração da solução alimentada é 3 M.</i>	35
<i>Figura 13 - Potência por unidade de área de uma célula em função do tempo de residência das soluções. Em que as concentrações das soluções são 0,1 M e 0,5 M. As dimensões de uma membrana consideradas são 30 cm de comprimento e de largura.</i>	36
<i>Figura 14 - Diferença de potencial da célula em função da sua intensidade de corrente. As concentrações das soluções são 0,1 M e 0,5 M, sendo a velocidade superficial para ambas as soluções de 2 $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$. As dimensões de uma membrana consideradas são 30 cm de comprimento e de largura.</i>	37
<i>Figura 15 - Potência por unidade de área para diferentes pares de membrana. As membranas apenas foram emparelhadas se possuísem o mesmo fabricante (adaptado de [47-51]).</i>	38

<i>Figura B.1 - Potência da pilha por unidade de área em função a difusividade do cloreto de sódio nas membranas de permuta iônica.</i>	54
<i>Figura B.2 - Massa volúmica da solução em função da concentração de cloreto de sódio da solução, para 3 temperaturas diferentes (adaptado de [26]).</i>	54
<i>Figura B.3 - Viscosidade da solução em função da concentração de cloreto de sódio da solução, para 3 temperaturas diferentes (adaptado de [30]).</i>	55
<i>Figura C.1 - Potencial de produção de energia elétrica na foz do estuário do Mondego para os anos 2012 e 2013.</i>	59
<i>Figura C.2 - Potencial termodinâmico de produção de energia elétrica na foz do estuário do Sado para os anos 2007 e 2016.</i>	62
<i>Figura C.3 - Potencial termodinâmico de produção de energia elétrica na foz do estuário do Guadiana para os anos 2014 e 2017.</i>	64
<i>Figura D.1 - Trajeto Crestuma-foz para as 3 Variantes (extraído de [65]).</i>	67
<i>Figura D.2 - Resultados do Modelo Termodinâmico para todos os cenários/variantes.</i>	67
<i>Figura E.1 - Planta da instalação RED (não está à escala) e os circuitos hidráulicos de alimentação e descarga de soluções (adaptado de [65]).</i>	68
<i>Figura E.2 - Parâmetros do modelo estatístico realizado no software JMP</i>	69
<i>Figura E.3 - Parâmetros do modelo estatístico realizado no software JMP.</i>	71

Lista de Tabelas

<i>Tabela 1 - Potenciais teóricos para os estuários do Mondego, Sado e Guadiana</i>	<i>29</i>
<i>Tabela 2 - Locais de captação de soluções nos 3 cenários</i>	<i>30</i>
<i>Tabela 3 - Principais resultados do primeiro cenário.....</i>	<i>32</i>
<i>Tabela 4 - Resultados do segundo cenário para 7 meses de operação.....</i>	<i>33</i>
<i>Tabela 5 - Resultados do terceiro cenário para 9 meses de funcionamento</i>	<i>34</i>
<i>Tabela 6 - Características dos espaçadores, com filamentos cilíndricos, utilizados no modelo RED (extraído de [52]).....</i>	<i>38</i>
<i>Tabela 7 - Limites inferior e superior dos fatores do projeto em estudo com o objetivo de maximizar a energia gerada numa instalação RED</i>	<i>40</i>
<i>Tabela 8 - Valores otimizados dos fatores do projeto que maximizam a energia produzida na instalação</i>	<i>40</i>
<i>Tabela 9 - Energia mensal e anual produzida na instalação piloto RED.....</i>	<i>41</i>
<i>Tabela 10 - Valores limite dos fatores de projeto em estudo com o objetivo de maximizar a potência por unidade de área de membrana de uma pilha RED.....</i>	<i>42</i>
<i>Tabela 11 - Valores otimizados dos fatores que maximizam a potência por unidade de área de membrana de uma pilha RED.....</i>	<i>42</i>
<i>Tabela 12 - Energia mensal e anual produzida pela instalação piloto RED, para os 3 cenários em estudo</i>	<i>43</i>
<i>Tabela 13 - Custos de capital, receitas anuais e custos de operação e manutenção para cada um dos cenários em estudo.....</i>	<i>44</i>
<i>Tabela 14 - LCOE dos vários cenários estudados.....</i>	<i>45</i>
<i>Tabela A.1 - Características de membranas de permuta iónica estudadas na literatura (extraído de [55-57])</i>	<i>51</i>
<i>Tabela A.2 - Características atuais de membranas de permuta iónica disponíveis comercialmente (extraído de [47-51]).....</i>	<i>52</i>
<i>Tabela B.1 - Parâmetros de funções termodinâmicas para eletrólitos aquosos de cloreto de sódio a 25 °C de 0 a 6 M (extraído de [23])</i>	<i>53</i>
<i>Tabela C.1 - Salinidade e Concentração Molar de cloreto de sódio na foz do estuário de Douro desde fevereiro de 2002 até janeiro de 2003 (adaptado de [36])</i>	<i>57</i>
<i>Tabela C.2 - Concentrações Médias Molares de cloreto de sódio a montante da barragem de Crestuma para um espaço temporal de 2015 até 2019 (adaptado de [41]).....</i>	<i>57</i>

<i>Tabela C.3 - Caudais efluentes médios mensais na barragem de Crestuma para os anos de 2013 e de 2015 (extraído de [40])</i>	<i>58</i>
<i>Tabela C.4 - Salinidade e Concentração Molar de cloreto de sódio na foz do estuário do Mondego desde 2010 até 2016 (adaptado de [42])</i>	<i>58</i>
<i>Tabela C.5 - Caudais efluentes médios mensais na Estação Açude Ponte Coimbra para os anos de 2012 e de 2013 (extraído de [40])</i>	<i>59</i>
<i>Tabela C.6 - Salinidade e Concentração Molar de cloreto de sódio na foz do estuário do Tejo desde 2010 até 2016 (adaptado de [42])</i>	<i>60</i>
<i>Tabela C.7 - Salinidades e Concentrações Médias Molares de cloreto de sódio em Vila Franca de Xira de 1980-1983 e ainda 1989.....</i>	<i>60</i>
<i>Tabela C.8 - Caudais médios mensais corrigidos com base nos dados da Estação Almourol para os anos de 2012 e de 2016 (extraído de [40])</i>	<i>61</i>
<i>Tabela C.9 - Salinidade e Concentração Molar de cloreto de sódio na foz do estuário do Tejo desde 2010 até 2016 (adaptado de [42])</i>	<i>61</i>
<i>Tabela C.10 - Caudais médios mensais com base nos dados da Estação Moinho da Gamitinha para os anos de 2007 e de 2016 (extraído de [40]).....</i>	<i>62</i>
<i>Tabela C.11 - Salinidade e Concentração Molar de cloreto de sódio na foz do estuário do Guadiana desde 2012 até 2013 (adaptado de [63])</i>	<i>63</i>
<i>Tabela C.12 - Caudais médios mensais corrigidos com base nos dados da Estação Pulo do Lobo para os anos de 2014 e de 2017 (extraído de [40]).....</i>	<i>64</i>
<i>Tabela D.1 - Regressões lineares de cada mês para cada variante</i>	<i>66</i>
<i>Tabela E.1 - Características dos diferentes trajetos que compõe o circuito hidráulico</i>	<i>69</i>
<i>Tabela E.2 - Quedas de pressão ao longo do circuito hidráulico, bem como as pressões de descarga para os 2 percursos críticos diferentes</i>	<i>70</i>
<i>Tabela E.3 - Características dos diferentes trajetos que compõe o circuito hidráulico para o Cenário com 1000 pilhas RED.</i>	<i>71</i>
<i>Tabela E.4 - Características dos diferentes trajetos que compõe o circuito hidráulico para o Cenário com 625 pilhas RED.....</i>	<i>72</i>
<i>Tabela E.5 - Características dos diferentes trajetos que compõe o circuito hidráulico para o Cenário com 250 pilhas RED.....</i>	<i>72</i>
<i>Tabela E.6 - Quedas de pressão ao longo do circuito hidráulico, bem como as pressões de descarga para os 2 percursos críticos diferentes, para o Cenário com 1000 pilhas RED.....</i>	<i>73</i>
<i>Tabela E.7 - Quedas de pressão ao longo do circuito hidráulico, bem como as pressões de descarga para os 2 percursos críticos diferentes, para o Cenário com 625 pilhas RED</i>	<i>74</i>

Tabela E.8 - Quedas de pressão ao longo do circuito hidráulico, bem como as pressões de descarga para os 2 percursos críticos diferentes, para o Cenário com 250 pilhas RED 75

Tabela E.9 - Custos dos vários componentes da instalação RED 76

Notação e Glossário

b	Largura da membrana	m
C	Concentração da solução	$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$
D	Diâmetro da tubagem	m
D_i	Difusividade do soluto iónico na membrana	$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
D_p	Diâmetro da partícula	m
E	Diferença de potencial	V
f	Fator de atrito	
F	Constante de Faraday	$\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$
$f_{C/D}$	Fatores efeito sombra do espaçador	
G	Energia livre de Gibbs	J
I	Intensidade de corrente	A
J	Fluxo molar	$\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$
J^V	Fluxo volúmico	$\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$
L	Comprimento da membrana	m
L_p	Coefficiente de permeabilidade da água na membrana	$\text{m}\cdot\text{Pa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
L_{trajeto}	Comprimento da tubagem	m
k	Coefficiente de perda de carga localizada	
m	Massa	kg
$\dot{m}$	Caudal mássico	$\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$
M	Massa molar	$\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$
$\dot{n}$	Caudal molar	$\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$
N_k	Número de intervalos	
N_{pm}	Número de pares de membranas	
N_{REDS}	Número de pilhas de eletrodialise inversa	
p	Pressão	Pa
P	Potência	W
Q	Caudal	$\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$
$\mathcal{R}$	Constante dos gases perfeitos	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
R	Resistência	Ω
SD	Grau de Swelling	%
t_r	Tempo de residência	s
T	Temperatura	K
V	Velocidade	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
V_{OC}	Diferença de potencial de circuito aberto	V
z_i	Carga do ião	
Re	Número de Reynolds	

Letras gregas

α	Seletividade de uma membrana de permuta iónica	
γ	Coefficiente de atividade	
δ	Espessura	m
ε	Porosidade do espaçador	
ε_R	Rugosidade da tubagem	m
Λ	Condutividade	$\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$
μ	Potencial eletroquímico	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
μ_{visc}	Viscosidade	$\text{Pa}\cdot\text{s}$
ρ	Massa volúmica	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
ϕ	Coefficiente osmótico	

Índices

<i>C</i>	solução concentrada
<i>cel</i>	célula
<i>D</i>	solução diluída
<i>ext</i>	externa
<i>i</i>	índice ou contador
<i>M</i>	mistura
<i>m</i>	membrana
<i>s</i>	solução

Lista de Siglas

AEM	Anion Exchange Membrane
CAPMIX	Capacitive Mixing
CDLE	Capacitive Double Layer Expansion
CDP	Capacitive Donnan Potential
CEM	Cation Exchange Membrane
FCD	Fixed Charge Density
IEC	Ion Exchange Capacity
IPH	Índice de Produtibilidade Hidroelétrica
ITA	Instalação de Tratamento de Água
LCOE	Levelized Cost of Electricity
MEB	Mixing Entropy Battery
PRO	Pressure Retarded Osmosis
RED	Reverse Electrodialysis
RED-HE	Reverse Electrodialysis - Heat Engine
SGE	Salinity Gradient Energy
VAL	Valor Atual Líquido

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

Atualmente, existe uma grande variedade de opções para a produção de energia elétrica, de modo a se colmatar as necessidades energéticas de uma população. A exploração de fontes de energia não renováveis acarreta graves impactos ambientais, como as emissões de gases efeito de estufa nas centrais termoelétricas. Além disso, para gerar eletricidade a partir de combustíveis fósseis, em países que não os possuam naturalmente no seu território, como é o caso de Portugal, é necessário fazer a importação dos mesmos. Desta forma, ficasse energeticamente dependente de terceiros para se satisfazer as necessidades energéticas básicas.

Nos últimos tempos, Portugal tem seguido a tendência global de investir numa produção energética a partir de fontes de energia renováveis e sustentáveis, de maneira a se ultrapassar os obstáculos associados à exploração de fontes não renováveis, mencionados anteriormente. Como tal, nos últimos anos uma grande parte da energia elétrica gerada em Portugal advém de fontes renováveis. Contudo, as fontes de energia renováveis têm a desvantagem de serem intermitentes fazendo assim com que a produção de energia através das mesmas não seja contínua. Uma forma de se tentar assegurar uma produção energética constante a partir de fontes renováveis é possuir um leque variado das mesmas. Por norma, existe uma certa complementaridade entre as diversas fontes, por exemplo: em períodos mais ventosos e com maior precipitação, a produção de energia em parques fotovoltaicos será baixa, contudo o contrário será verificado nas centrais hidroelétricas e nos parques eólicos.

Um dos objetivos deste trabalho passa por analisar o potencial, existente em Portugal, de uma fonte de energia renovável denominada por energia de um gradiente salino. Para além do mais, será também feito um levantamento de fornecedores e de especificações técnicas de uma tecnologia capaz de realizar um aproveitamento energético desta fonte renovável.

Por fim, serão também elaborados dois modelos, um deles com base na tecnologia estudada, de modo a se poder desenvolver um pré-projeto de uma instalação apta para explorar a energia contida num gradiente salino. O outro com o objetivo de se analisar a viabilidade de uma instalação nos extremos de um estuário.

1.2 Apresentação da Empresa

A visão da EDP assenta em ser “uma empresa global de energia, líder em criação de valor, inovação e sustentabilidade”. Esta rege-se por três valores fundamentais: Inovação, Sustentabilidade e Humanização.

A EDP Produção foca-se na gestão e otimização de ativos hídricos e térmicos, sendo que conta com um parque electroprodutor composto por 62 centrais hidroelétricas, 3 termoelétricas e uma central de cogeração, fornecendo energia a todo o país. Em 2020, a EDP conta com uma capacidade instalada de 11 335 MW, em Portugal. Para além do mais, promove projetos inovadores nas mais diversas áreas como empreendedorismo, educação e cultura e ainda solidariedade.

1.3 Contributos do Trabalho

O trabalho desenvolvido nesta dissertação contribui para se ter uma melhor perceção do potencial de uma fonte de energia renovável que advém da exploração de um gradiente salino, existente em Portugal continental. Além disso, é estudado a acoplação de uma instalação apta para realizar um aproveitamento energético de um gradiente salino, com uma central hidroelétrica ou termoelétrica/dessalinização. Por fim, é analisado a viabilidade da exploração da energia contida num gradiente salino, para os diferentes cenários estudados.

1.4 Organização da Tese

Esta dissertação divide-se em seis capítulos. No primeiro capítulo, Introdução, é feita uma breve apresentação do projeto, descrevendo uma perspetiva geral do problema em estudo e enumerando os objetivos e modelos utilizados. No capítulo seguinte, Contexto e Estado de Arte, foi abordada uma revisão de literatura sobre a fonte de energia renovável em análise, e principalmente, sobre o funcionamento da tecnologia de eletrodialise inversa e os seus componentes. No capítulo três, Modelos Desenvolvidos, é explicado detalhadamente os modelos utilizados nesta dissertação. No quarto capítulo, Resultados e Discussão, são apresentados e analisados os resultados obtidos pelos dois modelos desenvolvidos, onde através desses foi avaliada a viabilidade de duas instalações diferentes: uma delas acoplada a uma central termoelétrica e a outra a uma central hidroelétrica. No capítulo seguinte, Conclusões, são sumariados os resultados e as ilações a retirar do exercício desta tese. Por fim, no sexto capítulo, Avaliação do Trabalho Realizado, é feito não só um balanço entre os objetivos delineados e os alcançados, mas também, é sugerido uma série de propostas para trabalhos no futuro.

2 Contexto e Estado da Arte

2.1 Energia de um Gradiente Salino

Energia Azul ou Energia de um Gradiente Salino (SGE), é o nome de uma fonte de energia renovável que advém da conversão de uma diferença de potencial químico entre duas soluções em energia elétrica ou mecânica.^[1] Assim, esta fonte de energia renovável está presente em interfaces entre duas soluções aquosas com concentrações diferentes, sendo a fonte mais convencional quando um rio desagua no mar, estuário.^[2] Quando ocorre uma mistura, espontânea e irreversível, destas soluções (água do mar e do rio) dá-se um acréscimo da entropia do sistema.^[3] No entanto, a valorização de um gradiente salino deve-se a um processo de mistura controlado das duas soluções.^[4]

Por norma, quando existe uma maior disponibilidade desta fonte de energia renovável (meses de inverno), os consumos energéticos da comunidade são superiores, podendo assim, tentar colmatar-se a produção com a procura. Além disso, esta fonte tem a vantagem de ser “despachável”, isto é, como ao longo de todo o ano existe um gradiente salino, por vezes maior outras vezes menor no estuário, é possível decidir quando é que se quer realizar o aproveitamento energético desta fonte e a extensão, dentro do possível, a que se deseja explorá-la. Para além do mais, pode acoplar-se uma instalação que realize um aproveitamento da SGE com uma central hidroelétrica. Desta forma, assegura-se a existência de uma quantidade “quase ilimitada” de uma solução diluída, graças à obra de retenção da central hidroelétrica.

Considera-se que existe um potencial termodinâmico global de 2,4 - 2,6 TW associado apenas a estuários.^[3] Por cada 1 m³ de água do rio que é misturado num volume “infinito” de água do mar seria termodinamicamente possível extrair 2,3 MJ de energia.^[3] Estabelecendo um paralelismo com a energia hídrica, a energia associada ao desaguar de um rio no mar é, em média, (termodinamicamente) equivalente a ter uma queda de água de 240 m.^[2]

A quantidade máxima de trabalho, que pode ser produzida ao misturar duas soluções de concentrações diferentes a uma dada temperatura, é definida pela Energia Livre de Gibbs do processo de mistura (ΔG_{mix}), Equação (1). Onde ΔG_M , ΔG_C , ΔG_D são a Energia Livre de Gibbs da mistura e das soluções concentrada e diluída, respetivamente.^[3]

$$-\Delta G_{mix} = \Delta G_M - (\Delta G_C + \Delta G_D) \quad (1)$$

A Equação (2) permite calcular o potencial termodinâmico da mistura de duas soluções com iões dissolvidos (ΔP_{mix}). Este é deduzido, assumindo que a contribuição volumétrica dos sais dissolvidos é praticamente desprezável comparada com a da água.^[1,5]

$$\Delta P_{mix} = \mathcal{R} \cdot T \cdot \left(\sum_i [C_i \cdot Q_C \cdot \ln(a_i)]_C + \sum_i [C_i \cdot Q_D \cdot \ln(a_i)]_D - \sum_i [C_i \cdot Q_M \cdot \ln(a_i)]_M \right) \quad (2)$$

onde $\mathcal{R}$ é a constante dos gases perfeitos e T a temperatura das soluções. Os parâmetros C_i e a_i , representam a concentração e a atividade do ião i , respetivamente. A variável Q representa o caudal da solução, enquanto os índices C , D e M são referentes à solução concentrada, à diluída e à mistura das duas soluções.

Existem principalmente duas tecnologias capazes de realizar um aproveitamento contínuo de um gradiente salino, sendo estas a Osmose Retardada por Pressurização (PRO) e a Eletrodialise Inversa (RED).^[1] Mistura Capacitativa (CAPMIX) é um tipo de tecnologia que pode ser utilizado, na ótica de armazenamento energético de um gradiente salino. Hoje em dia, esta divide-se em três tecnologias diferentes: Bateria de Mistura Entrópica (MEB), Condensador de Dupla Camada de Expansão (CDLE) e ainda, Condensador do Potencial Donnan (CDP).^[6]

Tal como num processo osmótico, na tecnologia PRO, duas soluções de concentrações de sais diferentes encontram-se separadas por uma membrana semi-permeável à água, e como tal, é estabelecido um gradiente de potencial químico na mesma. Consequentemente, devido ao gradiente imposto, moléculas de água da solução diluída irão permear a membrana até à solução concentrada. Este fenómeno osmótico continuará até os potenciais químicos das duas soluções serem iguais, ou seja, o sistema atingir o equilíbrio.^[7]

A osmose retardada por pressurização pode ser considerada um ponto intermédio entre a osmose e a osmose inversa. Assim, na tecnologia PRO, a solução concentrada é pressurizada, no entanto a diferença de pressões hidráulicas tem de ser inferior à diferença de pressões osmóticas ($\Delta P < \Delta \pi$). Esta pressurização resulta numa diminuição do fluxo de água que atravessa a membrana. A potência que pode ser extraída pela tecnologia PRO, advém da pressurização do fluxo de água que permeou a membrana. Desta forma, a energia produzida por este processo depende, principalmente, de 2 fatores: da pressão aplicada na solução concentrada e do caudal permeado, sendo que este último também depende do primeiro.^[7]

É interessante salientar a versatilidade da tecnologia de Eletrodialise Inversa. Além desta poder realizar um aproveitamento energético de um gradiente salino, pode ser alterada de modo a funcionar como um sistema que execute um aproveitamento energético de calor residual, Eletrodialise Inversa - Motor de Calor (RED-HE).^[8,9] Para além do mais, é também possível converter um sistema de Eletrodialise Inversa numa bateria (“bateria de concentração”). Enquanto o sistema funcionar em modo RED (descarregar), mistura de forma controlada, duas soluções iónicas para a produção de energia elétrica. De outro modo, quando o sistema passa a operar em modo de Eletrodialise (carregar), recupera-se o potencial químico das soluções, para posteriormente se poder extrair energia do sistema.^[1]

2.2 Eletrodialise Inversa - RED

Na Eletrodialise Inversa, duas soluções de sais com concentrações diferentes são alimentadas alternadamente a uma pilha RED. Estas encontram-se separadas por membranas de permuta iónica (AEM e CEM), como se encontra representado na Figura 1.^[10]

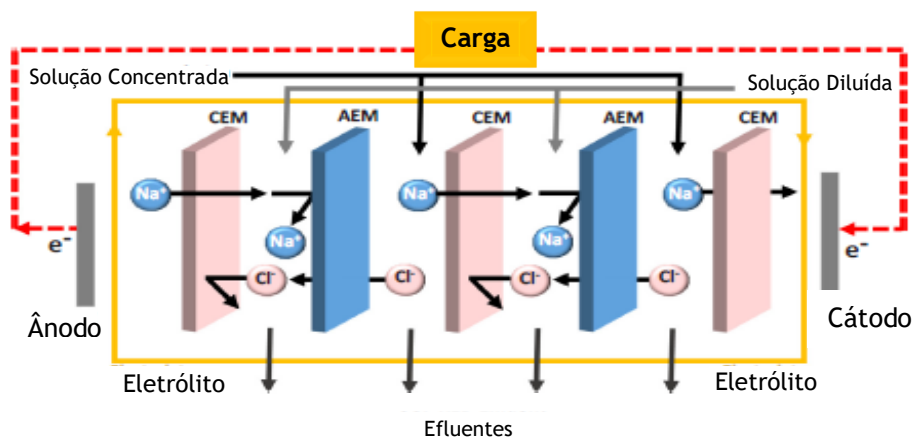


Figura 1 - Representação esquemática de uma célula de Eletrodialise Inversa (adaptado de [1]).

Ao alimentar duas soluções de concentrações de sais diferentes à célula RED estabelece-se uma diferença de concentração entre as mesmas. De forma a que o sistema atinga o equilíbrio, iões presentes na solução concentrada de sal irão migrar até à solução menos concentrada, atravessando uma membrana de permuta iónica. Contudo, estas membranas são seletivas quanto à passagem dos iões. Por um lado, uma membrana de permuta catiónica (CEM), idealmente, permitirá apenas a troca de catiões entre as soluções. Por outro lado, uma membrana de permuta aniónica (AEM), preferencialmente, apenas irá permitir a troca de aniões entre as soluções. Desta maneira, formar-se-á um fluxo de aniões no sentido do ânodo e um fluxo de catiões no sentido do cátodo, como se pode ver na Figura 1. Devido aos catiões que atravessam a última membrana de permuta catiónica, da solução concentrada para a solução do eletrólito em contacto com o cátodo, ir-se-ão dar reações de redução neste compartimento para se manter a neutralidade de cargas. De outra forma, do lado do ânodo, quando os catiões migram da solução do eletrólito para uma solução diluída, acontecerão reações de oxidação, no compartimento do ânodo, de modo a compensar as cargas positivas perdidas. Logo, ao ligar o cátodo ao ânodo por um circuito externo, e mantendo uma alimentação constante de soluções concentradas e diluídas à pilha, ir-se-á verificar a existência de uma corrente elétrica neste circuito.^[7,8]

2.2.1 Membranas de Permuta Iónica

As membranas de permuta iónica são polímeros que contêm grupos iónicos, estas são designadas por polieletrólitos (*polyelectrolytes*). A presença dos grupos iónicos nestes polímeros não só leva a uma forte atração de iões com carga oposta (contra-iões), mas também,

à repulsão de iões com a mesma carga (co-íões). Segundo o Princípio de Exclusão de Donnan, quando uma membrana de permuta iónica está em contacto com uma solução iónica, os iões que possuem a mesma carga que os grupos iónicos fixos na estrutura da membrana são excluídos e não conseguem atravessar a mesma. Assim, devido a fenómenos de exclusão e atração de iões, estabelecer-se-á uma distribuição dos iões quer na solução quer na membrana. Na Figura 2 é demonstrada a distribuição dos co-íões e contra-íões na solução, quando esta está em contacto com uma membrana que possui grupos iónicos negativos na sua estrutura.^[7]

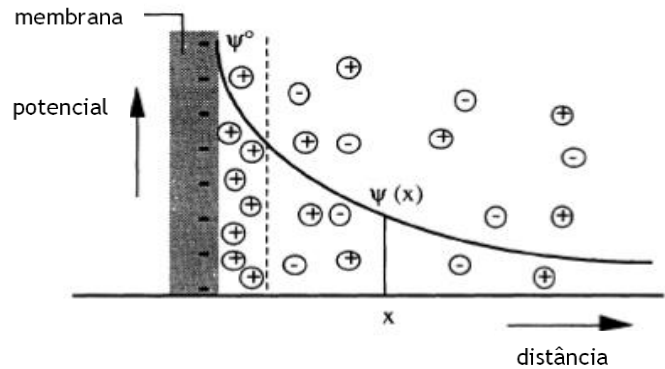


Figura 2 - Representação esquemática da distribuição iónica na interface membrana-solução e o correspondente potencial em função da distância (adaptado de [7]).

Quando a membrana de permuta iónica e a solução adjacente estão em equilíbrio, o potencial eletroquímico do ião (μ_i) ou iões que a membrana permuta é igual na membrana e na solução. O potencial eletroquímico é calculado a partir da Equação (3). O potencial de Donnan (φ_{Donnan}) é o potencial desenvolvido na interface membrana-solução, quando as duas fases estão em equilíbrio. Assim, ao igualar o potencial eletroquímico das duas fases é possível determinar o potencial de Donnan, cuja fórmula se encontra na Equação (4).^[7,11]

$$\mu_i = \mu_i^0 + \mathcal{R} \cdot T \cdot \ln(a_i) + z_i \cdot F \cdot \varphi + \bar{V}_i \cdot P \quad (3)$$

$$\varphi_{Donnan} = \varphi^m - \varphi^s = \frac{1}{z_i \cdot F} \left[\mathcal{R} \cdot T \cdot \ln\left(\frac{a_i^s}{a_i^m}\right) + \bar{V}_i \cdot (P^s - P^m) \right] \quad (4)$$

onde, z_i representa a carga do ião i e F a constante de Faraday. Os índices m e s são referentes à membrana de permuta iónica e à solução adjacente. O termo $\bar{V}_i(P^s - P^m)$ corresponde à *swelling pressure* da membrana, que é idêntica à diferença de pressões osmóticas entre a solução e a membrana.

Graças à distribuição dos co-íões e contra-íões na solução, forma-se uma dupla camada elétrica (EDL). Esta é composta por duas regiões: a faixa de “íões fixos” e a região difusa. Como apresentado na Figura 2, na primeira região, os iões estão “presos” à superfície da membrana, devido a forças elétricas que lhes são impostas pelas cargas fixas à superfície da mesma. A região difusa encontra-se mais distanciada da superfície da membrana, pelo que nesta os iões têm maior mobilidade. O plano de corte que separa estas duas regiões, apresenta um potencial elétrico denominado de potencial zeta (ζ). Como se pode ver na Figura 2, o potencial diminui exponencialmente à medida que nos afastamos da membrana de permuta iónica.^[7,11]

As membranas de permuta iônica podem ser classificadas quanto aos grupos iônicos presentes na sua estrutura. Quando uma membrana contém cargas fixas positivas, ou seja, grupos catiónicos como $-N^+H_2R$, $-N^+HR_2$, $-N^+R_3$, $-P^+R_3$, $-S^+R_2$, na sua estrutura, esta apenas permuta aniões entre duas soluções. Este tipo de polímeros são as membranas de permuta aniônica. No entanto, um polímero que possua cargas fixas negativas, grupos aniônicos como $-SO_3^-$, $-COO^-$, $-PO_3^{2-}$, $-PHO_2^-$, $-SeO_3^-$, permitirá a troca de catiões entre duas soluções. Este segundo tipo de polieletrólitos são membranas de permuta catiónica. Existem ainda outros três grupos de membranas de permuta iônica: anfotéricas, bipolares ou mosaicas. Para estes três casos, as membranas possuem grupos iônicos positivos e negativos e a sua classificação depende da disposição dos mesmos na estrutura das membranas.^[7,11,12]

As membranas de permuta iônica podem também ser classificadas, de acordo com a estrutura e o processo de formação: membranas homogêneas ou heterogêneas. De acordo com a estrutura, as membranas de permuta iônica homogêneas apresentam as cargas fixas uniformemente distribuídas na matriz do polímero. Estas podem ser obtidas, por exemplo, através da polimerização de monómeros funcionais. Já as membranas heterogêneas apresentam, tal como o nome indica, uma irregularidade na presença dos grupos iônicos, isto é, zonas carregadas com grupos iônicos positivos ou negativos (dependendo do tipo de membrana), e zonas não carregadas. Quanto ao processo de formação, podem ser obtidas derretendo e pressionando resinas de permuta iônica com um polímero não carregado.^[11,12]

A quantidade de energia produzida numa pilha RED depende drasticamente das membranas de permuta iônica utilizadas. Deste modo, é ideal ter membranas com resistências ao transporte iônico baixas e seletividades o mais perto possível de 1 (membranas com seletividades iguais a 1 apenas permitem o transporte de contra-iões). Propriedades das membranas como a quantidade de água na matriz polimérica, a Capacidade de Troca Iônica (IEC) e a Densidade de Cargas Fixas (FCD) influenciam diretamente a seletividade e a resistência das membranas e como tal, a potência da pilha. Todavia, a seletividade e a resistência também podem ser influenciadas por fatores externos, como as concentrações das soluções alimentadas ou a temperatura de operação.^[12]

Apesar de na sua maioria, as matrizes das membranas de permuta iônica serem constituídas por polímeros hidrofóbicos, a presença de grupos iônicos na sua matriz leva a que estas tenham uma grande afinidade com a água. Assim, quando estes polímeros estão em contacto com uma solução aquosa têm tendência a aumentar. A quantidade de água numa membrana é avaliada experimentalmente pelo Grau de *Swelling* (*SD*), que é determinado pela Equação (5).^[11,12]

$$SD = \frac{m_{\text{membrana molhada}} - m_{\text{membrana seca}}}{m_{\text{membrana seca}}} \times 100 \quad (5)$$

onde $m_{\text{membrana molhada}}$ e $m_{\text{membrana seca}}$ representam, respetivamente, a massa da membrana seca e molhada.

Assim, para um Grau de *Swelling* elevado, uma membrana terá uma elevada quantidade de água na sua estrutura, aquando o contacto com uma solução aquosa. Um aumento do SD , leva a uma maior condutividade iónica na membrana, diminuindo assim, a resistência ao transporte iónico. Contudo, quantidades de água elevadas na membrana, provocam uma perda funcional da estrutura conduzindo assim, a baixos valores de seletividade.^[12] Como forma de prevenção a matriz polimérica das membranas é *crosslinked*, isto é, quando duas ou mais cadeias poliméricas estabelecem ligações covalentes entre si. Esta estratégia permite a diminuição da afinidade da membrana à água.^[7,12]

Como mencionado anteriormente, a Capacidade de Permuta Iónica (IEC) tem um papel preponderante na membrana de permuta iónica. Esta representa o número de cargas fixas na sua estrutura e expressa-se em mili-equivalentes de grupos iónicos fixos por grama de membrana seca.^[12] De acordo com o Princípio de Exclusão de Donnan, o aumento de grupos iónicos na estrutura da membrana conduz a uma exclusão mais eficaz de co-íões, logo aumentaria a seletividade da membrana.^[7] Contudo, o aumento de cargas fixas na matriz do polímero, leva a que esta tenha uma maior afinidade com a água, o que diminui a seletividade pelo efeito já referido anteriormente.^[12]

Assim, de modo a se poder avaliar melhor o impacto do aumento de grupos iónicos fixos na estrutura da membrana, surge o conceito de Densidade de Cargas Fixas (FCD). Esta propriedade é a razão da Capacidade de Permuta Iónica pelo Grau de *Swelling* e é expresso em mili-equivalentes de cargas fixas por grama de água contida na estrutura da membrana. Quando o valor de Densidade de Cargas Fixas aumenta, a exclusão dos co-íões é mais eficaz, e por isso, a seletividade da membrana também aumenta.^[12]

Um aumento da concentração da solução leva a que a exclusão de co-íões seja cada vez menos eficaz. Deste modo, a concentração de co-íões na membrana irá aumentar, logo a sua seletividade irá diminuir. Outro fator externo que influencia o desempenho de uma membrana é a temperatura. Um aumento de temperatura origina um aumento na mobilidade dos íões, diminuindo, assim, a resistência da membrana.^[7,12]

Na Tabela A.1 é possível observar as características de várias membranas de permuta iónica estudadas na literatura. Todavia, com a contínua evolução tecnológica têm-se obtido membranas de permuta iónica com melhores seletividades e menores resistências, consequentemente, a Tabela A.1 pode já não representar corretamente o contexto atual. Assim, na Tabela A.2 estão presentes algumas das membranas disponíveis comercialmente e ainda as suas características atuais, fornecidas pelos seus fornecedores.

2.2.2 Espaçadores e Compartimentos das Soluções

Os espaçadores têm o propósito de suportarem as membranas de permuta iónica e de garantirem que existe espaço entre as mesmas, no qual as soluções alimentadas possam escoar. Assim, a espessura dos espaçadores será na prática, a espessura dos compartimentos aos quais as soluções são alimentadas. Para além do mais, os espaçadores também promovem a mistura de cada uma das soluções, tendo como objetivo a minimização da polarização da concentração, na interface membrana-solução. Ao diminuir a polarização da concentração está a diminuir-se as resistências não óhmicas da pilha RED, e como tal, a melhorar o seu desempenho.^[12]

A espessura dos espaçadores é um parâmetro de elevada importância, que irá influenciar fortemente a energia produzida pela pilha. Para valores baixos de espessura, as quedas de pressão nos compartimentos das soluções alimentadas aumentam, levando a maiores gastos energéticos na bombagem das soluções. Todavia, para valores altos de espessura, as resistências dos compartimentos das soluções alimentadas aumentam. O facto de as resistências aumentarem com o aumento da espessura dos espaçadores é de elevada importância, especialmente para os compartimentos nos quais são alimentadas as soluções com concentrações de sais inferiores. As resistências destes compartimentos são normalmente mais elevadas devido à baixa condutividade destas soluções.^[10,12]

Devido à presença de espaçadores não condutores, a área ativa das membranas que realiza a permuta iónica entre soluções é diminuída: Efeito Sombra dos Espaçadores (*Spacer Shadow Effect*). Este efeito bloqueia em parte o transporte iónico, aumentando a resistência da pilha RED. Długotłęcki *et al.* confrontaram experimentalmente o uso de dois espaçadores não condutores com diferentes espessuras, numa pilha, à qual foram alimentadas soluções artificiais com as seguintes concentrações: 0,5 M_{NaCl} e 0,017 M_{NaCl}. Nessa experiência compararam a resistência teórica de uma pilha RED com as resistências obtidas por via corrente direta e alternada. Na Figura 3 estão presentes as resistências obtidas por Długotłęcki *et al.*^[10]

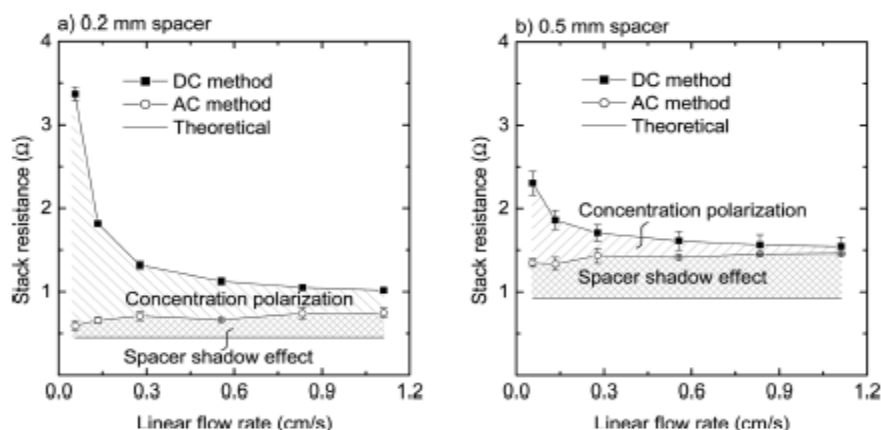


Figura 3 - Resistência da célula, para espaçadores com 0,2 mm e 0,5 mm de espessura, em função da velocidade do escoamento (extraído de [10]).

A resistência teórica da pilha depende das resistências das membranas de permuta iônica, das resistências dos compartimentos onde são alimentadas as soluções e, por fim, da resistência dos eletrodos. Esta última tem um impacto negligenciável para pilhas RED com um número significativo de pares de membranas (células). Pela consulta da figura anterior é possível ver que a resistência teórica para o espaçador de 0,5 mm é superior à do 0,2 mm. Nas duas experiências foram usadas as mesmas membranas, o mesmo número de pares de membranas, e a área de membrana que é bloqueada pelos espaçadores é sensivelmente a mesma. A única variável que foi alterada foi a espessura dos espaçadores. Posto isto, os valores apresentados na Figura 3 comprovam que para espessuras de espaçadores maiores as resistências dos compartimentos, nos quais são alimentadas as soluções, são superiores. Através das medições de resistência via corrente alternada (método AC), é possível excluir o fenómeno de polarização de concentração, logo, o acréscimo na resistência da pilha em relação à resistência teórica deve-se ao Efeito Sombra dos Espaçadores. Independentemente do espaçador não condutor utilizado, o efeito sombra dos espaçadores tem um grande impacto na resistência da pilha RED. O aumento da resistência nas experiências quer para o espaçador de 0,2 mm quer o de 0,5 mm, foi substancial.^[10]

Contudo, é possível minimizar o efeito sombra dos espaçadores, através do uso de espaçadores condutores aniônicos e catiónicos. Długołęcki *et al.*, através de uma experiência semelhante à anterior, onde foram utilizadas as mesmas membranas, o mesmo número de pares de membranas e o mesmo tipo de soluções concentradas e diluídas, avaliaram a influência de espaçadores condutores e não condutores na resistência de uma pilha RED. Na Figura 4 encontram-se representados os valores obtidos por Długołęcki *et al.*^[13]

A área bloqueada pelo espaçador não condutor e pelo espaçador condutor é a mesma. Consequentemente, pela análise das resistências obtidas pelo método de corrente alternada na Figura 4, é de fácil compreensão, que o uso de espaçadores condutores minimiza drasticamente o efeito sombra dos mesmos. Portanto, a resistência da pilha é inferior e como tal, é possível obter melhores performances.^[13]

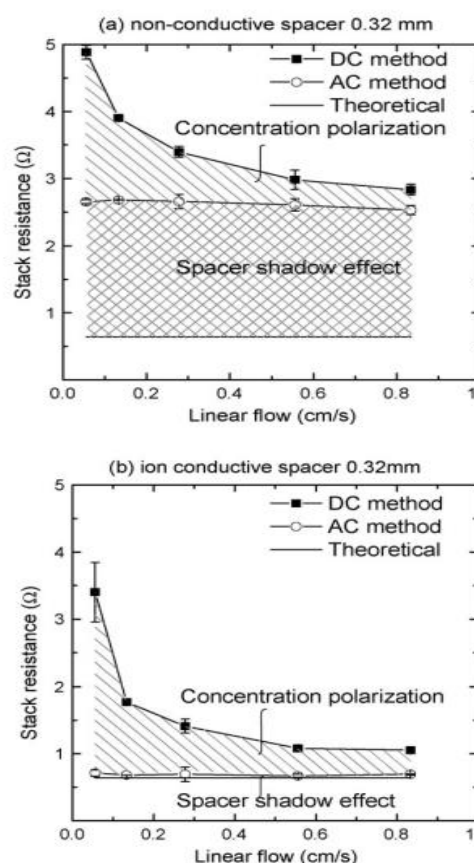


Figura 4 - Resistência da pilha, para espaçadores condutores ou não condutores, em função da velocidade do escoamento (extraído de [13]).

Outra forma de minimizar ou até mesmo eliminar o efeito sombra dos espaçadores, é através do uso de membranas de permuta iónica perfiladas. Estas membranas apresentam relevo com padrões geométricos bem definidos na sua superfície, como por exemplo em pilar ou em ondas. Estas membranas são equiparáveis a um espaçador condutor, pois garantem uma espessura para os compartimentos aos quais são alimentadas as soluções e ainda asseguram uma boa mistura das mesmas.^[12,14]

2.2.3 Eléktrodo e Eletrólito

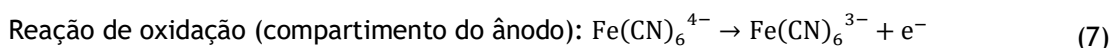
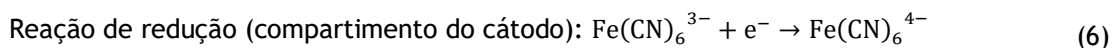
Os sistemas eléctrodo (*Electrode systems*) são compostos pelos eléctrodos: ânodo e cátodo, pelos eletrólitos que estão em contacto com os eléctrodos, pelos equipamentos responsáveis pela recirculação do eletrólito na pilha (se existir recirculação) e ainda pelas membranas de permuta iónica que separam o compartimento do eléctrodo da restante pilha RED. É graças a estes sistemas que é possível converter os fluxos iónicos em corrente eléctrica, devido às reacções de redução que se dão no compartimento do cátodo e às reacções de oxidação que se dão no compartimento do ânodo.^[12,15]

Os sistemas eléctrodos, com recirculação do eletrólito, são classificados quanto à existência, ou não, de reacções opostas nos diferentes eléctrodos. Para sistemas em que as reacções que ocorrem no compartimento do ânodo não são inversas às do cátodo são sistemas onde existe produção de gases. Por norma, para este tipo de sistemas dão-se reacções de redução da água no cátodo, produzindo hidrogénio e reacções de oxidação no ânodo produzindo cloro, sendo que devido a este ser altamente corrosivo, o eléctrodo e a membrana de permuta iónica que compõem o compartimento do ânodo podem ser danificados. Na ótica de produção de energia eléctrica através de uma pilha RED, estes sistemas não são ideais em virtude das perdas energéticas na produção de gases. Além do mais, para estes tipos de sistemas eléctrodos são necessárias pilhas RED grandes, ou seja, com bastantes membranas e compartimentos de soluções alimentadas, de modo, a se conseguir obter uma diferença de potencial da pilha superior ao potencial de equilíbrio da mesma. Isto deve-se ao facto, que para este tipo de sistemas eléctrodos, o potencial de equilíbrio da pilha é maior devido aos sobrepotenciais de ativação dos eléctrodos serem elevados.^[15]

Os sistemas eléctrodos nos quais as reacções de redução são inversas às reacções de oxidação, são sistemas onde não existe produção de gases nos compartimentos dos eléctrodos, logo, não existem perdas energéticas associadas à geração de gases. Normalmente, estes sistemas têm sobrepotenciais muito menores comparando com o outro tipo de sistema. Isto faz com que pilhas RED com sistemas eléctrodos de reacções opostas tenham potenciais de equilíbrio muito pequenos, o que torna possível ter células com um baixo número de células.^[15]

Dentro dos sistemas elétrodo com reações de redução inversas às reações de oxidação existem dois subgrupos, que se distinguem pelo facto de os elétrodo terem, ou não, um papel ativo nas reações de redução e oxidação. Um exemplo onde os elétrodo estão envolvidos nas reações redox poderá ser o sistema montado por Pattle, no qual usou elétrodo metálicos de cobre e um eletrólito de sulfato de cobre II, sendo que este é recirculado entre os dois compartimentos dos elétrodo. O ânodo é oxidado passando de cobre metálico para cobre II, já no compartimento do cátodo acontece a reação inversa, a redução do ião cobre II, que se encontra dissolvido no eletrólito. Deste modo, o ânodo irá ser consumido na reação de oxidação e o cátodo irá ser formado na reação contrária. Assim sendo, num nível de exploração contínua de um gradiente salino, sistemas em que os elétrodo desempenham um papel ativo nas reações redox não serão o ideal, pois ao fim de algum tempo de operação ter-se-ia de parar e trocar os elétrodo, de modo, a se resolver o problema do desgaste/formação dos mesmos. Todavia, teoricamente, é possível resolver este problema sem ter de se parar o funcionamento da pilha. Ao se trocar as alimentações, ou seja, os compartimentos onde se alimentava uma solução concentrada, passa-se a alimentar uma solução diluída e vice-versa, estar-se-ia a “trocar” o ânodo com o cátodo. Contudo, as geometrias dos compartimentos de uma pilha RED são otimizadas, por exemplo, por norma os compartimentos das soluções diluídas são mais estreitos do que os das soluções concentradas. Isto leva a que ao se alterar as alimentações o aproveitamento energético seja bastante inferior.^[15]

Por fim, ao usar sistemas elétrodo com pares redox homogéneos e elétrodo inertes, deixa de haver necessidade de se trocar o ânodo com o cátodo periodicamente. Este tipo de sistemas é o mais desejável para uma pilha RED pois permite o seu funcionamento contínuo. De modo a diminuir os custos de pilhas RED e tornar a tecnologia mais rentável, tem se substituído os elétrodo metálicos, que possam até conter metais raros, por elétrodo de grafite. Um sistema elétrodo que parece ser amplamente estudado é o uso de grafite como elétrodo, quer para o ânodo quer para o cátodo, com uma solução aquosa de ferrocianeto de potássio como eletrólito. As reações redox que se dão em cada um dos compartimentos, para este tipo de sistema, são apresentadas nas Equações (6) e (7).^[15]



De forma a evitar a passagem do ião ferrocianeto para as soluções concentradas e diluídas alimentadas à pilha, utilizam-se membranas de permuta catiónica que atuam como barreira para os aniões presentes no eletrólito. Outro exemplo de um sistema elétrodo é o uso de elétrodo de grafite com uma solução de cloreto de ferro, sendo que para este sistema são utilizadas membranas de permuta aniónica para reter os iões ferro II/III nos compartimentos dos elétrodo.^[15]

2.2.4 Configurações de escoamento numa célula RED

Uma pilha de Eletrodialise Inversa pode operar numa de três configurações de escoamento diferentes. As duas soluções de concentrações diferentes podem escoar em contra-corrente, em co-corrente ou em cruzado. Contudo, a energia produzida pela pilha RED, mantendo constantes todas as outras variáveis, é diferente para os três tipos de configuração. Vermaas *et al.* compararam através de um modelo teórico, a energia produzida e a eficiência energética nas três configurações para uma célula RED. A célula teria 0,1 m de comprimento e de largura, com compartimentos de 0,1 mm de espessura, aos quais seria alimentada uma solução de 0,513 M de cloreto de sódio (água do mar) e uma solução de 0,017 M de cloreto de sódio (água do rio). O caudal da solução menos concentrada, água do rio, foi admitido constante a $3,33 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, o que equivale a um tempo de residência de 30 segundos. O modelo assume membranas ideais, com seletividades iguais a 1 e que não oferecem resistência ao transporte iónico. Este também não tem em consideração resistências não óhmicas, como a polarização da concentração.^[16] Na Figura 5 a) encontra-se representada a eficiência energética de cada uma das configurações (co-corrente, contra-corrente e cruzado), determinada pelo modelo mencionado, em função da fração da água do mar alimentada à célula, f_{mar} . Esta é igual à razão do caudal de água do mar pela soma dos caudais de água do mar e do rio. Já nas Figuras 5 b), c) e d) é apresentada a energia teórica obtida e a energia perdida, por m^3 de água do rio para cada uma das possíveis configurações, em função da fração da água do mar alimentada à célula RED.

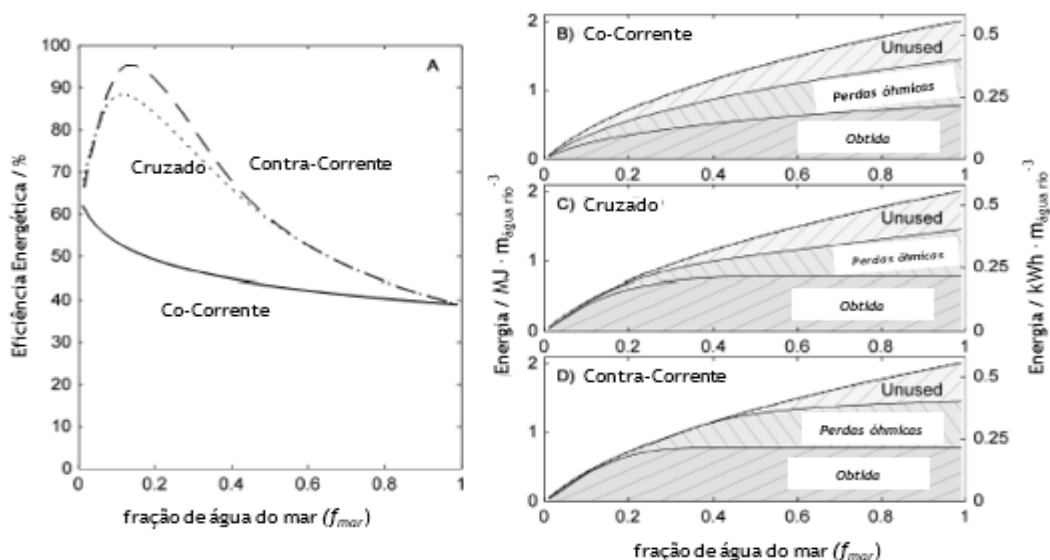


Figura 5 - A) Eficiência Energética em função da fração de água do mar alimentada à célula. Nas Figuras B), C), D) a energia disponível no sistema por m^3 de água do rio alimentada encontra-se dividida em perdas energéticas e energia extraída ao sistema, para cada uma das configurações (adaptado de [16]).

Pela análise da Figura 5 a), uma célula RED com configuração contra-corrente tem um melhor aproveitamento energético em relação às outras duas configurações para frações de solução concentrada entre 0,1 e 0,5. O valor máximo de eficiência energética atingido pela célula RED, com uma configuração em contra-corrente, foi de 95 % e é alcançado para uma fração de 0,13. No entanto, pode ser favorável operar um pilha com frações de solução concentrada superiores ao ponto de eficiência máxima, pois o ganho energético é significativo, enquanto que a perda de eficiência é quase nula. À medida que se aumenta o caudal da solução concentrada, a energia perdida por perdas óhmicas e a energia não aproveitada também aumentam. Logo, pela análise das Figuras 5 c) e d), percebe-se que para as configurações em contra-corrente ou cruzada o proveito energético que provém do aumento da fração de água do mar (assumindo que o caudal da solução diluída se mantém constante), a partir de certo ponto é diminuto.^[16]

2.2.5 Transporte Iónico numa Pilha RED

Os iões são transportados por meio de uma membrana de permuta iónica, de uma solução para outra devido à aplicação de forças sobre estes. As forças motrizes que atuam sobre os iões podem ser expressas pelo gradiente de potencial que é estabelecido ao longo da membrana. Este gradiente acontece, pois, a membrana está em contacto com duas soluções de potenciais diferentes. Assim, por causa das forças que atuam nos iões, estes deslocar-se-ão da solução com maior potencial para a com menor potencial. Como tal, o sistema tem uma tendência natural de caminhar para o equilíbrio, sendo este atingido quando os potenciais das duas soluções forem iguais. Contudo, na Eletrodíálise Inversa não é desejado que o sistema alcance o equilíbrio, pois quando é atingido deixa de haver produção de energia. Deste modo, são continuamente alimentadas soluções que, de seguida, são removidas da pilha RED para se assegurar que o gradiente de potencial se mantém constante.^[7,11]

No caso do transporte de iões em membranas de permuta iónica numa pilha RED, existem dois tipos de gradientes de potencial. O primeiro é um gradiente de potencial químico, formado ao longo da membrana devido à alimentação de duas soluções iónicas com concentrações diferentes que se encontram separadas por uma membrana de permuta iónica. Assim, graças a esta diferença de concentração, os solutos iónicos presentes na solução de maior potencial químico, na solução com uma concentração de sais superior, difundir-se-ão através da membrana até à solução mais diluída. Todavia, o fenómeno de difusão de iões requer que se mantenha a eletroneutralidade no sistema, assim os catiões e aniões presentes na solução de maior concentração terão de se difundir na membrana de permuta iónica, em simultâneo e no mesmo sentido. O fluxo da difusão simultânea de catiões e aniões na membrana (J_i) é dado pela Lei de Fick, apresentada na Equação (8).^[7,11]

$$J_i = -D_i \cdot \frac{dC}{dx} \quad (8)$$

onde D_i representa a Difusividade do soluto iónico (catião mais anião) na membrana.

Como referido no Capítulo 2.2.1, os grupos iónicos contidos nas membranas de permuta iónica provocam fenómenos de atração e exclusão de iões presentes nas soluções iónicas, levando, assim, a uma distribuição não uniforme dos mesmos. Esta distribuição iónica conduz ao desenvolvimento de um potencial elétrico na interface membrana-solução, potencial de Donnan. De acordo com a Equação (4), quanto maior for a atividade (ou para soluções ideais, quanto maior for a concentração) de um ião que será permutado pela membrana, maior será o potencial estabelecido na interface. Assim, quando duas soluções iónicas de concentrações diferentes (estando a admitir-se que se tratariam de soluções ideais, o que apenas seria válido para soluções muito diluídas) se encontram separadas por uma membrana de permuta iónica, será estabelecido um gradiente de potencial elétrico ao longo da membrana. Devido a este gradiente, os contra-íões presentes na solução iónica de maior concentração irão migrar até à solução mais diluída, atravessando a membrana de permuta iónica.^[7,11]

A soma do gradiente de potencial químico com o gradiente de potencial elétrico é referido como o gradiente de potencial eletroquímico. O fluxo de iões numa membrana devido ao gradiente de potencial eletroquímico é dado pela Equação de Nernst-Planck que combina o processo de difusão de Fick com a condução iónica, apresentada na Equação (9).^[7,11]

$$J_i = -D_i \cdot \frac{dC}{dx} - \frac{z_i \cdot F \cdot C_i \cdot D_i}{R \cdot T} \frac{d\varphi}{dx} \quad (9)$$

Contudo, a Equação de Nernst-Planck não tem em conta possíveis fenómenos sinérgicos entre as forças motrizes, podendo assim, dar valores de fluxos iónicos diferentes dos reais.^[11]

Os iões que migram da solução mais concentrada para a solução menos concentrada, por causa do gradiente de potencial elétrico imposto na membrana, estão hidratados. Desta forma, cada ião que migra entre as duas soluções leva consigo n moléculas de água que fazem parte da sua esfera de hidratação. Assim, graças à migração de espécies iónicas dá-se também um transporte eléto-osmótico. Todavia, existem também fluxos osmóticos devido à diferença de concentração entre duas soluções. Este transporte osmótico tem um sentido contrário ao transporte iónico e ao transporte eletro-osmótico, pois o fluxo de água dá-se da solução mais diluída para a solução mais concentrada.^[11]

3 Modelos Desenvolvidos

3.1 Modelo RED

Para se conseguir analisar detalhadamente a viabilidade de uma instalação piloto RED num cenário específico, é necessário desenvolver um modelo teórico que permita quantificar a energia produzida pela mesma. Este modelo foi desenvolvido no *software Engineering Equation Solver* (EES), sendo que a etapa de otimização do modelo foi realizada com o auxílio do *software* de análise estatística JMP.

3.1.1 Potência gerada por uma pilha (*stack*) RED

De forma a desenvolver o modelo foram assumidos os seguintes pressupostos:^[17,18]

- O escoamento nas células é em contra-corrente;
- As células que compõem a pilha RED funcionam da mesma forma;
- As soluções alimentadas às células são soluções aquosas de cloreto de sódio;
- As concentrações apenas variam ao longo do comprimento das membranas (O_z);
- Foram desprezadas resistências não óhmicas;
- Foram desprezados fenómenos de incrustação (*fouling*) nas membranas;
- Foram desprezadas as correntes de curto-circuito iónicas.

Em virtude do terceiro pressuposto, com este modelo não será possível avaliar o impacto de diferentes composições químicas das soluções na produtividade de um sistema RED. Logo, não será possível avaliar o comportamento do sistema na presença de iões multivalentes. Contudo, vários artigos concluem que a presença destes iões nas soluções alimentadas pode levar ao aumento das resistências das membranas, diminuindo a potência produzida numa pilha RED. Para além do mais, iões divalentes podem permear no sentido oposto ao gradiente de concentração, *up-hill transport*, permutando com dois iões monovalentes provenientes da solução de maior concentração. Este fenómeno conduz a uma diminuição da diferença de potencial da pilha, reduzindo o desempenho da mesma.^[12,19]

O uso de soluções salinas naturais como a água do mar ou do rio ou até mesmo de salmouras, sem qualquer tipo de tratamento prévio, pode resultar num decréscimo acentuado da potência de uma pilha, devido a incrustações que possam ocorrer em ambas as membranas. Vermaas *et al.* concluíram que sem o uso de pré-tratamentos, a potência da pilha seria reduzida a 40 % da potência teórica, logo no primeiro dia da experiência. O tipo de incrustações numa membrana de permuta iónica depende das cargas fixas presentes na sua superfície. Uma membrana de permuta aniónica é normalmente mais afetada por incrustações orgânicas como

diatomea (algas unicelulares), mas também, por minerais de argila. Uma membrana de permuta catiónica será mais afetada por incrustações inorgânicas (*scaling*). Neste modelo, não foram considerados fenômenos de incrustação nas membranas, o que resultaria num aumento das resistências das mesmas e numa possível diminuição da sua seletividade. Todavia, é de grande importância entender o impacto que este fenômeno pode ter numa instalação RED. [12,20]

Relativamente ao último pressuposto, existem dois tipos de correntes iónicas parasíticas numa pilha RED: o transporte de co-íões nas membranas de permuta iónica e as correntes de curto-circuito iónicas. Estas últimas, equivalem ao transporte de íões por um percurso diferente do desejado graças a uma diferença de potencial eletroquímico, sendo que o pretendido seria que os íões atravessassem as membranas de permuta iónica. Existem três tipos de correntes de curto-circuito iónico: as associadas às alimentações e descargas de soluções concentradas e diluídas da pilha RED e ainda, as relacionadas com a recirculação do eletrólito. Nos dois casos iniciais (quer para soluções concentradas quer para diluídas), assume-se que os circuitos de alimentação e descarga se encontram dispostos em paralelo como se encontra representado na Figura 1. Assim, por causa da diferença de potencial eletroquímico entre células adjacentes, parte dos íões ir-se-ão deslocar da alimentação da célula onde o potencial é superior para a alimentação da célula adjacente, criando assim uma corrente iónica parasítica. Todavia, as correntes de curto-circuito iónicas associadas às soluções concentradas representam um problema de maior importância, pois a condutividade destas soluções é superior e como tal, estas acontecem em maior escala nas soluções concentradas. De modo a mitigar estas correntes parasíticas, podem utilizar-se várias estratégias, entre elas, reduzir o número de células de uma pilha (pares de membranas) ou realizar uma alimentação/descarga em série (em vez de uma alimentação/descarga em paralelo). Por fim, as correntes de curto-circuito iónico referentes à recirculação do eletrólito podem ser desprezadas utilizando tubagens de recirculação relativamente compridas. [15,21,22]

Como ponto de partida do modelo foi considerado que a pilha é composta por uma única célula, a unidade de repetição de uma pilha RED, representada na Figura 6. A esta serão alimentadas duas soluções de cloreto de sódio em contra-corrente, uma diluída e outra concentrada. Na Figura 6 encontra-se representado o circuito elétrico equivalente de uma célula RED, sendo este constituído por N_k ramos, cada um composto por 4 resistências e 2 fontes de tensão (associadas a cada uma das

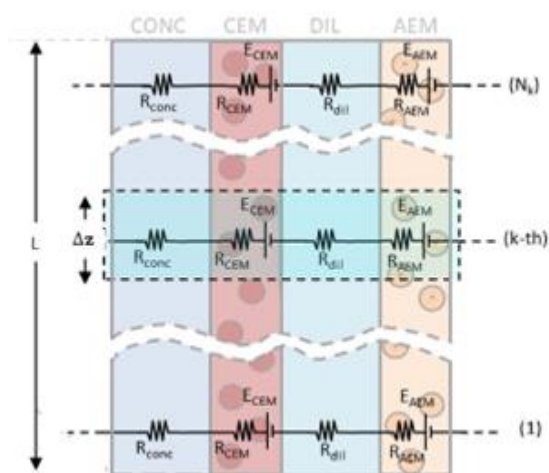


Figura 6 - Circuito elétrico equivalente de uma célula RED (extraído de [18]).

membranas de permuta iônica). Neste modelo, o número de intervalos em que o comprimento da membrana (L) é dividido, depende do comprimento da mesma. Assumiu-se que a distância entre ramos (Δz) seria constante e igual a 1 cm, podendo assim, determinar-se o número de intervalos: $N_k = \frac{L}{\Delta z}$. O valor de Δz é de elevada importância, pois este irá influenciar todas as variáveis do modelo. O objetivo é escolher um valor pequeno o suficiente para que a diferença de potencial da célula se mantenha praticamente constante nesse intervalo, tendo em conta que quanto menor for o valor escolhido, maior será o esforço realizado pelo *software*.^[17,18]

A diferença de potencial de circuito aberto de uma célula RED ($V_{OC; cel}$) é dada pela Equação de Nernst, Equação (10). Esta depende da atividade das soluções e como tal, à medida que as concentrações variam ao longo da célula, o $V_{OC; cel}$ também irá variar. A Equação que permite determinar os coeficientes de atividade das respetivas soluções, $\gamma_C(z)$ e $\gamma_D(z)$, encontra-se no Anexo B.^[10,23]

$$V_{OC; cel}(z) = (\alpha_{AEM} + \alpha_{CEM}) \cdot \frac{R \cdot T}{z_i \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{C_C(z) \cdot \gamma_C(z)}{C_D(z) \cdot \gamma_D(z)} \right) \quad (10)$$

Na Equação (10), α_{AEM} e α_{CEM} são as seletividades das membranas. As variáveis $C_C(z)$ e $C_D(z)$ são as concentrações das soluções concentrada e diluída ao longo da célula e os parâmetros $\gamma_C(z)$ e $\gamma_D(z)$ são os seus coeficientes de atividade.

A resistência de uma célula real é composta por resistências óhmicas e não óhmicas, apresentada pela Equação (11). Um exemplo destas últimas é a resistência associada ao transporte iónico ao longo da dupla camada elétrica (R_{EDL}). Esta resistência tem um maior impacto nos compartimentos onde as concentrações são inferiores, pois a espessura da dupla camada elétrica é inversamente proporcional à raiz quadrada da força iónica.^[11] Devido ao transporte iónico ser mais rápido na membrana do que na própria solução, desenvolve-se uma camada limite de difusão, zona entre a superfície da membrana e o *bulk* da solução. Por um lado, na camada limite de difusão para a solução mais concentrada, nota-se um decréscimo da concentração em relação ao *bulk*. Por outro lado, na camada limite de difusão para a solução menos concentrada observa-se o contrário, um aumento da concentração em relação ao *bulk*. Este fenómeno é denominado por polarização da concentração e acrescenta assim uma resistência não óhmica à célula, devido à diminuição do gradiente de concentrações nas interfaces membrana-solução (R_{DBL}).^[7,24]

$$R_{cel} = R_{ohmicas} + R_{DBL} + R_{EDL} \quad (11)$$

Desprezando as resistências não óhmicas, a resistência da célula (R_{cel}) apenas depende das resistências óhmicas. Estas são constituídas pela resistência dos elétrodos e pelas resistências à condução iónica nas membranas e nos compartimentos, aos quais são alimentadas as soluções. A partir da Equação (12) é possível calcular a resistência da célula RED.^[18]

$$R_{cel}(z) = \frac{R_{AEM} + R_{CEM} + R_D(z) + R_C(z)}{\Delta z \cdot b} + R_{el\acute{e}trodo} \quad (12)$$

Os parâmetros R_{AEM} e R_{CEM} , $R_D(z)$ e $R_C(z)$ e $R_{el\acute{e}trodo}$ representam, respetivamente, as resistências: da membrana de permuta aniônica e catiônica, dos compartimentos diluído e concentrado calculadas a partir das Equações (13) e (14) e a resistência dos elétrodos.^[18] O termo b é referente à largura da membrana de permuta iônica.

$$R_D(z) = f_D \cdot \frac{\delta_D}{\Lambda_D(z) \cdot C_D(z)} \quad (13)$$

$$R_C(z) = f_C \cdot \frac{\delta_C}{\Lambda_C(z) \cdot C_C(z)} \quad (14)$$

A Equação que possibilita calcular as condutividades das respetivas soluções, $\Lambda_C(z)$ e $\Lambda_D(z)$, encontra-se no Anexo B. Os fatores f_D e f_C representam o incremento das resistências, do compartimento diluído e concentrado, devido ao Efeito Sombra dos Espaçadores. O valor máximo que estes fatores corretivos podem assumir é $1 + \frac{A_{esp\acute{a}ssador}}{A_{membrana}}$, sendo que a fração representa a razão entre área do espaçador pela área de uma membrana com o mesmo comprimento e largura que o espaçador. Neste modelo foi assumido que os espaçadores utilizados seriam condutores e como tal, é possível desprezar-se o Efeito Sombra dos Espaçadores pelo que f_D e f_C são iguais a 1.^[10,25] Por fim, os parâmetros δ_D e δ_C representam a espessura de cada um dos compartimentos.

A diferença de potencial da célula, E_{cel} , é igual à diferença de potencial de circuito aberto menos as perdas de potencial por causa das resistências internas da célula. Sabendo que a diferença de potencial da célula é igual ao produto da resistência externa imposta à célula com a corrente elétrica gerada na célula ($R_{ext} \cdot I_{ext}$), é possível determinar a corrente elétrica em cada um dos N_k intervalos, $I_{cel}(z)$. Esta é calculada por meio da Equação (15).^[17,18]

$$E_{cel} = V_{OC; cel}(z) - R_{cel}(z) \cdot I_{cel}(z) - R_{el\acute{e}trodo} \cdot I_{ext} \quad (15)$$

De acordo com a Lei de Kirchhoff, o somatório das correntes dos N_k ramos é igual à corrente que irá passar pelo circuito externo (I_{ext}), mediante a Equação (16). Sabendo o valor da corrente elétrica gerada e da resistência externa é possível calcular a potência da célula, P_{cel} , através da Equação (17).^[17,18]

$$I_{ext} = \sum_{i=0}^{N_k} I_{cel}(z) \quad (16)$$

$$P_{cel} = R_{ext} \cdot I_{ext}^2 \quad (17)$$

Graças à permuta de espécies iônicas e de solvente entre as soluções, as concentrações irão naturalmente variar ao longo do compartimento ao qual são alimentadas (eixo das cotas). Na Figura 7, encontra-se representada, para uma célula, a migração de espécies iônicas, bem como o transporte eletro-osmótico associado a essa migração de cargas. Para além do mais, o transporte osmótico também está apresentado na mesma figura. No entanto, a difusão de espécies iônicas não é representada na Figura 7.^[17,18]

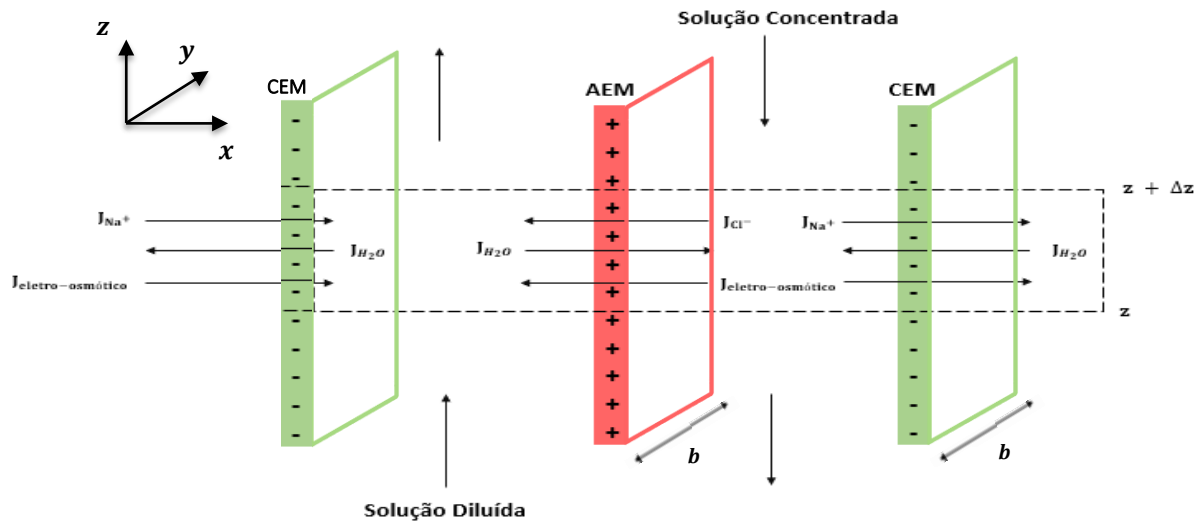


Figura 7 - Representação do transporte de espécies iônicas e de solvente numa célula RED.

Como já foi mencionado no Capítulo 2.2.5, o transporte de iões nas membranas de permuta iónica deve-se a um gradiente de potencial eletroquímico imposto nas mesmas. O transporte de iões numa membrana possui duas componentes diferentes: difusão ou migração de espécies iônicas. A Equação (18), uma simplificação da anterior mencionada Equação de Nernst-Planck, permite determinar o fluxo molar de iões que se deslocam da solução mais concentrada para a menos concentrada atravessando uma membrana de permuta iónica, $J_{iões}$.^[17,18]

$$J_{iões}(z) = J_{Na^+}(z) + J_{Cl^-}(z) = \frac{I_{cel}(z)}{z_i \cdot F \cdot (b \cdot \Delta z)} + \left(\frac{D_{NaCl;AEM}}{\delta_{AEM}} + \frac{D_{NaCl;CEM}}{\delta_{CEM}} \right) \cdot (C_C(z) - C_D(z)) \quad (18)$$

Devido a nenhum fabricante de membranas de permuta iónica mencionar qual o valor da difusividade de cloreto de sódio nas mesmas (D_{NaCl}), usado na Equação (18), foi assumido que este seria igual a $1,00 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, para ambas as membranas.^[17] No Anexo B, encontra-se a análise de sensibilidade efetuada a este parâmetro.

Já a Equação (19) possibilita calcular o fluxo eletro-osmótico gerado pela migração de espécies iônicas, $J_{eletro-osmótico}$.^[17,18]

$$J_{eletro-osmótico}(z) = n_{H_2O} \cdot J_{iões}(z) \quad (19)$$

O fator n_{H_2O} representa a soma do número de moléculas de água que compõem as esferas de hidratação dos íons cloro e sódio, sendo que se considerou que n_{H_2O} é igual a 7.^[25]

Por fim, a Equação (20) tem como propósito o cálculo do fluxo volúmico de água numa membrana de permuta iónica, $J_{H_2O}^V$, gerado pelo gradiente de potencial químico desenvolvido na membrana.^[17,18]

$$J_{H_2O}^V(z) = -(L_{P; AEM} + L_{P; CEM}) \cdot (\nu \cdot \mathcal{R} \cdot T \cdot (\phi_C(z) \cdot C_C(z) - \phi_D(z) \cdot C_D(z))) \quad (20)$$

O fator ν é igual a 2 e representa o número de espécies iónicas em que o soluto se dissocia.^[7] Os parâmetros $L_{P; AEM}$ e $L_{P; CEM}$ são referentes aos coeficientes de permeabilidade da água nas membranas de permuta iónica. A Equação que permite calcular os coeficientes osmóticos das respetivas soluções, $\phi_C(z)$ e $\phi_D(z)$, é exibida no Anexo B.^[23]

De forma a se estimar as concentrações das soluções ao longo do compartimento é necessário realizar um balanço molar a ambas as soluções, Equações (21) e (22).^[17,18]

$$\frac{d(\dot{n}_{NaCl; D}(z))}{dz} = \frac{d(C_D(z) \cdot Q_D(z))}{dz} = J_{iões}(z) \cdot b \quad (21)$$

$$\frac{d(\dot{n}_{NaCl; C}(z))}{dz} = \frac{d(C_C(z) \cdot Q_C(z))}{dz} = J_{iões}(z) \cdot b \quad (22)$$

onde $\dot{n}_{NaCl; D}(z)$ e $\dot{n}_{NaCl; C}(z)$ representam o caudal molar de cloreto de sódio das respetivas soluções ao longo da célula. Já os termos $Q_D(z)$ e $Q_C(z)$ são os caudais volúnicos das soluções ao longo da mesma.

Porém, os caudais volúnicos das soluções variam ligeiramente ao longo dos compartimentos. Assim, são necessárias mais 2 equações que possibilitem fechar o balanço ao sistema. As duas últimas, Equações (23) e (24), são os balanços mássicos a cada um dos compartimentos.^[17,18]

$$\frac{d(\dot{m}_D(z))}{dz} = \frac{d(\rho_D(z) \cdot Q_D(z))}{dz} = J_{iões}(z) \cdot b \cdot [M_{NaCl} + n_{H_2O} \cdot M_{H_2O}] - J_{H_2O}(z) \cdot b \cdot \rho_{H_2O} \quad (23)$$

$$\frac{d(\dot{m}_C(z))}{dz} = \frac{d(\rho_C(z) \cdot Q_C(z))}{dz} = J_{iões}(z) \cdot b \cdot [M_{NaCl} + n_{H_2O} \cdot M_{H_2O}] - J_{H_2O}(z) \cdot b \cdot \rho_{H_2O} \quad (24)$$

onde $\dot{m}_D(z)$ e $\dot{m}_C(z)$ representam o caudal mássico das respetivas soluções ao longo da célula. As massas volúnicas das soluções (ρ_D e ρ_C), que evidentemente também variam ao longo do eixo das cotas, foram calculadas a partir de uma regressão linear, apresentada no Anexo B.^[26] Os termos M_{NaCl} , M_{H_2O} e ρ_{H_2O} representam, respetivamente, as massas molares do cloreto de sódio e da água e ainda a massa volúmica da água.

Após concluído o balanço ao sistema e calculada a potência produzida numa célula, pode agora determinar-se a potência de uma pilha (P_{pilha}), com N_{pm} pares de membranas, demonstrado na Equação (25). Através da Equação (26), é possível calcular a potência da pilha por unidade de área de membrana de permuta iónica utilizada ($P_{d; pilha}$).^[17,18]

$$P_{pilha} = N_{pm} \cdot R_{ext} \cdot I_{ext}^2 \quad (25)$$

$$P_{d; pilha} = \frac{P_{pilha}}{2 \cdot N_{pm} \cdot b \cdot L} \quad (26)$$

Tendo em conta os fenómenos de correntes de curto-circuito iónico foi escolhido um número de pares de membrana pequeno o suficiente, $N_{pm} = 10$, para que ao se desprezar estas correntes parasíticas, os resultados obtidos fossem o menos díspar possível da realidade.^[22,27]

Todavia, mesmo tendo em conta que uma pilha com 10 pares de membranas não possa ser considerada uma pilha com um elevado número de células, a resistência imposta pelos elétrodos ($R_{eletrodo}$) foi desprezada nas Equações (12) e (15).^[10]

3.1.2 Perdas de Carga numa Instalação RED

As quedas de pressão num sistema RED podem ser divididas em dois grupos diferentes: em perdas de carga nos circuitos de alimentação/descarga de soluções e em perdas de carga nos compartimentos com espaçadores. Por um lado, para pilhas com um elevado número de pares de membranas, as quedas de pressão nos circuitos de alimentação/descarga representam a maioria das perdas de carga no sistema. Por outro lado, para pilhas mais pequenas, as perdas de carga nos compartimentos com espaçadores onde escoam as soluções são dominantes. No modelo desenvolvido foi assumido que cada pilha seria composta por 10 células, assim é razoável admitir que as perdas de carga nos compartimentos com espaçadores representam a (quase) totalidade das perdas.^[17,28]

Os compartimentos aos quais são alimentadas as soluções diluídas ou concentradas são assegurados pela presença de espaçadores. Estes espaçadores possuem filamentos/estruturas que incitam a mistura da própria solução visando a minimização do fenómeno de polarização de concentração. No entanto, a presença destes filamentos vai originar perdas de carga superiores do que num cenário em que as soluções escoassem num compartimento sem qualquer tipo de obstrução. Como as velocidades das soluções dentro das células são baixas, a velocidade superficial máxima considerada no modelo foi de $3 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, os números de Reynolds são sempre inferiores a 2000. Assim, pode assumir-se que o escoamento dentro dos compartimentos é um escoamento laminar e consequentemente pode utilizar-se a Equação de Carman-Kozeny para determinar as quedas de pressão nos compartimentos de uma pilha RED, Equação (27).^[29]

$$\Delta p = 150 \cdot \frac{\frac{Q}{b \cdot \delta_{\text{espaçador}}} \cdot \mu_{\text{visc}}}{\Phi_{\text{espaçador}}^2 \cdot D_p^2} \cdot \frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \cdot L \quad (27)$$

As viscosidades das soluções (μ_{visc}) foram calculadas a partir de uma regressão polinomial, apresentada no Anexo B.^[30] Os parâmetros D_p , $\Phi_{\text{espaçador}}$, ε e $\delta_{\text{espaçador}}$ representam o diâmetro equivalente dos filamentos dos espaçadores, esfericidade dos filamentos, a porosidade do espaçador e a espessura do mesmo.^[29]

Porém, como os obstáculos ao escoamento não possuem uma forma esférica, é necessário determinar o diâmetro equivalente dos filamentos dos espaçadores, Equação (28), de modo a se poder utilizar a Equação de Carman-Kozeny.^[29]

$$D_p = \frac{6}{\Phi_{\text{espaçador}} \cdot \frac{S_{\text{filamento}}}{V_{\text{filamento}}}} \quad (28)$$

Os termos $S_{\text{filamento}}$ e $V_{\text{filamento}}$ são a área superficial e o volume de um filamento.

Para uma instalação RED é também vital determinar-se as perdas de carga ao longo do circuito hidráulico. Assim, para cada um dos segmentos que compõe o circuito hidráulico, que garante a alimentação e a descarga de soluções, foi determinado o número de Reynolds. Posteriormente, já sabendo que tipo de escoamento se teria em cada segmento foram calculados os fatores de atrito (f) pelas seguintes Equações (29) e (30).^[31]

$$\text{Laminar: } \text{Re} < 2000; f = \frac{64}{\text{Re}} \quad (29)$$

$$\text{Turbulento: } \text{Re} > 4000; \frac{1}{\sqrt{f}} = -2 \log \left(\frac{\frac{\varepsilon_R}{D}}{3,7} + \frac{2,51}{\text{Re} \cdot \sqrt{f}} \right) \quad (30)$$

O valor de rugosidade (ε_R) assumido para as tubagens de aço carbono que compõem o circuito hidráulico foi 0,07 mm. A queda de pressão nas tubagens foi estimada pela Equação (31).^[31]

$$\Delta p = \left(f \cdot \frac{L_{\text{trajeto}}}{D} + \sum k \right) \cdot \frac{\rho}{2} \cdot V^2 \quad (31)$$

onde L_{trajeto} e D são o comprimento do trajeto e o diâmetro da tubagem, respetivamente. O parâmetro k representa o coeficiente de perda localizada na tubagem, sendo este igual a 0,3 para uma perda localizada criada por uma curva na tubagem. Para além do mais, se a perda localizada se dever à presença de uma grade no ponto de captação, se for graças à descarga das soluções, ou ainda se for devido à mistura de duas soluções (T), o valor de k será respetivamente 0,48, 0,4 e 0,55.^[31,32]

3.2 Modelo Termodinâmico

Para se tentar avaliar, ainda que de forma simplificada, a praticabilidade e a viabilidade de uma instalação SGE de uma dimensão superior a uma escala piloto, foi ainda desenvolvido outro modelo. Assim, como no anterior, também se assumiram alguns pressupostos-base:

- A Potência da Instalação é calculada a partir do Potencial Termodinâmico;
- A Eficiência Energética da instalação SGE é 44,10 %;^[4]
- A Potência média mensal da instalação é 1,5 MW;
- Os caudais alimentados das duas soluções são iguais.

De modo a simplificar o cálculo das perdas de carga assumiu-se que se iria usar uma tubagem de aço carbono com um K_S (coeficiente de Strickler) de 95. Através deste pressuposto determinou-se o fator de atrito (f), representado na Equação (32), podendo posteriormente calcular-se as perdas de cargas ao longo do trajeto da tubagem, pela Equação (31).^[33]

$$f = 124,6 \cdot D^{-\frac{1}{3}} \cdot K_S^{-2} \quad (32)$$

Devido à falta de dados de salinidade ao longo dos estuários estudados foi admitida uma variação linear da concentração ao longo dos mesmos. Assim, mediante a localização do ponto de captação da solução, a concentração desta será diferente. Este pressuposto irá influenciar os caudais de operação bem como a distância dos trajetos dos circuitos hidráulicos e as suas perdas de carga. É de salientar que a adoção deste pressuposto não representa a realidade, rendendo assim os resultados obtidos a uma aproximação do contexto real.

Numa tentativa de simplificar a abordagem de dimensionar uma instalação SGE, não se teve em conta a utilização de qualquer tratamento prévio das soluções usadas. Logo, foi também desprezado o impacto negativo que a ausência de instalações de pré-tratamento certamente teriam, isto é, não foram considerados fenómenos de incrustação. Novamente, com o propósito de diminuir a complexidade do modelo não se teve em consideração a descarga das soluções provenientes da instalação de aproveitamento energético do gradiente salino.

Ao nível do cálculo financeiro apenas se teve em consideração, o custo dos circuitos hidráulicos, das bombas associadas aos mesmos e da ligação à rede. Como tal, foram preteridos todos os dispêndios associados à instalação SGE, bem como os custos de operação da mesma.

Tendo por base os pressupostos e as premissas apresentados, o objetivo do Modelo Termodinâmico é determinar o comprimento do circuito hidráulico e os caudais alimentados à instalação, de forma a minimizar a razão entre os custos associados à instalação e a produção real de energia elétrica na mesma. Este último é a subtração da energia gasta no bombeamento das soluções à energia produzida pela instalação, sendo que é imperativo que este seja positivo.

4 Resultados e Discussão

4.1 Potencial Termodinâmico em Portugal

Neste capítulo serão apresentados os resultados das avaliações anuais de potencial termodinâmico de produção de energia elétrica dos seguintes estuários: Douro, Mondego, Tejo, Sado e ainda Guadiana. Os potenciais anuais foram calculados com base na Equação (2), assumindo que a temperatura da água do mar e do rio é 10 °C. Para o estudo de cada estuário, o valor adotado para a concentração da água do mar foi de 35 PSU (0,48 M_{NaCl}). Todavia, este valor não é constante ao longo da costa de Portugal. O valor de 35 PSU representa, assim, uma média da salinidade no litoral português.^[34]

Para os caudais utilizados nos cálculos do potencial, foi assumido que o caudal de água do mar é igual ao do rio. Deste modo, foi necessário obter não só os valores de salinidade nos estuários, mas também os valores dos caudais dos rios, presentes no Anexo C. É importante evidenciar, que principalmente os dados de salinidade para os vários estuários em estudo são escassos. Este facto fez com que a análise do potencial de cada um dos locais se torne menos exata. Para além do mais, de modo a ter uma melhor comparação do potencial teórico em cada um dos estuários, o ideal seria dispor de dados de salinidade e de caudais dos diferentes rios, todos no mesmo espaço temporal. Todavia, devido à falta de dados de salinidade ou a uma possível falta de valores de caudais de um rio num período específico, não foi possível comparar os 5 estuários no mesmo espaço temporal.

4.1.1 Estuário do Douro

O estuário do Douro perlonga-se desde a foz do rio até à central hidroelétrica de Crestuma. A salinidade neste estuário é predominantemente controlada pelo caudal do rio, isto significa que para caudais elevados a salinidade no estuário é menor. Por outro lado, para valores baixos de caudais (períodos de baixa pluviosidade), a salinidade ao longo do estuário é maior.^[35]

Os valores utilizados de salinidade na foz do estuário são referentes a fevereiro de 2002 até janeiro de 2003, e são representados na Tabela C.1.^[36] Contudo, os dados dos caudais do rio (caudais efluentes da barragem de Crestuma), para esse período encontram-se incompletos. O índice de produtibilidade hidroelétrica (IPH) anual relaciona a energia afluenta turbinável num ano, com a energia afluenta turbinável anual de uma série estatística, que abrange os últimos 40 anos. Assim, este índice, de forma indireta, compara os caudais de um ano específico com os de uma série estatística de pelo menos 40 anos.^[37] Logo, o IPH anual permitirá realizar

uma aproximação interanual, de forma a se utilizar dados de salinidade disponíveis com caudais médios mensais de outro espaço temporal. Sabendo que o IPH anual de 2002 foi de 0,75, utilizaram-se os caudais efluentes médios mensais da barragem de Crestuma do ano 2015, onde o IPH anual foi de 0,74, o que revela uma boa aproximação ao ano 2002.^[38,39]

Foi também determinado o potencial termodinâmico de produção de energia elétrica para o ano de 2013 (o IPH anual foi 1,17^[39]), de modo a tentar comparar um ano de maior seca, 2015, com um ano onde houve uma maior pluviosidade. No entanto, os dados de salinidade utilizados foram iguais aos anteriores (2002/03), o que não representa a realidade para o ano de 2013 sendo que a salinidade de um estuário é fortemente afetada pelos caudais do rio. Os valores dos caudais médios mensais para os anos 2013 e 2015 encontram-se representados na Tabela C.3.^[40] Na Figura 8 encontram-se representados os potenciais termodinâmicos para cada mês dos anos 2013 e 2015.

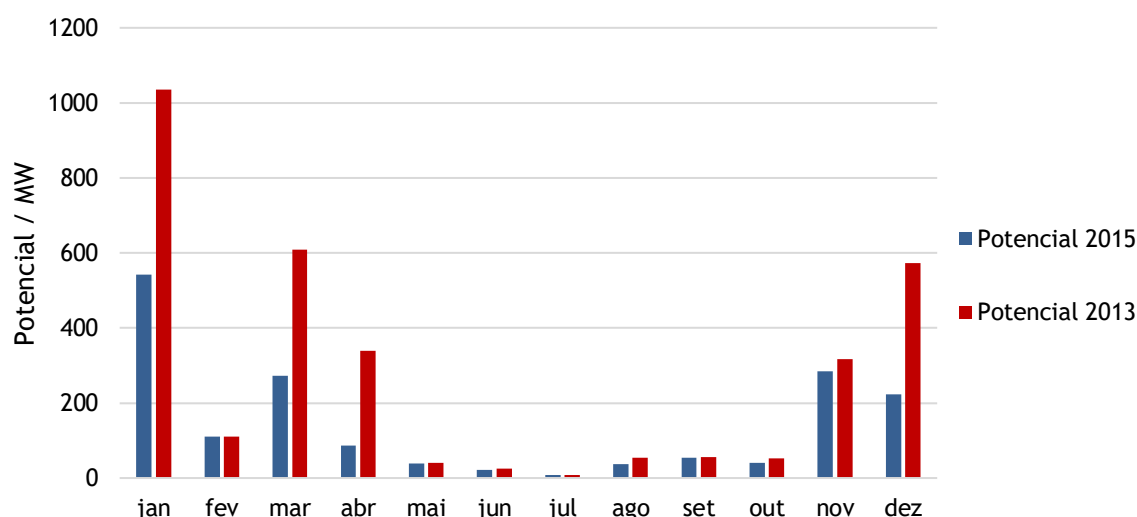


Figura 8 - Potencial termodinâmico de produção de energia elétrica na foz do estuário do Douro para os anos 2013 e 2015.

De acordo com a Figura 8, observa-se que um ano com maior pluviosidade (2013) tem um potencial de produção elétrico superior. Observa-se também que nos meses onde a precipitação é maior, o potencial de produção elétrico é geralmente maior. Contudo, o caudal do rio não é a única variável que influencia o potencial de produção elétrico; o mês de fevereiro de 2015 teve um caudal médio superior aos meses de março, novembro e dezembro e o seu potencial foi inferior aos outros meses. Este efeito está relacionado com uma maior intrusão das marés no estuário, aumentando a salinidade neste e diminuindo assim o potencial de produção elétrico.

Repetiu-se ainda o cálculo do potencial termodinâmico de produção de energia elétrica, mas agora utilizando-se uma solução diluída proveniente de montante da barragem de Crestuma. As concentrações desta solução encontram-se na Tabela C.2. Os resultados obtidos estão presentes na Figura 9.^[41]

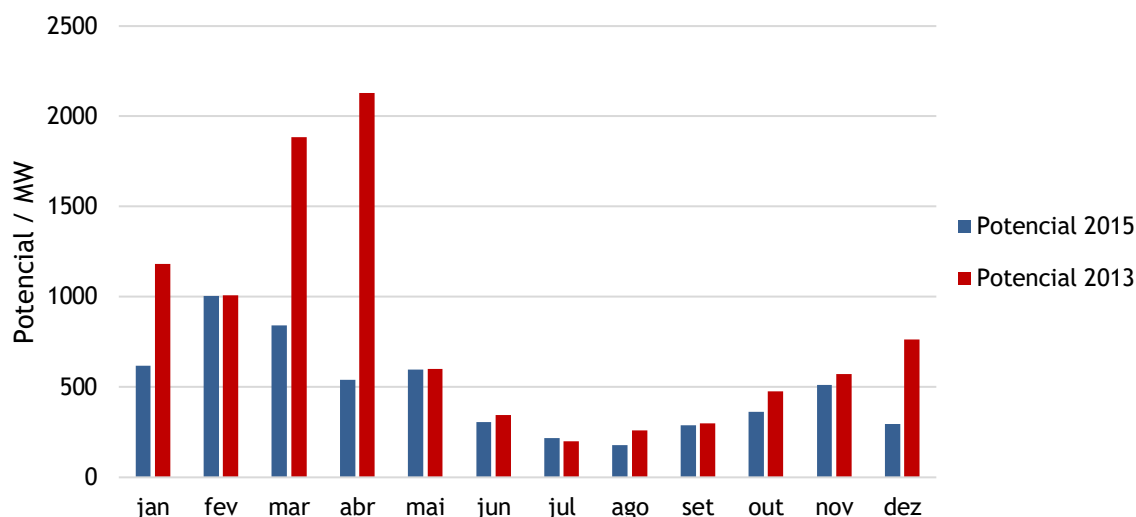


Figura 9 - Potencial termodinâmico do Douro para os anos 2013 e 2015, utilizando uma solução diluída proveniente de montante da obra de retenção.

Para este caso o aumento da salinidade no estuário devido à intrusão da maré no mesmo, não possui qualquer impacto, devido à obra de retenção. Assim, eliminando este fenómeno, os potenciais termodinâmicos de produção de energia elétrica serão tanto maiores quanto maior for o caudal utilizado.

4.1.2 Estuário do Tejo

Para o estuário do Tejo existe o mesmo problema que para os estuários do Mondego e do Sado, faltam dados de salinidade na foz do rio. Assim, os valores das concentrações de cloreto de sódio utilizados foram estimados através de um modelo matemático a partir de dados recolhidos entre 2010 e 2016, apresentado em [42]. Estes valores encontram-se apresentados na Tabela C.6.

Os valores de caudais utilizados para o estudo do potencial do estuário do Tejo, provêm da Estação de Almourol. Contudo, os valores medidos nesta estação não correspondem à totalidade do caudal que passa na foz do estuário. Logo, sabendo que o caudal do rio Tejo que passa na estação equivale a 85 % do caudal que desagua na foz, é assim possível estimar o caudal do rio que desemboca na foz.^[43]

Devido aos dados dos caudais médios diários na estação de Almourol estarem incompletos para o ano de 2013, é necessário utilizar os caudais do rio para um ano que tenha um IPH anual próximo do de 2013 (1,17).^[39] Os únicos anos que se encontram no período de 2010 a 2016 (espaço de tempo para qual os valores de salinidade são modelados) e que possuam um valor próximo do IPH de 2013, com esse mesmo índice maior ou igual a 1, são 2010 (IPH = 1,31) ou 2016 (IPH = 1,33).^[39] Optou-se pela utilização dos caudais médio diários de 2016 para se estimar os caudais médios mensais desse mesmo ano, de forma a se estudar o potencial termodinâmico

de produção de energia elétrica deste estuário. Os valores dos caudais médios mensais corrigidos para os anos 2012 e 2016 encontram-se representados na Tabela C.8.^[40]

Os potenciais termodinâmicos de produção de energia elétrica cada mês durante o ano de 2012 e de 2016, encontram-se descritos na Figura 10.

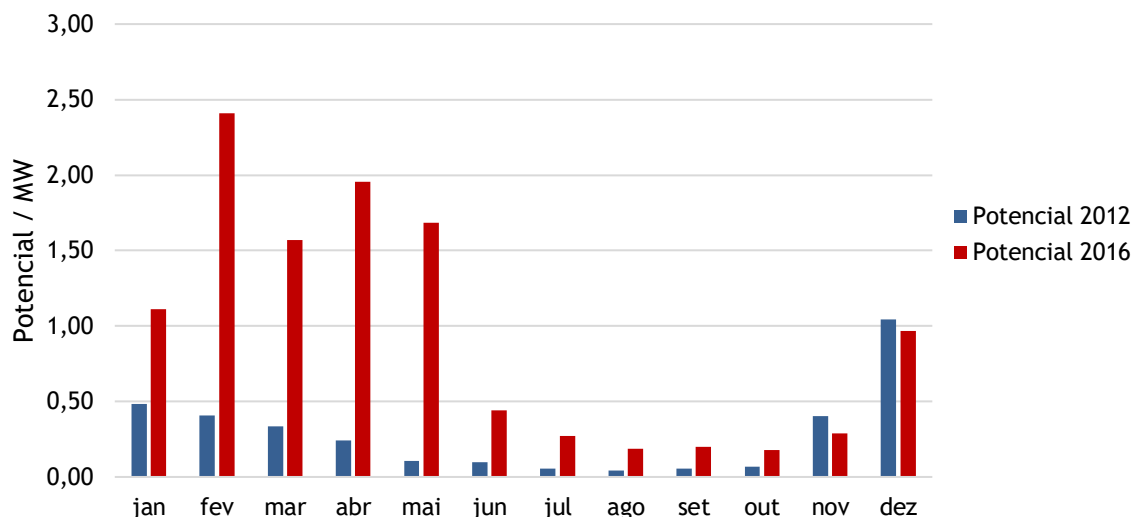


Figura 10 - Potencial termodinâmico de produção de energia elétrica na foz do estuário do Tejo para os anos 2012 e 2016.

O índice de produtibilidade hidroelétrico do ano 2012 é bastante inferior ao de 2016, como tal, já seria expectável que os potenciais teóricos de produção de energia elétrica para os meses de 2016 fossem maiores. No entanto, destacam-se os potenciais dos meses de novembro e de dezembro que para 2012 foram superiores. Isto deve-se ao facto de que os caudais mensais de novembro e dezembro de 2012 serem superiores aos de 2016. Os potenciais na foz do estuário do Tejo são consideravelmente inferiores aos do estuário do Mondego (Figura C.1), apesar de os caudais que desaguam no primeiro serem superiores. A comparação destes resultados pode ter duas explicações. A primeira está relacionada com o facto da intrusão da maré no estuário do Tejo se dar a uma maior escala do que no estuário do Mondego, aumentando as salinidades e diminuindo o potencial. Outra explicação poderá ter a ver com o valor assumido para a salinidade da água do mar. Como este valor tende a aumentar à medida que nos deslocamos para o sul de Portugal, ao assumir um valor médio para a costa portuguesa, está-se porventura, a diminuir o gradiente salino nos estuários em análise mais a sul e assim, obtêm-se potenciais teóricos inferiores. Porém, o mais provável é que o potencial no estuário do Tejo seja inferior graças a uma combinação das duas explicações.

Repetiu-se ainda o cálculo do potencial termodinâmico de produção de energia elétrica, mas agora utilizando uma solução diluída de uma localização diferente da foz do estuário, Vila Franca de Xira. As concentrações nesta localização encontram-se na Tabela C.7. Os resultados obtidos estão presentes na Figura 11.

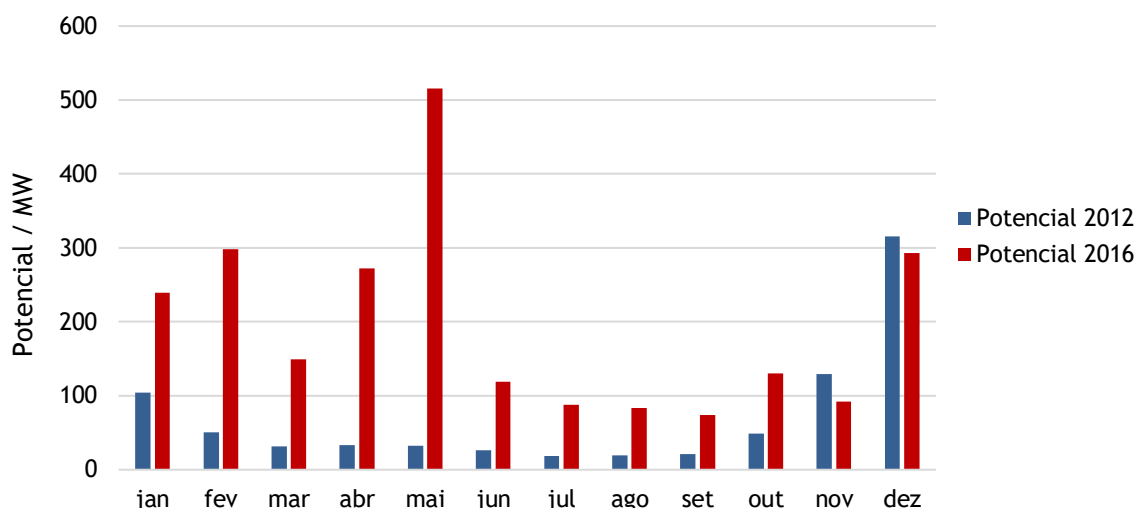


Figura 11 - Potencial Termodinâmico de produção de energia elétrica do Tejo para os anos 2012 e 2016, utilizando uma solução diluída distante da foz.

A partir da análise da Figura 10 e 11 é possível depreender-se que as concentrações de sais no rio diminuem à medida que a distancia até à foz do mesmo aumenta, como seria de esperar. Além disso, comparando as mesmas figuras é notório que o gradiente salino entre duas soluções desempenha um papel de enorme importância no potencial teórico de um local. A alteração da fonte da solução diluída não só fez com que o potencial aumentasse bruscamente como também, alterou por completo o potencial ao longo do ano para o estuário do Tejo.

4.1.3 Outros Estuários

Para o estuário do Mondego, Sado e Guadiana foi seguido o mesmo método de cálculo que nos estuários anteriores. O resumo dos resultados dos estuários encontra-se na Tabela 1.

Tabela 1 - Potenciais teóricos para os estuários do Mondego, Sado e Guadiana

	Mondego		Sado		Guadiana	
	2012	2013	2007	2016	2014	2017
Potencial Máximo / MW	5,03	74,09	0,04	0,03	35,26	0,27
Potencial Mínimo / MW	0,07	0,12	0,00	0,00	0,59	0,00
Potencial Médio / MW	1,32	16,80	0,007	0,007	8,51	0,05

No Anexo B é analisado em maior detalhe o potencial de cada um destes estuários.

4.2 Modelo Termodinâmico - Estuário do Douro

Dos estuários estudados anteriormente, o Douro destaca-se por possuir um potencial de produção de energia elétrica consideravelmente superior aos restantes. Como tal, neste subcapítulo ir-se-á abordar o desenvolvimento de uma Instalação SGE de grande escala para o

estuário do Douro. Foi realizado um balanço energético e financeiro baseado no Modelo Termodinâmico mencionado no Capítulo 3.2. Foram estudados 3 cenários diferentes:

1. A instalação situa-se na barragem de Crestuma, a uma cota de 13,2 m em relação ao nível do mar.
2. A instalação situa-se a jusante da barragem de Crestuma, a uma cota de 0 m em relação ao nível do mar. Neste cenário, de forma a aproveitar a queda de água presente, acoplou-se uma instalação mini-hídrica à instalação SGE.
3. A instalação situa-se na foz do Douro, a uma cota de 0 m em relação ao nível do mar.

Cada um destes cenários possui 3 variantes que se diferem pelo circuito hidráulico onde se dá a captação das soluções:

- I. O trajeto do circuito hidráulico de ambas as soluções é uma linha reta entre o local de captação e a instalação.
- II. O trajeto do circuito hidráulico de pelo menos uma das soluções é ao longo da margem do rio. Este(s) encontra-se ancorado ao fundo do rio.
- III. O trajeto do circuito hidráulico de pelo menos uma das soluções é na mesma ao longo da margem do rio. Porém, este(s) encontra-se enterrado na margem do mesmo.

Na Tabela 2 são apresentados os locais de captura das soluções, diluída e concentrada, para os 3 cenários. As 3 variantes de cada cenário estão, igualmente, restringidas aos pontos de captura mencionados na mesma, no entanto o comprimento do circuito hidráulico para cada variante será diferente.

Tabela 2 - Locais de captação de soluções nos 3 cenários

Cenário	Solução Diluída	Solução Concentrada
1	Montante da barragem de Crestuma	Ao longo do estuário do Douro
2	Montante da barragem de Crestuma	Ao longo do estuário do Douro
3	Ao longo do estuário do Douro	Mar

Como já foi mencionado no Capítulo 3.2 foi assumido que a variação da concentração de sais no estuário é linear. As regressões lineares para cada variante, em cada mês, encontram-se no Anexo D, bem como as distâncias máximas que o circuito hidráulico pode assumir no estuário do Douro. Na Figura D.1 apresenta-se os percursos máximos das 3 variantes.

As velocidades nas tubagens de captação de ambas as soluções para os 3 cenários foram otimizadas de forma a maximizar a produção real de energia elétrica em cada mês. Assim, a velocidade admitida nos circuitos hidráulicos de ambas as soluções para os 3 cenários foi $1,5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, com a exceção do circuito hidráulico da solução concentrada para o primeiro cenário ($0,9 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$).

Por fim, idealmente a única razão para a instalação não operar durante um mês, é quando o gradiente salino nesse mesmo mês não é suficientemente grande para que o caudal de operação de cada uma das soluções não ultrapasse os $6 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Este valor limite para o caudal de operação das soluções permite restringir o período de funcionamento da instalação, aos meses em que não seja necessário alimentar um caudal muito elevado e irreal à instalação, de modo a que esta atinga uma potência de operação de 1,5 MW.

4.2.1 Modelo Termodinâmico: Primeiro Cenário

Para o primeiro cenário, o propósito da instalação situar-se em Crestuma foi poder desprezar o custo do terreno e os custos de ligação à rede. Da mesma forma, a obra de retenção “oferece” uma quantidade quase ilimitada de água doce, com a vantagem de não existir qualquer efeito concentrador por parte da intrusão da maré no estuário. A distância adotada do circuito hidráulico de captação da solução diluída foi de 15 m, para todas as variantes, sendo este trajeto em linha reta.

A energia consumida no bombeamento das soluções para este cenário, não só teve em consideração as perdas de carga na tubagem calculadas pela Equação (31), mas também, o desnível de 13,2 m em Crestuma que tem de ser vencido. Contudo, principalmente graças a esta diferença de cotas não foi possível operar a instalação mais do que 5 meses num ano, pois a partir do sexto mês (mesmo para caudais de alimentação inferiores ou iguais a $6 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) a energia consumida no bombeamento é superior à energia gerada pela instalação. Para este cenário, o circuito hidráulico da solução concentrada possui 28 e 80 curvas para a II e III variante respetivamente. Foram ainda consideradas, as perdas de carga localizadas por uma grade no local de captação, um bocal e uma válvula ($k = 0,1$) associada à bomba. Os coeficientes de perda de carga localizada para estes elementos já foram mencionados no Capítulo 3.1.

O diâmetro das tubagens foi calculado a partir do mês em que a instalação se encontra em funcionamento para o qual o caudal de alimentação é maior, dividindo o mesmo pela velocidade de escoamento. Neste cenário, foi contabilizado o custo das tubagens, bem como o custo de ancoramento ou de escavação da margem do rio e ainda o custo das bombas. O primeiro é determinado sabendo que o custo unitário da tubagem, $4,5 \text{ €} \cdot \text{kg}^{-1}$, que a espessura de ambas as tubagens é de 4 mm e que a densidade das mesmas é $7850 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.^[44] Admitiu-se que o custo de ancoragem é 120 % do custo das tubagens e o custo unitário associado à escavação da margem é de $45 \text{ €} \cdot \text{m}_{\text{escavado}}^{-3}$.^[44] Por fim, foi assumido que o custo das bombas aumentava linearmente com a sua potência, sendo este $1000 \text{ €} \cdot \text{kW}^{-1}$.^[44] Os custos de capital (CAPEX) para as 3 variantes foram aproximadamente: 19,9 M€, 52,7 M€ e 30,5 M€, respetivamente. Os principais resultados do primeiro cenário estão exibidos na Tabela 3.

Tabela 3 - Principais resultados do primeiro cenário

Variante	I	II	III				I	II	III			
Mês	$L_{\text{Circuito Hidráulico}}$ km			Caudal $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	$D_{\text{Concentrado}}$ m	$D_{\text{Diluído}}$ m	Energia gasta no bombeamento GWh			$\frac{\text{CAPEX}}{\text{Produção Real de Energia}}$ $\text{€} \cdot \text{kWh}^{-1}$		
fevereiro				4,465			1,02	1,05	1,07			
maio				3,795			0,84	0,86	0,88			
junho	16,000	20,150	20,800	3,864	2,60	2,00	0,86	0,88	0,90	21,59	65,32	42,36
julho				3,346			0,74	0,75	0,76			
outubro				4,486			1,02	1,05	1,08			

No estudo deste cenário foi possível constatar um padrão. Ao minimizar a razão CAPEX / Produção real de energia elétrica, o ponto de captura da solução concentrada tende a ser o mais distante possível. O aumento do circuito hidráulico conduz a um aumento do CAPEX, principalmente porque o custo do mesmo é maior. O aumento deste também irá conduzir a perdas de carga no trajeto superiores, aumentando assim a potência da bomba e diminuindo a produção real de energia. Porém, em virtude do desnível de 13,2 m existente, é preferencial que o caudal a bombear seja minimizado, pois caso contrário a energia gasta no bombeamento pode exceder a gerada na instalação SGE. A única forma de minimizar os caudais é então maximizar a distância do circuito hidráulico de modo a garantir o maior gradiente salino possível.

4.2.2 Modelo Termodinâmico: Segundo Cenário

Como já foi mencionado no cenário anterior, o facto da instalação estar situada em Crestuma traz vantagens acrescidas relativamente a outras localizações. No segundo cenário, a instalação situa-se a jusante de Crestuma a uma cota de 0 m. A solução diluída alimentada à instalação provém na mesma de montante da barragem de Crestuma. Como mencionado anteriormente, de modo a aproveitar a queda de água presente na obra de retenção, acoplou-se uma mini-hídrica à instalação SGE. A distância do circuito hidráulico de captação da solução diluída foi também de 15 m, para todas as variantes, sendo este trajeto em linha reta.

Neste cenário, não existe um desnível que seja necessário vencer. Como tal, a energia consumida no bombeamento das soluções, só teve em consideração as perdas de carga na tubagem calculadas pela Equação (31). Assim, graças à energia usada no bombeamento das soluções (solução concentrada) ser significativamente inferior comparando com o cenário anterior, esta não se torna um entrave na operação durante um mês em específico. Dito de outra forma, para este cenário, a única razão pela qual a instalação não opere durante um mês, será quando o gradiente salino nesse mesmo mês não for suficientemente grande para que o caudal de operação de cada uma das soluções não ultrapasse os $6 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ impostos. Assim, é possível operar até 7 meses num ano, sendo que nos restantes os caudais de alimentação são

superiores ao valor imposto. Para este cenário, o circuito hidráulico da solução concentrada possui 27 e 77 curvas para as variantes II e III respetivamente. Foram tidas em conta, as perdas de carga referidas no cenário anterior.

O modo de cálculo dos diâmetros das tubagens é igual ao cenário anterior. Para o cálculo dos custos de capital, a metodologia utilizada foi igual, no entanto foi adicionado o custo de capital da mini-hídrica. O custo desta em euros, é determinado pela Equação (33).^[44]

$$C_{Capital; mini-hídrica} = [1,9092 \cdot \ln(P_{máx\ mini-hídrica}) - 9,9931] \cdot 10^6 \quad (33)$$

Os custos de capital (CAPEX) das 3 variantes foram aproximadamente: 18,8 M€, 46,8 M€ e 27,6 M€. Os principais resultados do segundo cenário estão expostos na Tabela 4.

Tabela 4 - Resultados do segundo cenário para 7 meses de operação

Variante	I	II	III					I	II	III	I	II	III
Mês	$L_{Circuito\ Hidráulico}$ km			Caudal $m^3 \cdot s^{-1}$	$D_{Concentrado}$ m	$D_{Diluído}$ m	Energia gerada na mini-hídrica GWh	Energia gasta no bombeamento GWh			$\frac{CAPEX}{Produção\ Real\ de\ Energia}$ $€ \cdot kWh^{-1}$		
fev.				4,645			0,39	0,17	0,23	0,27			
abril				5,491			0,46	0,28	0,38	0,45			
maio				3,948			0,33	0,10	0,14	0,17			
junho	15,388	19,379	20,015	4,020	2,30	2,30	0,34	0,11	0,15	0,18	2,09	5,49	3,36
julho				3,482			0,29	0,07	0,10	0,12			
set.				6,000			0,50	0,36	0,50	0,59			
outubro				4,667			0,39	0,17	0,24	0,28			

Para este cenário, de modo a minimizar a razão CAPEX / Produção real de energia é preferível que a distância do ponto de captura da solução concentrada seja a menor possível, isto garantindo sempre que a instalação tem uma potência média de 1,5 MW para todos os meses de funcionamento. Esta solução minimiza o custo das tubagens, mas também maximiza a produção energética da mini-hídrica, pois os caudais necessários alimentar à instalação SGE serão maiores. Da mesma forma, quanto menor for o trajeto menor serão as perdas de carga na tubagem o que também se irá refletir no consumo energético das bombas e por conseguinte, na produção da energia elétrica.

Deve salientar-se que quer para o cenário 1 quer para o cenário 2, os meses de funcionamento da instalação são os meses onde a salinidade no estuário é superior pois o gradiente salino nesses meses é maior. Esses meses de operação são tipicamente caracterizados por possuírem uma menor precipitação (os caudais do rio são menores). Todavia, o mês de fevereiro é a exceção, pois este possui um caudal mensal superior ao espetável para o valor de salinidade correspondente. O facto de a instalação funcionar em meses mais secos tem uma vantagem inerente, pois para esses meses a produção hidroelétrica é menor, logo encontra-se, de certa forma, uma complementaridade entre a energia hídrica e a SGE.

4.2.3 Modelo Termodinâmico: Terceiro Cenário

Para o último cenário, a instalação situa-se na foz do Douro e como tal, já não se pode desprezar os custos de ligação à rede. Além disso, a solução diluída utilizada irá sofrer um efeito concentrador por parte da intrusão da maré no estuário. O comprimento do circuito hidráulico de captação da solução concentrada foi de 2200 m para a variante I, 3270 m para as variantes II e III.

Neste cenário, a instalação encontra-se a uma cota de 0 m em relação ao nível da água do mar. Como tal, a energia consumida no bombeamento das soluções, só teve em consideração as perdas de carga na tubagem calculadas pela Equação (31). Também como no cenário anterior, o período de funcionamento da instalação apenas depende do gradiente salino de cada mês. Para este cenário, a instalação SGE poderia funcionar todos os meses. Porém, tendo em conta os comprimentos dos circuitos hidráulicos obtidos nos cenários anteriores serem bastante longos (apesar de necessários para garantir o funcionamento da instalação), tentou-se obter comprimentos mais realistas do que nos cenários anteriores. Por isso, restringiu-se o comprimento do circuito hidráulico, podendo agora apenas operar durante 9 meses do ano. O circuito hidráulico da solução concentrada possui 10 curvas para as variantes II e III. Já o circuito hidráulico da solução diluída possuiu 17 e 47 curvas para as variantes II e III, respetivamente.

Para o cálculo dos custos de capital, a metodologia utilizada foi igual, no entanto foi adicionado o custo da ligação à rede. Este assume um valor 100 k€, sendo que o custo unitário é de $50 \text{ k€} \cdot \text{km}^{-1}$.^[44] Os custos de capital (CAPEX) das 3 variantes foram aproximadamente: 12,3 M€, 34,4 M€ e 19,3 M€, respetivamente. Os principais resultados do terceiro cenário estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Resultados do terceiro cenário para 9 meses de funcionamento

Variante	I	II	III				I	II	III	I	II	III
Mês	$L_{\text{Circuito Hidráulico}}$ km			Caudal $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	$D_{\text{Concentrado}}$ m	$D_{\text{Diluído}}$ m	Energia gasta no bombeamento GWh			$\frac{\text{CAPEX}}{\text{Produção Real de Energia}}$ $\text{€} \cdot \text{kWh}^{-1}$		
janeiro				2,509			0,02	0,03	0,03			
fevereiro				5,996			0,27	0,40	0,45			
março				4,008			0,08	0,12	0,13			
abril				5,294			0,19	0,27	0,31			
agosto	9,311	11,726	12,104	4,823	2,30	2,30	0,14	0,21	0,23	1,44	4,31	2,50
setembro				4,998			0,16	0,23	0,26			
outubro				6,000			0,27	0,40	0,45			
novembro				3,133			0,04	0,06	0,06			
dezembro				2,702			0,025	0,036	0,041			

Neste cenário, os meses preferenciais para o funcionamento da instalação são quando a intrusão da maré no estuário é menor, meses com maior pluviosidade. Na Figura D.2

apresentam-se os restantes resultados de todos cenários/variantes para os diferentes tempos de operação.

4.3 Modelo RED - Instalação piloto no Ribatejo

4.3.1 Condições de operação / Projeto de uma pilha

Antes de se conceber uma instalação RED, é fundamental ter em mente, o modo como alguns fatores operacionais ou de design podem influenciar a produção de energia. A $V_{OC; cel}$, Equação (10), depende da razão das atividades químicas das duas soluções salinas alimentadas. Quanto maior for esta razão, maior será a diferença de potencial de circuito aberto e por sua vez, maior será o transporte de contra-íões (maior será a intensidade da corrente). Assim, seria espectável, que ao alimentar uma solução diluída com uma concentração de cloreto de sódio muito próxima de 0 M e uma solução com uma concentração molar da ordem das unidades, por exemplo 3 M (como uma salmoura), que a energia gerada fosse maximizada. Todavia, este não é o caso pois, devido à baixa condutividade da solução diluída, a resistência do compartimento diluído é bastante elevada. Desta forma, a resistência interna da célula aumenta, conduzindo a uma menor potência da mesma.^[10] A influência da concentração da solução diluída na resistência de uma célula foi avaliada, sendo que os resultados obtidos se encontram na Figura 12.

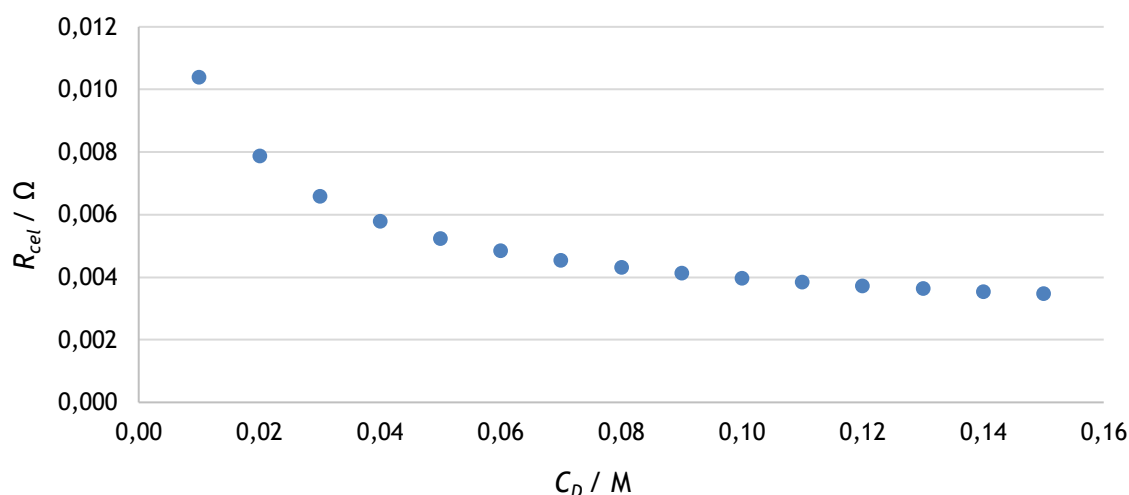


Figura 12 - Resistência de uma célula em função da concentração da solução diluída alimentada. As resistências de ambas as membranas são $1 \Omega \cdot \text{cm}^2$. O comprimento e largura da célula são 30 cm. As velocidades superficiais das soluções são $2 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ e a concentração da solução alimentada é 3 M.

Por outro lado, o uso de soluções muito concentradas, também irá ter um impacto negativo no desempenho de uma pilha. Apesar da Equação de Nernst, Equação (10), prever um aumento de potencial com o aumento da concentração (da solução concentrada), segundo o Princípio de Exclusão de Donnan, a utilização de soluções muito concentradas, leva a uma diminuição da seletividade das membranas. Esta diminuição conduz a uma redução da diferença

de potencial de circuito aberto. No entanto, no modelo aplicado não se assumiu nenhuma variação nas seletividades das membranas, em função do aumento das concentrações.^[7]

Um aumento moderado da temperatura das soluções alimentadas tem um impacto positivo no desempenho de uma pilha. Ao aumentar a temperatura de operação, a condutividade das soluções aumenta, diminuindo assim, a resistência dos compartimentos. Como tal, a redução destas resistências, principalmente no compartimento da solução diluída, conduz a uma resistência da célula inferior. Logo, ao diminuir a resistência da célula, a energia produzida pela mesma será maior. Apesar da potência aumentar, é importante salientar, que a diferença de potencial de circuito aberto não irá aumentar linearmente com a temperatura, como é descrito pela Equação de Nernst. Na realidade, a partir de um certo valor de temperatura, esta irá diminuir. Pois, para temperaturas superiores, devido ao aumento da mobilidade dos iões, a difusão de co-íões nas membranas irá aumentar. Assim, a seletividade das membranas irá diminuir levando a uma $V_{OC; cel}$ inferior.^[1,45] De forma a melhorar o desempenho de uma célula (e em consequência de uma pilha) pode aproveitar-se, parte, da energia contida numa “corrente de calor residual” para aquecer as soluções alimentadas a uma pilha RED.

O tempo de residência das soluções (t_r) tem um impacto significativo no desempenho de uma pilha, como se consegue perceber na Figura 13.

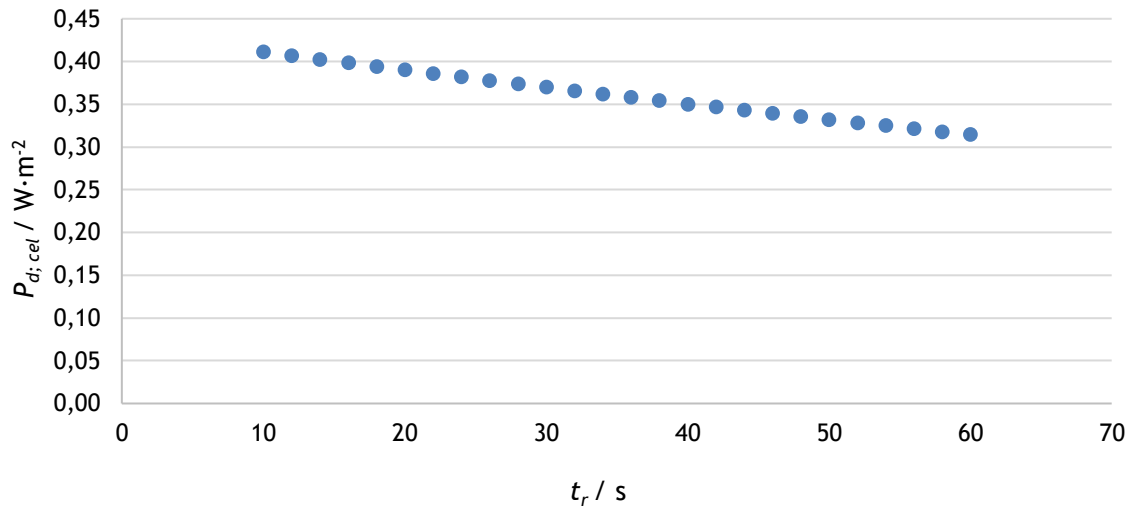


Figura 13 - Potência por unidade de área de uma célula em função do tempo de residência das soluções. Em que as concentrações das soluções são 0,1 M e 0,5 M. As dimensões de uma membrana consideradas são 30 cm de comprimento e de largura.

Para valores de tempo de residência muito baixos, a concentração das soluções pouco altera, fazendo assim com que o gradiente de potencial eletroquímico estabelecido nas membranas se mantenha praticamente constante ao longo das mesmas. Deste modo, o fluxo de iões ao longo do comprimento das membranas será sempre máximo, pois o gradiente é pouco

ou nada reduzido. Por sua vez, um maior fluxo de íons traduz-se numa maior intensidade de corrente elétrica e numa maior potência.^[46]

Contudo, a eficiência energética da pilha para tempos de residência pequenos é baixa porque, a energia química que se está a extrair ao sistema é pouca comparativamente à que é alimentada. Logo, uma forma de se melhorar a eficiência será aumentar o tempo de residência. Este pode ser aumentado, diminuindo a velocidade (caudal) das soluções ou aumentando o comprimento das membranas. Porém, ao se diminuir o caudal alimentado, a energia química que estará a ser alimentada será menor. Deste modo, para valores razoáveis de caudal é preferível aumentar o comprimento da célula de modo a aumentar a sua eficiência.^[46]

Ao variar a resistência externa (R_{ext}) imposta numa célula é possível obter-se uma curva de polarização, Figura 14. À medida que se aumenta a resistência aplicada, o campo elétrico desenvolvido é cada vez mais fraco e por isso, o transporte de íons é sucessivamente menor, conduzindo assim, a valores de corrente cada vez mais baixos. Para valores elevados de R_{ext} obtém-se a diferença de potencial de circuito aberto, onde a intensidade de corrente da célula I_{ext} é zero. Em contrapartida, para valores de R_{ext} baixos, o transporte de íons é máximo tal como, a intensidade de corrente. O valor máximo de intensidade de corrente é denominado por corrente de curto circuito para o qual a diferença de potencial da célula é 0 V.

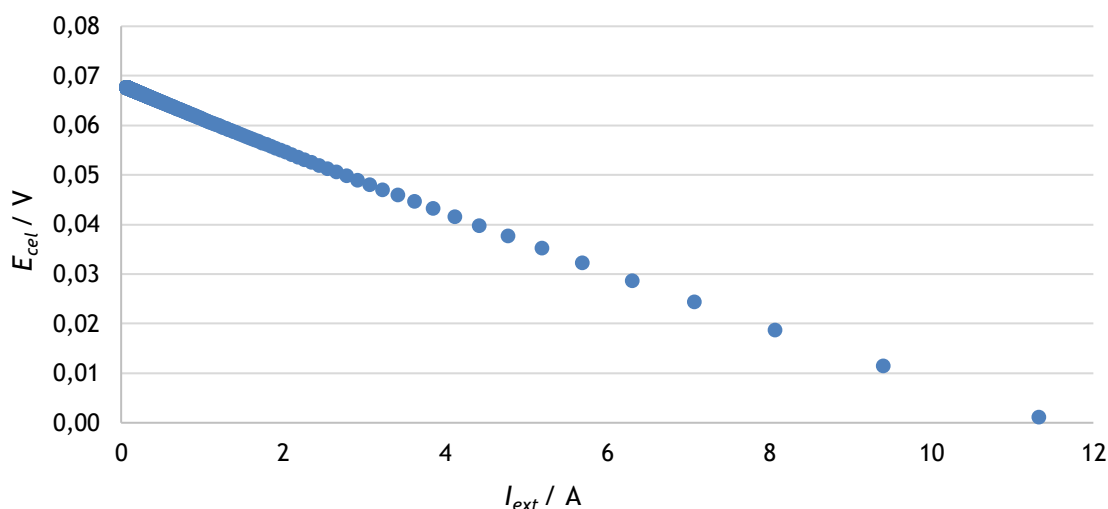


Figura 14 - Diferença de potencial da célula em função da sua intensidade de corrente. As concentrações das soluções são 0,1 M e 0,5 M, sendo a velocidade superficial para ambas as soluções de $2 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$. As dimensões de uma membrana consideradas são 30 cm de comprimento e de largura.

De acordo com os dados presentes na Tabela A.2 (complementados, quando necessário, com os dados da Tabela A.1) foram avaliados vários arranjos de membranas de permuta iónica, de modo a se compreender qual seria o par de membranas ideal. Como nem todos os fabricantes mencionam o valor do coeficiente de permeabilidade de água (L_p) na membrana, foi usado um valor comum na análise seguinte. Este valor usado, possui a mesma ordem de grandeza que os coeficientes de permeabilidade mencionados por alguns dos fornecedores. Assim, de modo a se

avaliar o par de membranas que possui uma melhor performance, foi assumida uma célula a qual se alimentam 2 soluções de concentrações de 0,1 M e de 0,5 M. Os caudais de operação para ambas as 2 soluções são iguais a $0,7 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Ao nível de dimensões da célula esta possui 1 m de comprimento e 20 cm de largura. Os resultados obtidos encontram-se na Figura 15.

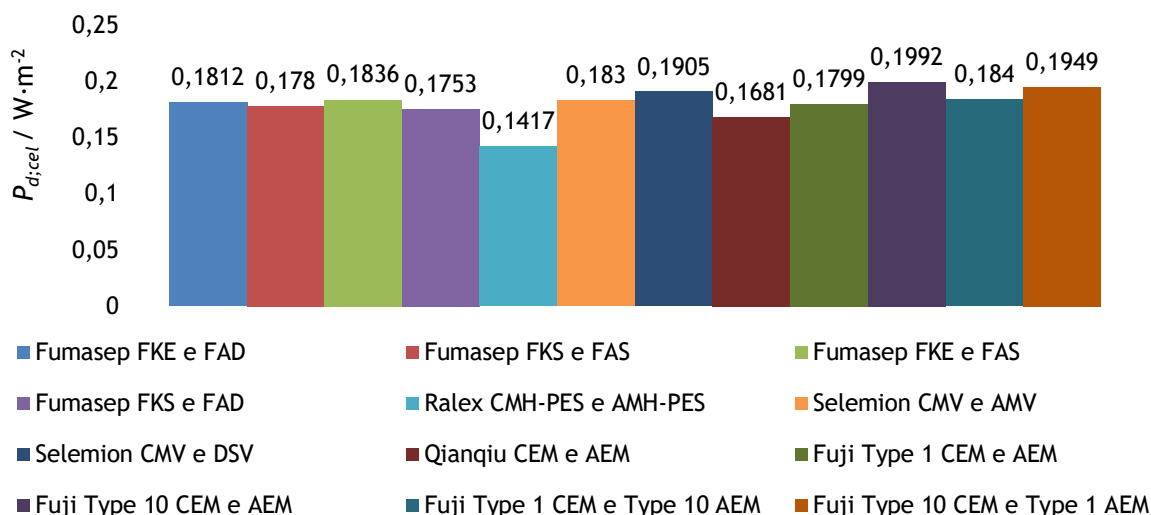


Figura 15 - Potência por unidade de área para diferentes pares de membrana. As membranas apenas foram emparelhadas se possuísem o mesmo fabricante (adaptado de [47-51]).

O par de membranas que apresentou melhores resultados foi Fuji Type 10 CEM e AEM, e por essa razão, estas serão as membranas usadas daqui em diante. Os coeficientes de permeabilidade de água para a membrana de permuta catiónica e aniónica, mencionados pelo fornecedor, são $1,8056 \cdot 10^{-14} \text{ m} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

A elevada importância da existência de espaçadores numa célula/pilha RED já foi anteriormente abordada. Como tal, neste capítulo apenas apresentar-se-á os detalhes dos espaçadores aplicados no modelo RED, Tabela 6.^[52]

Tabela 6 - Características dos espaçadores, com filamentos cilíndricos, utilizados no modelo RED (extraído de [52])

Espaçador	Espessura μm	Diâmetro do Filamento μm	Comprimento do Filamento μm	Porosidade
Compartimento Diluído	200	122	422	0,77
Compartimento Concentrado	480	260	1160	0,81

4.3.2 Otimização Energética de uma Instalação piloto

A tecnologia SGE pode ser acoplada com uma variedade de infraestruturas. No Capítulo 4.2 foi avaliada a praticabilidade e a viabilidade de emparelhar um aproveitamento energético de um gradiente salino com uma central hidroelétrica. Todavia, é possível acoplar uma tecnologia SGE com uma central de dessalinização, de modo a valorizar a salmoura produzida

nesta. Posto isto, sabendo que a central termoelétrica do Ribatejo possui uma unidade de osmose inversa, foi agora avaliada a produtibilidade energética de uma instalação piloto RED no complexo desta central. Para além do mais, a unidade de osmose inversa está integrada numa instalação de tratamento de água (ITA). Esta tem como objetivo produzir água desionizada, a partir de água do rio Tejo, para compensar as perdas de água no circuito água-vapor (onde se gera energia elétrica). Consequentemente, as soluções alimentadas à instalação RED provêm da ITA: a salmoura gerada na unidade de osmose inversa (assumiu-se que possui uma concentração de 3 M) e a água do rio Tejo, à qual já foi realizado um pré-tratamento. O pré-tratamento realizado na ITA, antes da unidade de osmose inversa, é composto por 4 etapas: filtração, floculação, coagulação e sedimentação. A concentração de cloreto de sódio da água do rio, após tratamento, é indicada na Tabela C.7. Devido ao facto de a salmoura alimentada ser um resíduo produzido na unidade de osmose inversa e o caudal de operação da ITA ser consideravelmente superior ao caudal de operação da instalação RED, não foram considerados quaisquer dispêndios energéticos adicionais.

A instalação RED considerada é uma instalação piloto onde se pretende apenas avaliar a energia gerada pela mesma, então foi assumido que não existe nenhum consumo energético, por parte desta instalação, no bombeamento de soluções. Foi antes assumido que o ponto de captação de ambas as soluções na ITA, poderia ser alterável, de modo, a se captar qualquer uma das soluções com uma pressão suficientemente alta (até 7 bar) que compensasse a perda de carga no circuito, sem ser necessário o auxílio de bombas. Os trajetos percorridos pelas soluções estão representados na Figura E.1. Existem 2 circuitos diferentes para os trajetos A e B, um para cada uma das soluções alimentadas e apenas 1 circuito para os trajetos C e D que representam o circuito de descarga da mistura das duas soluções.

A potência da instalação ($P_{Instalação}$) é dada pela Equação (34):

$$P_{Instalação} = P_{pilha} \cdot N_{REDs} \cdot \eta_{inversor} \quad (34)$$

onde N_{REDs} é o número de pilhas RED que compõem a instalação e $\eta_{inversor}$ é a eficiência do inversor (95,4 %), utilizado para converter a corrente direta, gerada na pilha, em corrente alternada. Foi ainda admitido, que a instalação se encontra em funcionamento durante 8064 horas num ano.

Foi utilizado o software JMP, que através da variação dos fatores definidos:

- as velocidades de escoamento de cada solução na célula
- a resistência externa imposta na pilha
- o comprimento e a largura de cada membrana
- o número de pilhas RED

permitiu determinar os valores dos mesmos que maximizam a potência da instalação e por conseguinte, a energia gerada na mesma. Todavia, é necessário, primeiramente, estabelecer-se um intervalo de valores, que cada fator pode assumir. Na Tabela 7, encontram-se os valores limite de cada um dos fatores a otimizar.

Tabela 7 - Limites inferior e superior dos fatores do projeto em estudo com o objetivo de maximizar a energia gerada numa instalação RED

Fatores	Valor mínimo	Valor máximo
$V_C / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	0,01	0,03
$V_D / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	0,01	0,03
b / m	0,15	0,30
L / m	0,50	1,50
R_{ext} / Ω	0,001	0,003
N_{REDs}	250	1000

De seguida, o software JMP devolve uma série de iterações ao longo das quais vai variando os valores dos fatores, dentro dos limites impostos. Para cada iteração tem de se inserir o valor correspondente da resposta, a potência da instalação. Após a introdução de todos os valores de resposta para cada iteração, é desenvolvido um modelo empírico polinomial de segundo grau, através de uma série de parâmetros, sendo estes constituídos pelos fatores do projeto de experiências e ainda pela multiplicação destes (até se obter parâmetros de segundo grau). Contudo, nem todos os parâmetros gerados pelo software JMP possuem um significado real no modelo RED e/ou um significado estatístico para o modelo empírico criado. Assim, os parâmetros que não possuem qualquer tipo de significado foram removidos. Na Figura E.2 estão representados os parâmetros considerados bem como o ajuste do modelo estatístico aos resultados obtidos no modelo RED, sendo que o valor de R^2 obtido foi de 0,93. Após identificados os parâmetros do modelo estatístico, obteve-se os valores otimizados dos fatores do projeto em estudo, Tabela 8.

Tabela 8 - Valores otimizados dos fatores do projeto que maximizam a energia produzida na instalação

Fatores	Valor ótimo
$V_C / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	0,03
$V_D / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	0,03
b / m	0,30
L / m	1,50
R_{ext} / Ω	0,00208
N_{REDs}	1000

Através dos valores apresentados na tabela anterior e assumindo um período de funcionamento anual de 8064 horas, foi possível determinar-se a energia gerada na instalação piloto RED ao longo dos meses, bem como a energia anual gerada na mesma, Tabela 9.

Tabela 9 - Energia mensal e anual produzida na instalação piloto RED

Mês	Energia mensal gerada na Instalação MWh	Energia anual gerada na Instalação MWh
janeiro	21,43	
fevereiro	21,51	
março	19,36	
abril	19,27	
maio	19,14	
junho	16,67	213,12
julho	16,64	
agosto	16,60	
setembro	17,06	
outubro	16,98	
novembro	17,08	
dezembro	21,39	

Para além do mais, foi possível determinar as perdas de carga do trajeto crítico quer para a solução diluída quer para a solução concentrada. O comprimento da instalação RED ($L_{Instalação}$), ou seja, o comprimento máximo do trajeto que alimenta a pilha RED (caminho crítico) é determinado pela Equação (35).

$$L_{Instalação} = (\delta_{pilha} + L_{entre pilhas}) \cdot \frac{\frac{N_{REDs}}{30}}{(b + 0,15) + L_{entre pilhas}} \quad (35)$$

onde δ_{pilha} é igual a 0,3 m e representa a espessura da pilha (composta pela espessura das 10 células, dos compartimentos dos elétrodos e ainda do revestimento da pilha). O parâmetro $L_{entre pilhas}$ representa a distância entre pilhas e é igual a 0,5 m. A fração $\frac{30}{(b+0,15)+L_{entre pilhas}}$ representa o número de pilhas, dispostas numa fila, ao longo da largura da instalação (30 m). Já a fração $\frac{N_{REDs}}{(b+0,15)+L_{entre pilhas}}$ representa o número de filas de pilhas de RED necessárias. Estes valores podem ser mais facilmente identificados na Figura E.1. Os resultados das perdas de carga no circuito hidráulico encontram-se no Anexo E.

4.3.3 Análise / Otimização Económica de uma Instalação piloto

A abordagem deste capítulo é semelhante à do anterior (Capítulo 4.3.2). Neste irá ser feita uma otimização da instalação piloto RED, do ponto de vista de encontrar o cenário economicamente mais viável. Assim, como o custo das membranas de permuta iónica, que compõem as pilhas RED, são um ponto fulcral do custo capital da instalação, foi realizada, no software de análise estatística JMP, uma otimização da potência por unidade de área de

membrana, de uma pilha. Dito de outra forma, foi analisado qual seria o melhor projeto (largura e comprimento das membranas) e condições de operação que maximizam a potência por unidade de área de membrana, de modo a reduzir os custos de capital das mesmas. Os fatores de projeto agora em estudo e os valores limite dos mesmos encontram-se na Tabela 10.

Tabela 10 - Valores limite dos fatores de projeto em estudo com o objetivo de maximizar a potência por unidade de área de membrana de uma pilha RED

Fatores	Valor mínimo	Valor máximo
$V_c / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	0,01	0,03
$V_D / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	0,01	0,03
b / m	0,15	0,30
L / m	0,50	1,50
R_{ext} / Ω	0,001	0,003

Na Figura E.3 encontram-se exibidos os parâmetros considerados, bem como, o ajuste do modelo estatístico aos resultados obtidos no modelo RED, sendo que o valor de R^2 obtido foi 0,9826. Após identificados os parâmetros que compõem o modelo estatístico, concluiu-se que os valores otimizados dos fatores em estudo são os representados na Tabela 11.

Tabela 11 - Valores otimizados dos fatores que maximizam a potência por unidade de área de membrana de uma pilha RED

Fatores	Valor ótimo
$V_c / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	0,03
$V_D / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	0,03
b / m	0,30
L / m	0,50
R_{ext} / Ω	0,003

Foi efetuada uma análise econômica para 3 cenários diferentes. Esta irá incidir num espaço temporal de 30 anos. Os 3 cenários estudados distinguem-se, principalmente, pelo número de pilhas RED que compõem a instalação. Desta forma, através dos resultados presentes na Tabela 11 e variando o número de pilhas RED que compõem a instalação, determinou-se a energia produzida mensal e anualmente pela instalação, se esta se encontrasse em funcionamento durante 8064 horas num ano, para cada um dos cenários. Estes resultados encontram-se na Tabela 12. Para além do mais, no Anexo E, são apresentadas para cada um dos cenários, as características do circuito hidráulico, bem como as perdas de carga neste.

Tabela 12 - Energia mensal e anual produzida pela instalação piloto RED, para os 3 cenários em estudo

Mês	1º cenário: $N_{REDS} = 1000$		2º cenário: $N_{REDS} = 625$		3º cenário: $N_{REDS} = 250$	
	Energia mensal gerada na Instalação MWh	Energia anual gerada na Instalação MWh	Energia mensal gerada na Instalação MWh	Energia anual gerada na Instalação MWh	Energia mensal gerada na Instalação MWh	Energia anual gerada na Instalação MWh
janeiro	9,96		6,23		2,49	
fevereiro	9,99		6,25		2,50	
março	9,02		5,64		2,25	
abril	8,97		5,61		2,24	
maio	8,91		5,57		2,23	
junho	7,71	103,54	4,82	64,71	1,93	25,89
julho	7,70		4,81		1,92	
agosto	7,67		4,80		1,92	
setembro	7,90		4,94		1,97	
outubro	7,86		4,91		1,96	
novembro	7,91		4,94		1,98	
dezembro	9,94		6,22		2,49	

As receitas anuais da instalação foram determinadas através do produto da energia anual produzida na mesma pelo preço de venda da eletricidade, sendo este igual a 55 €/MWh⁻¹. Apesar de o período temporal considerado nesta análise ser algo extenso foi na mesma admitido que o valor do preço de venda da eletricidade seria sempre constante. Para além disso, foi tido em conta um fator de disponibilidade da instalação de 95 %, ou seja, foi admitida a possibilidade de a instalação não se encontrar em funcionamento durante as 8064 horas espectáveis, graças à ação de fatores externos.

Para o cálculo dos custos de capital foram considerados os dispêndios: nas pilhas RED, no circuito hidráulico e ainda no inversor de corrente. Todavia, as membranas de permuta iónica e os espaçadores condutores apenas têm uma durabilidade de 10 anos, logo é necessário ter em conta a troca destes 2 componentes no final do seu tempo de vida, de modo a perfazer os 30 anos de análise.^[53] Os custos unitários, pelos quais se calcularam os custo de capital da instalação e os investimentos ao longo dos 30 anos para os diferentes cenários, encontram-se na Tabela E.9 (os preços das membranas considerados estão na Tabela A.2). A taxa de amortização quer para os custos de capital, quer para os investimentos realizados ao longo dos 30 anos foi de 10 %, isto é, qualquer tipo de investimento teria de estar pago na totalidade ao final de 10 anos.

Foi também tido em consideração os custos anuais associados à manutenção e à operação da instalação. Estes foram determinados pressupondo que são iguais a 1,5 % do custo capital da instalação. As receitas anuais, os custos de capital e ainda os custos de operação e manutenção para cada cenário são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 - Custos de capital, receitas anuais e custos de operação e manutenção para cada um dos cenários em estudo

Cenário	Custos de Capital / k€	Receitas Anuais / €	Custos de O&M / €
1º: $N_{REDs} = 1000$	1 644	5 410	24 664
2º: $N_{REDs} = 625$	1 352	3 559	20 284
3º: $N_{REDs} = 250$	736	1 353	11 034

Contudo, com os valores apresentados na Tabela 13 não será possível determinar nenhum parâmetro de análise económica (valor atual líquido: VAL, taxa interna de rentabilidade ou tempo de retorno) para nenhum dos cenários, pois os dispêndios anuais ultrapassam largamente as receitas obtidas. Conclui-se assim, que nenhum dos cenários apresentados é economicamente viável. Foram ainda feitas alterações a todos os cenários, na expectativa de que algum destes passasse a dar um lucro anual. As alterações realizadas foram as seguintes: assumiu-se que o fator de disponibilidade da instalação é 100 %, desprezou-se os custos de O&M e assumiu-se que 50 % dos custos de capital seriam a fundo perdido (apenas seria necessário amortizar metade dos mesmos). Todavia, o balanço económico anual continuou negativo.

Entendendo que nenhum dos cenários apresenta a possibilidade de ser economicamente viável, decidiu fazer-se uma abordagem diferente. Assim, excluindo os custos de capital referentes ao circuito hidráulico e ao inversor, isto é apenas considerando os custos de capital das pilhas RED, foi avaliado o preço das membranas que torna o projeto neutro de um ponto de vista económico (VAL = 0, para uma taxa de atualização dos fluxos de caixa, t_A , de 5,8 %). Como as receitas geradas pelas pilhas RED e os custos das mesmas variam linearmente com o N_{REDs} , o preço das membranas, para o qual o VAL é igual a zero, é independente do N_{REDs} consideradas. Para além do mais, como esta análise funciona em parte como um olhar para o futuro da tecnologia RED (apenas de um ponto de vista económico), foi assumido que o preço dos elétrodos seria 10 vezes inferior ao atual (Tabela E.9). Nesta análise foi na mesma considerado: custos anuais de manutenção e operação da instalação, sendo estes iguais a 1,5 % do custo capital e ainda a necessidade de realizar um investimento a cada 10 anos para a troca de membranas e espaçadores das pilhas. Assim, o custo das membranas de permuta iónica que tornam o balanço financeiro neutro é 4,04 €·m⁻², sendo este próximo do valor mencionado na literatura (4,30 €·m⁻²).^[54]

Por fim, através da Equação (36) foi calculado o LCOE (Levelized Cost of Electricity): para os 3 primeiros cenários estudados, para a tecnologia RED (com preços atuais) e ainda para a tecnologia RED economicamente rentável (com preço de membranas igual a 4,04 €·m⁻²).

$$LCOE = \frac{C_{Capital} + \sum_{t=1}^{30} [(C_{O\&M} + C_{Investimento}) \cdot (1 + t_A)^{-t}]}{\sum_{t=1}^{30} [E_{anual} \cdot (1 + t_A)^{-t}]} \quad (36)$$

onde $C_{Capital}$, $C_{O\&M}$ e $C_{Investimento}$ são os custos de capital, os custos anuais de operação e manutenção e os investimentos anuais realizados. O termo que representa a energia gerada na Equação (36) é E_{anual} . Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 14.

Tabela 14 - LCOE dos vários cenários estudados.

	LCOE / €·kWh ⁻¹
1º cenário: $N_{REDs} = 1000$	1,71
2º cenário: $N_{REDs} = 625$	2,16
3º cenário: $N_{REDs} = 250$	2,85
Apenas as pilhas RED	0,83
Apenas as pilhas RED (economicamente viável)	0,05

A partir destes resultados, é possível concluir que os circuitos hidráulicos considerados nos 3 primeiros cenários, são possivelmente demasiado dispendiosos para a quantidade de energia produzida na instalação. Todavia, pela análise do LCOE, onde apenas foram considerados os custos de capital das pilhas RED, 0,83 €·kWh⁻¹, pode afirmar-se, que mesmo ao aumentar consideravelmente o N_{REDs} da instalação nos 3 primeiros cenários, estes nunca seriam rentáveis. Isto significa, que como a tecnologia RED atualmente não é economicamente viável, o facto de aumentar N_{REDs} não iria tornar qualquer cenário viável. Por fim, de acordo com o último valor apresentado na Tabela 14, é possível que com uma produção em massa das membranas de permuta iónica (reduzindo assim o seu custo), que a tecnologia RED se torne rentável e competitiva.

4.3.4 Análise Ambiental de uma Instalação piloto

Apesar da instalação em causa realizar um aproveitamento energético de uma fonte de energia renovável, é sempre necessário avaliar os possíveis impactos ambientais que a instalação possa ter. Posto isto, à primeira vista, distinguem-se três impactos a ter em consideração: o facto de se libertar para o rio Tejo uma solução com uma concentração de sais elevada; um possível derrame do eletrólito na instalação e ainda a remota possibilidade de o eletrólito atravessar a membrana e misturar-se com as soluções alimentadas. Este último, a ocorrer, será provavelmente o mais preocupante. Se o eletrólito usado for uma solução de ferrocianeto de potássio este é nocivo para os organismos presentes num ambiente aquático. Como tal, é necessário monitorizar a corrente que é devolvida ao rio.

5 Conclusões

Este trabalho teve como objetivo não só avaliar o potencial em Portugal continental da produção de energia elétrica a partir da diferença de salinidade na foz dos rios, como também desenvolver um pré-projeto de uma instalação de Eletrodialise Inversa.

Da análise realizada aos estuários do Douro, Mondego, Tejo, Sado e Guadiana concluiu-se que o primeiro possui um potencial de produção de eletricidade muito superior aos restantes. Como tal, foi avaliado a praticabilidade e a viabilidade de uma instalação que realizasse um aproveitamento energético de um gradiente salino no estuário do Douro. Utilizando o modelo termodinâmico desenvolvido, conclui-se que a localização da Instalação SGE tem um grande impacto na quantidade de energia gerada na instalação (o tempo de funcionamento depende fortemente da localização). Para além do mais, pela análise dos 3 cenários estudados, constatou-se que a localização da central onde a energia produzida é maior e os custos de capital são menores é na foz do rio Douro.

Foi também estudado a implementação de uma instalação de Eletrodialise Inversa, situada na central termoelétrica do Ribatejo, utilizando o modelo RED desenvolvido. Foram avaliados novamente 3 cenários diferentes, variando o número de pilhas RED que compõem a instalação. Neste estudo conclui-se que os valores da energia anual produzida na instalação para os 3 cenários são: 1º - 103,54 MWh, 2º - 64,71 MWh e 3º - 25,89 MWh. Estes valores não cobrem, no entanto, os custos de operação e manutenção e as amortizações. Assim, foi averiguado qual teria de ser o preço das membranas de permuta iónica que tornava uma pilha RED economicamente neutra, sendo o valor obtido de $4,04 \text{ €}\cdot\text{m}^{-2}$. Por fim, foram determinados o *LCOE* para os 3 cenários estudados: 1º - $1,71 \text{ €}\cdot\text{kWh}^{-1}$, 2º - $2,16 \text{ €}\cdot\text{kWh}^{-1}$ e 3º - $2,85 \text{ €}\cdot\text{kWh}^{-1}$, onde se conseguiu, novamente, inferir que os custos de capital dos circuitos hidráulicos eram demasiado elevados para as energias produzidas. Todavia, foi também compreendido que apenas o aumento do número de pilhas RED que compõem a instalação não seria suficiente para tornar qualquer tipo de cenário economicamente rentável.

Em suma, as únicas formas de uma instalação de Eletrodialise Inversa ser economicamente viável são: ou aumentar drasticamente o desempenho energético das pilhas, ou baixar o preço das membranas para valores da ordem dos $4,04 \text{ €}\cdot\text{m}^{-2}$, ou porventura uma combinação destas duas estratégias.

6 Avaliação do Trabalho Realizado

6.1 Objetivos Realizados

O primeiro objetivo consistia em fazer um levantamento dos fornecedores e das especificações técnicas das membranas de permuta iónica, aplicadas numa das tecnologias capaz de realizar um aproveitamento energético de gradiente salino, disponíveis no mercado. Este objetivo foi cumprido com sucesso, apesar da dificuldade deparada aquando o contacto com os fornecedores.

Quanto à determinação dos potenciais para os estuários do Douro, Mondego, Tejo, Sado e Guadiana não foi possível atingir na totalidade o objetivo inicialmente delineado, devido à falta de dados de salinidade.

O objetivo seguinte, de desenvolver um pré-projeto de uma instalação apta para realizar um aproveitamento da energia contida num gradiente salino, foi alcançado com êxito.

6.2 Sugestões para futuros trabalhos

A maior limitação desta tese foi não só a escassez de dados de salinidade numa série temporal suficientemente significativa como também a falta dos mesmos ao longo dos diferentes estuários em análise. Assim, aconselha-se vivamente que para se fazer uma análise detalhada do potencial de um estuário, se realize uma campanha de medições de concentrações de sais nos mesmos.

Como sugestões para trabalhos futuros, na ótica de otimização de uma pilha de Eletrodiálise Inversa, sugere-se que se realize uma análise a fatores diferentes dos utilizados neste trabalho, como por exemplo a espessura dos espaçadores.

Propõe-se também, uma procura de novos possíveis locais que graças a localizações geográficas ou a instalações pré-existentes possam ser locais de grande potencial. Por fim, recomenda-se que aquando o desenvolvimento de um outro projeto ou do pré-projeto da instalação estudada nesta dissertação, se realize uma análise ambiental mais detalhada.

6.3 Apreciação Final

A temática abordada nesta dissertação foi genuinamente interessante, e mais uma vez, demonstrou o quão diversificado o futuro energético pode vir a ser. Exibiu também, o potencial que Portugal tem para se tornar um país energeticamente mais autónomo e sustentável. Para além do mais, este trabalho permitiu-me o desenvolvimento de diversas competências nos diferentes programas utilizados.

7 Referências

1. Tufa RA, Pawlowski S, Veerman J, Bouzek K, Fontananova E, di Profio G, Velizarov S, Goulão Crespo J, Nijmeijer K, Curcio E. Progress and prospects in reverse electrodialysis for salinity gradient energy conversion and storage. *Appl Energy*. 2018;225:290-331.
2. Wick GL. Power from salinity gradients. *Energy*. 1978;3(1):95-100.
3. Post JW, Hamelers HVM, Buisman CJN. Energy recovery from controlled mixing salt and fresh water with a reverse electrodialysis system. *Environ Sci Technol*. 2008;42(15):5785-90.
4. Yip NY, Elimelech M. Comparison of energy efficiency and power density in pressure retarded osmosis and reverse electrodialysis. *Environ Sci Technol*. 2014;48(18):11002-12.
5. Yip NY, Elimelech M. Thermodynamic and energy efficiency analysis of power generation from natural salinity gradients by pressure retarded osmosis. *Environ Sci Technol*. 2012;46(9):5230-9.
6. Rica R, Ziano R, Salerno D, Mantegazza F, van Roij R, Brogioli D. Capacitive Mixing for Harvesting the Free Energy of Solutions at Different Concentrations. *Entropy*. 2013;15(12):1388-407.
7. Mulder M. Basic principles of membrane technology. Kluwer Academic; 1996.
8. Micari M, Cipollina A, Giacalone F, Kosmadakis G, Papapetrou M, Zaragoza G, Micale G, Tamburini A. Towards the first proof of the concept of a Reverse ElectroDialysis - Membrane Distillation Heat Engine. *Desalination*. 2019;453:77-88.
9. Giacalone F, Vassallo F, Scargiali F, Tamburini A, Cipollina A, Micale G. The first operating thermolytic reverse electrodialysis heat engine. *J Memb Sci*. 2020;595:117522.
10. Długolecki P, Gambier A, Nijmeijer K, Wessling M. Practical potential of reverse electrodialysis as process for sustainable energy generation. *Environ Sci Technol*. 2009;43(17):6888-94.
11. Strathmann H. Ion-exchange membrane processes. Vol. 9, *Membrane Science and Technology*. Elsevier; 2004.
12. Mei Y, Tang CY. Recent developments and future perspectives of reverse electrodialysis technology: A review. Vol. 425, *Desalination*. Elsevier B.V.; 2018. p. 156-74.
13. Długolecki P, Dabrowska J, Nijmeijer K, Wessling M. Ion conductive spacers for increased power generation in reverse electrodialysis. *J Memb Sci*. 2010;347(1-2):101-7.
14. Dong F, Jin D, Xu S, Xu L, Wu X, Wang P, Leng Q, Xi R. Numerical simulation of flow and mass transfer in profiled membrane channels for reverse electrodialysis. *Chem Eng Res Des*. 2020;157:77-91.
15. Veerman J, Saakes M, Metz SJ, Harmsen GJ. Reverse electrodialysis: Evaluation of suitable electrode systems. *J Appl Electrochem*. 2010;40(8):1461-74.
16. Vermaas DA, Veerman J, Yip NY, Elimelech M, Saakes M, Nijmeijer K. High efficiency in energy generation from salinity gradients with reverse electrodialysis. *ACS Sustain Chem Eng*. 2013;1(10):1295-302.
17. Tedesco M, Cipollina A, Tamburini A, Bogle IDL, Micale G. A simulation tool for analysis and design of reverse electrodialysis using concentrated brines. *Chem Eng Res Des*. 2015;93:441-56.
18. Giacalone F, Catrini P, Tamburini A, Cipollina A, Piacentino A, Micale G. Exergy analysis of reverse electrodialysis. *Energy Convers Manag*. 2018;164:588-602.
19. Post JW, Hamelers HVM, Buisman CJN. Influence of multivalent ions on power production from mixing salt and fresh water with a reverse electrodialysis system. *J Memb Sci*. 2009;330(1-2):65-72.
20. Vermaas DA, Kunteng D, Saakes M, Nijmeijer K. Fouling in reverse electrodialysis under natural conditions. *Water Res*. 2013;47(3):1289-98.
21. Veerman J, Post JW, Saakes M, Metz SJ, Harmsen GJ. Reducing power losses caused by ionic shortcut currents in reverse electrodialysis stacks by a validated model. *J Memb Sci*. 2008;310(1-2):418-30.

22. Culcasi A, Gurreri L, Zaffora A, Cosenza A, Tamburini A, Cipollina A, Micale G. Ionic shortcut currents via manifolds in reverse electrodialysis stacks. *Desalination*. 2020;485:114450.
23. Pitzer KS. Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations. *J Phys Chem*. 1973;77(2):268-77.
24. Długołęcki P, Ogonowski P, Metz SJ, Saakes M, Nijmeijer K, Wessling M. On the resistances of membrane, diffusion boundary layer and double layer in ion exchange membrane transport. *J Memb Sci*. 2010;349(1-2):369-79.
25. Bockris JO, Reddy AKN, Gamboa-Aldeco M. Modern electrochemistry. Volume 1, Ionics. Kluwer Academic; 2002.
26. Rogers PSZ, Pitzer KS. Volumetric Properties of Aqueous Sodium Chloride Solutions. *J Phys Chem Ref Data*. 1982;11(1):15-81.
27. Fu L, Ji Z, Tumba K, Yang F, Liu J, Zhao Y, Yuan J. Performance parameters analysis of reverse electrodialysis process: Sensitive to the repeating unit pairs, inflow velocity and feed concentration. *Int J Energy Res*. 2020;44(8):7093-102.
28. Pawłowski S, Crespo JG, Velizarov S. Pressure drop in reverse electrodialysis: Experimental and modeling studies for stacks with variable number of cell pairs. *J Memb Sci*. 2014;462:96-111.
29. McCabe W, Smith J, Harriott P. Unit Operations of Chemical Engineering. 7th ed. McGraw-Hill; 2004. 1152 p.
30. Kestin J, Khalifa HE, Correia RJ. Tables of the dynamic and kinematic viscosity of aqueous NaCl solutions in the temperature range 20–150 °C and the pressure range 0.1-35 MPa. *J Phys Chem Ref Data*. 1981;10(1):71-88.
31. Munson BR, Young DF, Okiishi TH, Huebsch WW. Fundamentals of Fluid Mechanics. 8th ed. Wiley; 2016.
32. Miller DS. Internal Flow Systems. British Hydromechanics Research Association; 1978.
33. Lencastre A. Hidráulica Geral. 1996.
34. Marques V, Angélico MM, Nunes C, Soares E, Rodríguez-Climent S, Silva A, Oliveira P, Marques R, Henriques E, Silva A. Acústica PELAGO15. 2015.
35. Vieira MEC, Bordalo AA. The Douro estuary (Portugal): A mesotidal salt wedge. *Oceanol Acta*. 2000;23(5):585-94.
36. Magalhães CM, Joye SB, Moreira RM, Wiebe WJ, Bordalo AA. Effect of salinity and inorganic nitrogen concentrations on nitrification and denitrification rates in intertidal sediments and rocky biofilms of the Douro River estuary, Portugal. *Water Res*. 2005;39(9):1783-94.
37. INE. Estatísticas Mensais de Energia Elétrica. 2014.
38. Dados Técnicos.
<https://www.centrodeinformacao.ren.pt/PT/InformacaoTecnica/Paginas/DadosTecnicos.aspx>
39. Índice de Produtibilidade Hidroelétrica.
<https://www.centrodeinformacao.ren.pt/PT/InformacaoExploracao/Paginas/EstatisticaMensal.aspx>
40. SNIRH - Dados de Base. <https://snirh.apambiente.pt/index.php?idMain=2&idItem=1>
41. LABELEC. Caracterização da água da albufeira de Crestuma 2015-2019.
42. Campuzano FJ, Juliano M, Sobrinho J, Pablo H de, Brito D, Fernandes R, Neves R. Coupling Watersheds, Estuaries and Regional Oceanography through Numerical Modelling in the Western Iberia: Thermohaline Flux Variability at the Ocean-Estuary Interface. In: *Estuary. InTech*; 2018.
43. Costa MJ, Vasconcelos R, Costa JL, Cabral HN. River flow influence on the fish community of the Tagus estuary (Portugal). In: *Hydrobiologia*. Springer; 2007. p. 113-23.
44. EDP - Produção. Base de dados de custos paramétricos.
45. Helsen J, Garcia EA, Stroobants J, Porto-Carrero C, Houtven D Van. Report on performance, energy balances and design criteria for salt gradient power reverse electrodialysis. 2018.
46. Moreno J, Grasman S, Van Engelen R, Nijmeijer K. Upscaling Reverse Electrodialysis. *Environ Sci*

- Technol. 2018;52(18):10856-63.
47. Membranas de Permuta Iônica: Hangzhou Qianqiu Industry Co. <http://www.linanwindow.com/qianqiu/membeng.htm>
 48. Membranas de Permuta Iônica: ASTOM Co. <http://www.astom-corp.jp/en/product/10.html>
 49. Membranas de Permuta Iônica: FUJIFILM Manufacturing Europe B.V. <https://www.fujifilm.eu/eu/products/industrial-products/membrane-technology/>
 50. Membranas de Permuta Iônica: FUMATECH BWT GmbH. <https://www.fumatech.com/EN/Membranes/>
 51. Membranas de Permuta Iônica: MEGA a.s. <https://www.mega.cz/membranes/>
 52. Ciofalo M, Cipollina A, Tamburini A, Gurreri L, Micale GDM. Pressure drop in woven-spacer-filled channels for reverse electrodialysis: CFD prediction and experimental validation. 2015. p. 197-8.
 53. Giacalone F, Papapetrou M, Kosmadakis G, Tamburini A, Micale G, Cipollina A. Application of reverse electrodialysis to site-specific types of saline solutions: A techno-economic assessment. *Energy*. 2019;181:532-47.
 54. Daniilidis A, Herber R, Vermaas DA. Upscale potential and financial feasibility of a reverse electrodialysis power plant. *Appl Energy*. 2014;119:257-65.
 55. Długolecki P, Nijmeijer K, Metz S, Wessling M. Current status of ion exchange membranes for power generation from salinity gradients. *J Memb Sci*. 2008;319(1-2):214-22.
 56. Moreno J, Díez V, Saakes M, Nijmeijer K. Mitigation of the effects of multivalent ion transport in reverse electrodialysis. *J Memb Sci*. 2018;550:155-62.
 57. Güler E, Elizen R, Vermaas DA, Saakes M, Nijmeijer K. Performance-determining membrane properties in reverse electrodialysis. *J Memb Sci*. 2013;446:266-76.
 58. Millero FJ, Poisson A. International one-atmosphere equation of state of seawater. *Deep Sea Res Part A, Oceanogr Res Pap*. 1981;28(6):625-9.
 59. Millero FJ. *Chemical Oceanography*. 4th ed. CRC Press; 2013.
 60. Teixeira H, Salas F, Borja Á, Neto JM, Marques JC. A benthic perspective in assessing the ecological status of estuaries: The case of the Mondego estuary (Portugal). *Ecol Indic*. 2008;8(4):404-16.
 61. MARETEC. *Qualidade da Água em Estuários Portugueses*. 2002.
 62. Gonçalves C, Brogueira MJ, Nogueira M. Tidal and spatial variability of nitrous oxide (N₂O) in Sado estuary (Portugal). *Estuar Coast Shelf Sci*. 2015;167:466-74.
 63. Garel E, Ferreira. Multi-year high-frequency physical and environmental observations at the Guadiana Estuary. *Earth Syst Sci Data*. 2015;7(2):299-309.
 64. Garel E, Pinto L, Santos A, Ferreira Ó. Tidal and river discharge forcing upon water and sediment circulation at a rock-bound estuary (Guadiana estuary, Portugal). *Estuar Coast Shelf Sci*. 2009;84(2):269-81.
 65. Google Maps. <https://www.google.pt/maps>

Anexo A - Propriedades de Membranas de Permuta Iônica

Tabela A.1 - Características de membranas de permuta iônica estudadas na literatura (extraído de [55-57])

Nome	Tipo de Permuta	Espessura µm		Seletividade %		Resistência Ω·cm²		Capacidade de Permuta Iônica meq grupos iônicos fixos · g ⁻¹ membrana seca		Grau de Swelling %	
		Fornecedor	Literatura*	Fornecedor	Literatura	Fornecedor	Literatura	Fornecedor	Literatura	Fornecedor	Literatura
FUMATECH BWT GmbH											
Fumasep FKE	Catiónica	50 - 70	34	> 98	98,6	< 3,0	2,46	> 1,0	1,36	15	12
Fumasep FKD	Catiónica	90 - 100	113	> 95	89,5	< 3,0	2,14	> 1,0	1,14	25-30	29
Fumasep FKS	Catiónica	-	40	-	94,2	-	1,50	-	1,54	-	31
Fumasep FAS	Aniónica	-	33	-	89,4	-	1,03	-	1,12	-	8
Fumasep FAD	Aniónica	80 - 100	74	> 91	86,0	< 0,8	0,89	> 1,5	0,13	25	34
ASTOM Co.											
Neosepta CM-1	Catiónica	120 - 170	133	> 96	97,2	1,2 - 2,0	1,67	2,0 - 2,5	2,3	35 -40	20
Neosepta CMX	Catiónica	140 - 200	164	> 96	99,0	1,8 - 3,8	2,91	1,5 - 1,8	1,62	25 - 30	18
Neosepta AM-1	Aniónica	130 - 160	126	> 96	91,8	1,3 - 2,0	1,84	1,8 - 2,2	1,77	25 - 35	19
Neosepta AFN	Aniónica	150 - 200	163	> 96	88,9	0,4 - 1,5	0,70	2,0 - 3,5	3,02	40 - 55	43
Neosepta AMX	Aniónica	160 - 180	134	> 96	90,7	2,5 - 3,5	2,35	1,4 - 1,7	1,25	25 - 30	16
MEGA a.s.											
Ralex CMH-PES	Catiónica	< 700	764	> 92	94,7	< 10	11,33	2,2	2,34	< 55	31
Ralex AMH-PES	Aniónica	< 850	714	> 90	89,3	< 8	7,66	1,80	1,97	< 65	56
Asahi Glass Co.											
Selemion CMV	Catiónica	130	101	> 92	98,8	3,0	2,29	-	2,01	-	20
Selemion AMV	Aniónica	-	124	-	87,3	-	3,15	-	1,78	-	17
Selemion DSV	Aniónica	100	121	-	89,9	1,0	1,03	-	1,89	-	28
Selemion APS	Aniónica	150	150	-	88,4	0,5	0,68	-	0,29	-	147
Hangzhou Qianqiu Industry Co.											
Qianqiu CEM	Catiónica	-	205	-	82,0	-	1,97	-	1,21	-	33
Qianqiu AEM	Aniónica	-	294	-	86,3	-	2,85	-	1,33	-	35
FUJIFILM Manufacturing Europe B.V.											
Fuji Type 1 CEM	Catiónica	115		91,9		2,7		-		-	
Fuji Type 1 AEM	Aniónica	115		91,9		1,3		-		-	

* *espessura molhada em micrómetros*

Tabela A.2 - Características atuais de membranas de permuta iónica disponíveis comercialmente (extraído de [47-51])

Nome	Tipo de Permuta	Espessura μm	Seletividade %	Resistência $\Omega\cdot\text{cm}^2$	Capacidade de Permuta Iónica $\text{meq grupos iónicos fixos} \cdot \text{g}^{-1} \text{membrana seca}$	Grau de Swelling %	Preço $\text{€}\cdot\text{m}^{-2}$
FUMATECH BWT GmbH							
Fumasep FKE	Catiónica	48 - 57	> 98,5	1,48 - 1,57	1,35	27	69*
Fumasep FKS	Catiónica	24 - 34	> 96,5	< 1,2	1,30 - 1,60	19 - 28	69*
Fumasep FAS	Aniónica	27 - 33	> 90	< 2	1,85	19	87*
Fumasep FAD	Aniónica	51 - 58	> 85	< 0,5	2,20	50	85*
ASTOM Co.							
Neosepta CSE	Catiónica	160	-	1,8	-	-	-
Neosepta ASE	Aniónica	150	-	2,6	-	-	-
Neosepta AFX	Aniónica	170	-	1,0	-	-	-
MEGA a.s.							
Ralex CMH-PES	Catiónica	< 450	> 90	< 8,0	-	< 65	-
Ralex AMH-PES	Aniónica	< 450	> 90	< 7,5	-	< 65	-
Asahi Glass Co.							
Selemion CMV	Catiónica	100	-	2,0	-	-	-
Selemion AMV	Aniónica	100	-	2,0	-	-	-
Selemion DSV	Aniónica	95	-	1,1	-	-	-
Hangzhou Qianqiu Industry Co.							
Qianqiu CEM	Catiónica	420	≥ 90	-	$\geq 2,00$	40 - 55	-
Qianqiu AEM	Aniónica	420	≥ 88	-	$\geq 1,80$	30 - 45	-
FUJIFILM Manufacturing Europe B.V.							
Fuji Type 1 CEM	Catiónica	135	92	2,7	-	-	-
Fuji Type 1 AEM	Aniónica	125	92	1,3	-	-	-
Fuji Type 10 CEM	Catiónica	135	99	2	-	-	-
Fuji Type 10 AEM	Aniónica	125	95	1,7	-	-	-

* preço por metro quadrado estabelecido pelo fornecedor para uma encomenda de 100 m²

Anexo B - Propriedades Termodinâmicas das Soluções

Os coeficientes de atividade das soluções são determinados pela Equação (B.1).^[23]

$$\ln \gamma_{\pm} = -A_{DH} \cdot \left[\frac{\sqrt{m}}{1 + b' \cdot \sqrt{m}} + \frac{2}{b'} \cdot \ln(1 + b' \cdot \sqrt{m}) \right] + m \cdot B_{\gamma} + m^2 \cdot C_{\gamma} \quad (\text{B.1})$$

$$B_{\gamma} = 2 \cdot \beta^0 + 2 \cdot \beta^1 \cdot \left[1 - \left(1 + \alpha' \cdot \sqrt{m} - \alpha'^2 \cdot \frac{m}{2} \right) \cdot e^{(-\alpha' \cdot \sqrt{m})} \right] \cdot \frac{1}{\alpha'^2 \cdot m} \quad (\text{B.2})$$

$$C_{\gamma} = \frac{3}{2} \cdot C_{\phi} \quad (\text{B.3})$$

Na Equação (B.1) A_{DH} é a constante de Debye-Hückel que a 25 °C é igual a 0,3915 e b' é uma constante dependente das valências dos íons que compõem o soluto iônico. Para 1:1 b' é igual a 1,2. Os coeficientes de Virial B_{γ} e C_{γ} são determinados pelas Equações (B.2) e (B.3). Os parâmetros α' , β^0 , β^1 , C_{ϕ} utilizados nas Equações (B.2) e (B.3) encontram-se apresentados na Tabela B.1.^[23]

Tabela B.1 - Parâmetros de funções termodinâmicas para eletrólitos aquosos de cloreto de sódio a 25 °C de 0 a 6 M (extraído de [23])

α' $\text{kg}_{\text{solvente}}^{0,5} \cdot \text{mol}^{-0,5}$	β^0	β^1	C_{ϕ}
2,00	0,0767	0,26495	0,00122

Os coeficientes osmóticos das soluções são calculados pela Equação (B.4), sendo que por sua vez o coeficiente de Virial B_{ϕ} é determinado pela Equação (B.5).^[23]

$$\phi - 1 = A_{DH} \cdot \frac{\sqrt{m}}{1 + b' \cdot \sqrt{m}} + m \cdot B_{\phi} + m^2 \cdot C_{\phi} \quad (\text{B.4})$$

$$B_{\phi} = \beta^0 + \beta^1 \cdot e^{(-\alpha')} \cdot \sqrt{m} \quad (\text{B.5})$$

A Equação (B.6), Equação de Debye-Hückel-Onsager, foi utilizada de modo a se poder estimar as condutividades das soluções.^[25]

$$\Lambda_{molar} = z \cdot \Lambda_{eq} = \Lambda^0 - (A_{\Lambda} + B_{\Lambda} \cdot \Lambda^0) \cdot (z \cdot C)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{B.6})$$

Onde z é igual a 1 e representa a valência dos íons do soluto iônico. O parâmetro Λ^0 representa a condutividade equivalente no ponto de diluição infinita para uma solução de cloreto de sódio, a 25 °C, e assume um valor de $126,4 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{eq}^{-1}$. As constantes A_{Λ} e B_{Λ} , para eletrólitos univalentes, dependem do solvente da solução. Tratando-se de uma solução aquosa, solvente é a água, A_{Λ} é igual a $60,20 \text{ S} \cdot \text{cm}^{\frac{7}{2}} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{eq}^{-\frac{3}{2}}$ e B_{Λ} $0,229 \text{ eq}^{\frac{1}{2}} \cdot \text{cm}^{-\frac{3}{2}}$.^[25]

Foi realizada uma análise de sensibilidade ao parâmetro D_{NaCl} , numa pilha composta por 10 células, em que cada membrana possui 1,5 m de comprimento e 30 cm de largura. A velocidade das soluções alimentadas é de $2 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ e as suas concentrações são 0,1 M e 3 M. O resultado desta análise encontra-se representado na Figura B.1, de forma a poder avaliar-se melhor o impacto deste parâmetro o eixo das abcissas foi representado em escala logarítmica.

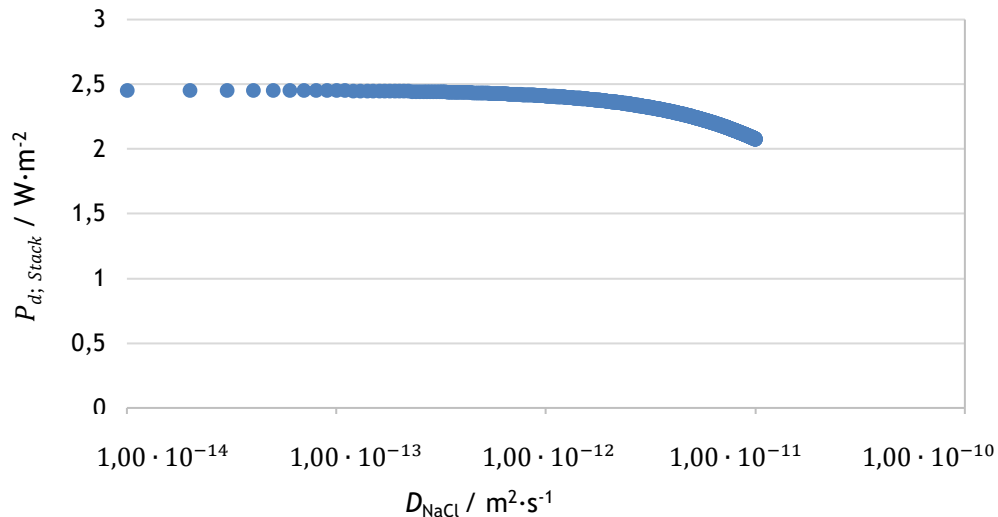


Figura B.1 - Potência da pilha por unidade de área em função a difusividade do cloreto de sódio nas membranas de permuta iónica.

Pela análise da Figura B.1, o valor considerado para D_{NaCl} encontra-se antes da zona de decréscimo acentuado de Potência (por unidade de área). Note-se que os resultados desta análise de sensibilidade vão em parte contra o artigo referenciado, onde neste é mencionado que o impacto do D_{NaCl} na potência de uma pilha é praticamente inexistente.^[17]

As regressões lineares da massa volúmica de uma solução em função da sua concentração de cloreto de sódio encontra-se apresentada na Figura B.2.^[26]

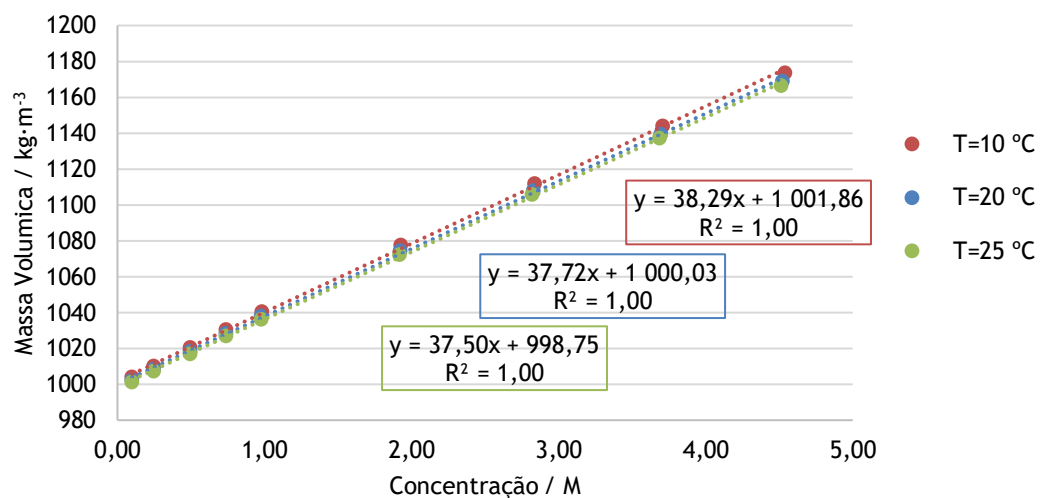


Figura B.2 - Massa volúmica da solução em função da concentração de cloreto de sódio da solução, para 3 temperaturas diferentes (adaptado de [26]).

As regressões polinomiais de segundo grau da viscosidade de uma solução em função da sua molalidade de cloreto de sódio encontra-se apresentada na Figura B.3.^[30]

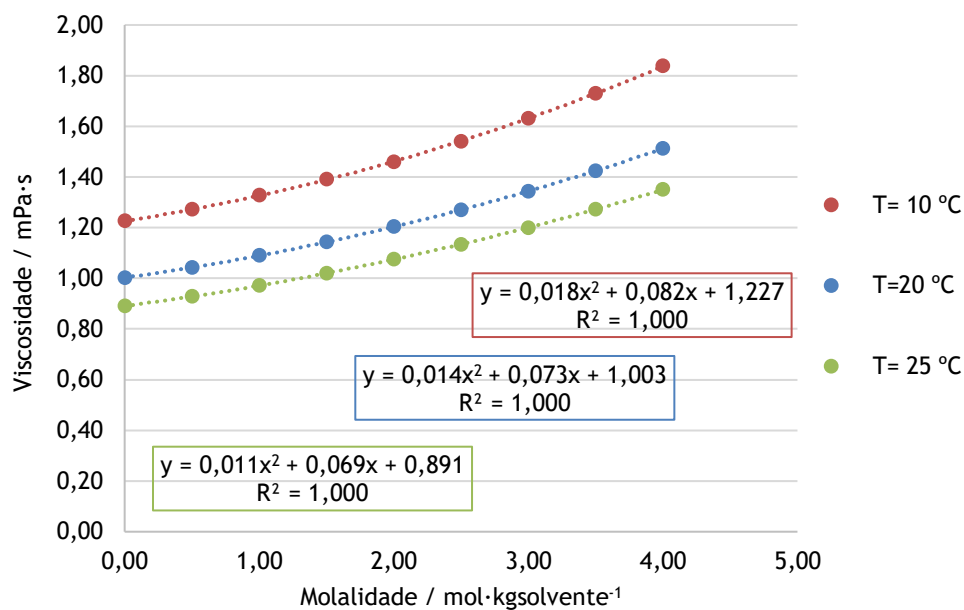


Figura B.3 - Viscosidade da solução em função da concentração de cloreto de sódio da solução, para 3 temperaturas diferentes (adaptado de [30]).

Anexo C - Valores de salinidade e de caudais dos rios

Para todos os estuários, os valores das concentrações molares de cloreto de sódio utilizados foram determinados a partir das concentrações em unidades práticas de salinidade (PSU).

No caso da salinidade da água do mar, como já foi mencionado, assumiu-se que esta foi de 35 PSU, ou seja, 35 gramas de sais por 1 quilograma de solução. Através da Equação de Millero, apresentada pela Equação (C.1), é possível calcular-se a massa volúmica da água do mar. Esta equação tem uma gama de aplicabilidade de (0-40) °C e de (0,5-43) PSU.^[58]

$$\rho = \rho_{H_2O} + A \cdot S + B \cdot S^{\frac{3}{2}} + 4,8314 \cdot 10^{-4} \cdot S \quad (C.1)$$

$$A = 0,824493 - 4,0899 \cdot 10^{-3} \cdot T + 7,6438 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 - 8,2467 \cdot 10^{-7} \cdot T^3 + 5,385 \cdot 10^{-9} \cdot T^4 \quad (C.2)$$

$$B = -5,72466 \cdot 10^{-3} + 1,0227 \cdot 10^{-4} \cdot T - 1,6546 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \quad (C.3)$$

Onde a massa volúmica da água, ρ_{H_2O} , a 10 °C é igual a 1000 kg·m³. Os valores de temperatura inseridos na Equação (C.2) e (C.3) estão em Graus Centígrados e não em Kelvin.

Multiplicando a massa volúmica da água do mar (com uma salinidade de 35 PSU) pela sua salinidade obtém-se a concentração mássica de sais presentes na solução. De acordo com o Princípio de Marcet (1ª Lei da Oceanografia Química), as frações mássicas dos iões presentes, na água do mar, são praticamente constantes. Assim, é possível determinarem-se as concentrações mássicas do ião cloro e do ião sódio na água do mar, sabendo que as frações mássicas do ião cloro e do ião sódio são respetivamente 55,056 % e 30,678 %. Dividindo estas concentrações pelas respetivas massas molares dos iões obtêm-se as concentrações molares destes. Foi assumido que a concentração molar de cloreto de sódio corresponderia à menor concentração molar dos iões cloro ou dos iões sódio. O valor então obtido da concentração de cloreto de sódio para a água do mar foi de 0,478 M.^[59]

Este raciocínio de cálculo da concentração molar foi também aplicado aos valores de salinidade dos estuários. Porém, a aplicação do Princípio de Marcet aos estuários não será tão fiável, pois existem vários fenómenos que podem alterar as frações mássicas dos iões nestes locais como: a precipitação, a dissolução, a evaporação, a congelação ou a oxidação. Pode-se então, depreender que quanto mais distante do mar estiver a solução à qual se aplica o Princípio de Marcet, maior será a margem de erro das concentrações calculadas.^[59]

Estuário do Douro

Tabela C.1 - Salinidade e Concentração Molar de cloreto de sódio na foz do estuário de Douro desde fevereiro de 2002 até janeiro de 2003 (adaptado de [36])

Mês	Salinidade (PSU) 2002/03	Concentração de cloreto de sódio (M) 2002/03
fevereiro	18,8	0,255
março	9,8	0,132
abril	16	0,216
maio	22,05	0,299
junho	21,65	0,294
julho	24,9	0,339
agosto	13,9	0,188
setembro	14,7	0,198
outubro	18,8	0,255
novembro	4,65	0,062
dezembro	1,95	0,026
janeiro	0,8	0,011

Tabela C.2 - Concentrações Médias Molares de cloreto de sódio a montante da barragem de Crestuma para um espaço temporal de 2015 até 2019 (adaptado de [41])

Mês	Concentração de cloreto de sódio (M)
janeiro	0,00039
fevereiro	0,00030
março	0,00033
abril	0,00035
maio	0,00035
junho	0,00032
julho	0,00036
agosto	0,00042
setembro	0,00040
outubro	0,00043
novembro	0,00035
dezembro	0,00034

Tabela C.3 - Caudais efluentes médios mensais na barragem de Crestuma para os anos de 2013 e de 2015 (extraído de [40])

Mês	Caudais efluentes médios mensais ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)	
	Ano 2013	Ano 2015
janeiro	814	427
fevereiro	693	691
março	1294	580
abril	1465	371
maio	413	411
junho	237	210
julho	137	149
agosto	179	123
setembro	205	198
outubro	329	250
novembro	392	352
dezembro	524	204

Estuário do Mondego

O estuário do Mondego perlonga-se até 21 km da sua foz, tendo este a peculiaridade de que nos últimos 7 km até à foz do estuário, o rio encontra-se dividido em 2 por uma “ilha”.^[60]

Devido à dificuldade na obtenção de dados de salinidade para a foz do estuário do Mondego, os valores considerados foram obtidos através de modelação matemática de dados recolhidos entre 2010 e 2016. Estes dados de salinidade modelados foram retirados de [42] e encontram-se apresentados na Tabela C.4.

Tabela C.4 - Salinidade e Concentração Molar de cloreto de sódio na foz do estuário do Mondego desde 2010 até 2016 (adaptado de [42])

Mês	Salinidade (PSU) 2010/16	Concentração de cloreto de sódio (M) 2010/16
janeiro	15,9	0,215
fevereiro	17,2	0,233
março	16,8	0,227
abril	20,9	0,284
maio	24,3	0,330
junho	28,5	0,389
julho	29,1	0,396
agosto	29,5	0,402
setembro	30,5	0,416
outubro	31,2	0,426
novembro	29,0	0,395
dezembro	23,2	0,315

Para o caso da foz do estuário do Mondego, bem como, do Tejo e do Guadiana, sabe-se da existência de um sistema de captura de dados de salinidade (entre outros parâmetros). O nome do sistema implementado é SIMPATICO. Porém, apenas os dados para a foz do rio Guadiana é que se encontram disponíveis.^[42]

Os caudais utilizados no cálculo do potencial termodinâmico de produção de energia elétrica na foz do estuário do Mondego são os caudais efluentes médios mensais registados no Açude-ponte de Coimbra para os anos 2012 e 2013, presentes na Tabela C.5.^[61]

Tabela C.5 - Caudais efluentes médios mensais na Estação Açude Ponte Coimbra para os anos de 2012 e de 2013 (extraído de [40])

Mês	Caudais efluentes médios mensais ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)	
	Ano 2012	Ano 2013
janeiro	6	260
fevereiro	7	129
março	7	354
abril	11	229
maio	65	52
junho	11	21
julho	13	18
agosto	14	15
setembro	10	11
outubro	9	26
novembro	16	24
dezembro	64	116

Os IPH para estes anos são respetivamente 0,47 e 1,17.^[39] Os resultados do potencial de produção de energia elétrica para a foz do rio Mondego encontram-se na Figura C.1.

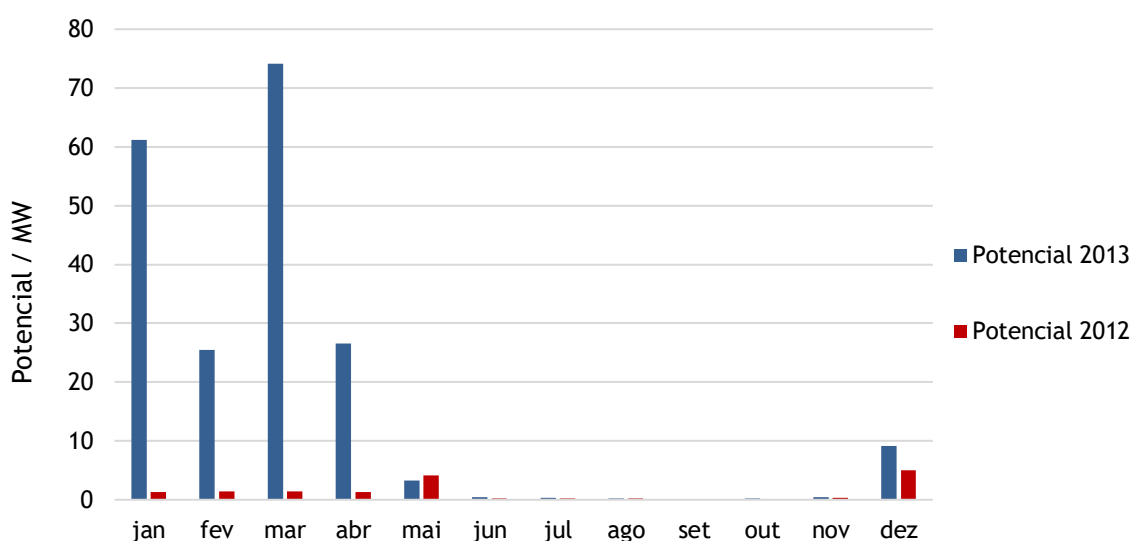


Figura C.1 - Potencial de produção de energia elétrica na foz do estuário do Mondego para os anos 2012 e 2013.

Na Figura C.1 nota-se, novamente, o elevado impacto que a precipitação tem no potencial termodinâmico de produção de energia elétrica. O ano de 2012 foi um ano de seca, assim, por norma, o seu potencial foi bastante inferior ao de 2013 (janeiro, fevereiro, março, abril e dezembro).

Estuário do Tejo

Tabela C.6 - Salinidade e Concentração Molar de cloreto de sódio na foz do estuário do Tejo desde 2010 até 2016 (adaptado de [42])

Mês	Salinidade (PSU) 2010/16	Concentração de cloreto de sódio (M) 2010/16
janeiro	32,2	0,440
fevereiro	31,3	0,428
março	31,5	0,430
abril	32,1	0,439
maio	33,1	0,452
junho	33,4	0,457
julho	33,5	0,459
agosto	33,8	0,462
setembro	33,6	0,459
outubro	34,0	0,465
novembro	33,4	0,458
dezembro	32,6	0,447

Tabela C.7 - Salinidades e Concentrações Médias Molares de cloreto de sódio em Vila Franca de Xira de 1980-1983 e ainda 1989

Mês	Salinidade (PSU)	Concentração de cloreto de sódio (M)
janeiro	4,3	0,058
fevereiro	4,2	0,056
março	7,6	0,102
abril	7,7	0,104
maio	7,9	0,107
junho	12,5	0,168
julho	12,6	0,169
agosto	12,6	0,170
setembro	11,7	0,158
outubro	11,9	0,160
novembro	11,7	0,157
dezembro	4,4	0,059

Tabela C.8 - Caudais médios mensais corrigidos com base nos dados da Estação Almourol para os anos de 2012 e de 2016 (extraído de [40])

Mês	Caudais médios mensais (m ³ ·s ⁻¹)	
	Ano 2012	Ano 2016
janeiro	124	286
fevereiro	59	352
março	53	251
abril	57	464
maio	57	900
junho	75	340
julho	52	253
agosto	56	243
setembro	54	193
outubro	130	346
novembro	338	241
dezembro	380	352

Estuário do Sado

A falta de dados de salinidade para o estuário do Sado, levou a que as concentrações de sais utilizadas na previsão do potencial fossem, novamente, adquiridas através da modelação matemática, já mencionada nos capítulos anteriores.^[42] Estes valores encontram-se apresentados na Tabela C.9.

Tabela C.9 - Salinidade e Concentração Molar de cloreto de sódio na foz do estuário do Tejo desde 2010 até 2016 (adaptado de [42])

Mês	Salinidade (PSU) 2010/16	Concentração de cloreto de sódio (M) 2010/16
janeiro	32,6	0,446
fevereiro	32,5	0,445
março	32,1	0,438
abril	33,0	0,451
maio	34,1	0,468
junho	35,0	0,480
julho	35,0	0,480
agosto	35,0	0,480
setembro	35,0	0,480
outubro	35,0	0,480
novembro	34,4	0,472
dezembro	32,1	0,439

Todavia, para alguns dos meses os valores de salinidade eram superiores ao valor da salinidade da água do mar assumido (35 PSU). Nestes casos assumiu-se que o gradiente de

concentração seria nulo, isto é, que a salinidade na foz do estuário seria igual à salinidade da água do mar. Esta premissa faz com que nesses meses o aproveitamento energético seja nulo.

Devido aos dados dos caudais médios mensais na estação do Moinho da Gamitinha estarem incompletos para uma gama alargada de anos, tiveram de ser utilizados caudais dos anos 2007 e 2016, apresentados na Tabela C.10.^[62]

Tabela C.10 - Caudais médios mensais com base nos dados da Estação Moinho da Gamitinha para os anos de 2007 e de 2016 (extraído de [40])

Mês	Caudais médios mensais (m ³ ·s ⁻¹)	
	Ano 2007	Ano 2016
janeiro	3,74	8,46
fevereiro	14,46	9,42
março	3,86	3,64
abril	2,23	3,29
maio	1,70	3,87
junho	0,77	0,95
julho	0,41	0,56
agosto	0,68	0,41
setembro	1,93	0,89
outubro	1,14	1,12
novembro	0,65	1,22
dezembro	1,08	2,38

O IPH para esses anos foi respetivamente 0,77 e 1,33. Apesar de 2007 não se enquadrar no espaço temporal de 2010-2016, período para o qual os valores de salinidade são modelados, este apresenta um IPH anual muito próximo do registado no ano de 2015.^[39] Os potenciais termodinâmicos de produção de energia elétrica mensais determinados para os anos de 2007 e 2016 encontram-se na Figura C.2.

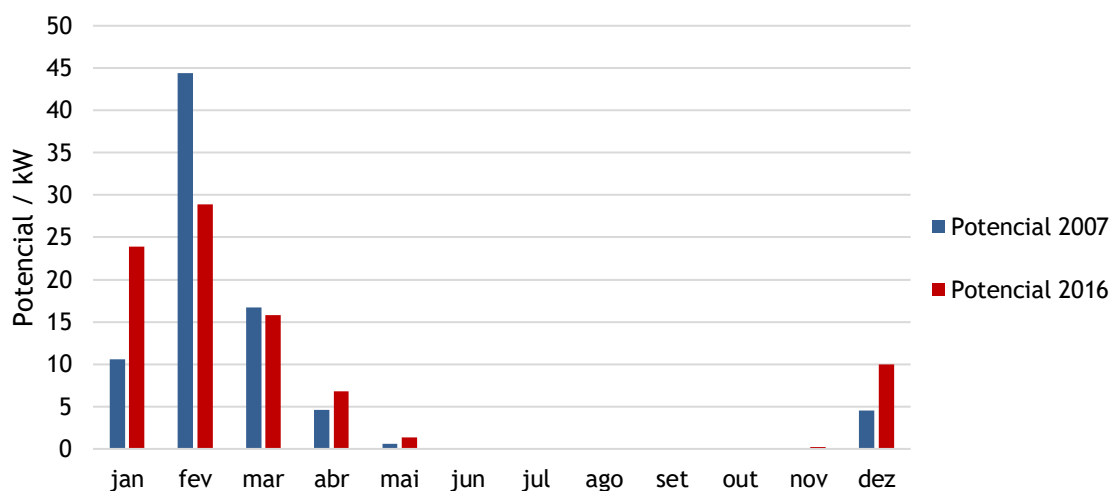


Figura C.2 - Potencial termodinâmico de produção de energia elétrica na foz do estuário do Sado para os anos 2007 e 2016.

É de elevada importância salientar que os potenciais termodinâmicos de produção de energia elétrica para o estuário do Sado apresentam valores de várias ordens de grandeza inferiores aos estuários analisados anteriormente. Dos valores de potencial quer para 2007 quer para 2016, destaca-se o mês de fevereiro, pois para ambos os anos o caudal médio mensal deste mês foi superior aos restantes.

Estuário do Guadiana

Para o caso do estuário do Guadiana, os valores de salinidade utilizados são bastante mais detalhados do que para os restantes estuários, devido ao sistema SIMPATICO instalado na foz do estuário. Os dados de salinidade recolhidos por este sistema, e que estão disponíveis, são referentes aos anos 2012 e 2013. No entanto, alguns dos valores de salinidade registados são superiores ao valor assumido de salinidade da água do mar. Como tal, foi realizada a mesma “correção” que foi aplicada no estuário do Sado (se o valor da salinidade registada for superior a 35 PSU, então o potencial será nulo). Na Tabela C.11 encontram-se representadas as salinidades e concentrações médias mensais para ambos os anos utilizados no cálculo do potencial teórico.^[63]

Tabela C.11 - Salinidade e Concentração Molar de cloreto de sódio na foz do estuário do Guadiana desde 2012 até 2013 (adaptado de [63])

Mês	Salinidade (PSU) 2012	Salinidade (PSU) 2013	Concentração de cloreto de sódio (M) 2012	Concentração de cloreto de sódio (M) 2013
janeiro	35,0	27,7	0,480	0,377
fevereiro	35,0	28,3	0,480	0,387
março	35,0	11,4	0,480	0,153
abril	35,0	13,3	0,479	0,180
maio	35,0	25,9	0,480	0,353
junho	35,0	29,2	0,480	0,398
julho	34,4	24,3	0,472	0,331
agosto	33,4	30,3	0,457	0,413
setembro	35,0	27,0	0,480	0,367
outubro	35,0	28,9	0,480	0,394
novembro	27,5	29,6	0,375	0,404
dezembro	27,7	17,1	0,377	0,231

O estuário do Guadiana perlonga-se desde a foz do rio até ao Açude do Moinho dos Canais, que se situa a cerca de 80 km da foz. Os dados de caudal utilizados no estudo do potencial deste estuário, provêm da Estação Pulo do Lobo que se situa 14 km acima do Açude do Moinho dos Canais. Contudo, os valores de caudal medidos nesta estação não correspondem à totalidade do caudal que passa, efetivamente, na foz do estuário. Como tal, realizou-se um ajuste aos valores medidos nesta estação, assumindo que estes representavam 91 % do caudal total que desagua na foz do estuário.^[64]

Em virtude dos dados dos caudais médios mensais na Estação Pulo do Lobo, para os anos 2012 e 2013 estarem incompletos, foi necessário utilizar os caudais de outros períodos. O IPH de 2012 é igual ao de 2017 ($\text{IPH} = 0,47$), logo foram usados os caudais médios mensais da Estação Pulo de Lobo para o ano de 2017. Relativamente ao ano de 2013, este tem um Índice de Produtibilidade muito próximo do IPH de 2014, sendo este último igual a 1,27.^[39] Os caudais do rio Guadiana na foz do estuário estão representados na Tabela C.12.

Tabela C.12 - Caudais médios mensais corrigidos com base nos dados da Estação Pulo do Lobo para os anos de 2014 e de 2017 (extraído de [40])

Mês	Caudais médios mensais ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)	
	Ano 2014	Ano 2017
janeiro	56,5	21,7
fevereiro	517,1	33,2
março	88,8	22,5
abril	95,3	17,5
maio	55,2	15,4
junho	54,2	4,7
julho	53,2	4,0
agosto	51,5	3,7
setembro	52,9	3,8
outubro	46,4	4,1
novembro	82,1	9,1
dezembro	57,8	9,6

Assim, os valores de salinidade para 2012 acoplados com os caudais de 2017 representam o ano “seco”, enquanto que os valores de salinidade para 2013 mais os caudais para 2014 representam o ano com maior pluviosidade. Na Figura C.3 encontram-se os resultados obtidos.

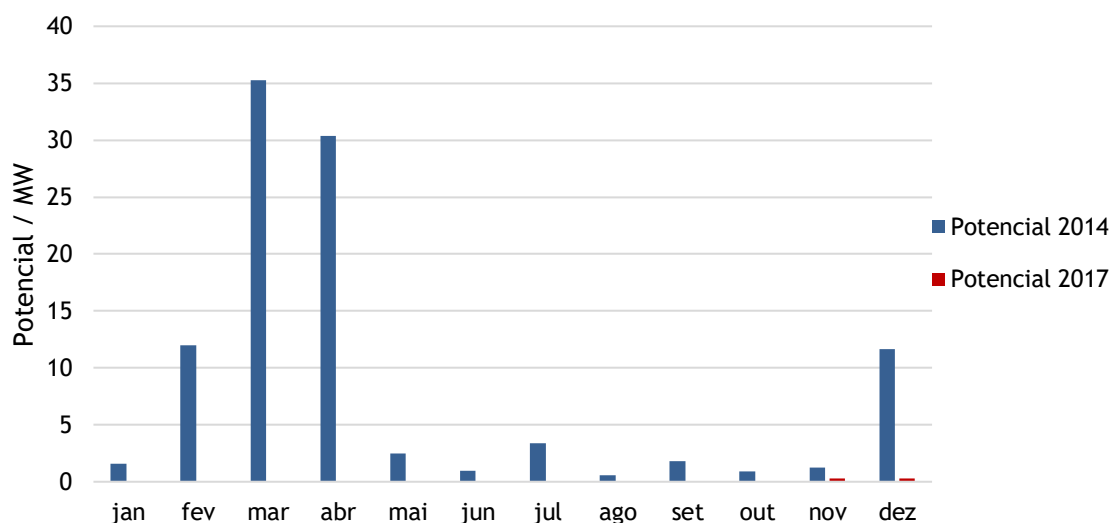


Figura C.3 - Potencial termodinâmico de produção de energia elétrica na foz do estuário do Guadiana para os anos 2014 e 2017

Pela análise da Figura C.3, depreende-se que seria necessário fazer uma ligeira alteração ao valor assumido da salinidade da água do mar, de modo a se poder avaliar, com um pouco mais detalhe, o potencial dos estuários no sul de Portugal em anos de seca. Contudo, a alteração do valor da salinidade da água do mar pode até nem vir a influenciar o potencial em anos de seca, pois a salinidade na foz pode ser muito próxima da do mar, obtendo-se potenciais nulos ou quase nulos.

Anexo D - Resultados do Modelo Termodinâmico

A variação da concentração de cloreto de sódio ao longo do estuário foi assumida linear. Sabendo a distância entre Crestuma e a foz do Douro para cada variante dos circuitos hidráulicos e as concentrações nestes dois locais (Tabela C.1 e C.2) foi possível estimar a regressão linear para cada mês.

Tabela D.1 - Regressões lineares de cada mês para cada variante

Mês	I Variante $L_{Crestuma-Foz} = 16 \text{ km}$	II Variante $L_{Crestuma-Foz} = 20,15 \text{ km}$	III Variante $L_{Crestuma-Foz} = 20,8 \text{ km}$
janeiro	$C_{NaCl}(M) = 6,43 \times 10^{-7} \cdot L_t(m) + 3,93 \times 10^{-4}$	$C_{NaCl}(M) = 5,11 \times 10^{-7} \cdot L_t(m) + 3,93 \times 10^{-4}$	$C_{NaCl}(M) = 4,95 \times 10^{-7} \cdot L_t(m) + 3,93 \times 10^{-4}$
fevereiro	$C_{NaCl}(M) = 1,59 \times 10^{-5} \cdot L_t(m) + 2,99 \times 10^{-4}$	$C_{NaCl}(M) = 1,26 \times 10^{-5} \cdot L_t(m) + 2,99 \times 10^{-4}$	$C_{NaCl}(M) = 1,22 \times 10^{-5} \cdot L_t(m) + 2,99 \times 10^{-4}$
março	$C_{NaCl}(M) = 8,22 \times 10^{-6} \cdot L_t(m) + 3,26 \times 10^{-4}$	$C_{NaCl}(M) = 6,52 \times 10^{-6} \cdot L_t(m) + 3,26 \times 10^{-4}$	$C_{NaCl}(M) = 1,32 \times 10^{-6} \cdot L_t(m) + 3,26 \times 10^{-4}$
abril	$C_{NaCl}(M) = 1,35 \times 10^{-5} \cdot L_t(m) + 3,53 \times 10^{-4}$	$C_{NaCl}(M) = 1,07 \times 10^{-5} \cdot L_t(m) + 3,53 \times 10^{-4}$	$C_{NaCl}(M) = 1,04 \times 10^{-5} \cdot L_t(m) + 3,53 \times 10^{-4}$
maio	$C_{NaCl}(M) = 1,87 \times 10^{-5} \cdot L_t(m) + 3,48 \times 10^{-4}$	$C_{NaCl}(M) = 1,48 \times 10^{-5} \cdot L_t(m) + 3,48 \times 10^{-4}$	$C_{NaCl}(M) = 1,44 \times 10^{-5} \cdot L_t(m) + 3,48 \times 10^{-4}$
junho	$C_{NaCl}(M) = 1,83 \times 10^{-5} \cdot L_t(m) + 3,20 \times 10^{-4}$	$C_{NaCl}(M) = 1,46 \times 10^{-5} \cdot L_t(m) + 3,20 \times 10^{-4}$	$C_{NaCl}(M) = 1,41 \times 10^{-5} \cdot L_t(m) + 3,20 \times 10^{-4}$
julho	$C_{NaCl}(M) = 2,11 \times 10^{-5} \cdot L_t(m) + 3,60 \times 10^{-4}$	$C_{NaCl}(M) = 1,68 \times 10^{-5} \cdot L_t(m) + 3,60 \times 10^{-4}$	$C_{NaCl}(M) = 1,63 \times 10^{-5} \cdot L_t(m) + 3,60 \times 10^{-4}$
agosto	$C_{NaCl}(M) = 1,17 \times 10^{-5} \cdot L_t(m) + 4,17 \times 10^{-4}$	$C_{NaCl}(M) = 9,28 \times 10^{-6} \cdot L_t(m) + 4,17 \times 10^{-4}$	$C_{NaCl}(M) = 8,99 \times 10^{-6} \cdot L_t(m) + 4,17 \times 10^{-4}$
setembro	$C_{NaCl}(M) = 1,24 \times 10^{-5} \cdot L_t(m) + 3,99 \times 10^{-4}$	$C_{NaCl}(M) = 9,83 \times 10^{-6} \cdot L_t(m) + 3,99 \times 10^{-4}$	$C_{NaCl}(M) = 9,52 \times 10^{-6} \cdot L_t(m) + 3,99 \times 10^{-4}$
outubro	$C_{NaCl}(M) = 1,59 \times 10^{-5} \cdot L_t(m) + 4,33 \times 10^{-4}$	$C_{NaCl}(M) = 1,26 \times 10^{-5} \cdot L_t(m) + 4,33 \times 10^{-4}$	$C_{NaCl}(M) = 1,22 \times 10^{-5} \cdot L_t(m) + 4,33 \times 10^{-4}$
novembro	$C_{NaCl}(M) = 3,87 \times 10^{-6} \cdot L_t(m) + 3,50 \times 10^{-4}$	$C_{NaCl}(M) = 3,07 \times 10^{-6} \cdot L_t(m) + 3,50 \times 10^{-4}$	$C_{NaCl}(M) = 2,98 \times 10^{-6} \cdot L_t(m) + 3,50 \times 10^{-4}$
dezembro	$C_{NaCl}(M) = 1,61 \times 10^{-6} \cdot L_t(m) + 3,41 \times 10^{-4}$	$C_{NaCl}(M) = 1,28 \times 10^{-6} \cdot L_t(m) + 3,41 \times 10^{-4}$	$C_{NaCl}(M) = 1,24 \times 10^{-6} \cdot L_t(m) + 3,41 \times 10^{-4}$

Os circuitos hidráulicos para cada uma das variantes encontra-se representado na Figura D.1.

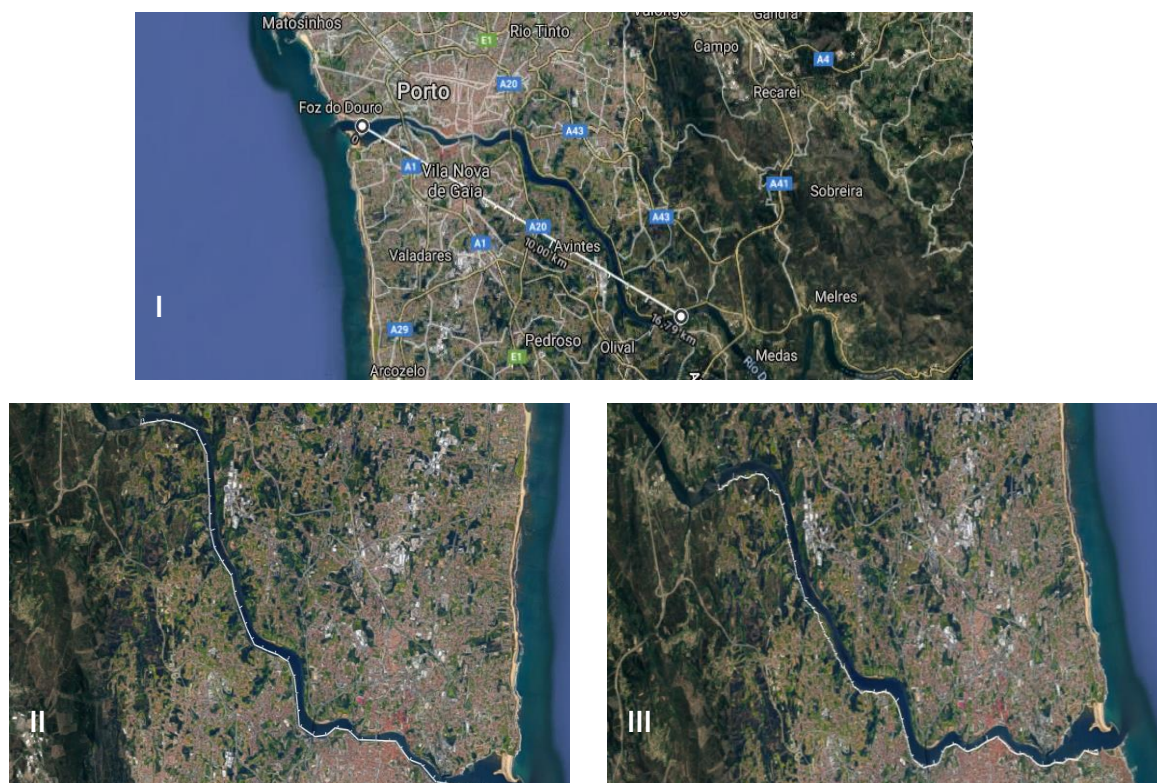


Figura D.1 - Trajeto Crestuma-foz para as 3 Variantes (extraído de [65])

Os resultados obtidos para todos os cenários/variantes para os diferentes tempos de operação encontram-se representados na Figura D.2.

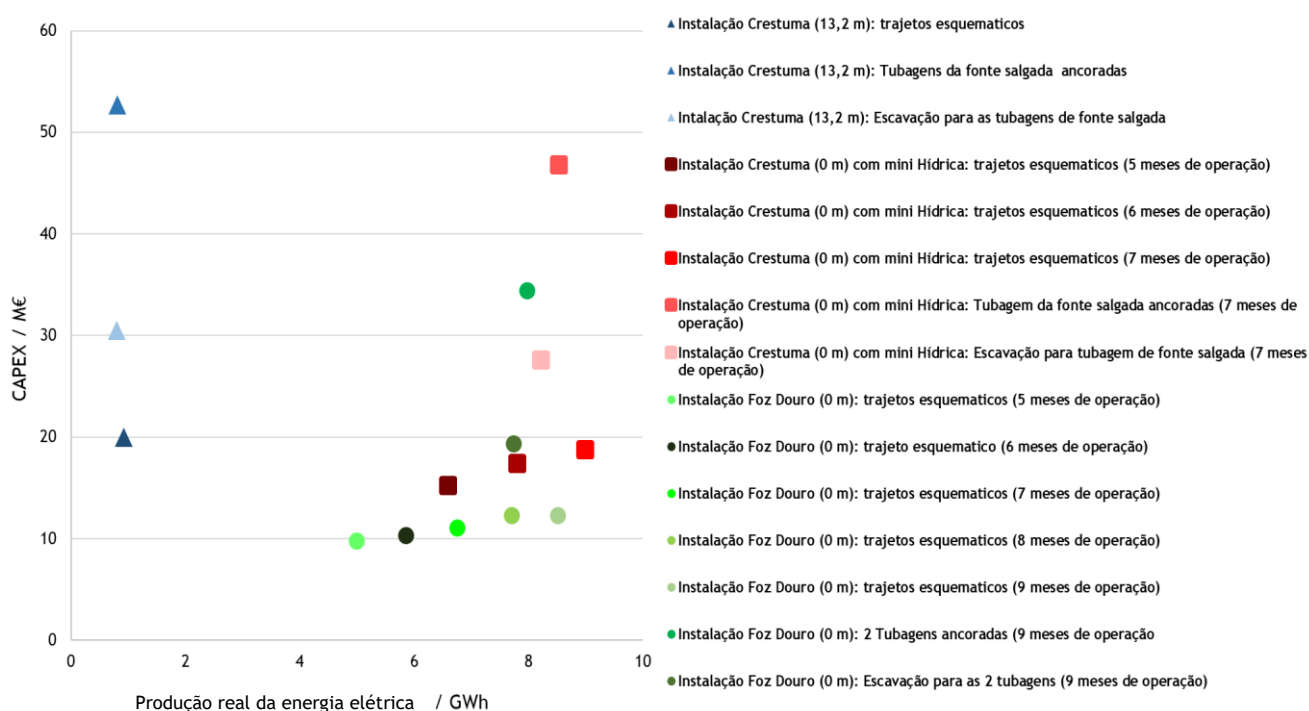


Figura D.2 - Resultados do Modelo Termodinâmico para todos os cenários/variantes.

Anexo E - Resultados do Modelo RED

Na Figura E.1 é apresentada a planta simplificada da instalação piloto, bem como os circuitos hidráulicos de alimentação e descarga de soluções.

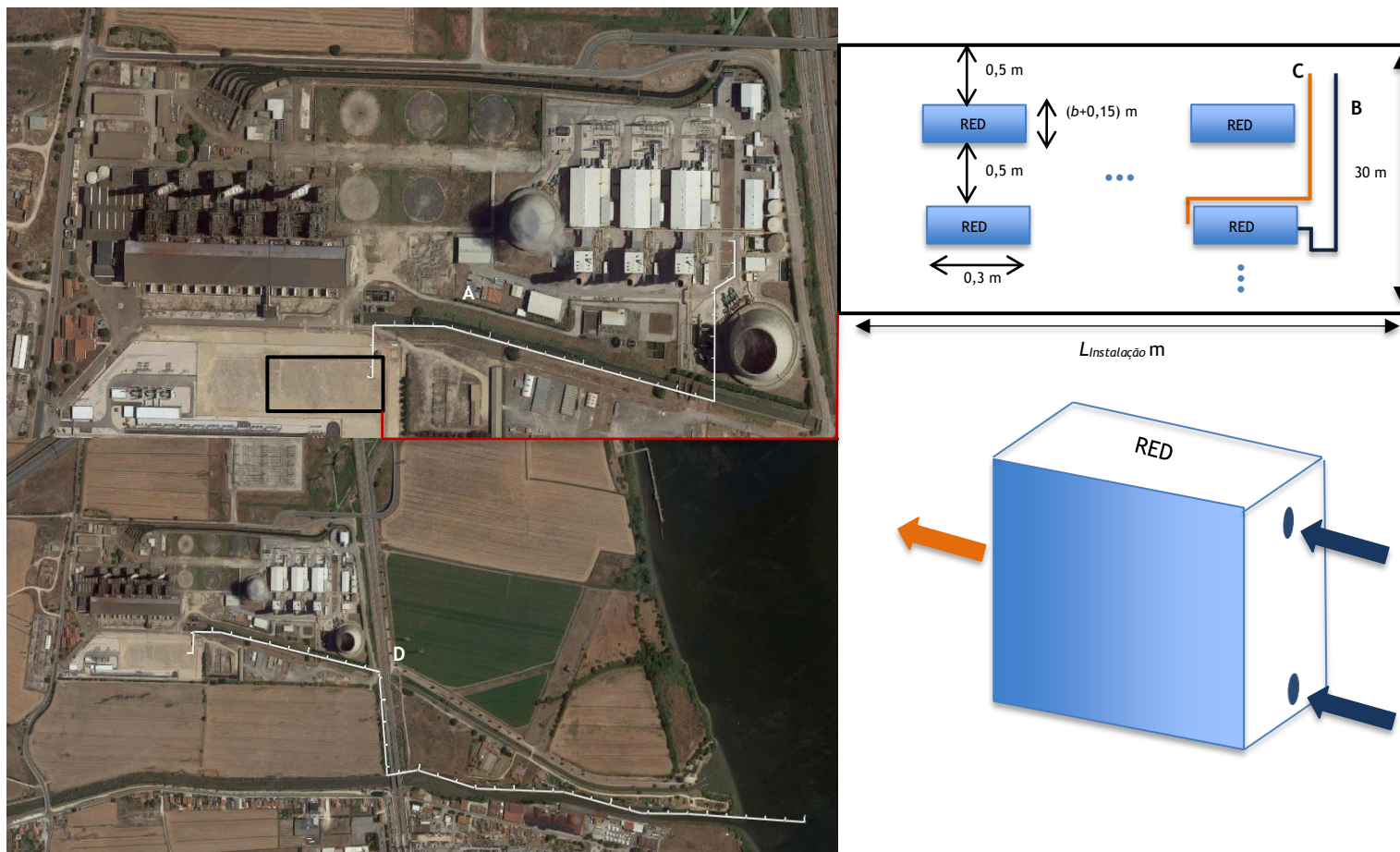


Figura E.1 - Planta da instalação RED (não está à escala) e os circuitos hidráulicos de alimentação e descarga de soluções (adaptado de [65])

Resultados do Modelo RED - Otimização Energética (Capítulo 4.3.2)

Os parâmetros considerados no modelo empírico desenvolvido no software JMP, bem como o ajuste desse mesmo aos resultados obtidos no modelo RED encontram-se na Figura E.2.

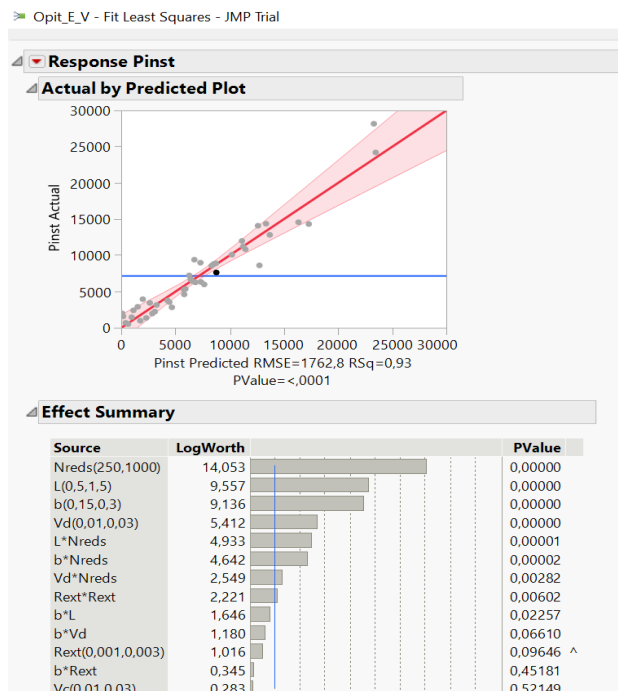


Figura E.2 - Parâmetros do modelo estatístico realizado no software JMP

Na Tabela E.1 encontram-se representados os comprimentos dos trajetos ($L_{trajeto}$), os diâmetros nominais das tubagens para cada um dos circuitos ($D_{tubagem}$) e ainda as velocidades de escoamento em cada um dos trajetos (V). Para além do mais, também são mencionadas quais são as perdas de carga localizadas em causa e quantas vezes ocorrem.

Tabela E.1 - Características dos diferentes trajetos que compõe o circuito hidráulico

		Trajeto A:		Trajeto B:		Trajeto C	Trajeto D
		Diluído	Concentrado	Diluído	Concentrado		
$L_{trajeto} / m$		570		60,45		60,45	1850
$D_{tubagem} / m$		0,125	0,20	0,008	0,01	0,01	0,20
Número de perdas de carga localizadas	curva	5	5	3	4	3	9
	T	0	0	0	0	1	0
	bocal	0	0	0	0	0	1
	grade	0	0	0	0	0	1
$V / m \cdot s^{-1}$		1,47	1,38	0,36	0,55	0,78	1,95

As perdas de carga ao longo dos diferentes trajetos são apresentadas na Tabela E.2. A pressão de picagem imposta para o cenário de otimização energética da instalação foi de 6,2 bar. Este valor foi admitido, de modo a que as pressões de descarga fossem superiores à pressão atmosférica, quer assumindo que o trajeto da solução diluída quer o da solução concentrada fossem o caminho crítico.

Tabela E.2 - Quedas de pressão ao longo do circuito hidráulico, bem como as pressões de descarga para os 2 percursos críticos diferentes

Mês	Queda de Pressão / Pa						Pressão de descarga / Pa			
	Trajeto A:		Trajeto B:		Célula:		Trajeto C:	Trajeto D:	se caminho crítico for o	se caminho crítico for o
	Diluído	Concentrado	Diluído	Concentrado	Diluído	Concentrado			da solução Concentrada	da solução Diluída
jan	98407	56281	13386	18376	36194	6269	22753	338314	177791	110655
fev	98400	56281	13385	18376	36191	6269	22751	338307	177799	110674
mar	98584	56281	13426	18376	36273	6270	22787	338499	177572	110138
abr	98592	56281	13428	18376	36277	6270	22788	338507	177562	110114
mai	98605	56281	13431	18376	36283	6270	22791	338520	177546	110077
jun	98856	56281	13489	18376	36407	6271	22839	338783	177236	109330
jul	98860	56281	13490	18376	36408	6271	22840	338786	177232	109321
ago	98864	56281	13491	18376	36411	6271	22840	338791	177226	109306
set	98814	56281	13479	18376	36385	6271	22831	338738	177289	109458
out	98822	56281	13481	18376	36389	6271	22832	338747	177279	109434
nov	98812	56281	13479	18376	36383	6271	22830	338736	177291	109464
dez	98410	56281	13387	18376	36195	6270	22753	338317	177787	110646

Resultados do Modelo RED - Otimização Energética (Capítulo 4.3.2)

Os parâmetros considerados no modelo empírico desenvolvido no software JMP, bem como o ajuste desse mesmo aos resultados obtidos no modelo RED encontram-se na Figura E.3.

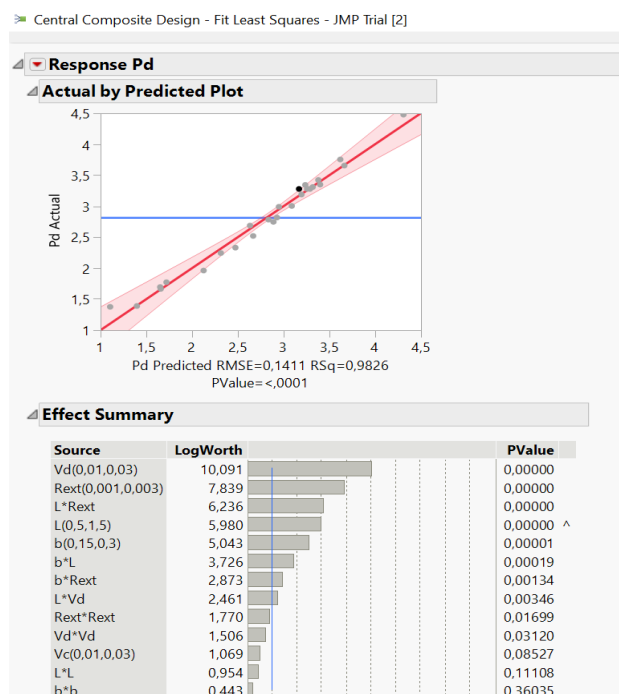


Figura E.3 - Parâmetros do modelo estatístico realizado no software JMP.

As caracterizações dos circuitos hidráulicos para cada um dos cenários são apresentadas nas Tabelas E.3, E.4 e E.5.

Tabela E.3 - Características dos diferentes trajetos que compõe o circuito hidráulico para o Cenário com 1000 pilhas RED.

		Trajeto A:		Trajeto B:		Trajeto C	Trajeto D
		Diluído	Concentrado	Diluído	Concentrado		
$L_{trajeto}$ / m		570		60,45		60,45	1850
$D_{tubagem}$ / m		0,125	0,20	0,008	0,01	0,01	0,20
Número de perdas de carga localizadas	curva	5	5	3	4	3	9
	T	0	0	0	0	1	0
	bocal	0	0	0	0	0	1
	grade	0	0	0	0	0	1
V / $m \cdot s^{-1}$		1,47	1,38	0,36	0,55	0,78	1,95

Tabela E.4 - Características dos diferentes trajetos que compõe o circuito hidráulico para o Cenário com 625 pilhas RED.

		Trajeto A:		Trajeto B:		Trajeto C	Trajeto D
		Diluído	Concentrado	Diluído	Concentrado		
$L_{trajeto}$ / m		570		49,05		49,05	1850
$D_{tubagem}$ / m		0,10	0,15	0,008	0,01	0,01	0,20
	curva	5	5	3	4	3	9
Número de perdas de carga localizadas	T	0	0	0	0	1	0
	bocal	0	0	0	0	0	1
	grade	0	0	0	0	0	1
V / $m \cdot s^{-1}$		1,43	1,53	0,36	0,55	0,78	1,22

Tabela E.5 - Características dos diferentes trajetos que compõe o circuito hidráulico para o Cenário com 250 pilhas RED.

		Trajeto A:		Trajeto B:		Trajeto C	Trajeto D
		Diluído	Concentrado	Diluído	Concentrado		
$L_{trajeto}$ / m		570		37,65		37,65	1850
$D_{tubagem}$ / m		0,08	0,10	0,008	0,01	0,01	0,125
	curva	5	5	3	4	3	9
Número de perdas de carga localizadas	T	0	0	0	0	1	0
	bocal	0	0	0	0	0	1
	grade	0	0	0	0	0	1
V / $m \cdot s^{-1}$		0,9	1,38	0,36	0,55	0,78	1,25

As perdas de carga ao longo dos diferentes trajetos, para cada um dos cenários são apresentadas nas Tabelas E.6, E.7 e E.8. A pressão de picagem imposta para o primeiro cenário foi de 5,9 bar.

Tabela E.6 - Quedas de pressão ao longo do circuito hidráulico, bem como as pressões de descarga para os 2 percursos críticos diferentes, para o Cenário com 1000 pilhas RED

Mês	Queda de Pressão / Pa						Pressão de descarga / Pa			
	Trajeto A:		Trajeto B:		Célula:		Trajeto C:	Trajeto D:	se caminho crítico for o	se caminho crítico for o
	Diluído	Concentrado	Diluído	Concentrado	Diluído	Concentrado			da solução Concentrada	da solução Diluída
jan	98407	56281	13386	18082	12439	2072	22753	338314	152343	104537
fev	98400	56281	13385	18082	12437	2072	22751	338307	152351	104554
mar	98584	56281	13426	18082	12472	2073	22787	338499	152124	104066
abr	98592	56281	13428	18082	12474	2073	22788	338507	152114	104045
mai	98605	56281	13431	18082	12476	2073	22791	338520	152098	104011
jun	98856	56281	13489	18082	12524	2073	22839	338783	151787	103342
jul	98860	56281	13490	18082	12524	2073	22840	338786	151784	103334
ago	98864	56281	13491	18082	12525	2073	22840	338791	151778	103321
set	98814	56281	13479	18082	12515	2073	22831	338738	151840	103456
out	98822	56281	13481	18082	12517	2073	22832	338747	151830	103434
nov	98812	56281	13479	18082	12515	2073	22830	338736	151843	103461
dez	98410	56281	13387	18082	12439	2072	22753	338317	152339	104528

A pressão de picagem imposta para o cenário com 625 pilhas RED foi de 4,1 bar.

Tabela E.7 - Quedas de pressão ao longo do circuito hidráulico, bem como as pressões de descarga para os 2 percursos críticos diferentes, para o Cenário com 625 pilhas RED

Mês	Queda de Pressão / Pa						Pressão de descarga / Pa			
	Trajeto A:		Trajeto B:		Célula:		Trajeto C:	Trajeto D:	se caminho crítico for o	se caminho crítico for o
	Diluído	Concentrado	Diluído	Concentrado	Diluído	Concentrado			da solução Concentrada	da solução Diluída
jan	123410	96858	10873	14738	12439	2072	18499	138608	139070	106007
fev	123402	96858	10871	14738	12437	2072	18498	138605	139074	106022
mar	123632	96858	10905	14738	12472	2073	18527	138687	138962	105611
abr	123643	96858	10907	14738	12474	2073	18528	138691	138957	105592
mai	123658	96858	10909	14738	12476	2073	18530	138696	138950	105564
jun	123975	96858	10956	14738	12524	2073	18569	138809	138798	105000
jul	123979	96858	10957	14738	12524	2073	18570	138810	138796	104993
ago	123985	96858	10958	14738	12525	2073	18570	138812	138793	104982
set	123921	96858	10948	14738	12515	2073	18562	138790	138823	105096
out	123931	96858	10950	14738	12517	2073	18564	138793	138818	105078
nov	123918	96858	10948	14738	12515	2073	18562	138789	138825	105101
dez	123414	96858	10873	14738	12439	2072	18500	138609	139068	106000

A pressão de picagem imposta para o cenário com 250 pilhas RED foi de 5,2 bar.

Tabela E.8 - Quedas de pressão ao longo do circuito hidráulico, bem como as pressões de descarga para os 2 percursos críticos diferentes, para o Cenário com 250 pilhas RED

Mês	Queda de Pressão / Pa						Pressão de descarga / Pa			
	Trajeto A:		Trajeto B:		Célula:		Trajeto C:	Trajeto D:	se caminho crítico for o	se caminho crítico for o
	Diluído	Concentrado	Diluído	Concentrado	Diluído	Concentrado			da solução Concentrada	da solução Diluída
jan	67025	129839	8359	11394	12439	2072	14245	255649	106645	162118
fev	67020	129839	8358	11394	12437	2072	14245	255643	106651	162131
mar	67148	129839	8384	11394	12472	2073	14267	255796	106476	161767
abr	67154	129839	8385	11394	12474	2073	14268	255803	106469	161751
mai	67163	129839	8387	11394	12476	2073	14269	255813	106457	161725
jun	67338	129839	8424	11394	12524	2073	14299	256022	106217	161226
jul	67341	129839	8424	11394	12524	2073	14300	256025	106214	161220
ago	67344	129839	8425	11394	12525	2073	14300	256029	106210	161210
set	67309	129839	8417	11394	12515	2073	14294	255987	106258	161311
out	67314	129839	8418	11394	12517	2073	14295	255993	106250	161295
nov	67307	129839	8417	11394	12515	2073	14294	255985	106260	161315
dez	67027	129839	8360	11394	12439	2072	14246	255652	106642	162112

Os custos unitários dos vários componentes que integram a instalação RED desenvolvida são apresentados na Tabela E.9.

Tabela E.9 - Custos dos vários componentes da instalação RED

Componentes		Custos
Pilha RED	Inversor de corrente	1000 €·kW ⁻¹ [44]
	Espaçadores	75 % dos custos das membranas (Tabela A.2)
	Eléttodos	500 €·m ⁻² [53]
	Revestimento da pilha	10 % do custo global da pilha
	Diâmetro: 0,20 m	350 €·m ⁻¹ [44]
Tubagens	Diâmetro: 0,15 m	270 €·m ⁻¹ [44]
	Diâmetro: 0,125 m	230 €·m ⁻¹ [44]
	Diâmetro: 0,10 m	140 €·m ⁻¹ [44]
	Diâmetro: 0,08 m	
	Diâmetro: 0,065 m	100 €·m ⁻¹ [44]
	Diâmetro: 0,01 m	
	Diâmetro: 0,008 m	