

PRÉ-TRATAMENTO DO PROCESSO DE OSMOSE INVERSA UTILIZANDO
MICROFILTRAÇÃO E INVESTIGAÇÃO DE TÉCNICAS DE LIMPEZA E
RECUPERAÇÃO DE MEMBRANAS

Daniela Romão de Oliveira

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM
ENGENHARIA QUÍMICA.

Aprovada por:

Prof. Alberto Cláudio Habert, Ph.D.

Prof. Cristiano Piacsek Borges, D.Sc.

Prof. Helen Conceição Ferraz, D.Sc.

Prof. Cláudio Mudado Silva, Ph.D.

Prof. Képler Borges França, Ph.D.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

MARÇO DE 2007

OLIVEIRA, DANIELA ROMÃO DE

Pré-tratamento do processo de osmose inversa utilizando a microfiltração e investigação de técnicas de limpeza e recuperação de membranas [Rio de Janeiro] 2007

VIII, 119 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M.Sc., Engenharia Química, 2007)

Dissertação - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

1. Osmose Inversa
2. Pré-tratamento
3. Limpezas

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

Não tente adivinhar o que as pessoas pensam a seu respeito, faça a sua parte, se doe sem medo, o que importa mesmo é o que você é, mesmo que outras pessoas não se importem. atitudes simples podem melhorar sua vida. Não julgue para não ser julgado. Um covarde é incapaz de demonstrar amor- isso é privilégio dos corajosos.
(Gandhi)

À todos que contribuíram para que fosse possível a realização deste trabalho.

Aos meus pais que sempre me apoiaram.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de deixar aqui o agradecimento a todos que me ajudaram e tornaram este trabalho possível de ser realizado.

Primeiramente gostaria de agradecer aos meus professores orientadores Cristiano e Habert, que além de me auxiliarem com suas experiências acadêmicas, com o convívio também se tornaram meus amigos e que, com certeza, deixaram grandes marcas na minha formação.

À toda a minha família, meus pais e meus irmãos, que mesmo com a distância, uns do outro lado do atlântico, sempre me apoiaram e quando eu esmorecia e pensava em desistir, estavam prontos a me dar palavras de consolo e incentivo, que me fortaleciam e me faziam recomeçar.

À toda a família PAM, que me receberam com muito carinho, especialmente o Bob, por sempre estar disposto a solucionar os meus problemas; citar todos seria impossível sendo alguns já nem estão mais no laboratório (Bentes, Priscilla, Lady Lú).

Aos amigos sinceros encontrados nesta cidade – Carolzinha, Luzia, Gaby, Fred, Lili, Ciça ...

Ao IEN, a PUC-Rio e ao IMA, pelo auxílio na análises de cromatografia iônica, MEV/EDS e infravermelho, respectivamente.

Ao Cenpes/Petrobrás pela doação da sílica e da bentonita.

Ao CNPq pela bolsa de mestrado.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

PRÉ-TRATAMENTO DO PROCESSO DE OSMOSE INVERSA UTILIZANDO
MICROFILTRAÇÃO E INVESTIGAÇÃO DE TÉCNICAS DE LIMPEZA E
RECUPERAÇÃO DE MEMBRANAS

Daniela Romão de Oliveira

Março/2007

Orientadores: Alberto Cláudio Habert
Cristiano Piacsek Borges

Programa: Engenharia Química

Este trabalho teve como objetivo estudar a ação de alguns dos principais incrustantes do processo de osmose inversa (bentonita, sílica, extrato de levedura e sulfato de cálcio), investigando o mecanismo da sua deposição sobre a superfície da membrana, utilizando ou não a microfiltração como pré-tratamento e de técnicas de limpeza e recuperação das membranas. Para a etapa de limpeza, investigou-se as interações dos agentes de limpeza e incrustantes com a membrana, nas melhores condições determinadas preliminarmente - NaOH pH 10; ácido cítrico pH 4, peróxido de carbamida 10% e peróxido de hidrogênio 0,5% - realizou-se a limpeza no sistema de bancada, utilizando-se a membrana incrustada, vazão de 80 L/h da solução com o agente de limpeza, durante 24 horas e a 35°C. Os testes de permeabilidade hidráulica e rejeição salina (2000 mg/L -NaCl) foram realizados sempre antes e após a limpeza para avaliar a sua eficiência. Estudou-se também a limpeza por escoamento bifásico com corrente de ar e os agentes de limpeza nas mesmas concentrações da limpeza convencional, obtendo-se bons resultados tanto visualmente quanto nas propriedades de transporte (permeabilidade hidráulica e rejeição salina).

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

PRE-TREATMENT OF REVERSE OSMOSIS USING MICROFILTRATION AND
INVESTIGATION OF TECHNIQUES OF CLEANING AND RECOVERY OF
MEMBRANES

Daniela Romão de Oliveira

March/2007

Advisors: Alberto Cláudio Habert

Cristiano Piacsek Borges

Department: Chemical Engineering

This work aimed at the investigation of the action of some of the main foulants of the reverse osmosis processes (bentonita, silica, yeast extract and calcium sulfate), investigating the mechanism of deposition on the surface of the membrane, using or not a microfiltration process as pre-treatment and cleaning techniques and recovery of the membranes. For the stage of cleaning, it was investigated the interaction of cleaning agents and foulants with the membrane, using the best definitive conditions, preliminarily defined - NaOH pH 10; citric acid pH 4,10% $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ and 0,5% H_2O_2 - the cleaning in the bench system, used the incrustated membrane, flow of 80 L/h and for 24 hours. The tests of hydraulic permeability and saline rejection (2,000 mg/L - NaCl) were always carried out before and after the cleaning to evaluate its efficiency and also photos were taken for visual evaluation. It was also studied the cleaning by two-phase, the agents of cleanings in the same concentrations of the conventional cleaning, obtaining good results, both visually and in the transport properties results (hydraulic permeability and saline rejection).

ÍNDICE

1 – INTRODUÇÃO	1
1.1 – <i>Objetivos</i>	3
1.2 – <i>Organização do texto</i>	4
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 – <i>Fundamentos da osmose inversa</i>	6
2.2 – <i>A polarização de concentração</i>	13
2.3 – <i>Formação de incrustações</i>	15
2.3.1 – <i>Incrustações por deposição</i>	15
2.3.2 – <i>Incrustações por precipitação</i>	17
2.3.3 – <i>Bioincrustações</i>	22
2.4 – <i>Pré-tratamento</i>	24
2.5 – <i>Limpezas</i>	33
2.5.1 – <i>Escoamento Bifásico</i>	36
3 – MATERIAIS E MÉTODOS	39
3.1 – <i>Procedimento para estudo da deposição dos incrustantes</i>	40
3.1.1 – <i>Experimentos sem pré-tratamento por microfiltração</i>	40
3.1.2 – <i>Determinação da permeabilidade hidráulica e rejeição salina</i>	42
3.1.3 – <i>Incrustantes modelo</i>	42
Bentonita	43
Sílica	44
Leveduras	46
Sulfato de cálcio	47
3.1.4 – <i>Experimentos com pré-tratamento por microfiltração</i>	47
3.1.5 – <i>Parâmetros para acompanhamento analítico do processo</i>	49
Índice de sedimentos (SDI)	49
Turbidez (NTU)	51
Microscopia eletrônica de varredura e energia dispersiva (MEV/EDS)	51
Outros parâmetros de acompanhamento	51
3.2 – <i>Procedimentos para estudo da remoção de incrustantes</i>	52
3.2.1 – <i>Procedimento convencional de remoção de incrustante</i>	52

3.2.1.1 – Agentes de limpeza	53
3.2.1.2 – Novos agentes de limpeza	53
3.2.1.3 – Degradação de polissacarídeos pelos agentes de limpeza	54
3.2.2 - Procedimentos para o estudo da remoção de incrustações por escoamento bifásico	55
4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	56
4.1 - Incrustações	57
4.1.1 – Ensaios sem pré-tratamento para formação e remoção de incrustações	57
4.1.2 – Formação e remoção de incrustações utilizando MF como pré-tratamento	68
4.2 – Estudo dos procedimentos para remoção dos incrustantes	76
4.2.1 – Investigação da ação dos agentes de limpeza	79
4.2.2 – Remoção de incrustação por limpeza química <i>in situ</i>	86
4.2.2.1 – Agentes de limpeza convencionais: ácido cítrico e hidróxido de sódio	86
4.2.2.2 – Avaliação dos peróxidos de hidrogênio e carbamida como agentes de limpeza	88
4.2.3 – Remoção de incrustação por limpeza química associada a escoamento bifásico	92
4.2.3.1 – Agentes de limpeza convencionais: ácido cítrico	93
4.2.3.2 – Agentes de limpeza convencionais: hidróxido de sódio	96
4.2.3.3 – Avaliação de peróxido de hidrogênio como agente de limpeza	99
4.2.3.4 – Avaliação de peróxido de carbamida como agente de limpeza	102
5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES	107
5.1 - Conclusões	107
5.2 - Sugestões	110
6 – REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	111
7 – APÊNDICE	118

1.Introdução

A crescente preocupação com o meio ambiente, além da maior conscientização da população, decorre das implicações econômicas da contaminação dos recursos naturais, principalmente os hídricos. Empresas químicas situadas em pólos industriais freqüentemente se deparam com problemas na qualidade da água captada, que limita a capacidade produtiva ou leva a maiores gastos no seu tratamento. O descarte dos efluentes também traz crescentes preocupações, tanto do ponto de vista ambiental, pela emissão de diversos componentes de difícil remoção, como pelas crescentes taxas impostas pelos órgãos governamentais responsáveis pelo controle ambiental. Uma tendência mundial é o desenvolvimento de processos que utilizem com grande eficiência os insumos, maximizem o reciclo de água de processo e minimizem o gasto energético e a emissão de efluentes, assim como reduzam a captação de recursos hídricos. Neste sentido, os processos de separação com membranas (PSM) representam uma alternativa técnica e economicamente atraente. Os PSM são processos que demandam pouca energia, pois na separação não há mudança de fase ou regeneração de componentes, além de apresentarem grande especificidade na separação, seja pelo tamanho molecular ou pelo comportamento físico-químico dos compostos envolvidos, sendo incluídos na categoria de processos com tecnologia limpa.

Segundo o Relatório das Nações Unidas sobre o Desenvolvimento dos Recursos Hídricos no Mundo, gestões equivocadas, recursos limitados e mudanças climáticas têm trazido sérios problemas com relação à água: um quinto da população do planeta não possui acesso à água potável e 40% não dispõe de condições sanitárias básicas. Até 2025, dois bilhões e setecentos milhões de pessoas vão sofrer severamente com a falta de água. Esse fato tem levado ao desenvolvimento de novas técnicas de utilização, tratamento e recuperação dos recursos hídricos, onde se incluem os PSM, que vêm ganhando espaço como técnica de separação viável e segura. Esses processos utilizam uma membrana para promover a separação.

As membranas podem ser operacionalmente definidas como barreiras seletivas que separam duas fases fluidas. Desta forma, nos processos de separação com

membranas, uma corrente de alimentação é separada em duas - concentrado e permeado.

As propriedades de transporte das membranas são de fundamental importância para o destino de sua aplicação. Essas propriedades compreendem o fluxo de permeado e a seletividade da membrana a um determinado componente presente na solução de alimentação.

Normalmente, durante o processo de separação, principalmente em processos que utilizam a pressão como força motriz, ocorre uma queda da permeabilidade com o tempo. Esta queda pode ser provocada por mudanças na morfologia da membrana pela pressão aplicada, por polarização de concentração ou por formação de incrustações.

Enquanto a polarização de concentração é reversível, a sua ocorrência pode dar origem a outros tipos de fenômenos que também prejudicam irremediavelmente o desempenho da membrana. Ao conjunto destes fenômenos dá-se o nome de incrustações (*fouling*), que compreendem, entre outros processos, a adsorção de moléculas do soluto na superfície da membrana, o entupimento dos poros da membrana por partículas em suspensão e o depósito superficial de material em suspensão.

A formação das incrustações aumenta os custos operacionais, pois gera uma maior demanda de energia (pelo aumento da pressão de operação), diminui os intervalos entre as limpezas químicas e reduz significativamente o tempo de vida útil das membranas. A ocorrência de incrustações é, praticamente, inevitável, mas pode ser minimizada pela escolha dos pré-tratamentos adequados, pelo correto dimensionamento da planta e pela melhor seleção das condições de operação do sistema de osmose inversa (OI).

A microfiltração (MF) vem sendo estudada e utilizada como um tipo de pré-tratamento da OI, por reter as espécies maiores que 1000 Å (MF). Segundo BYRNE, 2002, a utilização da MF como pré-tratamento remove sólidos suspensos e contaminantes biológicos. Como a MF, não rejeita sais dissolvidos, trabalha com baixas

pressões, assim não consome muita energia e podem obter elevados graus de recuperação, em torno de 95%.

Como a redução do fluxo permeado por deposição de material solúvel é um dos efeitos mais nocivos para o desempenho dos sistemas de osmose inversa, o estudo deste fenômeno é imprescindível para poder minimizar as limpezas e quando elas forem necessárias, potencializá-las através de novas técnicas e novos agentes de limpeza. Assim, estudos nesta área são de grande relevância para a tecnologia dos processos com membranas e, conseqüentemente, para o reuso de água.

Os estudos se inserem numa das linhas de pesquisa do laboratório de membranas (PAM), do Programa de Engenharia Química – PEQ/COPPE/UFRJ – que desenvolve pesquisas na área de processos com membranas desde 1968. No início da década de 70, iniciou-se no PAM a linha de pesquisa sobre síntese e caracterização de membranas de camada simples pelo processo de inversão de fase (EGLER, 1984, MALHONGE, 1988, LEITE, 1989). Nos últimos anos destacam-se os trabalhos sobre síntese e caracterização de membranas (COSTA, 2006; CARVALHO, 2003; VARGAS, 2006). Neste contexto, este trabalho é mais uma contribuição para a linha de pesquisa de osmose inversa e seus objetivos estão descritos a seguir.

1.1. Objetivos

O presente trabalho objetivou estudar e propor técnicas de limpeza das membranas de osmose inversa, com a finalidade de aumentar a sua eficácia além de investigar a utilização da microfiltração como pré-tratamento da mesma, visando reduzir a tendência de deposição de material orgânico e microrganismos presentes em efluentes aquosos e com isso diminuir a frequência das limpezas e aumentar o tempo de vida útil das membranas.

Esse trabalho visou, também, a compreensão e controle dos fenômenos envolvidos no processo de incrustação (fouling), utilizando-se um incrustante

representativo de cada classe, isoladamente (bentonita, sílica, extrato de levedo e sulfato de cálcio) e em conjunto.

Com relação à limpeza das membranas, estudou-se novos agentes de limpeza (peróxido de hidrogênio e peróxido de carbamida) em comparação com os convencionais (ácido cítrico e hidróxido de sódio) e uma nova técnica de limpeza, que é o escoamento bifásico.

1.2. Organização do texto

Esta tese encontra-se estruturada da seguinte forma: no capítulo 2 é apresentada a fundamentação teórica do processo de osmose inversa, os fenômenos inerentes a este processo, as incrustações e seus tipos. Neste capítulo também são apresentadas a influência do pré-tratamento da osmose inversa e principalmente quando este se faz com a microfiltração, as técnicas de limpezas existentes para as membranas de OI e o escoamento bifásico.

O capítulo 3 apresenta a metodologia e os materiais empregados para a execução dos testes experimentais. Neste capítulo é apresentada a metodologia para determinação da permeabilidade hidráulica e rejeição salina das membranas utilizadas durante todo o estudo, as técnicas de limpeza e as ferramentas utilizadas para compreender os fenômenos durante os ensaios de incrustação e limpeza.

No capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos nos ensaios de incrustação sem pré-tratamento e com a utilização da microfiltração como pré-tratamento para a osmose inversa e as técnicas de limpezas convencionais e através do escoamento bifásico da membrana incrustada. Procurou-se determinar as interações dos incrustantes com a membrana e também as interações das soluções de limpeza com os incrustantes e suas melhores condições, de forma a não afetar a membrana.

No capítulo 5 são apresentadas as principais conclusões e observações decorrentes dos resultados obtidos e algumas sugestões para trabalhos futuros.

2. Revisão Bibliográfica

Neste capítulo são abordados os principais aspectos do processo de osmose inversa (OI), incluindo os fundamentos teóricos, suas principais aplicações e situação do mercado mundial, bem como os principais avanços registrados na literatura nos temas correlatos ao assunto da tese. Serão descritas, também, as principais limitações do processo de OI, como a polarização de concentração e a formação de incrustações.

Como o tema principal deste trabalho é o pré-tratamento e técnicas de limpeza das membranas de osmose inversa, foi dada uma maior ênfase nos pré-tratamentos existentes, nos principais processos que levam a formação de incrustações e os seus efeitos adversos. Finalmente, será apresentada a revisão sobre as técnicas de limpeza usuais e a sobre a utilização de uma nova técnica de limpeza, o escoamento bifásico.

2.1. Fundamentos do Processo de Osmose Inversa

As membranas podem ser definidas como barreiras seletivas ao transporte, separando duas fases fluidas. Desta forma, nos processos de separação com membranas, a corrente de alimentação é separada em duas: concentrado e permeado, como representado esquematicamente na Figura 2.1.

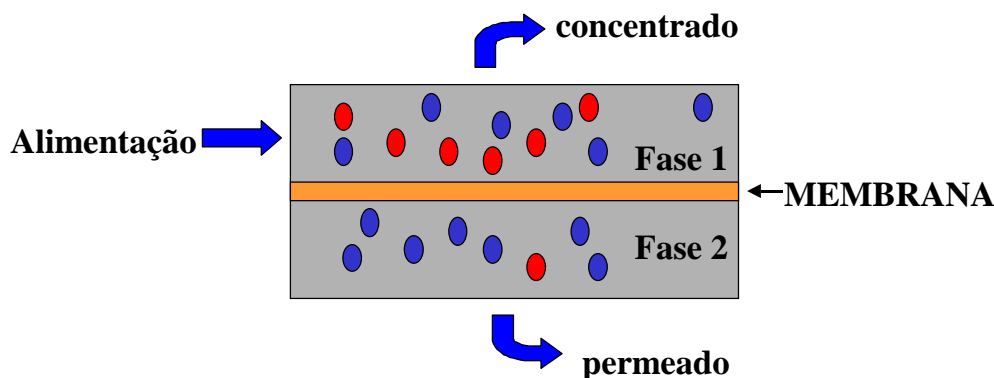


FIGURA 2.1 – Representação esquemática do fracionamento de uma solução utilizando permeação seletiva através de uma membrana.

A separação utilizando membranas pode ocorrer por diferença na interação dos permeantes com o material que forma a membrana (mecanismo de sorção-difusão) ou por exclusão devido à diferença de tamanho entre as partículas ou moléculas. Na primeira situação as membranas são consideradas densas, ou seja, o transporte dos permeantes ocorre por processos difusivos através dos espaços intersticiais (volume livre) do material que forma a membrana. Na segunda situação as membranas são consideradas porosas e o transporte ocorre preferencialmente através dos poros, predominando o mecanismo de transporte convectivo. Desta forma, a aplicação de determinada membrana depende basicamente de sua morfologia e do material que a constitui.

Na Figura 2.2, os processos de separação por membranas (PSM) que utilizam gradiente de pressão como força motriz são classificados de acordo com o tamanho das partículas ou moléculas a serem separadas. Quanto menor o tamanho destas espécies, menor deve ser o tamanho de poro da membrana e, conseqüentemente, maior deve ser a diferença de pressão aplicada (BORGES et al., 1997). No caso das membranas de OI,

considera-se que a separação ocorre através do mecanismo de sorção-difusão, ou seja, a membrana não apresenta poros e escoamento convectivo. Entretanto, neste processo, o fluxo do solvente também é proporcional ao gradiente de pressão, pois a pressão é o principal parâmetro que influencia o seu potencial químico.

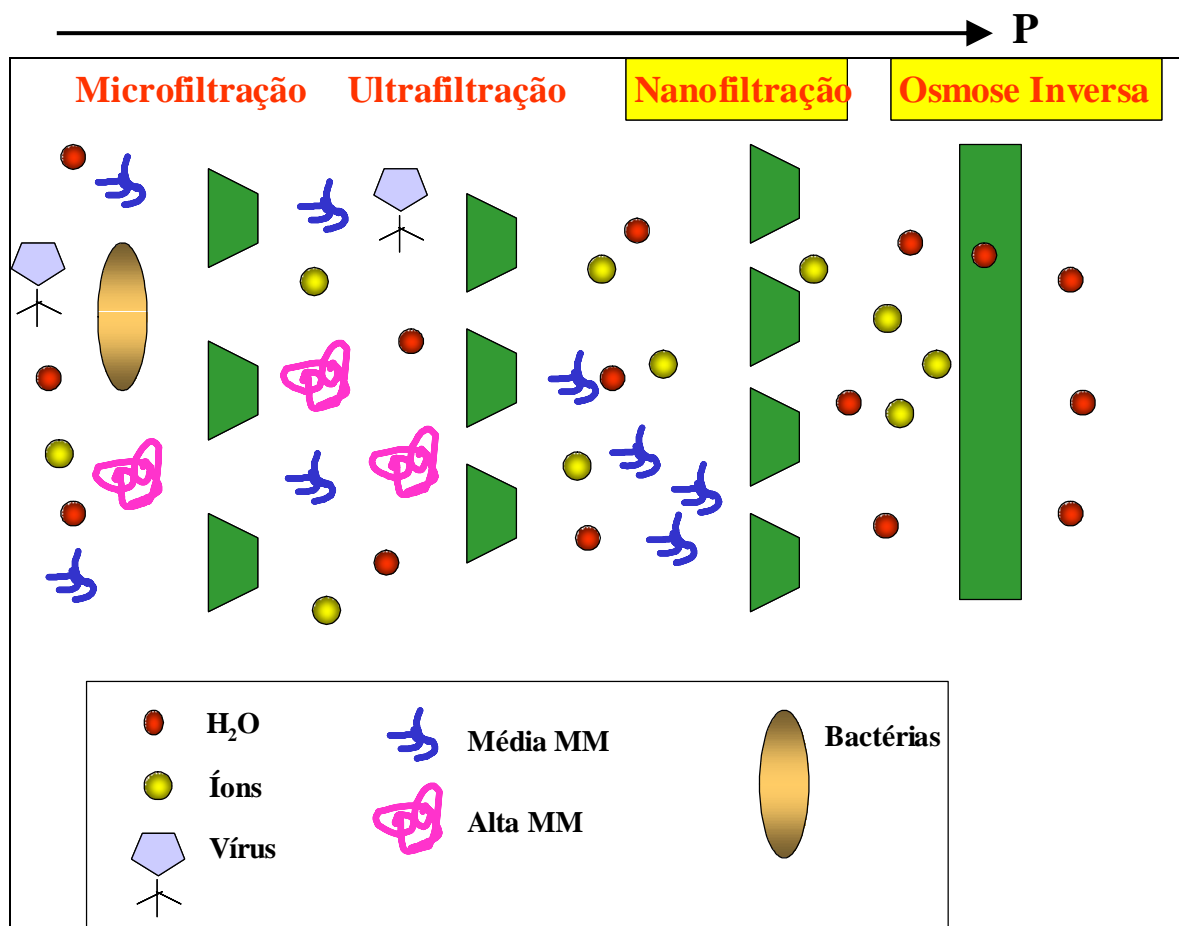


FIGURA 2.2 – Classificação dos Processos de Separação por Membranas. (MM – massa molar)

A osmose inversa (OI) é um PSM empregado quando se deseja reter solutos de baixa massa molar, tais como sais inorgânicos dissolvidos e pequenas moléculas orgânicas (glicose, por exemplo). Quando as membranas apresentam características intermediárias entre as membranas porosas utilizadas em ultrafiltração (UF) e as membranas densas empregadas em pervaporação e permeação de gases, são denominadas como membranas de Nanofiltração. O nome “osmose inversa” se deve ao fato de que neste tipo de processo o fluxo permeado ocorre no sentido contrário ao sentido do fluxo osmótico normal (CARVALHO et al., 2001).

O fenômeno da osmose é observado quando duas soluções de concentrações diferentes são separadas por uma membrana permeável ao solvente e praticamente impermeável ao soluto. O solvente permeia a membrana no sentido do meio mais diluído para o meio mais concentrado até atingir-se o equilíbrio termodinâmico, representado pela igualdade dos potenciais químicos (μ_i) de cada componente em cada fase. Nesta condição, a diferença de pressão hidráulica é equivalente à diferença de concentração, mantendo-se um equilíbrio dinâmico para o transporte do solvente através da membrana. Esse fenômeno está esquematizado na Figuras 2.3-a e 2.3-b, onde uma solução é inicialmente separada de seu solvente puro por uma membrana semi-permeável (HABERT et al., 2005).

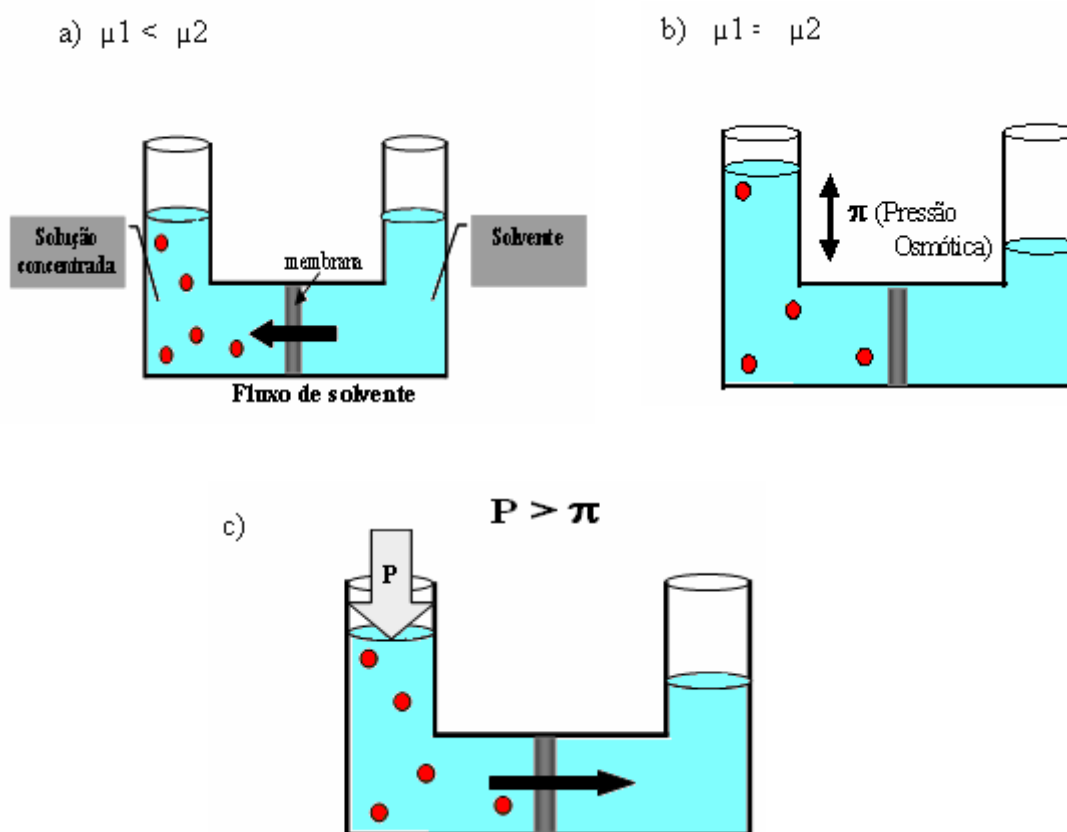


FIGURA 2.3 – O fenômeno osmótico e o processo de Osmose Inversa. a) Condição inicial; b) Equilíbrio osmótico; c) Condição da Osmose Inversa.

No equilíbrio osmótico, o desnível atingido entre as colunas caracteriza a pressão osmótica (π) da solução, na temperatura do teste. No caso de duas soluções de concentrações diferentes, o desnível corresponderá à diferença de pressão osmótica das soluções.

A Osmose Inversa é provocada quando se aplica na solução com maior concentração de solutos uma pressão de valor maior que o de sua pressão osmótica. Neste caso, para se restabelecer o equilíbrio, o solvente difunde no sentido da solução mais concentrada para a menos concentrada, que no exemplo da Figura 2.3-c, é o compartimento do solvente puro. Inverte-se assim o sentido do escoamento do solvente que ocorreria na osmose, daí a denominação de Osmose Inversa.

A pressão de operação no processo de OI é elevada e, dependendo da solução a ser processada, pode atingir valores em torno de 15 a 80 bar. No caso da água do mar, por exemplo, a pressão osmótica está em torno de 25 bar e para produzir água potável, usualmente, emprega-se pressões de operação que chegam a 40 bar.

Os processos para remoção de íons dissolvidos podem ser classificados em três tipos: OI de alta pressão (56 a 105 bar), OI de baixa pressão (14 a 42 bar) e nanofiltração (ou OI aberta, 3 a 14 bar). A OI de alta pressão é bastante utilizada quando se requer altas rejeições a solutos inorgânicos, enquanto a OI de baixa pressão quando se desejam rejeições moderadas a orgânicos de baixa massa molar (BHATTACHARYYA e WILLIAMS, 1992).

A OI vem se tornando uma tecnologia com bastante penetração no setor industrial e de tratamento de água, cuja aplicação mais comum envolve simplesmente a remoção de contaminantes indesejáveis. Na Tabela 2.1 são apresentadas diversas aplicações atuais e algumas em potencial dos processos de OI e NF. Seu principal campo de aplicação é a dessalinização de águas salobras e marinhas, para uso em navios, plataformas de extração de petróleo, em poço artesianos nas regiões áridas, etc. Este processo é também aplicado em larga escala na produção de água ultrapura nas indústrias eletrônicas, nos hospitais, indústrias farmacêuticas, etc.

TABELA 2.1 - Principais aplicações da OI e NF (CARVALHO, 2003)

Atividade	Aplicação
Produção de água	Dessalinização de água do mar e água salobra, desmineralização de água para caldeira, água ultrapura, pré-tratamento de água industrial, etc.
Indústria de alimentos	Concentração e clarificação de sucos de frutas, recuperação de aromas, fragrâncias, pectinas e proteínas, concentração de leite e soro de queijo recuperação de produtos e insumos, etc.
Indústria farmacêutica e médica de uso laboratorial	Recuperação de produtos da fermentação, estudos bioquímicos e genéticos, fabricação de medicamentos, análises químicas, preparação de meios para cultivo de tecidos, produção de água pura esterilizada, biorreator a membrana, etc.
Indústria de biotecnologia	Separação, concentração e produção de aminoácidos, recuperação de enzimas, produção de antibióticos, etc.
Tratamento de efluentes oleosos	Tratamento de águas residuais: da indústria petroquímica, do processamento de petróleo, do processamento de gorduras vegetais e animais emulsificadas, etc.
Indústria do açúcar	Pré-concentração do caldo de cana limpo e descoloração do açúcar.
Indústria automobilística	Reuso de água e recuperação de produtos químicos.
Tratamento de esgoto	Desnitrificação, desfosforização e dessalinização de esgotos para recuperação e reciclo.
Indústria de couro	Tratamento de efluentes aquosos.
Indústria de papel e celulose	Recuperação de lignina.
Indústria eletrônica	Produção de água ultrapura para a fabricação de condutores e para lavagem de microcircuitos.
Indústria nuclear	Despejo de águas radioativas.

Na dessalinização de água o processo de OI, juntamente com o processo de evaporação (“flash”), é o mais utilizado, ficando uma pequena parcela do mercado para o processo de eletrodialise (ED), conforme mostrado na Tabela 2.2.

TABELA 2.2 – Processos de dessalinização mais utilizados (MILER, 2003)

País	Capacidade (m ³ /dia)	Produção mundial (%)	“flash” (%)	OI(%)	ED(%)
Arábia Saudita	5.253.200	25,9	65,7	31	1,9
Estados Unidos	3.092.500	15,2	1,7	78	11,4
Emirados Árabes	2.164.500	10,7	89,8	6,5	0,2
Kuwait	1.538.400	7,6	95,5	3,4	0,3
Japão	745.300	3,7	4,7	86,4	6,8
Líbia	683.300	3,4	67,7	19,6	9,8
Quatar	566.900	2,8	94,4	0,0	0,0
Espanha	529.900	2,6	10,6	68,9	10,9
Itália	518.700	2,6	43,2	20,4	19,2
Bahrain	309.200	1,5	52,0	41,7	4,5
Oman	192.000	0,9	84,1	11,7	0,0
TOTAL	15.594.500	76,9	54,8	36,1	4,8

Segundo relatório do BCC Research (2006), o mercado de membranas cresce em média 10,3% ao ano e em 2005 superou a marca dos US\$ 1,9 bilhões na comercialização de membranas e sistemas de filtração. Como se pode observar no gráfico da Figura 2.4, os EUA detêm a grande maioria do mercado de osmose inversa, seguido pela Ásia, Europa, África/Oriente Médio e América Latina.

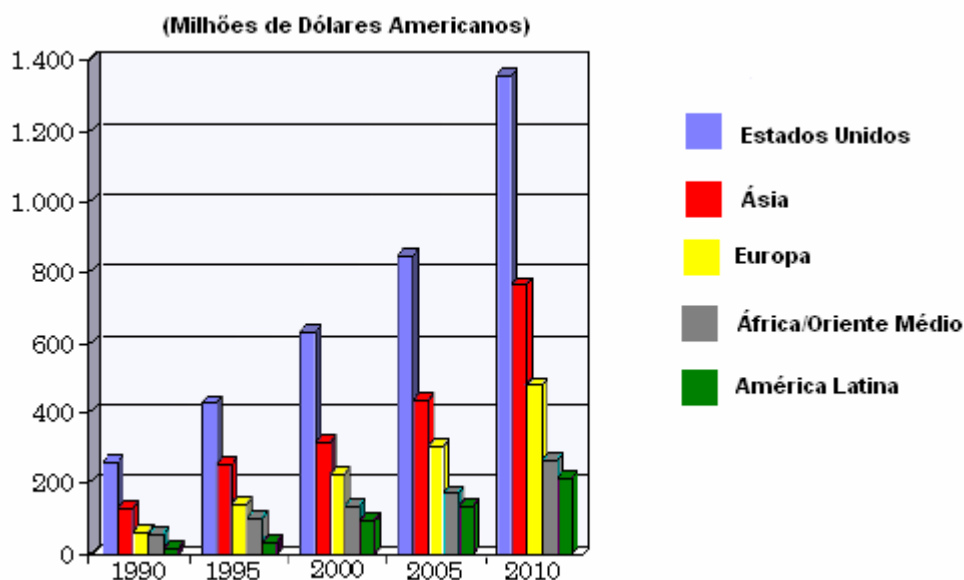


FIGURA 2.4 – Mercado mundial de Osmose Inversa desde 1990 e projeção para 2010.

A OI pode ser avaliada em termos de rejeição, fluxo permeado e recuperação de água. A caracterização das membranas quanto ao fluxo permeado é dada através da seguinte relação (MULDER, 1987):

$$J = L_p (\Delta p - \Delta \pi) \quad (1)$$

Onde, J é o fluxo permeado, L_p é a permeabilidade hidráulica, Δp é a diferença de pressão entre os dois lados da membrana e $\Delta \pi$ é a diferença de pressão osmótica entre os dois lados da membrana.

A seletividade das membranas de OI pode ser avaliada através da rejeição ao soluto R(%) apresentada na equação 2, dada por:

$$R(\%) = \left[\frac{(C_o - C_p)}{C_o} \right] \times 100 \quad (2)$$

Onde, C_o e C_p representam a concentração do soluto na alimentação e no permeado, respectivamente.

A recuperação é definida como a razão entre as vazões de permeado e da alimentação, expressa em termos de percentagem (Equação 3). Ela é utilizada para descrever a eficiência de operação de um sistema e está relacionada ao potencial de formação de incrustações.

$$Recuperação(\%) = \frac{Q_p}{Q_A} \times 100 \quad (3)$$

Onde Q_p é a vazão de permeado e Q_A é a vazão da alimentação.

Quanto mais alta a recuperação, mais alta será a concentração dos solutos rejeitados pela membrana na corrente do concentrado, aumentando o potencial para a formação de incrustações. Quando não existem meios para se modificar a solubilidade dos sais, como o uso de anti-incrustantes ou adição de ácidos, haverá um limite de recuperação para a planta de OI. As pequenas unidades de OI trabalham com uma recuperação de 30% ou ainda menor. As plantas mais modernas usadas para

dessalinização de água do mar têm sido projetadas para trabalharem com uma recuperação mais alta que 50%, enquanto as utilizadas para água salobra podem operar com valores de recuperação na faixa de 50 – 80%.

A permeação seletiva da água pela membrana leva a um aumento da concentração dos solutos rejeitados próximo a sua superfície, sendo gerado um gradiente de concentração, que atua para que haja a difusão desses solutos de volta para o seio da alimentação. Esse fenômeno é chamado de polarização de concentração e é descrito no item 2.2, a seguir.

2.2. A Polarização de Concentração

A polarização de concentração é um fenômeno inerente a todo PSM. Toda vez que os componentes de uma solução permeiam seletivamente através de uma membrana, ocorre um aumento de concentração do soluto com menor permeabilidade na interface membrana/solução. Na condição de regime estabelecido, o arraste por convecção dos solutos em direção a superfície da membrana é igual a fluxo difusivo destes para o seio da solução. Entre as principais conseqüências do aumento de concentração dos solutos próximo à superfície da membrana está o aumento da pressão osmótica da solução nesta região, o que diminui a força motriz e o fluxo do solvente. A maior concentração de soluto também favorece seu transporte através da membrana, contribuindo para redução da seletividade do processo. Este fenômeno é ilustrado esquematicamente na Figura 2.5. (VARGAS, 2006)

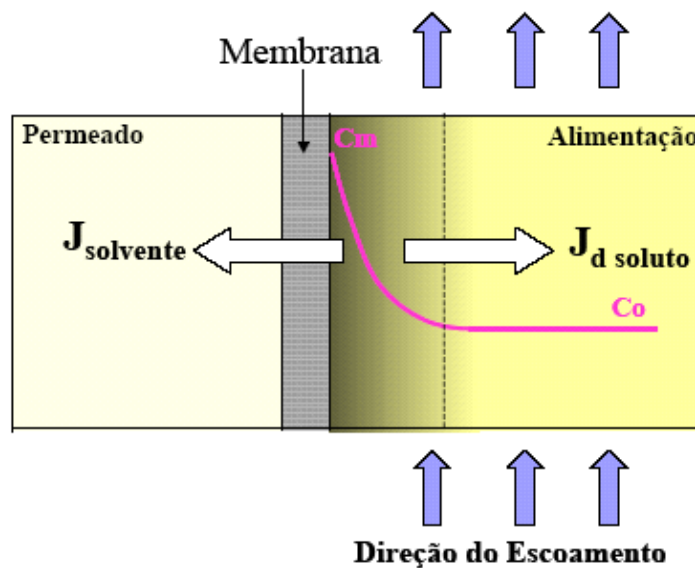


FIGURA 2.5 - O fenômeno da polarização de concentração.

Os possíveis efeitos negativos da polarização por concentração são:

- decréscimo do fluxo de permeado devido ao aumento na pressão osmótica na superfície da membrana,
- aumento da passagem de soluto através da membrana,
- precipitação de soluto se a concentração exceder o limite de solubilidade do sal,
- favorecimento de incrustações por deposição.

Embora a polarização de concentração seja reversível, a sua ocorrência pode dar origem a outros tipos de fenômenos que prejudicam irremediavelmente o desempenho da membrana, como incrustações por deposição, incrustações por precipitação e bioincrustações, os quais serão comentados mais adiante.

Em um sistema de OI é comum observar uma queda contínua no fluxo de permeado, indicando que outros fenômenos além da polarização de concentração, devem estar presentes. Em alguns casos, o fluxo de permeado fica tão reduzido que inviabiliza a operação. A variação continuada do fluxo permeado com o tempo é atribuída a possíveis alterações na membrana, provocada pelas espécies presentes na solução processada. Essas alterações, em geral, são relacionadas à formação de incrustações na superfície da membrana (*fouling*). A Figura 2.6 ilustra a redução do

fluxo de permeado provocado pela polarização de concentração e pela formação de incrustações na membrana.

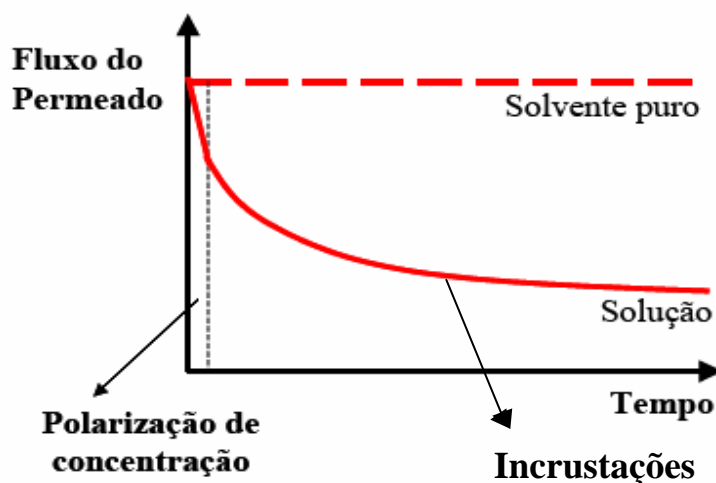


FIGURA 2. 6 - Queda no fluxo permeado causada pela polarização de concentração e pela formação de incrustações.

2.3. Formação de Incrustações

Os principais problemas operacionais dos PSM são causados por vários tipos de incrustações, que incluem: incrustações por deposição, incrustações por precipitação e bioincrustações. A formação das incrustações aumenta os custos operacionais, pois gera uma maior demanda de energia (pelo aumento da pressão de operação), diminui os intervalos entre as limpezas químicas e reduz significativamente o tempo de vida útil das membranas (SEIDEL e ELIMELECH, 2002).

2.3.1. Incrustações por deposição

A deposição de sólidos suspensos, tais como: colóides, orgânicos, produtos de corrosão, hidróxido de ferro, algas e materiais particulados finos, pode ocorrer gradativamente na superfície da membrana. Estes materiais podem ainda causar

entupimento do canal de alimentação dos módulos de membranas. Alguns tipos de depósitos são extremamente difíceis de remover, podendo levar a incrustações irreversíveis, conduzindo à perda do desempenho do sistema de OI pela diminuição do fluxo e da rejeição (HABERT et al., 2005).

- **Colóides**

Os colóides representam uma categoria bastante ampla de compostos como óxidos metálicos, sabões, detergentes, proteínas, matéria orgânica, silicatos e argila.

Normalmente, na faixa de pH das águas naturais, estas substâncias possuem carga superficial negativa, enquanto que os íons solúveis com carga positiva encontram-se dispersos em torno das partículas coloidais (ZHU e ELIMELECH, 1997).

O aumento da concentração de partículas coloidais leva à compressão da camada iônica e coalescência das partículas (coagulação). Este efeito é intensificado na superfície da membrana pelo efeito de polarização de concentração, especialmente em altas pressões de operação, que são características dos processos de OI e, normalmente, estão associadas a elevados fluxos permeados de solvente. O resultado deste efeito é a formação de uma camada gelificada sobre a superfície da membrana, que é difícil de ser removida (HABERT et al., 2005).

A técnica mais utilizada para o pré-tratamento, visando a remoção dos colóides é coagulação/floculação seguida de uma filtração convencional. Os coagulantes típicos são sulfato de alumínio ($Al_2(SO_4)_3$), cloreto férrico ($FeCl_3$) e materiais poliméricos ou polieletrólitos (BHATTACHARYYA e WILLIAMS, 1992).

- **Orgânicos**

Materiais orgânicos como os ácidos fúlvico e húmico, bem como subprodutos, como os trihalometanos, podem interagir com as membranas de diversas maneiras. O mecanismo de interação é fortemente dependente das características da molécula orgânica e da sua afinidade com o material da membrana. Os compostos orgânicos

adsorvidos ou depositados na superfície da membrana modificam as características superficiais da membrana, tais como hidrofobicidade e carga, conduzindo a variações no fluxo. Além disso, podem atuar como nutrientes para microrganismos e, portanto, facilitar o aparecimento de bioincrustações.

A incrustação por substâncias orgânicas conduz ao declínio do fluxo devido aos seguintes fatores: adsorção na superfície e no poro da membrana, formação de uma camada de gel, deposição e formação da torta por colóides orgânicos e entupimento ou bloqueio dos poros por moléculas com diâmetro menor ou igual aos poros superficiais da membrana. As incrustações orgânicas podem ser severas e persistentes (HABERT et al., 2005).

Os mecanismos que governam a adsorção não são totalmente compreendidos. Alguns autores sugerem predominância de interações ácido-base e a formação de ligações de hidrogênio entre a matéria orgânica e a membrana. Quanto mais forte é a adsorção do composto pela membrana, maior é a queda do fluxo (HABERT et al., 2005).

Os métodos mais utilizados para a remoção de compostos orgânicos incluem pré-tratamento por coagulação e filtração, adsorção por carbono, oxidação química, UF ou MF (BHATTACHARYYA e WILLIAMS, 1992).

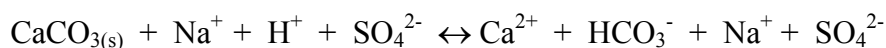
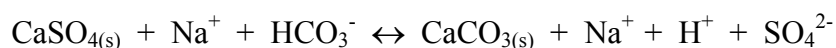
2.3.2. Incrustações por precipitação

A incrustação por precipitação decorre da precipitação de compostos solúveis presentes na alimentação, quando estes atingem o limite de solubilidade. Como o permeado consiste de água com baixa concentração de sal, a concentração de íons na alimentação aumenta. Devido à polarização de concentração, este efeito se intensifica próximo à superfície da membrana, podendo atingir o limite de solubilidade dos sais e ocorrer a precipitação. Os sais mais comuns de precipitar, em ordem de importância são: carbonato de cálcio, sulfato de cálcio, complexos de sílica, sulfato de bário, sulfato de estrôncio e fosfato de cálcio (VROUWENVELDER et al., 2003).

- Precipitação de sulfato de cálcio (CaSO₄)

A presença de íons sulfato em águas tratadas pode ocorrer devido à adição de ácido sulfúrico na alimentação com o objetivo de reduzir o pH e controlar a precipitação do CaCO₃. Este método de controle de incrustações pode conduzir à precipitação do sulfato de cálcio (ou bário e estrôncio), caso quantidades excessivas de ácido sulfúrico sejam usadas para controle do pH.

Muitas vezes, a precipitação de CaSO₄ pode ser revertida utilizando-se uma solução especial de limpeza, que contém alta concentração de bicarbonato e EDTA (ácido etileno diamino tetracético). Essa solução possibilita o seguinte processo de solubilização na superfície da membrana:



Os íons bicarbonato podem trocar com os íons sulfato, que vão para a solução. O EDTA é efetivo para capturar o CaCO₃. Essa solução de limpeza também pode ser utilizada quando é observada uma leve incrustação causada por sulfato de estrôncio. (BYRNE, 2002).

- Precipitação de carbonato de cálcio (CaCO₃)

Quase toda água natural é rica em cálcio e contém alcalinidade devido à presença de bicarbonato, o que a torna propensa a incrustações por precipitação. O carbonato de cálcio forma um depósito denso extremamente aderente e sua precipitação em plantas de OI e NF deve ser evitada.

A prevenção da precipitação de CaCO₃ em pequenas plantas de OI pode ser acompanhada operando-se com baixa recuperação de permeado para minimizar a concentração de bicarbonato na corrente de concentrado. Em plantas maiores, como são usados maiores valores de recuperação de permeado, a prevenção deve ser feita pela

adição de ácido na corrente de alimentação, possibilitando a conversão do bicarbonato em ácido carbônico e o aumento da solubilidade do carbonato de cálcio devido ao baixo pH, pela adição de um inibidor de precipitação (anti-incrustante) ou pela remoção prévia da dureza (BYRNE, 2002).

- Precipitação de sulfatos de bário e de estrôncio (BaSO_4 e SrSO_4)

A solubilidade do sulfato de bário é bem menor que do sulfato de cálcio e pode causar problemas de incrustações nos últimos estágios dos sistemas de NF e OI. Sua solubilidade diminui com o decréscimo da temperatura. Íons de bário são raramente encontrados em águas naturais e quando encontrados sua concentração é muito baixa. Assim, a incrustação por precipitação de sulfato de bário é rara em sistemas com membranas, por dificilmente serem encontrados nas águas naturais.

A prevenção da precipitação de BaSO_4 pode ser feita pela adição de inibidores de precipitação, porém essas incrustações só poderão ser minimizadas se dissolvidas por éteres e ácido sulfúrico concentrado, o que indica a severidade do problema (BYRNE, 2002).

A presença de estrôncio em muitas águas naturais é mais comum que dos íons de bário. Concentrações tão pequenas quanto 10-15 mg/L de íons de estrôncio no concentrado podem provocar a formação de incrustações.

- Precipitação de fosfato de cálcio ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)

Nos últimos anos, as incrustações causadas por precipitação de fosfato de cálcio têm se tornado comum em sistemas com membranas. Este fato pode ser atribuído à tendência ao uso de membranas em tratamento de efluentes ricos em fosfatos, e ao uso de antincrustantes contendo componentes fosfonatados e compostos orgânicos fosforosos.

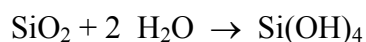
A solubilidade do $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ é bastante dependente do pH. Ela costuma ser limitada em pH neutro, e baixa em pH alcalino (BYRNE, 2002). Outros parâmetros que

afetam a tendência à precipitação do fosfato de cálcio incluem razão de supersaturação, temperatura e força iônica.

A adição de ácidos na corrente de alimentação, reduzindo o pH, tende a reduzir o problema de precipitação na membrana.

- Precipitação de sílica

Além dos sais, a sílica, um dos materiais mais abundantes na superfície terrestre, também pode precipitar na superfície da membrana. A presença de sílica na água é devido à dissolução da sílica baseada na seguinte reação:



A solubilidade da sílica é fortemente afetada pela temperatura, pH e presença de sais. A 25°C e pH neutro, a solubilidade da sílica está em torno de 96 mg/L. Em concentrações maiores que 96 mg/L é possível que a sílica comece a precipitar, porém sua cristalização é lenta e o baixo tempo de residência da solução de alimentação no sistema de OI permite exceder ligeiramente este limite. Muitos sistemas de OI podem operar com segurança com concentrações de sílica de até 140 mg/L na corrente do concentrado, sem que haja precipitação (BYRNE, 2002).

Em temperaturas muito baixas, próximas de 0°C, a sílica se torna insolúvel. A Figura 2.7 mostra a relação entre a solubilidade da sílica e a temperatura.

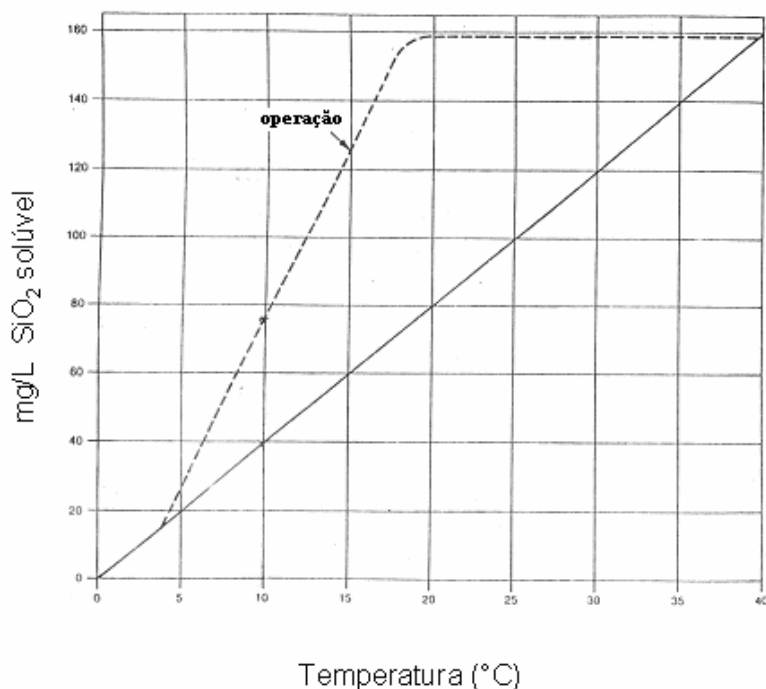


FIGURA 2.7 - Solubilidade da sílica em função da temperatura, pH = 7. (BYRNE, 2002)

A linha tracejada indica a possibilidade do sistema de OI em operar em concentrações maiores que o limite de solubilidade teórico. A linha contínua representa condições de operação admitidas para o processo de OI (RAUTENBACH e ALBRECHT, 1989).

A solubilidade da sílica depende do pH da solução. Quando o pH da água é menor que 8, o ácido silícico (H_4SiO_4) se dissocia no ânion silicato (SiO_3^{2-}), aumentando a solubilidade da sílica. Porém, na presença de cátions multivalentes em altas concentrações, formam-se silicatos insolúveis, que depositam na superfície da membrana. Em pH maior que 8, a solubilidade também aumenta, mas a presença de ferro ou alumínio irá provocar a precipitação dos silicatos (BYRNE, 2002).

A sílica e os silicatos são difíceis de remover. Soluções de bifluoreto de amônio, embora considerados muito perigosos, podem ser eficientes quando a incrustação não for severa (BYRNE, 2002).

2.3.3. Bioincrustações

Segundo BAKER e DUDLEY (1998), as bioincrustações ocorrem devido ao acúmulo de material orgânico na superfície da membrana, incluindo fragmentos celulares, substância polimérica extracelular e microrganismos, que resulta na formação de biofilmes.

No caso dos processos de OI e NF a formação de biofilme aumenta a resistência ao transporte, reduzindo o fluxo permeado ou levando a necessidade de maior consumo de energia pelo aumento da pressão de operação.

Para a melhor compreensão dos efeitos das bioincrustações é importante entender os processos naturais da formação e desenvolvimento do biofilme.

Biofilmes são sistemas muito complexos que consistem de células microbianas e colônias introduzidas em um gel de um polissacarídeo cuja estrutura e composição são função da idade do biofilme e das condições ambientais (CAMMAROTA, 1998). Eles podem ser formados por vários tipos de organismos, incluindo os patogênicos (NIVENS et al., 1995). Algumas bactérias, como *Pseudomonas*, *Enterobacter*, *Flavobacterium*, *Alcaligenes*, *Staphylococcus* e *Bacillus*, possuem uma forte tendência a formarem biofilmes (POULSEN, 1999).

As bactérias crescem e se reproduzem ao longo da superfície, formando o biofilme. Conforme o biofilme vai crescendo, as bactérias vão morrendo e servindo de alimento para outras bactérias (BYRNE, 2002). Nas águas industriais ou naturais, o biofilme pode ser formado mesmo em locais onde há baixa concentração de nutrientes.

No mecanismo mais aceito, a formação do biofilme é iniciada pela adesão de microrganismos à superfície da membrana, que passa a ser uma superfície condicionada. Terminado o processo de adesão, as células começam a crescer pela conversão de matéria orgânica e outros nutrientes em materiais extracelulares, denominados substâncias poliméricas extracelulares, gerando, por fim, o biofilme, como mostra a Figura 2.8.

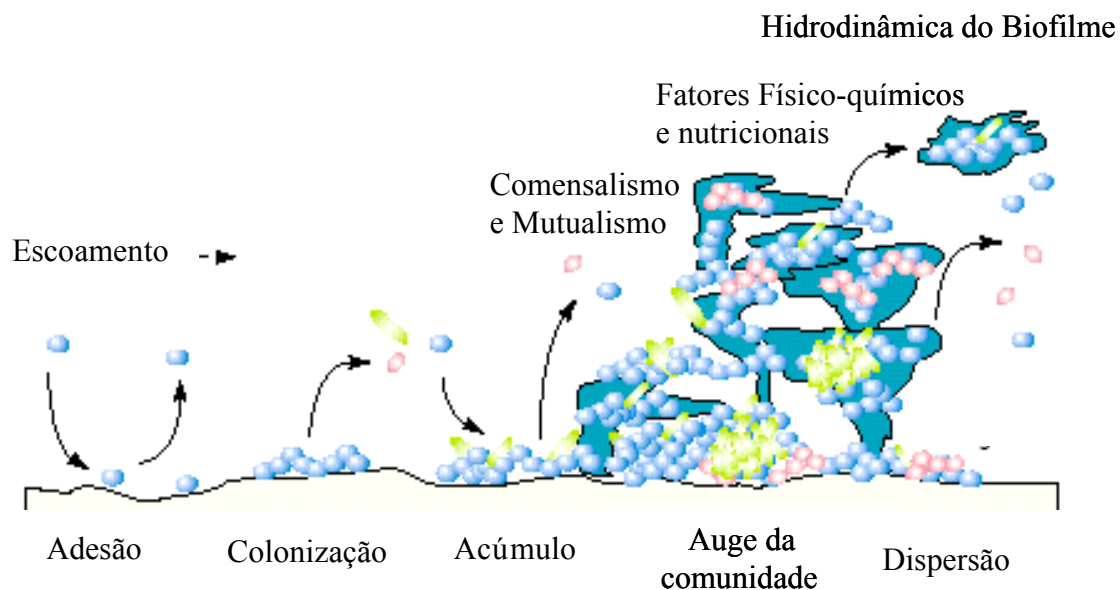


FIGURA 2.8 – A vida e as etapas do biofilme (Adaptado de JENKINS, 2001)

As substâncias poliméricas extracelulares são uma mistura de polissacarídeos, proteínas, ácidos nucleicos, lipídeos e outros compostos poliméricos que são encontrados entre as células. É a principal responsável pela estrutura e integridade funcional dos agregados, pois sua matriz possui estabilidade mecânica e alta densidade de fragmentos celulares que são aderidos por sinergismo, podendo absorver nutrientes e funcionando como barreira protetora contra biocidas e agentes químicos (POULSEN, 1999).

A estrutura dos biofilmes depende de alguns fatores, como: composição e rugosidade do suporte; composição e concentração do substrato; mudanças no ambiente, (luminosidade, temperatura, pH e concentração de oxigênio); colonização inicial (adesão e desprendimento); interação entre os microorganismos e condições hidrodinâmicas (MATTILA-SANDHOLM e WIRTANEN, 1992).

Os principais fatores que podem afetar o desenvolvimento do biofilme são: disponibilidade de nutrientes; temperatura; velocidade e turbulência. O número de Reynolds, ou seja, a velocidade tangencial de escoamento introduz forças de cisalhamento e pode afetar o crescimento do biofilme; um cisalhamento elevado pode aumentar o arraste parcial do biofilme, além de afetar sua morfologia e a densidade (COSTA, 2006).

A formação dos biofilmes pode acarretar em diversas conseqüências nos PSM e em outros processos, e por isso, vários grupos de especialistas de diversas áreas (microbiologistas, engenheiros, ecologistas, químicos) mostram interesse especial na formação e crescimento dos biofilmes. Estima-se que, apenas nos EUA, as bioincrustações custem mais de dez milhões de dólares anualmente, devido à perda de produtividade, à necessidade do uso de um pré-tratamento, ao aumento de custos com manutenção, ao aumento do consumo de energia e à diminuição do tempo de vida útil da membrana (BYRNE, 2002).

Os resultados combinados dos vários tipos de incrustantes contribuem para reduzir o tempo de vida útil das membranas e aumentar os gastos com procedimentos de operação e manutenção da planta, pois poderão ser necessários pré-tratamentos com custos mais elevados (por exemplo, dosagem periódica de biocida, ozonização, filtração multimídia, etc.) e limpezas químicas mais freqüentes, para combater mais efetivamente a formação das incrustações e recuperar as características nominais da membrana.

2.4. Pré-tratamento

Para que possa ser prevenido e controlado, o potencial para ocorrência da incrustação deve ser sempre antecipado. A identificação detalhada do problema é necessária para permitir a medida mais eficiente a ser tomada, e com isso pode-se adotar o pré-tratamento mais adequado.

Segundo WAGNER (2001), o pré-tratamento é de suma importância para as membranas e sua eficiência e desempenho, em muitos casos, determinam o comportamento da planta. Há dois fatores que devem ser considerados quando se for escolher o pré-tratamento:

1. Se a membrana e a corrente de alimentação não forem compatíveis, o desempenho da membrana será aquém do esperado e, isto não é uma falha ou deficiência da membrana.

2. Muitos sistemas com membranas têm uma quantidade substancial de sólidos suspensos e/ou íons e particulados que podem precipitar na superfície da membrana durante o processo de permeação. O principal objetivo do pré-tratamento é fazer com que a corrente de alimentação não contenha quantidades significativas de sólidos suspenso ou espécies que possam precipitar na superfície da membrana.

Assim há três regras que devem ser seguidas para que a planta tenha um bom desempenho: remoção dos sólidos suspensos; remoção dos oxidantes e prevenir as precipitações na superfície das membranas. Algumas estratégias de pré-tratamento estão sugeridas na Tabela 2.3.

TABELA 2.3 – Estratégias de pré-tratamento (WAGNER, 2001)

Estratégia	ações
Aumentar a solubilidade	Controle de pH, temperatura e adição de complexantes
Retardar a precipitação	Uso de anti-incrustantes
Remover íons de baixa solubilidade	Abrandadores
Remoção de sólidos suspensos	Filtros, centrífugas/decantadores, precipitação, sedimentação, floculação
Remoção de solventes orgânicos	Destilação
Controle dos microrganismos	Pausterização, esterilização e tratamento químico.
Remoção de sólidos orgânicos dissolvidos	Nanofiltração e Ultrafiltração (remoção de ácidos húmicos ou fases orgânicas emulsionadas)

Segundo WEND et al (2003), o material que pode precipitar na superfície das membranas de OI é vasto, sendo composto por partícula inorgânicas (óxidos metálicos, colóides etc), matéria orgânica, e bactérias, fungos, algas e protozoários. A quantidade e extensão das incrustações são fortemente relacionadas com a qualidade da alimentação

da OI. Isto é tradicionalmente considerado como material incrustante o resultado da concentração e retenção dos constituintes do seio da alimentação.

Outro mecanismo de incrustação é a proliferação dos microrganismos nos biofilmes nas superfícies da membrana. Logo, a combinação destes efeitos mais comuns são os responsáveis pela queda na eficiência das membranas. Em contrapartida o controle pode ser feito:

- Tratamento físico e/ou químico para remoção ou estabilização de particulados e/ou íons;
- Aumento da periodicidade nas limpezas das membranas;
- Desenvolvimento de membranas com menor potencial de incrustação através da modificação das propriedades físico-químicas de sua superfície;
- Aplicação de biocidas.

Como consequência, há uma enorme variedade de possíveis pré-tratamentos para osmose inversa incluindo: filtração dupla ou simples; abrandamento e/ou troca iônica; microfiltração; filtros de carbono ativado; ajuste de pH etc. É óbvio que nenhum deles irá acabar com as incrustações nas membranas, o ideal é sempre trabalhar com uma combinação dos métodos para que se possa obter um ótimo na produtividade da membrana.

A prevenção e o controle da formação de bioincrustações podem ser feitos através da redução da concentração dos microorganismos presentes na corrente de alimentação e/ou redução da concentração dos seus nutrientes, por meio do pré-tratamento, ou ainda através de um programa de limpeza das membranas. Para tanto, os diagnósticos que comprovam a presença do biofilme podem ser obtidos através das autópsias dos módulos (FLEMMING, 2002).

A autópsia poderá ser uma ferramenta de grande importância no auxílio da avaliação das propriedades de um sistema. As melhores análises por autópsia devem incluir monitoração *in situ* (PONTIÉ et al., 2005).

O primeiro passo da autópsia é a seleção apropriada dos elementos nos quais ela será realizada, preservando a composição da biomassa original (VROUWENVELDER et al., 2001). Instruções específicas de como as membranas devem ser estocadas e guardadas podem ser obtidas com os fabricantes. A autópsia deve incluir: inspeção visual após a retirada do elemento de dentro do módulo (análise e interpretação macroscópica); abertura do elemento; nova inspeção visual, agora na parte interna do elemento; amostragem e análises de contagens microbianas; composição geral da camada de incrustação; análises por EDS (sistema de energia dispersiva) e MEV (microscopia eletrônica de varredura); análise elementar por DRX (difração de raios X.).

A inspeção visual consiste em avaliar se o elemento está intacto, além de serem verificados: coloração, odor e natureza mucosa do material depositado. Como a inspeção visual não fornece muitas informações sobre o tipo de incrustação, devem ser realizadas análises quantitativas para que possam ser obtidos resultados mais precisos.

Considerando-se estes aspectos, a análise físico-química da alimentação torna-se importante, principalmente no que se refere à análise dos tipos de ânions e de cátions presentes, uma vez que, a partir destas análises, é possível prever o potencial de ocorrência de incrustação por precipitação. Na Tabela 2.4 estão apresentados os parâmetros físico-químicos mais importantes que devem ser considerados na análise da alimentação (Rautenbach e Albrecht, 1989).

TABELA 2.4 – Parâmetros físico-químicos mais importantes para a análise da alimentação

Temperaturas máxima e mínima (°C)	
pH	
Condutividade (µS/cm)	
Concentração de íons (mg/L):	
Cátions	Ânions
Na ⁺	Cl ⁻
K ⁺	SO ₄ ²⁻
Ca ²⁺	NO ₃ ⁻
Mg ²⁺	PO ₄ ³⁻
NH ₄ ⁺	HCO ₃ ⁻
Fe ²⁺	F ⁻
Mn ⁴⁺	CO ₃ ²⁻
Sr ²⁺	
SiO ₂ (mg/L)	
CO ₂ livre (mg/L)	
O ₂ livre (mg/L)	
Cloro livre (mg/L)	
Sólidos totais dissolvidos (mg/L)	

Uma vez que as propriedades da alimentação são conhecidas, é possível escolher os métodos de pré-tratamento mais adequados, a fim de que os fenômenos de incrustações sejam minimizados no decorrer da operação dos processos de OI. Além disto, um pré-tratamento pode ser necessário quando a alimentação contém substâncias que afetam a integridade física da membrana, tais como ácidos, bases, cloro livre, bactérias e oxigênio livre. A Figura 2.9, adaptada de Rautenbach e Albrecht (1989), destaca as substâncias que geram problemas nos processos de OI por alteração das propriedades seletivas das membranas.

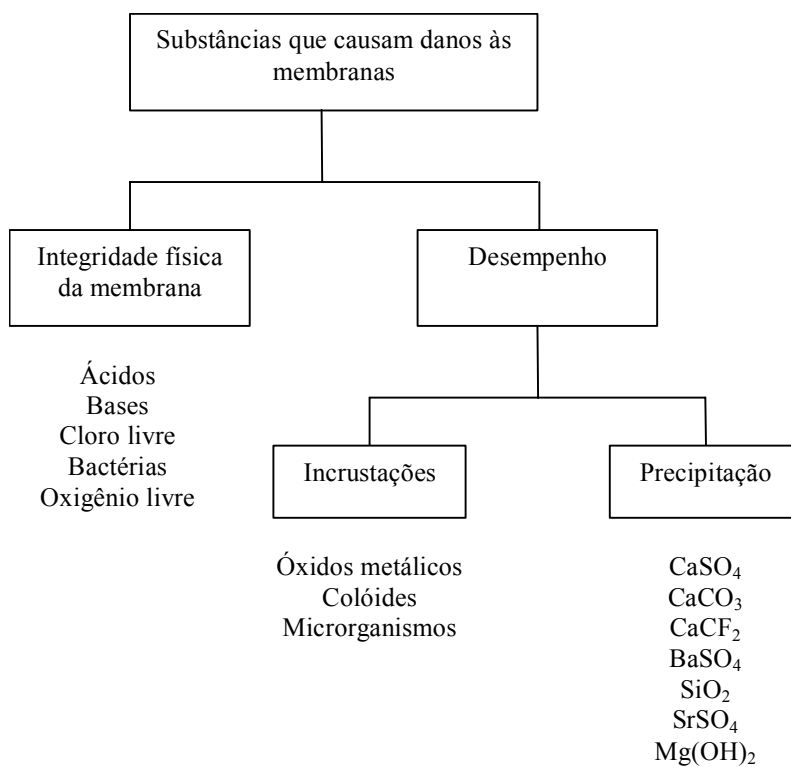


FIGURA 2.9 – Substâncias que causam danos às membranas.

Na Tabela 2.5 tem-se os principais incrustantes da OI e algumas técnicas de prevenção.

TABELA 2.5 - principais tipos de incrustantes e seus pré-tratamentos. (WILBERT et al, 1998)

Tipos de Incrustantes	Pré-tratamentos
Substâncias inorgânicas solúveis	- Troca iônica - Adição de ácido - Adição de agentes quelantes- Adição de base/filtração ou sedimentação
Substâncias orgânicas (ácidos húmico e fúlvico)	- Ultrafiltração e Microfiltração - Coagulação/sedimentação
Colóides (sílica, hidróxidos, óxidos)	- Adição de hidróxidos de Fe(III), Al(III) e Si(IV) - Ultrafiltração e Microfiltração
Bactérias, algas e fungos	- Filtração - Surfactantes - Cloração

Os parâmetros comumente utilizados para estimar o potencial de ocorrência de incrustação apresentado por um efluente são a turbidez (< 1 UNT) e o índice de sedimentos (Silt Density Index-SDI). O SDI é determinado a partir de um procedimento de filtração padrão, no qual se determina o tempo necessário para que sejam recolhidos 500 mL (ou 100 mL) do permeado. Empregando-se o mesmo filtro, o mesmo volume é novamente recolhido após um intervalo de tempo t . O SDI pode então ser estimado a partir dos tempos de filtração, a partir da seguinte relação:

$$SDI = 100 \cdot \frac{\left(1 - \frac{t_1}{t_t}\right)}{t}$$

Onde, t_1 é o tempo necessário para recolher o volume de 500 mL após 1 minuto de teste e t_t é o tempo necessário para recolher este mesmo volume após t minutos de teste.

O SDI varia de zero, o que significa que o efluente é limpo, até 20 ($t = 5$ min), 6,66 ($t = 15$ min) ou 4 ($t = 25$ min), valores estes que correspondem a um tempo de filtração infinito, indicando que o efluente é muito sujo. Nesta última condição, o efluente tem elevado potencial de provocar incrustações na superfície da membrana, reduzindo a eficiência do processo. E, neste caso, um pré-tratamento do efluente se faz

necessário. Em geral, considera-se a alimentação em condições satisfatórias quando o índice de sedimentos está abaixo de 5.

Tanto a microfiltração quanto a ultrafiltração podem ser usadas como uma das etapas de pré-tratamento da unidade de OI, retendo as espécies maiores que 100 Å (UF) e 1000 Å (MF). Segundo BYRNE, 2002, a utilização destes PSM como pré-tratamento removeria sólidos suspensos e contaminantes biológicos. Como a MF e UF não rejeitam sais dissolvidos e trabalham com baixas pressões, não consomem muita energia e podem obter altos graus de recuperação, em torno de 95%.

TENG et al (2003), estudaram a microfiltração e a ultrafiltração como pré-tratamentos da osmose inversa. Segundo o autor a qualidade da corrente de alimentação da osmose proveniente do pré-tratamento adequado é o sucesso da operação das unidades de OI. Com o pré-tratamento apropriado, o potencial de incrustação pode ser reduzido, aumentando o tempo de vida útil das membranas. As técnicas de pré-tratamentos convencionais, que são utilizadas há muitos anos, intensificam o consumo dos produtos químicos e apresentam desempenho irregular. Os valores de SDI tanto com a MF como com a UF ficaram abaixo de 3, enquanto com os filtros cartuchos de 5 µm e 1 µm resultaram em valores de 6,1 a 6,5 e 4,2 a 6,2, respectivamente, sendo que o SDI da corrente de alimentação estava de 6,1 a 6,5.

Como resultado, ambas as técnicas (MF e UF) reduziram os valores de sólidos suspensos, carbono orgânico total (TOC), coliformes e sílica solúvel; mas os valores de sílica reativa foram mantidos (TENG et al, 2003)

VIAL et al (2003), também analisaram o uso da MF como pré-tratamento para a OI. Os testes foram realizados no mar Mediterrâneo utilizando-se um módulo Microza de 0,1 µm. A planta de MF operava em diferentes fluxos de 80 a 140 L.h⁻¹.m⁻², com e sem a adição de cloreto férrico. Os tempos de limpeza variavam de 10 a 30 dias, dependendo das condições de operação e da qualidade da água de alimentação. Os pesquisadores concluíram que, com uma planta de MF para o pré-tratamento, é possível

se projetar uma planta de OI com menor número de membranas e com maior tempo de operação sem limpezas.

PEARCE et al (2004), fizeram uma comparação entre o uso da UF e o uso de um pré-tratamento convencional para uma planta de OI que recebia uma corrente de alimentação de péssima qualidade. O sistema de UF conseguiu estabilizar a permeabilidade da membrana de OI e obter melhor qualidade de permeado.

BONNELYE et al. (2004), fizeram várias comparações entre diferentes métodos de pré-tratamento para plantas de OI, detalhando que o pré-tratamento deve depender da qualidade da água. Essa pesquisa foi focada em dois estudos de caso: um no Golfo de Oman e o outro no Golfo Pérsico. O pré-tratamento combinava estratégias tecnológicas inovadoras (como UF ou MF) com técnicas convencionais (coagulação, filtração, etc.), de acordo com a qualidade da água de alimentação. Os parâmetros considerados para a caracterização da alimentação foram: sólidos suspensos, turbidez, tendência a formação de incrustações, matéria orgânica e teor de algas. Os pesquisadores mostraram a melhoria na qualidade da água pré-tratada e discutiram os principais impactos na eficiência das plantas de OI.

Gabelich et al (2003) comparou três tipos de pré-tratamento para a osmose inversa: microfiltração, tratamento convencional e tratamento convencional com ozonização e biofiltração. Sendo que o tratamento convencional era composto por: coagulação por misturador estático (*Floculação, Sedimentação em tubo vertical, Dupla filtração*); e a adição de alguns produtos antes da floculação (*cloreto férrico; polímero catiônico; hipoclorito de sódio*) e a eliminação de cloro livre para proteção da membrana de OI. A ozonização consistia numa câmara de contato com ozônio com tempo de contato de 4,9 min e concentração de ozônio de 1,0 a 1,2 mg.L⁻¹. A MF era composta por: módulos de membranas do tipo fibra oca e membranas com poros nominais de 0,2 µm. O autor concluiu que os três tipos de pré-tratamento se mostraram adequados para a OI (UNT < 1 e SDI < 5), no entanto a principal diferença foi a passagem de bactérias e o TOC; pois a MF apresentou a maior remoção de bactérias, resultando num desempenho superior da OI. Embora o pré-tratamento convencional tenha apresentado uma remoção de 99% na contagem de bactérias e coliformes abaixo do limite de detecção, observou-se bioincrustação nas membranas de OI relacionada a

presença de bactérias e ao teor de TOC na corrente de alimentação. O tratamento convencional, com a ozonização e biofiltração, também mostrou redução na formação de bioincrustações.

No entanto, por melhor que seja o pré-tratamento, ao longo da operação haverá um decaimento no fluxo de permeado fazendo-se necessária a realização de limpezas químicas para a recuperação do fluxo de permeado, como será visto no próximo item.

2.5. Limpezas

As incrustações são fenômenos comuns nos sistemas de OI. Com a correta frequência e procedimento de limpeza, muitos incrustantes podem ser removidos da superfície da membrana.

A camada de incrustantes na superfície da membrana ou sua presença nos espaçadores existentes nos elementos de membrana pode diminuir a retro-difusão dos sais para o seio da solução. Em outras palavras, esta camada de incrustantes pode aumentar a concentração de polarização dos sais na superfície da membrana, sendo sua principal consequência a redução na rejeição salina (Byrne, 2002).

Procedimentos de limpeza apropriados são vitais para manter a eficiência das membranas de OI. Normalmente, a necessidade de uma limpeza é indicada pela redução da qualidade do permeado. Uma modificação de 10-15% nos seguintes parâmetros também pode ser um indicativo (AL-AHMAD et al., 2000):

- redução no fluxo de permeado
- redução na rejeição salina
- aumento na perda de carga
- aumento da pressão de alimentação

O procedimento para redução de bio-incrustações consiste na adição de biocidas ou aplicações (dosagem) intermitentes de biocidas em pequenas quantidades. O método mais eficaz e barato para remoção dos microrganismos é a cloração, porém como a maioria das membranas poliméricas tem baixa resistência ao cloro, seu excesso precisa ser removido, por meio de absorção em carvão ativado ou pela adição do bissulfito de sódio (MEYER, 2003).

As membranas devem ser submetidas a uma limpeza periódica para eliminação dos sais precipitados e dos sólidos depositados nas suas superfícies. Neste caso, as características do efluente a ser processado, assim como o material constituinte da membrana, são levados em consideração na escolha dos produtos de limpeza mais adequados. De acordo com o composto que se deposita sobre a membrana, esta deve ser submetida a uma limpeza com uma solução ácida (por exemplo, quando o sal depositado é o CaCO_3) ou com uma solução básica (por exemplo, quando a alimentação contém sílica) (RAUTENBACH E ALBRECHT, 1989).

A análise físico-química da alimentação e do concentrado, bem como a inspeção visual da superfície da membrana utilizada, após sua utilização no processo de OI, são ferramentas que auxiliam a busca do produto de limpeza mais adequado para remoção das incrustações. O procedimento de limpeza adotado é considerado eficiente quando o fluxo do permeado é recuperado, ou seja, quando este atinge um valor próximo ao seu valor no início do processo de separação.

A base mais comumente empregada para a limpeza das membranas é o NaOH, sendo que o ácido cítrico é o ácido mais utilizado, uma vez que ele também é capaz de atuar como agente quelante. Na Tabela 2.6 está apresentada uma síntese dos principais agentes que promovem a ocorrência de incrustações por precipitação e por deposição na superfície das membranas, bem como as formas de remoção (US Department of the Interior, 1993).

TABELA 2.6 – Formas de remoção dos agentes causadores de incrustações por deposição e precipitação. (WILBERT, 1998)

Agente	Remoção
Substâncias inorgânicas solúveis	- Solução ácida - Métodos físicos (ultrassom, magnético e hidrodinâmico)
Substâncias orgânicas (ácidos húmico e fúlvico)	- Solução básica - Detergente
Colóides (sílica, hidróxidos, óxidos)	- Solução básica - Detergente
Bactérias, algas e fungos	- Solução básica - Detergente - Enzimas

Para ANG et al (2006), a remoção das incrustações depositadas na superfície da membrana necessita de uma limpeza química, havendo 5 categorias de agentes de limpeza: soluções alcalinas, ácidos, agentes metálicos quelantes, surfactantes e enzimas. Normalmente os produtos comerciais oferecem uma mistura destes componentes, mas na maioria dos casos sua composição química é desconhecida.

Segundo MADAENI et al (2003), a limpeza das membranas é um passo essencial para a manutenção da permeabilidade e seletividade do processo de membranas. O processo de limpeza deve remover os depósitos e restituir as características iniciais da membrana de fluxo e rejeição. No entanto, a escolha dos métodos de limpeza e agentes químicos depende da configuração do módulo, resistência da membrana e natureza dos incrustantes. O melhor método para avaliação da composição do depósito presente na membrana é a necrópsia, que é uma análise destrutiva.

As técnicas de limpeza para restauração das membranas são divididas em três categorias: físicas, químicas e físico-químicas. As limpezas físicas são baseadas em tratamentos mecânicos e remoção dos incrustantes da superfície da membrana por deslocamento.

Limpezas químicas dependem estritamente das reações químicas dos agentes de limpeza com os incrustantes para removê-los da superfície da membrana. Os agentes de limpeza reagem com os incrustantes, dissolvendo-os e mantendo-os dispersos e

solúveis, sem provocar uma nova incrustação e nem atacar a membrana (e outras partes do sistema). Cada tipo de incrustante requer um certo tipo de agente de limpeza, assim, há uma grande variedade deles. Os fatores mais importantes para selecionar um agente de limpeza são: poder de limpeza; a facilidade com a qual ele pode manter os incrustantes em suspensão e arrastá-los durante a limpeza; sua estabilidade química durante a limpeza; custo e segurança.

2.5.1. Escoamento Bifásico

Existem muitas estratégias para a limpeza dos módulos de membrana de osmose inversa, a aplicação de uma corrente de ar juntamente com água, embora seja relativamente nova, constitui uma alternativa ambientalmente e economicamente viável. A aplicação do ar nos processos com membranas para tratamento de água iniciou na década de 1990 e foi designada por vários nomes: “*air sparging*”, “*air/water flushing*”, “*air lifting*”, “*air scrubbing*” e “*air scouring*”. Diferentes estratégias para o uso de ar foram descritas na literatura, e incluem a prevenção as incrustações pela injeção de ar durante a permeação e a limpeza das membranas pela injeção durante as limpezas na tentativa de recuperação de fluxo de permeado.

Segundo LABIB et al, 2003, uma limpeza mais eficiente é realizada quando utilizada a limpeza físico-química, escoamento bifásico, sendo que seus principais benefícios são: limpeza rápida e eficiente das membranas; menor consumo de reagentes químicos, bem como da água durante a limpeza. As principais variáveis do escoamento bifásico que devem ser estudadas para se otimizar este tipo de limpeza são :

- Relação de líquido e gás: para se ter uma boa limpeza, segundo a literatura, é aconselhável que bastante líquido seja usado (1:50 – 1:6000), pois assim há formação de bolhas, aumentando o efeito das forças mecânicas na superfície. No entanto, o ajuste ótimo da relação líquido/gás depende do espaço existente no módulo, definido pelos espaçadores.

- Turbulência: quanto maior a turbulência, melhor a limpeza, pois também está relacionada com a força mecânica que atua na superfície, sendo explorada em vários tipos de limpeza. É uma variável crítica a ser estudada .
- Tensão superficial: surfactantes normalmente são adicionados às soluções de limpeza para diminuir a tensão superficial e têm como função diminuir a força de adesão do depósito na superfície da membrana, tornando a limpeza mais rápida e eficiente.
- Viscosidade: se a viscosidade é alta, o líquido adere na superfície e isto não é bom para a limpeza Assim, aditivos que aumentem a viscosidade do líquido não são bons para este tipo de aplicação.
- pH: o pH ótimo para a solução de limpeza está intimamente ligado ao material que será removido. Para remoção de depósitos orgânicos, soluções alcalinas normalmente são melhores e, já para remoção de inorgânicos, é preferível usar soluções ácidas.
- Pulsação: quando há fragmentos de células na superfície da membrana e ou materiais mais densos, sua remoção é difícil e este procedimento é utilizado para tentar arrastar estes depósitos.

O escoamento bifásico tem sido bastante estudado como técnica de pré-tratamento e limpeza para as membranas de microfiltração e ultrafiltração, sendo poucas as publicações existentes para nanofiltração e a osmose inversa. CORNELISSEN et al (2006), investigaram a aplicação do escoamento bifásico em membranas de nanofiltração como uma forma de minimizar as bioincrustações. Neste estudo, os autores utilizaram três membranas iguais de nanofiltração, avaliando a queda na vazão de alimentação e o aumento da diferença de pressão entre a entrada e saída da alimentação no sistema de OI. Quando esta diferença de pressão aumentava 150% fazia-se a passagem de água com ar durante uma hora (procedimento de referência). No procedimento 1, promovia-se diariamente a passagem de ar e água por uma hora. No procedimento 2, a alimentação recebia diariamente o biocida a base de sulfato de cobre e quando a diferença de pressão aumentava 150%, também era realizada a passagem de

água e ar por uma hora. No entanto, neste estudo não havia a permeação e nem agentes de limpeza, o estudo realizado foi unicamente com ar e água, concluindo-se que é mais eficiente a aplicação diária de biocida e também a aplicação de ar/água. A utilização do escoamento bifásico diariamente foi mais eficiente do que esporadicamente.

DUCOM et al (2002) e DUCOM e CABASSUD (2003) também estudaram os efeitos da utilização da passagem do ar, durante a permeação, minimizando as incrustações. No caso do presente estudo a passagem do ar foi utilizada para favorecer a limpeza química.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta a metodologia experimental adotada no presente trabalho, bem como a descrição dos reagentes e equipamentos utilizados e está dividido em duas partes: a primeira destinada à descrição dos materiais e métodos utilizados no estudo da formação de incrustações por deposição. Este estudo foi realizado em experimentos com e sem pré-tratamento por microfiltração, utilizando como modelo de incrustantes bentonita, extrato de levedo, sílica e sulfato de cálcio. A segunda etapa descreve os procedimentos empregados no estudo da remoção de incrustações nas membranas de osmose inversa. Os agentes de limpeza química empregados foram ácido cítrico, hidróxido de sódio, carbamida e peróxido de hidrogênio. Nesta etapa, investigou-se também a utilização de escoamento bifásico de ar e soluções com os mesmos agentes de limpeza.

3.1. Procedimento para estudo da deposição dos incrustantes

Este item ilustra todos os procedimentos adotados para o estudo da deposição dos incrustantes sobre a superfície da membrana de osmose inversa.

3.1.1. Experimentos sem pré-tratamento por microfiltração

Os experimentos de deposição foram conduzidos em um sistema de permeação, ilustrado na Figura 3.1, composto por uma célula de permeação em aço inoxidável, bomba para recirculação da solução, válvula para pressurização e medidores. Um banho termostático foi utilizado para manutenção da temperatura do sistema em torno de 25°C. A membrana de osmose inversa selecionada para os testes foi adquirida da Filmtec/Dow (SW 30-2540), com as seguintes características nominais: permeabilidade hidráulica 1,2 L.h⁻¹. m⁻².bar⁻¹; rejeição salina 99,4%; cloro livre menor que 1 mg.L⁻¹; pH de 2 a 11; temperatura máxima 45°C.

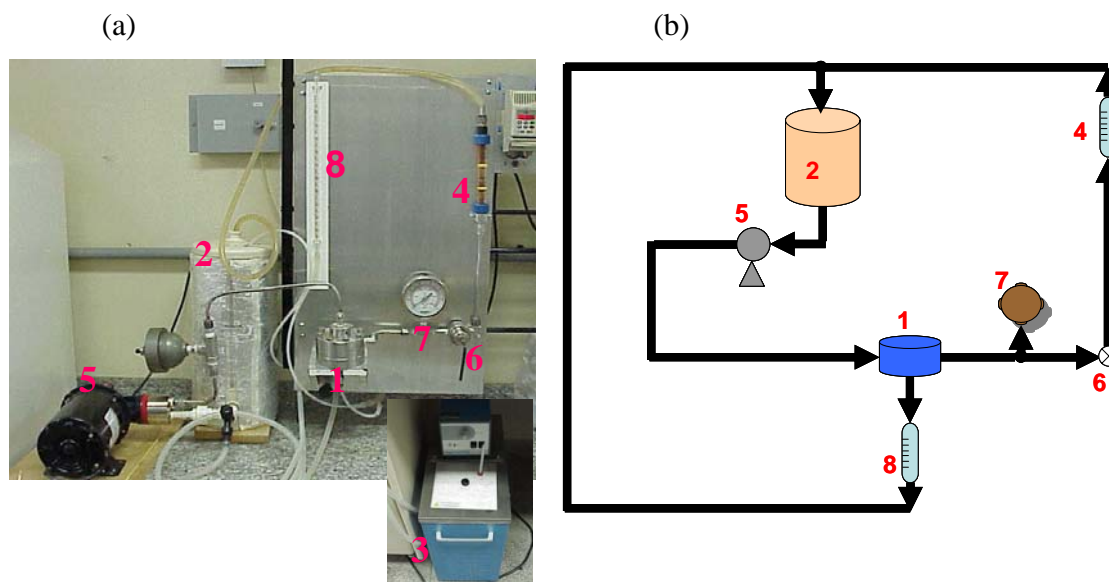


FIGURA 3.1 – Sistema de Osmose Inversa em bancada sem pré-tratamento. 1- Célula de permeação; 2 – Tanque de alimentação; 3 – Banho de refrigeração; 4 – Rotâmetro do concentrado; 5 – Bomba de alta pressão Hydracell; 6 – Válvula de pressurização; 7 – Manômetro; 8 – Rotâmetro do permeado. Foto (a) e fluxograma do sistema (b).

A membrana utilizada nos testes de deposição, com e sem pré-tratamento por microfiltração, foi caracterizada antes e após cada experimento pela determinação da permeabilidade hidráulica e da rejeição a NaCl (2.000 mg.L⁻¹). No procedimento de caracterização a pressão variou de 10 a 30 bar, conforme descrito a seguir.

Para investigar a formação de incrustações na superfície da membrana de osmose inversa, utilizou-se quatro tipos de incrustantes como modelo: bentonita, sílica, levedura e sulfato de cálcio. A bentonita e a sílica representam incrustantes que estão presentes em suspensão e podem depositar na superfície da membrana durante a permeação. A levedura foi utilizada para simular a formação de bioincrustação e o sulfato de cálcio representa solutos com baixa solubilidade que podem precipitar na superfície da membrana. Estes incrustantes foram estudados separadamente e em conjunto.

Os testes de deposição com todos os incrustantes foram realizados utilizando-se uma suspensão com: 75 mg.L⁻¹ de sílica, esta concentração foi escolhida por estar próxima ao limite de solubilidade sílica nas condições de operação de acordo com o que foi visto na revisão bibliográfica; 85 mg.L⁻¹ de sulfato de cálcio, esta concentração foi escolhida para que o sulfato de cálcio estivesse solúvel na alimentação e pudesse precipitar pela polarização de concentração; 200 mg.L⁻¹ de levedura e 100 mg.L⁻¹ de bentonita. As concentrações da bentonita e da levedura foram escolhidas para que intensificassem as suas características incrustantes e no caso da levedura pudesse haver a formação do biofilme.

Durante os experimentos para investigação da deposição de incrustantes sobre a superfície da membrana, determinava-se periodicamente o fluxo de permeado, os valores de pH, turbidez e condutividade, da alimentação e do permeado. Em geral, após o término de cada experimento o sistema era limpo com água desmineralizada e microfiltrada, e quando necessário com uma solução de NaOH (pH 10).

3.1.2. Determinação da permeabilidade hidráulica e rejeição salina

A determinação da permeabilidade hidráulica foi sempre precedida de um período de compactação mecânica da membrana, utilizando água destilada, microfiltrada e desmineralizada, a 30 bar de pressão. A compactação é descrita como a deformação mecânica irreversível da subcamada porosa da membrana (suporte), quando a mesma é submetida a um gradiente de pressão. Os valores obtidos para o fluxo de permeado foram expressos em $L.h^{-1}.m^{-2}$, unidade normalmente utilizada em processos com membranas, e representados em função da diferença de pressão aplicada (10, 20 e 30 bar). O coeficiente angular obtido pelo ajuste linear representa a permeabilidade hidráulica da membrana, expressa em $L.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1}$. A rejeição salina foi determinada na pressão de 30 bar, com uma solução de $2.000\text{ mg}.L^{-1}$ de NaCl, recolhendo-se alíquotas da alimentação e do permeado para determinação das concentrações correspondentes e cálculo da rejeição:

$$R(\%) = 100. * \left(1 - \frac{C_p}{C_a}\right)$$

Onde:

R, é a rejeição;

C_p , é a concentração do permeado;

C_a , é a concentração da alimentação.

3.1.3. Incrustantes modelo

Foram escolhidos quatro tipos de incrustantes que representassem os principais mecanismos envolvidos na formação de incrustações. As principais características destes incrustantes são descritas sucintamente a seguir.

Bentonita

Bentonita é uma argila vulcânica muito plástica, contém mais sílica do que alumínio, se origina das cinzas vulcânicas. Apresenta uma aparência e tato gorduroso, pode aumentar entre 10 e 15 vezes seu volume ao entrar em contato com a água. Funde por volta de 1200°C, sendo também um subproduto dos poços de petróleo e freqüentemente encontrada em efluentes da indústria do petróleo.

A bentonita, cedida pelo Cenpes/Petrobrás, foi caracterizada pelo equipamento Malvern Mastersizer Micro “Plus”, MAF 5001, para avaliar a distribuição de tamanho de partículas. Este equipamento utiliza como princípio o espalhamento de luz e permite detecção de tamanhos na faixa de diâmetro entre 0,05 a 550 μm . Os experimentos foram realizados utilizando-se uma suspensão de 100 mg.L^{-1} e a Figura 3.2 apresenta a distribuição de tamanhos de partículas.

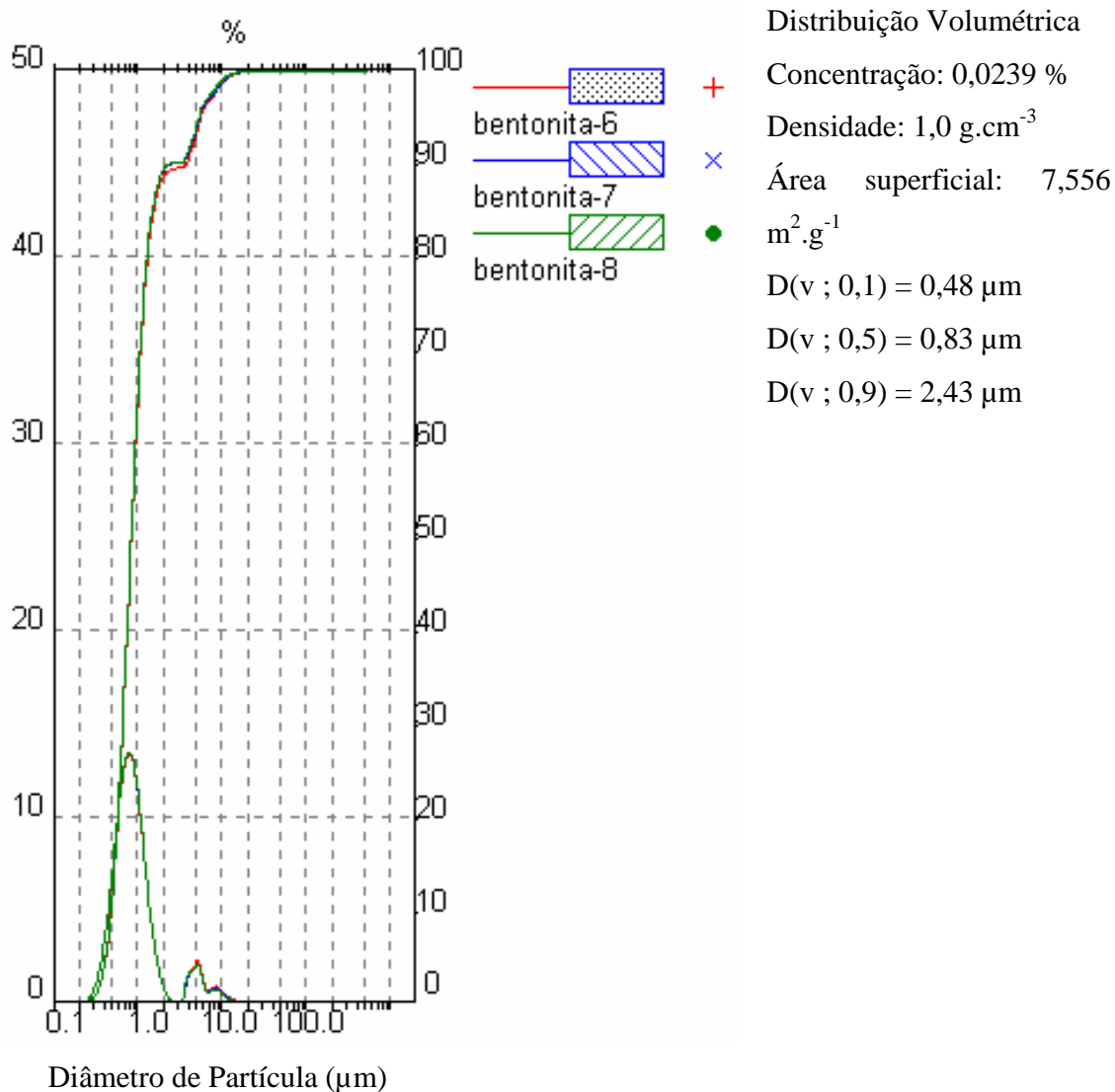


FIGURA 3.2 – Distribuição do tamanho de partículas da bentonita.

Sílica

O termo sílica refere-se aos compostos de dióxido de silício, SiO₂, nas suas várias formas incluindo sílicas cristalinas; sílicas vítreas e sílicas amorfas. O dióxido de silício, SiO₂, é o composto binário de oxigênio e silício mais comum, sendo o incrustante mais encontrado nos processos de osmose inversa.

A sílica, cedida pelo Cenpes/Petrobrás, também foi caracterizada pelo equipamento Malvern Mastersizer Micro “Plus”, MAF 5001. Os experimentos foram realizados utilizando-se uma suspensão de 75 mg.L^{-1} e a Figura 3.3 apresenta a distribuição de tamanhos de partículas. Nos experimentos de permeação a concentração de sílica foi analisada através por espectrofotometria e usando o “kit” analítico da POLICONTROL.

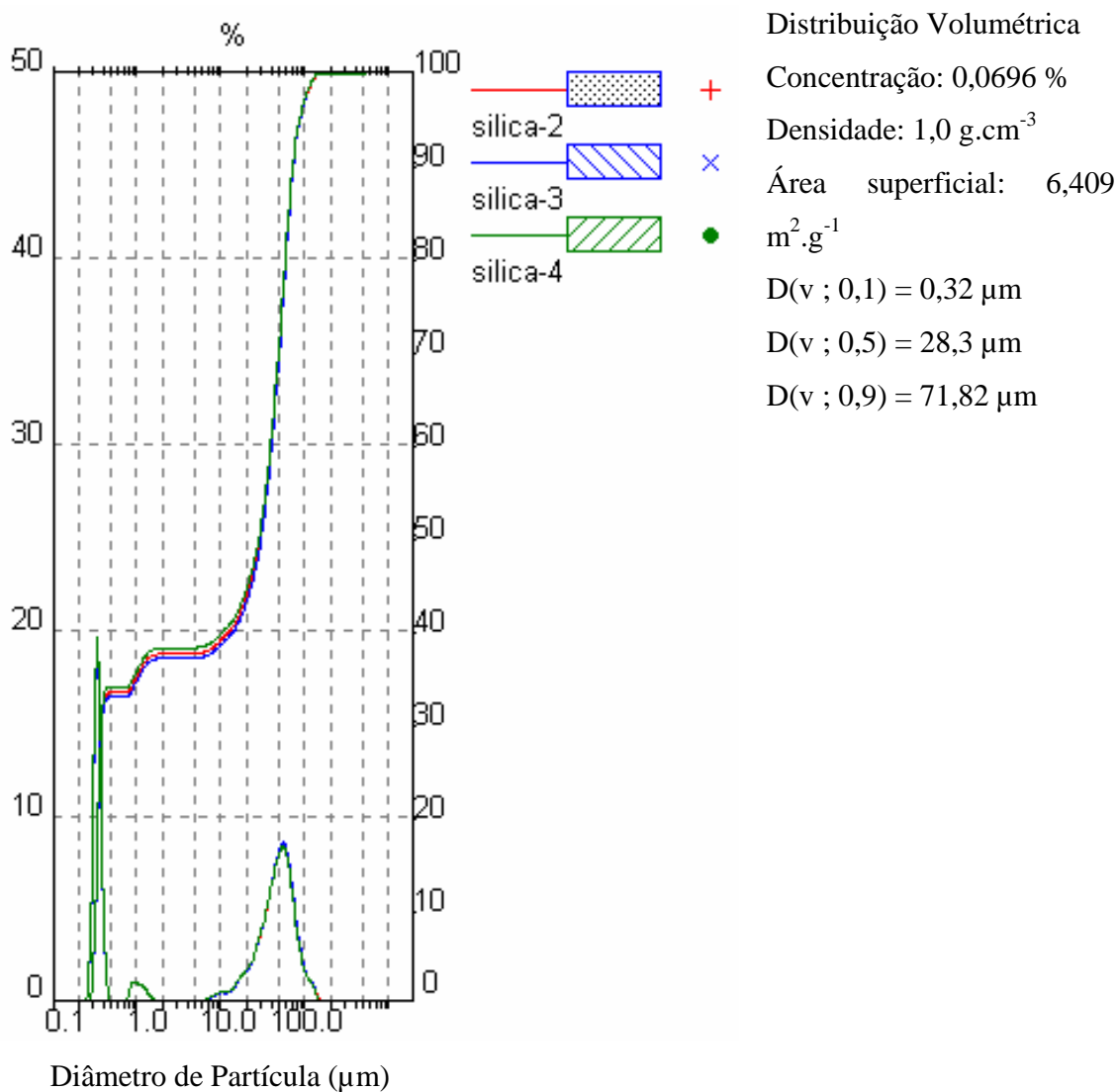


FIGURA 3.3 – Distribuição do tamanho de partículas da sílica.

Leveduras

Para o estudo da formação de bioincrustações, adotou-se como estratégia experimental expor a membrana a uma suspensão celular de *Saccharomyces cerevisiae* obtida através de um fermento biológico liofilizado (Fermipan).

A suspensão com leveduras também foi caracterizada pelo equipamento Malvern Mastersizer Micro “Plus”, MAF 5001. Os experimentos foram realizados utilizando-se uma suspensão de 200 mg.L^{-1} e a Figura 3.4 apresenta a distribuição de tamanhos de partículas.

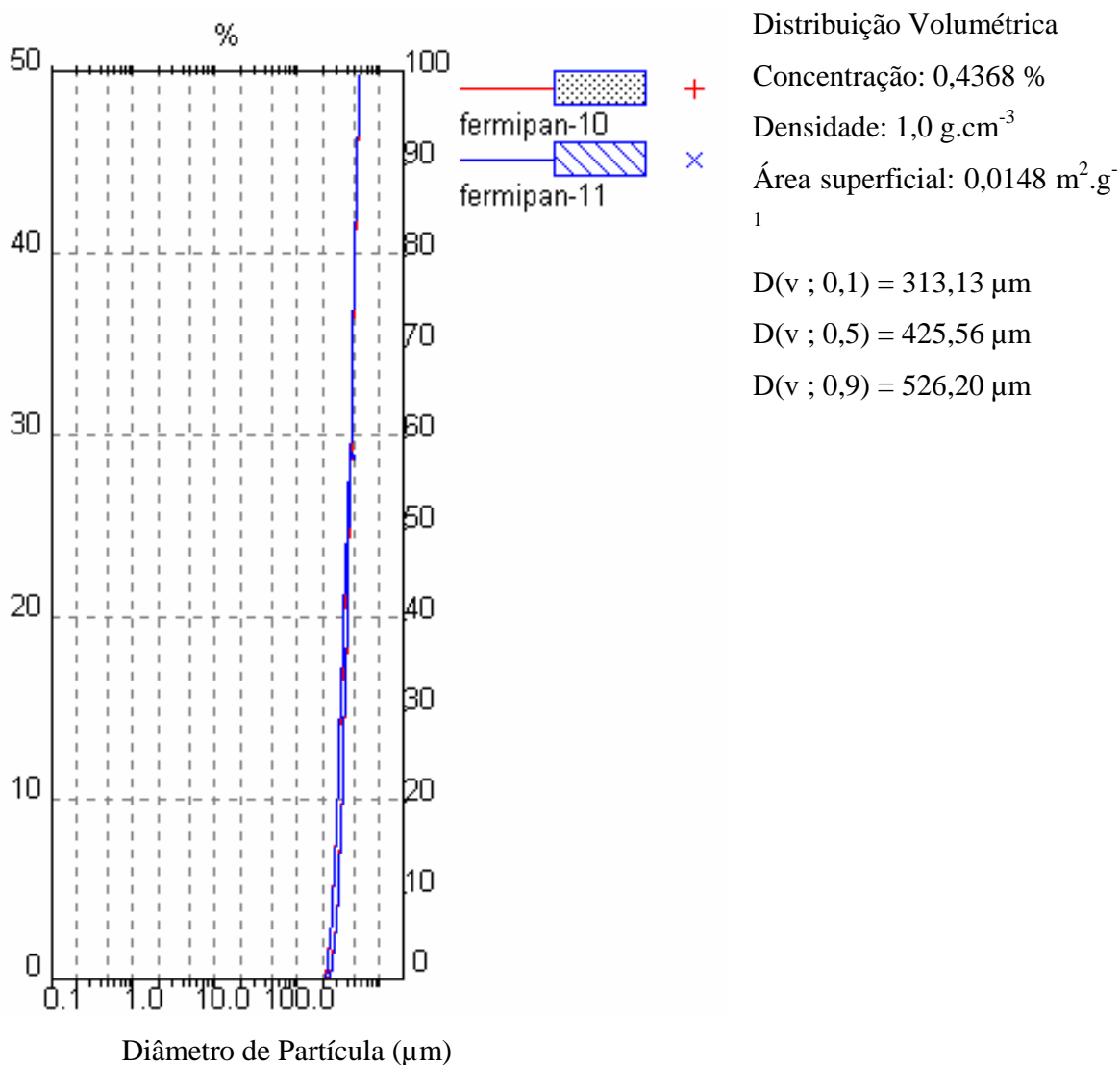


FIGURA 3.4 – Distribuição do tamanho de partículas da levedura.

Sulfato de Cálcio

As águas naturais, incluindo a água do mar contêm normalmente sais de cálcio dissolvidos, como o sulfato de cálcio, que é um composto sólido branco. O sulfato de cálcio apresenta baixa solubilidade na água e é uma das principais causas de formação de incrustações por precipitação em membranas de osmose inversa.

Os testes de deposição com solução de sulfato de cálcio (PA), adquirido da Vetec, foram realizados utilizando-se uma solução de 85 mg.L⁻¹. O raio iônico hidratado dos íons envolvidos são 4,12 Å para o Ca²⁺ e 3,79 Å para o -SO⁴⁻ (Horne, 1969). As amostras de sulfato de cálcio na alimentação e no permeado foram analisadas através da cromatografia de íons.

3.1.4 Experimentos com pré-tratamento por microfiltração

Para investigar o efeito do pré-tratamento das soluções de alimentação por microfiltração (MF), o sistema de permeação foi modificado pela adição de um módulo de MF e uma bomba centrífuga para sua alimentação, como pode ser observado na Figura 3.5.

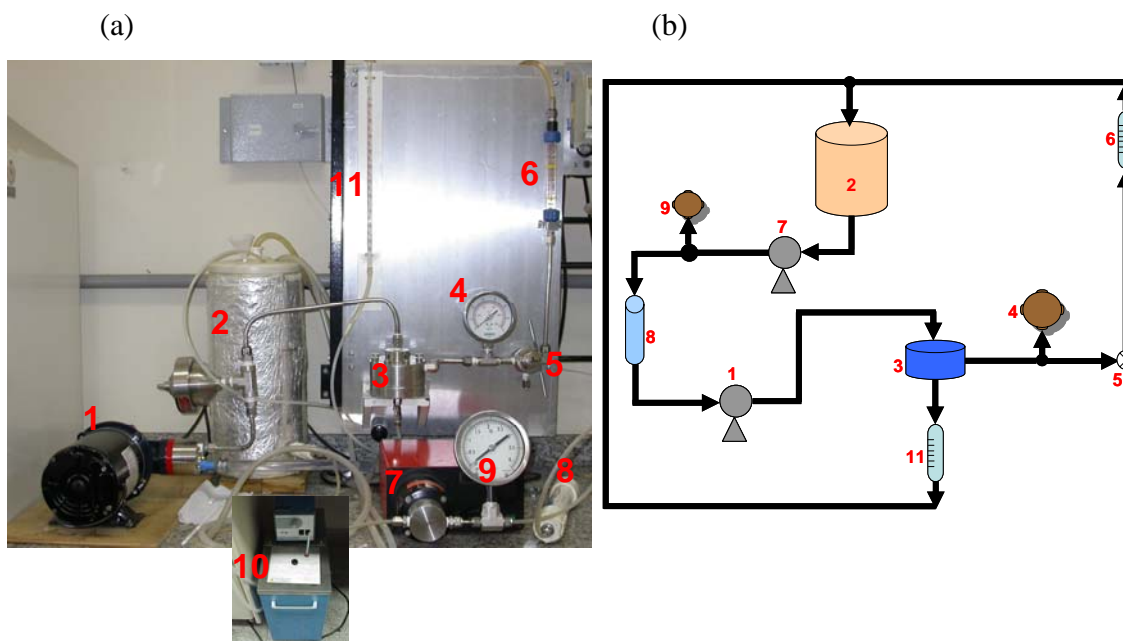


FIGURA 3.5 – Sistema de Osmose Inversa em bancada com pré-tratamento. 1– Bomba de alta pressão; 2– Tanque de alimentação; 3– Célula de permeação de aço-inox; 4– Manômetro da bomba de alta pressão; 5– Válvula de pressurização; 6– Rotâmetro do concentrado; 7– Bomba de baixa pressão; 8– Módulo de microfiltração; 9– Manômetro da bomba de baixa pressão; 10– Banho de refrigeração; 11– Rotâmetro do permeado. Foto (a) e fluxograma do sistema (b).

As membranas de MF baseadas em poli(éter imida), foram utilizadas na forma de fibras ocas, produzidas no próprio Laboratório de Membranas do PEQ/COPPE (HABERT *et al*, 2003, PEREIRA *et al*, 2003), com as seguintes características: permeabilidade hidráulica de $1.045 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$ e tamanho médio de poro de $0,5 \mu\text{m}$. As fibras foram acondicionadas com uma densidade de empacotamento de $1266 \text{ m}^2.\text{m}^{-3}$, na configuração de escoamento frontal (“dead end”) em um módulo de permeação em PVC, com diâmetro de 3,4 cm e comprimento de 20 cm, configurando uma área útil de permeação de $0,23 \text{ m}^2$. A Figura 3.6 mostra a fotomicrografia da seção transversal e superfície de uma amostra destas fibras, bem como o módulo utilizado nos experimentos.

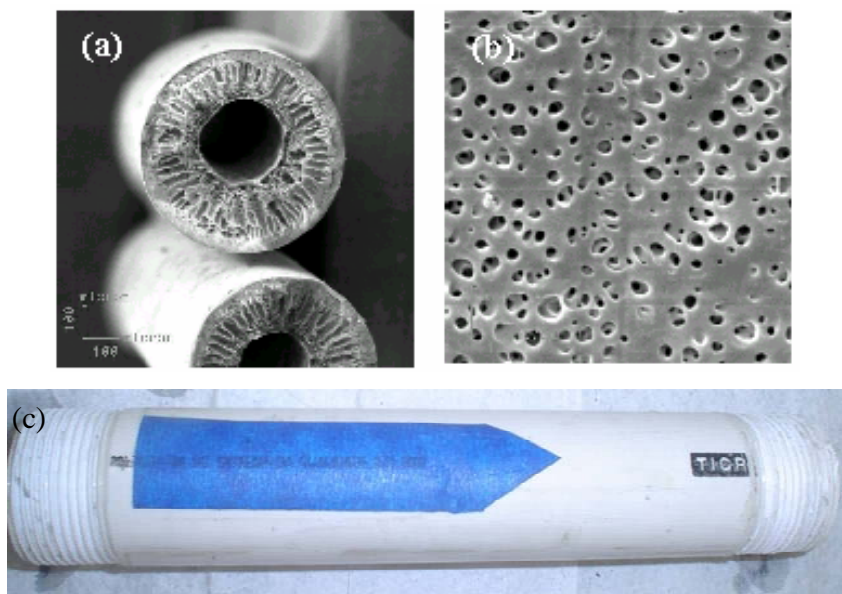


FIGURA 3.6 – Membrana e módulo de MF : (a) Seção transversal da membrana microporosa (aumento de 100 X); (b) superfície externa (aumento de 10.000 x); (c) Módulo da membrana de MF.

3.1.5 Parâmetros para acompanhamento analítico do processo

Índice de sedimentos (SDI)

Um parâmetro comumente utilizado para estimar o potencial apresentado por um efluente de ocorrência de incrustações por deposição é o Índice de Densidade de Sedimentos (SDI - *Silt Density Index*). A determinação do SDI é realizada a partir de um procedimento de filtração padrão, no qual se determina o tempo necessário para filtrar um volume fixo de água, através de uma membrana de microfiltração (Millipore) com tamanho de poro de $0,45\mu\text{m}$. Empregando-se a mesma membrana, após um intervalo de tempo estipulado, mede-se novamente o tempo necessário para filtrar o mesmo volume. A razão entre os tempos de filtração está relacionada à deposição de material em suspensão sobre a membrana e fornece um indicativo sobre a quantidade de sedimentos na água de

alimentação do sistema de Osmose Inversa. A Figura 3.7 mostra o fluxograma do sistema utilizado para a determinação do SDI.

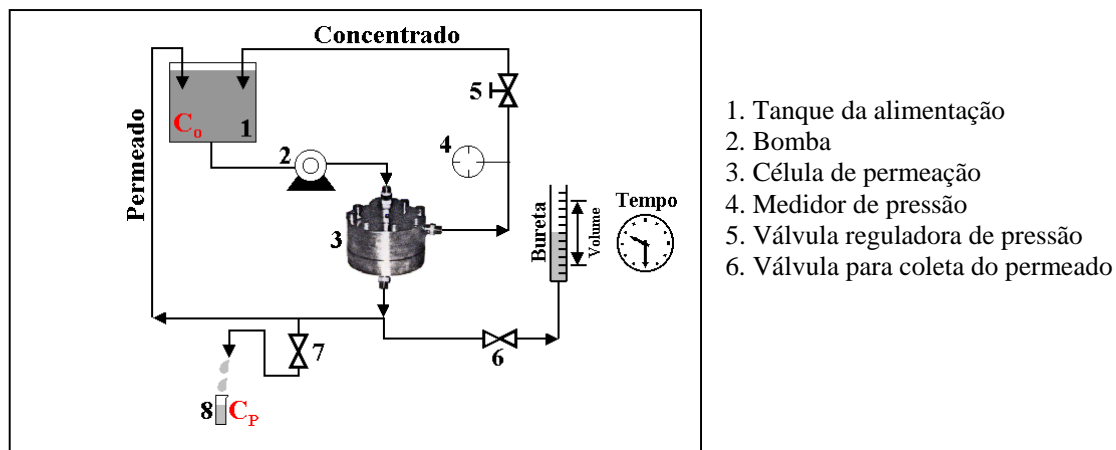


FIGURA 3.7 – Fluxograma do índice de sedimentos (SDI)

O procedimento utilizado para a determinação do SDI envolve as seguintes etapas: 1) Permeação na pressão de 30 psi, medindo-se, após 1 minuto do início do experimento, o tempo necessário para recolher 500 mL de permeado através da membrana de microfiltração recém instalada; 2) Condução da permeação na mesma pressão por cinco minutos um intervalo determinado; 3) Nova determinação do tempo necessário para recolher 500 mL de permeado na pressão de 30 psi. A partir dos valores medidos, o SDI pode, então, ser estimado de acordo com a seguinte relação:

$$SDI = 100 \cdot \frac{(1 - t_1/t_t)}{t}$$

Onde, t_1 é o tempo necessário para recolher o volume de 500 mL após 1 minuto do início do teste e t_t é o tempo necessário para recolher este mesmo volume após um período de t minutos.

Turbidez (UNT)

A turbidez das suspensões foi determinada em um turbidímetro (AP2000 – Policontrol). A medida da turbidez é baseada na quantidade de luz refletida, o que indica a ordem de grandeza da concentração de sólidos em suspensão na amostra, sendo seus resultados expressos em unidades nefelométricas de turbidez (UNT). A calibração deste equipamento foi realizada com padrões (0,02; 10,8; 110; 997 UNT), semanalmente.

Microscopia eletrônica de varredura e energia dispersiva de superfície (MEV/EDS)

Após a realização de todos os testes de deposição, a membrana foi retirada do sistema de permeação e caracterizada por MEV/EDS. As membranas utilizadas no estudo sobre os procedimentos de remoção de incrustações também foram analisadas por MEV/EDS (Zeiss, LEO modelo S440, na PUC/RJ).

Esta análise tem como objetivo a caracterização dos incrustantes na superfície da membrana. Para a aplicação deste método de caracterização, para evitar alteração das características originais, as amostras a serem analisadas devem ser secas por evaporação em dessecador, a temperatura ambiente, e recobertas por uma fina camada de ouro em um equipamento denominado “*sputtering*” (Mulder, 1996).

Outros parâmetros de acompanhamento

Além dos parâmetros mencionados anteriormente, medidas de acompanhamento foram realizadas por diferentes técnicas, utilizando os seguintes equipamentos:

Peagâmetro Micronal modelo B-474, que era calibrado semanalmente com os padrões pH 4 e 7 da MERCK.

Condutivímetro Quimis modelo 450M, que era calibrado semanalmente com o padrão 1408 $\mu\text{S}/\text{cm}$ Quimis.

Espectrofotômetro Jenway -6405 UV/Vis, utilizado para quantificação da sílica.

Cromatógrafo de íons Dionex, modelo ICS-1000 (com software Cromeleon), utilizado para quantificação do sulfato de cálcio.

3.2. Procedimentos para estudo da remoção de incrustantes

Nesta etapa, utilizou-se uma membrana que tinha sido utilizada no tratamento de efluente e apresentava incrustações intensas em sua superfície. A Figura 3.8 mostra o módulo espiral aberto e a superfície da membrana. O módulo utilizado foi adquirido da Filmtec/Dow (BW 30 4040) e suas características nominais são: permeabilidade hidráulica $3,4 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$; rejeição salina 99,4%; cloro livre menor que 1 mg.L^{-1} ; pH de 2 a 11; temperatura máxima 45°C .



FIGURA 3.8 - Membrana utilizada nos ensaios de limpeza

3.2.1. Procedimento convencional de remoção de incrustantes

Diversas amostras foram retiradas do módulo e sua aparência foi registrada por fotografia, como apresentado na Figura 3.8. Devido à intensa deposição na superfície da membrana, primeiramente, foi realizado, com o auxílio de uma esponja macia, um procedimento de remoção mecânica das incrustações, para que se pudesse avaliar o tipo de incrustação.

3.2.1.1. Agentes de limpeza

Neste estudo foram empregados os agentes de limpeza mais utilizados para as membranas de osmose inversa, que são o NaOH, no pH 10, e o ácido cítrico, no pH 4,0. Para se avaliar a seqüência de limpeza (base+ácido ou ácido +base), fez-se primeiramente testes exploratórios com amostras da membrana (em torno de 1 x 1 cm) em erlenmeyers contendo a solução do agente de limpeza e mantidos sob agitação (Agitador tipo shaker Nova Ética – 430/RDB), por 24 horas, com rotação de 100 rpm. Os testes exploratórios foram conduzidos em duas temperaturas, 25°C e 40°C. As amostras da membrana foram caracterizadas quanto ao seu aspecto visual, antes e após a exposição a solução de limpeza, fotografando suas superfícies.

Os resultados dos testes exploratórios foram utilizados para indicar a melhor seqüência a ser adotada para a remoção dos incrustantes na membrana contida dentro da célula de permeação (Figura 3.1). Neste caso, o sistema de permeação é utilizado para circular a solução com o agente de limpeza. Para todos os agentes de limpeza (NaOH, ácido cítrico) adotou-se o mesmo procedimento, ou seja, primeiramente eram medidos a permeabilidade hidráulica e a rejeição salina (NaCl 2000 mg.L⁻¹), a seguir, o sistema era lavado com água desmineralizada para remoção dos resíduos; depois a solução com o agente de limpeza era circulada na vazão de 80L/h, por 24 horas, com temperatura em torno de 37°C, sem pressurização. O sistema era novamente lavado com água desmineralizada e, por fim, determinada a permeabilidade hidráulica e a rejeição salina. Fotografias das membranas incrustadas antes e após cada procedimento de limpeza foram obtidas para caracterização qualitativa do aspecto visual da membrana. Para obter maior representatividade, os testes de limpeza foram realizados, em cada condição, três vezes.

3.2.1.2. Novos agentes de limpeza

Além dos agentes de limpeza tradicionais, foram investigados como novos agentes de limpeza o peróxido de carbamida (CH₄N₂O.H₂O₂) e o peróxido de hidrogênio. Estes componentes foram escolhidos devido a suas características de oxidação moderada de

poliamidas e baseados em trabalhos exploratórios do laboratório (PEREIRA *et al*, 2004 - circulação interna).

Similar ao procedimento anterior, para se avaliar a melhor condição de limpeza, fez-se primeiramente os testes no agitador do tipo “shaker”. Neste caso, as amostras da membrana incrustada foram imersas em soluções com os agentes de limpeza em diferentes concentrações (0,5 a 30%). Novamente, a melhor condição foi utilizada no sistema de bancada de OI (Figura 3.1), mantendo-se o mesmo procedimento descrito para a solução de NaOH e ácido cítrico.

Para se avaliar efeitos de degradação química da poliamida pelos novos agentes de limpeza, amostras de membranas novas foram exposta aos agentes de limpeza por 3 horas a 40°C e caracterizadas por análise de espectrometria de infravermelho (Varian 3100 – FT-IR Excalibur series).

3.2.1.3. Degradação de Polissacarídeos pelos agentes de limpeza

Alginato é um polissacarídeo ácido produzido por bactérias, fungos e algas, tendo sido utilizado em outros estudos (Lee *et al*, 2006) para a investigação dos mecanismos de deposição de biomoléculas em membranas de OI.

Para verificar como os agentes de limpeza utilizados atuam na remoção de incrustações de origem orgânica e biológica, adotou-se como estratégia experimental avaliar a estabilidade do alginato de sódio durante a exposição a estes agentes. A degradação do alginato foi acompanhada por trinta minutos através da medida da viscosidade (Viscosímetro Brookfield LVTD) de uma solução com e sem os agentes de limpeza. Para evidenciar o processo de degradação utilizou-se uma concentração de 10 % m/m de alginato de sódio.

3.2.2. Procedimentos para o estudo da remoção de incrustações por escoamento bifásico

O estudo da utilização do escoamento bifásico foi conduzido no sistema de permeação mostrado na Figura 3.9. O sistema permite a utilização de diferentes relações entre a vazão de líquido e ar. Neste caso, a célula de permeação foi substituída por uma célula retangular em acrílico, com as seguintes dimensões: 7,2 cm, 16,5 cm, e 0,1 cm; permitindo a determinação mais precisa da velocidade de escoamento da solução sobre a membrana, bem como acompanhar visualmente o experimento.

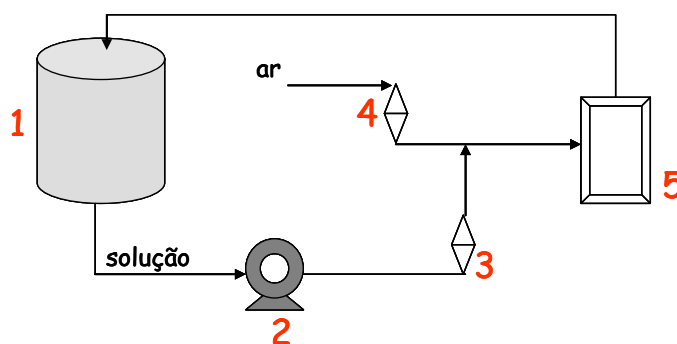


FIGURA 3.9- Fluxograma do Escoamento Bifásico. 1- Tanque de alimentação; 2- Bomba; 3- Rotâmetro da solução; 4- Rotâmetro do ar; 5- Célula.

Os testes com escoamento bifásico foram realizados com os agentes de limpeza convencionais (NaOH e ácido cítrico) e com os novos agentes de limpeza, nas mesmas concentrações utilizadas nos testes anteriores e as amostras de membrana incrustada para a realização destes experimentos também foram retiradas do módulo de membrana cedido pelo Cenpes/Petrobrás que tem suas características nominais descritas no item 3.2.

A vazão da solução de alimentação foi fixa em 80 L/h e as vazões de ar utilizadas foram 80 L/h e 800 L/h. Os experimentos tinham duração de 4 horas e o sistema era acompanhado visualmente através de fotos. Após o término, a membrana era removida e transferida para a célula de permeação do sistema mostrado na Figura 3.1, para se avaliar as propriedades de transporte e eficiência de remoção das incrustações.

4. Resultados e Discussões

Neste capítulo, os resultados experimentais obtidos na investigação da formação de incrustações, com e sem pré-tratamento, assim como aqueles relacionados a limpeza das membranas de osmose inversa pelo método convencional, utilizando ácido cítrico e hidróxido de sódio, pela utilização de oxidantes fracos como agentes de limpeza, os peróxidos de hidrogênio e de carbamida, e também pelo uso de um novo método de limpeza, o escoamento bifásico, serão apresentados e discutidos. A eficiência das técnicas de limpeza foi avaliada, principalmente, pela variação na permeabilidade hidráulica e na rejeição salina (NaCl 2000 mg/L).

4.1. Incrustações

Para avaliar o desenvolvimento das incrustações sobre a superfície de membranas de osmose inversa, bem como a eficiência das técnicas para sua remoção, optou-se por utilizar incrustantes modelos, ou seja, substâncias que representassem as diferentes categorias dos incrustantes mais comuns. Em todos os testes utilizou-se uma membrana de osmose inversa comercial (Filmtec BW), baseada em poliamida.

4.1.1. Ensaios sem pré-tratamento para formação e remoção de incrustações

Para avaliar o processo de incrustação por deposição de sólidos suspensos, realizaram-se ensaios com suspensões de Bentonita (100 mg/L). Estas suspensões apresentaram um índice de sedimentos (SDI) igual a 11,8. A Figura 4.1 apresenta a variação do fluxo de permeado com o tempo. Como pode ser observado nesta figura, há uma queda acentuada, cerca de 50% do fluxo permeado inicial, nas primeiras 25 horas do experimento, seguindo-se uma queda gradual do fluxo com o decorrer do tempo de permeação. Este comportamento é típico de alimentações com forte característica incrustante. Neste caso, torna-se evidente que o efeito de polarização de concentração intensifica a deposição das partículas de bentonita.

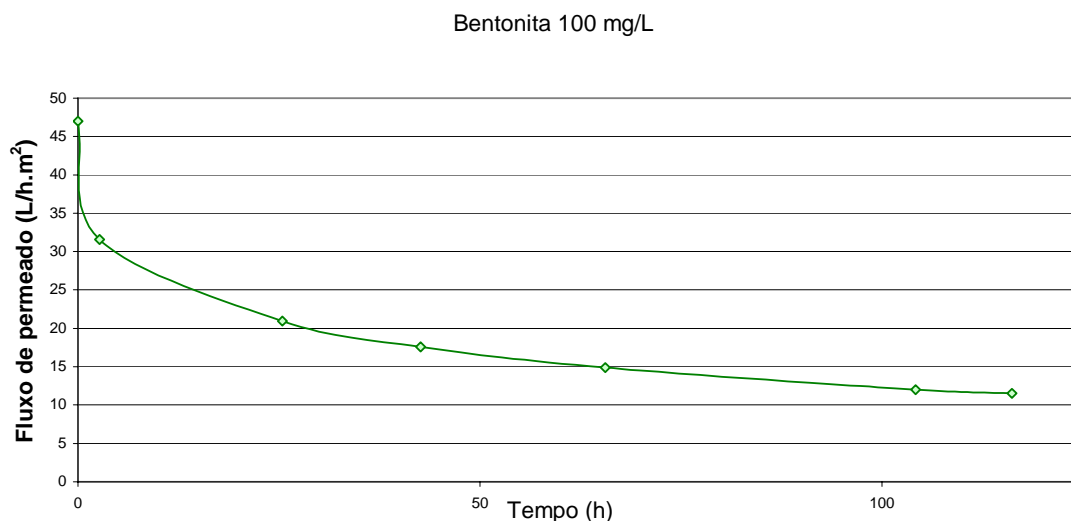


FIGURA 4.1 – Fluxo de permeado da suspensão de Bentonita 100 mg/L com o tempo.

Durante os ensaios foram acompanhados parâmetros como turbidez, condutividade e pH da alimentação, e os resultados estão mostrados na Figura 4.2. O pH da alimentação variou entre 5,5 e 6,6, o que foi atribuído à variação na concentração de dióxido de carbono dissolvido durante o experimento. Como se pode observar os resultados relativos ao tempo de 70 horas têm uma variação inesperada em todas as análises (pH 8,4; condutividade 31,1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e turbidez 13 UNT). , que pode ser decorrente de uma contaminação da amostra pois, excluindo-se este ponto, observa-se indicou uma tendência esperada de decréscimo gradativo na turbidez. A redução na turbidez pode ser atribuída à deposição de partículas de bentonita na superfície da membrana. A condutividade pouco oscilou, mantendo-se sempre entre os valores de 12,5 e 17,5 $\mu\text{S}/\text{cm}$, excetuando-se o ponto de 70 horas.

Também foram realizadas análises na corrente de permeado, sendo o valor da turbidez sempre abaixo de 0,2 UNT, a condutividade em torno de 4,35 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e o pH entre 5,8 e 6,4. Estes resultados também são esperados devido à elevada retenção salina que esta membrana apresenta, possibilitando a exclusão completa de partículas em suspensão.

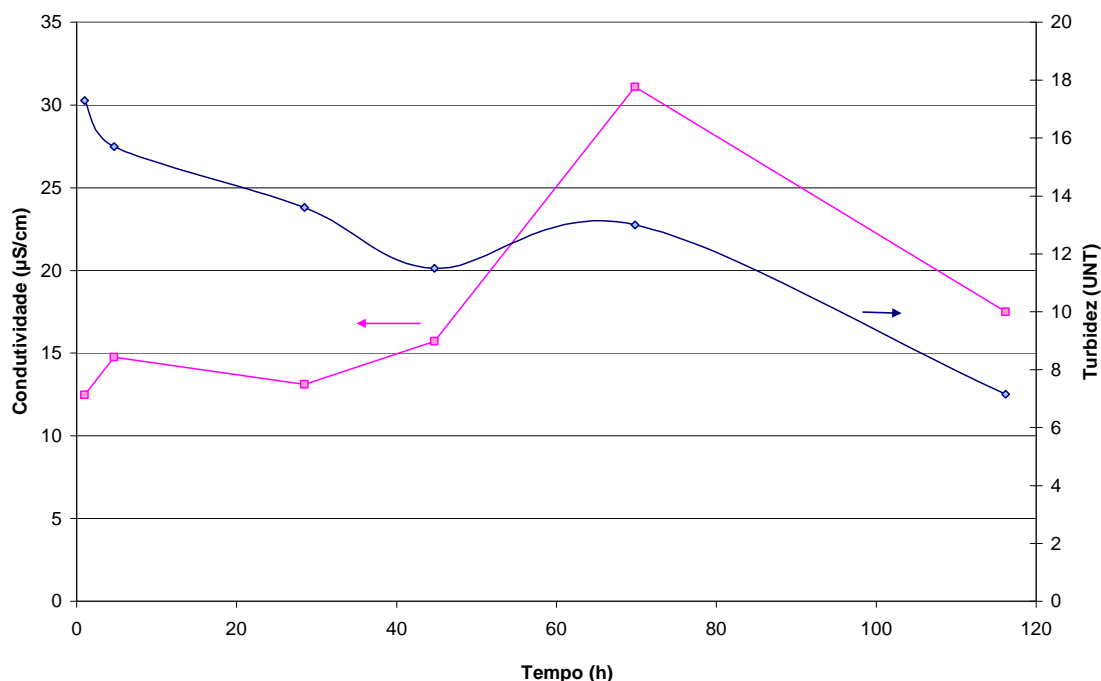


FIGURA 4.2 – Variação da turbidez e condutividade da alimentação da suspensão de Bentonita 100 mg/L.

Após a permeação da suspensão de bentonita, a membrana foi submetida uma limpeza com solução básica (pH 10) com NaOH, como descrito no capítulo anterior. Para avaliação da eficiência desta limpeza, as propriedades de transporte da membrana foram determinadas, ou seja, a permeabilidade hidráulica e a rejeição salina, obtendo-se 1,23 L/h.m².bar e 99,56%, respectivamente, o que indica uma recuperação praticamente total da membrana, pois a nominal como foi visto no capítulo anterior era de 1,2 L/h.m².bar.

A próxima solução incrustante que foi testada, com a mesma amostra de membrana, foi uma suspensão de levedura, 200 mg/L, correspondendo a um índice de sedimentos de 12,1. Neste caso, o objetivo foi estudar a deposição de material biológico, possível formação do biofilme e sua posterior remoção. A Figura 4.3 demonstra a queda do fluxo de permeado ao decorrer do experimento.

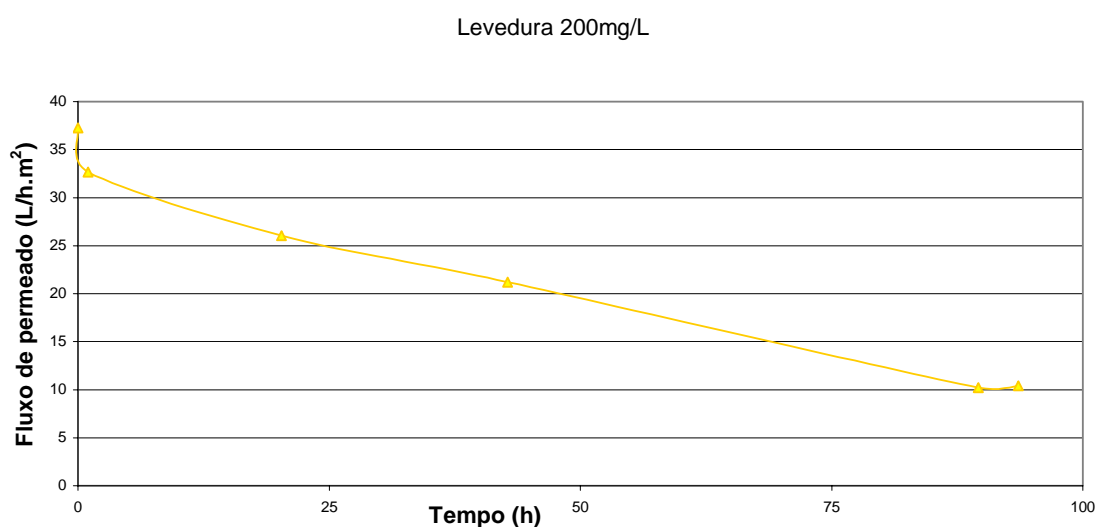


FIGURA 4.3 - Fluxo de permeado da suspensão levedura (200 mg/L) com o tempo.

De forma similar ao que foi observado com a suspensão de bentonita, a presença de material biológico em suspensão também leva a um decréscimo rápido do fluxo permeado nos primeiros instantes do teste. As células e fragmentos celulares são facilmente depositados na superfície da membrana e podem formar uma camada com tendência à formação de géis, aumentando a resistência ao transporte.

Neste ensaio também foram realizadas análises de acompanhamento da alimentação, pH, condutividade e turbidez, e alguns resultados estão mostrados na Figura 4.4. Durante o experimento os valores de pH da alimentação e do permeado ficaram praticamente constantes, oscilando de 6,9 a 7,0 e de 6,5 a 6,3, respectivamente. A turbidez do permeado foi sempre baixa ($< 0,2$ UNT) e a condutividade menor que $6 \mu\text{S}/\text{cm}$. Para a alimentação, com exceção do valor inicial, observou-se um comportamento similar ao da suspensão de bentonita, ou seja, ocorreu uma queda contínua da turbidez com pouca variação da condutividade.

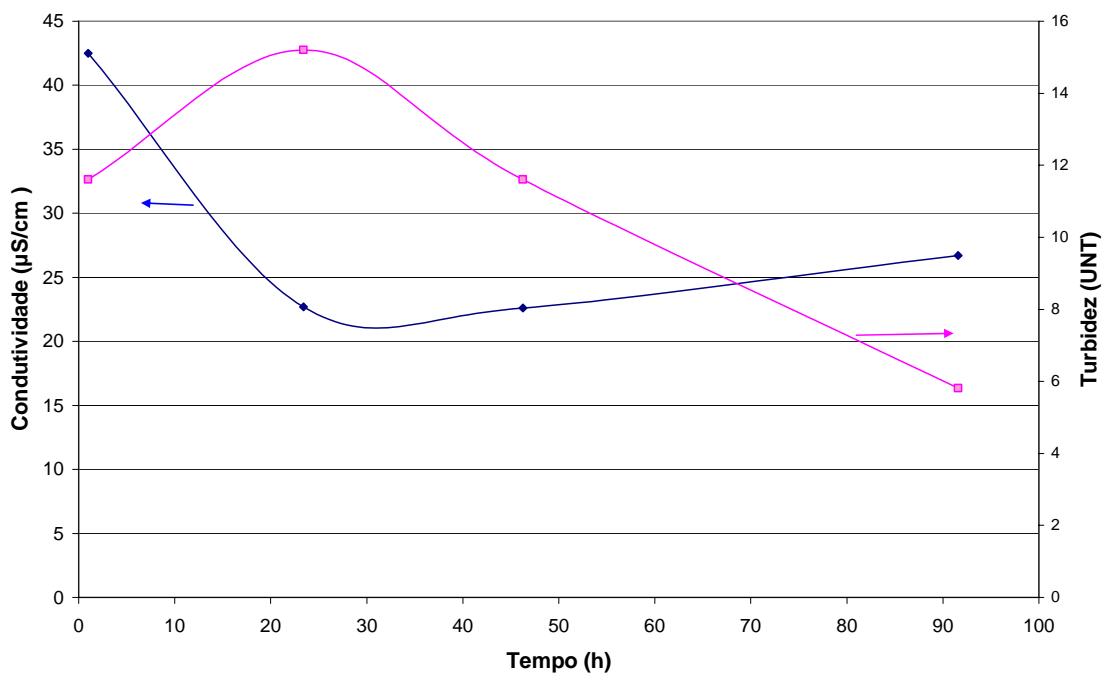


FIGURA 4.4 – Variação da turbidez e condutividade da alimentação da suspensão de Levedura 200 mg/L.

Após o ensaio verificou-se que apenas a circulação de água desmineralizada e microfiltrada pelo módulo com a membrana foi suficiente para recuperar as propriedades de transporte da membrana, isto é, permeabilidade hidráulica e rejeição salina com valores de $1,25 \text{ L}/\text{h}\cdot\text{m}^2\cdot\text{bar}$ e $98,7\%$, respectivamente.

Com a permeabilidade hidráulica recuperada iniciou-se o ensaio com a suspensão de sílica (75 mg/L), apresentando um índice de sedimentos de 3,0. O comportamento do fluxo permeado com o tempo de permeação está mostrado na Figura 4.5.

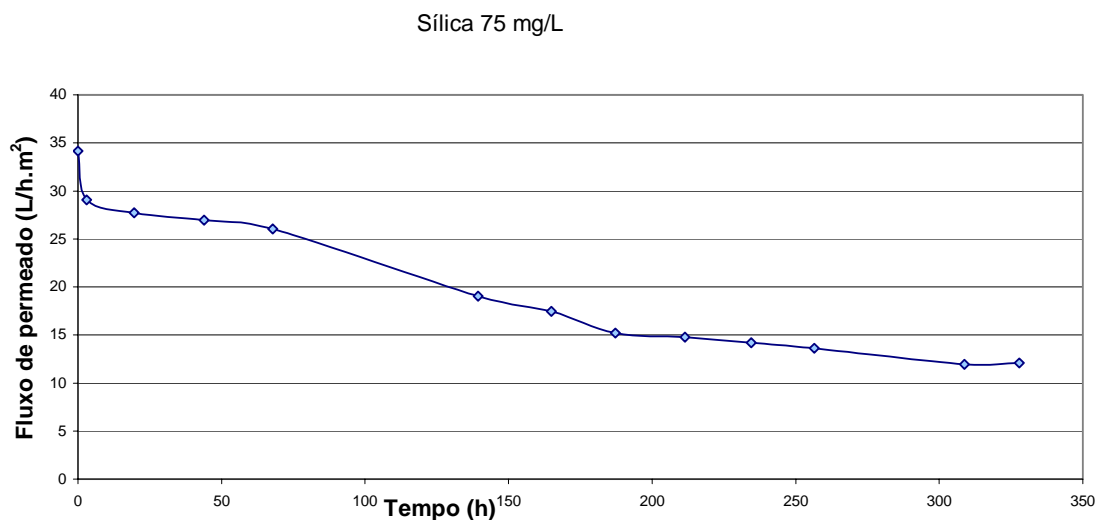


FIGURA 4.5 - Fluxo de permeado da suspensão de Sílica (75 mg/L) com o tempo.

Para o acompanhamento das características da alimentação, devido ao baixo valor do SDI, optou-se por representar graficamente os valores obtidos de pH e condutividade, Figura 4.6. Cabe ressaltar que o pH torna-se mais importante neste caso, pois, como foi visto na revisão bibliográfica, a solubilidade da sílica depende do pH e da temperatura, como a temperatura manteve-se em 21°C (+/-3°), a solubilidade da sílica está um pouco acima de 80 mg/L, ou seja, há possibilidade de que a suspensão utilizada torne-se uma solução verdadeira, sem partículas em suspensão.

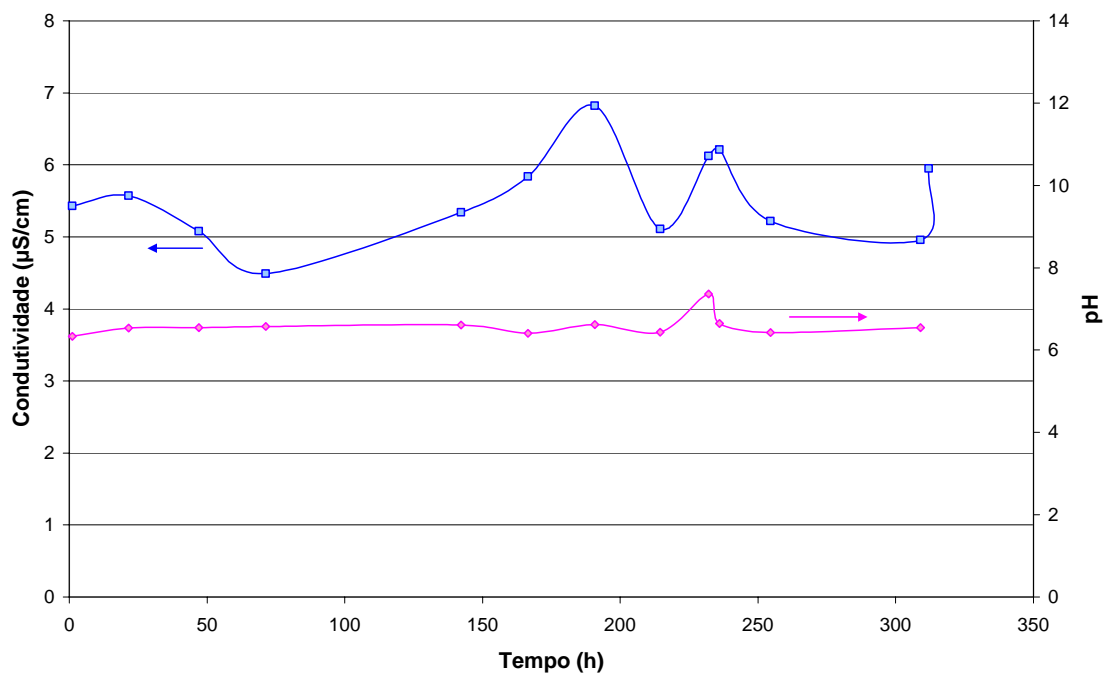


FIGURA 4.6 – Variação da condutividade e do pH da suspensão de Sílica 75 mg/L.

Na Figura 4.5 observa-se que a queda na permeabilidade foi mais suave que nos casos anteriores, indicando o menor caráter incrustante desta solução. Pela análise da Figura 4.6, observa-se que a condutividade da alimentação pouco variou, e o pH manteve-se entre 6,3 e 6,6, exceto no pico com 7,3. A turbidez também estava baixa mantendo-se sempre menor que 4 UNT. No caso do permeado a turbidez foi baixa (<0,2 UNT), o pH variou entre 5,7 e 6,3 e a condutividade manteve-se abaixo de 4 µS/cm.

O experimento realizado com a sílica foi acompanhado pelo método colorimétrico para determinar a sílica reativa ao molibdato, no entanto não se obteve valores significativos (valores sempre abaixo de 0,2 mg/L para a alimentação), pois este método quantifica apenas a sílica solúvel, assim a sílica poderia estar também no estado coloidal e particulada. A Tabela com os resultados encontra-se no Apêndice A.

Novamente, após a realização do teste foi feita uma limpeza com solução alcalina (pH 10) com NaOH, cujo procedimento foi descrito anteriormente. Para avaliação da

eficiência desta limpeza, determinou-se a permeabilidade hidráulica e a rejeição salina da membrana com os seguintes resultados 1,29 L/h.m²bar e 98,3%, respectivamente.

A análise de sais com baixo limite de solubilidade como agente incrustante foi realizada com uma solução de sulfato de cálcio, 85 mg/L, que teve como valor de índice de sedimentos (SDI) 3,0. A variação do fluxo permeado desta solução com o tempo do experimento está mostrada na Figura 4.7, enquanto o comportamento dos parâmetros de acompanhamento (pH e condutividade) está mostrado na Figura 4.8.

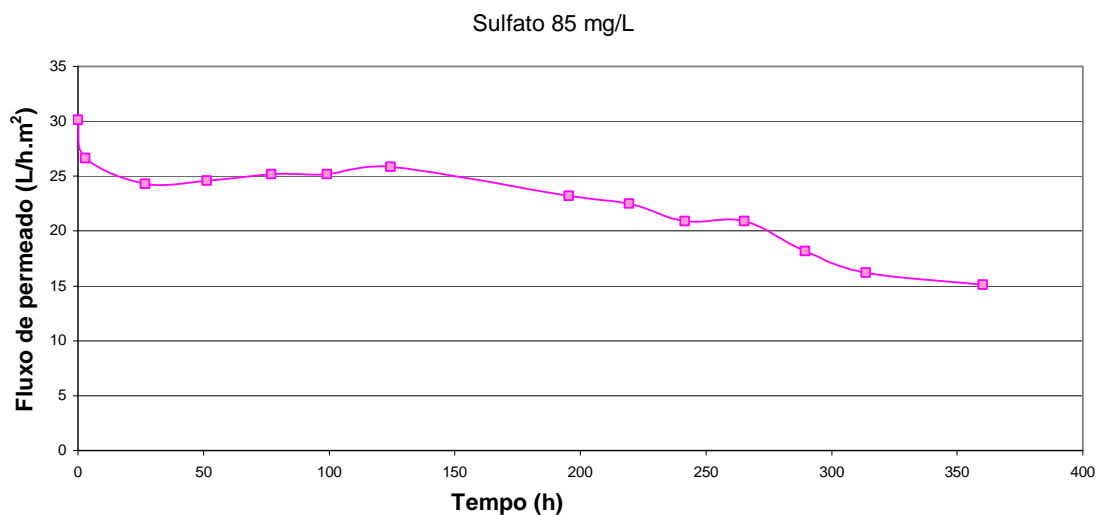


FIGURA 4.7 - Fluxo de permeado da solução de Sulfato de Cálcio 85 mg/L com o tempo.

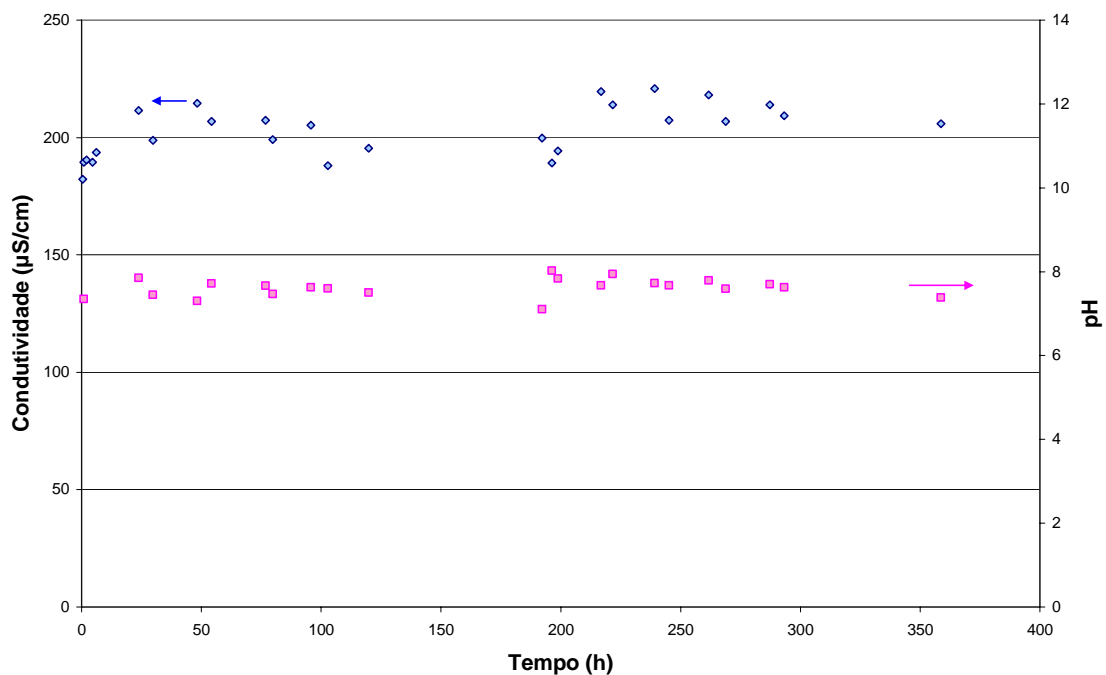


FIGURA 4.8 – Variação da condutividade e pH da alimentação da solução de CaSO_4 .

Como se pode observar, o pH e a condutividade mantiveram-se estáveis durante o experimento, sendo que a turbidez da alimentação ficou sempre abaixo de 4 UNT. As análises do permeado também foram realizadas, sendo a turbidez menor que 0,2 UNT, a condutividade menor que 5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e o pH ligeiramente menor que o da alimentação oscilando entre 6 e 7. A concentração de sulfato de cálcio na alimentação foi analisada por cromatografia de íons e o comportamento durante o experimento é apresentado na Figura 4.9.

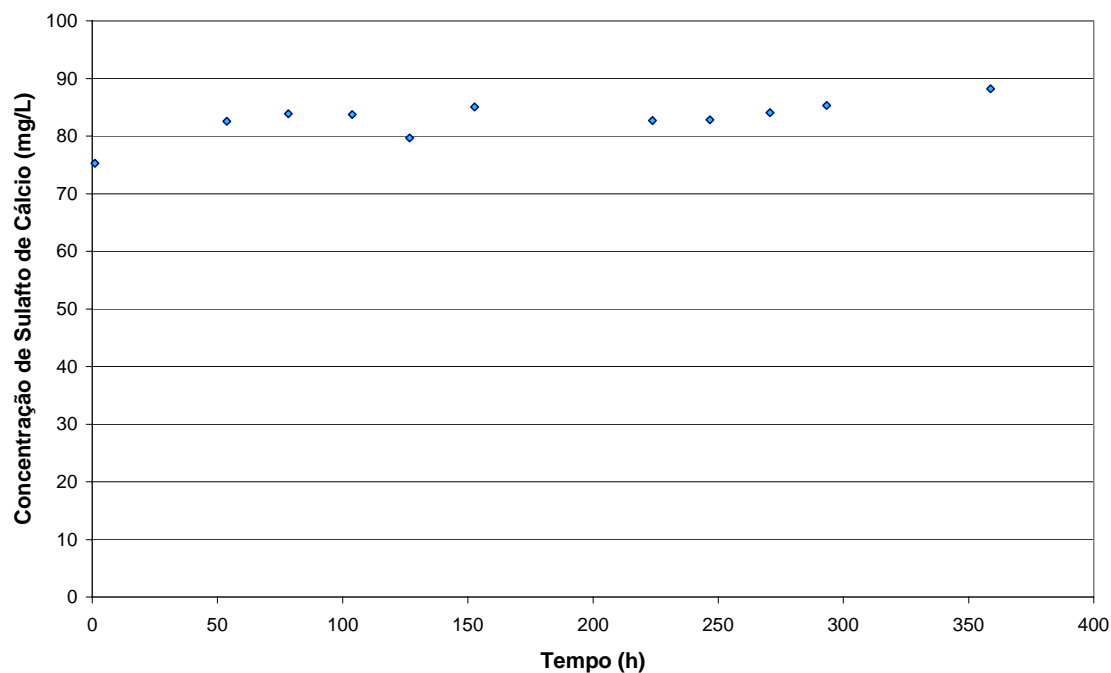


FIGURA 4.9 – Variação da concentração de sulfato de cálcio na alimentação com o tempo de operação.

Como se pode observar na Figura 4.9, a amostra foi preparada com uma concentração de 85 mg/L de sulfato de cálcio, de acordo com a cromatografia. As amostras de permeado, analisadas neste período, estavam sempre abaixo de 0,6 mg/L. Uma outra observação é que salvo a primeira análise que estava um pouco abaixo, a concentração de sulfato de cálcio presente na alimentação manteve-se praticamente constante.

Após realizado o teste foi feita uma limpeza com solução alcalina (pH 10) com NaOH e solução ácida com ácido cítrico (pH 4), cujo procedimento foi descrito anteriormente. A avaliação da eficiência desta limpeza foi realizada pela determinação da permeabilidade hidráulica e a rejeição salina da membrana com os seguintes resultados 1,17 L/h.m².bar e 99% respectivamente.

A Figura 4.10 apresenta o comportamento do fluxo permeado na presença de todos dos incrustantes utilizados, bem com sua comparação com os fluxos permeados observados nos experimentos anteriores.

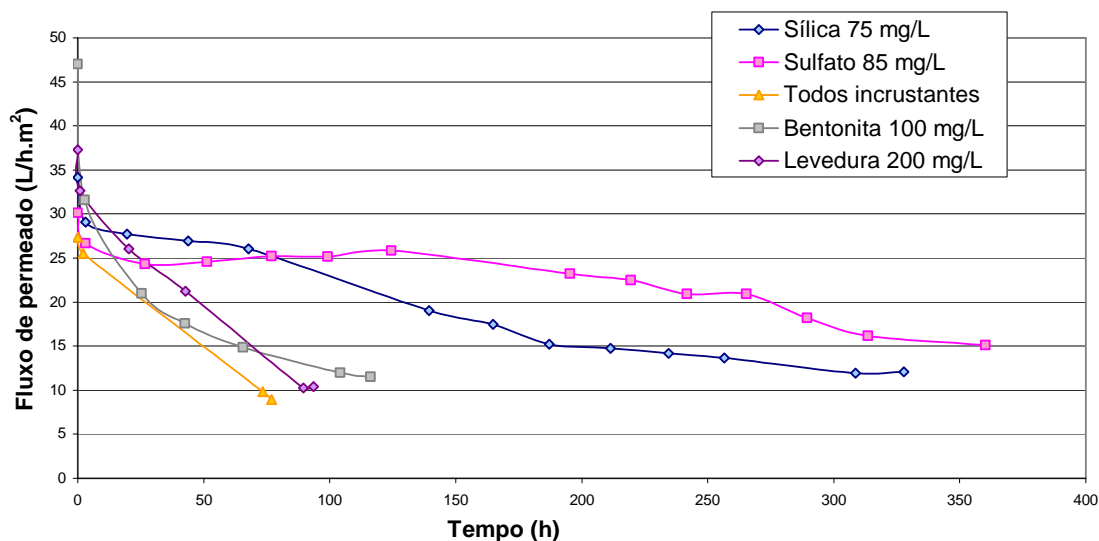


FIGURA 4.10 – Variação do fluxo de permeado de soluções contendo incrustantes com o tempo.

Como era esperado, de acordo com a literatura (WILBERT et al,1998; Teng et al, 2003), os incrustantes que mais influenciaram a queda no fluxo de permeado foram a bentonita e a levedura. A solução com todos os incrustantes intensificou o efeito de cada um. A sílica e o sulfato de cálcio provocaram uma queda lenta e gradual, isto porque o mecanismo de incrustação é diferente: ocorre por precipitação enquanto a bentonita e a levedura ocorre por deposição, sendo que mesmo excedendo-se o limite de solubilidade da sílica sua cristalização é lenta e gradual (BYRNE, 2002).

Como todos os experimentos foram realizados com a mesma amostra de membrana de OI, a Tabela 4.1 reporta os valores de permeabilidade hidráulica e rejeição salina depois da limpeza realizada, sempre visando a recuperação das características nominais da membrana antes de um novo experimento pudesse ser realizado.

Com a bentonita realizou-se uma limpeza alcalina com NaOH (pH 10), para posteriormente serem medidas a rejeição salina e permeabilidade hidráulica da membrana. Para a levedura bastou a lavagem do sistema com a água pura para recuperar o valor de permeabilidade hidráulica. Com a sílica realizou-se a limpeza química assim como foi feito para a bentonita. Após o ensaio com sulfato de cálcio, realizou-se a limpeza química com

NaOH (pH 10) e tornou-se necessária também a limpeza química com ácido cítrico (pH 4), para que fosse possível a recuperação da permeabilidade hidráulica da membrana.

TABELA 4.1 – Valores de Permeabilidade hidráulica e rejeição salina após as limpezas realizadas.

Incrustante	Lp (L/h.m ² .bar)	R (%)
Bentonita	1,23	99,59
Levedura	1,25	98,7
Sílica	1,29	98,31
Sulfato de Cálcio	1,12	98,97
Todos incrustantes	1,33	98,3

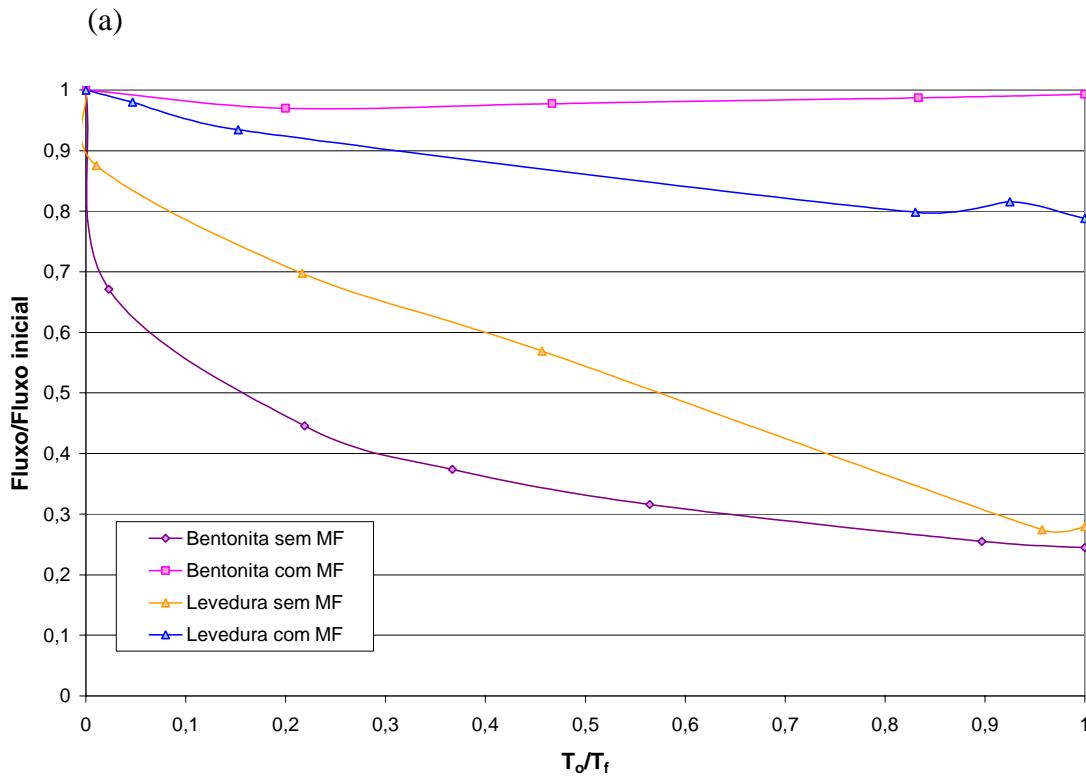
Para as leveduras, como não foi necessária a limpeza química, apenas com a passagem de água desmineralizada recuperou-se a permeabilidade hidráulica para o valor de 1,25 L/h.m².bar; não se realizou o procedimento de limpeza química, para evitar mais um desgaste da membrana, já que todos os experimentos foram realizados com a mesma amostra de membrana e a rejeição manteve-se alta.

No próximo item serão mostrados os mesmos experimentos, mas agora sendo utilizado o processo de microfiltração como pré-tratamento.

4.1.2. Formação e remoção de incrustações utilizando MF como pré-tratamento

A utilização do processo de microfiltração (MF) como pré-tratamento do processo de osmose inversa apresenta vantagens associadas à remoção de sólidos suspensos e microrganismos, o que reduz a formação de incrustações e aumenta o tempo necessário para utilização de procedimentos de limpeza na unidade de osmose inversa. Para avaliar o efeito da introdução da MF como pré-tratamento, o sistema de permeação foi modificado para a inclusão de um módulo com fibras ocas de MF, com área suficiente para permitir operação seqüencial.

Para efeito de comparação, foram utilizados todos os agentes incrustantes utilizados na etapa anterior e os resultados obtidos para o fluxo permeado em função do tempo de operação são apresentados na Figura 4.11(a) e 4.11(b). Para facilitar a comparação das diferentes condições, o fluxo permeado foi normalizado pelo fluxo permeado inicial, assim como o tempo foi normalizado pelo tempo total de cada experimento. Nesta figura também são representados os resultados obtidos sem a utilização da MF como pré-tratamento.



(b)

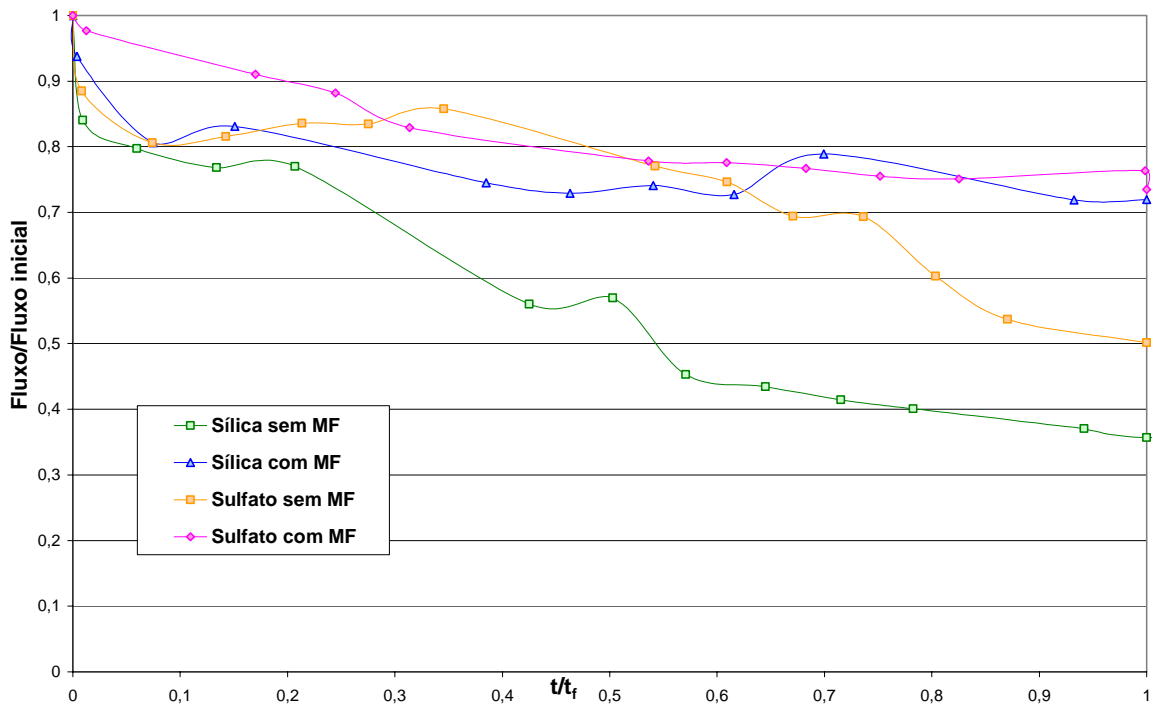


FIGURA 4.11 – Comparação da utilização da MF como pré-tratamento na variação do fluxo permeado normalizado (fluxo permeado/fluxo permeado inicial), com diferentes incrustantes, em função do tempo normalizado (tempo/tempo final - t/t_f). (a) Bentonita e levedura . (b) Sílica e sulfato de cálcio.

Como pode ser observado na Figura 4.11, quando os incrustantes encontram-se suspensos na solução de alimentação (bentonita, sílica e levedura), a utilização da MF como pré-tratamento reduziu a queda em até 70% (bentonita) no fluxo permeado da OI. Conforme apresentado no Capítulo 3, bentonita, levedura e sílica apresentam partículas com tamanhos superiores aos dos poros da membrana de MF ($0,5 \mu\text{m}$), possibilitando sua retenção. A Tabela 4.2 apresenta os tamanhos médios para estes incrustantes, obtidos da distribuição de tamanhos de partículas, apresentadas no Capítulo 3.

TABELA 4.2 – Análise granulométrica dos incrustantes

Solução	Tamanho μm (50% v)	Tamanho μm (90% v)
Bentonita	0,83	2,43
Levedura	425,58 *	428,20
Sílica	28,30	71,82

*No caso da levedura o valor obtido para o tamanho médio de partícula é elevado, sendo que as leveduras têm diâmetro em torno de 5 μm , assim o valor obtido pelo equipamento deve ser atribuído a aglomerados de leveduras. Considera-se que o tamanho obtido seja representativo do estado de agregação das leveduras durante os experimentos de permeação.

Cabe ressaltar que no caso da sílica como incrustante, o efeito da MF no declínio do fluxo permeado foi menos significativo do observado para bentonita e extrato de levedo, o que pode ser compreendido considerando que parte da sílica encontra-se solúvel e pode levar à formação de incrustações na superfície da membrana de OI. Este efeito é também evidente quando se compara um soluto solúvel, o sulfato de cálcio, que não pode ser retido pela membrana de MF. Entretanto, mesmo para o sulfato de cálcio, os resultados indicam que a utilização da MF melhorou o comportamento do fluxo permeado a OI, sendo sua queda ao longo do experimento inferior a 30%. Este fato foi atribuído à retenção de particulados oriundos de possíveis contaminações do sistema (corrosão, por exemplo) ou cristais do soluto que podem se formar no tanque de alimentação.

A Tabela 4.3 compara a permeabilidade hidráulica da membrana após os experimentos com os incrustantes, com e sem o pré-tratamento da alimentação por MF.

TABELA 4.3 – Permeabilidade hidráulica da membrana com a MF

Solução	Sem MF		Com MF	
	Limpeza	Lp (L/h.m ² .bar)	Limpeza	Lp (L/h.m ² .bar)
Bentonita	NaOH	1,23	não	1,23
Extrato de Levedo	não	1,25	não	1,22
Sílica	NaOH	1,29	não	1,31
Sulfato de Cálcio	NaOH	1,12	não	1,17
Todos	NaOH + ác. Cítrico	1,33	não	1,32

Como pode ser observado pelos valores de permeabilidade hidráulica, com a utilização da MF como pré-tratamento da alimentação, foi possível obter valores próximos aos nominais empregando-se apenas a lavagem do sistema com água desmineralizada. Por outro lado, sem a utilização da MF os valores de permeabilidade hidráulica somente aproximaram-se dos nominais após a limpeza química da membrana. Desta forma, pôde-se confirmar que a utilização da microfiltração como pré-tratamento da osmose inversa minimiza os efeitos dos incrustantes e possibilita aumentar o intervalo entre as limpezas químicas.

Análise da deposição superficial na membrana de OI

Com o objetivo de verificar a aparência da membrana após os testes para estudo da formação e remoção de incrustações, a membrana, após os experimentos, a membrana foi removida da célula de permeação, fotografada, como mostra a Figura 4.12, e analisada por MEV/EDS.



FIGURA 4.12 – Membrana após experimentos de deposição e limpeza.

Como se pode observar na Figura 4.12 há intensa presença de depósitos na superfície da membrana, especialmente próximos às suas extremidades. Na célula de permeação utilizada, a alimentação ocorre no centro, perpendicular à superfície da membrana, escoando ao longo da direção radial, tangencialmente à sua superfície, sendo o concentrado removido através de um coletor na extremidade radial da célula. As diferenças no perfil de velocidades estabelecem diferentes condições para a formação de incrustações. Desta forma, pode-se observar na Figura 4.12 que a extremidade da membrana apresenta maior intensidade de depósitos, consequência da menor velocidade de escoamento. Cabe ressaltar que, apesar das deposições observadas o valor da permeabilidade hidráulica da membrana, após os procedimentos de limpeza, foi próximo ao nominal, indicando que a resistência ocasionada por estas deposições não interfere significativamente na resistência global à permeação.

Para analisar a aparência e composição dos depósitos superficiais por MEV/EDS, realizou-se amostragem da membrana em diferentes regiões, no centro, região que tem apresenta a maior velocidade de escoamento e menor presença de incrustações, e na região lateral, onde a formação de incrustações foi intensa. Os resultados estão mostrados a seguir nas Figuras 4.13 e 4.14.

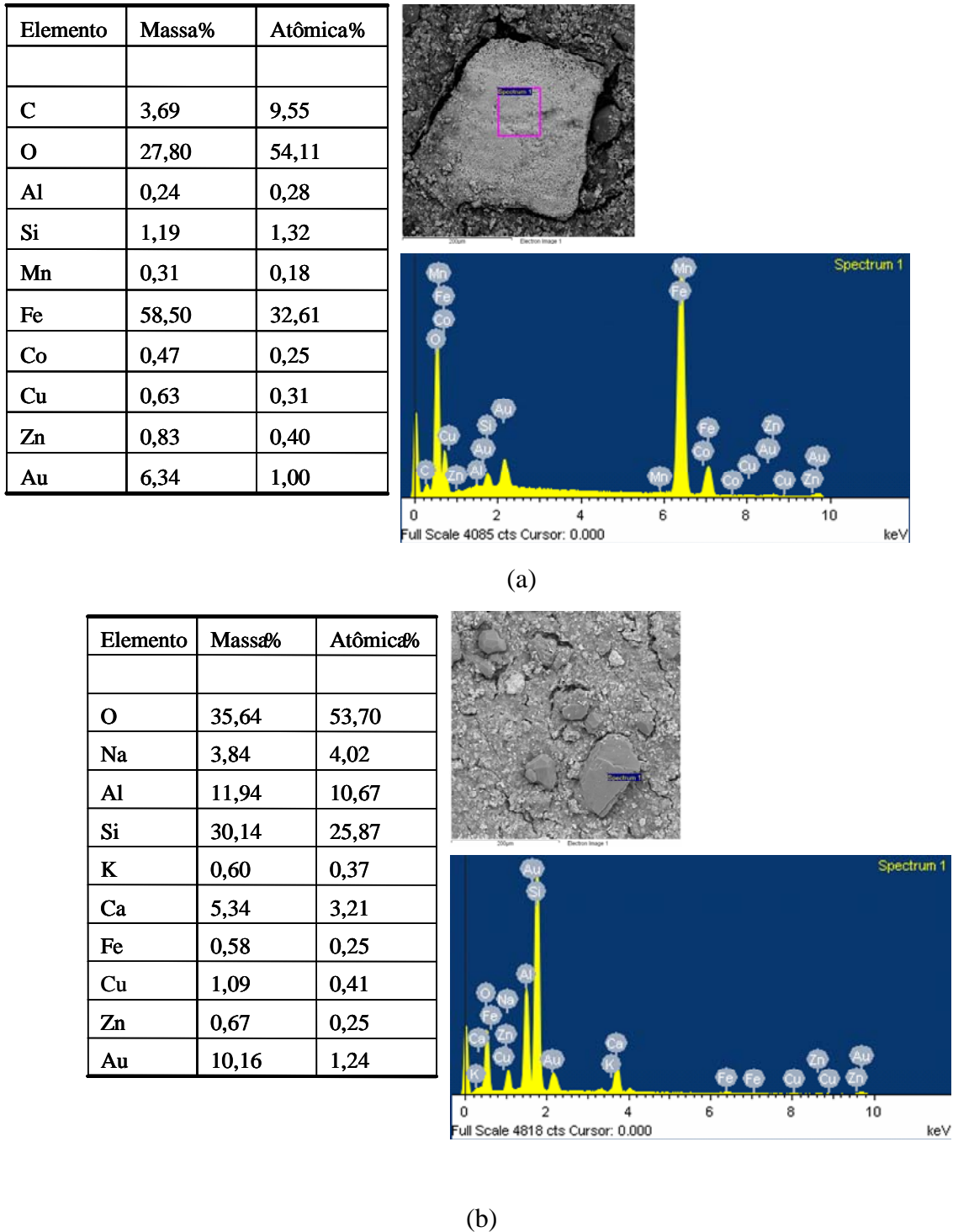
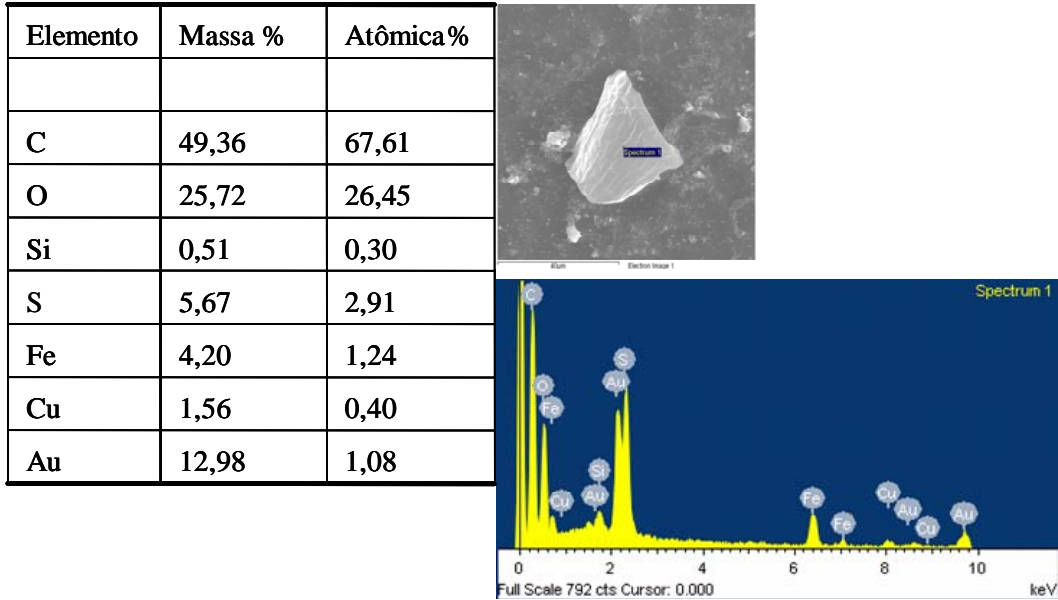


FIGURA 4.13 – Fotomicrografias e espectros EDS de amostras da região lateral.

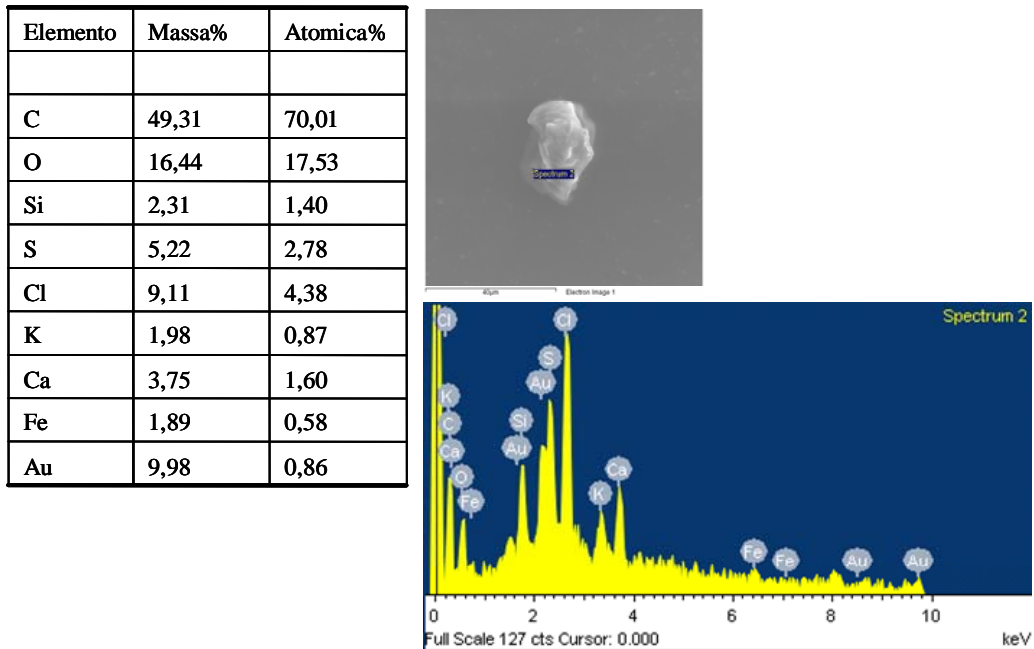
(a) composição de uma partícula; (b) composição média da região.

Na Figura 4.13 apresentam-se as análises de uma partícula e de uma região mais ampla, referente à região mais externo da membrana, aonde se observa maior presença de incrustações. Como se pode observar, na Figura 4.13(a), há predominância de oxigênio e ferro, indicando que produtos de corrosão de partes do sistema de permeação

estão participando do processo de formação de incrustação. A presença do elemento ouro é proveniente do processo de metalização da amostra para análise por MEV. Na Figura 4.13(b), também da parte mais externa da membrana, observa-se que os elementos predominantes são oxigênio, alumínio e silício, que devem estar relacionados à deposição de partículas de sílica e bentonita, utilizados como incrustantes.



(a)



(b)

FIGURA 4.14 - Fotomicrografias de amostras da região central e espectros de partículas presentes na superfície; (a) composição da partícula 1; (b) composição da partícula 2.

Na Figura 4.14 são apresentadas duas amostras da região central da membrana, com destaque para partículas observadas na microscopia eletrônica. Nessas partículas há predominância dos elementos carbono e oxigênio, indicando que o mecanismo principal de incrustação deve-se a compostos orgânicos, provavelmente resultantes do contato com o extrato de levedo. Os outros elementos observados em menor quantidade, como oxigênio, silício, enxofre, cloro e cálcio estão relacionados aos incrustantes inorgânicos.

4.2. Estudo dos procedimentos para remoção das incrustações

Para investigar a eficiência dos diferentes métodos de remoção de incrustantes, utilizou-se uma membrana da Filmtech (BW30-4040), retirada de um módulo que operou em unidade piloto tratando efluente industrial, após tratamento por flotador e biológico.

Diversas amostras foram retiradas do módulo e sua aparência foi registrada por fotografia, como apresentado na Figura 4.15. Devido à intensa deposição na superfície da membrana foi realizado, com o auxílio de uma esponja, um procedimento de remoção mecânica das incrustações, a fotografia da membrana resultante também é apresentada na Figura 4.15.



FIGURA 4.15 – Fotografias Comparativas da superfície da membrana antes e depois da limpeza mecânica.

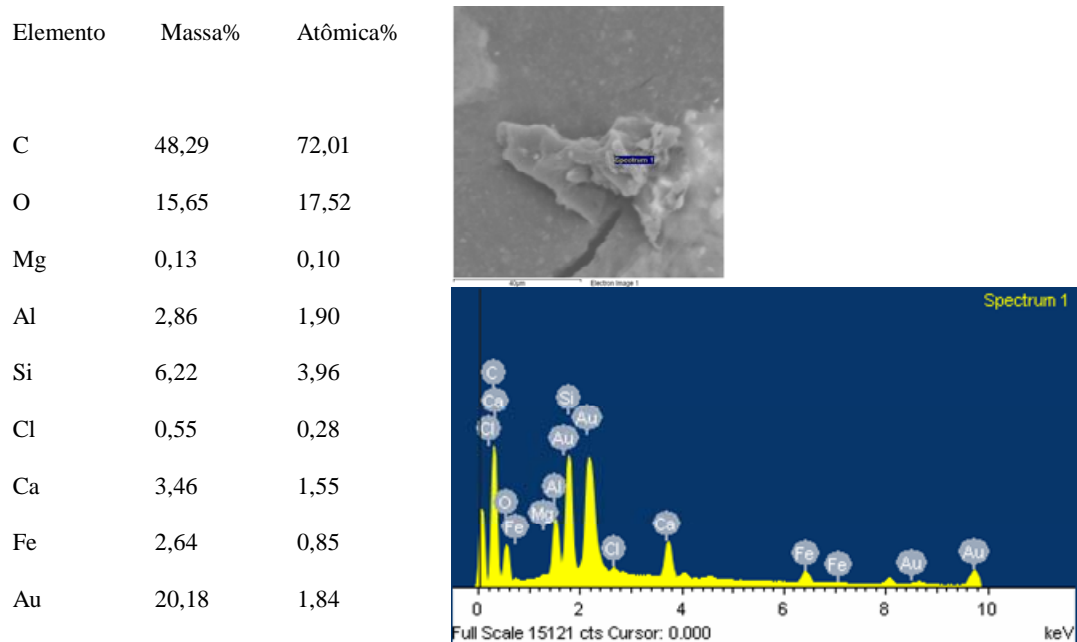
Inicialmente, com a membrana contendo as incrustações e após a limpeza mecânica, realizaram-se testes de permeabilidade hidráulica e rejeição salina. Os resultados obtidos com duas amostras da membrana estão apresentados na Tabela 4.4.

TABELA 4.4 – Resultados de Rejeição e Permeabilidade hidráulica de amostras da membrana incrustada e após remoção mecânicas das incrustações.

Membrana de OI	amostra 1		amostra 2	
	Lp (L/h.m ² .bar)	R(%)	Lp (L/h.m ² .bar)	R(%)
Incrustada	1,24	99,68	1,30	99,70
Após limpeza mecânica	1,69	88,53	1,56	88,71

Como se observa nos dados da Tabela 4.4, a remoção da camada depositada sobre a membrana resultou em um aumento superior a 20% na permeabilidade hidráulica. Entretanto, como evidenciado pela redução na rejeição salina este procedimento pode ter danificado a camada seletiva da membrana.

A superfície da membrana incrustada foi também analisada por MEV/EDS com o objetivo de identificar os principais elementos presentes na sua superfície. A Figura 4.16 apresenta as fotomicrografias e espectros de EDS de três amostras desta membrana.



(a)

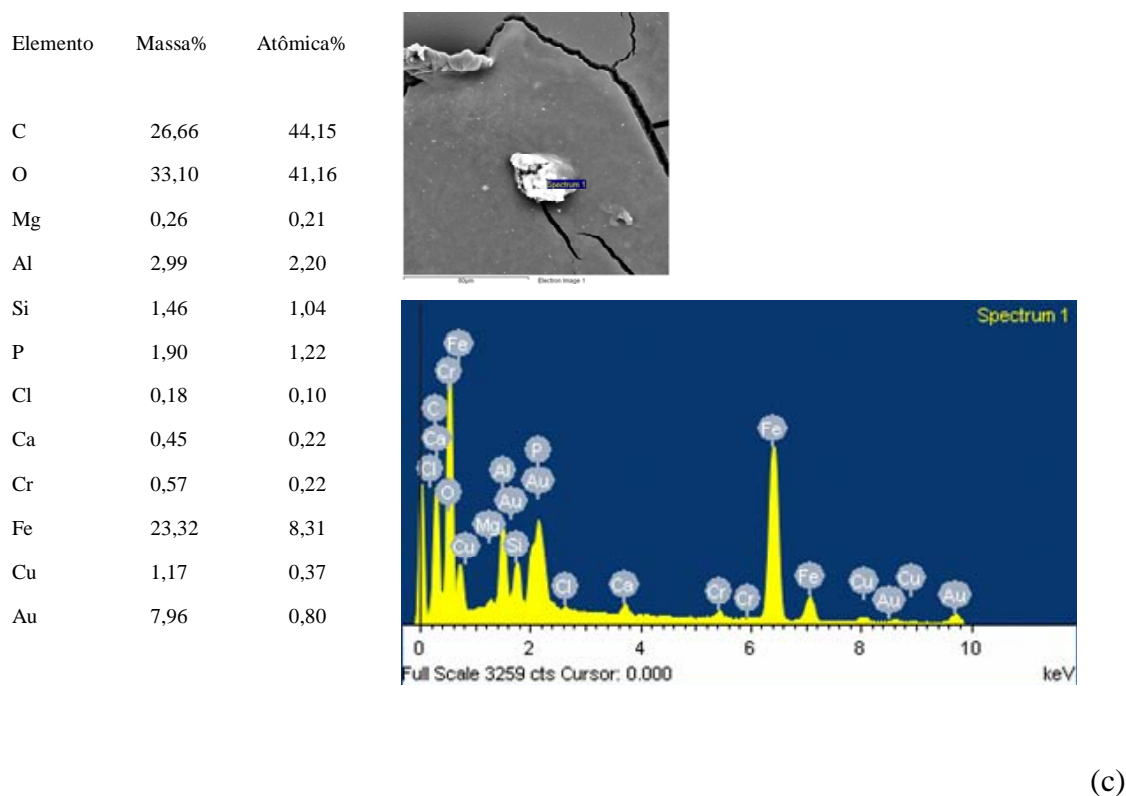
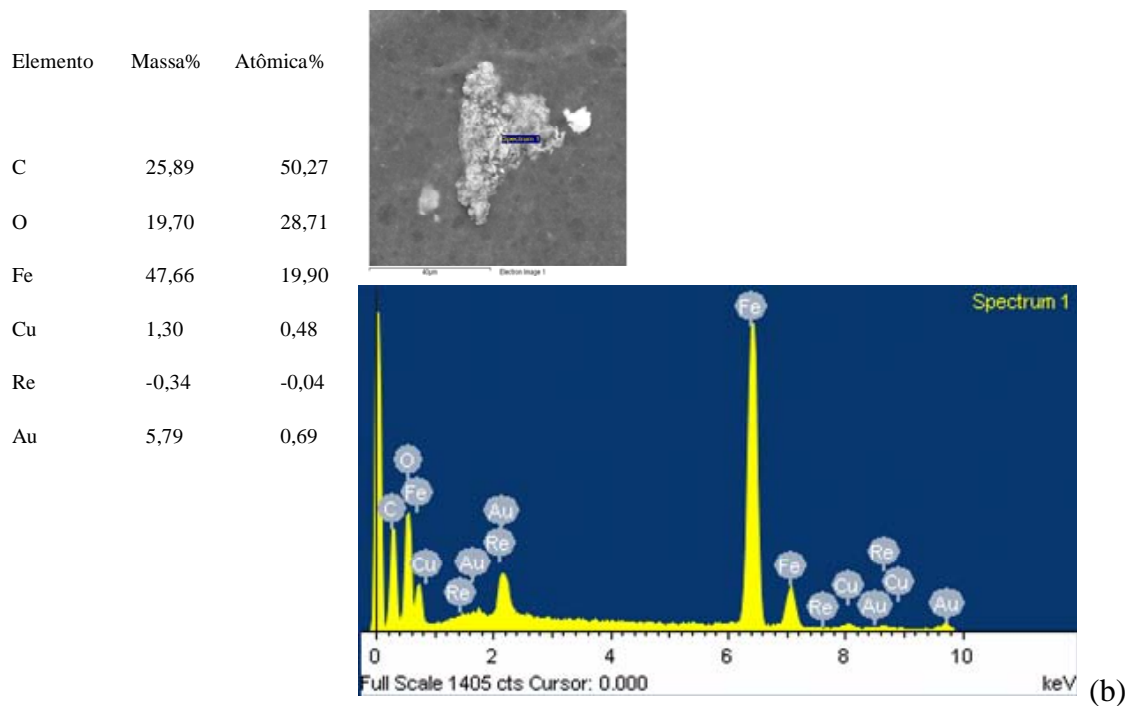


FIGURA 4.16 – Fotomicrografias da superfície e espectros EDS de amostras da membrana incrustada. (a) amostra 1; (b) amostra 2; (c) amostra 3.

Na Figura 4.16 pode-se observar que os principais elementos presentes na superfície da membrana são carbono e oxigênio, indicando a predominância de incrustações orgânicas, provavelmente oriundas de formação de biofilme ou da

deposição de material orgânico coloidal. Entre os elementos inorgânicos, especialmente nas amostras 2 e 3, há presença intensa de Ferro, provavelmente oriundo de processos de corrosão na planta industrial. Alumínio, cálcio e silício também foram observados e são incrustantes comuns em processos de osmose inversa.

4.2.1. Investigação da ação de agentes de limpeza

Para avaliar a ação dos agentes de limpeza, primeiramente foram realizados testes exploratórios em agitador do tipo “shaker”. Neste procedimento, pequenas amostras da membrana (1 x 1 cm) são submetidas a diferentes condições de contato com agentes de limpeza, possibilitando identificar as melhores condições para a remoção das incrustações.

A análise da superfície da membrana por MEV/EDS indicou que na superfície da membrana os principais incrustantes estão relacionados à matéria orgânica, óxidos de ferro e sílica. Desta forma, no procedimento habitual, de acordo com a literatura (RAUTENBACH E ALBRECHT, 1989; BYRNE, 2002; WILBERT, 1998), uma solução alcalina (NaOH, pH = 10) deve ser utilizada para a remoção dos orgânicos e da sílica, bem como uma solução ácida (ácido cítrico, pH = 4) para a remoção dos compostos inorgânicos. As Figuras 4.17 e 4.18 apresentam as fotografias das amostras da membrana antes e após o contato com as soluções de limpeza, em diferentes seqüências (ácido/base ou base/ácido) na temperatura ambiente (25°C) e a 40°C, respectivamente.

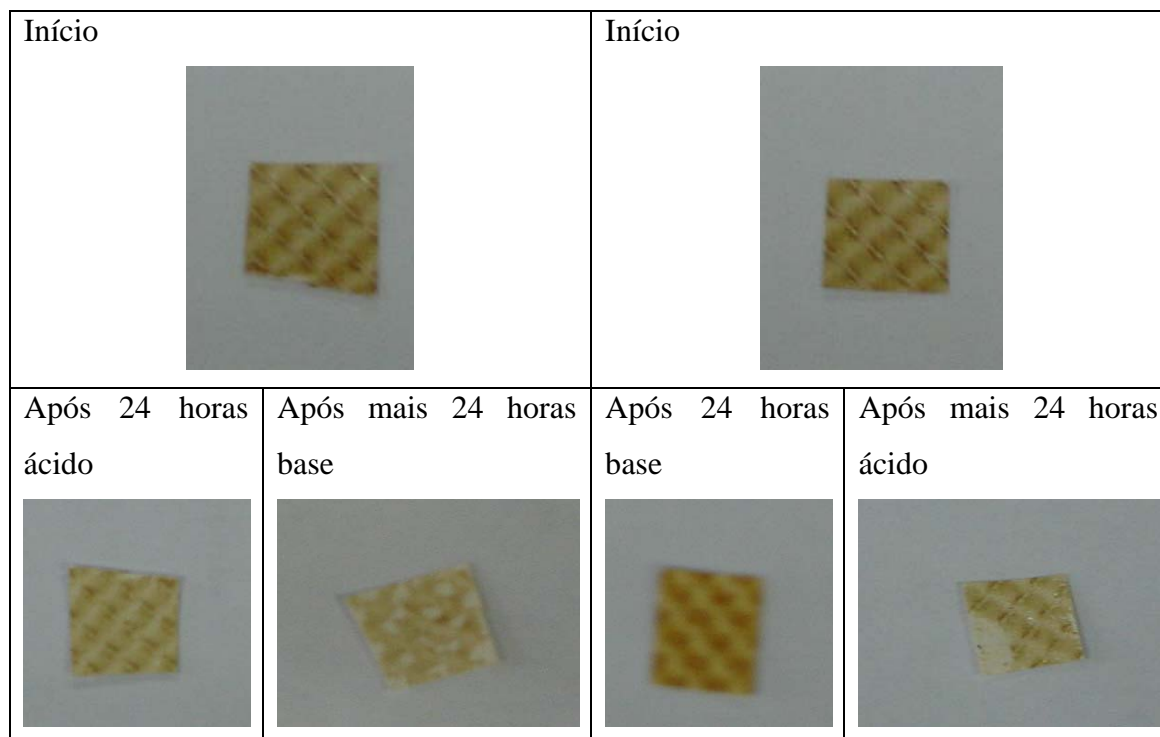


FIGURA 4.17 – Fotografias de amostras da membrana antes e após contato com soluções de limpeza ácida (ácido cítrico, pH = 4) e alcalina (NaOH, pH = 10), em agitador tipo “shaker” na temperatura ambiente.

Como se pode observar na Figura 4.17, independente da seqüência (ácido/base ou base/ácido) na temperatura ambiente, o contato com as soluções com agentes de limpeza convencionais reduziu a presença de deposições na superfície da membrana, mas não foi efetivo para eliminá-las.

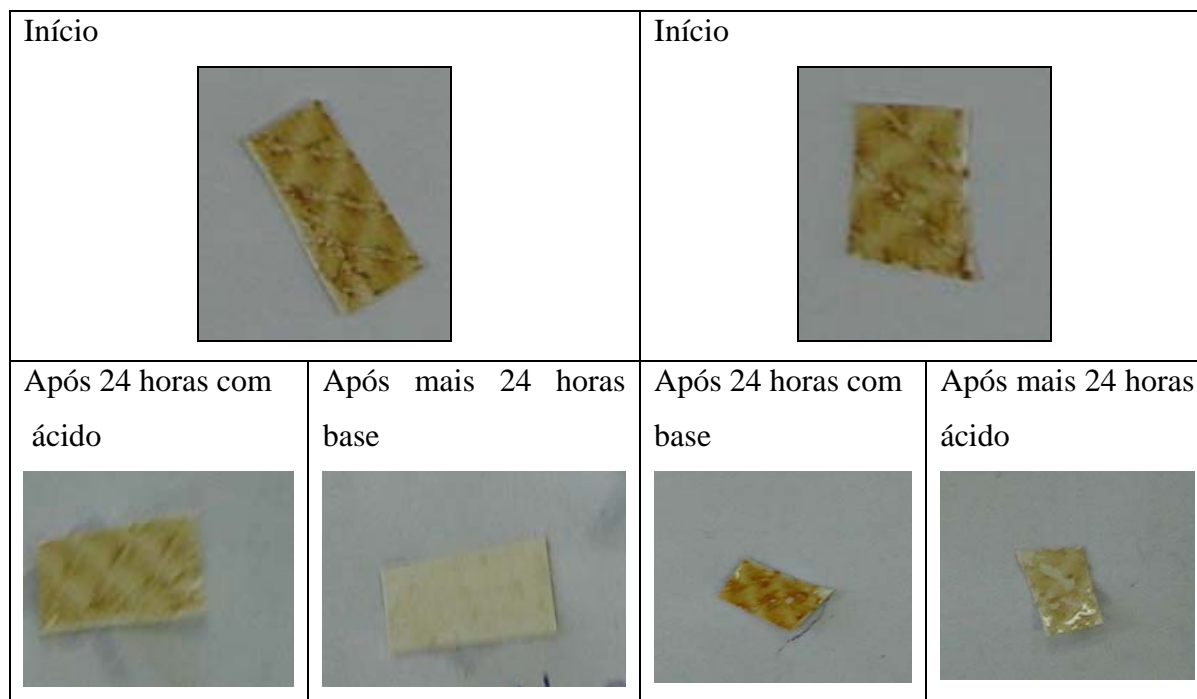


FIGURA 4.18 – Fotografias de amostras da membrana antes e após contato com soluções de limpeza ácida (ácido cítrico, pH = 4) e alcalina (NaOH, pH = 10), em agitador tipo “shaker” na temperatura de 40°C.

Como evidenciado na Figura 4.18, o aumento da temperatura para contato da membrana com a solução de limpeza melhorou a eficiência de remoção das incrustações, especialmente, quando a seqüência utilizada foi o contato inicial com a solução ácida e posterior com a solução básica. Esta condição e seqüência foram utilizadas nos experimentos de bancada.

Como alternativa aos agentes de limpeza convencionais, investigou-se a ação dos peróxidos de hidrogênio e de carbamida, considerados oxidantes que não afetam a poliamida e possibilitam a remoção de compostos orgânicos e inorgânicos. Os testes exploratórios foram realizados em agitador do tipo “shaker, na temperatura de 40°C, visando a determinação do efeito da concentração dos peróxidos investigados sobre a remoção das incrustações. Os resultados são apresentados nas Figura 4.19 e 4.20.

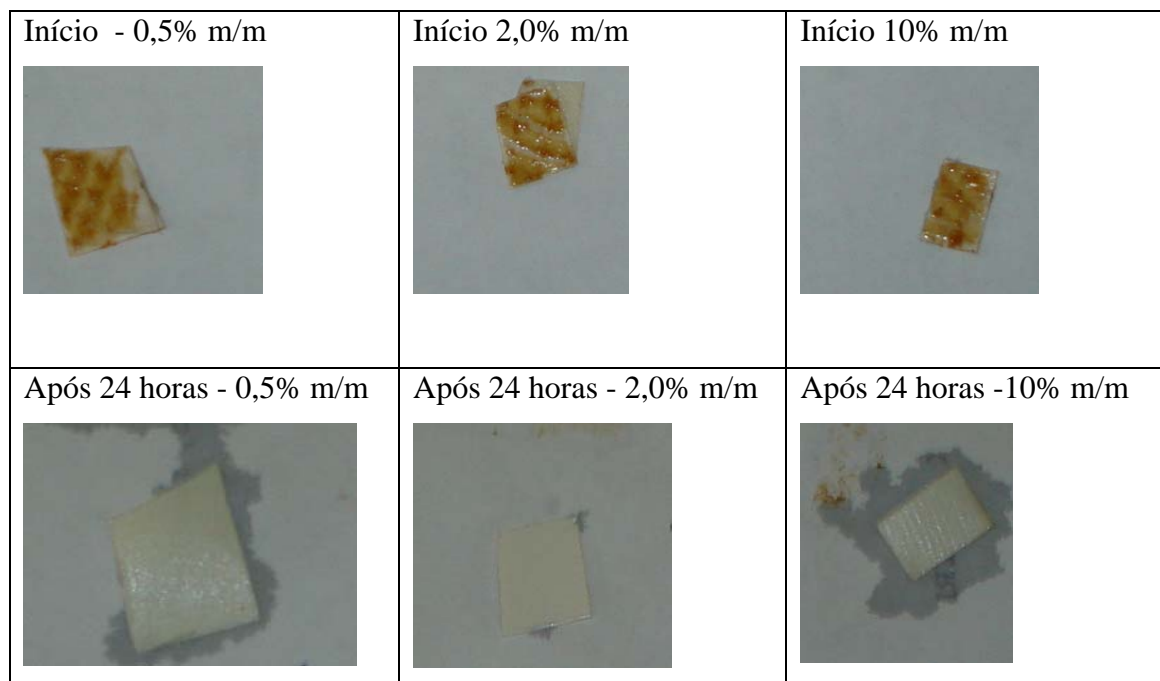


FIGURA 4.19 – Fotografias de amostras da membrana antes e após contato com soluções de limpeza contendo diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio, em agitador tipo “shaker” na temperatura de 40°C.

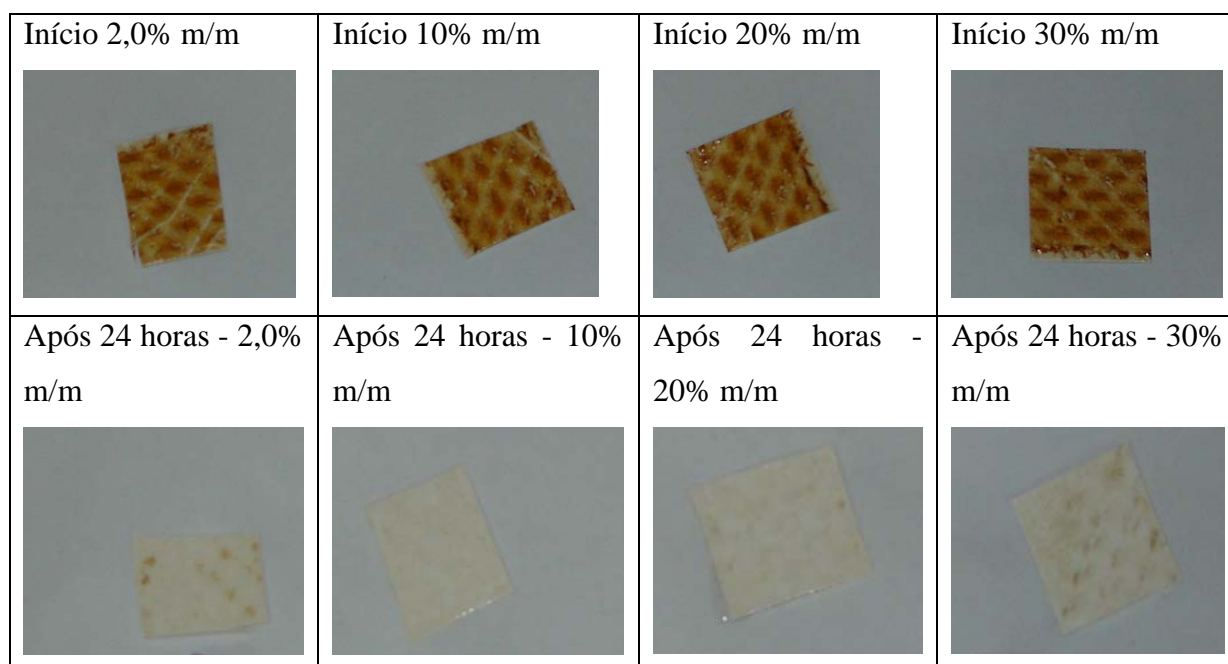


FIGURA 4.20 – Fotografias de amostras da membrana antes e após contato com soluções de limpeza contendo diferentes concentrações de peróxido de carbamida, em agitador tipo “shaker” na temperatura de 40°C.

Na Figura 4.19 pode-se observar que pequenas concentrações de peróxido de hidrogênio (0,5% m/m) foram efetivas para a remoção da camada depositada. No caso do peróxido de carbamida, Figura 4.20, não é possível observar diferenças significativas na remoção da camada incrustante com as diferentes concentrações utilizadas. Entretanto, quando comparado com os agentes de limpeza convencionais, pode ser observado que a utilização dos peróxidos mostraram uma eficiência maior na remoção dos incrustantes.

Para verificar se os agentes de limpeza investigados (peróxido de carbamida e hidrogênio) poderiam estar afetando a camada seletiva de poliamida da membrana de OI, as amostras de membranas novas (sem uso) após serem mantidas em contato com os peróxidos por 4 horas, a 40°C, foram analisadas por espectrometria de infravermelho. A Figura 4.21 apresenta o espectro da membrana nova e as Figuras 4.22 e 4.23 apresentam a comparação com os espectros das membranas após contato com as soluções de peróxido de hidrogênio e de peróxido de carbamida, respectivamente.

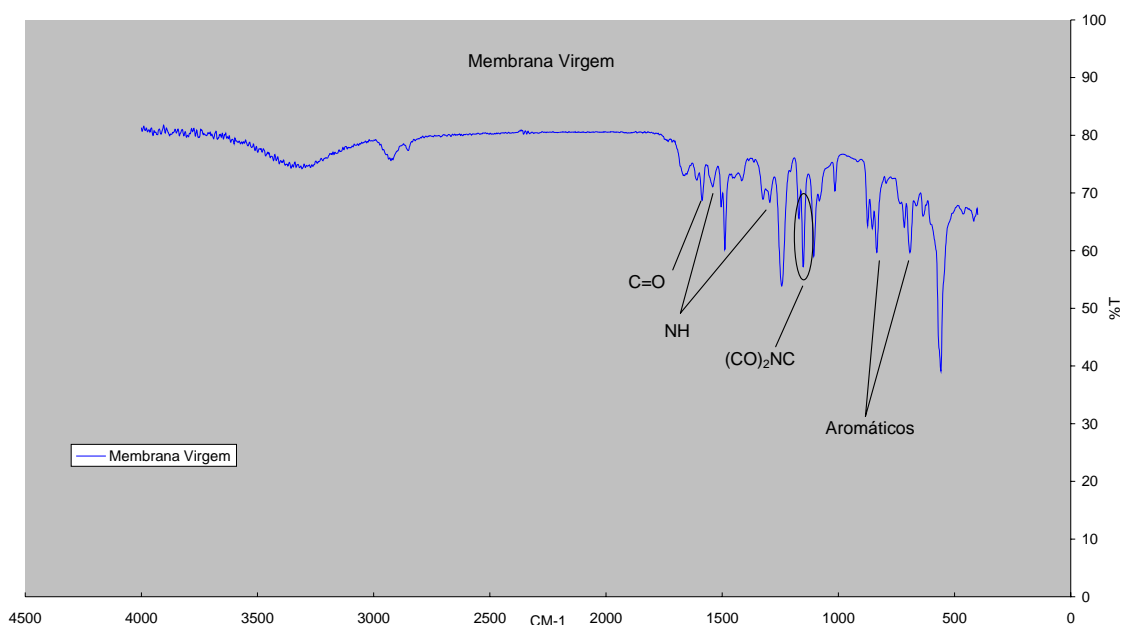


FIGURA 4.21 – Espectro de infravermelho da membrana nova de OI.

Na Figura 4.21 podem ser observados os picos característicos da poliamida, que é o material seletivo utilizado na camada superior da membrana de OI. Por exemplo, no comprimento de onda de 1600 observa-se um pico relativo a absorvância do grupo

carbonila; no comprimento de onda de 1550 observa-se um pico relativo a absorbância da ligação NH, que tem da metade a 1/3 da intensidade da banda de absorção da carbonila; a segunda banda referente a NH, ocorre no comprimento de onda próximo de 1250. Os dois picos próximos ao comprimento de onda de 1100, referente ao grupo imida – $(CO)_2NC$ – que é a nomenclatura das amidas secundárias e cíclicas. No comprimento de onda de 810 e 750 observa-se os picos relativos a absorbância de aromáticos com substituições nas posições para e orto, respectivamente (HASLAM E WILLIS, 1967, SILVERSTEIN E BASSLER, 1967, CHAO et al, 2006).

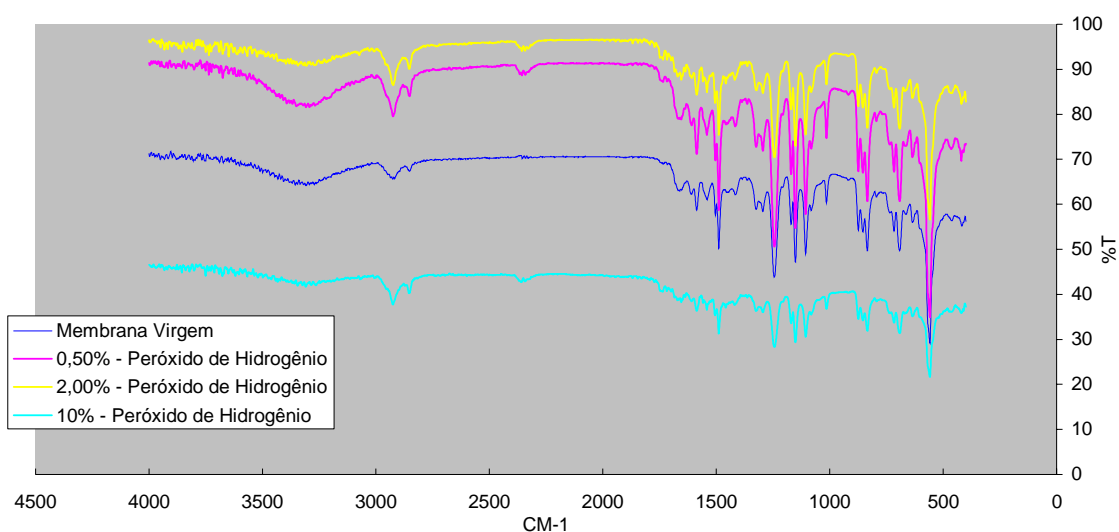


FIGURA 4.22 – Espectros de Infravermelho da membrana de OI após contato com soluções de peróxido de hidrogênio.

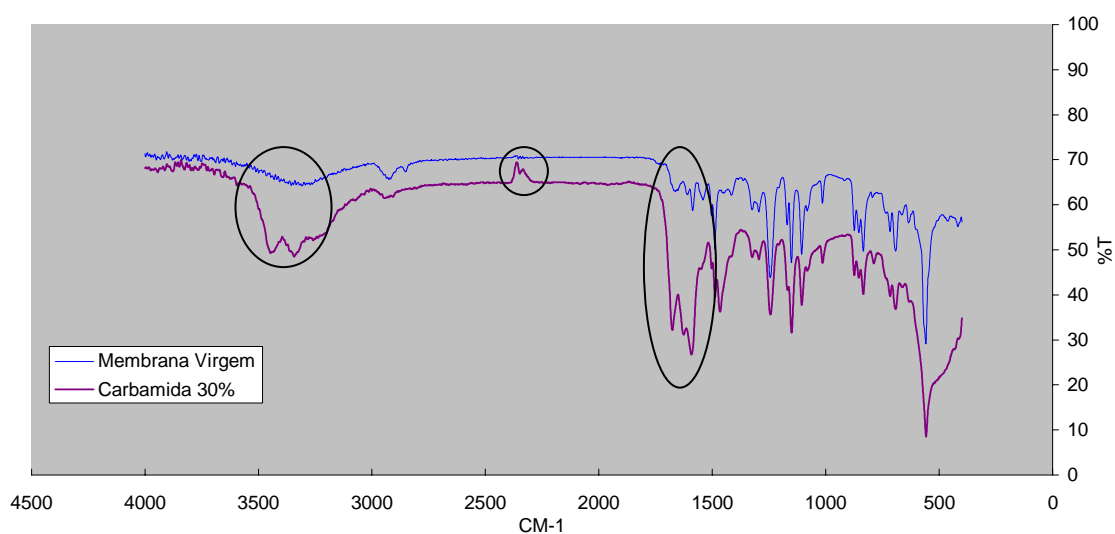


FIGURA 4.23 – Espectros de Infravermelho da membrana de OI após contato com soluções de peróxido de carbamida.

A análise dos espectros de infravermelho apresentados na Figura 4.22, mostra os picos de absorvância nos mesmos comprimentos de onda, sendo um indicativo que, mesmo nas concentrações mais elevadas, o contato com solução de peróxido de hidrogênio não alterou a composição química da membrana, ou seja, que não há reações de degradação ou inserção de novos grupos na camada superficial da membrana. Entretanto, após o contato da membrana com a solução de peróxido de carbamida, pode-se observar o surgimento de novas bandas nos comprimentos de onda de 3500 a 3100 e 2380 a 2260, o que pode indicar a degradação da membrana ou reações do peróxido carbamida com os grupos funcionais da membrana, e o aumento da intensidade dos picos referentes ao grupo carbonila e NH, que pode sugerir estes grupos presentes no peróxido de carbamida ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O.H}_2\text{O}_2$) possam ter interagido com a poliamida.

4.2.2. Remoção de incrustação por limpeza química *in situ*

4.2.2.1. Agentes de limpeza convencionais: Ácido Cítrico e NaOH

A avaliação da remoção de incrustantes foi realizada com os agentes de limpeza convencionais, ácido cítrico e hidróxido de sódio, utilizando as melhores condições observadas no teste em agitador mecânico do tipo “shaker”. No procedimento empregado, o contato da membrana com os agentes de limpeza totalizou 48 horas, sendo as primeiras 24 horas mantido contato com ácido cítrico (pH 4) e as 24 horas restantes mantida em contato com NaOH (pH 10), ambos a 35°C. Devido as variações normalmente observadas na membrana retirada do módulo de permeação, os testes foram realizados em triplicatas, ou seja, com três amostras distintas da membrana. Os resultados obtidos são expressos em termos da permeabilidade hidráulica e da rejeição a NaCl (2.000 mg/L) e são apresentados na Tabela 4.5. A Figura 4.24 mostra as fotografias das superfícies das membranas incrustadas antes e após a limpeza.

TABELA 4.5 – Resultados de permeabilidade e rejeição salina das membranas antes e após o procedimento de limpeza química com ácido cítrico e hidróxido de sódio.

Amostra	Início		Após Ácido Cítrico		Após NaOH	
	Lp (L/h.m ² .bar)	R(%)	Lp (L/h.m ² .bar)	R(%)	Lp (L/h.m ² .bar)	R(%)
1	1,83	85,37	2,05	90,82	2,16	91,59
2	1,12	94,02	1,25	94,9	1,84	96,94

Como pode ser observando na Tabela 4.5, após o contato com as soluções de limpeza, houve aumento na permeabilidade hidráulica de todas as amostras da membrana.

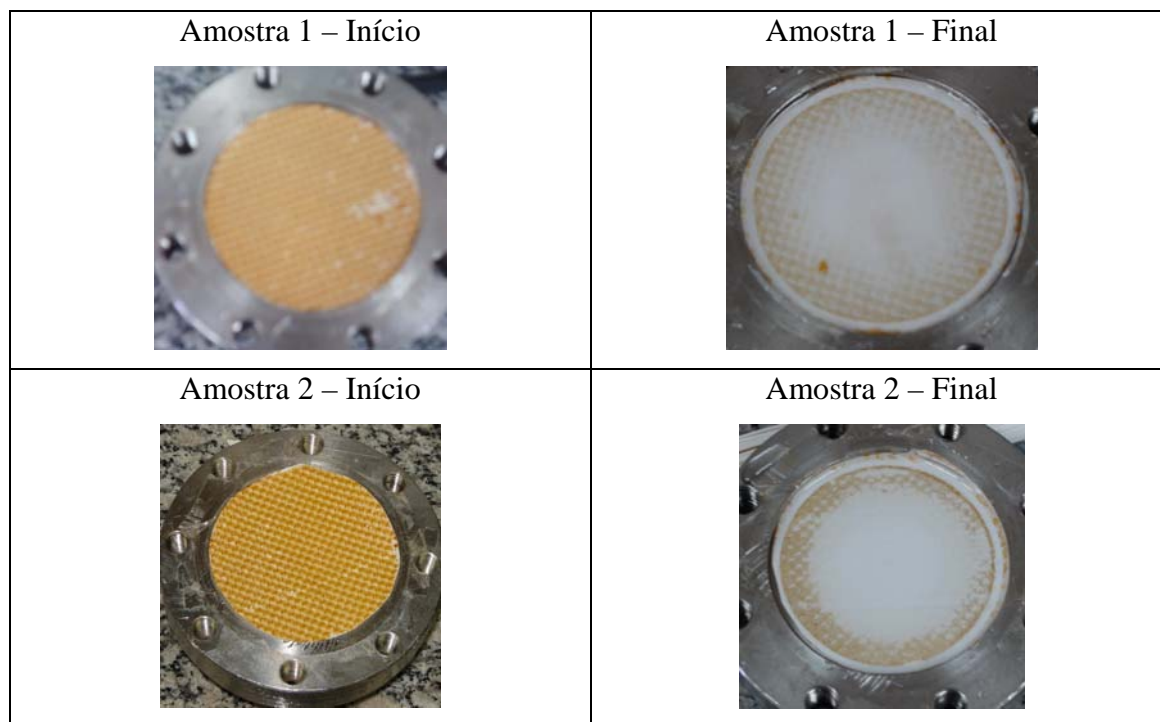


FIGURA 4.24 – Fotografias das superfícies das membranas antes e após 48 horas de contato com os agentes convencionais de limpeza (ácido cítrico e hidróxido de sódio).

As fotografias apresentadas na Figura 4.24 mostram que a utilização de agentes de limpeza convencionais possibilita remoção parcial dos depósitos presentes na superfície das membranas, associado a aumento da permeabilidade hidráulica. Entretanto, observa-se que as deposições permanecem, especialmente nas regiões aonde a velocidade de escoamento é mais reduzida, ou seja, nas extremidades da célula de permeação.

4.2.2.2. Avaliação dos peróxidos de hidrogênio e carbamida como agentes de limpeza

Peróxido de Hidrogênio

O contato das amostras de membrana com a solução de peróxido de hidrogênio foi de 24 horas, a 35°C, avaliando a eficiência de remoção das incrustações através da determinação da permeabilidade hidráulica e da rejeição salina no início e no fim do experimento. De acordo com os testes exploratórios realizados no agitador mecânico do tipo “shaker”, a remoção pode ser obtida com concentrações reduzidas deste agente de limpeza, assim adotou-se a concentração de 0,5% m/m de peróxido de hidrogênio, em pH igual a 5,0. Os testes novamente foram realizados em triplicatas e os principais resultados obtidos estão apresentados na Tabela 4.6. A Figura 4.25 mostra as fotografias das membranas incrustadas e após o contato com a solução de peróxido de hidrogênio.

TABELA 4.6 – Resultados de permeabilidade e rejeição salina das membranas antes e após o procedimento de limpeza química com peróxido de hidrogênio (0,5 %m/m).

H ₂ O ₂ - 0.5% m/m	Início		Final	
	Lp (L/h.m ² .bar)	R(%)	Lp (L/h.m ² .bar)	R(%)
Amostra 1	1,95	81,87*	1,94	99,2
Amostra 2	1,56	95,94	1,58	98,55

**temperatura do experimento mantida em 29°C, por limitações experimentais.*

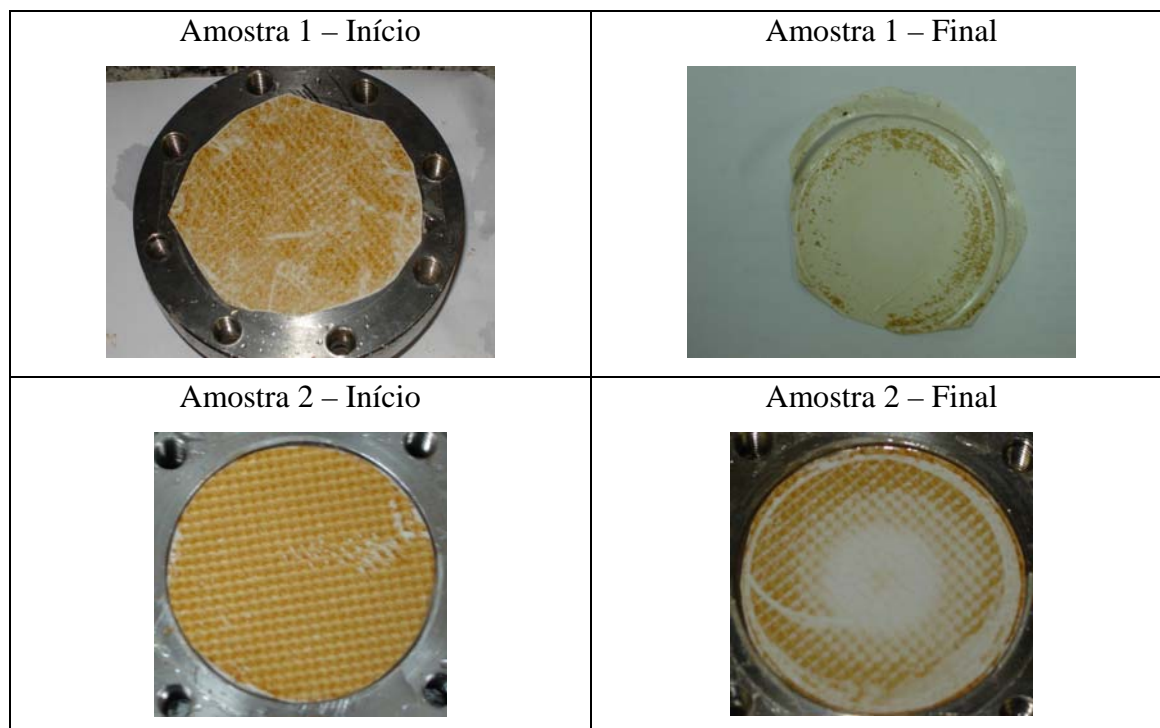


FIGURA 4.25 – Fotografias da superfície das membranas antes e após 24 horas de contato com solução (0,5% m/m) de peróxido de hidrogênio.

Como pode ser observado nos resultados apresentados na Tabela 4.6 e nas fotografias da Figura 4.25, a utilização do peróxido de hidrogênio como agente de limpeza, nas condições experimentais escolhidas, não apresentou resultados satisfatórios, com baixa recuperação da permeabilidade e com baixa remoção dos depósitos presentes sobre a superfície da membrana. Este resultado pode ser consequência da dependência do mecanismo de remoção (transferência de massa) com o regime hidrodinâmico de escoamento, pois a célula de permeação era redonda e alimentada perpendicularmente pelo centro e o escoamento da alimentação era radial, sendo o concentrado recolhido na sua ao longo do seu perímetro. Logo, as velocidades de escoamento eram diferentes provocando assim uma limpeza heterogênea das amostras de membrana incrustada.

Peróxido de Carbamida

Em procedimento similar ao utilizado nos testes anteriores, a eficiência de remoção de incrustantes de soluções de peróxido de carbamida também foi avaliada com base nos resultados observados no testes em agitador mecânico do tipo “Shaker”.

O tempo de contato desta solução com as membranas, a 35°C, totalizou 24 horas, sendo a eficiência de remoção das incrustações avaliada por determinação da permeabilidade hidráulica e da rejeição salina no início e no fim do experimento.

De acordo com os testes exploratórios realizados no agitador mecânico do tipo “shaker”, não foi observado uma variação apreciável na remoção de incrustantes com o aumento da concentração do peróxido de carbamida. Para os testes de remoção optou-se em utilizar uma solução com concentração de 10% m/m de peróxido de carbamida, sendo o pH desta solução igual a 5,0. Os testes foram realizados em triplicatas e os melhores resultados obtidos para as propriedades de transporte estão apresentados na Tabela 4.7, e a Figura 4.26 mostra as fotografias das superfícies das membranas incrustadas e após o contato com a solução de peróxido de carbamida.

TABELA 4.7 – Resultados de permeabilidade e rejeição salina das membranas antes e após o procedimento de limpeza química com peróxido de carbamida (10% m/m).

Peróxido de Carbamida 10%	Início		Final	
	Lp (L/h.m ² .bar)	R(%)	Lp (L/h.m ² .bar)	R(%)
Membrana 1	1,63	95,24	1,78	97,21
Membrana 2	1,62	88,79	1,91	94,28

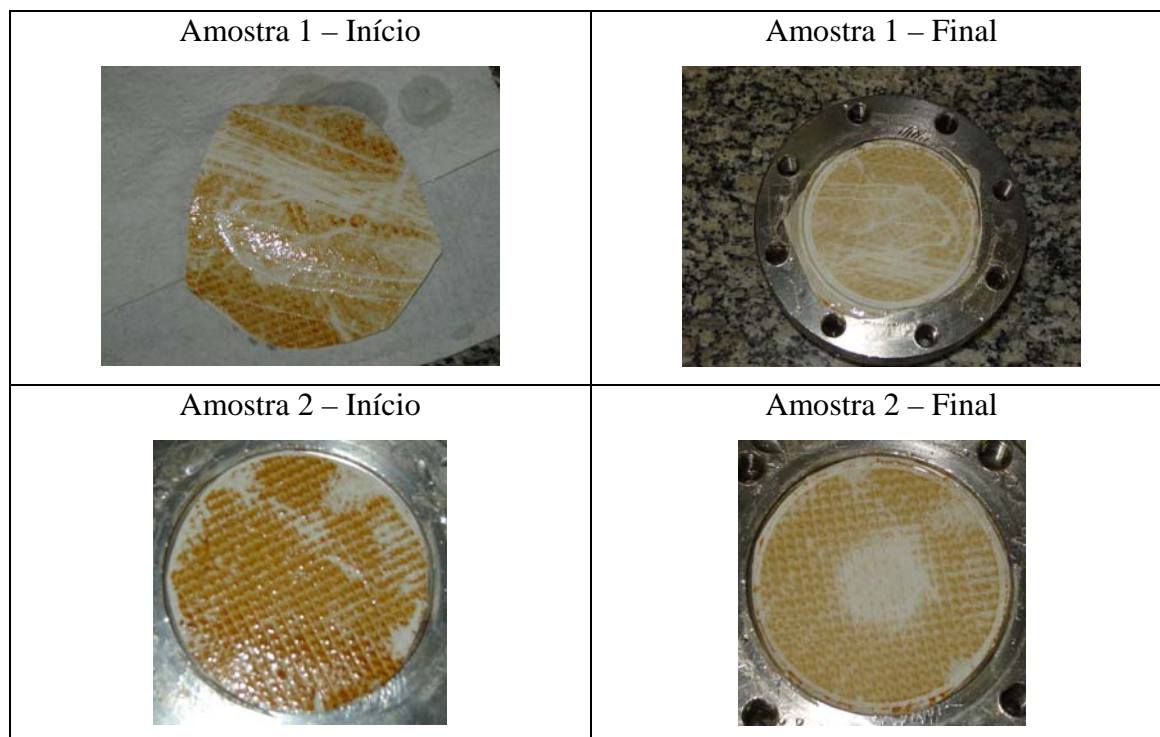


FIGURA 4.26 – Fotografias da superfície das membranas antes e após 24 horas de contato com solução (10% m/m) de peróxido de carbamida.

Os resultados apresentados na Tabela 4.7 mostram um aumento de 10 a 20% na permeabilidade hidráulica, com um aumento na rejeição salina. A amostra 2 apresentou na sua caracterização inicial resultados atípicos, baixa rejeição e permeabilidade elevada, provavelmente relacionados ao posicionamento inadequado na célula de permeação. Apesar de ser observada uma melhora nas propriedades de transporte, a aparência das superfícies das membranas, após o contato com o peróxido de carbamida, mostram claramente que a remoção das incrustações foi parcial. Novamente, o procedimento de limpeza utilizando peróxido indica que as condições hidrodinâmicas desempenham uma forte influência na eficiência de remoção das incrustações presentes nas membranas de osmose inversa.

4.2.3. Remoção de incrustação por limpeza química associada a escoamento bifásico

Os resultados apresentados nos itens anteriores evidenciaram a importância das condições hidrodinâmicas na eficiência da remoção de incrustações presentes na superfície de membrana de osmose inversa. Resultados promissores obtidos com amostras de membranas mantidas em frascos agitados não foram repetidos quando a limpeza foi realizada com a membrana instalada na célula de permeação, assim como, em função da velocidade local de escoamento, a remoção das incrustações ocorreu de forma heterogênea. Desta forma, investigou-se a utilização do escoamento bifásico como meio de aumentar a turbulência e melhorar as condições de transferência de massa na célula de permeação. Este escoamento é realizado com a inclusão de uma corrente de ar comprimido na entrada da célula de permeação, promovendo o escoamento simultâneo da solução de limpeza e da corrente de ar. Para verificar o efeito obtido, realizou-se este procedimento em uma célula de acrílico que permite a observação visual do experimento.

O procedimento de limpeza com escoamento bifásico realizado com os agentes de limpeza convencional (ácido cítrico e hidróxido de sódio), mantendo a membrana em contato com cada solução por 4 horas, a 35°C. No caso dos peróxidos de hidrogênio e de carbamida, o período de exposição foi também de 4 horas e a temperatura mantida em 35°C. Com todos os agentes de limpeza utilizados, investigou-se o efeito da relação entre a vazão da solução de limpeza e da corrente de ar, utilizando as relações ar/solução de 1:1 e 10:1. Para efeitos comparativos, um experimento foi realizado sem agente químico para limpeza, ou seja, apenas com água e ar, mas os resultados não foram satisfatórios, permanecendo as incrustações na superfície da membrana. Estes resultados estão mostrados no Apêndice B.

No final do período de limpeza a membrana foi removida da célula de acrílico e posicionada na célula do sistema de permeação para a determinação da permeabilidade hidráulica e rejeição salina. Novamente, para considerar o efeito da variabilidade da amostragem, os testes foram realizados nas mesmas condições com três amostras da membrana incrustada.

4.2.3.1. Agentes de limpeza convencionais: Ácido Cítrico

As fotografias da superfície da membrana durante a utilização de uma solução de ácido cítrico (pH 4) e nas duas relações entre as vazões de ar/solução, 1:1 e 10:1, são apresentadas nas Figuras 4.27 e 4.28, respectivamente. Os resultados correspondentes obtidos para as propriedades de transporte da membrana, permeabilidade hidráulica e rejeição salina, após o procedimento de limpeza, são apresentados na Tabela 4.8. Cabe mencionar que, no procedimento adotado, as propriedades de transporte das membranas incrustadas, antes da limpeza por escoamento bifásico, não puderam ser medidas, entretanto, os testes anteriores, com nove amostras, indicaram para os valores iniciais uma permeabilidade hidráulica média de 1,52 L/h.m².bar, com desvio padrão de 0,25, e rejeição média de 91,93 %, com desvio padrão de 9,8.

TABELA 4.8 – Permeabilidade hidráulica e rejeição salina após exposição a solução de ácido cítrico (pH 4) e escoamento bifásico.

Amostra	Vazão de ar/solução 1:1		Vazão de ar/solução 10:1	
	Lp (L/h.m ² .bar)	R(%)	Lp (L/h.m ² .bar)	R(%)
1	1,52	98,22	1,56	98,27
2	1,6	90,87	1,64	97,23

Como pode ser observado nos resultados apresentados na Tabela 4.8, apesar de a rejeição manter-se acima de 90%, para a relação de vazões 1:1, não houve um acréscimo significativo na permeabilidade, quando comparado com o valor médio inicial. Nesta condição, a aparência da superfície da membrana também não indicou remoção eficiente das incrustações. Com o aumento da vazão de ar, observa-se uma ligeira tendência de aumento na permeabilidade, resultado de uma remoção mais efetiva das incrustações, como evidenciado pelas fotografias da Figura 4.28.

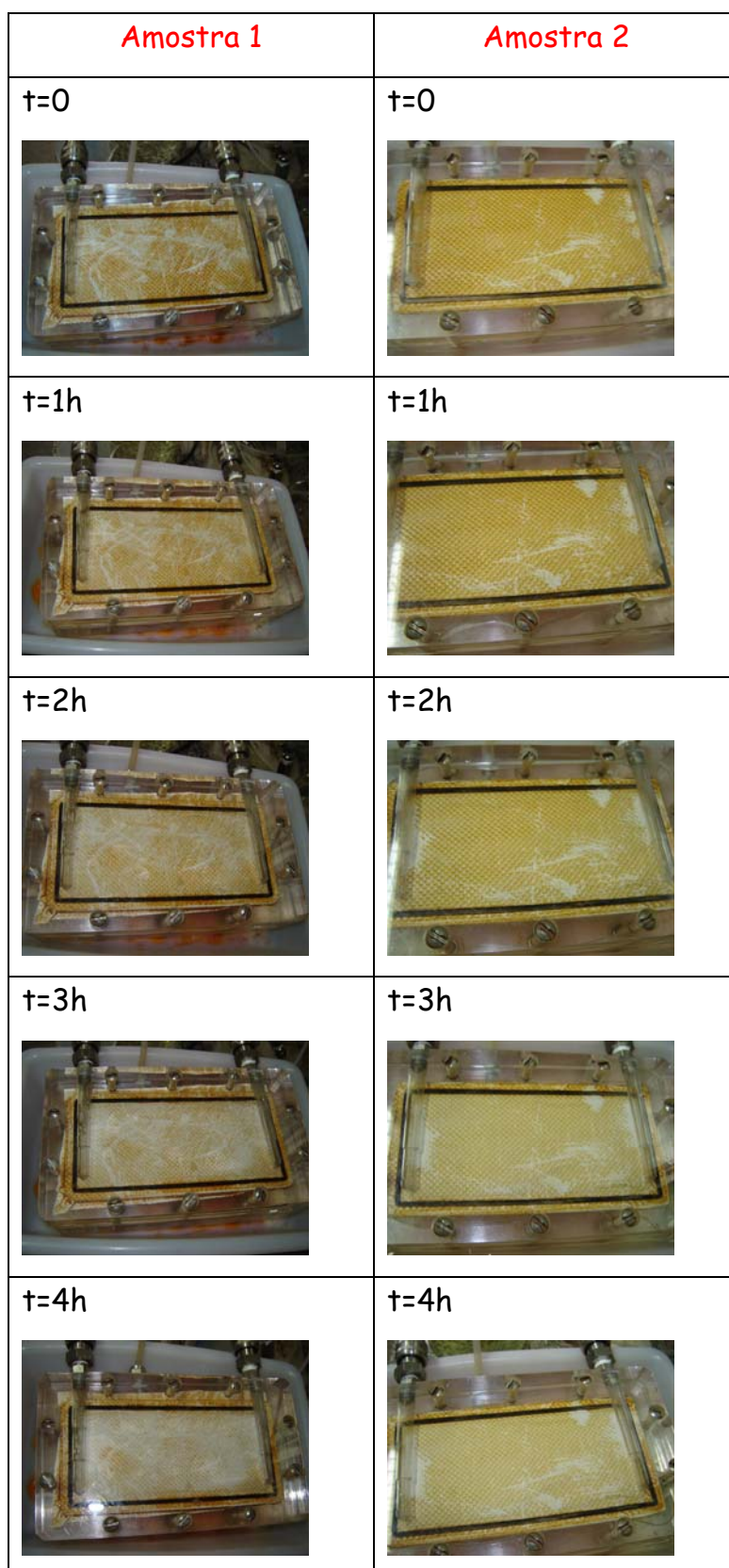


FIGURA 4.27 – Fotografias da superfície da membrana de OI durante exposição a solução de ácido cítrico (pH 4) e escoamento bifásico, com relação entre as vazões de ar/solução de 1:1.

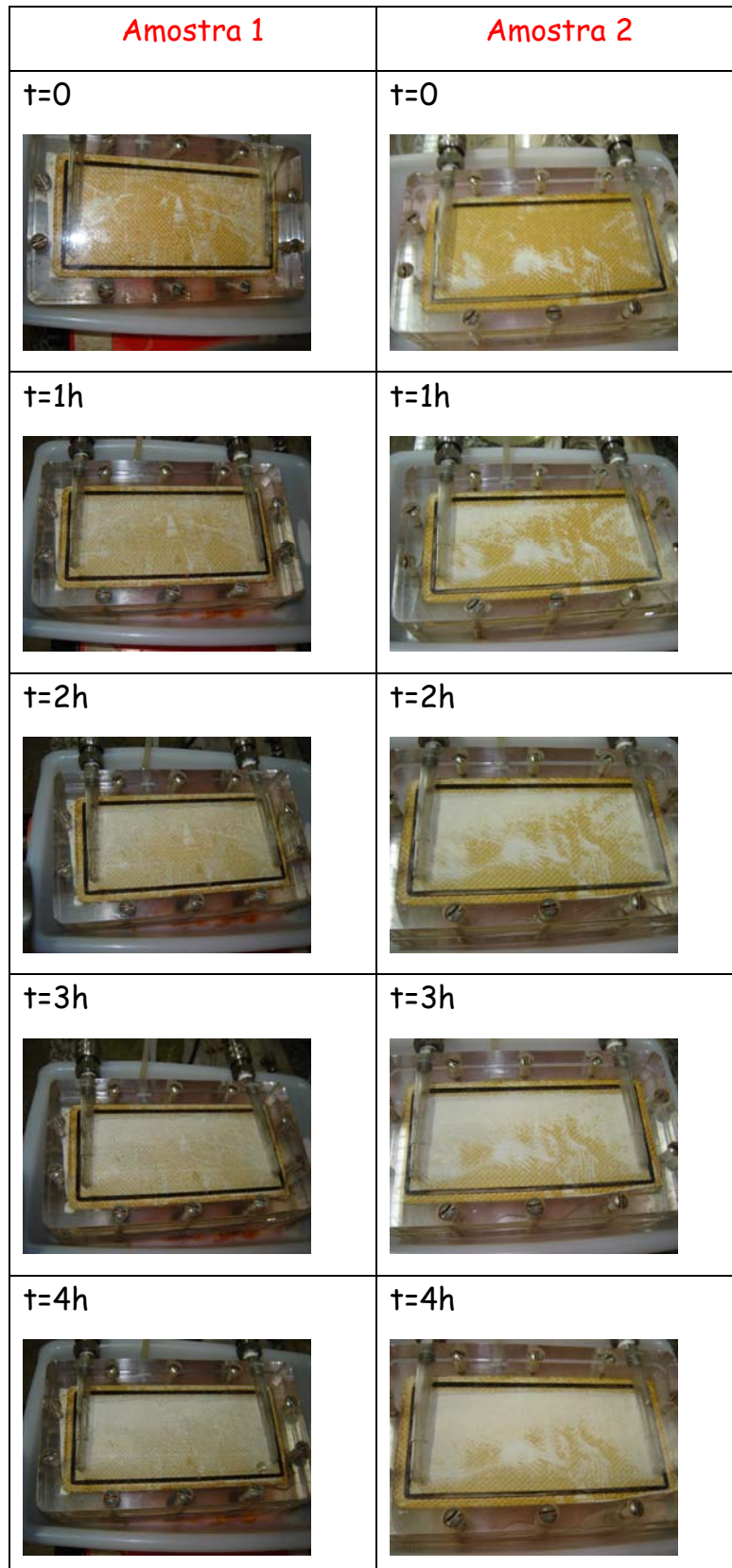


FIGURA 4.28 – Fotografias da superfície da membrana de OI durante exposição a solução de ácido cítrico (pH 4) e escoamento bifásico, com relação entre as vazões de ar/solução de 10:1.

4.2.3.1. Agentes de limpeza convencionais: Hidróxido de sódio.

As fotografias da superfície da membrana durante a utilização de uma solução de hidróxido de sódio (pH 10) e nas duas relações entre as vazões de ar/solução, 1:1 e 10:1, são apresentadas nas Figuras 4.29 e 4.30, respectivamente. Os resultados correspondentes obtidos para as propriedades de transporte das membranas, permeabilidade hidráulica e rejeição salina, após o procedimento de limpeza, são apresentados na Tabela 4.9.

TABELA 4.9 – Permeabilidade hidráulica e rejeição salina após exposição a solução de hidróxido de sódio (pH 10) e escoamento bifásico.

Amostra	Vazão de ar/solução 1:1		Vazão de ar/solução 10:1	
	Lp (L/h.m ² .bar)	R(%)	Lp (L/h.m ² .bar)	R(%)
1	*	*	1,43	99,03
2	2,87	67,25	1,93	96,34
3	4,2	55,28	1,85	93,72

*amostra com danos visíveis, não caracterizada em relação as propriedades de transporte.

Como pode ser observado, os resultados das propriedades de transporte das membranas submetidas ao procedimento de limpeza com hidróxido de sódio e relação de vazões ar/solução de 1:1, indicaram que ocorreu danos a camada seletiva da membrana. Entretanto, as fotografias da Figura 4.29, mostram que apenas na amostra 2 a remoção das incrustações foi efetiva.

Com aumento na relação entre as vazões de ar/solução para 10:1, observa-se uma remoção mais efetiva das incrustações, como evidenciado nas fotografias da Figura 4.30, e um aumento médio superior a 10% na permeabilidade hidráulica, mantendo a rejeição salina acima de 90%.

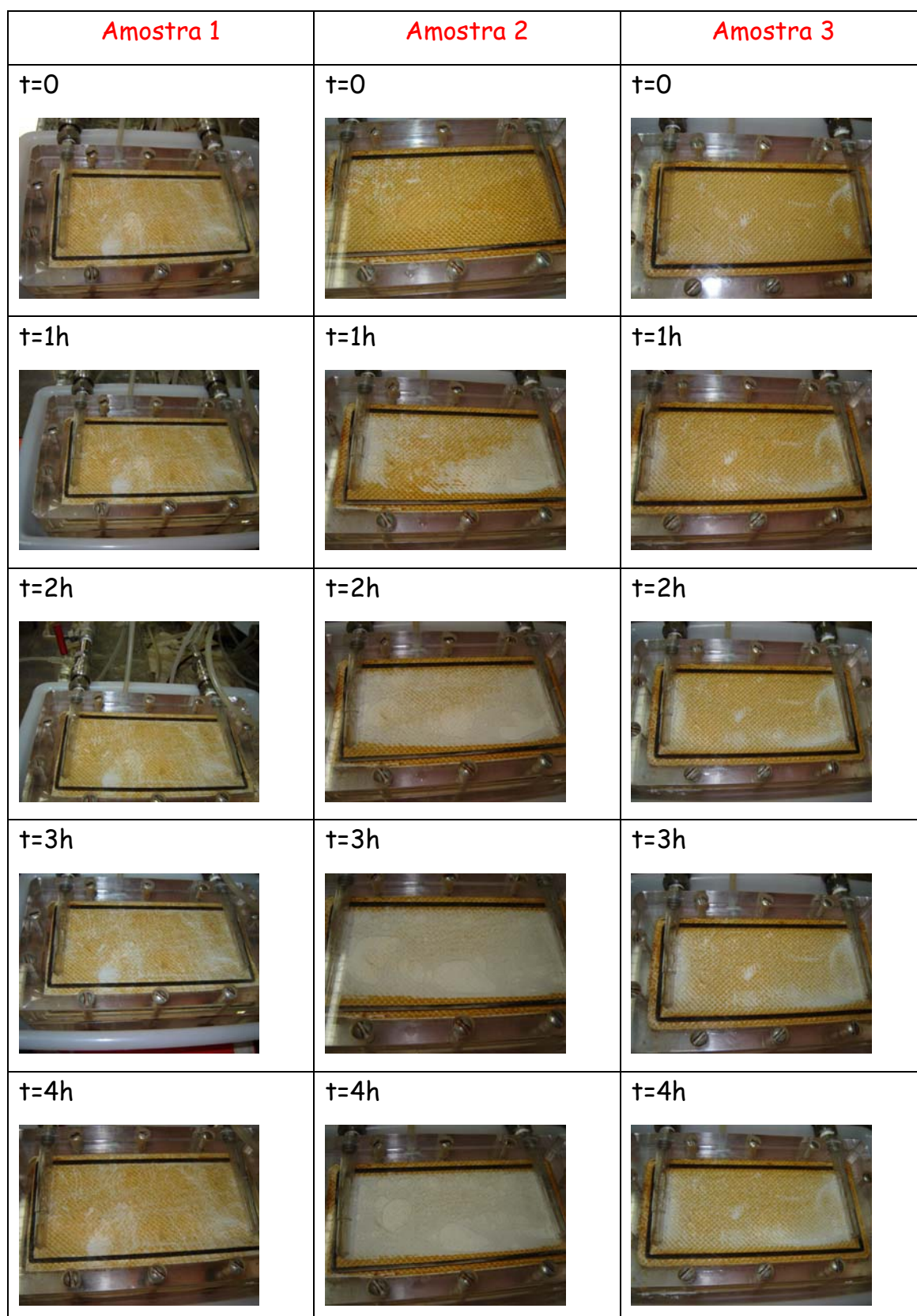


FIGURA 4.29 - Fotografias da superfície da membrana de OI durante exposição a solução de hidróxido de sódio (pH 10) e escoamento bifásico, com relação entre as vazões de ar/solução de 1:1.

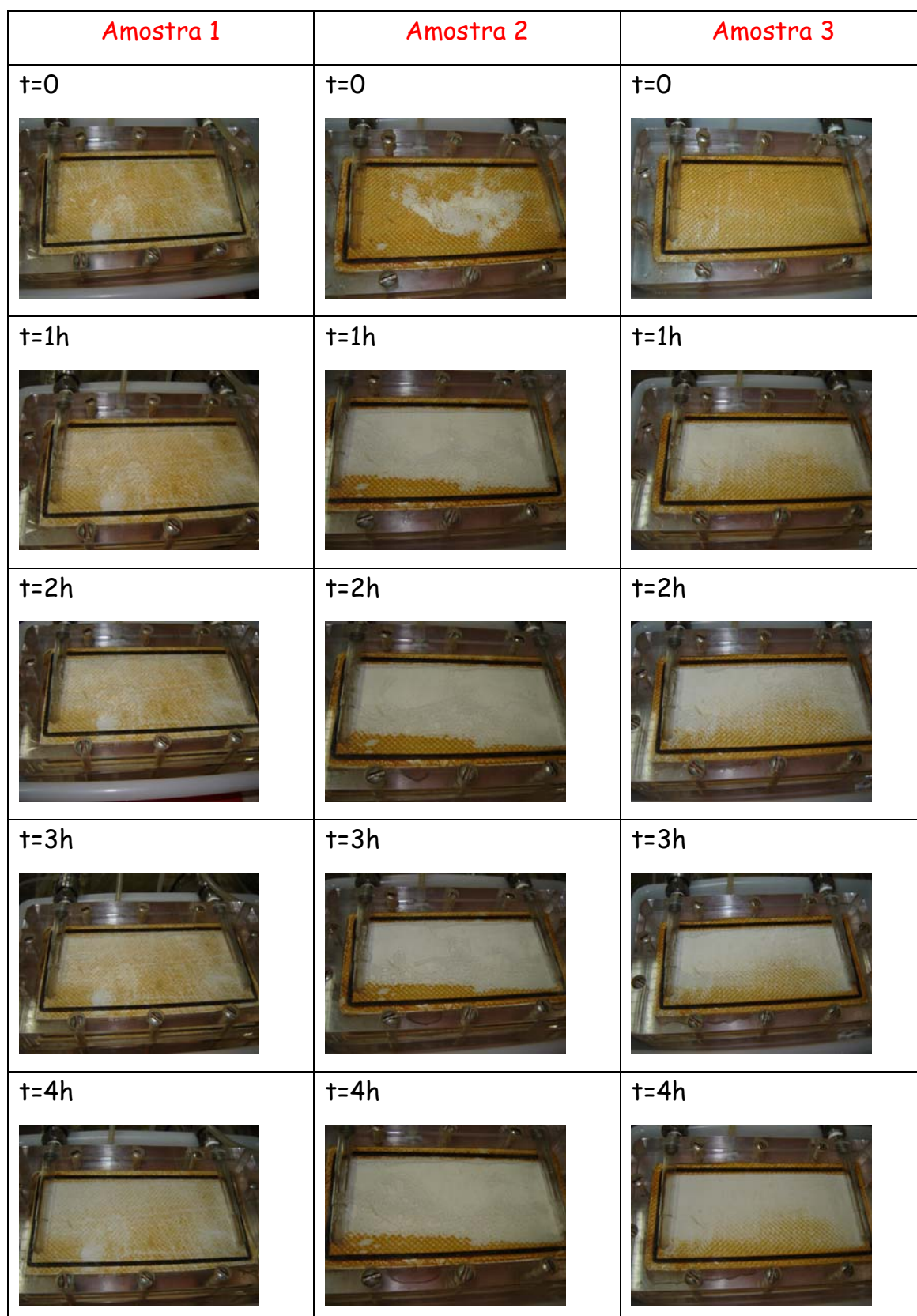


FIGURA 4.30 – Fotografias da superfície da membrana de OI durante exposição à solução de hidróxido de sódio (pH 10) e escoamento bifásico, com relação entre as vazões de ar/solução de 10:1.

4.2.3.3. Avaliação de peróxido de hidrogênio como agente de limpeza

As fotografias da superfície da membrana durante a utilização de uma solução de peróxido de hidrogênio (0,5%, pH 5) e nas duas relações entre as vazões de ar/solução, 1:1 e 10:1, são apresentadas nas Figuras 4.31 e 4.32, respectivamente. Os resultados correspondentes obtidos para as propriedades de transporte das membranas, permeabilidade hidráulica e rejeição salina, após o procedimento de limpeza, são apresentados na Tabela 4.10.

TABELA 4.10 – Permeabilidade hidráulica e rejeição salina após exposição a solução de peróxido de hidrogênio (0,5%, pH 5) e escoamento bifásico.

Amostra	Vazão de ar/solução 1:1		Vazão de ar/solução 10:1	
	Lp (L/h.m ² .bar)	R(%)	Lp (L/h.m ² .bar)	R(%)
1	2,0	97,8	0,66	82,57
2	1,85	94,06	1,95	98,09
3	2,56	94,65		

A análise dos resultados apresentados na Tabela 4.10 indica claramente que a utilização da solução de peróxido de hidrogênio com agente de limpeza, em combinação com o escoamento bifásico, leva a uma recuperação da permeabilidade hidráulica, com possibilidade de manutenção da integridade física da membrana, observado pelos valores elevados de rejeição salina. Entretanto, deve ser salientado que na vazão mais elevada de ar, não apresentou uma ganho significativo na permeabilidade hidráulica. Considerando apenas as membranas com rejeição elevada, o aumento médio na permeabilidade foi superior a 25%.

A observação das fotografias das superfícies das membranas apresentadas nas Figuras 4.31 e 4.32 também corroboram com a análise das propriedades de transporte. Como pode ser observado, em ambas as relações de vazões utilizadas, após uma exposição de 2 horas e meia a 3 horas, as incrustações tinham praticamente sido removidas completamente. Estes resultados também estão de acordo com as observações realizadas com amostras das membranas mantidas em contato com a solução de peróxido de hidrogênio em frascos agitados.

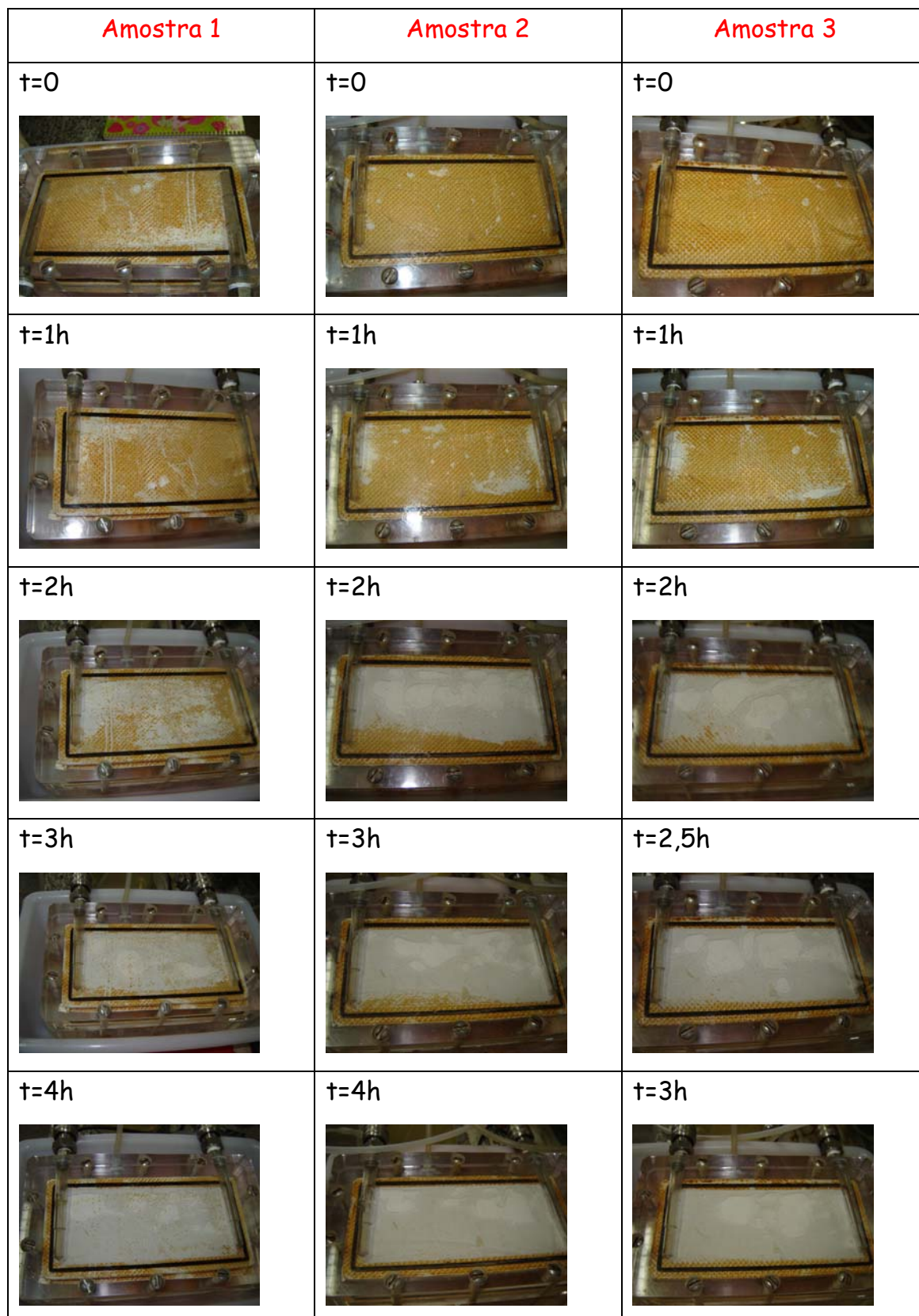


FIGURA 4.31 – Fotografias da superfície da membrana de OI durante exposição à solução de peróxido de hidrogênio (0,5%, pH 5) e escoamento bifásico, com relação entre as vazões de ar/solução de 1:1.

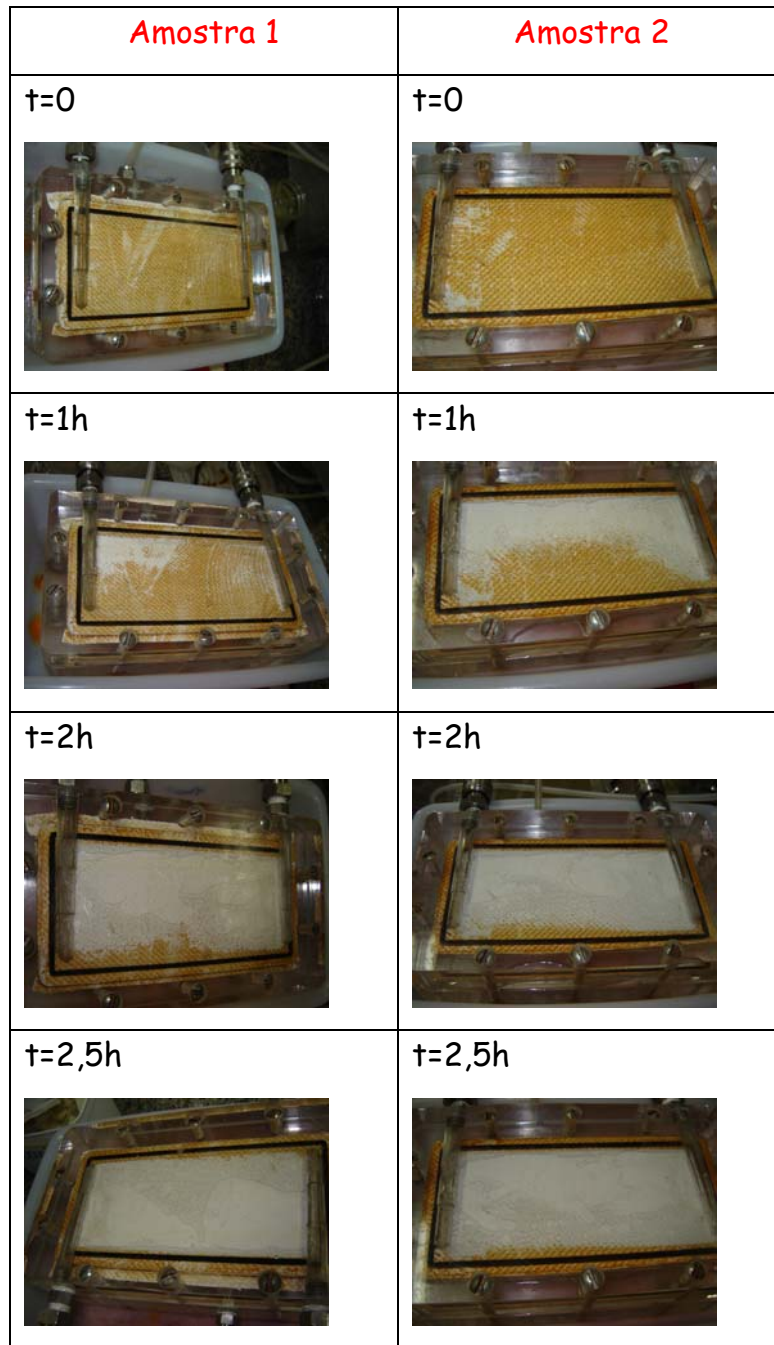


FIGURA 4.32 – Fotografias da superfície da membrana de OI durante exposição à solução de peróxido de hidrogênio (0,5%, pH 5) e escoamento bifásico, com relação entre as vazões de ar/solução de 10:1.

4.2.3.4. Avaliação do peróxido de carbamida como agente de limpeza

As fotografias da superfície da membrana durante a utilização de uma solução de peróxido de carbamida (10%, pH 5) e nas duas relações entre as vazões de ar/ solução, 1:1 e 10:1, são apresentadas nas Figuras 4.33 e 4.34, respectivamente. Os resultados correspondentes obtidos para as propriedades de transporte das amostras de membranas, permeabilidade hidráulica e rejeição salina, após o procedimento de limpeza, são apresentadas na Tabela 4.11

TABELA 4.11 – Permeabilidade hidráulica e rejeição salina após exposição a solução de peróxido de carbamida (0,5%, pH 5) e escoamento bifásico.

Amostra	Vazão de ar/solução 1:1		Vazão de ar/solução 10:1	
	Lp (L/h.m ² .bar)	R(%)	Lp (L/h.m ² .bar)	R(%)
1	2,43	98,5	2,76	95,10
2	1,75	97,3	1,70	97,60

Similar aos resultados observados com o peróxido de hidrogênio, a utilização de uma solução de peróxido de carbamida como agente de limpeza associada com o escoamento bifásico, em ambas as relações de vazões utilizadas, possibilita uma acentuada recuperação de permeabilidade hidráulica, superior a 35%. A rejeição salina, também foi mantida elevada. Entretanto, as fotografias das superfícies das amostras de membrana, apresentadas nas Figuras 4.33 e 4.34, evidenciaram que apenas na maior relação (10:1) entre as vazões de ar e solução removeu efetivamente as incrustações presentes. Nesta condição, a remoção foi contínua durante todo o período de exposição de 4 horas.

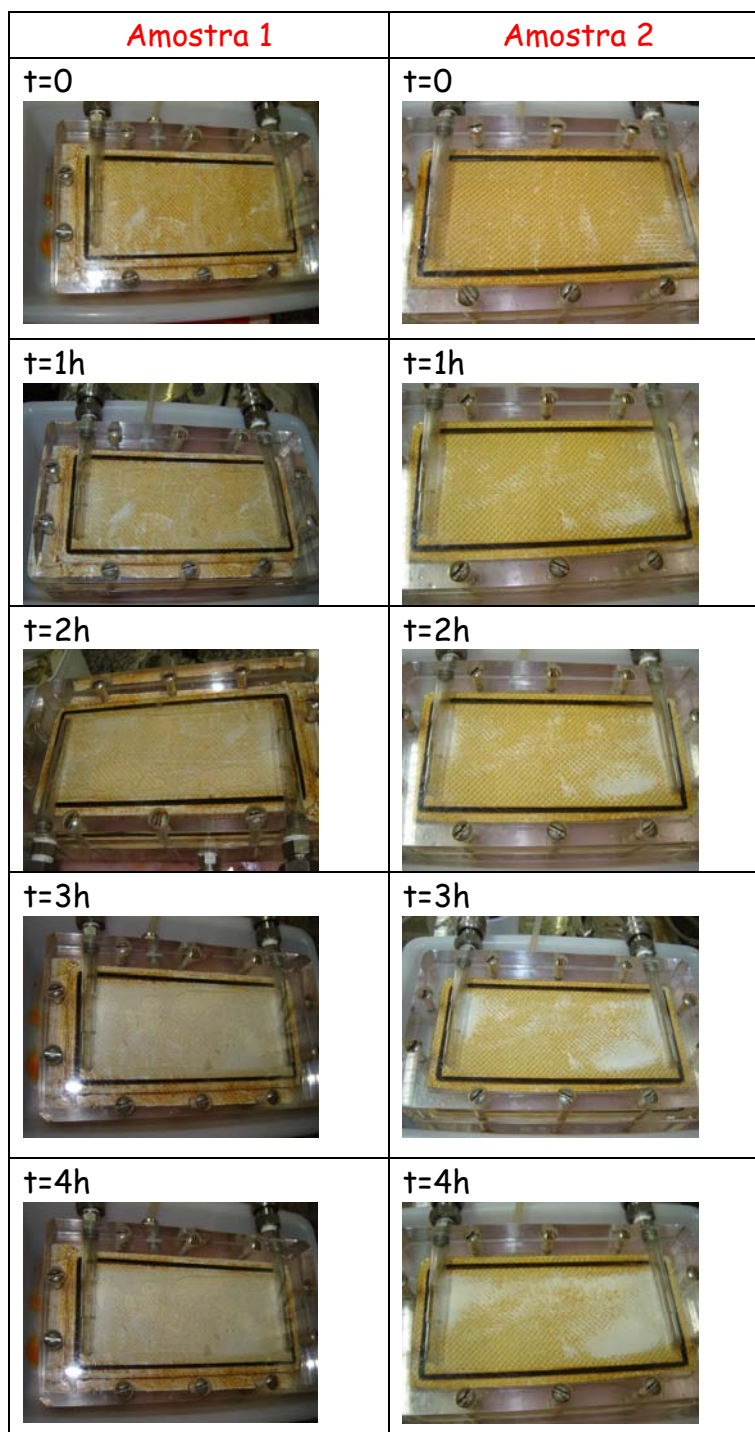


FIGURA 4.33 – Fotografias da superfície da membrana de OI durante exposição à solução de peróxido de carbamida (10%, pH 5) e escoamento bifásico, com relação entre as vazões de ar/solução de 1:1.

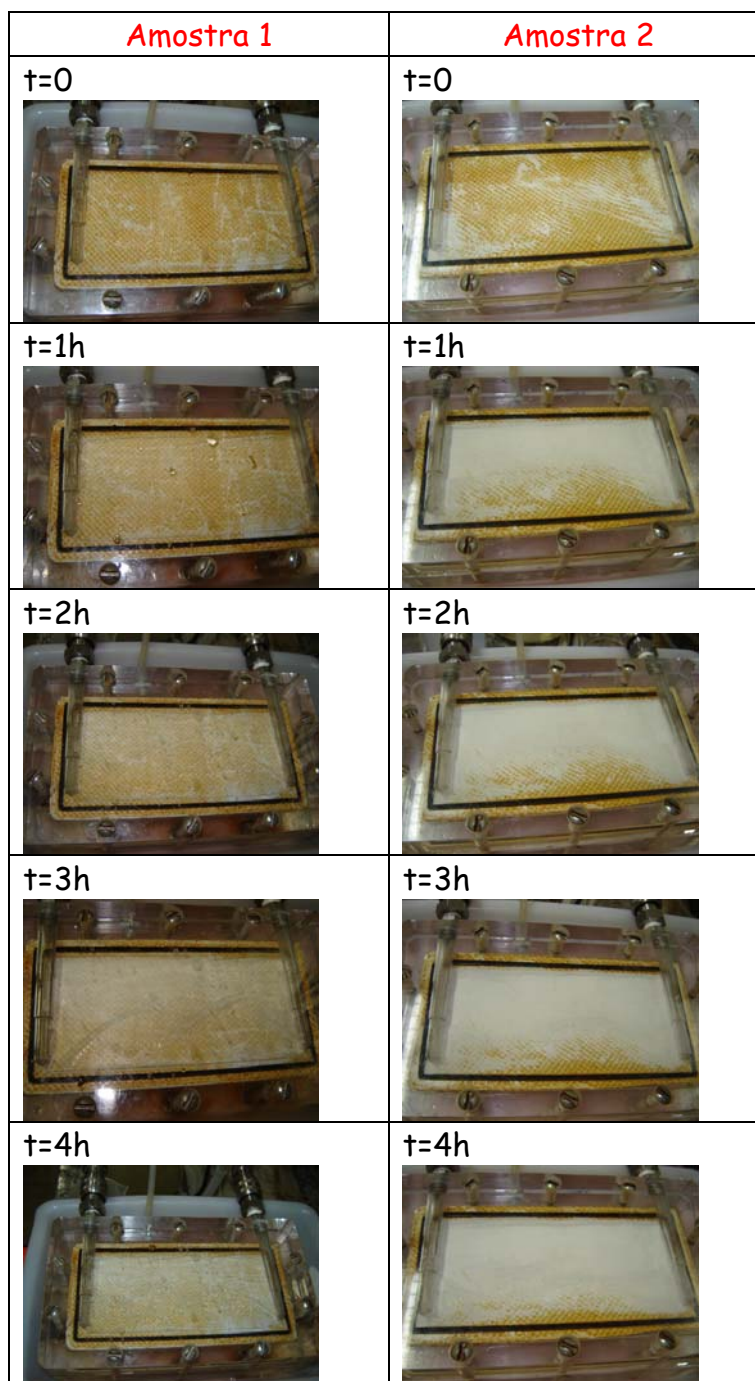


FIGURA 4.34 – Fotografias da superfície da membrana de OI durante exposição à solução de peróxido de carbamida (10%, pH 5) e escoamento bifásico, com relação entre as vazões de ar/solução de 10:1.

4.2.4. Análise da degradação de polissacarídeos por exposição aos agentes de limpeza

Como discutido no capítulo 2, as incrustações presentes na superfície das membranas de osmose inversa podem ter várias origens, como deposição de particulados inorgânicos ou orgânicos, precipitação de sais e formação de biofilme relacionando as deposições do material orgânico coloidal. Entre os principais incrustantes orgânicos estão os polissacarídeos extra-celulares, que aumentam a possibilidade da formação de uma camada superficial gelatinosa, contribuindo para o aumento da resistência a permeação.

Para obter subsídios que identifiquem melhor a ação dos agentes de limpeza, cada agente químico empregado para a remoção de incrustações foi mantido em contato com uma solução de alginato de sódio (10% m/m), avaliando-se a variação na viscosidade da solução com o tempo de exposição. O alginato de sódio foi escolhido como uma molécula modelo representativa, capaz de responder de forma similar aos polissacarídeos, normalmente encontrados nas bioincrustações presentes em membranas de osmose inversa. Como o mecanismo de remoção das macromoléculas é considerado ocorrer através da degradação química da cadeia principal do polissacarídeo, a viscosidade da solução foi escolhida como parâmetro para acompanhamento da ação dos agentes de limpeza.

Os resultados obtidos para a viscosidade das soluções em função do tempo de exposição estão mostrados na Figura 4.35, na qual, para efeito comparativo, também são representados os valores de viscosidade obtidos para uma solução de alginato de sódio sem a presença de qualquer agente de limpeza. Para facilitar a comparação entre as diferentes soluções, os dados obtidos foram representados através da normalização com o valor inicial da viscosidade de cada solução (V_t/V_0).

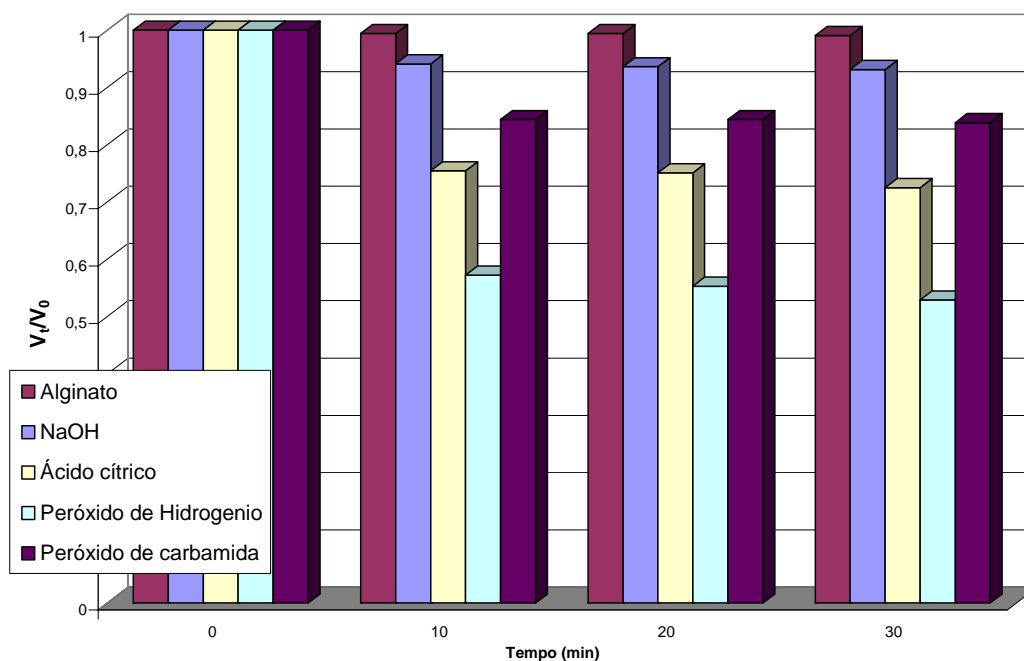


FIGURA 4.35 – Variação da viscosidade de soluções de alginato de sódio (10% m/m) em função do tempo de exposição sem a presença agentes químicos e na presença de diferentes agentes químicos.

Como pode ser observado na Figura 4.35, a viscosidade da solução de alginato de sódio sem a presença de agentes químicos, conservou-se constante durante todo o período do experimento. Na presença dos agentes de limpeza, observou-se uma redução inicial mais acentuada (nos primeiros 10 minutos) e, posteriormente, uma redução mais gradual com o tempo de exposição. Dentre todos os agentes de limpeza empregados, o peróxido de hidrogênio foi observado a maior variação da viscosidade, o que pode ser utilizado para explicar a ação mais efetiva deste composto na limpeza das membranas.

5. Conclusões e Sugestões

Neste capítulo serão apresentadas as conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

5.1. Conclusões

Com base nos resultados obtidos pode-se concluir que:

- A sílica e o sulfato de cálcio proporcionaram uma queda no fluxo de permeado menor do que a bentonita e o extrato de levedura;
- A MF mostrou-se um pré-tratamento adequado para a osmose inversa;
- A eficiência da limpeza está intimamente relacionada com as condições hidrodinâmicas, logo o método de limpeza proposto por escoamento bifásico mostrou-se melhor do que o convencional;
- A utilização dos peróxidos não afetou a composição química da membrana;
- O H_2O_2 teve um resultado superior aos demais agentes de limpeza, devido ao poder oxidante dos peróxidos em relação a matéria orgânica presente na incrustação, como também foi evidenciado na degradação do alginato.
- As limpezas realizadas entre os experimentos com cada incrustante, sem pré-tratamento não danificaram a membrana e recuperaram sua permeabilidade hidráulica e mantiveram a rejeição salina;
- O pré-tratamento mostrou-se essencial para as membranas de osmose inversa, quando há elevados índices de sedimentos da alimentação. No caso do presente estudo quando se utilizou levedura e bentonita, pois sem o mesmo o fluxo de permeado caiu rapidamente;

- A microfiltração foi um bom pré-tratamento para a osmose inversa, principalmente para a remoção de particulados e materiais em suspensão, como a bentonita, o extrato de levedura e a sílica particulada e coloidal, dependendo do tamanho de poro da membrana de MF. No entanto, a MF não preveniu a possibilidade de incrustações por precipitação dos sais e da sílica solúvel;
- Utilizando a MF como pré-tratamento não foram necessárias limpezas químicas para a recuperação da permeabilidade hidráulica. Apenas a limpeza com água desmineralizada foi capaz de recuperar a permeabilidade hidráulica. Assim, pode-se afirmar que a utilização da microfiltração como pré-tratamento da osmose inversa minimiza os efeitos dos incrustantes e possibilita aumentar o intervalo entre as limpezas químicas;
- Com a análise de MEV/EDS da membrana, que realizou-se nos experimentos de deposição sem e com pré-tratamento, ficou evidenciado o problema de corrosão que o sistema sofreu, já que havia uma válvula que não era de aço-inox e esta teve que ser trocada. Esta análise também mostrou que as incrustações eram compostas principalmente por: carbono, silício, sulfato e ferro;
- Com a membrana incrustada também foi realizada a análise de MEV/EDS, que indicou os materiais depositados eram: Ferro, Cálcio, Silício, Carbono e Oxigênio, principalmente matéria orgânica;
- Através dos testes investigativos no agitador tipo “shaker”, concluiu-se que a melhor seqüência de limpeza utilizando ácido e base era: ácido cítrico (pH 4) e NaOH (pH 10) e, para o peróxido de hidrogênio o melhor resultado obtido foi com a concentração de 0,5% m/m. Para o peróxido de carbamida, optou-se pela concentração de 10% m/m, todos na temperatura de 40°C;

- Apesar das análises de infravermelho da membrana de osmose inversa com a solução de peróxido de carbamida indicarem uma possível degradação da membrana ou reações do peróxido carbamida com os grupos funcionais da membrana isto não foi comprovado com a baixa rejeição salina nos experimentos de limpeza (convencional e por escoamento bifásico).
- As limpezas convencionais tanto com a seqüência ácido cítrico e NaOH, como os novos agentes de limpeza estudados apresentaram resultados significativos, sendo que sempre após a limpeza química a permeabilidade hidráulica e rejeição salina da membrana aumentaram;
- Com as limpezas realizadas através do escoamento bifásico, foram utilizadas duas vazões de ar diferentes (80L/h e 800L/h) e a vazão da solução era fixa em 80L/h. Com a menor vazão de ar, visualmente os melhores resultados foram utilizando a solução peróxido de hidrogênio 0,5%, 30°C, sendo que a permeabilidade hidráulica também foi recuperada sem que a rejeição ficasse prejudicada;
- Para o escoamento bifásico na maior vazão, todos os agentes de limpeza tiveram, visualmente, uma resposta melhor que na menor vazão; mas apesar da recuperação da permeabilidade hidráulica em alguns casos a rejeição salina ficou reduzida.

Diante do que foi exposto é possível concluir que o emprego da microfiltração como técnica de pré-tratamento da osmose inversa é tecnicamente viável quando há muito material em suspensão. A eficiência das limpezas está intimamente ligada ao mecanismo de remoção (transferência de massa) e o regime hidrodinâmico de escoamento.

5.2.Sugestões

Algumas sugestões para trabalhos futuros são relacionadas a seguir:

- Estudo do escoamento bifásico em módulos espirais;
- Investigação de outros agentes de limpeza, combinando efeitos tensoativos e de oxidação;
- Estudo do efeito de outras variáveis (pH, temperatura, pulsações, relação ar/solução) na limpeza por escoamento bifásico;
- Modelagem matemática para melhor entendimento do efeito do escoamento bifásico.

- AL-AHMAD, M., ALEEM, A. F. A., MUTIRI, A. *et al.* “Biofouling in RO membrane systems. Part 1: Fundamentals and control”. *Desalination*, v. 132, pp. 173-179, 2000.
- ALEEM, F. A. A., AL-SUGAIR, K. A., ALAHMAD, M. I. “Biofouling problems in membrane processes for water desalination and reuse in Saudi Arabia”. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 41, pp. 19-23, 1998.
- ANG, W. S., LEE S., ELIMELECH M. “Chemical and physical aspects of cleaning of organic-fouled reverse osmosis membranes” *Journal of Membrane Science*, v. 272, pp. 198-210, 2006
- BAKER, R. W. “Reverse Osmosis”. In: *Membrane Technology and Applications*, cap. V, England, John Wiley & Sons, 2004.
- BAKER, J. S., DUDLEY, L. Y. “Biofouling in membrane systems – a review”. *Desalination*, v.118, pp. 81-90, 1998.
- BHATTACHARYYA, D., WILLIAMS, M. E. “Reverse Osmosis – Introduction and Definitions”. In: Winston, W. S. and Sirkar, K. K. (eds.) *Membrane Handbook*, cap. VI, New York, USA, Van Nostrand Reinhold, 1992.
- BONNELYE, V., SANZ, M. A., DURAND, J. P., *et al.* “Reverse osmosis on open intake seawater: pretreatment strategy”. *Desalination*, v. 167, pp. 191-200, 2004.
- BORGES, C.P., NOBREGA, R., HABERT, A. C. *Escola Piloto em Engenharia Química, Processos de Separação com Membranas*, 1997.
- BYRNE, W. “Reverse Osmosis – A practical guide for industrial users”. Tall Oaks Publishing, Inc., 2nd edition, USA, 2002.

- CAMMAROTA, M.C. “Produção de Exopolissacarídeos e Adesão Microbiana”. Tese de DSc., Departamento de Bioquímica, IQ/UFRJ, 1998.
- CARVALHO, R. B., BORGES, C. P., NOBREGA, R. “Formação de membranas planas celulósicas por espalhamento duplo para os processos de nanofiltração e osmose inversa”. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 11, pp. 65-75, 2001.
- CARVALHO, R. B. “Desenvolvimento de membranas de osmose inversa e de nanofiltração através do processamento simultâneo de duas soluções poliméricas”, *Exame de qualificação ao doutorado*, PEQ-COPPE, UFRJ, 2003.
- CHAO, D., LU, X., CHEN, J. *et al* “Synthesis and characterization of electroactive polyamide with amine-capped aniline pentamer and ferrocene in the main chain by oxidative coupling polymerization” *Polymer*, v. 47, pp. 2643-2648, 2006.
- CLEVER, M., JORDT, F., KNAUF, R. *et al* “Process water production from river water by ultrafiltration and reverse osmosis” *Desalination*, v. 131, pp. 325-336, 2000.
- CORNELISSEN, E. R., VROUWENVELDER, J. S., HEIJMAN, S. G. J. *et al* “Periodic air/water cleaning for control of biofouling in spiral wound membrane elements” *Journal of Membrane Science*, v. 287 ,pp. 94-101, 2007.
- COSTA, A. C. M. “Desenvolvimento de membranas de resistentes à deposição de matéria orgânica e microrganismos”, *Exame de qualificação ao doutorado*, PEQ-COPPE, UFRJ, 2006.
- DUCOM, G., PUECH, F. P., CABASSUD, C. “Air sparging with flat sheet nanofiltration: a link between wall shear stresses and flux enhancement” *Desalination*, v. 145, pp. 97-102, 2002.

DUCOM, G., CABASSUD, C. “Possible effects of air sparging for nanofiltration of salted solutions” *Dessalination*, v. 156, pp. 267-274, 2003.

FLEMMING, H. C. “Reverse Osmosis Membrane Biofouling” *Experimental Thermal and Fluid Science*, v. 14, pp. 382-391, 1997.

FLEMMING, H. C. “Biofouling in water systems – cases, causes and countermeasures” *Applied Microbiology Biotechnology*, v. 59, pp. 629-640, 2002.

GABELICH, C. J., YUN, T. I., COFFEY, B. M. *et al* “Pilot-scale testing of reverse osmosis using conventional treatment and microfiltration” *Dessalination*, v. 154, pp 207-223, 2003.

HABERT, A. C., BORGES, C. P., NOBREGA, R., 2003, Escola Piloto em Engenharia Química: Processos de Separação com Membranas. Programa de Engenharia Química, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

HABERT, A.C., BORGES, C. P., NÓBREGA R., OLIVEIRA, D. R., *et al*. *Fundamentos e Operação dos Processos de Nanofiltração e Osmose Inversa*, 2005.

HASLAM, J., WILLIS, H. A. “Identification and analysis of plastics” D. Van Nostrand Company, Inc., 2nd edition, New Jersey, USA, 1967.

HORNE, R.A. *Marine Chemistry- The structure of water and the chemistry of the hydrosphere* , Jonh Wiley & Sons, Inc., N.Y., 1969.

<http://bccresearch.com>

<http://dow.com>

<http://www.envolverde.com.br>

<http://www.membranes.com>

JENKINS, H.F., LAPPIN-SCOTT, H. M. “Biofilms adhere to stay” *Microbiology*, v. 9, pp. 9-10, 2001.

LABIB, M.E., LAI, R., TABANI, Y., *et al* *Evaluation of cleaning spiral wound membrane elements with the two-phase flow process*. Water treatment technology program, report n°101, 2003.

LEE, S., ANG, W. S., ELIMLECH, M. “Fouling of reverse osmosis membranes by hydrophilic organic matter: implications for water reuse” *Desalination*, v. 187, pp. 313-321, 2006.

MADAENI, S. S., MANSOURPANAH, Y. “Chemical cleaning of reverse osmosis membranes fouled by whey” *Desalination*, v. 161, pp. 13-24, 2004.

MATTILA-SANDHOLM, T., WIRTANEN, G. “Biofilm formation in the industry: a review.” *Food Reviews International*, v.8 (4), pp.573-603, 1992.

MEYER, B. “Approaches to prevention, removal and killing of biofilms”. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 51, pp. 249-253, 2003.

MILER, J., “Review of Water Resources and Desalination Technologies”, Sandia National Laboratories, 2003.

MUKHOPADHYAY, D. Method and apparatus for high efficiency reverse osmosis operation. US Patent No. 5.925.255, 1999.

MULDER, M. *Basic principles of Membrane Technology*. The Netherlands, Kluwer Academic Publishers, 1987.

- NIVENS, D. E., PALMER, R. Jr., WHITE, D. C. “Continuous nondestructive monitoring of microbial biofilms: A review of analytical techniques.” *Journal of Industrial Microbiology*, v. 15, pp. 263-276, 1995.
- OKITA, W. B., KIRWAN, D. J. “Simulation of secondary metabolite production by immobilized living cells: penicillin production”. *Biotechnology Progress*, v. 2, pp. 83-90, 1986.
- PEARCE, G., TALO, S., CHIDA, K., *et al.* “Pretreatment options for large scale SWRO plants: case studies of UF trials at Kinshasa, Saudi Arabia, and conventional pretreatment in Spain”. *Desalination*, v. 167, pp. 175-189, 2004.
- PEREIRA, C. C., FERRAZ, H. C., DUARTE, L. T. *et al.* “Processos de Separação Avançados Aplicados ao Tratamento e Reciclo de Efluentes de Processo”. *Projeto Integrante do edital Fundo Verde-Amarelo/Finep 02/2002 – 520039/03-3*, 2002.
- PEREIRA, C. C., MONTEIRO, C. A., HABERT, A. C., *et al.* “Microfiltração de água utilizando módulos de fibras ocas para purificação de uso residencial”. *In: 4º Congresso Ibero-americano em Ciência e Tecnologia de Membranas*, pp. 205-210, Florianópolis, Brasil.
- PONTIÉ, M., RAPENNE, S., THEKKEDATH, A., *et al.* “Tools for membrane autopsies and antifouling strategies in seawater feeds: a review.” *Desalination*, v. 181, pp. 75-90, 2005.
- POULSEN, L. V. “Microbial Biofilm in Food Processing”. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie*, v. 32, pp. 321-326, 1999.
- RAUTENBACH, R., ALBRECHT, R. *Membrane Processes*. New York, John Wiley e Sons, 1989.

- RAWLINGS, D. E. “Heavy metal mining using microbes”. *Annual Review of Microbiology*, v. 56, pp. 65-91, 2002.
- SEIDEL, A., ELIMELECH, M. “Coupling between chemical and physical interactions in natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes: implications for fouling control”. *Journal of Membrane Science*, v.203, pp.245-255, 2002.
- SILVERSTEIN, R. M., BASSLER, G. C. “Spectrometric identification of organic compounds” John Wiley & Sons, Inc., 2nd edition, New York, 1967.
- TENG, C. K., HAWLADER, M.N.A., MALEK, A. “An experiment with different pretreatment methods” *Desalination*, v. 156, pp. 51-58, 2003
- VARGAS, G. M. R. “Fibras ocas compostas com camada seletiva hidrofílica para osmose inversa e nanofiltração”, *Exame de qualificação ao doutorado*, PEQ-COPPE, UFRJ, 2006.
- VIAL, D., DOUSSAU, G., GALINDO, R. “Comparison of three pilot studies using Microza membranes for Mediterranean seawater pre-treatment”. *Desalination*, v. 156, pp. 43-50, 2003.
- VROUWENVELDER, J.S., KAPPELHOF, J. W. N. M, HEIJMAN, S. G. J. *et al.* “Tools for fouling diagnostics of NF and RO membranes and assessment of the fouling potential of feed water”. *Desalination*, v. 157, p. 361-365, 2003.
- VROUWENVELDER, J.S., KAPPELHOF, J. W. N. M, HEIJMAN, S. G. J. *et al.* “Diagnostics, prediction and prevention on biofouling of NF and RO membranes”. *Desalination*, v. 139, p. 65-71, 2001.
- XAVIER, J. B., PICIOREANU, C., ALMEIDA, J. S., *et al.* “Monitorização e modelação da estrutura de biofilmes”. *Boletim de Biotecnologia*, pp. 2-13, 2005.

WAGNER, J. *Membrane filtration handbook practical tips and hints*, Osmonics Inc. 2nd, 2001.

WEND, C. F., STEWART, P. S., JONES, W. *et al* “Pretreatment for membrane water treatment systems: a laboratory study” *Water Research*, v. 37, pp. 3367-3378, 2003.

WILBERT, M. C., LEITZ, F., ALBART, E. *et al*, *The desalting and water treatment membrane manual: a guide to membranes for municipal water treatment*. Water treatment technology program, report n°29, 1998.

ZHU, X., ELIMELECH, M. “Colloidal fouling of reverse osmosis membranes: measurements and fouling mechanisms”. *Environmental Science and Technology*, v.31 (12), pp.3654-3662, 1997.

APÊNDICE A

Tabela A.1 - Resultados das análises de sílica sem a MF como pré-tratamento.

Tempo de ensaio (min)	Concentração (mg/L)
65	0,51
1350	0,38
2820	0,38
4275	0,39
8530	0,34
9990	0,29
11445	0,31
12870	0,34
18720	0,29
19740	0,28

APÊNDICE B

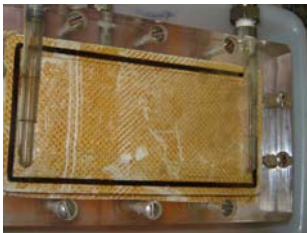

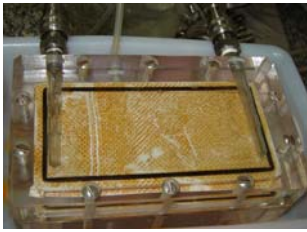
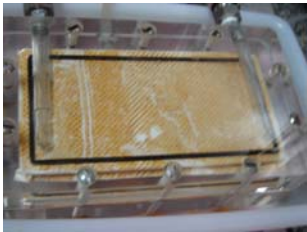
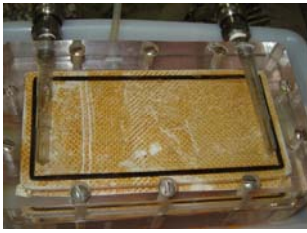
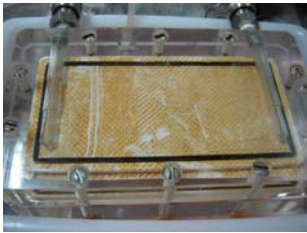
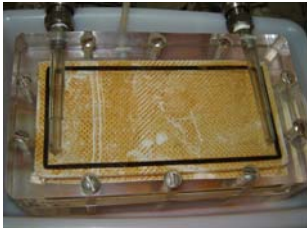
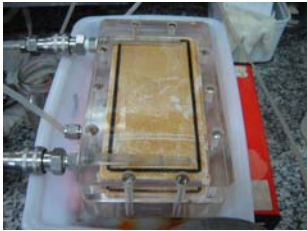

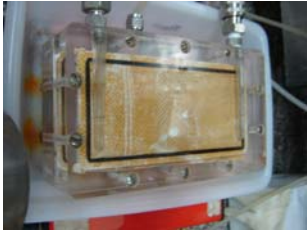
Vazão 1:1	Vazão 1:10
<p>T = 0</p> 	<p>T = 0</p> 
<p>T = 1h</p> 	<p>T = 1h</p> 
<p>T = 2h</p> 	<p>T = 2h</p> 
<p>T = 3h</p> 	<p>T = 3h</p> 
<p>T = 4h</p> 	<p>T = 4h</p> 

FIGURA B.1 – Fotografias da superfície da membrana de OI durante exposição à água microfiltrada e desmineralizada e escoamento bifásico, com relação entre as vazões de solução/ar de 1:1 e 1:10.