

UTILIZAÇÃO DE CAMPO MAGNÉTICO NO CONTROLE DE FORMAÇÃO DE  
INCRUSTAÇÕES INORGÂNICAS EM MEMBRANAS DE OSMOSE INVERSA NO  
TRATAMENTO DE ÁGUAS COM ALTAS CONCENTRAÇÕES DE SAIS

Helga Elisabeth Pinheiro Schlüter

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientadores: Cristiano Piacsek Borges

Helen Conceição Ferraz

Rio de Janeiro  
Setembro de 2014

UTILIZAÇÃO DE CAMPO MAGNÉTICO NO CONTROLE DE FORMAÇÃO DE  
INCRUSTAÇÕES INORGÂNICAS EM MEMBRANAS DE OSMOSE INVERSA NO  
TRATAMENTO DE ÁGUAS COM ALTAS CONCENTRAÇÕES DE SAIS

Helga Elisabeth Pinheiro Schlüter

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ  
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS  
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM  
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

---

Prof. Cristiano Piacsek Borges, D.Sc.

---

Prof. Helen Conceição Ferraz, D.Sc.

---

Prof. Frederico de Araujo Kronemberger, D.Sc.

---

Prof. Ricardo Cunha Michel, D.Sc.

---

Prof. João Crisóstomo Queiroz Neto, D.Sc.

---

Prof. Marco Di Luccio, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

SETEMBRO DE 2014

Schlüter, Helga Elisabeth Pinheiro

Utilização de Campo Magnético no Controle de Formação de Incrustações Inorgânicas em Membranas de Osmose Inversa no Tratamento de Águas com Altas Concentrações de Sais/ Helga Elisabeth Pinheiro Schlüter.

– Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2014.

XVI, 113 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Cristiano Piacsek Borges

Helen Conceição Ferraz

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2014.

Referências Bibliográficas: p. 102-113.

1. Processos com membranas. 2. Osmose Inversa. 3. Campo Magnético. I. Borges, Cristiano Piacsek *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

“A mente que se abre a uma nova ideia, nunca mais volta ao seu tamanho original.”

(Albert Einstein)

## Agradecimentos

Aos queridos orientadores Cristiano e Helen, por todo aprendizado, disponibilidade e paciência.

Aos professores Tito e Leda pelas idéias e sugestões durante os Seminários de Acompanhamento.

Ao Felipe IC por ajudar com tanta prontidão nesta reta final.

Aos novos amigos e colegas do PEQ/COPPE/UFRJ, pelas ajudas no laboratório, pela montagem dos equipamentos, pelas análises. A todo administrativo também.

A todos os professores que passaram pela minha vida.

Aos colegas Cristina Saba e Marcel Melo, pela oportunidade de fazer o Doutorado.

Aos colegas Queiroz e Nei Grimaldi, pelas idéias e ajuda na parte experimental.

Às amigas: Eliane, Cris, Nadia e Pri pelas décadas de amizade.

A família Mutti und Vati e, Kutu. Por terem zelado pela minha educação, não só escolar, mas pelos ensinamentos sobre os valores da vida.

Aos meus amores, Peco e Petutinha. Obrigada pela força e compreensão nos momentos de ausência.

Cada um teve sua grande importância para que este trabalho pudesse ser realizado.

Agradeço a Deus, pela minha vida e manutenção.

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

UTILIZAÇÃO DE CAMPO MAGNÉTICO NO CONTROLE DE FORMAÇÃO DE INCRUSTAÇÕES INORGÂNICAS EM MEMBRANAS DE OSMOSE INVERSA NO TRATAMENTO DE ÁGUAS COM ALTAS CONCENTRAÇÕES DE SAIS

Helga Elisabeth Pinheiro Schlüter

Setembro/2014

Orientadores: Cristiano Piacsek Borges

Helen Conceição Ferraz

Programa: Engenharia Química

As incrustações diminuem muito o tempo de vida útil das membranas de osmose inversa. O objetivo deste trabalho é avaliar a ação do campo magnético na prevenção e controle de incrustações que possam ocorrer na superfície das membranas. Foi utilizada a membrana comercial BW30-4040. Os experimentos foram realizados com soluções salinas de carbonato de cálcio e sulfato de cálcio em diferentes tempos de exposição. Os parâmetros de operação monitorados foram o fluxo e a condutividade das correntes de permeado e concentrado. As condições experimentais utilizadas foram: temperatura de 25 °C, pressão de 30 bar, vazão de 40 L/h e diferentes concentrações de solução. As soluções foram expostas a uma densidade de fluxo de 6.000 G. As membranas demonstraram boa rejeição para carbonatos e sulfatos, tanto na presença quanto na ausência de campo. Para ambas as soluções salinas, o fluxo do permeado apresentou uma queda mais lenta quando a permeação ocorreu em presença de campo magnético. Alterações na morfologia dos cristais de carbonato de cálcio e sulfato de cálcio foram verificadas pelas técnicas de difração de Raios-X e fluorescência de Raios-X e, visualizadas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

THE INFLUENCE OF MAGNETIC FIELD ON SCALE CONTROL IN REVERSE OSMOSIS MEMBRANES ON HIGH SALINE WATER TREATMENT

Helga Elisabeth Pinheiro Schlüter

September/2014

Advisors: Cristiano Piacsek Borges

Helen Conceição Ferraz

Department: Chemical Engineering

Fouling is still a problem without a satisfactory solution in reverse osmosis processes. The fouling development reduces the performance and the membrane time life. The aim of this work was to evaluate the behavior of salts present in different types of water in fouling formation on the membrane surface. A commercial reverse osmosis membrane (BW30-4040) was used. The permeation experiments with carbonates and sulfates solutions were carried out during different times, in which flux and conductivities (of permeate and feed side) were monitored. Temperature, transmembrane pressure, concentration, and the flow of the feeding solution were kept in 25°C, 30 bar, different concentrations, and 40L/h, respectively. Solutions of calcium carbonate and calcium sulfate were prepared and subjected to magnetic fields of 6.000 G. The selected membrane showed great efficiency in the carbonates and sulfates rejection. For both solutions, the flux decline becomes slower when magnetic treatment is used during reverse osmosis processes. The performed studies showed that the flow of solutions through the magnetic field presented a considerable influence on the morphology of the involved salts.

# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>4</b>
2.1 OBJETIVOS.....	4
<b>3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>5</b>
3.1 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS (PSM).....	5
3.2 OSMOSE INVERSA .....	10
3.3 PROPRIEDADES DO SISTEMA SOLUTO-SOLVENTE .....	13
3.3.1 <i>Mecanismos de Cristalização</i> .....	15
3.3.1.1 <i>Nucleação</i> .....	15
3.3.1.2 <i>Crescimento dos cristais</i> .....	17
3.4 TEORIA DO MAGNETISMO.....	18
3.5 APLICAÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO NA PREVENÇÃO DE INCRUSTAÇÕES .....	30
3.6 PROPRIEDADES ELETROCINÉTICAS DOS MATERIAIS .....	35
3.7 POTENCIAL ZETA EM MEMBRANAS DE OSMOSE INVERSA .....	37
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>39</b>
4.1 EQUIPAMENTOS PRINCIPAIS UTILIZADOS NESTE TRABALHO.....	39
4.1.1 DISPOSITIVO MAGNÉTICO (COMPOSTO POR ÍMÃS) .....	39
4.1.2 DISPOSITIVO ELETROMAGNÉTICO.....	40
4.2 SISTEMA DE OSMOSE INVERSA .....	44
4.3 OUTROS EQUIPAMENTOS .....	47
4.4 SOLUÇÕES SALINAS.....	47
4.5 ENSAIOS DE AVALIAÇÃO .....	49
4.5.1 <i>Avaliação do Efeito do Campo Magnético (gerado por ímãs) sobre a Condutividade das Soluções Salinas</i> .....	49
4.5.2 <i>Avaliação do Efeito do Campo Magnético (gerado por ímãs) sobre as Cargas na Superfície das Membranas de Osmose Inversa</i> .....	50
4.5.3 <i>Avaliação do Efeito do Campo Magnético (gerado por solenóides) sobre a Condutividade das Soluções Salinas</i> .....	52
4.5.4 <i>Avaliação da Magnetização Remanescente</i> .....	53
4.5.5 <i>Avaliação do Efeito do Campo Magnético (gerado por solenóides) sobre a Morfologia dos Cristais</i> .....	53
4.5.6 <i>Avaliação do Efeito do Campo Magnético (gerado por solenóides) sobre o Desempenho das membranas de Osmose Inversa</i> .....	54
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>57</b>
5.1 DISPOSITIVO MAGNÉTICO (COMPOSTO POR ÍMÃS) .....	58

5.1.1	<i>Comportamento da Densidade de Fluxo x Distância entreferro</i>	58
5.1.2	<i>Efeito do Campo Magnético (gerado por ímãs) sobre a Condutividade das Soluções Salinas</i>	58
5.1.3	<i>Efeito do Campo Magnético (gerado por ímãs) sobre as Cargas na Superfície das Membranas de Osmose Inversa</i>	63
5.2	<b>DISPOSITIVO ELETROMAGNÉTICO (COMPOSTO POR SOLENÓIDES)</b>	65
5.2.1	<i>Comportamento da Densidade de Fluxo x Corrente</i>	65
5.2.2	<i>Efeito do Campo Magnético (gerado por solenóides) sobre a Condutividade das Soluções Salinas</i>	66
5.2.3	<i>Efeito da Magnetização Remanescente</i>	73
5.2.4	<i>Efeito do Campo Magnético (gerado por solenóides) sobre a Morfologia dos Cristais</i>	74
5.2.5	<i>Efeito do Campo Magnético (gerado por solenóides) sobre o Desempenho das Membranas de Osmose Inversa</i>	81
<b>6.</b>	<b>CONCLUSÕES E SUGESTÕES</b>	<b>98</b>
<b>7.</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>102</b>

# ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1: Fenômeno da polarização da concentração (Baker, 2004). .....	7
Figura 3.2: Queda de fluxo permeado com o tempo de operação. Fenômenos de polarização de concentração e formação de incrustações (“fouling”) (adaptada de Schulz, 2005). .....	8
Figura 3.3: O Processo de Osmose e a Osmose Inversa (adaptada de Elquifis). .....	11
Figura 3.4: Parte de um diagrama de fases sólido-líquido para um sistema binário (adaptada de Nývlt <i>et al.</i> , 1985). .....	14
Figura 3.5: Mecanismos de nucleação (Nývlt <i>et al.</i> , 1985). .....	15
Figura 3.6: Velocidades de nucleação em função da supersaturação (Seckler <i>et al.</i> , 1998). .....	16
Figura 3.7: (a) Domínios magnéticos desalinhados e (b) Domínios magnéticos alinhados. ....	20
Figura 3.8: Orientação dos dipolos magnéticos em campo nulo e temperatura ambiente, e curvas de M versus H para as diferentes classes de materiais magnéticos (Moskowitz, 2006). .....	26
Figura 3.9: Ciclo de histerese de um material magnético. ....	27
Figura 3.10: Evolução da densidade de energia ( $\text{kJ/m}^3$ ) dos ímãs permanentes ao longo dos anos (adaptada de Queiroz <i>et al.</i> , 2011). .....	29
Figura 3.11: O segundo quadrante das curvas de histerese de alguns materiais de ímãs permanentes, onde se pode observar a diferença de níveis da densidade de fluxo remanescente e campo coercitivo entre os antigos materiais (Ferrites e Alnicos) e os ímãs de alta ener. ....	30
Figura 3.12: Modelo de camada elétrica dupla. ....	35
Figura 3.13: Ilustração da distribuição de contra-íons em torno de uma partícula positivamente carregada em solução(a) (Hotza, 1997). Perfil de decaimento do potencial electrocinético para esta partícula (b) (Varanda, 1999). ....	36
Figura 3.14: Estrutura do acetato de celulose. ....	37
Figura 3.15: Estrutura da poliamida. ....	38
Figura 4.1: Fotografia (a) e (b) esquema do aparato dispositivo magnético. ....	39
Figura 4.2: Foto do Dispositivo Eletromagnético (Manual do Dispositivo Eletromagnético - Magmax, 2009). ....	41

Figura 4.3: Diagrama (a) e fotos (b) e (c) do dispositivo antiincrustante.....	42
Figura 4.4: Foto do dispositivo antiincrustante utilizando o shunt magnético.....	44
Figura 4.5: Esquema simplificado do sistema de osmose inversa para o desenvolvimento do trabalho.....	45
Figura 4.6(a) e (b): Célula em aço inox utilizada nos experimentos de osmose inversa.	45
Figura 4.7: Diagrama geral dos ensaios de avaliação.....	49
Figura 4.8: Desenho esquemático da célula para superfícies planas (Manual do SurPass, 2009).....	51
Figura 4.9: Esquema de colocação da membrana no equipamento. ....	52
Figura 4.10: Esquema (a) e Foto (b) da região de amostragem da membrana. ....	55
Figura 5.1: Comportamento da densidade de fluxo em função da variação da distância entreferro para o dispositivo magnético. ....	58
Figura 5.2 (a): Variação da condutividade das amostras de água destilada, microfiltrada e deionizada, quando expostas à densidade de fluxo magnético por 20 segundos, 2 minutos e 5 minutos. (b): Variação da condutividade das soluções de carbonato de cálcio 0,002 M quando expostas à densidade de fluxo magnético por 20 segundos, 2 minutos e 5 minutos. (c): Variação da condutividade das soluções de carbonato de cálcio 0,1 M quando expostas à densidade de fluxo magnético por 20 segundos, 2 minutos e 5 minutos. (d): Variação da condutividade das soluções de carbonato de cálcio 1,0 M quando expostas à densidade de fluxo magnético por 20 segundos, 2 minutos e 5 minutos. (e): Variação da condutividade das soluções de sulfato de magnésio heptahidratado 0,002 M quando expostas à densidade de fluxo magnético por 20 segundos, 2 minutos e 5 minutos. (f): Variação da condutividade das soluções de sulfato de magnésio heptahidratado 0,1 M quando expostas à densidade de fluxo magnético por 20 segundos, 2 minutos e 5 minutos. (g): Variação da condutividade das soluções de sulfato de magnésio heptahidratado 1,0 M quando expostas à densidade de fluxo magnético por 20 segundos, 2 minutos e 5 minutos. ....	62
Figura 5.3: Variação do potencial zeta da membrana CTA-16 antes e após exposição da membrana a uma densidade de fluxo magnético de 480 G durante 40 minutos. ...	63
Figura 5.4: Variação do potencial zeta da membrana CTA-16 em função do pH na presença de uma solução com $1,8 \times 10^{-3} \text{M}$ de $\text{CaCO}_3$ , antes e após exposição da solução salina a uma densidade de fluxo magnético de 480 G durante 40 minutos. ....	64

Figura 5.5: Comportamento da densidade de fluxo magnético em função da distância entreferro e da corrente elétrica para o dispositivo eletromagnético.....	65
Figura 5.6: Comportamento da densidade de fluxo magnético em função da distância entreferro e da corrente elétrica, para o dispositivo eletromagnético utilizando o shunt magnético.....	66
Figura 5.7: Variação da condutividade da água destilada, microfiltrada e deionizada (ADMD) quando exposta ao campo magnético em diferentes tempos de exposição. ....	67
Figura 5.8 (a): Variação da condutividade das soluções de carbonato de cálcio 0,002 M quando expostas à densidade de fluxo magnético por 20 segundos, 2 minutos e 5 minutos. (b): Variação da condutividade das soluções de carbonato de cálcio 0,1 M quando expostas à densidade de fluxo magnético por 20 segundos, 2 minutos e 5 minutos. (c): Variação da condutividade das soluções de carbonato de cálcio 1,0 M quando expostas à densidade de fluxo magnético por 20 segundos, 2 minutos e 5 minutos. (d): Variação da condutividade das soluções de sulfato de magnésio heptahidratado 0,002 M quando expostas à densidade de fluxo magnético por 20 segundos, 2 minutos e 5 minutos. (e): Variação da condutividade das soluções de sulfato de magnésio heptahidratado 0,1 M quando expostas à densidade de fluxo magnético por 20 segundos, 2 minutos e 5 minutos. (f): Variação da condutividade das soluções de sulfato de magnésio heptahidratado 1,0 M quando expostas à densidade de fluxo magnético por 20 segundos, 2 minutos e 5 minutos. ....	70
Figura 5.9: Magnetização remanescente das soluções carbonato de cálcio em diferentes concentrações após a exposição por 5 minutos ao campo magnético. ....	73
Figura 5.10: Magnetização remanescente da solução de sulfato de cálcio após a exposição por 5 minutos ao campo magnético.....	74
Figura 5.11: Difratoograma de Raios-X da membrana de acetado de celulose com tamanho médio de poros de 0,45 $\mu$ m. (a) Branco. (b) Após contato com água sem exposição ao campo magnético; (c) Após contato com a água que foi exposta ao campo magnético.....	75
Figura 5.12: Difratoogramas do material filtrado da solução de carbonato de sódio 0,1M. (a) Após contato com a solução sem exposição ao campo magnético e (b) Após contato com a solução que foi exposta ao campo magnético.....	76
Figura 5.13: DRX da membrana pela qual foi filtrada a solução de sulfato de cálcio 0,1M sem exposição ao campo.....	77

Figura 5.14: Difratoograma do material filtrado da solução de sulfato de cálcio 0,1M, após exposição ao campo magnético.....	78
Figura 5.15: DRX da membrana pela qual foi filtrada a solução de carbonato de cálcio 0,1M sem exposição ao campo.....	79
Figura 5.16: Difratoograma da membrana pela qual foi filtrada a solução de carbonato de cálcio 0,1M, após exposição ao campo magnético. Marcações em verde correspondem ao polimorfo calcita. Marcações em azul correspondem ao polimorfo aragonita. ....	80
Figura 5.17: Caracterização da membrana BW30-4040 com a água destilada, microfiltrada e deionizada. ....	82
Figura 5.18 (a): Comparação do fluxo do permeado com solução de carbonato de cálcio na concentração de $2,5 \times 10^{-5}$ M na presença e na ausência da exposição ao campo magnético (pressão aplicada de 30 bar). (b): Comparação entre o comportamento do fluxo do permeado dos experimentos com solução de carbonato de cálcio na concentração de $3,3 \times 10^{-5}$ M na presença e na ausência da exposição ao campo magnético (pressão aplicada de 30 bar). (c): Comparação entre o comportamento do fluxo do permeado dos experimentos com solução de carbonato de cálcio na concentração de $5,2 \times 10^{-5}$ M na presença e na ausência da exposição ao campo magnético (pressão aplicada de 30 bar).....	84
Figura 5.19: Fotomicrografias (aumento de 20.000x) da superfície das membranas utilizadas nos testes de permeação da soluções de carbonato de cálcio com ou sem exposição ao campo magnético. (a) $2,5 \times 10^{-5}$ M, (b) $2,8 \times 10^{-5}$ M, (c) $3,3 \times 10^{-5}$ M, (d) $3,8 \times 10^{-5}$ M, (e) $5,2 \times 10^{-5}$ M.....	87
Figura 5.20: Fotomicrografia (aumento de 50.000x) da superfície da membrana utilizada no ensaio com solução de $\text{CaCO}_3$ $5,2 \times 10^{-5}$ M, com ausência de exposição ao campo magnético. ....	87
Figura 5.21: Fotomicrografia (aumento de 100x) e espectro de EDS da superfície das membranas utilizadas nos testes com diferentes concentrações de carbonato na ausência de exposição ao campo magnético. (a) $2,5 \times 10^{-5}$ M (b) $2,8 \times 10^{-5}$ M (c) $3,3 \times 10^{-5}$ M (d) $3,8 \times 10^{-5}$ M (e) $5,2 \times 10^{-5}$ M.....	90
Figura 5.22: Comportamento do fluxo do permeado utilizando soluções de sulfato de cálcio com concentração de $2,06 \times 10^{-2}$ M, na ausência e na presença de campo magnético (pressão aplicada de 30 bar).....	91

Figura 5.23: Fotomicrografias da superfície das membranas utilizadas nos testes com soluções com  $2,06 \times 10^{-2} \text{M}$  de sulfato de cálcio. (a) 5.000x, (b) 2.000x (c) 300x. . 93

Figura 5.24: Fotomicrografias e espectro de EDS da superfície das membranas utilizadas nos testes de soluções com  $2,06 \times 10^{-2} \text{M}$  de sulfato de cálcio. (a) 100x, (b) 300x. .... 95

Figura 5.25: Curvas do fluxo do permeado com solução de sulfato de cálcio  $2,06 \times 10^{-2} \text{M}$ , sendo uma das curvas representando a permeação com campo magnético desligado inicialmente e ligado após 90 minutos de permeação e a outra representando a permeação com campo magnético ligado inicialmente e desligado após 90 minutos de permeação (pressão aplicada de 30 bar). .... 97

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 – Técnicas para melhorar o fluxo de permeado (Fonte: Zaidi <i>et al.</i> , 1992). ..	9
Tabela 3.2– Principais termos e unidades magnéticas (Fonte: Handbook of Chemistry and Physics 95th Edition). .....	23
Tabela 3.3– Principais termos e unidades magnéticas (Fonte: Handbook of Chemistry and Physics 95th Edition). .....	24
Tabela 4.1– Propriedades da membrana CTA-16 12011332 (Fonte: Lenntech).....	40
Tabela 4.2 – Valores de concentração das soluções utilizados nos ensaios. ....	48
Tabela 4.3– Valores das solubilidades dos sais utilizados (Fonte: Handbook of Chemistry and Physics 95th Edition). .....	49
Tabela 4.4– Propriedades da membrana BW 30-4040 (Fonte: Lenntech). .....	54
Tabela 5.1– Valores de taxa de aumento das condutividades das amostras utilizadas nos ensaios após exposição ao campo magnético. ....	72
Tabela 5.2– Valores de fluxo do permeado e rejeição obtidos com as soluções salinas de carbonato de cálcio (pressão aplicada de 30 bar). ....	85
Tabela 5.3 – Valores de fluxo do permeado e rejeição obtidos com as soluções salinas de sulfato de cálcio (pressão aplicada de 30 bar). ....	92

# ÍNDICE DE EQUAÇÕES

$R = (Ca - Cp) / Ca = 1 - Cp / Ca$ - Equação 3.3.1 .....	6
$\mu_i = \mu_i(T, P, x_i)$ - Equação 3.2 .....	11
$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(a_i)$ - Equação 3.3 .....	11
$\mu_{i,1}(T, P_1, x_{i,1}) = \mu_{i,2}(T, P_2, x_{i,2})$ - Equação 3.4 .....	12
$P_1 - P_2 = \Delta\pi = -(RT/V_i) \ln(a_{i,1}/a_{i,2})$ - Equação 3.5.....	12
$\ln a_i \cong (1 - x_i) \cong -x_i$ - Equação 3.6 .....	12
$\pi_i = c_i \cdot RT$ - Equação 3.7 .....	12
$\pi_i = \beta \cdot c_i \cdot RT$ - Equação 3.8 .....	12
$\beta = 1 + (\nu - 1)\alpha$ - Equação 3.9.....	12
$\beta = f^0 \nu$ - Equação 3.10 .....	12
$\pi_i = B_1 c_i + B_2 c_i^2 + B_3 c_i^3$ - Equação 3.11.....	13
$e = (B \bullet \nu) * L$ - Equação 3.12 .....	21
$F = (I \bullet B) * L$ - Equação 3.13.....	21
$B = \mu_o(H + M)$ - Equação 3.14.....	22
$B = \mu_o H$ - Equação 3.15.....	22
$X = M / H$ - Equação 3.16 .....	23
$\mu_i = (B / \mu_o H)$ - Equação 3.17.....	23
$\xi = Us\mu L / \Delta P \epsilon \epsilon_0 AR$ - Equação 4.1 .....	51
$L/A = KR$ - Equação 4.2.....	51
$\xi = Us\mu k / \Delta P \epsilon \epsilon_0$ - Equação 4.3 .....	52

# 1. INTRODUÇÃO

Os recursos hídricos são bens valiosos que fazem parte da maioria das atividades produtivas que o homem desenvolveu, cumprindo importante papel biológico e social, já que não há vida sem água. Neste contexto, a crescente escassez mundial de água potável é uma preocupação iminente neste novo milênio. Para combater essa escassez, vários países vêm tentando explorar fontes alternativas. Entre as soluções em estudo, uma tem se destacado nas últimas décadas: a dessalinização de águas salobras e da água do mar por processos de separação com membranas (PSM) (Carvalho, 2005).

Atualmente sabe-se que, a fim de se otimizar a recuperação do petróleo, a injeção de água deve ser iniciada tão cedo quanto possível, de forma a se evitar a depressurização do reservatório. A disponibilidade, o custo e outras características apresentadas pela água fazem com que ela seja o principal fluido utilizado na recuperação secundária do petróleo. A injeção de água é classificada como um método secundário de recuperação e estima-se que a injeção de água possibilite uma recuperação adicional de 15 a 20% do óleo presente no reservatório, aumento significativo na recuperação do petróleo.

Dependendo da localização dos campos produtores e da disponibilidade de água, diversos tipos de água têm sido utilizados com esse propósito: água de aquíferos, de rios, do mar, e a própria água produzida. Em campos *offshore*, a injeção de água do mar é priorizada devido à grande disponibilidade. Isso, entretanto, não inviabiliza a reinjeção de água produzida, estratégia essa adotada em alguns campos produtores. Já em campos terrestres normalmente torna-se vantajoso reinjetar a água produzida, apesar das dificuldades técnicas encontradas no tratamento desta para adequá-la a reinjeção. Os custos econômicos e sociais associados à captação e tratamento de grandes volumes de água doce para injeção, as restrições ambientais crescentes ao descarte da água produzida, bem como a disponibilidade de espaço e instalações para o seu adequado tratamento antes da reinjeção, têm tornado a reinjeção de água produzida uma alternativa bastante interessante em campos terrestres. Além de minimizar os problemas relacionados ao descarte final da água produzida, essa alternativa proporciona uma

economia de água doce de boa qualidade, a qual fica assim disponível para fins mais nobres, como o consumo humano.

Além da disponibilidade de água e viabilidade do seu tratamento, a escolha do tipo de água a ser injetado depende fortemente das características do reservatório (permeabilidade, composição mineralógica etc.). A compatibilidade da água com a formação receptora deve ser garantida a fim de se evitar problemas tais como tamponamento do reservatório, acidificação (*souring*) ou precipitação de sais pouco solúveis (Ramalho *et al.*, 2006).

As incrustações inorgânicas, que são depósitos de minerais sólidos, resultam da precipitação de sais parcialmente solúveis inorgânicos, que se formam sobre as superfícies. O processo é influenciado por mudanças na concentração, temperatura e no pH, que alteram a solubilidade desses cristais incrustantes presentes em um meio aquoso (Faruk *et al.*, 2000; Donaldson *et al.*, 1987; Farshad *et al.*, 2002; Holysz *et al.*, 2002). Ou ainda, pela combinação dos fatores: mudança de pressão, impurezas, aditivos, variação da vazão, e vaporização de gás e mistura de águas incompatíveis.

As deposições por sais insolúveis (*mineral scale*) mais comumente encontradas em ambientes de produção de petróleo são: sulfato de cálcio ( $\text{CaSO}_4$ ), carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), sulfato de bário ( $\text{BaSO}_4$ ), sulfato de estrôncio ( $\text{SrSO}_4$ ), carbonato de ferro (II) ( $\text{FeCO}_3$ ) e hidróxido de ferro (II) ( $\text{Fe(OH)}_2$ ) (Reis, 2011). Como estas incrustações são duras e relativamente de baixa solubilidade, existem apenas alguns processos para a sua remoção e medidas preventivas, tais como o uso de tratamentos químicos com antiincrustantes. Entretanto, há muito gasto de tempo e de recursos, com intervenções periódicas e, além disso, hoje existem restrições ambientais a esse tipo de tratamento químico (Knez *et al.*, 2005).

A água produzida apresenta sais em sua composição, tais como cloretos, sulfatos e carbonatos de sódio, cálcio, bário e magnésio, dentre outras espécies químicas, que podem provocar a corrosão e a formação de depósitos inorgânicos. Destacam-se a incrustação de carbonato de cálcio, obtida a partir da decomposição do bicarbonato solúvel, e as incrustações de sulfato de bário, de cálcio e de estrôncio, formadas a partir do contato da água de formação, rica em bário, cálcio e estrôncio, com

a água do mar, rica em sulfato, que é injetada para manter a pressão do reservatório. Em alguns casos, o sistema de tratamento de água contém Unidades de Remoção de Sulfato (URS) a fim de evitar a ocorrência de incrustações. Um benefício adicional da injeção de água dessulfatada é a menor propensão à ocorrência de acidificação (*souring*) do reservatório causada pelo desenvolvimento de bactérias redutoras de sulfato (BRS) (Ramalho *et al.*, 2006). Devido às questões ambientais, existe uma grande tendência ao descarte zero, com isso a questão da reinjeção da água produzida ganhará cada vez mais importância.

Tendo em vista a necessidade de tratamento da água do mar e da água produzida para torná-la adequada à injeção e reinjeção (respectivamente) em poços de petróleo, com especial interesse na remoção de íons bivalentes como sulfatos e carbonatos, os processos de separação com membranas de nanofiltração e osmose inversa são indicados devido a sua alta seletividade, facilidade de combinação com os processos clássicos e simplicidade de escalonamento.

A principal limitação para a utilização de membranas em plantas de processo de tratamento de água é a formação de incrustações (Potts *et al.*, 1981). As incrustações provocam uma diminuição no fluxo de água através da membrana e um aumento na passagem de íons, afetando o desempenho e a vida útil das membranas (Elimelech *et al.*, 1996). As incrustações que aparecem nas membranas de osmose inversa podem ser classificadas em quatro categorias: (1) sais pouco solúveis (2), matéria biológica (3), compostos orgânicos, e (4) partículas coloidais (Potts *et al.*, 1981).

Como a redução do fluxo permeado por deposição de compostos inorgânicos é um dos efeitos mais nocivos para o desempenho dos sistemas de osmose inversa, o estudo de uma tecnologia atuando nas propriedades interfaciais das soluções aquosas que as tornem capazes de minimizar a possibilidade de incrustação é de grande relevância para a tecnologia dos processos com membranas.

Como forma de prevenção ao aparecimento de incrustações, a utilização do tratamento magnético é interessante porque pode diminuir ou mesmo eliminar a necessidade da utilização de produtos químicos antiincrustantes. Trata-se de uma tecnologia limpa, de baixo custo, fácil montagem e que dispensa manutenção.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivos**

O objetivo geral deste trabalho foi estudar a ação do campo magnético sobre o desenvolvimento de incrustações inorgânicas sobre a superfície de membranas no decorrer do processo de osmose inversa.

Para o cumprimento do objetivo geral foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- Avaliar o efeito do campo magnético sobre a condutividade de soluções contendo os sais mais comumente responsáveis pela formação de incrustações;
- Investigar a ação do campo magnético sobre o tipo e morfologia dos cristais formados;
- Caracterizar a permanência da indução magnética;
- Avaliar o desempenho do processo de osmose inversa em presença de campo magnético.

### 3. Fundamentação Teórica

*Neste capítulo são abordados os principais aspectos relacionados a este estudo, procurando resumir os fundamentos teóricos e os avanços registrados na literatura. Neste sentido, será apresentada uma visão sobre os Processos de Separação por Membranas (PSM), destacando-se a Osmose Inversa e suas principais limitações, tais como a polarização de concentração e as incrustações.*

*Como este trabalho envolve a utilização de campo magnético atuando sobre soluções salinas, além dos conceitos de magnetismo, serão apresentados os conceitos envolvendo as propriedades do sistema soluto-solvente e as propriedades eletrocinéticas dos materiais.*

#### 3.1 Processos de Separação por Membranas (PSM)

A indústria química é fundamentalmente uma indústria de transformação e, para chegar aos produtos finais com as especificações desejadas, é necessário separar, concentrar e purificar as espécies químicas presentes nas diferentes correntes resultantes dessas transformações. Este, sem dúvida tem sido um grande desafio da indústria química, desde seus primórdios.

Como vantagens dos PSM, podem ser citadas: alta seletividade, apresentando-se em algumas aplicações como a única alternativa de separação, e a separação de termolábeis, pois como, via de regra, os PSM são operados a temperatura ambiente, podem ser aplicados no fracionamento de misturas envolvendo substâncias termossensíveis (Habert *et al.*, 2006). Diversos fatores contribuíram para o avanço científico e tecnológico dos PSM, ocorrido nos últimos 30 anos. Dentre estes podemos citar o menor consumo de energia em comparação com os processos de separação tradicionais, a flexibilidade operacional devido ao fato dos PSM serem mais compactos e a obtenção de produtos finais com melhor qualidade (Campos, 2000).

As membranas empregadas nestes processos podem ser classificadas em duas grandes categorias, como densas e porosas. As características da superfície da

membrana que está em contato com a solução é que definem sua classificação. Tanto as membranas densas quanto as porosas podem ser isotrópicas ou anisotrópicas, conforme apresentem ou não as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura.

O modelo de transporte em membranas porosas refere-se ao escoamento pelos poros, através do qual as moléculas são transportadas por convecção. Neste caso, a separação ocorre por exclusão por tamanho. O outro modelo é da solução-difusão, no qual as espécies dissolvem-se no material da membrana densa e difundem através dela, no sentido de diminuir o gradiente de concentração. A corrente tratada é fracionada devido às diferenças de solubilidade entre os compostos a serem separados e o material da membrana (etapa de natureza termodinâmica) e da difusão das mesmas através do filme polimérico (etapa de natureza cinética) (Baker, 2004).

Segundo Strathmann (2001), as propriedades que determinam o desempenho ou a eficiência de uma membrana são alta seletividade e fluxo permeado, além de boa estabilidade mecânica, térmica e química sob as condições de operação, baixa tendência à formação de incrustações e boa compatibilidade com o ambiente de operação.

A seletividade de uma membrana por uma mistura é geralmente expressa, para as membranas porosas, pela rejeição ( $R$ ). O soluto é parcialmente ou completamente retido, enquanto o solvente (geralmente água), passa pela membrana. O coeficiente de rejeição é definido pela Equação 3.1:

$$R = (C_a - C_p) / C_a = 1 - C_p / C_a \quad \text{Equação 3.1}$$

Na qual  $C_a$  é a concentração de soluto na alimentação e  $C_p$  é a concentração de soluto no permeado.

Quando se processa uma solução utilizando PSM, independente de a operação ser do tipo frontal ou tangencial haverá um aumento da concentração da espécie não

permeável na região próxima à superfície da membrana. No regime estabelecido, a retrodifusão deste soluto para o seio da solução leva à formação de um perfil de concentração deste composto entre a superfície da membrana e o seio desta. Este fenômeno é conhecido como polarização da concentração (Figura 3.1).

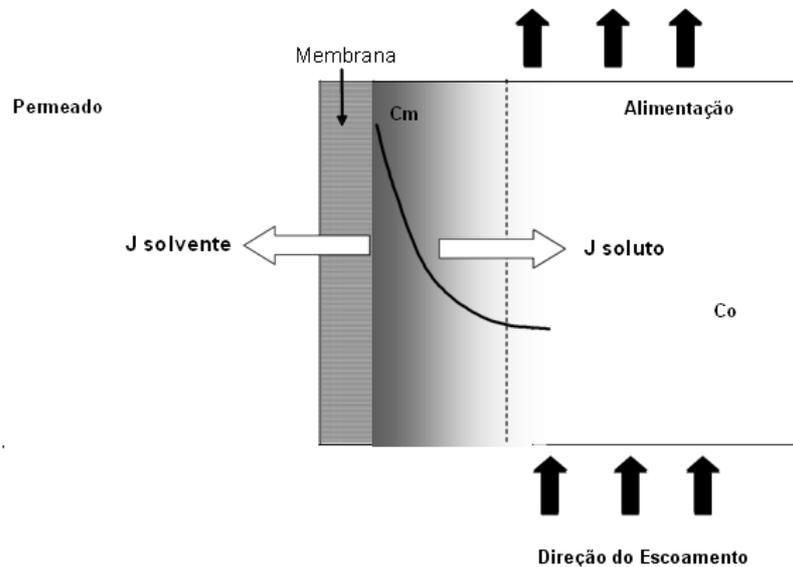


Figura 3.1: Fenômeno da polarização da concentração (Baker, 2004).

O fenômeno da polarização de concentração se estabelece rapidamente, provocando uma queda inicial acentuada de fluxo permeado e decréscimo rejeição do soluto. Porém, na maioria dos casos, o que se observa é um decréscimo contínuo de fluxo com o tempo de operação, indicando que outros fenômenos, em adição à inevitável polarização da concentração, estão presentes. Esta variação continuada do fluxo do permeado com o tempo é atribuída a possíveis alterações na membrana provocada pelas espécies presentes na solução processada. O conjunto dessas alterações é conhecido como incrustação (*fouling*) da membrana e, em alguns casos, pode levar a um fluxo tão baixo capaz de inviabilizar uma dada aplicação. A extensão deste fenômeno depende da natureza da solução problema, do tipo de membrana, mas, principalmente das condições de operação do sistema. A Figura 3.2 mostra a queda no fluxo de permeado causada pelos fenômenos de “fouling” e polarização da concentração (Habert *et al.*, 2006).

Deve ser destacado que o fenômeno da polarização de concentração é reversível, ou seja, o fluxo inicial pode ser recuperado interferindo-se nas condições

operacionais. Já os fenômenos que constituem a incrustação são considerados total ou parcialmente irreversíveis (Habert *et al.*, 2006).

Dentre os principais fenômenos que contribuem para a incrustação, destacam-se:

- adsorção de moléculas de soluto na superfície da membrana e/ou no interior de seus poros: as interações físico-químicas entre o soluto e a membrana tornam pouco importantes os efeitos da transferência de massa associados à retrodifusão ou ao arraste promovido pela hidrodinâmica do escoamento;
- entupimento dos poros por moléculas ou partículas em suspensão: trata-se da ação mecânica de bloqueio de poros, que pode ocorrer tanto na superfície da membrana como no seu interior, dependendo da morfologia da membrana;
- depósito de material em suspensão sobre a superfície da membrana com formação de uma espécie de torta: no caso de soluções de macromoléculas, pode-se atingir uma concentração próxima à superfície da membrana suficientemente elevada, de modo a ocorrer gelificação do soluto nesta região. Solutos de baixa massa molar como sais, por exemplo, podem atingir o limite de solubilidade e precipitar na superfície da membrana.

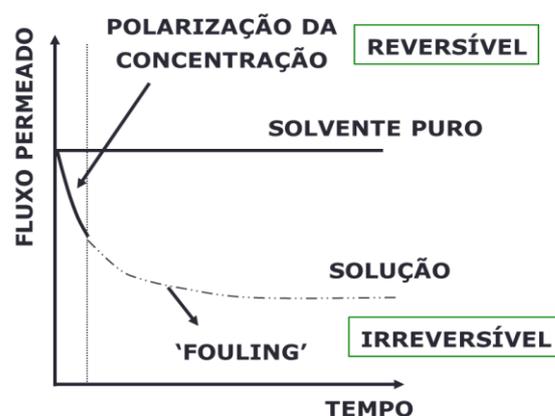


Figura 3.2: Queda de fluxo permeado com o tempo de operação. Fenômenos de polarização de concentração e formação de incrustações (“fouling”) (adaptada de Schulz, 2005).

Várias técnicas podem ser empregadas para minimizar o efeito de declínio de fluxo durante a operação com membranas. A Tabela 3.1 ilustra algumas dessas técnicas.

Tabela 3.1 – Técnicas para melhorar o fluxo de permeado (Fonte: Zaidi *et al.*, 1992).

Métodos Indiretos	Métodos Diretos
Pré-tratamento (químico/filtração)	Limpeza hidráulica ou química periódica
Tratamento da superfície da membrana	Limpeza mecânica periódica
Seleção de condições ótimas de operação	Pulso inverso de permeado ou gás (retrolavagem)
Seleção do modo apropriado de operação	Uso de promotores de turbulência
	Uso de partículas abrasivas
	Membranas rotatória/vibratórias
	Lâmina rotatória na superfície da membrana;
	Uso de ultrassom.

Os efeitos dos fenômenos citados podem ser minimizados por uma escolha ótima dos parâmetros operacionais, principalmente a velocidade de escoamento da alimentação. A operação do sistema com velocidades elevadas (alto número de Reynolds) e pressão reduzida provoca uma diminuição da espessura da camada limite e minimiza a formação de incrustações, pois reduz a polarização de concentração e, como consequência, diminui a concentração na interface com a membrana.

A operação conduzida com baixa diferença de pressão através da membrana, por diminuir o fluxo permeado, diminui o aporte de soluto em direção à superfície da membrana e a variação de sua concentração. Como os fenômenos de adsorção e de eventual precipitação do soluto sobre a membrana dependem fundamentalmente da concentração do soluto próximo à superfície da membrana, eles serão minimizados. O fato de se trabalhar com diferenças de pressões baixas e, portanto, com fluxos

permeados menores, pode parecer uma incoerência. No entanto, os resultados, principalmente para tempos longos de operação, podem ser muito superiores. Em determinadas condições, a formação de incrustações é bem menor e o fluxo permeado se estabiliza mais rapidamente e em valores superiores aos dos fluxos “estáveis”, quando se trabalha em condições mais severas de pressão. O fluxo inicial no caso de pressões maiores é mais elevado, mas este cai rapidamente com o tempo de operação.

Dentre os processos com membranas mais empregados em escala industrial, a osmose inversa é utilizada quando se deseja reter solutos de baixa massa molar, tais como sais inorgânicos dissolvidos e pequenas moléculas orgânicas. 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).

### **3.2 Osmose Inversa**

Quando uma membrana semipermeável (permeável somente ao solvente) separa uma solução de um determinado soluto do solvente puro, ou de uma solução de menor concentração, haverá um fluxo de solvente no sentido solvente puro para a solução, ou da solução diluída para a solução concentrada (Figura 3.3 (a)). Isso ocorre porque a presença do soluto ocasiona uma queda no potencial químico do solvente na solução, provocando um gradiente de potencial químico entre os dois lados da membrana. (Habert *et al.*, 2006).

O fluxo de solvente continua neste sentido até que o equilíbrio seja estabelecido. Em se tratando de solvente puro, este equilíbrio jamais pode ser atingido por igualdade de concentração, uma vez que a membrana é impermeável ao soluto. No entanto, à medida que o solvente passa para a solução aumenta a pressão no lado da solução. Desta forma, pode-se chegar a uma situação onde a queda do potencial químico do solvente devido à presença do soluto é equivalente ao aumento do potencial químico devido ao aumento de pressão do sistema. Nesta situação não haverá mais força motriz para o transporte do solvente no sentido do solvente puro para a solução, ou da solução diluída para a solução concentrada. Considera-se, então, que o equilíbrio osmótico foi atingido. A diferença de pressão entre os dois lados da membrana é

definida como sendo a diferença de pressão osmótica,  $\Delta\pi$ , (Figura 3.3 (b)), entre duas soluções. Caso haja solvente puro em um dos lados da membrana a diferença de pressão representará a pressão osmótica da solução (Habert *et al.*, 2006).

Ao se aplicar pelo lado da solução mais concentrada uma diferença de pressão entre as duas soluções,  $\Delta P > \Delta\pi$ , o potencial químico do solvente na solução concentrada será maior do que o potencial químico do solvente puro ou do solvente na solução mais diluída. A consequência é uma inversão no sentido do fluxo osmótico, ou seja, o solvente escoo do lado da solução mais concentrada para o lado do solvente puro (Figura 3.3 (c)).

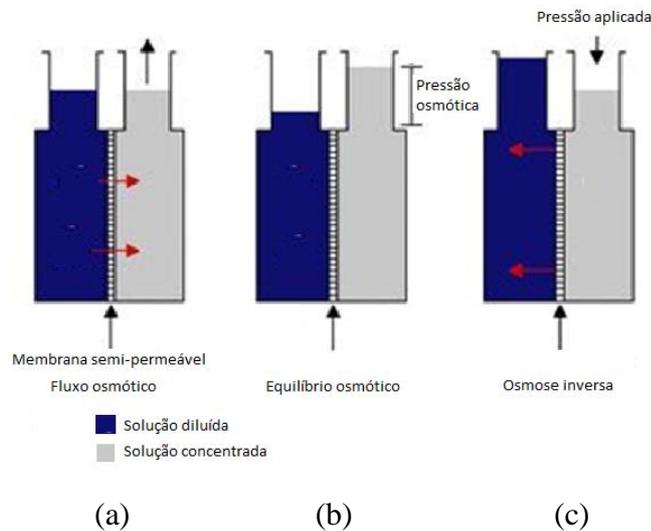


Figura 3.3: O Processo de Osmose e a Osmose Inversa (adaptada de Elquifis).

O potencial químico é uma função da concentração, temperatura e pressão, ou seja:

$$\mu_i = \mu_i(T, P, x_i) \quad \text{Equação 3.2}$$

Por outro lado, o potencial químico de um componente numa solução é expresso por:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(a_i) \quad \text{Equação 3.3}$$

sendo  $\mu_i^0$  é o potencial químico do solvente puro na temperatura do sistema e  $a_i$  a atividade do componente  $i$  na solução (Habert *et al.*, 2006).

Se o componente  $i$  for o solvente, no equilíbrio osmótico tem-se:

$$\mu_{i,1}(T, P_1, x_{i,1}) = \mu_{i,2}(T, P_2, x_{i,2}) \quad \text{Equação 3.4}$$

Sendo que os índices 1 e 2 representam cada um dos lados da membrana. Para um sistema isotérmico tem-se:

$$P_1 - P_2 = \Delta\pi = -(RT/V_i)\ln(a_{i,1}/a_{i,2}) \quad \text{Equação 3.5}$$

No caso particular de soluções diluídas, a seguinte aproximação pode se efetuada:

$$\ln a_i \cong (1 - x_i) \cong -x_i \quad \text{Equação 3.6}$$

Obtendo-se a equação de van't Hoff:

$$\pi_i = c_i \cdot RT \quad \text{Equação 3.7}$$

A equação de van't Hoff descreve bem o comportamento de soluções com componentes orgânicos (sem dissociação). Para sais, ácidos e bases, foi introduzida uma constante empírica  $\beta$  e a pressão osmótica passa a ser expressa por:

$$\pi_i = \beta \cdot c_i \cdot RT \quad \text{Equação 3.8}$$

Onde para eletrólitos fracos (Arrhenius),

$$\beta = 1 + (\nu - 1)\alpha \quad \text{Equação 3.9}$$

Sendo  $\nu$ , o grau de dissociação e  $\alpha$ , o coeficiente estequiométrico (Habert *et al.*, 2006).

Eletrólitos fortes sempre dissociam completamente, a interação entre os íons leva  $\beta$  a ficar menor. Desta forma introduz-se um coeficiente  $f^0$ , tal que:

$$\beta = f^0 \nu \quad \text{Equação 3.10}$$

Soluções com solutos de alta massa molar apresentam desvios em relação ao comportamento ideal, mesmo em diluições elevadas. Nestes casos utilizam-se,

normalmente, expressões do tipo:

$$\pi_i = B_1c_i + B_2c_i^2 + B_3c_i^3 \quad \text{Equação 3.11}$$

Sendo os coeficientes  $B_j$  são determinados experimentalmente.

A pressão osmótica é uma propriedade coligativa e, portanto, depende do número de íons, moléculas ou partículas presentes na solução. Assim, para uma mesma concentração mássica, a pressão osmótica de soluções de solutos de baixa massa molar será muito maior do que as de soluções de macromoléculas ou de suspensões. Por esta razão as pressões de operação em osmose inversa são bastante elevadas, da ordem de algumas dezenas de bar. No caso da ultrafiltração, o fenômeno osmótico também ocorre. Neste caso, porém, os solutos são de massa molar mais elevada (macromoléculas) e a pressão osmótica a vencer é bem menor, frequentemente negligenciável (Habert *et al.*, 2006). A derivação acima mencionada e explicações mais detalhadas podem ser encontradas em Habert *et al.*, 2006 e Smith *et al.*, 2001.

As propriedades de transporte das membranas são de fundamental importância para sua competitividade em uma determinada aplicação. Essas propriedades compreendem o fluxo de permeado e a seletividade da membrana a um determinado componente presente na solução de alimentação. Usualmente, durante o processo de separação, como a osmose inversa, observa-se uma queda da permeabilidade com o tempo, que pode ocorrer devido à mudança na morfologia da membrana pela pressão aplicada, à polarização de concentração ou à formação de incrustações (Habert *et al.*, 2006).

### 3.3 Propriedades do Sistema Soluta-solvente

Uma solução é formada pela a adição de um soluto a um solvente. O soluto dissolve-se e forma-se uma mistura homogênea. Uma quantidade máxima de soluto pode dissolver-se numa quantidade de solvente, em determinada temperatura, formando uma solução saturada. A quantidade de soluto necessária para o preparo de uma solução saturada em determinada temperatura é chamada solubilidade (Myerson, 1993).

Geralmente, a solubilidade do soluto aumenta com a temperatura. Do ponto de vista da termodinâmica, a solubilidade também é função da pressão, mas este efeito é geralmente negligenciado.

Algumas equações semi-empíricas têm sido propostas correlacionando a solubilidade com a temperatura, algumas baseadas em relações termodinâmicas relativas ao equilíbrio de fases. Como exemplo, pode-se destacar a equação de Boistelle e Lundager Madsen (1978), pela qual a solubilidade de qualquer substância sólida segue determinada relação, na qual é admitida a condição de solução ideal. Segundo Sandler (1989), para soluções não ideais, o coeficiente de atividade deve ser estimado a partir de dados experimentais ou de uma teoria da solução regular.

Quando o equilíbrio de fases de um sistema sólido-líquido é estudado, são considerados os estados de solução insaturado e saturado. No entanto, há também o estado de supersaturação. A solução supersaturada é aquela que apresenta um teor de soluto acima do correspondente no equilíbrio, nas mesmas condições de temperatura e concentração dos demais componentes (Jancic & Grootcholten, 1984), condição necessária para que haja o processo de cristalização (Mullin, 1993). A cristalização envolve as etapas de nucleação e de crescimento de cristais, que são funções da supersaturação (Nývlt *et al.*, 1985).

Uma solução pode atingir vários níveis de supersaturação a uma dada temperatura. A Figura 3.4 mostra parte do diagrama de fases sólido-líquido para um sistema binário, no qual a solubilidade aumenta com a temperatura.

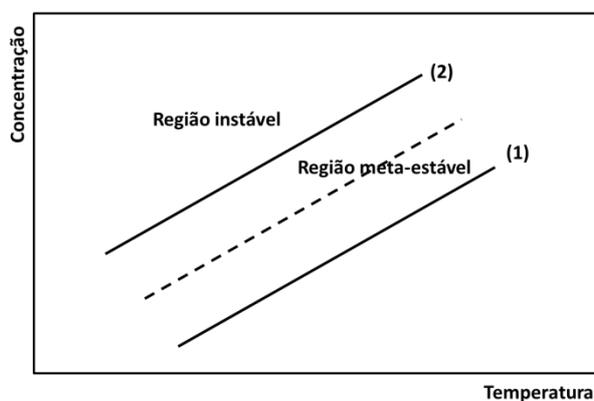


Figura 3.4: Parte de um diagrama de fases sólido-líquido para um sistema binário (adaptada de Nývlt *et al.*, 1985).

Nesta figura observa-se a curva de solubilidade. A curva (1) é a curva de solubilidade e a curva (2) é a curva limite da metaestabilidade da solução. A uma determinada temperatura T, uma solução é dita supersaturada, estando na zona metaestável, delimitada pelas curvas de solubilidade e supersaturação limite (Nývlt *et al.*, 1985).

### 3.3.1 Mecanismos de Cristalização

A cristalização em uma solução pode ser definida como um processo que acontece em duas etapas. Na primeira etapa ocorre a separação de fases ou surgimento de novos cristais. Na segunda etapa ocorre o crescimento desses cristais. Esses processos são conhecidos como nucleação e crescimento, respectivamente (Myerson, 1993). A combinação da nucleação e do crescimento determinam o tamanho médio do produto e a distribuição de tamanho dos cristais.

#### 3.3.1.1 Nucleação

É o processo no qual ocorre o surgimento da menor partícula estável formando uma fase cristalina no meio. A formação de uma fase sólida pela nucleação de novos cristais num líquido, seguida de seu crescimento só é possível se o líquido estiver supersaturado. Conforme o mecanismo envolvido, o processo de nucleação pode ser classificado conforme a Figura 3.5.

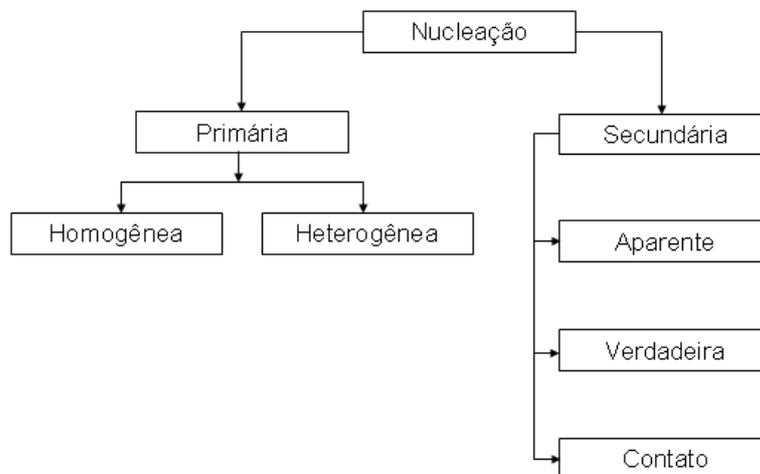


Figura 3.5: Mecanismos de nucleação (Nývlt *et al.*, 1985).

A nucleação primária ocorre na ausência de superfícies cristalinas e a secundária envolve a participação ativa dessas superfícies. A nucleação primária pode ser dividida em homogênea e heterogênea. A nucleação homogênea raramente acontece na prática, pois se trata de uma situação ideal. A nucleação heterogênea é geralmente induzida pela presença de impurezas sólidas e a secundária só acontece se existir a presença de “sementes” do material a ser cristalizado, ocasionando interações com o meio e entre si.

A nucleação secundária é resultante da presença de cristais semente na solução supersaturada. Esses cristais catalisam a nucleação e esta ocorre numa supersaturação menor que a necessária para a nucleação primária (Figura 3.6) [Nývlt *et al.* (1985); Myerson (1993)].

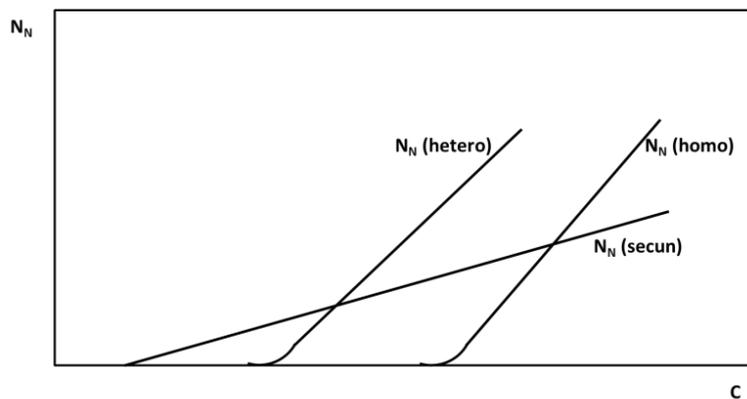


Figura 3.6: Velocidades de nucleação em função da supersaturação (Seckler *et al.*, 1998).

Os mecanismos de nucleação secundária podem ser divididos em três grupos [Botsaris & Denk (1972); Nývlt (1978); Nývlt *et al.* (1985)]:

- Nucleação secundária aparente: núcleos secundários oriundos dos cristais sementes. Minúsculos cristais são formados na superfície do cristal semente durante o seu crescimento ou devido à fragmentação durante a estocagem. Quando introduzidos na solução, agem como sítios de nucleação (Myerson (1993)).

- Nucleação secundária verdadeira: núcleos são formados na camada líquida aderida à superfície do cristal (nucleação na interface cristal-solução).

- Nucleação por contato: a mais importante fonte de núcleos secundários, como resultado de colisões entre cristal-cristal e cristal-parede. Os núcleos secundários são originados por micro-abrasões ou a partir da camada adsorvida de soluto que ainda não se cristalizou (Myerson,1993).

Com relação à cinética da nucleação, não existe uma teoria geral descrevendo-a, no entanto, várias correlações empíricas baseadas no modelo da lei das potências são descritas na literatura, tendo um ajuste satisfatório para a maioria dos dados experimentais (Myerson, 1993). A lei das potências baseia-se na velocidade de crescimento e na concentração de sólidos.

### **3.3.1.2 Crescimento dos cristais**

A etapa seguinte à nucleação é o crescimento desse núcleo por incorporação de moléculas de soluto oriundas da solução supersaturada, o crescimento dos cristais. O crescimento e a nucleação, juntos, controlam a distribuição dos tamanhos das partículas no sistema. As condições e a velocidade de crescimento apresentam impacto na pureza e a forma de crescimento do cristal (Myerson, 1993).

Teorias sobre o crescimento dos cristais podem ser divididas em duas categorias: termodinâmicas e cinéticas (Núvlt *et al*, 1985). As teorias termodinâmicas pressupõem uma relação entre a forma final do cristal e as condições energéticas existentes na interface cristal/água-mãe, não incluindo o tempo. As teorias cinéticas baseiam-se nos efeitos de parâmetros externos, tais como: concentração, temperatura e pressão na forma final do cristal e o efeito destes na taxa de crescimento. De uma maneira geral, não é possível assegurar condições de crescimento constantes durante a cristalização, por isso, tem-se ao final do processo, uma mistura com cristais de tamanho variado.

Atualmente, a prevenção da incrustação pode ser feita utilizando-se os produtos químicos inibidores de incrustação. Os inibidores atuam na estabilidade termodinâmica da nucleação, interferindo no crescimento dos cristais (Tantayakom, 2005; BinMendhah, 2010). A incrustação reversível pode ser removida pela limpeza

química. A incrustação irreversível não pode ser removida por tratamentos químicos (Kilduff *et al.*, 2000). No entanto, esses tratamentos acabam sendo agressores à superfície das membranas e diminuindo sua vida útil. Por isso é adequado um pré-tratamento eficiente e trabalhar de forma preventiva em relação às incrustações nas membranas.

### **3.4 Teoria do Magnetismo**

Os fenômenos magnéticos foram talvez os primeiros a despertar a curiosidade da humanidade sobre o interior da matéria. Os mais antigos relatos de experiências com a força misteriosa da magnetita, o ímã natural, são atribuídos aos gregos e datam de 800 a.C. A primeira utilização prática do magnetismo foi a bússola, inventada pelos chineses na dinastia Han, em 200 d.C., e baseada na propriedade de que uma agulha magnetizada tem de se orientar na direção do campo magnético terrestre. A bússola foi empregada navegação pelos chineses em 900 d. C., mas só foi descoberta e usada pelo mundo ocidental a partir do século XV (Knobel, 2005).

Os fenômenos magnéticos ganharam uma dimensão muito maior com a descoberta de sua relação com a eletricidade por meio dos trabalhos do dinamarquês Hans Christian Oersted (1777–1851), do francês André Marie Ampère (1775–1836), do inglês Michael Faraday (1791–1867) e do norte-americano Joseph Henry (1797–1878), para citar alguns poucos exemplos. No final do século XIX, diversos fenômenos já eram compreendidos e inúmeras aplicações tecnológicas, entre as quais o motor e o gerador elétricos, foram desenvolvidas (Knobel, 2005).

Muitas dessas aplicações tecnológicas empregavam os ímãs permanentes, que são materiais usados para criar um campo magnético estável em uma dada região do espaço, sendo a mais antiga aplicação dos materiais magnéticos. E muitas dessas aplicações não foram implementadas devido à indisponibilidade de ímãs com maior campo magnético (Queiroz *et al.*, 2011).

## ***O Magnetismo Atômico***

Todas as substâncias sólidas, líquidas ou gasosas mostram alguma característica magnética, em todas as temperaturas. Dessa forma, o magnetismo é uma propriedade básica de qualquer material (Sinnecker, 2000).

O magnetismo é uma propriedade cuja natureza é de origem elétrica, e está relacionada com uma carga em movimento. As propriedades magnéticas dos materiais têm sua origem na estrutura eletrônica dos átomos. Do ponto de vista clássico, são de dois tipos os movimentos, associados ao elétron que podem explicar a origem dos momentos magnéticos: o momento angular orbital do elétron, e o momento angular do *spin* do elétron (Chen, 1986).

Alguns materiais apresentam a capacidade de atração e repulsão entre eles, isto pode estar relacionado às propriedades magnéticas. As propriedades básicas observadas em materiais magnéticos podem ser explicadas pela existência de dois pólos diferentes no material. A esses pólos se dão os nomes de pólo norte e sul. A esta configuração de dois pólos dá-se o nome de "dipolo magnético" (Araújo, 2009).

As propriedades magnéticas dos materiais têm sua origem nos átomos, pois quase todos os átomos são dipolos magnéticos naturais e podem ser considerados como pequenos ímãs, com pólos norte e sul. Isto é algo que decorre de um somatório de dipolos magnéticos intrínsecos devidos ao *spin* do elétron, pois este movimento cria um dipolo magnético próprio (Cullity, 2008). Sabe-se que dois dipolos próximos e de igual intensidade anulam seus efeitos se estiverem alinhados anti-paralelamente e somam seus efeitos se estiverem alinhados paralelamente, portanto apenas os elétrons desemparelhados é que contribuem para o magnetismo (Araújo, 2009).

## ***Os Domínios Magnéticos***

Os elétrons apresentam uma propriedade chamada *spin* que faz com que eles se comportem como pequenos ímãs. Nos materiais magnéticos, o campo magnético total devido aos *spins* dos elétrons é zero, seja porque eles se anulam naturalmente, seja porque estão orientados de forma aleatória, isto acontece por conta do principio de

minimização da energia. Em materiais magnéticos, como o ferro e o aço, os campos magnéticos dos elétrons se alinham formando regiões que apresentam magnetismo espontâneo. Essas regiões são chamadas de domínios (Araújo, 2006).

Em uma peça não-magnetizada de um material magnético os domínios estão distribuídos de forma aleatória e o campo magnético total em qualquer direção é zero, como mostrado na Figura 3.7 (a).

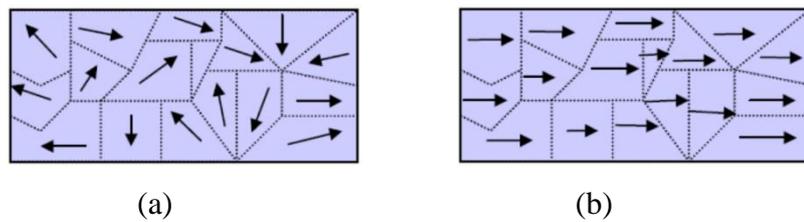


Figura 3.7: (a) Domínios magnéticos desalinhados e (b) Domínios magnéticos alinhados.

Quando esse material sofre a ação de um campo magnético externo, os domínios que estão aproximadamente alinhados com o campo aplicado crescem à custa dos outros domínios. Se o campo externo aplicado for suficientemente intenso, todos os domínios se orientarão nessa direção (Figura 3.7 (b)) e, daí em diante, qualquer aumento do campo externo não causará nenhum aumento na magnetização da peça. Nesse caso diz-se que o material atingiu a saturação (Araújo, 2006).

Quando o campo magnético externo é removido, o grau de alinhamento diminui e o campo no interior do material cai para um valor, não necessariamente igual ao anterior, ou seja, a remoção do campo magnético externo faz com que alguns domínios voltem a ficar desalinhados.

### ***Interação do Campo Magnético com a Matéria***

Considerando que o meio líquido é condutor, este deve apresentar íons dissolvidos em sua composição, os efeitos gerador e motor, ocorrerão sobre as moléculas deste meio líquido de forma similar ao ocorrido com o condutor sólido (Silva et al., 1998).

O efeito magneto-hidrodinâmico em máquinas elétricas pode ser ou do tipo gerador ou motor. O efeito gerador ocorre quando um condutor elétrico, de comprimento  $L$  atravessa perpendicularmente uma região de campo magnético constante  $B$  com velocidade  $v$ , e observa-se uma diferença de potencial elétrico entre seus terminais, descrita pela lei de Lenz (Silva et al., 1998):

$$e = (B \bullet v) * L \quad \text{Equação 3.12}$$

onde “ $\bullet$ ” é o operador do produto vetorial e “ $*$ ” é o operador do produto escalar.

Por outro lado, o efeito motor ocorre quando um condutor elétrico, de comprimento  $L$  que se encontra em uma região de campo magnético constante  $B$  é atravessado por uma corrente  $I$  perpendicular ao campo magnético, e observa-se o surgimento de uma força  $F$  sobre o condutor, dada pela Lei de Lorentz (Silva et al., 1998):

$$F = (I \bullet B) * L \quad \text{Equação 3.13}$$

Em uma análise simplificada, quando uma partícula com carga elétrica (+ ou -) desloca-se com uma velocidade ( $V$ ) em uma região de campo magnético constante “ $B$ ”, observa-se o surgimento de uma força “ $F$ ” sobre esta, também chamada de força de Lorentz, (Equação 3.13) (Queiroz et al., 2011).

Quando um campo é gerado no espaço, existe uma alteração de energia naquele volume, um gradiente de energia, pois uma força é produzida e esta pode ser detectada pela aceleração de uma carga elétrica em movimento no campo, pela força num condutor de corrente, pelo torque num dipolo magnético ou mesmo por uma reorientação dos *spins* dos elétrons em certos tipos de átomos (Jiles, 1991).

Quando algum material é colocado em um campo magnético externo  $H$ , os momentos magnéticos atômicos individuais no material contribuem para a sua resposta ao campo magnético  $M$  (Griffiths, 1999):

No sistema internacional de unidades SI, a indução magnética ( $B$ ) na matéria consiste na soma do campo magnético ( $H$ ) com a magnetização do material ( $M$ ) (Jiles, 1991):

$$B = \mu_o (H + M) \quad \text{Equação 3.14}$$

onde:

$B$  = indução magnética

$\mu_o$  = permeabilidade magnética do vácuo =  $4\pi \times 10^{-7}$  H/m

$H$  = campo magnético

$M$  = magnetização

O campo magnético externo tende a alinhar os momentos magnéticos dipolares (tanto induzidos como permanentes) dentro do material, nesta situação o material é dito magnetizado. Descreve-se um material magnetizado por sua magnetização  $M$ , que é definida como a soma de todos os momentos magnéticos elementares, por unidade de volume. Para materiais do tipo paramagnéticos e ferromagnéticos,  $M$  está na mesma direção de  $H$ ; para materiais diamagnéticos,  $M$  é contrário a  $H$ . Para materiais paramagnéticos e diamagnéticos, na maioria das situações a magnetização é proporcional ao campo magnético aplicado. A magnetização nos materiais varia, desde diamagnético até ferromagnético.

No vácuo, a Equação 3.14 é reescrita na forma:

$$B = \mu_o H \quad \text{Equação 3.15}$$

A permeabilidade e a susceptibilidade magnéticas estão relacionadas e são maneiras diferentes de se definir um mesmo fenômeno. Em relação ao campo magnético, uma diz quanto permeável o material e a outra, quanto susceptível. Normalmente a susceptibilidade é utilizada para definir os materiais diamagnéticos e paramagnéticos, enquanto que a permeabilidade é geralmente utilizada para definir os materiais ferromagnéticos (Faria *et al.*, 2005).

A resposta do material a um campo aplicado, caracterizada pelo comportamento da magnetização, é representada pela susceptibilidade magnética e esta propriedade é importante, pois descreve o comportamento magnético dos materiais (Araújo, 2009).

Susceptibilidade magnética:

$$X = M / H \quad \text{Equação 3.16}$$

Permeabilidade magnética relativa ( $\mu_r$ ):

$$\mu_r = (B / \mu_0 H) \quad \text{Equação 3.17}$$

Na Tabela 3.3 são apresentadas as definições unidades mais importantes das quantidades magnéticas (Moskowitz, 2006).

Tabela 3.2– Principais termos e unidades magnéticas (Fonte: Handbook of Chemistry and Physics 95th Edition).

<b>Termos magnéticos</b>	<b>Símbolo</b>	<b>Unidades SI*</b>	<b>Unidades CGS**</b>
Indução Magnética	B	T	G
Campo Magnético	H	A.m <sup>-1</sup>	Oe
Magnetização	M	A.m <sup>-1</sup>	emu cm <sup>-3</sup>
Magnetização de saturação	M <sub>0</sub>	A.m <sup>-1</sup>	emu cm <sup>-3</sup>
Momento Magnético	<i>m</i>	A.m <sup>2</sup>	erg/G
Susceptibilidade Magnética	$\chi$	-	-
Força Coercitiva	H <sub>c</sub>	A.m <sup>-1</sup>	Oe
Permeabilidade Magnética	$\mu_0$	H.m <sup>-1</sup>	-
Remanescência	B <sub>r</sub>	T	G
Fluxo Magnético	$\Phi$	Wb	Mx

\*A=Amperês; H=Henry; m=metro; T=Tesla; W=Weber.

\*\*cm=centímetro; erg=unidade de energia; G=Gauss; Mx=maxwell; Oe=Oersted.

### ***Tipos de Comportamento Magnético***

Conforme mencionado anteriormente, a resposta do material a um campo aplicado ser representada pela susceptibilidade magnética e também pela permeabilidade, pois são parâmetros importantes que descrevem o comportamento magnético dos materiais. Em alguns casos, como nos materiais diamagnéticos, a susceptibilidade é pequena e negativa. Em outros casos a relação entre magnetização e campo aplicado não é linear, de modo que a susceptibilidade magnética varia com a intensidade de campo magnético (Reitz, 1982).

Dependendo da origem microscópica de sua magnetização e das interações internas, os materiais são comumente classificados em uma das seguintes categorias representada na Tabela 3.4.

Tabela 3.3– Principais termos e unidades magnéticas (Fonte: Handbook of Chemistry and Physics 95th Edition).

<b>Material</b>	<b><math>\chi</math></b>	<b><math>\mu/\mu_0</math></b>
Paramagnético	$>0$	$>1$
Diamagnético	$<0$	$<1$
Ferromagnético	$\gg 0$	$\gg 1$
Ferrimagnético	$\gg 0$	$\gg 1$
Antiferromagnético	$>0$	$>1$

Os materiais paramagnéticos são materiais cujos átomos possuem momentos de dipolo magnéticos permanentes. Como pode ser visto na Figura 3.7 na ausência de campo aplicado, os momentos de dipolos estão inicialmente orientados aleatoriamente no espaço, portanto a magnetização resultante é zero. Quando um campo magnético externo é aplicado ao material, os dipolos tendem a alinhar-se com o campo, sendo que o vetor soma dos momentos de dipolo individuais não é mais nulo. O campo dentro do material é composto por dois componentes: o campo aplicado e o campo induzido proveniente da magnetização ou orientação dos dipolos (Chen, 1986; Jiles, 1991; Moskowitz, 2006).

A agitação dos átomos tende a perturbar o alinhamento dos dipolos e, conseqüentemente, a magnetização diminui com o aumento da temperatura. A magnetização alcança o seu valor máximo quando todos os dipolos estão alinhados (Araújo, 2006).

Quando o campo externo é removido da amostra paramagnética, a agitação faz com que os momentos de dipolo magnético tenham novamente direções aleatórias. As forças magnéticas entre os átomos são muito fracas para manter o alinhamento. Os materiais para magnéticos apresentam valores reduzidos e positivos de susceptibilidade magnética,  $10^{-5} < \chi < 10^{-3}$ .

Os efeitos diamagnéticos ocorrem em todos os materiais. Entretanto, por ser um efeito muito mais fraco que o paramagnetismo (Figura 3.8), só pode ser facilmente observado em materiais que não sejam paramagnéticos, ou seja, cujos momentos orbitais e de *spin* se somam vetorialmente, resultando em momento total nulo. Os diamagnéticos são caracterizados pelo fato dos átomos ou moléculas não produzirem um momento magnético resultante. Os momentos magnéticos dos elétrons no interior de cada um dos átomos se anulam, de modo que o momento magnético resultante é zero. Nessas circunstâncias, quando aplicamos um campo magnético, de acordo com a Lei de Lenz, as correntes induzidas são tais que se opõem ao crescimento do fluxo aplicado. Assim, os momentos magnéticos induzidos nos átomos terão sentido oposto ao campo externo aplicado (Figura 3.8), apresentando valores reduzidos e negativos de susceptibilidade magnética,  $-10^{-6} < |\chi| < -10^{-5}$  (Chen, 1986; Jiles, 1991; Moskowitz, 2006).

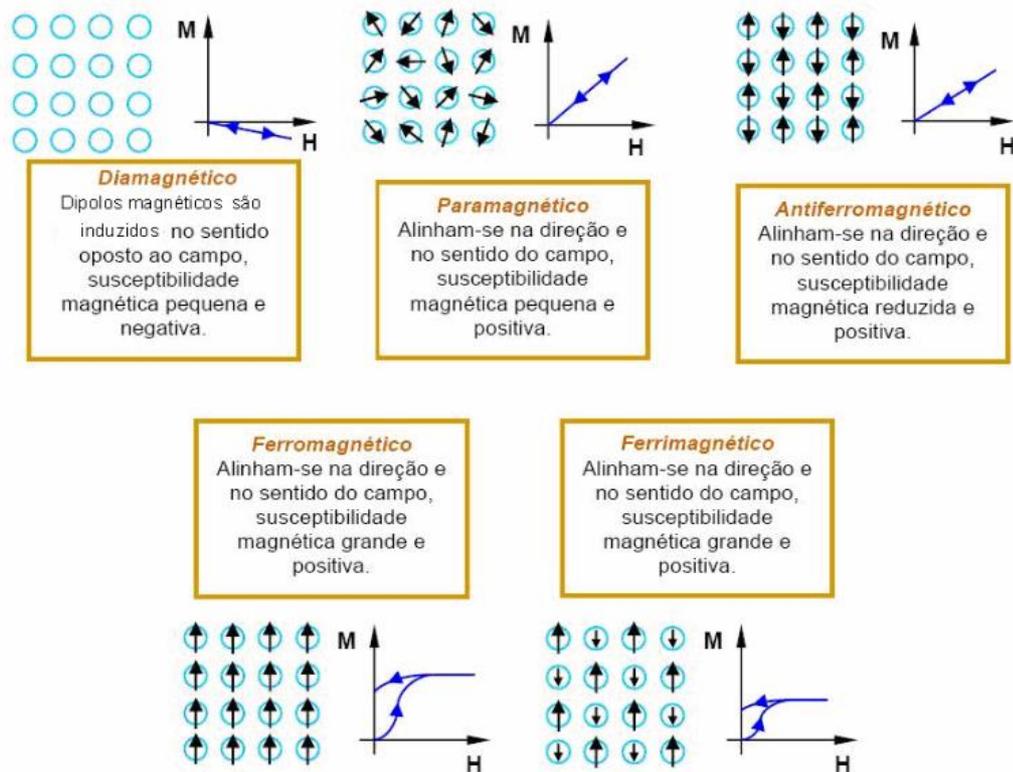


Figura 3.8: Orientação dos dipolos magnéticos em campo nulo e temperatura ambiente, e curvas de M versus H para as diferentes classes de materiais magnéticos (Moskowitz, 2006).

A resposta ao campo aplicado nos materiais ferromagnéticos é considerável. O campo magnético total (soma do campo aplicado no material com o campo induzido) no interior desse material pode ser  $10^3$  ou  $10^4$  vezes o campo aplicado. Tanto a permeabilidade magnética quanto a susceptibilidade magnética de um material ferromagnético não são constantes, apresentando valores altos e positivos de susceptibilidade magnética  $10^{-2} < \chi < 10^6$ . Nem o campo total nem a magnetização crescem linearmente com o campo aplicado, mesmo para pequenos valores deste campo aplicado (Araújo, 2006).

Em materiais ferrimagnéticos os átomos possuem momentos de dipolo permanentes que interagem entre si, causando alinhamento antiparalelo e desigual, e na presença de um campo magnético externo alinham-se na direção e sentido do campo aplicado (Figura 3.7), apresentando valores altos e positivos de susceptibilidade magnética  $10^{-2} < \chi < 10^6$  (Chen, 1986; Jiles, 1991; Moskowitz, 2006).

### Curva de Histerese Magnética

As características mais importantes de um ímã permanente são a densidade de fluxo remanescente, o campo magnético coercitivo e a máxima energia magnética armazenada por unidade de volume ( $B \cdot H_{\text{máx}}$ ). Um dos modos de se obter essas características de um ímã é por meio da análise do seu ciclo de histerese. Esse ciclo é representado pelo gráfico da magnetização  $M$  do material em função do campo magnético externo aplicado  $H$  (Figura 3.9). Ele também mostra o quanto um material se magnetiza sob a influência de um campo magnético e o quanto de magnetização permanece nele depois que esse campo é desligado (Queiroz et al., 2011). Por exemplo, o ferro se magnetiza com um campo externo de baixa intensidade, mantendo uma magnetização relativamente baixa depois desse processo. Contudo, as ligas de samário e cobalto (Sm-Co), por exemplo, precisam de campos muito intensos para serem totalmente magnetizadas, mas retêm muita magnetização quando o campo é desligado (Knobel, 2005).

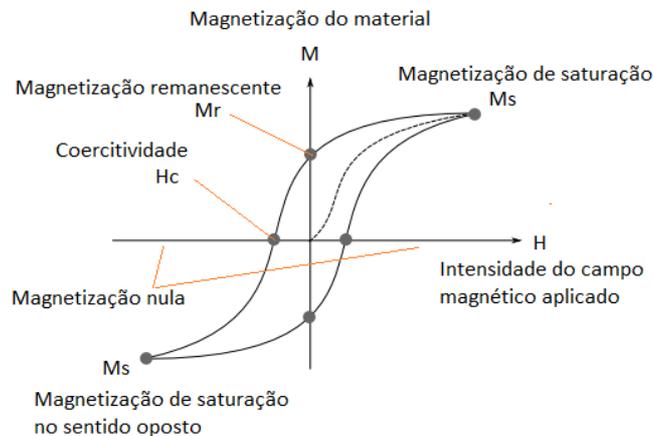


Figura 3.9: Ciclo de histerese de um material magnético.

O ciclo de histerese de um material magnético é obtido pela aplicação sobre ele de um campo magnético e medida a sua resposta (magnetização). Na Figura 3.9, o campo inicialmente é nulo e é aumentado gradativamente (linha tracejada), até o material não mudar mais sua magnetização com a aplicação de campo (magnetização de saturação). Depois, ele é reduzido até atingir o valor nulo novamente. Entretanto, após a aplicação do campo, geralmente o valor da magnetização não é o mesmo da

magnetização inicial, sendo chamada magnetização remanescente (MR) ou simplesmente remanência. O sentido do campo é, então, invertido e vai sendo aumentado mais uma vez. O campo reverso necessário para fazer com que a magnetização retorne ao valor nulo é conhecido como campo coercivo ou coercividade ( $H_c$ ). O campo continua sendo aumentado até, novamente, o material alcançar o valor de saturação no sentido inverso. O campo é posteriormente reduzido e invertido novamente, até fechar o ciclo. A máxima energia magnética armazenada por unidade de volume, denominada produto energético máximo ( $B \cdot H_{m\acute{a}x}$ ) corresponde à área do maior retângulo que pode ser inscrito no segundo quadrante (superior, à esquerda) do ciclo de histerese (Figura 3.9). Como os ímãs são usados essencialmente para armazenar energia, um dos critérios adotado nessa avaliação do seu potencial de armazenamento é o  $B \cdot H_{m\acute{a}x}$  (Knobel, 2005) (Figura 3.10).

Sendo assim, quanto mais largo e mais alto for o ciclo de histerese (Figura 3.9), melhor será o ímã permanente, pois ele terá coercividade e magnetização remanescente elevadas. Alguns materiais, mesmo quando o campo magnético aplicado sobre eles é praticamente nulo, permanecem com magnetização elevada, gerando um campo magnético apreciável em torno deles, que é o caso dos ímãs convencionais (Knobel, 2005). O magnetismo remanescente de um corpo depende fundamentalmente do material que o constitui, da intensidade de magnetização criada no material por indução e, também, da geometria do corpo (Lima *et al.*, 2005).

### ***Ímãs Permanentes***

Nas últimas décadas ocorreu uma verdadeira revolução na compreensão das propriedades fundamentais dos materiais magnéticos (Knobel, 2005). Com isso, tornou-se possível a produção de ligas magnéticas com os elementos químicos ditos Terras Raras, que produzem campos magnéticos de grande intensidade e, com isso, centenas de aplicações tecnológicas tiveram drástica redução de peso e tamanho, bem como de aumento de eficiência.

Essa evolução começou com as ligas denominadas Alnico que foram descobertas em 1930 e são constituídas de ferro (Fe), níquel (Ni) e cobalto (Co) e dotadas de pequenas quantidades de alumínio (Al), cobre (Cu) e titânio (Ti). Essas ligas permitiram a fabricação de ímãs com produto energético de até 43 mil joules por metro cúbico de liga ( $B \cdot H_{max} = 43 \text{ kJ/m}^3$ ) (Queiroz et al., 2011).

Na década de 70, ocorreu a descoberta dos ímãs de Terras Raras (Samário, por exemplo), os ditos ímãs de alta energia. Como inicialmente estas ligas eram muito caras, passaram a ser objeto de pesquisas, que acabaram por chegar (na década de 80 até os tempos atuais) à família do Neodímio-Ferro-Boro, com aumento da energia ( $B \cdot H_{max}$ ) e queda dos preços. A Figura 3.10 mostra a evolução da densidade de energia ( $\text{kJ/m}^3$ ) destes materiais ao longo dos anos (Knobel, 2005).

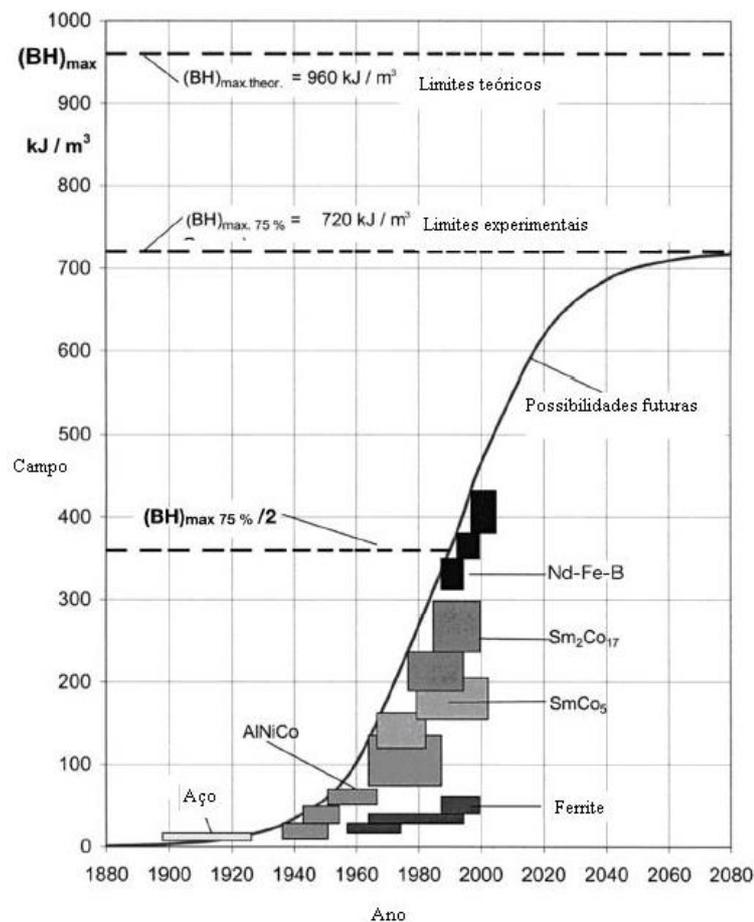


Figura 3.10: Evolução da densidade de energia ( $\text{kJ/m}^3$ ) dos ímãs permanentes ao longo dos anos (adaptada de Queiroz et al., 2011).

Por exemplo, os ferrites que eram os melhores materiais para ímãs permanentes até meados dos anos 70, possuem densidade de fluxo remanescente de aproximadamente  $4 \times 10^3$  G e energia máxima ( $B \cdot H_{m\acute{a}x}$ ) de aproximadamente  $8 \times 10^6$  G. Os novos materiais dos ímãs permanentes atuais, arranjos de Terras-Raras, chegam a níveis de 14.000 G e energia máxima ( $B \cdot H_{m\acute{a}x}$ ) de  $6 \times 10^7$  G (Knez et al., 2005) (Figura 3.11).

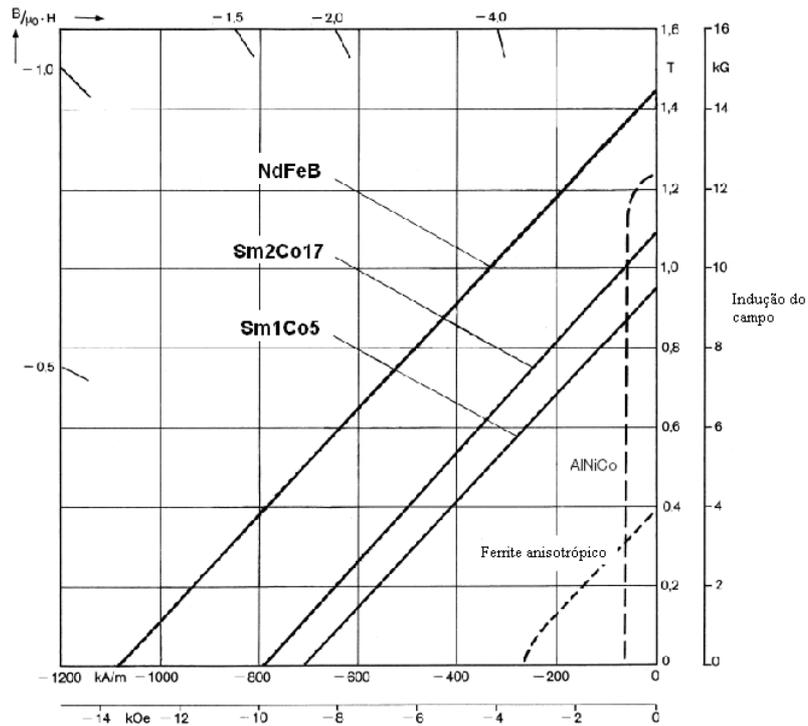


Figura 3.11: O segundo quadrante das curvas de histerese de alguns materiais de ímãs permanentes, onde se pode observar a diferença de níveis da densidade de fluxo remanescente e campo coercitivo entre os antigos materiais (Ferrites e Alnicos) e os ímãs de alta ener

### 3.5 Aplicação do Campo Magnético na Prevenção de Incrustações

A influência de campos magnéticos tem sido investigada e uma revisão sobre o assunto pode ser encontrado na literatura (Mwaba, 2005). A maioria dos trabalhos focam sobre como os campos magnéticos afetam o crescimento do cristal de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) (Herzog, 1989; Higashitani, 1993; Chibowski, 2003).

Wang *et al.* (1997) investigaram a influência dos campos magnéticos atuando sobre a cristalização do  $\text{CaCO}_3$ . Soluções de carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) e cloreto de cálcio ( $\text{CaCl}_2$ ) foram misturadas de modo a fazer uma solução supersaturada de  $\text{CaCO}_3$  que foi então submetida a uma força de campo magnético de 2.000 G. Os resultados mostraram que a nucleação homogênea foi maior e que esses cristais são maiores em número e apresentam tamanhos menores. Outros pesquisadores relataram mudanças na estrutura cristalina após a aplicação do campo magnético. Kobe *et al.* (2002) observou a cristalização dos compostos de  $\text{CaCO}_3$  em amostras magneticamente tratadas e não-tratadas. Os resultados coincidiram com os de Wang *et al.* (1997) no tamanho dos cristais mas divergiam sobre números. Os resultados apresentados por Kobe *et al.* (2002) mostraram que o tratamento magnético levou à formação de cristais que são em menor número e menores em tamanho. Madsen (2004) relatou que os tamanhos dos cristais formados a partir de soluções  $\text{CaCO}_3$  tratados magneticamente foram inversamente proporcionais à intensidade do campo magnético aplicado. Em alguns casos, os campos magnéticos são referidos como tendo um efeito em alguns sais e nenhum efeito sobre outros. Madsen (1995) investigou a influência de campos magnéticos na precipitação dos diversos sais inorgânicos, entre eles, carbonato de cálcio, carbonato de manganês, fosfato de magnésio, fosfato de cálcio, fosfato de ferro (II), fosfato de cobalto (II), fosfato de zinco, oxalato de cálcio e sulfato de cálcio. Os sais foram precipitados a uma temperatura de  $25^\circ\text{C}$  submetidos a um campo magnético de 2.700 G. Os resultados mostraram que exposição ao campo magnético causa um aumento nas taxas de nucleação e crescimento do cristal. Sorensen *et al.* (2000) relataram que o campo magnético aumentou a dissolução das fases precursoras metaestáveis e aumentou a nucleação da fase mais estável. A revisão de literatura apresentada sugere que os campos magnéticos têm um efeito sobre a cristalização. No entanto, não há uma explicação clara sobre as causas do efeito (Mwaba, 2006).

Estudos realizados mostram algumas causas mais prováveis sobre como o campo magnético atua nas soluções salinas incrustantes:

- processos de cristalização em soluções de nucleação e/ou taxa de crescimento de cristal (Higashitani, 1992; Dalas, 1998; Holysz, 2002; Colic, 1998; Morse, 1998; Lundager, 1995; Sorensen, 2000);

- alteração na estrutura cristalina do precipitado de  $\text{CaCO}_3$  (Higashitani, 1992; Colic, 1998; Morse, 1998; Coey, 2000; Beruto, 1993);
- influência no potencial zeta de partículas coloidais em soluções de eletrólitos (Higashitani, 1992; Colic, 1998; Morse, 1998; Higashitani, 1995; Chibowski, 1990);
- influência na estabilidade coloidal das dispersões aquosas (Higashitani, 1995; Higashitani, 1992; Busch, 1996; Tombácz, 1991; Chibowski, 2003);
- alteração nas propriedades físico-químicas da água e eletrólitos, como por exemplo na tensão superficial (Holyzs, 2002; Morimitsu, 2000).

Os mecanismos propostos para explicar os efeitos podem ser agrupados em quatro categorias, sendo a última a considerada como mais provável (Baker *et al.*, 1996):

- Efeitos intra-atômicos (por exemplo, mudanças na configuração eletrônica);
- Efeitos de contaminação (devido à dissolução assistida por campo magnético);
- Efeito intermoleculares/iônicos (por exemplo, mudanças na coordenação água-íon);
- Efeitos interfaciais (distorção da dupla camada elétrica).

Conforme (Gamayunov, 1983; Higashitani e Oshitani, 1998; Parsons *et al.*, 1997), o campo magnético seria capaz de perturbar a camada dupla elétrica em torno da partícula e alterar seu potencial zeta. Segundo Higashitani *et al.* (1993) e Barrett *et al.* (1998), o campo magnético tenderia a reduzir a velocidade de nucleação e acelerar o crescimento de cristais. Estudos realizados revelaram benefícios do campo magnético frente às incrustações, tais como a redução, remoção e produção de incrustação de menor dificuldade de remoção, além de ser observado que o meio é mantido menos propenso à incrustação durante mais tempo. Foi observado que o efeito de memória magnética cessou após 130 h e que os fenômenos envolvidos estão a nível intramolecular, de interação intra-iônica, forças de Lorentz, dissolução de contaminantes e efeitos interfaciais. O efeito mais provável relaciona o campo magnético aplicado com as espécies carregadas presentes no meio, de forma que o campo atua na nucleação dos cristais e em seu crescimento (Baker *et al.*, 1997). Estudos realizados em amostras de soluções de cloreto de cálcio e carbonato de sódio, submetidas a um campo magnético de 4.500 G durante 30 minutos, mostraram que o carbonato de sódio é mais

influenciado pela presença do campo do que o cloreto de cálcio. Os resultados dos estudos mostraram que o campo influencia na formação do carbonato de cálcio devido à diminuição da nucleação e aceleração de crescimento do cristal.

Na presença de campo magnético, Coey (2000) e Herzog (1998) sugeriram que os cristais de calcita romboédrica formados são mais duro, enquanto a aragonita cristaliza no forma de cristais aciculares (em forma de agulha), e este é o principal fator que contribui para a formação de um depósito mais macio e poroso, solúvel e facilmente removível. Higashitani *et al.* (1992) investigaram a influência de tratamento magnético sobre as características dos cristais de  $\text{CaCO}_3$  formados por mistura de soluções de  $\text{CaCl}_2$  e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  pré-tratadas magneticamente. Os resultados mostraram que o tratamento magnético das soluções de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  promoveu a precipitação do polimorfo de aragonita do  $\text{CaCO}_3$ , e suprimiu a nucleação e acelerou o crescimento de cristais existentes. Enquanto que a exposição magnética das soluções de  $\text{CaCl}_2$  para as mesmas condições de tratamento não causou efeito visível. Segundo Knez (2005) a maioria dos estudos publicados sobre as influências do campo magnético sobre as características do precipitado  $\text{CaCO}_3$  mostram observações qualitativas sobre o aumento da precipitação de polimorfos em relação a outro. Conforme Tai (2000) e Chang *et al.* (2010), o campo magnético pode causar uma aceleração de crescimento de aragonita e uma supressão do crescimento de calcita. Chibowski *et al.* (2003), Barret *et al.* (1998) e Tai *et al.* (2011) observaram que quando o campo magnético é aplicado uma solução, observa-se uma diminuição na quantidade de precipitados. O fenômeno identificado por Higashitani (1993) e confirmado por Barrett (1998), de que a exposição de uma solução de carbonato de sódio ao campo magnético leva à cristalização de aragonita (ao invés de calcita), sugere que o efeito do campo magnético se dá na solução aquosa, e não na nucleação da cristalização. Gryta (2011) e Tijing *et al.* (2011), observaram a formação de um menor volume de precipitado de carbonato de cálcio quando em presença da ação do campo magnético. Este precipitado também se apresentou de forma mais porosa e cristais mais definidos. Tai *et al.* (2014) e Clifford *et al.* (2014) observaram inibição da formação de calcita quando a amostra foi colocada em presença de campo magnético.

Ferreux (1992) descreve que a entalpia de formação de carbonato de cálcio poderia ser modificada pelo campo magnético. A modificação também poderia resultar na formação preferencial do polimorfo aragonita, que segundo Coey e Cass, 2000; Knez

e Pohar, 2005; Kobe *et al.*, (2001), é geralmente formada acima de 60 °C, em vez de calcita. Segundo Gabrielli *et al.* (1999), a aragonita pode resultar da transformação núcleos de vaterita metaestáveis e apresenta uma forma de agulha com uma morfologia característica friável e conforme Kronenberg (1985) pode ser arrastada pelo fluxo de líquido que passa. Ao contrário, Plumber *et al.* (1982) citam que a calcita é o polimorfo mais estável do carbonato de cálcio à temperatura ambiente, de forma que as densas camadas são difíceis de se remover mecanicamente.

Lungader Madsen, 1995, 2004 sugeriu que o campo magnético é capaz de alterar a orientação dos *spins*. Gabrielli *et al.* (2000) avaliaram a taxa de depósito de uma água submetida a um campo magnético por meio de um método eletroquímico. A taxa de crescimento de cristais foi diretamente medida com uma microbalança de cristal de quartzo. Mostrou-se que a intensidade de campo, a composição e a velocidade do fluxo da água têm efeitos significativos sobre a taxa de deposição. A natureza do material do tubo, na qual o campo magnético foi aplicado também pareceu ter uma influência na ação do campo magnético.

Por exemplo, foi relatado um estudo sobre a influência de um campo magnético de 4.500 G, por um período de 30 minutos, na precipitação do CaCO<sub>3</sub>. Os compostos foram obtidos por reação química a partir da mistura de soluções de CaSO<sub>4</sub> e Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, ambas diamagnéticas. Após ação do campo, as soluções de CaCl<sub>2</sub>/ Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e CaSO<sub>4</sub>/ Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> foram misturadas e as alterações no processo de precipitação foram comparadas com os ensaios controle (sem campo). Foi observado que o campo magnético suprimiu a nucleação do cristal, e que a exposição magnética exercia um efeito maior na solução de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> do que na solução de CaCl<sub>2</sub>. Foi observado que o efeito de memória magnética permanecia por pelo menos 60 h após a exposição (Barrett *et al.*, 1998). Estes resultados confirmam o trabalho de Higashitani *et al.* (1993). Este efeito também foi observado por Ellingsen *et al.* (1979), que realizaram experimentos para estudar a influência da exposição ao campo magnético sobre a velocidade de precipitação do CaCO<sub>3</sub>, composto diamagnético. Os autores utilizaram intensidades de campo de 4.000, 6.000 e 10.000 G e verificaram que a durabilidade da mudança na condutividade era proporcional à intensidade do campo aplicado. Também foi verificado que, durante 30 dias após a exposição da água a um campo magnético de 180

Oe, foram observados valores estáveis de condutividade elétrica e de outras propriedades físico-químicas (Porto *et al.*, 1998).

Segundo Cohen (2005) a formação de incrustações na superfície da membrana causa um declínio do fluxo de permeado e diminui a vida útil da membrana. A formação de incrustações, originadas pelos sais sulfato de cálcio e carbonato de cálcio são mais comumente encontrados em dessalinização de águas superficiais e subterrâneas. Embora a precipitação de carbonato de cálcio possa ser controlada pelo ajuste de pH da água de alimentação, o sulfato de cálcio e o sulfato de bário não são sensíveis a variação de pH.

### 3.6 Propriedades Eletrocinéticas dos Materiais

Em meio polar, a maior parte das superfícies adquire carga elétrica por diferentes mecanismos: ionização, adsorção de íons e dissolução preferencial são os mais importantes. A distribuição de cargas na superfície e na fase líquida circundante dá origem à chamada camada elétrica dupla, a qual pode ser descrita satisfatoriamente pela teoria de Stern-Gouy-Chapman, ilustrada na Figura 3.12.

De acordo com este modelo, os íons de carga oposta à superfície, ou contra-íons, serão fortemente atraídos por esta, tanto por interações eletrostáticas quanto por interações específicas, formando a chamada camada de Stern. O plano de Stern divide a camada de Stern da camada difusa, onde a agitação térmica se contrapõe à atração dos íons.

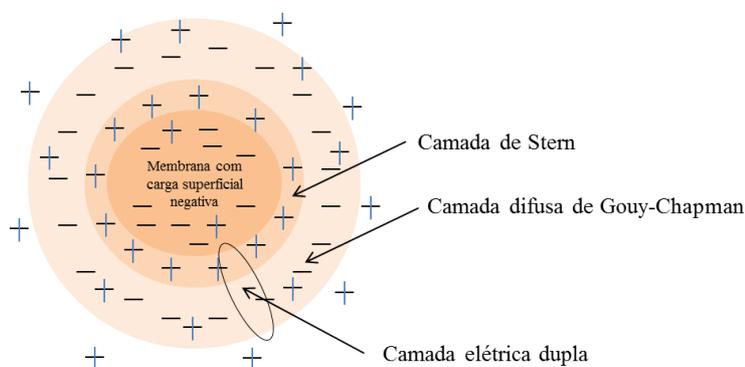


Figura 3.12: Modelo de camada elétrica dupla.

Os contra-íons apresentam sua concentração mais alta próxima à superfície e esta concentração vai diminuindo gradualmente com a distância, até atingir a concentração no seio da solução, como ilustrado na Figura 3.13 (a). A concentração de íons de mesma carga da superfície, ou co-íons, cresce no sentido oposto, ou seja, em direção ao seio da fase.

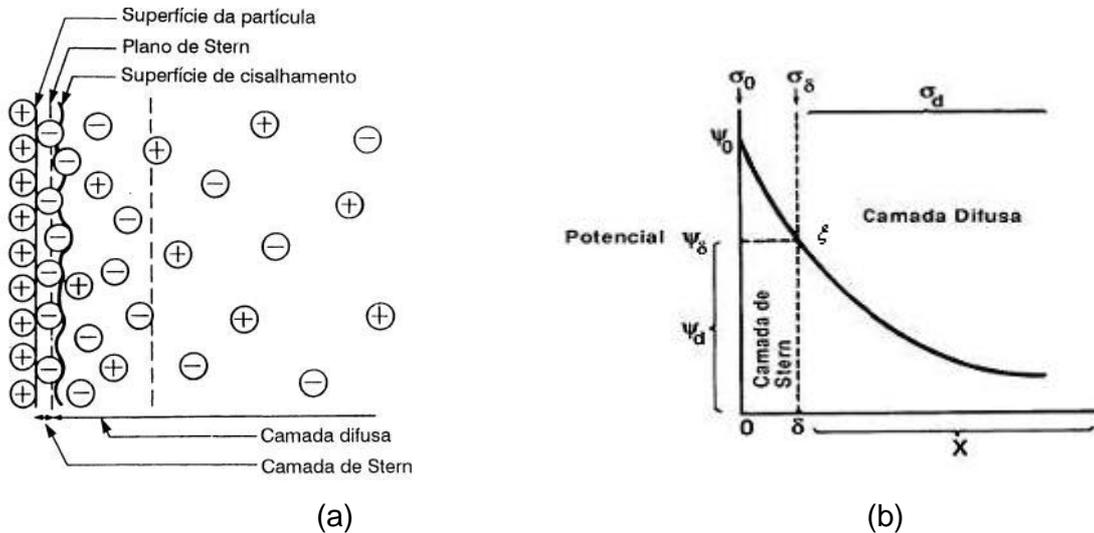


Figura 3.13: Ilustração da distribuição de contra-íons em torno de uma partícula positivamente carregada em solução(a) (Hotza, 1997). Perfil de decaimento do potencial electrocinético para esta partícula (b) (Varanda, 1999).

A presença de cargas na superfície dá origem ao potencial superficial ( $\Psi_0$ ), o qual cai gradualmente ao longo da camada elétrica dupla. Quando uma partícula se movimenta, uma parte da camada elétrica dupla que está mais firmemente ligada à mesma se move junto. O potencial electrocinético neste plano de cisalhamento é denominado potencial zeta (potencial  $\zeta$ ), ilustrado na Figura 3.13(b). Embora não seja igual ao potencial superficial, o potencial zeta é um indicativo da carga da partícula e, de fato, é ele que controla estabilidade das suspensões coloidais.

Diversos fatores afetam o perfil do potencial na camada elétrica dupla e, conseqüentemente, o potencial zeta. Esse potencial diminui mais rapidamente à medida que a força iônica aumenta, pois a camada elétrica dupla é comprimida em direção à superfície pela concentração dos íons presentes em solução. O aumento da força iônica pode ocorrer devido a um aumento da concentração ou pela valência dos contra-íons.

### 3.7 Potencial Zeta em Membranas de Osmose Inversa

O potencial zeta em membranas de osmose inversa e nanofiltração pode ser medido com base no fenômeno do potencial de escoamento. O método de potencial de escoamento é preferível ao método de eletroosmose porque medir pequenos sinais de potenciais elétricos é mais conveniente que a medição de pequenas vazões de líquido (Shaw, 1969).

Em geral, as membranas de osmose inversa apresentam carga negativa. Conforme Kesting (1985), para a membrana de acetato de celulose esta carga pode ter diversas origens, tais como a presença de anidrido acético hidrolisado usado na síntese de algumas membranas, a dissociação de ácido di-carboxílico usado no pós-tratamento, a adsorção de ânions (hidroxila, cloreto) da solução. As cargas positivas foram atribuídas às impurezas ou metais divalentes utilizados no pós-tratamento. A estrutura química deste polímero é mostrada na Figura 3.14, que consiste em anéis de glucopiranosose ligados por  $\beta$ -glicosídeos.

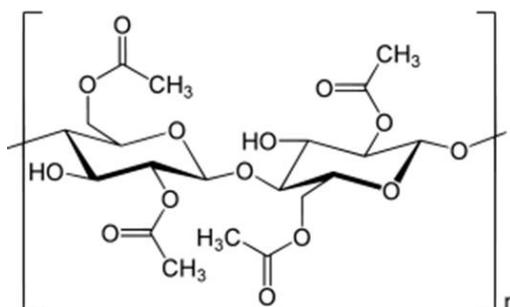


Figura 3.14: Estrutura do acetato de celulose.

As membranas de poliamida (por exemplo, as membranas BW da Filmtec DOW) apresentam carga negativa devido à presença de grupos carboxil no anel aromático. As cargas positivas têm origem nos grupos amino da poliamida. A estrutura desse polímero é ilustrada na Figura 3.15.

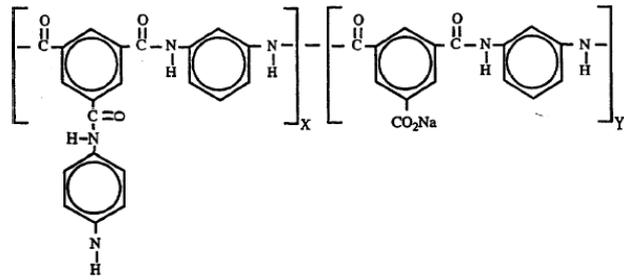


Figura 3.15: Estrutura da poliamida.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

*Este capítulo apresenta a metodologia utilizada para a realização dos testes experimentais, bem como a descrição dos materiais e equipamentos utilizados para as caracterizações dos depósitos observados. O objetivo deste capítulo é descrever os procedimentos realizados nos ensaios na ausência e na presença de campo.*

### 4.1 Equipamentos principais utilizados neste trabalho

#### 4.1.1 Dispositivo Magnético (composto por ímãs)

O dispositivo do tipo magnético é constituído por dois ímãs permanentes, feitos com ligas do tipo Neodímio-Ferro-Boro, nos quais cada combinação destas ligas resulta em diferentes intensidades de campo magnético constante. O uso dessas novas ligas (os ímãs de alta energia) tem permitido alcançar níveis elevados na densidade de fluxo na região (Queiroz *et al.*, 2011).

O dispositivo magnético composto por dois ímãs foi montado em um suporte de ferro, como ilustrado na Figura 4.1. A distância entreferro<sup>1</sup> foi regulada ajustando-se a altura pelo eixo-parafuso (Figura 4.1).

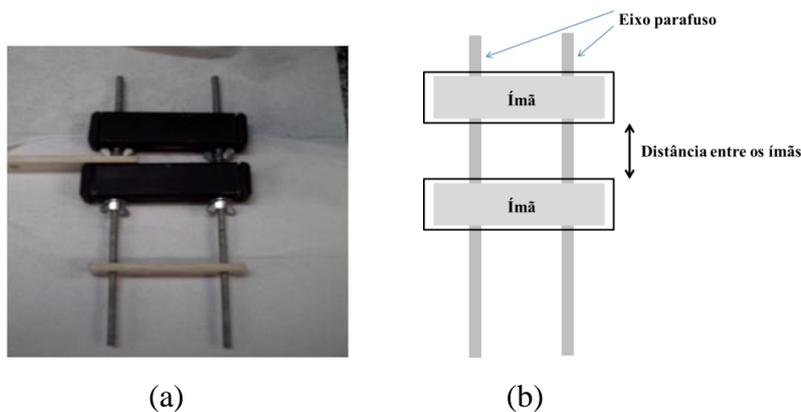


Figura 4.1: Fotografia (a) e (b) esquema do aparato dispositivo magnético.

A utilização é simples quando comparada ao dispositivo eletromagnético (composto por solenóides) apresentado a seguir no item 4.1.2. Para aumentar ou

<sup>1</sup> Distância entre os ímãs. Local por onde passa a tubulação com as amostras.

diminuir a densidade de fluxo magnético submetida à amostra de solução incrustante deve-se variar a distância entre os ímãs.

Os ímãs foram utilizados nos ensaios com soluções supersaturadas de carbonato de cálcio e sulfato de magnésio heptahidratado, com o objetivo de observar o comportamento da condutividade das soluções em função do aumento do tempo de exposição ao campo magnético. Os ímãs também foram utilizados nos ensaios de avaliação do efeito do campo magnético sobre as cargas presentes na superfície das membranas de osmose inversa CTA-16 1201332 (GE Membranes) (Tabela 4.1).

Tabela 4.1– Propriedades da membrana CTA-16 1201332 (Fonte: Lenntech).

Material	Acetato de celulose
Temperatura máxima de operação (°C)	49
Pressão máxima de operação (bar)	6,90
Faixa de pH	4-8
Rejeição* (%)	90

\*O desempenho da membrana foi avaliado com uma água sem dureza numa pressão de 4,48 bar a 25 °C e 15% de recuperação após 24 horas.

#### 4.1.2 Dispositivo Eletromagnético

Para estudar a influência do campo magnético, foi necessário desenvolver um dispositivo, em escala reduzida, para uso em laboratório, pois não existia no mercado esse tipo de dispositivo com o perfil de características de experimento em bancada.

Para projetar o dispositivo eletromagnético foi necessário levantar as condicionantes a serem consideradas, tais como:

Tipo da incrustação que se deseja estudar:  $\text{CaSO}_4$  e  $\text{CaCO}_3$ ;

Tipo de solução incrustante que passará pelo dispositivo:  $\text{CaSO}_4$  e  $\text{CaCO}_3$ ;

Temperatura da solução incrustante: 25 °C;

Tipo de escoamento da solução incrustante: laminar;

Pressão a qual o sistema estará submetido: atmosférica.

O dispositivo eletromagnético foi construído pela Empresa Magmax Projetos e Desenhos Técnicos LTDA. No dimensionamento do dispositivo eletromagnético, foi considerado o campo necessário para o experimento, e a partir desse, a corrente elétrica requerida que deveria passar pelas solenóides, de modo a induzir campo magnético constante requerido. Depois, determinou-se o número de solenóides em série para a corrente elétrica selecionada. Realizou-se então a seleção da bitola do fio e a determinação do número de espiras necessárias para gerar a intensidade de campo planejada, para a corrente elétrica especificada. Finalmente foi dimensionada a fonte geradora da corrente.

O dispositivo eletromagnético é composto por duas solenóides montadas sobre circuitos ferromagnéticos, que podem ter sua posição relativa de forma a fixar o valor do entreferro. Este dispositivo é alimentado por uma fonte de corrente contínua. A conexão do dispositivo à fonte é feita por um cabo de conexão. Quando em operação, a corrente fornecida pela fonte circula pelas solenóides do dispositivo gerando um campo magnético, cujos níveis de campo e densidade de fluxo magnético são estabelecidos nos entreferros do dispositivo (Figura 4.2) (Manual do Dispositivo Eletromagnético - Magmax, 2009).

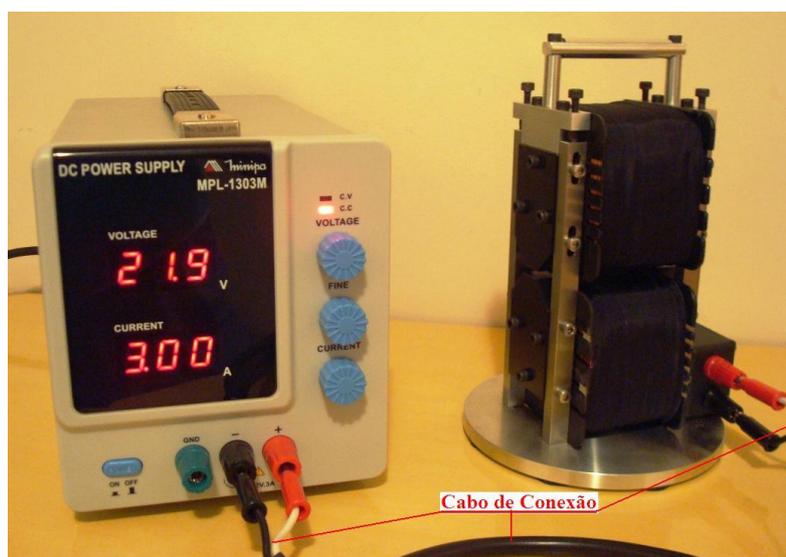


Figura 4.2: Foto do Dispositivo Eletromagnético (Manual do Dispositivo Eletromagnético - Magmax, 2009).

Na Figura 4.2 observa-se a bobina inferior (fixa), a bobina superior (móvel) e os terminais do dispositivo, que permitem a alimentação das solenóides via cabo de conexão e fonte de corrente contínua. Pode-se observar, na Figura 4.3 (a), os dois entreferros do dispositivo. Esse dispositivo gera uma densidade de fluxo magnético no entreferro ( $B_{gap}$ ) entre as duas solenóides em série. O sentido da corrente nos lados de cada uma das solenóides, gerando o fluxo ( $B$ ) que atravessa o dispositivo e origina a densidade de fluxo ( $B_{gap}$ ) no entreferro (gap).

A solução a ser testada circula passando pelos dois entreferros. A variação da intensidade do campo magnético é obtida pela modificação na altura do entreferro (gap) e por ajustes na variação da corrente elétrica nas solenóides do dispositivo, através de uma fonte de corrente contínua, com capacidade de diferença de potencial elétrico igual a 30 volts e de corrente elétrica máxima de 3,5 ampères.

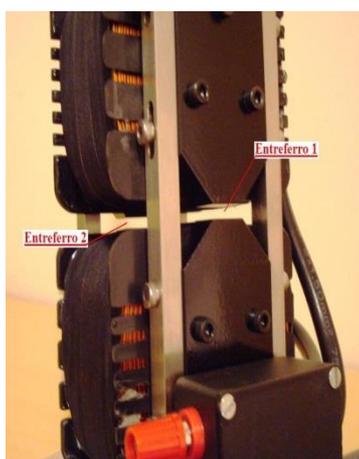
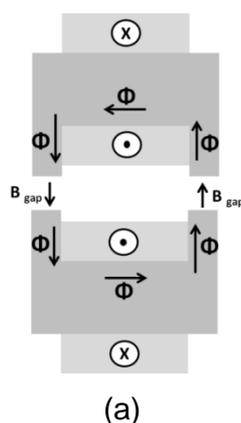


Figura 4.3: Diagrama (a) e fotos (b) e (c) do dispositivo antiincrustante.

O design do dispositivo de bancada, em corte esquemático, pode ser visto na figura 4.3(a). Neste pode se observar o sentido da corrente nos lados de cada uma das solenóides, gerando o fluxo que atravessa o dispositivo e gera uma densidade de fluxo no entreferro, local onde ficaram posicionados os tubos de diferentes diâmetros utilizados.

Cada uma das solenóides do dispositivo foi preparada com fio condutor # 21 AWG ( $\text{Área}_{\text{seção}} = 0.407 \text{ mm}^2$ ) enovelado, possuindo um total de 717 espiras conectadas em série, conforme mostrado na Figura 4.3 (b) e (c). Cada uma apresentando resistência elétrica de  $5,8 \Omega$ .

Quando o dispositivo era mantido energizado por um período mais longo de tempo e com correntes maiores que 2A, havia a necessidade da utilização de ar refrigerado no ambiente, de forma a não permitir que a temperatura das solenóides aumentasse muito e a parte elétrica (fios, conexões e carretéis) sofresse deterioração.

A fixação do tubo no entreferro era feita através dos parafusos, que atravessam os furos oblongos da barra de fixação (barra de alumínio). Uma vez ajustado o tubo no entreferro, os parafusos de fixação deviam estar apertados, de maneira a evitar o movimento relativo entre as peças.

Este equipamento utiliza como fonte de alimentação (tensão e corrente contínua) ajustável, a fonte Minipa, modelo MPL-1303m.

O painel frontal da fonte apresenta 3 botões de controle (Figura 4.3):

- Controle de Tensão (botão superior)
- Controle de Corrente (botão inferior)
- Controle Fino Tensão/Corrente (botão do meio)

O campo magnético gerado pelo dispositivo eletromagnético pode variar de 0 à 16.000 G, variando-se a intensidade da corrente elétrica e a altura entre os pólos. Nesse trabalho, foi mantido o diâmetro e foi variada a corrente elétrica. Ensaiou-se com tubo de diâmetro 4 mm e com as correntes elétricas: 0,0A; 0,5A; 1,0A; 1,5A; 2,0A, 2,5A e

3,0A, respectivamente. A variação de corrente era feita através da fonte de corrente contínua com saída ajustável conectada ao dispositivo de bancada (Figura 4.2).

Previendo-se a necessidade de utilizar valores mais elevados de densidade de fluxo no entreferro, pode ser utilizado um *shunt* magnético colocado na posição mostrada (Figura 4.4). A utilização do *shunt* magnético tem por objetivo aplicar toda a força magneto motriz a uma distância fixa para o entreferro.

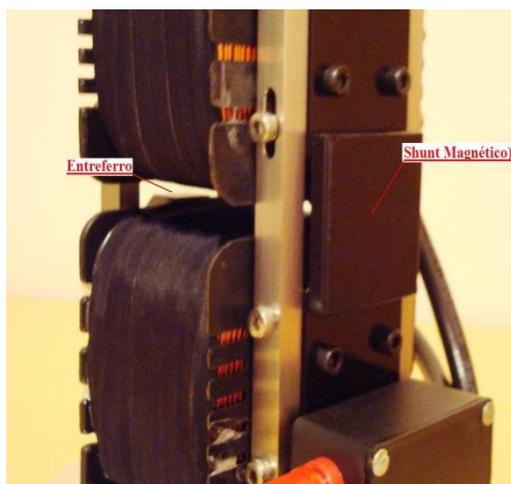


Figura 4.4: Foto do dispositivo antiincrustante utilizando o shunt magnético.

## 4.2 Sistema de Osmose Inversa

O trabalho foi desenvolvido em equipamento adaptado no Laboratório de Membranas (PAM/COPPE/UFRJ) em escala de bancada.

O sistema é composto por um módulo de osmose inversa e contém tanque de alimentação, bomba centrífuga, célula de membrana plana, manômetro, amortecedor e rotâmetro. A Figura 4.5 mostra um esquema do sistema utilizado. O dispositivo eletromagnético, composto por duas solenóides, foi colocado a montante da célula de permeação de forma que a solução de alimentação fosse magnetizada previamente.

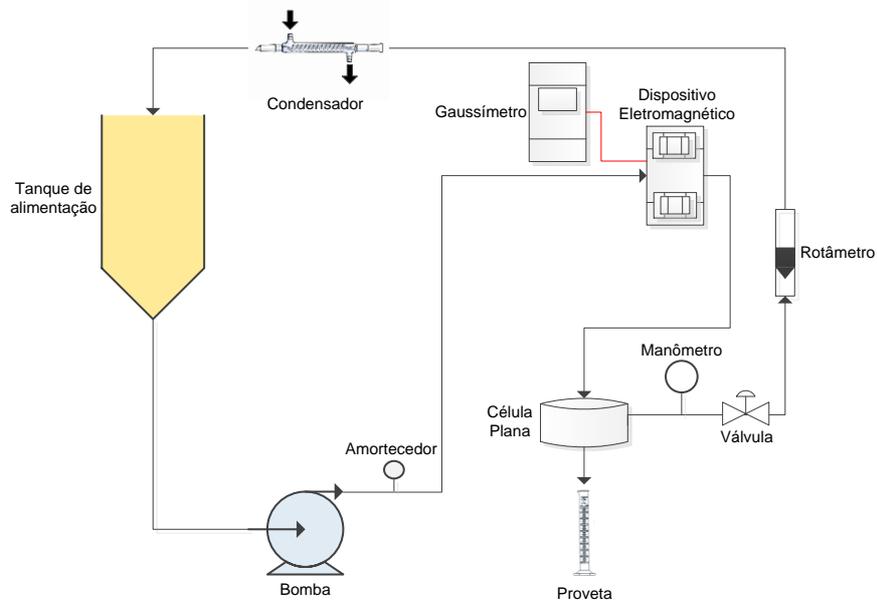


Figura 4.5: Esquema simplificado do sistema de osmose inversa para o desenvolvimento do trabalho.

A célula foi confeccionada em aço inox 316. A área útil da membrana utilizada nesta célula é de  $0,002826\text{m}^2$ . As tubulações e componentes das linhas de alta pressão são de aço inox ou *Nylo-flux*, e as conexões, linhas de baixa pressão e tanque de alimentação, de polietileno.



Figura 4.6(a) e (b): Célula em aço inox utilizada nos experimentos de osmose inversa.

Os parâmetros operacionais monitorados foram a vazão de alimentação, o volume do permeado, a pressão do sistema, a temperatura, a condutividade da alimentação, a condutividade do permeado, o pH e a densidade de fluxo magnético. A vazão de alimentação é um parâmetro importante porque influencia diretamente no aporte de contaminantes para a membrana. O volume do permeado, obtido pela medida direta possibilita os cálculos de vazão, fluxo de permeado e da permeabilidade. As condutividades da alimentação e do permeado possibilitam a avaliação da rejeição das membranas. A pressão de operação nos processos de osmose inversa é alta. Pressões mais altas propiciam a formação de incrustações, além de intensificarem efeitos de deformação física, como por exemplo, a compactação das membranas. A temperatura pode afetar as características de incrustação em uma membrana, pois a elevação da temperatura diminui a viscosidade e a densidade do fluido e nos casos do carbonato de cálcio e sulfato de cálcio, essa elevação diminui a solubilidade dos solutos. A principal relação entre pH e formação de incrustação está no fato deste influenciar diretamente na solubilidade de muitos agentes causadores do fenômeno (Alves, 2006).

A exposição ao campo foi monitorada de forma a avaliar o comportamento do sistema quando submetido ao campo magnético, assim como se houve ou não a formação de incrustação, e em caso positivo, qual o tipo de polimorfo encontrado.

Durante os experimentos realizados com permeação foram mantidas vazões de alimentação de 20 L/h e 40 L/h, o escoamento foi laminar, e a pressão de 30 bar. A temperatura foi mantida em torno de 25 °C (temperatura ambiente), utilizando-se um banho de resfriamento. Parte dos experimentos com permeação foi realizada com aquisição automática de dados e permitiram ensaios mais longos.

Os PSM podem ser operados em escoamento tangencial ou filtração frontal (convencional). No modo de filtração frontal, o permeado passa através da membrana e o soluto, ou os materiais em suspensão, são retidos, acumulando-se na superfície da membrana. Trata-se de um modo de operação transiente, pois a concentração do soluto próximo à membrana aumenta com o tempo (Habert *et al.*, 2006). Portanto, de forma a se ter uma condição conservativa, neste trabalho optou-se por trabalhar com a filtração frontal, de modo a possibilitar uma rápida saturação dos sais inorgânicos na superfície da membrana e favorecer o desenvolvimento de incrustações.

### 4.3 Outros Equipamentos

Os seguintes equipamentos foram utilizados neste trabalho:

- Agitador magnético;
- Balança analítica;
- Bomba Flojet, modelo LF 112421F;
- Bomba de alta pressão;
- Condutivímetro Quimis;
- Difração de Raios-X PANanalytical X'Pert PRO;
- Fluorescência de Raios-X PANanalytical MagiX;
- Gaussímetro TLMP-Hall, GlobalMag;
- Medidor de pH, Metrohm, Modelo 691;
- Microscópio eletrônico de varredura.

### 4.4 Soluções Salinas

Os sais de cálcio do tipo sulfato e carbonato, devido à alta energia reticular do cátion e dos dois ânions, são os que mais contribuem para a ocorrência de incrustações nas diversas atividades de produção da indústria petrolífera brasileira, e, por este motivo, foram selecionados para estudo.

Para o preparo das soluções de alimentação foram utilizados água destilada, microfiltrada e deionizada (ADMD), e sais analíticos da marca VETEC. As soluções de carbonato de cálcio foram preparadas em balão volumétrico pela adição do sal na água e deixadas em erlemeyer em agitação magnética durante quatro dias. As soluções de carbonato de sódio e sulfato de magnésio heptahidratado foram preparadas em balão volumétrico pela adição de sal na água e agitação manual. Apenas as soluções de sulfato de cálcio foram preparadas via reação, desta forma a solução foi preparada misturando-se 4,5706g de  $\text{CaCl}_2$  com 5,8471g de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Os sais foram solubilizados em béqueres separadamente e depois transferidos e avolumados em balão de 2L.

Foram utilizadas soluções de  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{CaSO}_4$ , em concentrações acima e abaixo da saturação (Tabela 4.2). As concentrações das soluções foram preparadas conforme o objetivo de avaliação dos testes. Para os ensaios relacionados ao comportamento da condutividade e morfologia dos cristais, foram preparadas soluções com concentrações acima da saturação. Para os ensaios envolvendo o estudo de fluxo do permeado, foram preparadas soluções com concentrações abaixo da saturação para as soluções de carbonato de cálcio. As soluções de sulfato de cálcio foram preparadas conforme a concentração presente na água do mar, a qual está acima da saturação.

Tabela 4.2 – Valores de concentração das soluções utilizados nos ensaios.

<b>Solução</b>	<b>Concentração (M)</b>	<b>Ensaio (Item)</b>
$\text{CaCO}_3$	1,0	4.5.1, 4.5.3 e 4.5.4
$\text{CaCO}_3$	$1,0 \times 10^{-1}$	4.5.1, 4.5.3, 4.5.4 e 4.5.5
$\text{CaCO}_3$	$1,8 \times 10^{-3}$	4.5.2
$\text{CaCO}_3$	$2,0 \times 10^{-3}$	4.5.1, 4.5.3 e 4.5.4
$\text{CaCO}_3$	$2,5 \times 10^{-5}$	4.5.6
$\text{CaCO}_3$	$3,3 \times 10^{-5}$	4.5.6
$\text{CaCO}_3$	$5,2 \times 10^{-5}$	4.5.6
$\text{CaSO}_4$	$1,0 \times 10^{-1}$	4.5.4 e 4.5.5
$\text{CaSO}_4^*$	$2,06 \times 10^{-2}$	4.5.6
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1,0	4.5.1 e 4.5.3
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$1,0 \times 10^{-1}$	4.5.1 e 4.5.3
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$2,0 \times 10^{-3}$	4.5.1 e 4.5.3
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$1,0 \times 10^{-1}$	4.5.5

\* Valor de concentração de sulfato baseado na água do mar (Libes, 1992).

Tabela 4.3– Valores das solubilidades dos sais utilizados (Fonte: Handbook of Chemistry and Physics 95th Edition).

Sal	Solubilidade (g/100 g H <sub>2</sub> O)
CaCO <sub>3</sub>	0,00066 (20 °C)
CaSO <sub>4</sub>	0,205 (25 °C)
MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	35,7 (25 °C)
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	30,7 (25 °C)

Para a limpeza do sistema, utilizou-se água destilada, microfiltrada e deionizada com controle da condutividade. O sistema permanecia em lavagem até que a condutividade se estabelecesse no valor de condutividade da água destilada, microfiltrada e deionizada, em torno de 1,525µS/cm.

#### 4.5 Ensaios de Avaliação

Na Figura 4.7 encontra-se um diagrama geral sobre ensaios de avaliação realizados nesse estudo.

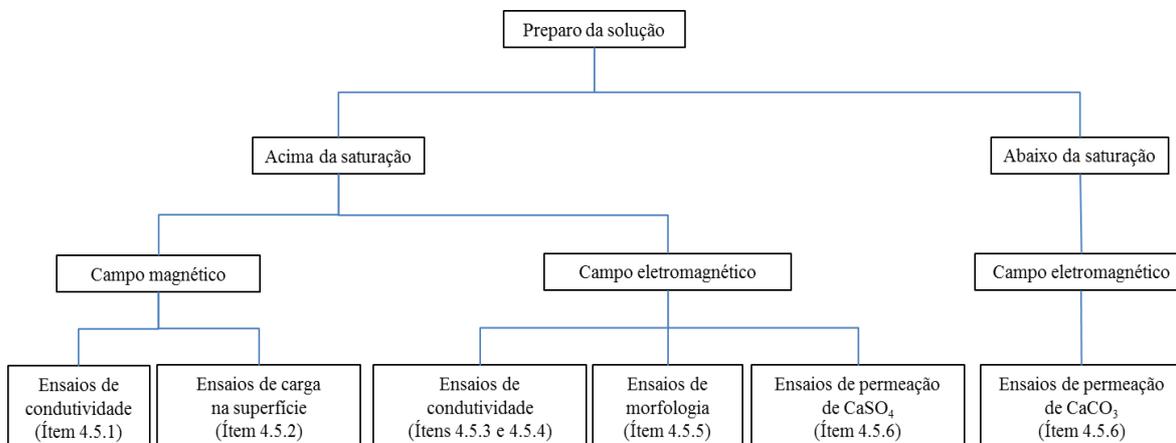


Figura 4.7: Diagrama geral dos ensaios de avaliação.

##### 4.5.1 Avaliação do Efeito do Campo Magnético (gerado por ímãs) sobre a Condutividade das Soluções Salinas

Para esta avaliação foram utilizadas soluções supersaturadas de carbonato de cálcio e sulfato de magnésio heptahidratado nas concentrações de 0,002 M, 0,1 M e 1,0

M. Cada solução foi exposta a uma densidade de fluxo magnético que variou de 0 a 480 G, conforme a variação da distância entreferro, durante os tempos de 20 segundos, 2 minutos e 5 minutos em cada valor de distância de entreferro. Desta forma, as soluções ficaram expostas a um mínimo de tempo de 1 minuto e 20 segundos, 8 minutos e 20 minutos, respectivamente. É importante considerar que enquanto a distância entreferro era ajustada de um valor maior para um valor menor, a solução continuava recirculando em sistema fechado. As leituras de condutividade foram realizadas na medida em que se foi diminuindo a distância entre os ímãs (Figura 4.1).

#### **4.5.2 Avaliação do Efeito do Campo Magnético (gerado por ímãs) sobre as Cargas na Superfície das Membranas de Osmose Inversa**

As membranas utilizadas nesta avaliação foram as membranas de acetato de celulose CTA-16 12011332, anteriormente descritas (Tabela 4.1).

Cada membrana umedecida com água destilada, microfiltrada e deionizada foi colocada entre um par de ímãs e submetida a um campo magnético de intensidade 480 G durante 40 minutos. Posteriormente a essa exposição foi realizada a determinação do potencial zeta.

A determinação do potencial zeta pelo método do potencial de escoamento tem como base que quando uma solução aquosa flui através de um meio poroso ou por um canal formado por um material contendo cargas, o qual se deseja analisar, as cargas deste material são parcialmente arrastadas pela fase líquida, gerando um potencial de escoamento, ou uma corrente de escoamento, que podem ser medidos por eletrodos posicionados na entrada e na saída do referido canal. A Figura 4.8 ilustra a parte principal do equipamento utilizado para as medidas de potencial zeta das membranas (Manual do SurPass, 2009).

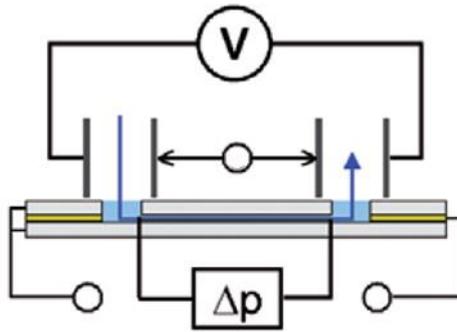


Figura 4.8: Desenho esquemático da célula para superfícies planas (Manual do SurPass, 2009).

Utilizando-se a diferença de pressão gerada ( $\Delta P$ ) e o potencial de escoamento ( $\Delta U$ ) ou a corrente de escoamento  $\Delta I$ , é possível calcular o potencial zeta do material, através da equação de Helmholtz-Smoluchowski (Elimelech *et al.*, 1996):

$$\xi = Us\mu L / \Delta P \varepsilon \varepsilon_0 AR \quad \text{Equação 4.1}$$

onde:

$\xi$  é o potencial zeta

$Us$  é o potencial de escoamento

$\Delta P$  é a diferença de pressão através do canal

$\mu$  é a viscosidade da solução

$\varepsilon$  é a permissividade da solução-teste

$\varepsilon_0$  é a permissividade do espaço livre

$L$  é o comprimento do canal

$A$  é a área transversal do canal

$R$  é a resistência do canal

A razão  $Us / \Delta P$  é a inclinação da curva do potencial em função da diferença de pressão.

A razão  $L / A$  é determinada utilizando-se a aproximação de Mastin e Fairbrother para superfícies com baixa condutividade superficial (ou seja, para sistemas com concentração do eletrólito maior que  $10^{-3}$  M) (Elimelech *et al.*, 1996):

$$L/A = KR \quad \text{Equação 4.2}$$

A equação (4.2) torna-se:

$$\xi = Us\mu k/\Delta P\epsilon\epsilon_0$$

Equação 4.3

onde  $k$  é a condutividade da solução.

Para soluções com alta condutividade superficial (concentração de eletrólitos menor que  $10^{-3}$  M), a influência da condutividade superficial tem de ser levada em conta.

A célula de medição é composta por quatro camadas (Figura 4.9). As camadas mais externas são chamadas formadoras e são feitas de plástico. Os formadores servem para minimizar possibilidades de vazamento da célula. A membrana é disposta entre o espaçador e o formador inferior.

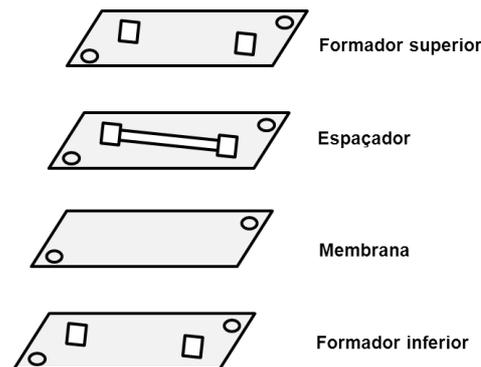


Figura 4.9: Esquema de colocação da membrana no equipamento.

### 4.5.3 Avaliação do Efeito do Campo Magnético (gerado por solenóides) sobre a Condutividade das Soluções Salinas

Para esta avaliação foram utilizadas soluções supersaturadas de carbonato de cálcio e sulfato de magnésio heptahidratado nas concentrações de 0,002 M, 0,1 M e 1,0 M. Cada solução foi exposta a uma densidade de fluxo magnético que variou de 0 a 6.000 G durante 20 segundos, 2 minutos e 5 minutos, em cada ponto de valor de corrente elétrica. Com isso, as soluções ficaram expostas a um mínimo de tempo de 2 minutos e 20 segundos, 14 minutos e 35 minutos, respectivamente. É importante considerar que enquanto a corrente elétrica era aumentada, a solução continuava

recirculando em sistema fechado, embora neste caso, esta transição seja rápida. As leituras de condutividade foram realizadas conforme foi aumentando-se a corrente elétrica (Figura 4.2). A tubulação de Nylo-flux foi posicionada entre as solenóides (Figura 4.3 (b)).

#### **4.5.4 Avaliação da Magnetização Remanescente**

Para a avaliação do efeito da memória magnética, foram preparadas soluções de carbonato de cálcio nas concentrações de 0,002M, 0,1M e 1,0M e de sulfato de cálcio na concentração de 0,1M. As soluções foram testadas uma de cada vez, e deixadas em circulação fechada de forma a permanecerem sob a ação do campo gerado por solenóides durante 5 minutos.

As medidas de leitura de condutividade foram realizadas antes e após a exposição ao campo magnético de densidade de fluxo 6.000 G, nos tempos:

1. Antes da exposição;
2. Imediatamente após a exposição;
3. 1 h (após a exposição);
4. 2 h (após a exposição);
5. 108 h (após a exposição).

#### **4.5.5 Avaliação do Efeito do Campo Magnético (gerado por solenóides) sobre a Morfologia dos Cristais**

Nesta avaliação foram preparadas soluções supersaturadas de carbonato de cálcio, sulfato de cálcio e carbonato de sódio, todas na concentração de 0,1 M. As soluções circularam separadamente em sistema de circulação fechada, sob a ação de um campo magnético de intensidade 6.000 G durante 5 minutos.

Após a circulação sob ação do campo, as soluções foram filtradas a vácuo em membrana de acetato de celulose com tamanho de poro 0,45 $\mu$ m. As membranas foram colocadas em placa de vidro e deixadas secar naturalmente. Posteriormente foram

realizadas análises de Difração de Raios-X e Fluorescência de Raios-X destas membranas.

#### **4.5.6 Avaliação do Efeito do Campo Magnético (gerado por solenóides) sobre o Desempenho das membranas de Osmose Inversa**

As membranas utilizadas nesta avaliação foram as Membranas de Osmose Inversa BW 30-4040 (Dow/Filmtec) (Tabela 4.4).

Tabela 4.4– Propriedades da membrana BW 30-4040 (Fonte: Lenntech).

Material	Poliamida
Temperatura máxima de operação (°C)	35
Pressão máxima de operação (bar)	41
Faixa de pH	2-11
Rejeição (%)	99,5

Esta avaliação contempla quatro tipos de testes. Os testes realizados numa permeação totalmente sem a atuação do campo e em outra permeação totalmente com a atuação do campo. E também outros dois testes em que a permeação ocorre inicialmente com o campo ligado, para depois ser desligado. E num outro teste, no qual a permeação ocorre inicialmente com o campo desligado para depois ser ligado.

Com isso, nesta avaliação será observado o comportamento do fluxo do permeado em quatro situações distintas:

- Operação sem campo;
- Operação com campo;
- Operação inicialmente com o campo desligado, e ligado após 90 minutos de teste;
- Operação inicialmente com o campo ligado, e desligado após 90 minutos de teste.

A membrana foi compactada com água destilada, microfiltrada e deionizada até se obter um fluxo estável. Essa compactação foi feita para cada nova membrana

utilizada, para tanto, para essa caracterização, foi utilizada água destilada, microfiltrada e deionizada, em pressão de 30 bar e vazão de 40 L/h.

A permeabilidade hidráulica da membrana foi realizada na faixa de 0-30 bar, em intervalos de 5 bar. Após estabilização em 30 bar, mantinha-se o sistema nesta pressão durante 1 hora. A adição da solução salina ao sistema foi feita antes do início da corrida e considerando-se o volume morto do sistema, de forma que esta solução preenchesse todo esse volume morto.

Os testes foram conduzidos após a compactação. O monitoramento do fluxo do permeado, das condutividades da alimentação e do permeado foram realizados em intervalos de 20 minutos na primeira hora de experimento e em intervalos de 30 minutos após a primeira hora. Após término de cada permeação, a membrana foi retirada e deixada secar naturalmente, em placa de vidro, de forma a protegê-la do ambiente.

Utilizando-se como padrão a Figura 4.10, as membranas foram cortadas e a região X utilizada para estudar as características superficiais do *fouling* (formações cristalinas e composição química) por Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV-EDS). Esta região foi selecionada por apresentar sal depositado. O modo de permeação utilizado neste trabalho foi a filtração frontal (convencional), portanto a região central da membrana apresentou menor propensão ao depósito de sal.



Figura 4.10: Esquema (a) e Foto (b) da região de amostragem da membrana.

Como as soluções utilizadas eram simples, utilizou-se condutivímetro para as caracterizações das correntes de permeado e concentrado.

Conforme foi citado anteriormente, a cada nova corrida, o sistema era lavado. O protocolo de limpeza executado seguia as etapas:

- 1) Circulação de 3 L de água destilada, microfiltrada e desmineralizada em pressão baixa e velocidade alta;
  - a. No início sem recirculação
  - b. Válvula aberta, saída preferencial pelo permeado
  - c. Válvula semi-aberta, saída preferencial pelo concentrado
- 2) Repouso (sistema desligado com água destilada, microfiltrada e desmineralizada por 18 horas);
- 3) Passagem de água destilada, microfiltrada e desmineralizada (3 L sem recirculação e 3 L por 45 minutos com recirculação).

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

*Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos durante o desenvolvimento deste estudo. Primeiramente, foram realizados os estudos relacionados à ação do campo magnético (gerado por ímãs ou solenóides) sobre soluções salinas supersaturadas em diferentes concentrações, com o objetivo de se observar a ação das diferentes intensidades de campo sobre as amostras em diferentes concentrações. Nesta etapa também foram variados os tempos de exposição.*

*Para uma melhor avaliação, também foram realizados ensaios relacionados à ação do campo sobre a superfície das membranas, sobre a morfologia dos cristais e sobre o efeito da magnetização remanescente. As amostras salinas supersaturadas submetidas e não submetidas ao campo magnético foram filtradas em membranas de acetato de celulose com tamanho de poro 0,45m. Os precipitados obtidos foram analisados pelas técnicas de fluorescência de Raios X e difração de Raios-X (FRX e DRX), para a verificação de polimorfismo.*

*Para a investigação da minimização da incrustação nos processos de osmose inversa, foram realizados ensaios de permeação com os sais de carbonato de cálcio e sulfato de cálcio. A minimização da formação de depósito salino sobre a superfície das membranas foi verificada, avaliando-se as propriedades de transporte (fluxo do permeado e rejeição salina), comparando-se as curvas em presença e na ausência da ação do campo magnético.*

*Neste capítulo serão apresentados os resultados dos ensaios relativos ao efeito do campo magnético sobre:*

- *A condutividade das soluções salinas;*
- *As cargas na superfície das membranas;*
- *A magnetização remanescente;*
- *A morfologia dos cristais;*
- *O desempenho das membranas de osmose inversa.*

## 5.1 Dispositivo Magnético (composto por ímãs)

### 5.1.1 Comportamento da Densidade de Fluxo x Distância entreferro

Este experimento permitiu caracterizar a densidade de fluxo magnético, ao qual as soluções salinas nos experimentos subsequentes foram submetidos. Tal objetivo foi alcançado ao se variar a densidade de fluxo magnético em função da variação da distância entreferro que variou de 7 a 39 mm (Figura 5.1). Observou-se, como era o esperado, que conforme a distância entreferro aumentou, a densidade de fluxo correspondente diminuiu.

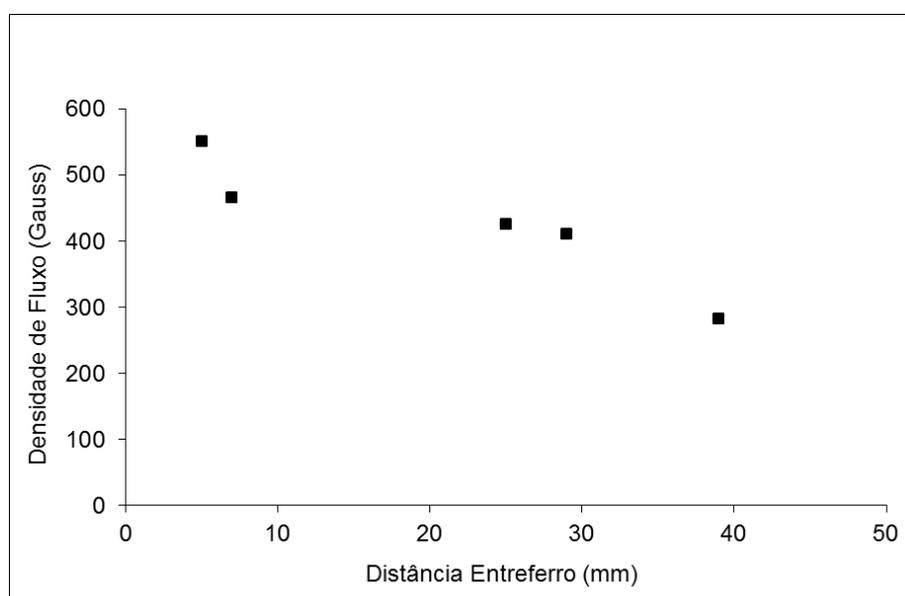
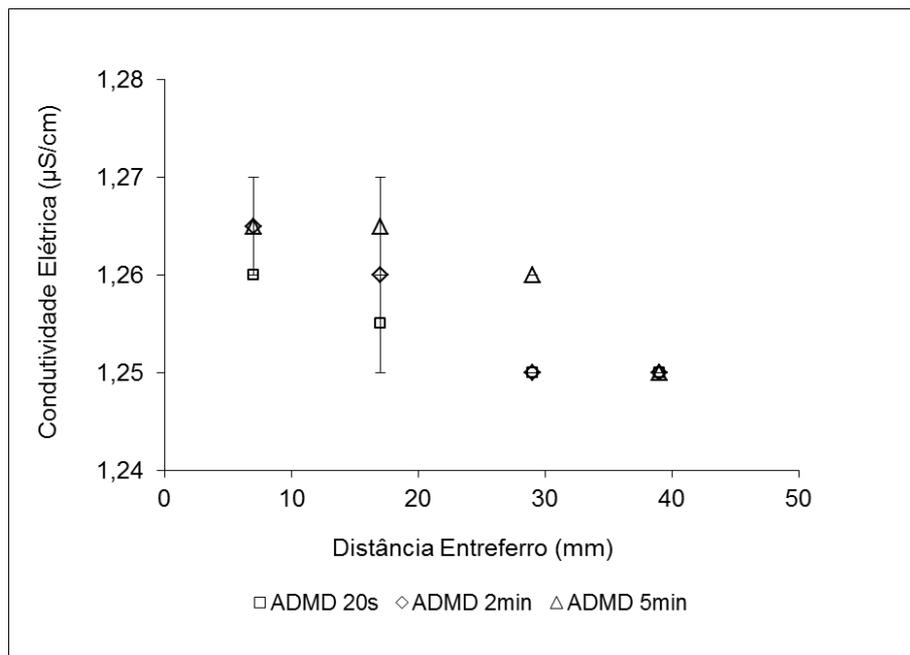


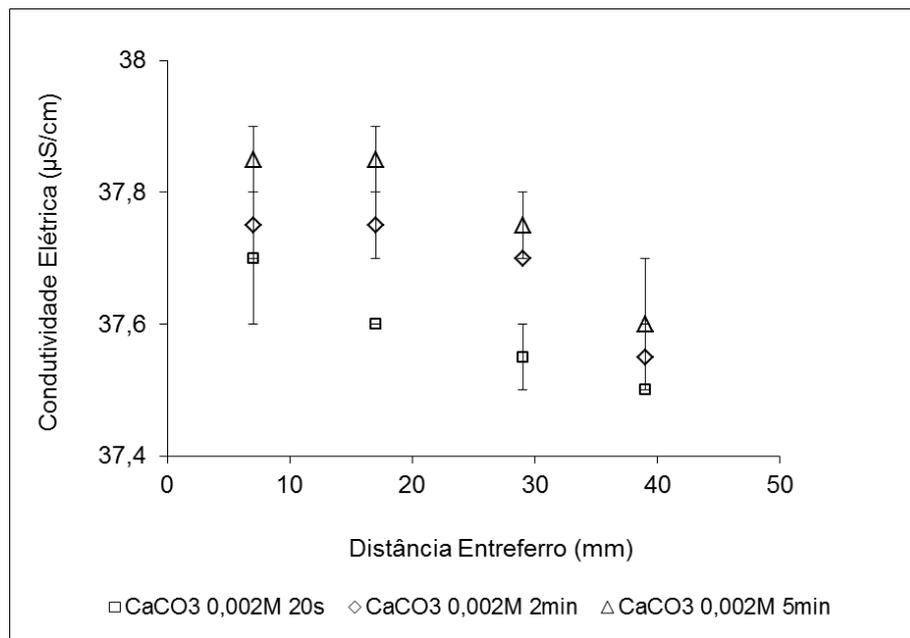
Figura 5.1: Comportamento da densidade de fluxo em função da variação da distância entreferro para o dispositivo magnético.

### 5.1.2 Efeito do Campo Magnético (gerado por ímãs) sobre a Condutividade das Soluções Salinas

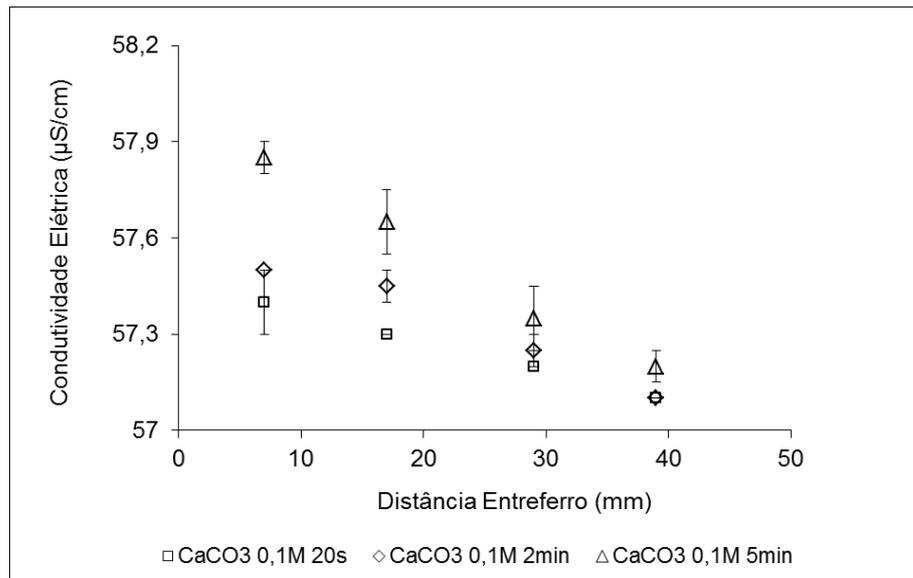
Neste item observou-se a influência da densidade de fluxo magnético sobre as soluções salinas estudadas, conforme metodologia descrita anteriormente no item 4.5.1. Conforme pode ser visto na Figura 5.2 (a) a (g), notou-se que a variação ocorreu na primeira ou segunda casa decimal. Portanto, observou-se que não houve variação significativa na condutividade das soluções.



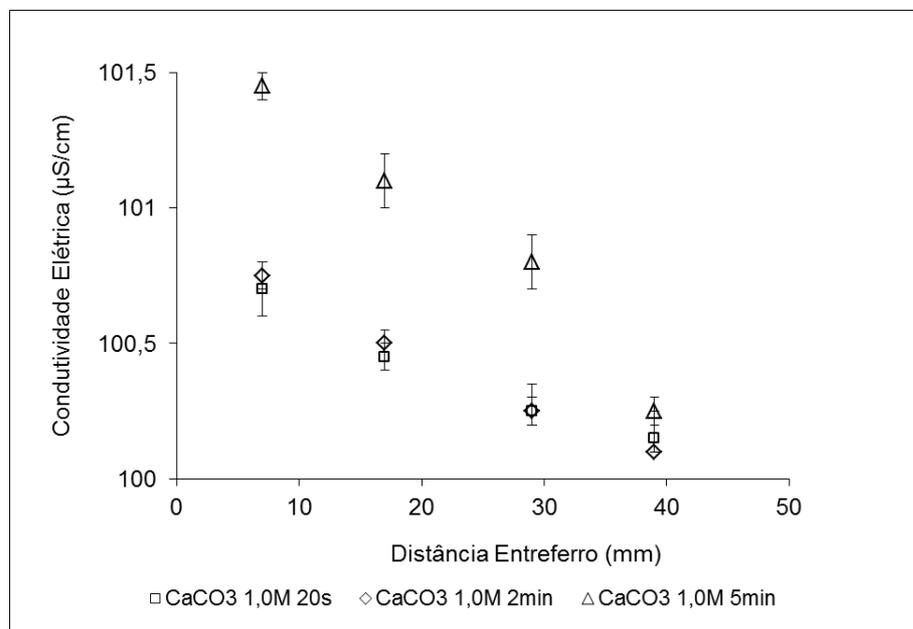
(a)



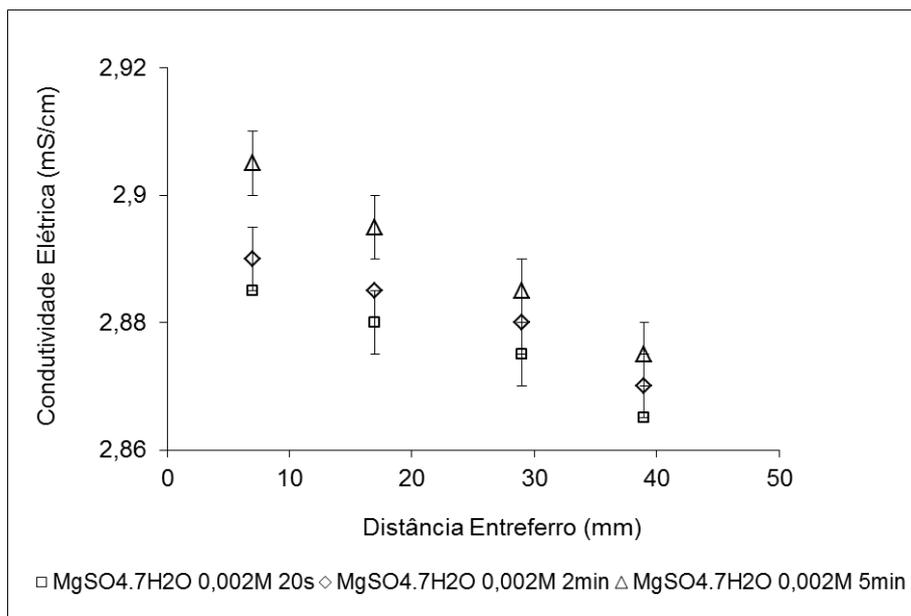
(b)



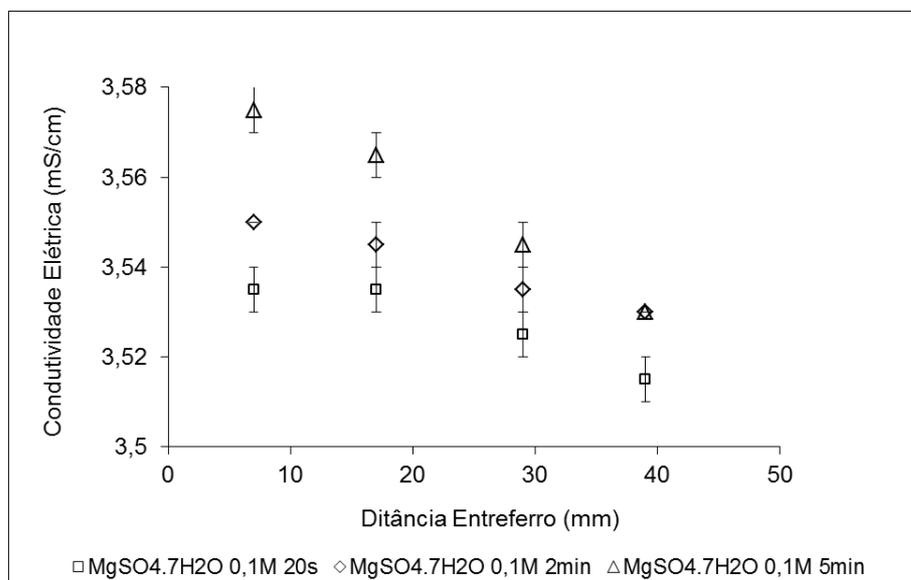
(c)



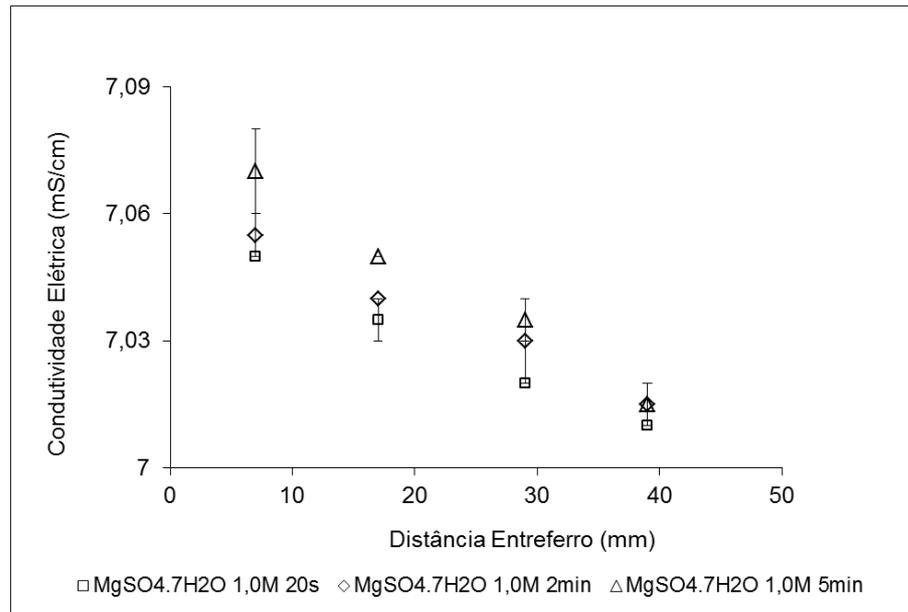
(d)



(e)



(f)



(g)

Figura 5.2 (a): Variação da condutividade das amostras de água destilada, microfiltrada e deionizada, quando expostas à densidade de fluxo magnético por 20 segundos, 2 minutos e 5 minutos. (b): Variação da condutividade das soluções de carbonato de cálcio 0,002 M quando expostas à densidade de fluxo magnético por 20 segundos, 2 minutos e 5 minutos. (c): Variação da condutividade das soluções de carbonato de cálcio 0,1 M quando expostas à densidade de fluxo magnético por 20 segundos, 2 minutos e 5 minutos. (d): Variação da condutividade das soluções de carbonato de cálcio 1,0 M quando expostas à densidade de fluxo magnético por 20 segundos, 2 minutos e 5 minutos. (e): Variação da condutividade das soluções de sulfato de magnésio heptahidratado 0,002 M quando expostas à densidade de fluxo magnético por 20 segundos, 2 minutos e 5 minutos. (f): Variação da condutividade das soluções de sulfato de magnésio heptahidratado 0,1 M quando expostas à densidade de fluxo magnético por 20 segundos, 2 minutos e 5 minutos. (g): Variação da condutividade das soluções de sulfato de magnésio heptahidratado 1,0 M quando expostas à densidade de fluxo magnético por 20 segundos, 2 minutos e 5 minutos.

É importante ressaltar que o experimento foi realizado da maior para a menor distância entreferro, de forma a se prevenir qualquer efeito de memória magnética.

### 5.1.3 Efeito do Campo Magnético (gerado por ímãs) sobre as Cargas na Superfície das Membranas de Osmose Inversa

A presença de cargas superficiais nas membranas de osmose inversa e o efeito do campo magnético sobre estas cargas foram investigados pela determinação do potencial zeta. Para a membrana de acetato de celulose observou-se ponto isoelétrico em pH aproximadamente neutro (pH = 7,0). Em valores de pH menores que o valor do ponto isoelétrico, a membrana apresentou potencial zeta positivo e em valores de pH maiores que o valor do ponto isoelétrico, apresentou potencial zeta negativo (Figura 5.3).

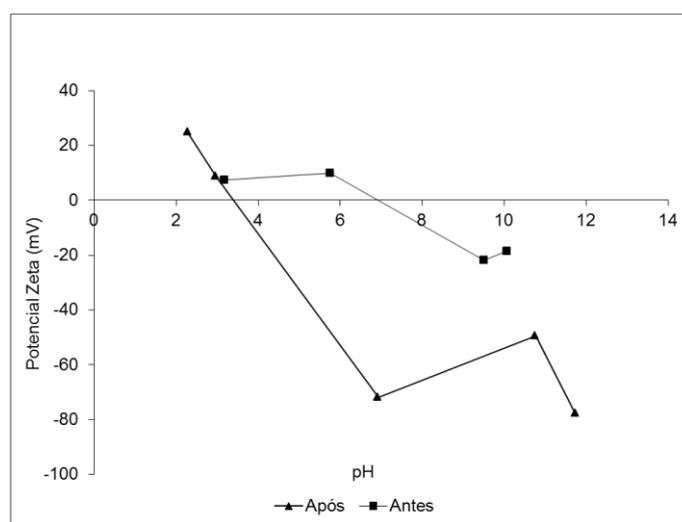


Figura 5.3: Variação do potencial zeta da membrana CTA-16 antes e após exposição da membrana a uma densidade de fluxo magnético de 480 G durante 40 minutos.

Após a exposição da membrana CTA-16 a um campo de 480 G durante 40 minutos, observou-se que o valor do ponto isoelétrico deslocou-se para valores menores de pH, como mostra a Figura 5.3. Isso indica que a membrana adquiriu carga negativa em uma faixa maior de pH. Este efeito ainda não foi reportado na literatura e sugere uma modificação no equilíbrio de cargas da membrana, seja pela mudança na dissociação dos grupos iônicos presentes na sua superfície, seja pela modificação na adsorção específica de íons da solução. Ambos efeitos podem ser influenciados pela mobilidade dos contra-íons dos grupos iônicos fixos da membrana de acetato de celulose.

A Figura 5.4 mostra a variação do potencial zeta da superfície da membrana em função do pH, na presença de uma solução  $1,8 \times 10^{-3} \text{M}$  de  $\text{CaCO}_3$ . O carbonato de cálcio foi escolhido para esses testes por se tratar de um dos precipitados mais comumente observados nos processos de separação por membranas. Observa-se um comportamento similar ao obtido para a membrana sem exposição ao campo e na ausência de sais (Figura 5.3), ou seja, sem mudança aparente no ponto isoelétrico. Este resultado indicou que o carbonato de cálcio não adsorveu especificamente na membrana. Por outro lado, observou-se também que o módulo da intensidade do potencial zeta aumentou para valores de pH acima do valor do ponto isoelétrico, indício de uma adsorção não-específica de co-íons, neste caso, o carbonato.

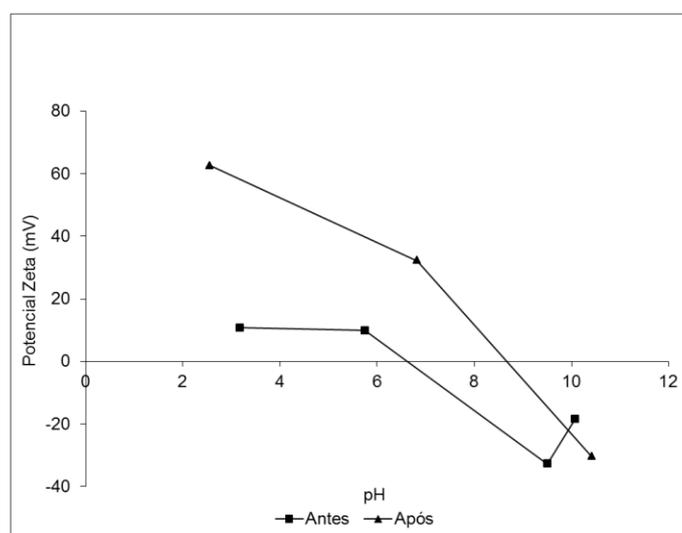


Figura 5.4: Variação do potencial zeta da membrana CTA-16 em função do pH na presença de uma solução com  $1,8 \times 10^{-3} \text{M}$  de  $\text{CaCO}_3$ , antes e após exposição da solução salina a uma densidade de fluxo magnético de 480 G durante 40 minutos.

Após a exposição da solução de  $\text{CaCO}_3$   $1,8 \times 10^{-3} \text{M}$  a uma densidade de fluxo magnético de 480 G durante 40 minutos, observou-se que os valores do potencial zeta se modificaram substancialmente (Figura 5.4). O ponto isoelétrico aumentou para pH 8,9.

Este resultado indica que, após a aplicação de uma densidade de fluxo magnético de 480 G na solução de  $\text{CaCO}_3$ , ocorreu uma mudança no equilíbrio de cargas entre solução e membrana, favorecendo a adsorção preferencial e específica de cátions  $\text{Ca}^{2+}$ . Este efeito foi oposto ao observado na ausência da exposição à densidade

de fluxo magnético, em que ocorreu a adsorção não específica dos grupos carbonato. Estes resultados também não foram relatados ainda na literatura e sugerem que o efeito do campo sobre o potencial zeta está relacionado à mobilidade dos íons em solução. Na ausência do carbonato de cálcio o principal íon móvel é o  $H^+$ , que devido ao aumento da mobilidade, afastou-se da superfície da membrana, amplificando o valor do potencial electrocinético. Quando há presença de outros eletrólitos com maior atração iônica pelos grupos acetatos fixos na membrana, o aumento da mobilidade ocasionado pela exposição ao campo magnético facilita sua aproximação dos grupos acetato com carga oposta.

## 5.2 Dispositivo Eletromagnético (composto por solenóides)

### 5.2.1 – Comportamento da Densidade de Fluxo x Corrente

Estes experimentos foram realizados na ausência de membranas e de soluções salinas com o intuito de caracterizar a densidade de fluxo magnético em determinada distância entreferro na qual posteriormente foi colocada a tubulação para passar soluções salinas. Inicialmente, determinou-se a influência da distância entreferro (que variou de 2 a 7 mm) e da corrente elétrica (que variou de 0 a 3 A) sobre a densidade de fluxo magnético (que variou de 0 a 14.000 G), conforme pode ser visto na Figura 5.5.

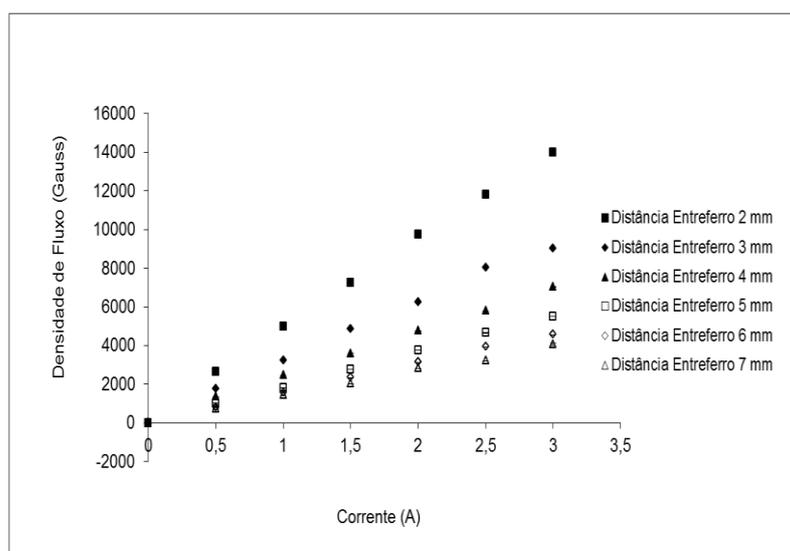


Figura 5.5: Comportamento da densidade de fluxo magnético em função da distância entreferro e da corrente elétrica para o dispositivo eletromagnético.

Para se obter valores mais elevados de densidade de fluxo no entreferro, pode-se utilizar um *shunt* magnético de modo a alcançar uma maior densidade de fluxo magnético, utilizando-se o mesmo equipamento. Os resultados relativos à aplicação do *shunt* que explicita o comportamento da variação de densidade de fluxo gerada no entreferro em função da corrente contínua aplicada estão apresentados na Figura 5.6.

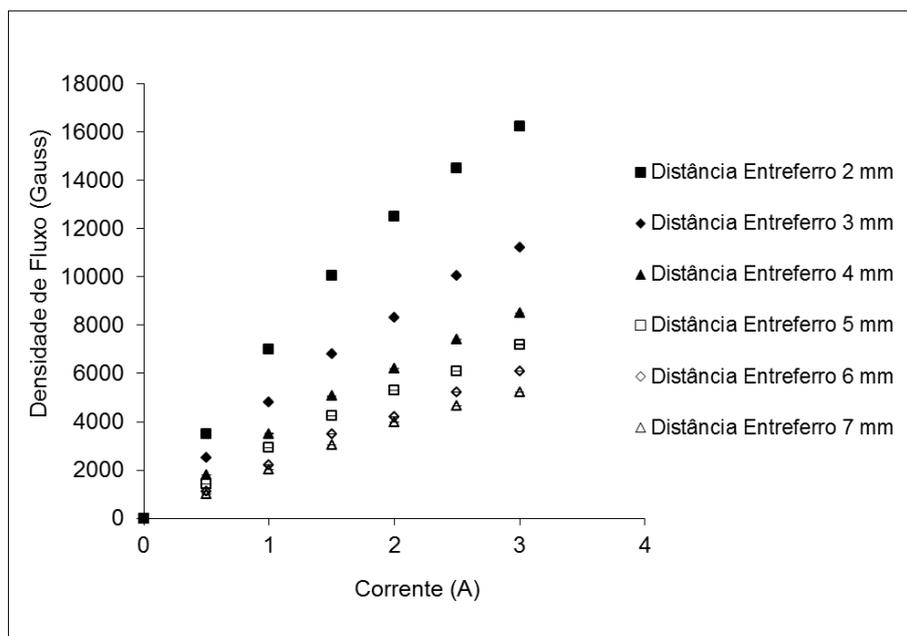


Figura 5.6: Comportamento da densidade de fluxo magnético em função da distância entreferro e da corrente elétrica, para o dispositivo eletromagnético utilizando o *shunt* magnético.

Conforme esperado, a utilização do *shunt* magnético potencializou a densidade de fluxo magnético.

### 5.2.2 – Efeito do Campo Magnético (gerado por solenóides) sobre a Condutividade das Soluções Salinas

A Figura 5.8 apresenta as condutividades das soluções de carbonato de cálcio e sulfato de magnésio heptahidratado nas concentrações de 0,002 M, 0,1 M e 1,0 M, quando expostas a uma densidade de fluxo, que variou de 0 a 6.000 G. Esse valor máximo de 6.000 G foi determinado pelo experimento da Figura 5.5, pois se utilizou uma tubulação com diâmetro de 4 mm, que equivale a distância entreferro de 4 mm e

optou-se por utilizar uma corrente elétrica de intensidade 3A. Além das soluções salinas acima citadas, foi utilizado para efeito comparativo a água destilada, microfiltrada e deionizada, a qual foi submetida às mesmas condições de campo (Figura 5.7).

Observando-se a Figura 5.7, verificou-se que para os tempos de exposição ao campo magnético, a água não apresentou mudança significativa na sua condutividade, indicando uma baixa influência do campo magnético na mesma. Embora o efeito não tenha se apresentado de forma significativa, Cai *et al.* (2009) relatam que quando a água é exposta a uma densidade de fluxo magnético de 10.000 G, observa-se uma maior estabilidade na água devido ao aumento em sua energia de ativação. Os resultados obtidos por Cai *et al.* (2009) e Holysza sugerem que as ligações hidrogênio são intensificadas após a exposição ao campo magnético. Szczes *et al.* (2011) observaram variação na condutividade da água quando sob ação do campo magnético.

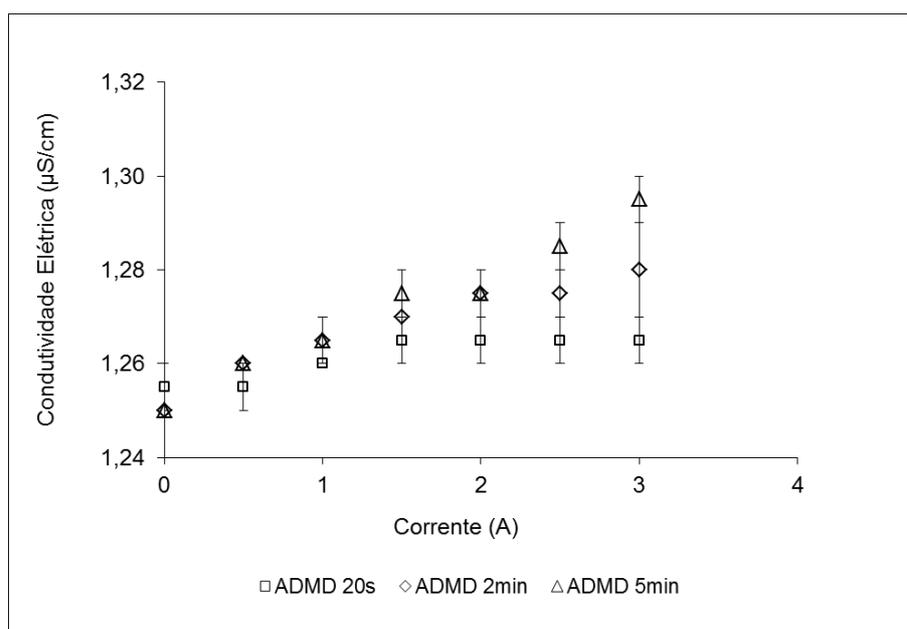
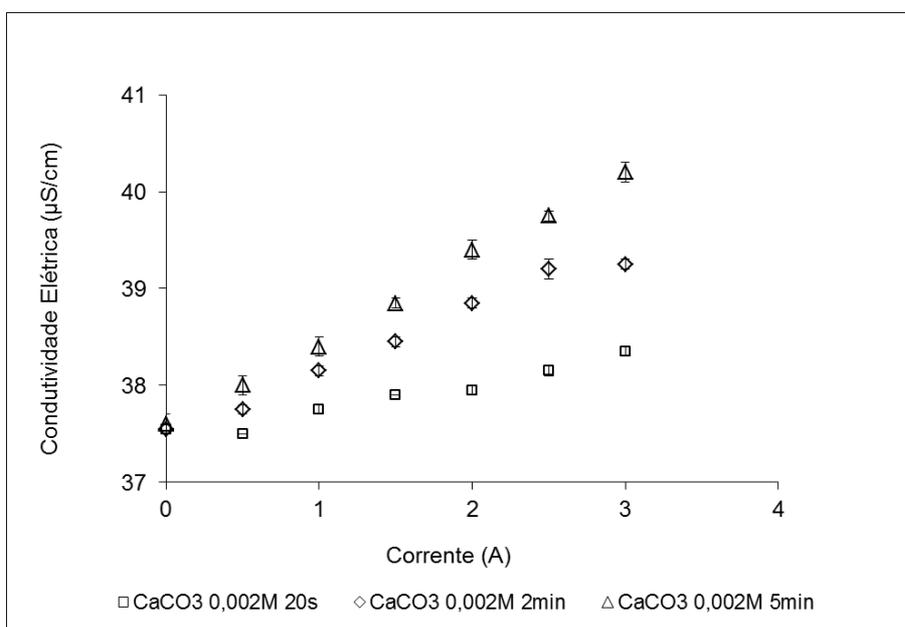


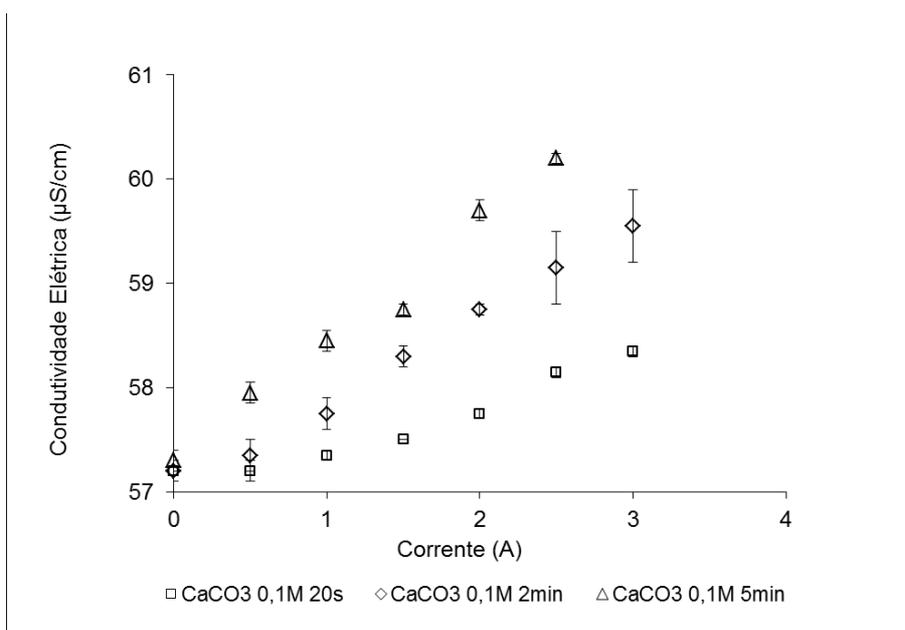
Figura 5.7: Variação da condutividade da água destilada, microfiltrada e deionizada (ADMD) quando exposta ao campo magnético em diferentes tempos de exposição.

Um comportamento mais evidente da atuação da densidade de fluxo magnético sobre as amostras foi observado para as soluções salinas (Figura 5.8 (a) a (f)). Para as soluções de carbonato de cálcio e sulfato de magnésio heptahidratado em diferentes concentrações, submetidas a diferentes densidades de fluxo magnético em tempos de exposição crescentes, observou-se que conforme a concentração das soluções e a

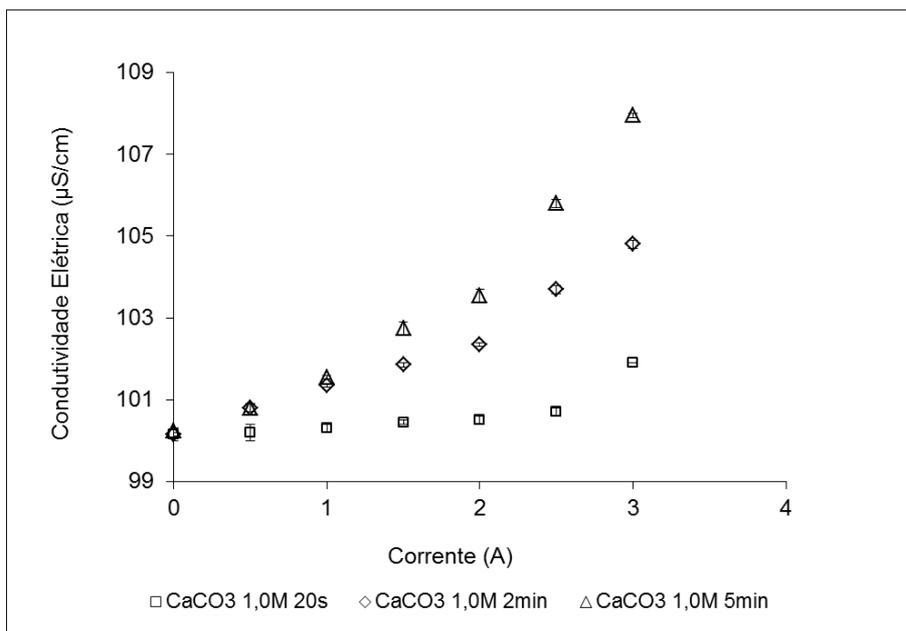
densidade de fluxo magnético aumentaram, os valores das condutividades das soluções também aumentaram. Os sais de soluções de carbonato de cálcio e sulfato de magnésio heptahidratado são diamagnéticos. Conforme apresentado no item 3.4, quando um composto diamagnético é submetido a um campo magnético, o alinhamento ocorre no sentido oposto e é caracterizado pelas mudanças no momento de dipolo orbital, devido às alterações da velocidade orbital dos elétrons na presença do campo magnético (Costa, 2006).



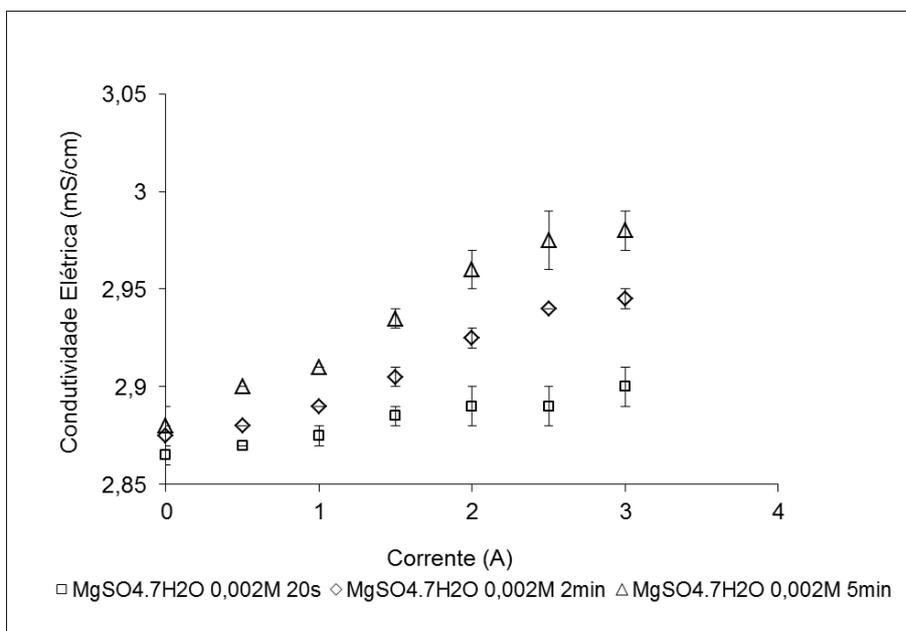
(a)



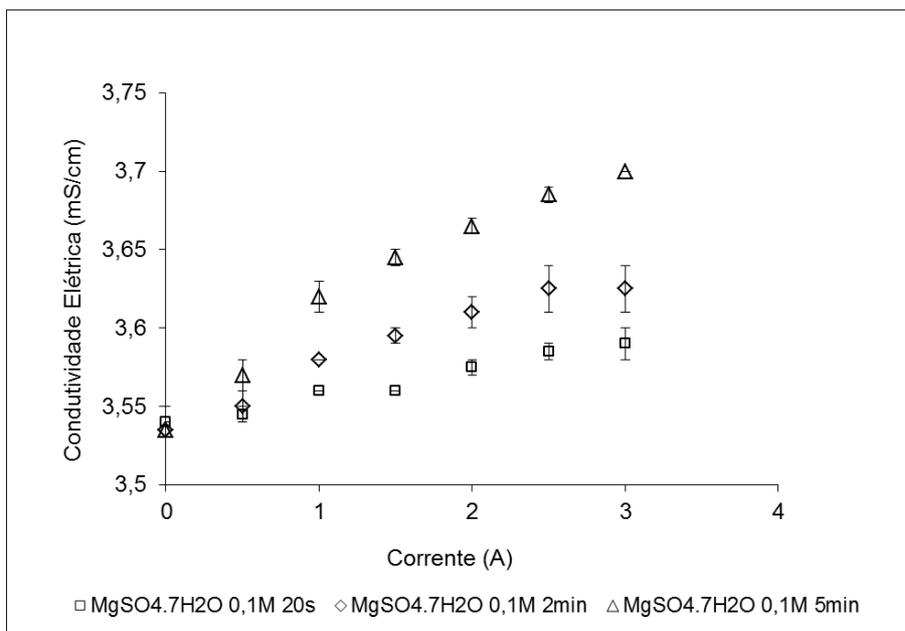
(b)



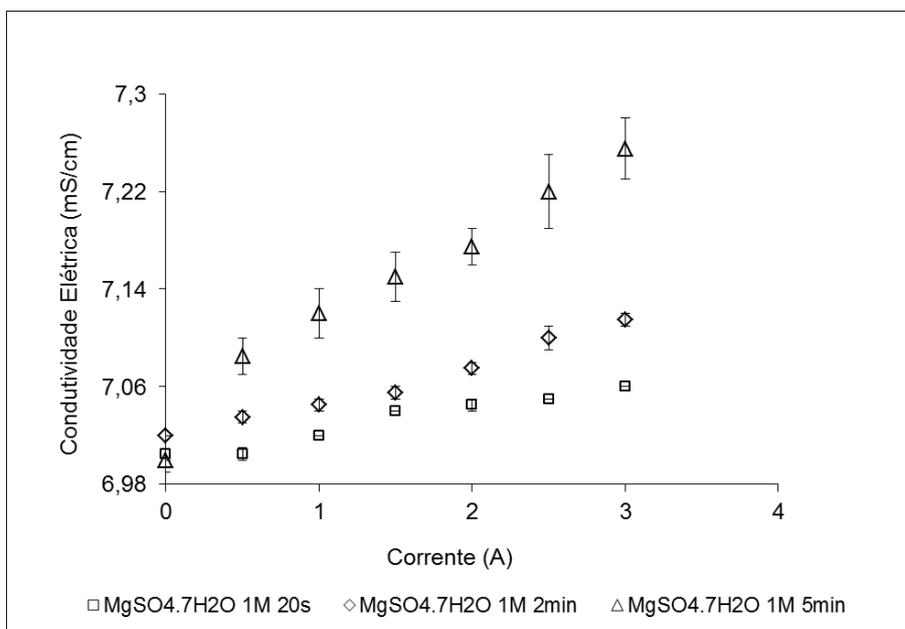
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 5.8 (a): Variação da condutividade das soluções de carbonato de cálcio 0,002 M quando expostas à densidade de fluxo magnético por 20 segundos, 2 minutos e 5 minutos. (b): Variação da condutividade das soluções de carbonato de cálcio 0,1 M quando expostas à densidade de fluxo magnético por 20 segundos, 2 minutos e 5 minutos. (c): Variação da condutividade das soluções de carbonato de cálcio 1,0 M quando expostas à densidade de fluxo magnético por 20 segundos, 2 minutos e 5 minutos. (d): Variação da condutividade das soluções de sulfato de magnésio heptahidratado 0,002 M quando expostas à densidade de fluxo magnético por 20

segundos, 2 minutos e 5 minutos. (e): Variação da condutividade das soluções de sulfato de magnésio heptahidratado 0,1 M quando expostas à densidade de fluxo magnético por 20 segundos, 2 minutos e 5 minutos. (f): Variação da condutividade das soluções de sulfato de magnésio heptahidratado 1,0 M quando expostas à densidade de fluxo magnético por 20 segundos, 2 minutos e 5 minutos.

Os resultados obtidos e apresentados na Figura 5.8 encontram-se na Tabela 5.1, a qual mostra o aumento percentual das condutividades das soluções de carbonato de cálcio e sulfato de magnésio heptahidratado em diferentes tempos de exposição.

Tabela 5.1– Valores de taxa de aumento das condutividades das amostras utilizadas nos ensaios após exposição ao campo magnético.

Amostras	Concentração (M)	Tempo de exposição	Taxa de aumento (%)
ADMD	-	20 segundos	1
ADMD	-	2 minutos	2
ADMD	-	5 minutos	3
CaCO <sub>3</sub>	2,0x10 <sup>-3</sup>	20 segundos	2
CaCO <sub>3</sub>	2,0x10 <sup>-3</sup>	2 minutos	4
CaCO <sub>3</sub>	2,0x10 <sup>-3</sup>	5 minutos	6
CaCO <sub>3</sub>	1,0x10 <sup>-1</sup>	20 segundos	2
CaCO <sub>3</sub>	1,0x10 <sup>-1</sup>	2 minutos	4
CaCO <sub>3</sub>	1,0x10 <sup>-1</sup>	5 minutos	6
CaCO <sub>3</sub>	1,0	20 segundos	2
CaCO <sub>3</sub>	1,0	2 minutos	4
CaCO <sub>3</sub>	1,0	5 minutos	7
MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	2,0x10 <sup>-3</sup>	20 segundos	1
MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	2,0x10 <sup>-3</sup>	2 minutos	2
MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	2,0x10 <sup>-3</sup>	5 minutos	3
MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	1,0x10 <sup>-1</sup>	20 segundos	1
MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	1,0x10 <sup>-1</sup>	2 minutos	2
MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	1,0x10 <sup>-1</sup>	5 minutos	4
MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	1,0	20 segundos	1
MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	1,0	2 minutos	2
MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	1,0	5 minutos	5

É interessante observar, também, que com o aumento do tempo de exposição há um aumento nos valores de condutividade. Isso sugere que o campo magnético afeta a mobilidade dos íons em meio aquoso, o que pode ter um efeito benéfico ao reduzir a tendência à agregação e, conseqüentemente, retardar a precipitação.

### 5.2.3 – Efeito da Magnetização Remanescente

A condutividade das soluções foi monitorada por até 108 horas (4,5 dias) após a exposição ao campo magnético, tempo muito superior ao tempo de residência das soluções nos equipamentos de permeação. As Figuras 5.9 e 5.10 apresentam os valores de condutividade para as diferentes soluções e condições de exposição. A condutividade da solução antes da exposição ao campo magnético é comparada com as condutividades da solução após a exposição. Os resultados para as amostras de carbonato e sulfato de cálcio sinalizam que a condutividade das amostras magnetizadas praticamente não variou ao final do monitoramento. Na determinação da medida 5 de condutividade, ou seja, após 108 h cessada a magnetização, tanto as amostras de carbonato de cálcio quanto as amostras de sulfato de cálcio haviam perdido apenas 1% da magnetização. O que mostra que a memória magnética tem efeito prolongado e sinaliza que esse tipo de tratamento poderá se aplicado no controle à incrustação.

O interessante a ser observado na Figura 5.9 é que o efeito de memória magnética variou conforme a concentração da solução. Para as soluções de carbonato de cálcio 0,1 M, foi observado que a solução mais concentrada apresentou um maior aumento de magnetização.

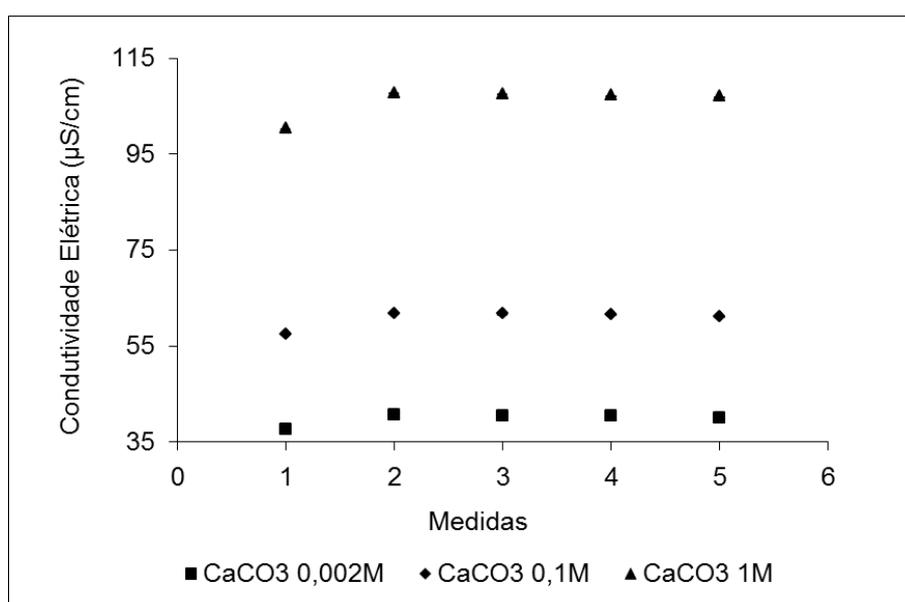


Figura 5.9: Magnetização remanescente das soluções carbonato de cálcio em diferentes concentrações após a exposição por 5 minutos ao campo magnético.

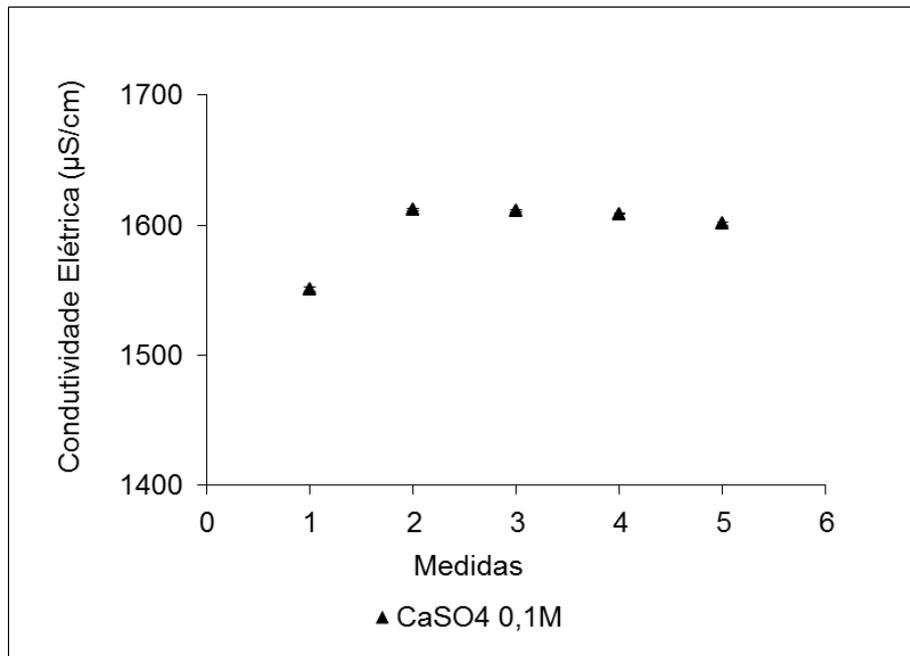
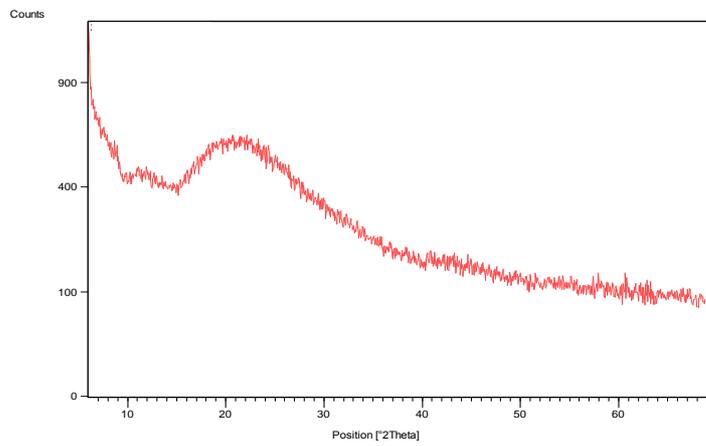


Figura 5.10: Magnetização remanescente da solução de sulfato de cálcio após a exposição por 5 minutos ao campo magnético.

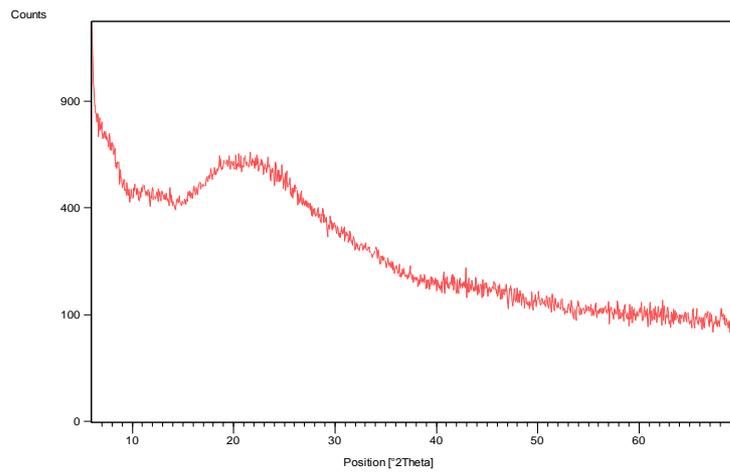
O efeito de memória magnética observado neste trabalho também foi observado por outros pesquisadores. O fenômeno de “memória magnética”, isto é, da retenção de propriedades anti-incrustação da água tratada magneticamente durante algum tempo após o tratamento, foi verificado com duração de mais de 200 h (Coe *et al.*, 2000) ou até 1 mês (Baker *et al.*, 1996).

#### 5.2.4 Efeito do Campo Magnético (gerado por solenóides) sobre a Morfologia dos Cristais

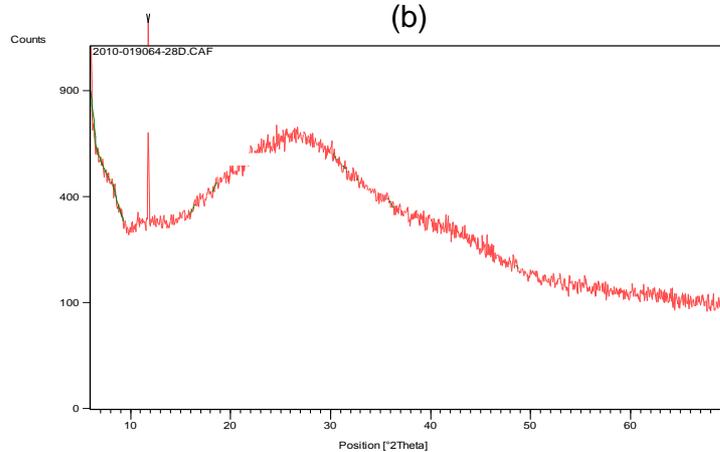
Os sais precipitados nas superfícies das membranas foram analisados por fluorescência de Raios-X (FRX) e difração de Raios-X (DRX). Uma membrana virgem foi caracterizada por FRX e DRX para comparação. Conforme apresentado na Figura 5.11 (a), observou-se que o difratograma da membrana de acetato de celulose de 0,45µm é característico de um material amorfo.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.11: Difratoograma de Raios-X da membrana de acetado de celulose com tamanho médio de poros de  $0,45\mu\text{m}$ . (a) Branco. (b) Após contato com água sem exposição ao campo magnético; (c) Após contato com a água que foi exposta ao campo magnético.

Observou-se uma similaridade entre os difratogramas da membrana virgem (Figura 5.11 (a)) e da membrana que esteve em contato com a água em ausência de campo (Figura 5.11 (b)). Porém, quando a água magnetizada passou pela membrana, observou-se o alargamento do pico presente no difratograma (Figura 5.11 (c)). A água é um composto diamagnético e quando exposta a um campo magnético elevado, espera-se uma mudança na polaridade e o aparecimento de uma força de atração forte entre as moléculas de água e os íons presentes, reduzindo a tendência ao processo de nucleação de cristais (Oshitani *et al.*, 1999). Neste sentido, os resultados obtidos permitem supor que as alterações na membrana se restringem às propriedades superficiais da membrana, como discutido na determinação do potencial zeta.

### ***Carbonato de sódio***

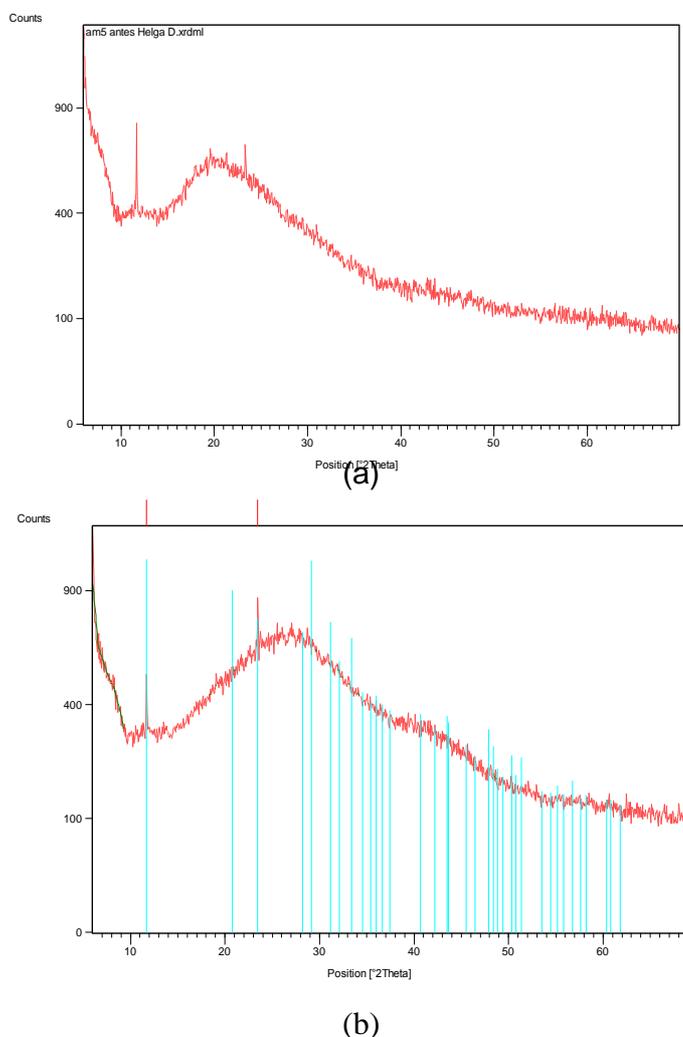


Figura 5.12: Difratogramas do material filtrado da solução de carbonato de sódio 0,1M. (a) Após contato com a solução sem exposição ao campo magnético e (b) Após contato com a solução que foi exposta ao campo magnético.

Após exposição ao campo magnético, observou-se que o difratograma dos cristais filtrados da solução de carbonato de sódio 0,1 M continua sem definição, tanto quanto o difratograma dos cristais filtrados da solução de carbonato de sódio 0,1 M sem exposição ao campo magnético (Figura 5.12). Conforme já era de se esperar em se tratando de um sal solúvel nestas condições. Chibowski *et al.* (2003) realizaram estudos em soluções de carbonato de sódio previamente submetidas a um campo magnético de 1.000 G, durante 5, 20 e 70 minutos, com temperatura de 20 °C ou 30 °C, para posteriormente reagirem com cloreto de cálcio e formarem carbonato de cálcio, e revelaram que a distribuição de tamanho das partículas do precipitado de carbonato de cálcio apresentou-se mais uniforme.

### ***Sulfato de cálcio***

A Figura 5.13 apresenta o difratograma de Raios-X dos cristais de sulfato de cálcio sobre a superfície da membrana de acetato de celulose, obtidos a partir da solução 0,1M de  $\text{CaSO}_4$ , sem exposição ao campo. Para esta solução verificou-se um difratograma bem definido para a gipsita.

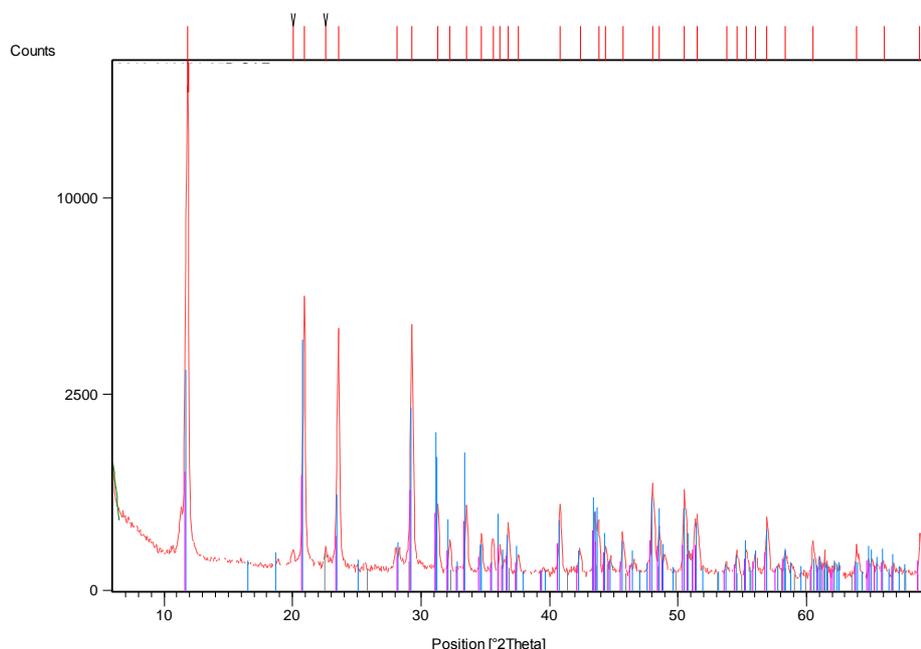


Figura 5.13: DRX da membrana pela qual foi filtrada a solução de sulfato de cálcio 0,1M sem exposição ao campo.

Após exposição ao campo magnético, observou-se que o difratograma dos cristais filtrados da solução de sulfato de cálcio 0,1M com exposição ao campo (Figura 5.14), não apresentou a mesma definição do difratograma dos cristais filtrados da solução de sulfato de cálcio sem exposição ao campo magnético (Figura 5.13). Observa-se na Figura 5.14 uma menor definição do difratograma, alargamento e desaparecimento da maioria dos picos. Pois após a exposição ao campo magnético ocorreu mudança na morfologia do composto.

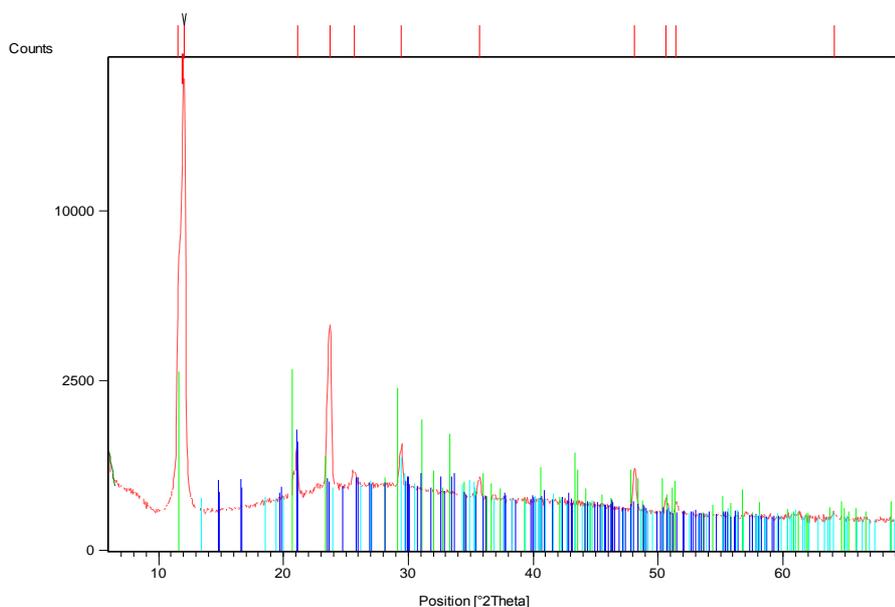


Figura 5.14: Difratograma do material filtrado da solução de sulfato de cálcio 0,1M, após exposição ao campo magnético.

Estudos mostraram que os cristais de sulfato de cálcio quando tratados magneticamente, tiveram alterações em sua morfologia, desenvolvendo-se mais numa direção que em outra (Mwaba *et al.*, 2006). Gehr *et al.* (1995) investigaram o efeito de um campo magnético de  $4,75 \times 10^4$  G sob a precipitação do  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , composto diamagnético. Os experimentos foram realizados a 21 °C e utilizou-se uma solução supersaturada do sal em questão. Com o objetivo de monitorar os efeitos do campo, foram monitorados: a condutividade, o teor de cálcio solúvel, sólidos suspensos totais e o potencial zeta. Os resultados mostraram que a condutividade, o teor de cálcio solúvel e o potencial zeta decresceram, enquanto que o teor de sólidos suspensos aumentou. Com essas constatações, os autores mostram que o campo magnético apresenta efeito sobre a precipitação dos cristais de  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , ainda que diamagnético.

### *Carbonato de cálcio*

No difratograma da membrana com o precipitado obtido da solução com 0,1M de carbonato de cálcio, observou-se um difratograma típico de calcita (Figura 5.15).

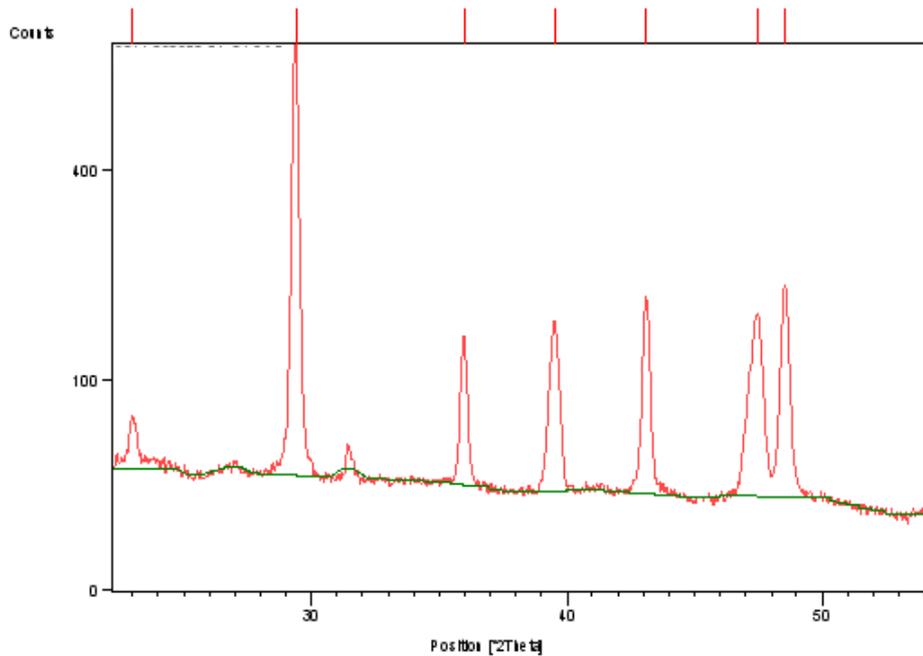


Figura 5.15: DRX da membrana pela qual foi filtrada a solução de carbonato de cálcio 0,1M sem exposição ao campo.

Após exposição ao campo magnético, observou-se que o difratograma dos cristais filtrados da solução de carbonato de cálcio 0,1M apresentou uma diminuição dos picos pré-existentes e o aparecimento de novos picos menores, indicando a diminuição do polimorfo calcita e o aparecimento do polimorfo aragonita (Figura 5.16).

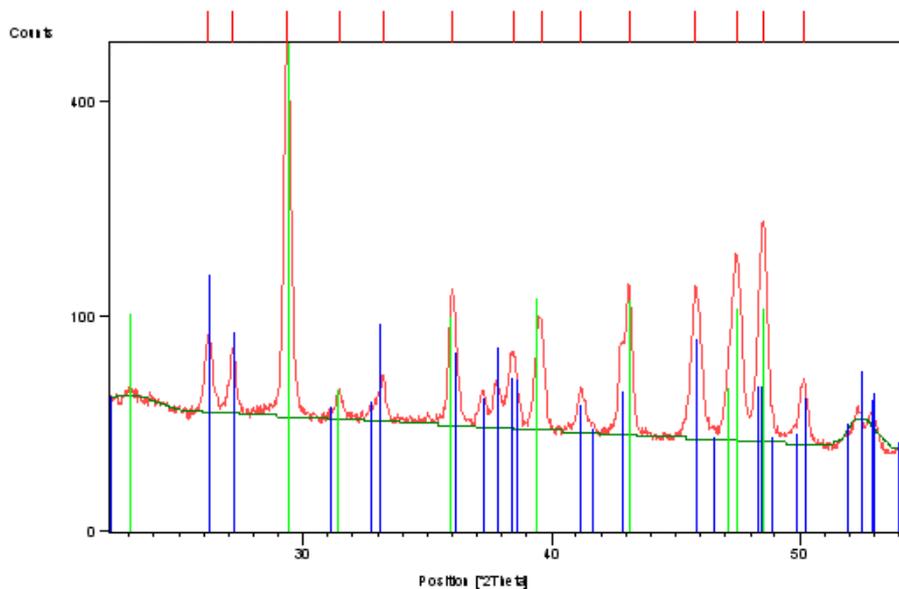


Figura 5.16: Difratoograma da membrana pela qual foi filtrada a solução de carbonato de cálcio 0,1M, após exposição ao campo magnético. Marcações em verde correspondem ao polimorfo calcita. Marcações em azul correspondem ao polimorfo aragonita.

O carbonato de cálcio é o principal componente das incrustações e cristaliza-se em três variedades polimórficas (calcita, vaterita e aragonita), existindo ainda os carbonatos de cálcio amorfo e hidratado que são altamente instáveis e só ocorrem nos estágios iniciais de formação do carbonato de cálcio, antes do início da sua cristalização. A calcita tem estrutura cristalina hexagonal e é a fase mais estável termodinamicamente, por isso mesmo a variedade mais comum na natureza. A vaterita também tem estrutura cristalina hexagonal, mas é menos estável do que a calcita. A aragonita tem estrutura cristalina ortorrômbica e é metaestável à pressão atmosférica e a baixas temperaturas; ela se forma como precipitados entre 60 e 70 °C, numa faixa muito estreita de condições físico-químicas, formando cristais aciculares e depósitos macios e porosos, sendo mais solúveis e de fácil remoção, enquanto cristais de calcita tendem a formar incrustações densas e duras (Donaldson *et al.*, 1988). Portanto para o processo de separação com membranas é mais interessante privilegiar a formação de aragonita em detrimento à calcita, fato este que é obtido ao expor a solução de carbonato de cálcio ao campo magnético. Estudo semelhante foi realizado por Kobe *et al.*(2002), que verificaram a influência da intensidade do campo magnético na determinação da forma de cristalização do carbonato predominante. Em estudos realizados por Tai *et al.*(2008), com amostras de carbonato de cálcio, foi observado que a porcentagem de polimorfismo

depende do tempo de magnetização da amostra. Em outro estudo (Kobe *et al.*, 2001), observou-se que, quando uma solução de carbonato de cálcio é exposta a um campo magnético de 5.000 G, ocorre a predominância da formação dos cristais de aragonita e vaterita, frente à formação de cristais de calcita. Neste mesmo trabalho, Kobe *et al.* (2001) observaram em escala de planta piloto durante 2 anos uma diminuição na utilização dos produtos químicos. Em outro trabalho realizado por Kobe *et al.* (2003) foi observado que quando amostras de solução de carbonato de cálcio são submetidas a um campo magnético na faixa de 3.000 a 13.000 G, as formas dos cristais e os tamanhos das partículas podem variar, assim como as proporções da presença desses cristais de calcita, aragonita e vaterita. Coey *et al.* (2000) observaram que, quando a água é tratada utilizando-se o campo magnético de 1.000 G durante 200 h, observou-se uma predominância dos cristais de aragonita em relação à quantidade de cristais de calcita. Essa alteração morfológica observada para o carbonato de cálcio também foi observada para o sulfato de cálcio.

### **5.2.5 Efeito do Campo Magnético (gerado por solenóides) sobre o Desempenho das Membranas de Osmose Inversa**

No presente item encontram-se os principais resultados desta tese, os quais relacionam o desempenho das membranas no que diz respeito à precipitação ou não dos sais carbonato e sulfato de cálcio, quando as soluções salinas foram expostas ao campo magnético.

Os resultados dos itens 4.5.1 a 4.5.4 foram considerados promissores com relação à inibição de incrustação. O aumento da condutividade sinalizou uma tendência dos íons permanecerem em solução, evitando com isso sua precipitação. Pelas análises de FRX e DRX foram observadas alterações na morfologia dos sais precipitados. Em favor de um polimorfo mais friável<sup>2</sup> para o carbonato de cálcio, o que resulta em uma menor aderência e facilidade de remoção na superfície das membranas.

Neste trabalho todas as membranas foram previamente compactadas com água destilada, microfiltrada e deionizada durante 1 hora a 30 bar de pressão. A Figura 5.17

---

<sup>2</sup> Que se fragmenta facilmente.

mostra a relação entre fluxo de permeado e pressão de operação, a partir da qual se obteve a permeabilidade hidráulica. O valor encontrado para a membrana BW30-4040 foi de 1,6 L/hm<sup>2</sup>.bar, valor característico de membranas de osmose inversa. Podendo-se, portanto, seguir os testes subsequentes com esta membrana.

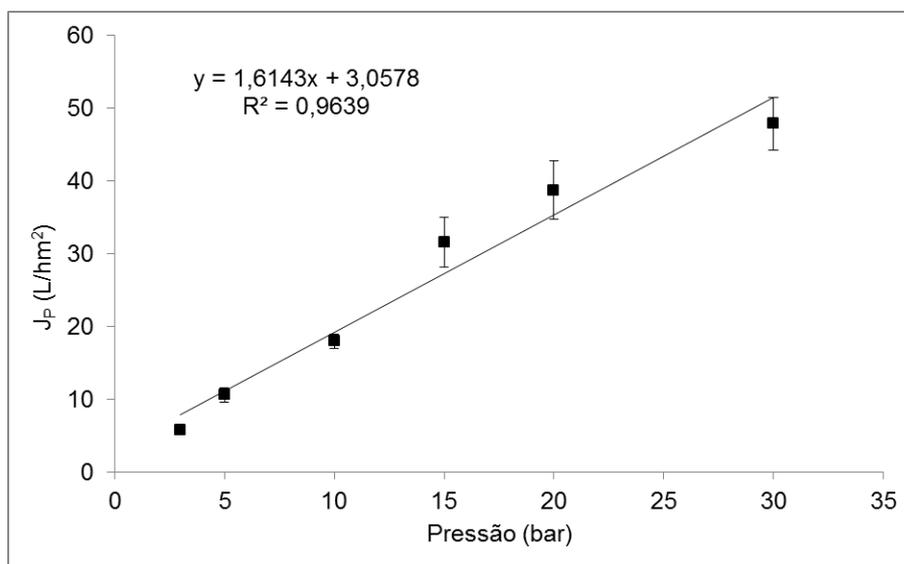
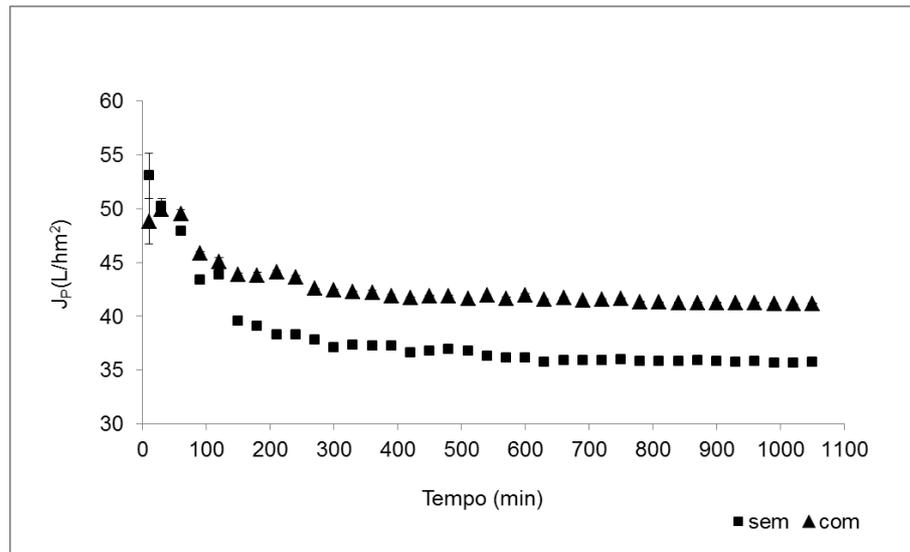


Figura 5.17: Caracterização da membrana BW30-4040 com a água destilada, microfiltrada e deionizada.

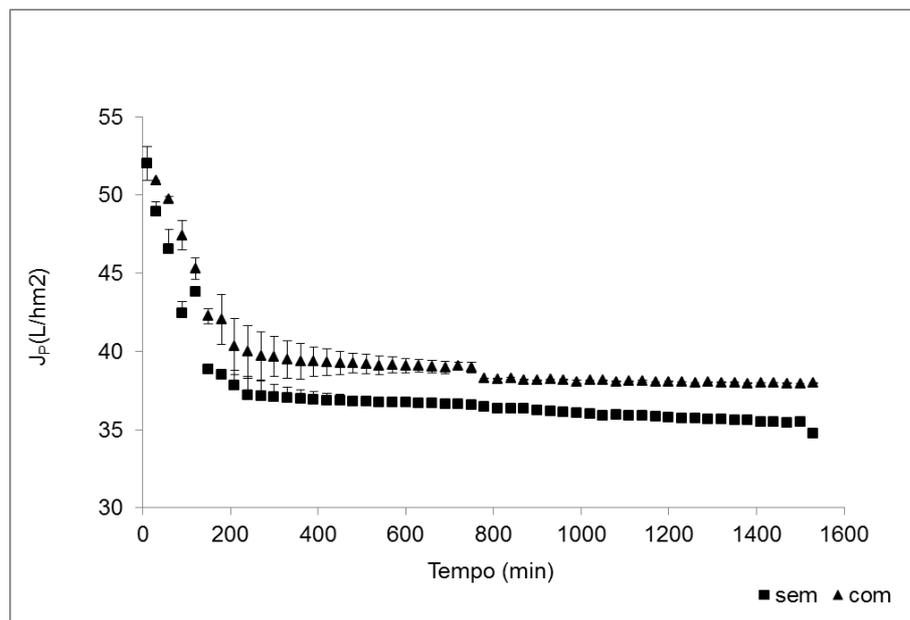
Os experimentos quando na presença ou na ausência da ação do campo magnético foram realizados utilizando-se os sais de carbonato e sulfato de cálcio, mantendo-se fixas as condições de operação, conforme descrito no item 4.5.6. O pH das soluções de carbonato e de sulfato de cálcio foram monitorados e as variações observadas foram pequenas, na faixa de (7,3-8,4) e (6,1-7,2), respectivamente. As permeações com as soluções de carbonato de cálcio foram realizadas com soluções em concentrações que variaram de  $2,5 \times 10^{-5} \text{M}$  a  $5,2 \times 10^{-5} \text{M}$ , estando estas abaixo da concentração de saturação. A concentração utilizada para as soluções de sulfato de cálcio foi de  $2,06 \times 10^{-2} \text{M}$ , estando esta acima da concentração de saturação. É importante mencionar que o erro padrão calculado foi pequeno e em alguns casos, quase imperceptível na escala do gráfico.

### Carbonato de cálcio

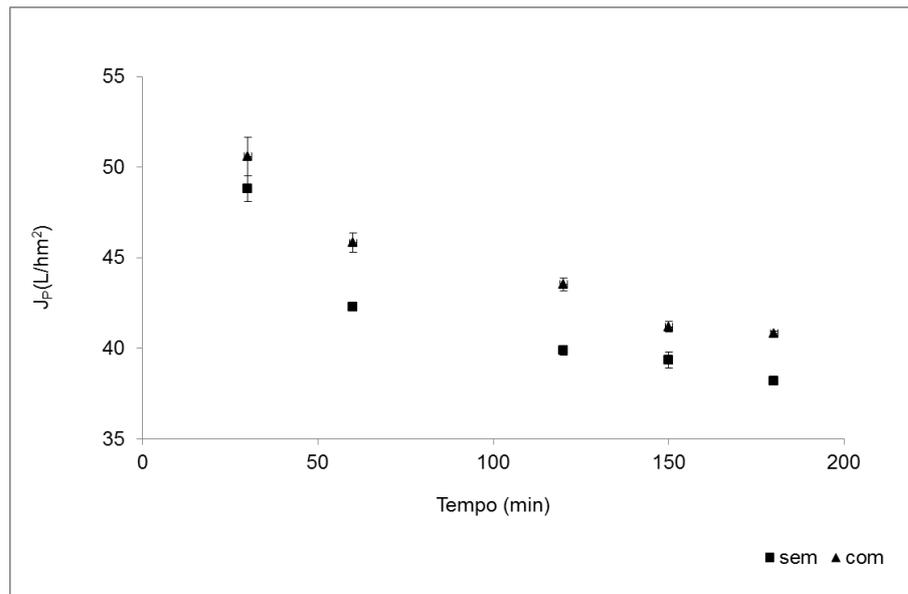
A Figura 5.18 mostra o comportamento do fluxo do permeado no decorrer de um determinado intervalo de tempo para soluções de carbonato de cálcio em diferentes concentrações na presença e na ausência de campo magnético.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.18 (a): Comparação do fluxo do permeado com solução de carbonato de cálcio na concentração de  $2,5 \times 10^{-5}$  M na presença e na ausência da exposição ao campo magnético (pressão aplicada de 30 bar). (b): Comparação entre o comportamento do fluxo do permeado dos experimentos com solução de carbonato de cálcio na concentração de  $3,3 \times 10^{-5}$  M na presença e na ausência da exposição ao campo magnético (pressão aplicada de 30 bar). (c): Comparação entre o comportamento do fluxo do permeado dos experimentos com solução de carbonato de cálcio na concentração de  $5,2 \times 10^{-5}$  M na presença e na ausência da exposição ao campo magnético (pressão aplicada de 30 bar).

A Tabela 5.2 apresenta os valores de fluxo de permeado que foram apresentados na Figura 5.18, bem como a rejeição observada para as soluções de carbonato de cálcio.

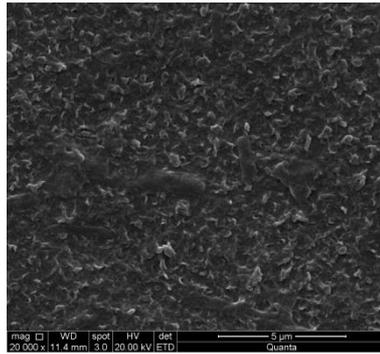
Tabela 5.2– Valores de fluxo do permeado e rejeição obtidos com as soluções salinas de carbonato de cálcio (pressão aplicada de 30 bar).

	<b>Sem campo</b>	<b>Sem campo</b>	<b>Com campo</b>	<b>Com campo</b>	<b>Sem campo</b>	<b>Com campo</b>
Solução	$J_P^*$ inicial	$J_P^*$ final	$J_P^*$ inicial	$J_P^*$ final	$\Delta J_P$ (%)	$\Delta J_P$ (%)
CaCO <sub>3</sub> 2,5x10 <sup>-5</sup> M	53	37	49	41	30	16
CaCO <sub>3</sub> 3,3x10 <sup>-5</sup> M	52	35	51	38	33	25
CaCO <sub>3</sub> 5,2x10 <sup>-5</sup> M	49	38	50	41	22	18

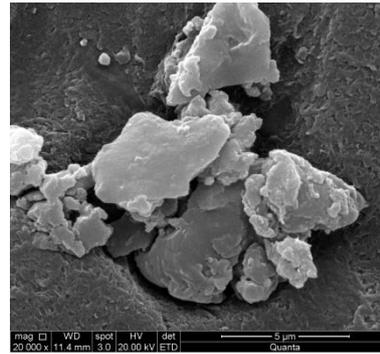
\* Fluxo do permeado em (L/hm<sup>2</sup>)

Para todas as concentrações de CaCO<sub>3</sub> avaliadas, o perfil da curva de fluxo do permeado na presença ou ausência de campo se manteve. A diferença observada foi na queda do fluxo ao longo do experimento. Quando a permeação ocorreu em presença de campo, observou-se que o fluxo permeado caiu mais suavemente e se estabilizou num valor mais alto do que quando a permeação ocorreu sem a presença do campo. Este resultado indicou que o processo de incrustação da superfície das membranas foi atenuado na presença do campo magnético, o que em escala industrial poderia se traduzir na redução de limpezas químicas, o que iria se refletir em maior vida útil para as membranas e, conseqüentemente, menos custo.

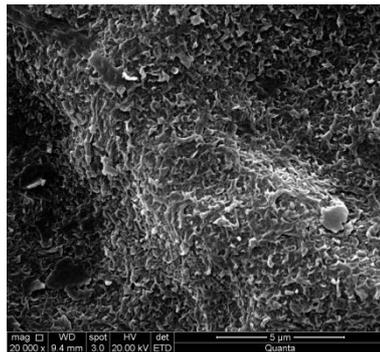
A precipitação de sal CaCO<sub>3</sub> na superfície das membranas só foi observada nas permeações em ausência de campo. Neste caso, os comportamentos da formação de incrustação nas superfícies das membranas foram muito parecidos, independentemente da concentração utilizada. A forma e a compactação desses depósitos não variaram muito, isso foi observado nas fotomicrografias das superfícies das membranas (Figura 5.19).



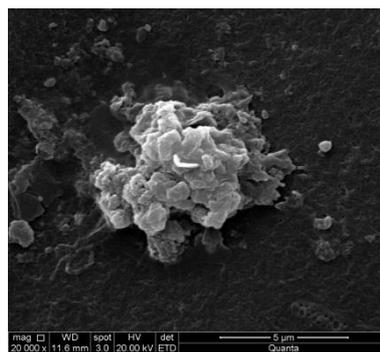
(a.1) com campo



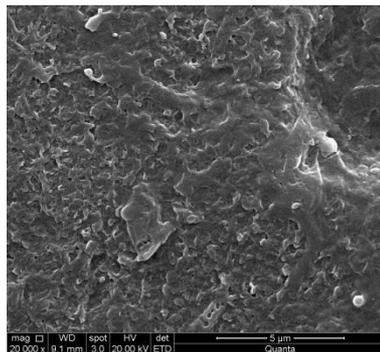
(a.2) sem campo



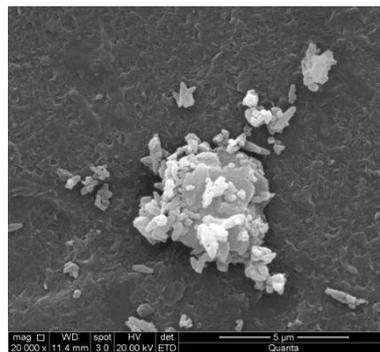
(b.1) com campo



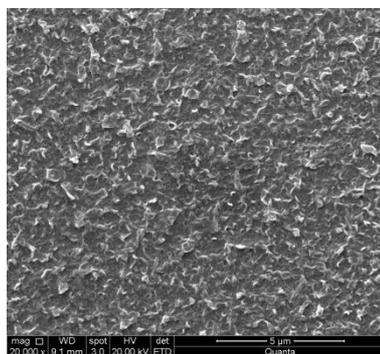
(b.2) sem campo



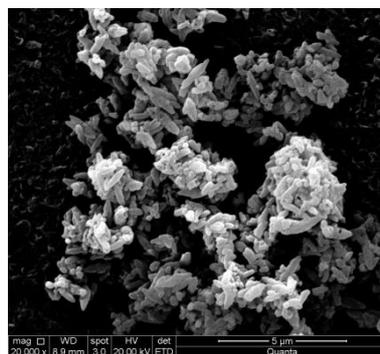
(c.1) com campo



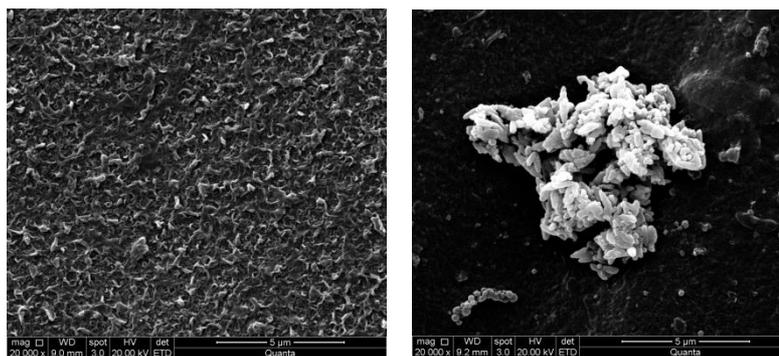
(c.2) sem campo



(d.1) com campo



(d.2) sem campo

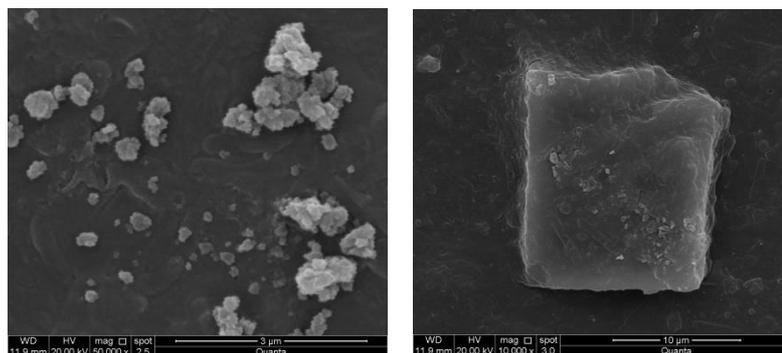


(e.1) com campo

(e.2) sem campo

Figura 5.19: Fotomicrografias (aumento de 20.000x) da superfície das membranas utilizadas nos testes de permeação da soluções de carbonato de cálcio com ou sem exposição ao campo magnético. (a)  $2,5 \times 10^{-5}$  M, (b)  $2,8 \times 10^{-5}$  M, (c)  $3,3 \times 10^{-5}$  M, (d)  $3,8 \times 10^{-5}$  M, (e)  $5,2 \times 10^{-5}$  M.

Aumentando-se a magnitude da imagem para 50.000X, observa-se com clareza um dos cristais característicos<sup>3</sup> de  $\text{CaCO}_3$ , na forma de calcita (Figura 5.20).



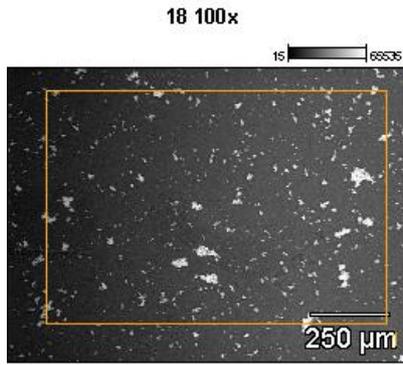
(a)

(b)

Figura 5.20: Fotomicrografia (aumento de 50.000x) da superfície da membrana utilizada no ensaio com solução de  $\text{CaCO}_3$   $5,2 \times 10^{-5}$  M, com ausência de exposição ao campo magnético.

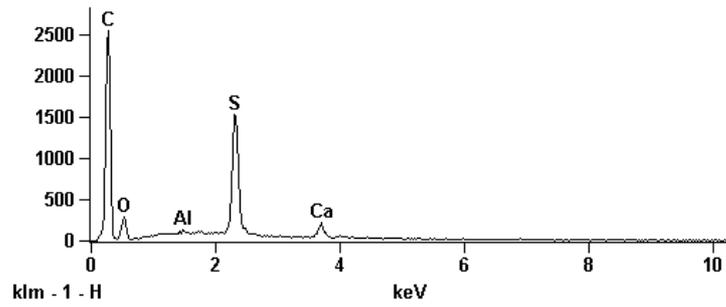
Além da visualização dos cristais no MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura), foram realizadas análises de Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) para a comprovação dos elementos presentes nos cristais encontrados (Figura 5.21).

<sup>3</sup> Cristalografia trigonal, hábito prismático e clivagem perfeita.

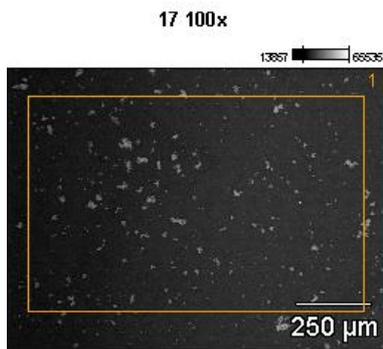


Full scale counts: 2551

18 100x\_pt1

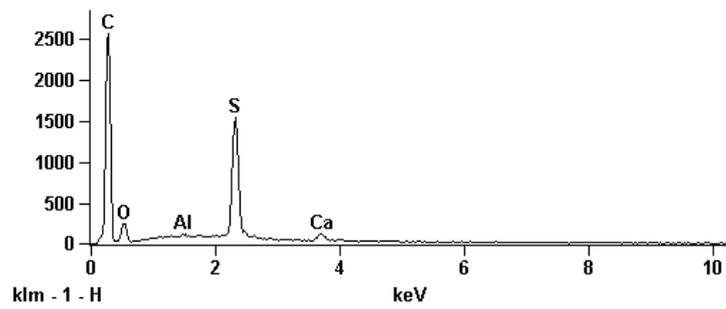


(a)

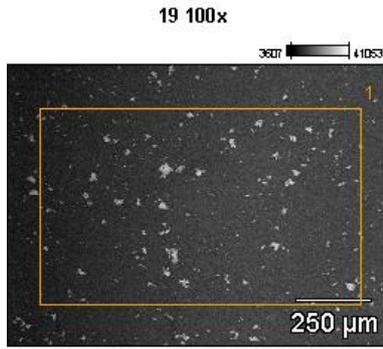


Full scale counts: 2559

17 100x\_pt1

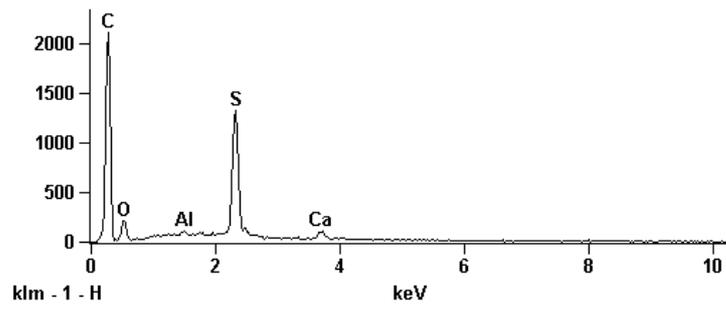


(b)

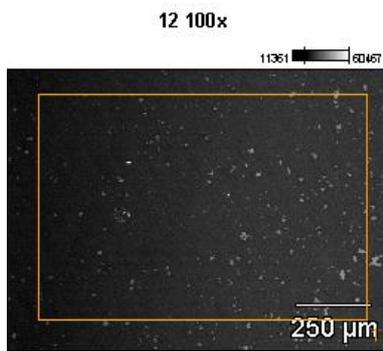


Full scale counts: 2114

19 100x\_pt1

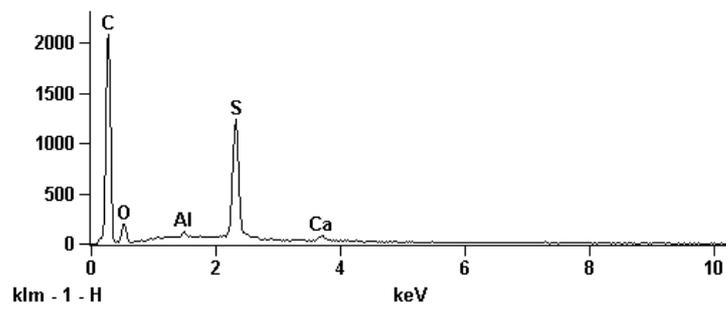


(c)



Full scale counts: 2083

12 100x\_pt1



(d)

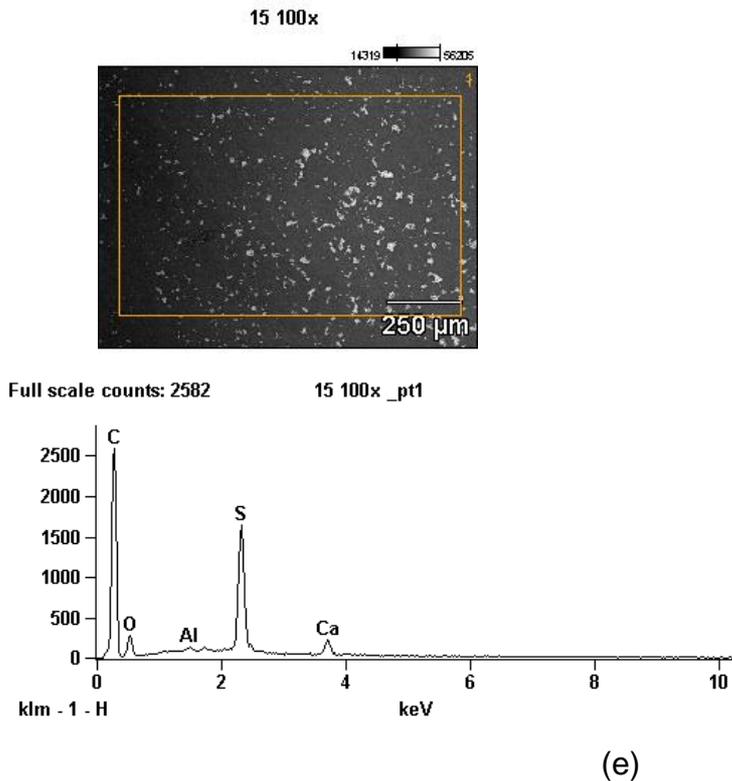


Figura 5.21: Fotomicrografia (aumento de 100x) e espectro de EDS da superfície das membranas utilizadas nos testes com diferentes concentrações de carbonato na ausência de exposição ao campo magnético. (a)  $2,5 \times 10^{-5}$  M (b)  $2,8 \times 10^{-5}$  M (c)  $3,3 \times 10^{-5}$  M (d)  $3,8 \times 10^{-5}$  M (e)  $5,2 \times 10^{-5}$  M.

Alguns experimentos de permeação foram realizados com soluções supersaturadas de concentração  $\text{CaCO}_3$  0,01M. Estes experimentos foram realizados na ausência e na presença do campo magnético de densidade de fluxo 6.000 G. Quando a permeação ocorreu na ausência do campo, observou-se um depósito bem aderido à superfície das membranas. Porém, quando a permeação ocorreu em presença do campo, ao abrir a célula e retirar a membrana, observou-se um precipitado com aspecto gelatinoso e sem aderência à superfície da membrana. Este resultado está de acordo com a observação realizada por Pach *et al.* (1996) que observou a formação de precipitados não agregados quando uma solução de  $\text{CaCO}_3$  era exposta a um campo de 3.000 G.

### ***Sulfato de cálcio***

A Figura 5.22 mostra o comportamento da queda de fluxo do permeado com o tempo para ensaios com soluções  $2,06 \times 10^{-2}$  M de  $\text{CaSO}_4$ .

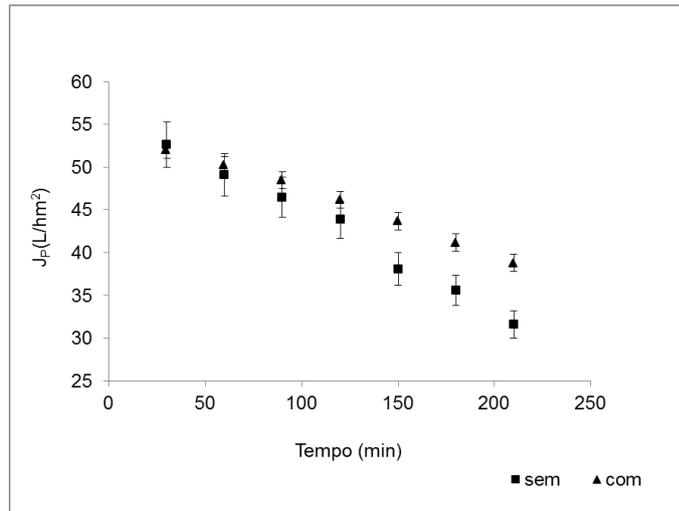


Figura 5.22: Comportamento do fluxo do permeado utilizando soluções de sulfato de cálcio com concentração de  $2,06 \times 10^{-2}$  M, na ausência e na presença de campo magnético (pressão aplicada de 30 bar).

O perfil da curva de fluxo do permeado na presença ou ausência de campo também se manteve. Quando a permeação ocorreu em presença de campo magnético, o fluxo caiu mais suavemente e se estabilizou num valor mais alto do que quando a permeação ocorreu sem a presença do campo. Importante mencionar que a mesma observação feita para as soluções de carbonato é válida aqui. Ou seja, a membrana está incrustando menos quando em presença de campo magnético e, conseqüentemente, aumentando sua vida útil. De forma a facilitar a interpretação da Figura 5.22, a Tabela 5.3 mostra mais explicitamente que a queda de fluxo de permeado na presença de campo magnético foi bem menor (25%), em comparação a queda de fluxo de permeado na ausência de campo (40%). Mostrando mais uma vez o potencial para o uso de campo magnético na inibição de incrustação em processos de separação com membranas.

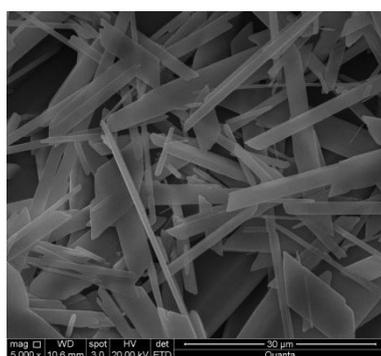
Tabela 5.3 – Valores de fluxo do permeado e rejeição obtidos com as soluções salinas de sulfato de cálcio (pressão aplicada de 30 bar).

Solução	J <sub>P</sub> * inicial	J <sub>P</sub> * final	J <sub>P</sub> * inicial	J <sub>P</sub> * final	ΔJ <sub>P</sub> (%)	ΔJ <sub>P</sub> (%)
	Sem campo	Sem campo	Com campo	Com campo	Sem campo	Com campo
CaSO <sub>4</sub> 2,06x10 <sup>-2</sup> M	53	32	52	39	40	25

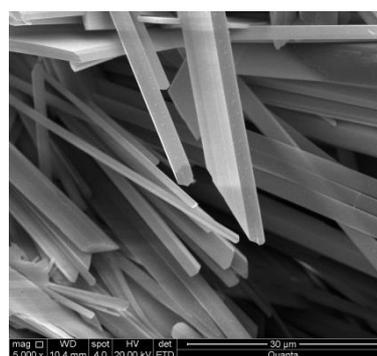
\* Fluxo do permeado em (L/hm<sup>2</sup>)

Para as permeações com soluções de sulfato de cálcio observou-se a sua precipitação na superfície das membranas tanto na ausência de campo, quanto na presença do campo. Porém a quantidade de sal precipitado em ausência de campo foi bem maior do que a quantidade de sal precipitada em presença de campo.

Para a permeações com as soluções de CaSO<sub>4</sub> na presença e ausência de campo magnético, os comportamentos de formação de incrustação nas superfícies das membranas apresentaram variações em termos de compactação, homogeneidade e organização dos cristais. Isso pode ser observado nas fotomicrografias da superfície das membranas (Figura 5.23).



(a.1) sem campo



(a.2) com campo

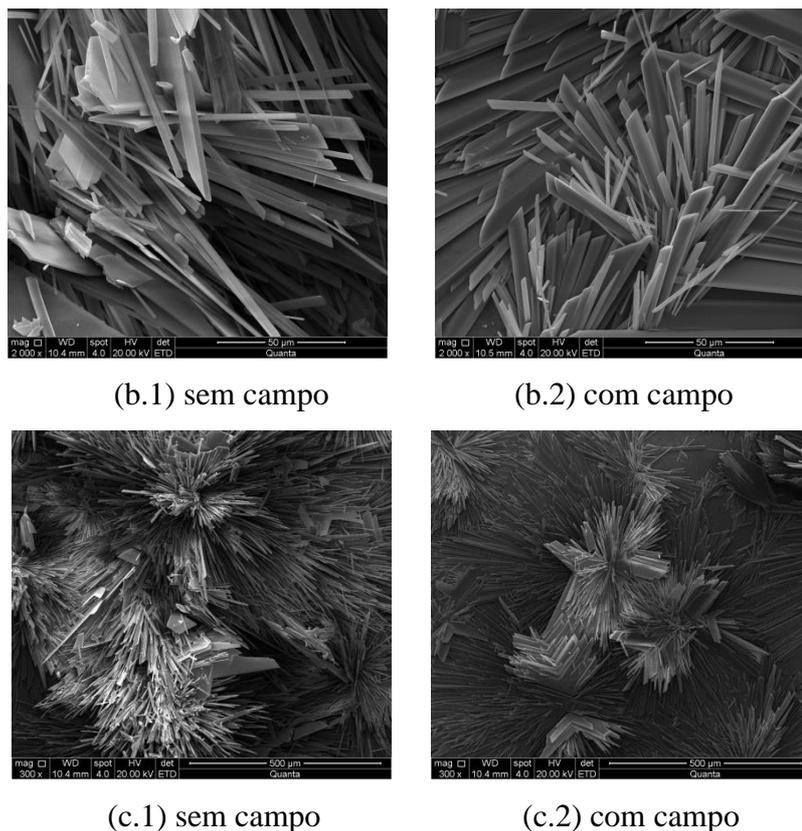
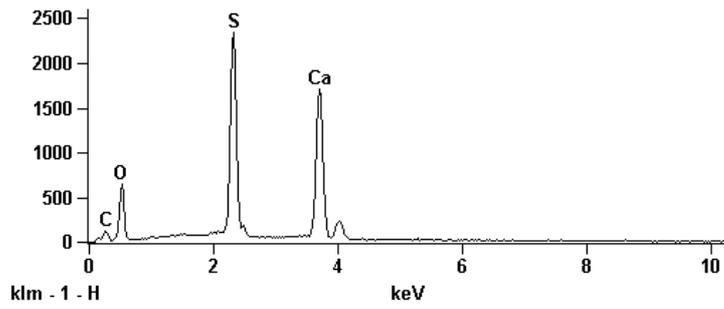
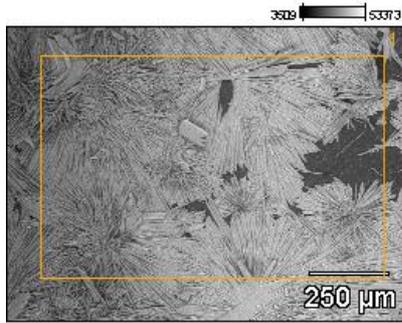


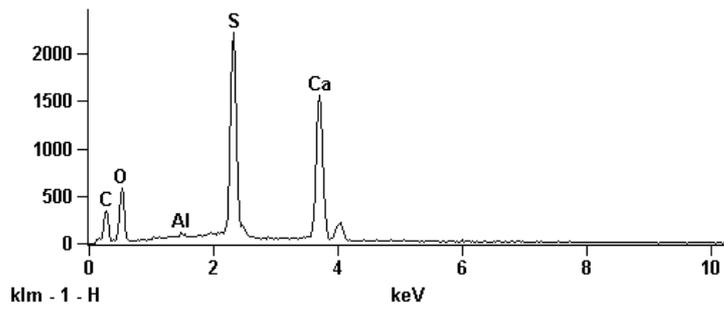
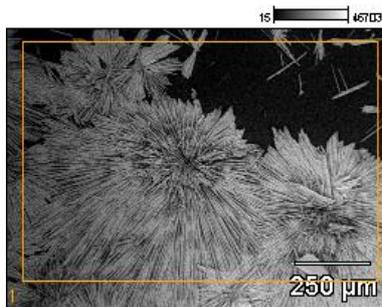
Figura 5.23: Fotomicrografias da superfície das membranas utilizadas nos testes com soluções com  $2,06 \times 10^{-2} \text{M}$  de sulfato de cálcio. (a) 5.000x, (b) 2.000x (c) 300x.

Quando a permeação ocorreu em presença do campo magnético observou-se que a forma dos cristais precipitados sobre a superfície das membranas variou pouco (Figura 5.23 – comparações (a), (b) e (c)). E embora o campo tenha viabilizado uma maior organização e homogeneidade dos cristais (vide Figura 5.23 (a.2) x Figura 5.23 (a.1) e Figura 5.23 (b.2) x Figura 5.23 (b.1)), isso não demonstrou uma maior compactação destes, pois os cristais se apresentaram de forma mais espaçada sobre a superfície das membranas (vide Figura 5.23 (c.2) x Figura 5.23 (c.1)). O que pôde ser compreendido como uma menor condição de incrustação para os processos de separação com membranas.

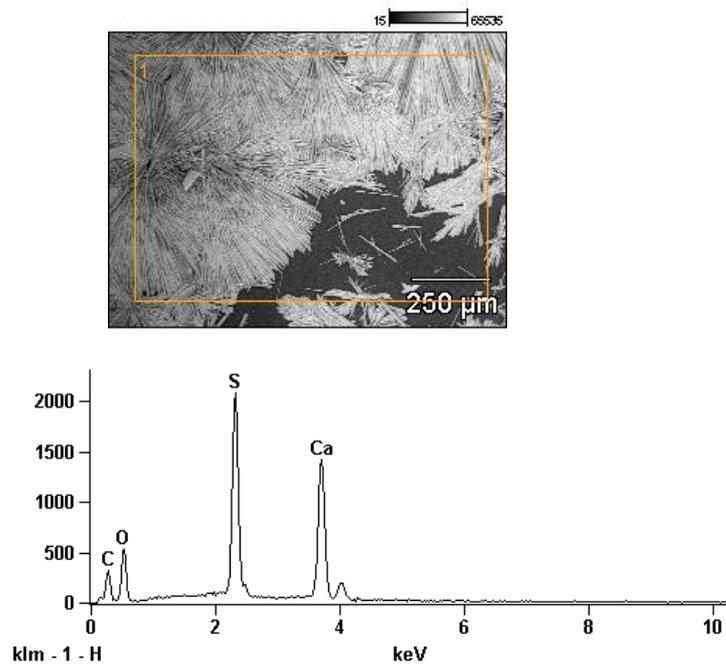
A visualização dos cristais no MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura) e as análises de Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) foram realizadas para a confirmação dos elementos presentes nos cristais encontrados (Figura 5.24).



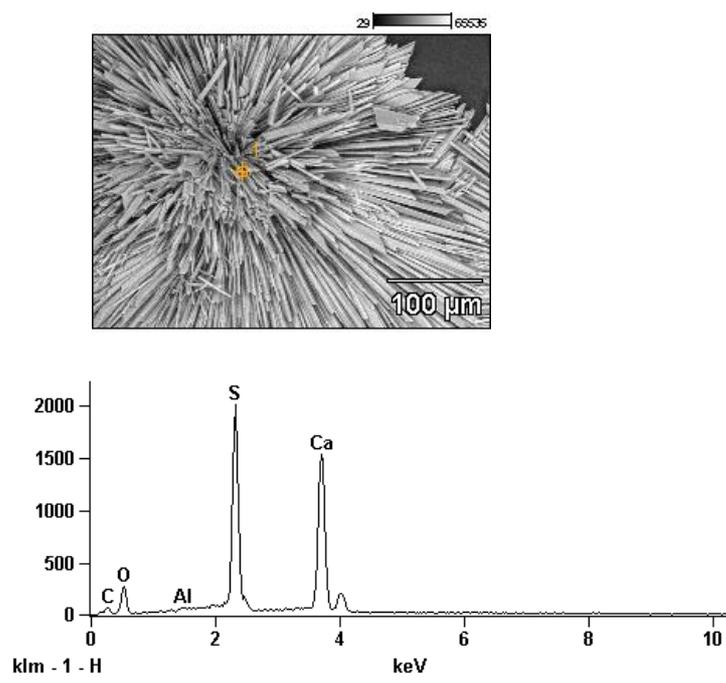
(a.1) sem campo



(a.2) com campo



(b.1) sem campo



(b.2) com campo

Figura 5.24: Fotomicrografias e espectro de EDS da superfície das membranas utilizadas nos testes de soluções com  $2,06 \times 10^{-2}$  M de sulfato de cálcio. (a) 100x, (b) 300x.

Os cristais em forma de agulha acima visualizados provavelmente são gipsita. Pois de acordo com Shih *et al.* (2005), os cristais de gipsita crescem na forma de agulha ou lâmina com estrutura monoclnica prismática, com moléculas de água entre os íons cálcio e sulfato na célula unitária. Desta forma, provavelmente, a incrustação visualizada por microscopia deve ser o sulfato de cálcio na forma de gipsita.

Em comparação com as soluções de  $\text{CaCO}_3$ , observou-se um comportamento diferente de queda de fluxo de permeado nos experimentos com solução de  $\text{CaSO}_4$ , o que, provavelmente, pode ser relacionado a forma e organização dos precipitados sobre a superfície da membrana. Embora os comportamentos de polarização de concentração nas soluções de  $\text{CaSO}_4$  e  $\text{CaCO}_3$  se assemelhem, nas soluções de  $\text{CaSO}_4$  a saturação na camada limite é atingida quase que instantaneamente. O perfil de curva de queda do fluxo do permeado obtido para as soluções de sulfato de cálcio  $2,06 \times 10^{-2}$  M é semelhante ao perfil de curva obtido por Shih *et al.* (2005) que realizaram permeações durante 25 h.

Com o objetivo de observar a ausência e presença da ação do campo magnético num mesmo ensaio de permeação, foram realizados testes para observar o comportamento do fluxo do permeado com o campo desligado e ligando-o após 90 minutos de permeação. E também foram realizados testes começando o ensaio com o campo ligado e desligando-o após de 90 minutos de permeação.

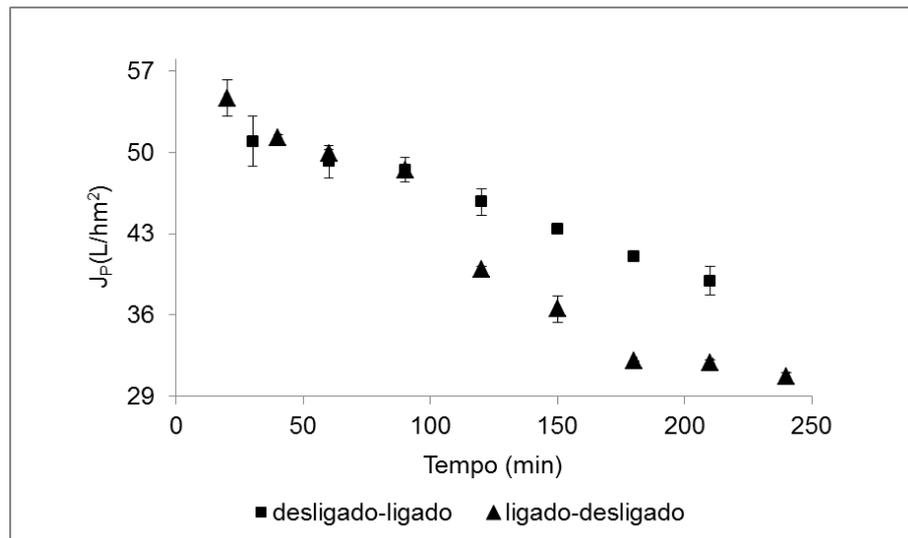


Figura 5.25: Curvas do fluxo do permeado com solução de sulfato de cálcio  $2,06 \times 10^{-2}$  M, sendo uma das curvas representando a permeação com campo magnético desligado inicialmente e ligado após 90 minutos de permeação e a outra representando a permeação com campo magnético ligado inicialmente e desligado após 90 minutos de permeação (pressão aplicada de 30 bar).

Conforme pôde ser visto na Figura 5.25, quando a permeação foi iniciada com o campo desligado, alguma incrustação imediatamente já começou a ocorrer, portanto mesmo ligando o campo posteriormente, a incrustação já formada não impediu que o fluxo continuasse a diminuir.

O contrário foi observado quando a permeação começou com o campo ligado, verificou-se que o campo auxiliou em prevenir a incrustação, mantendo o fluxo num valor mais alto. Quando o campo foi desligado, observou-se uma queda de fluxo do permeado, pois a precipitação no sistema começou a ocorrer de forma mais intensa (Figura 5.25). Estes experimentos mostram que a utilização do campo magnético apresenta melhor desempenho na prevenção de incrustação do que na sua remediação.

## 6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Neste trabalho avaliou-se o efeito da exposição ao campo magnético de soluções de sais com características incrustantes às membranas de Osmose Inversa. O efeito do campo magnético sobre as propriedades superficiais das membranas de OI foi demonstrado pela observação do potencial eletrocinético. Dependendo da exposição e dos íons presentes ocorre um deslocamento do ponto isoelétrico da membrana, o que foi associado à maior mobilidade dos íons em solução.

A exposição de soluções com eletrólitos ao campo magnético altera suas propriedades, como observado na condutividade iônica. O efeito do campo perdura por diversas horas, o que possibilita utilizar estas propriedades na inibição da formação de incrustações sobre membranas de OI. O tempo de contato de uma solução processada por OI é muito inferior à duração das alterações observadas nas propriedades das soluções.

O estudo do desempenho da membrana com soluções sintéticas de carbonato e sulfato de cálcio demonstrou que há uma melhora no fluxo permeado, o que foi atribuído à redução e modificação da deposição de precipitados sobre a superfície da membrana. A análise morfológica e espectral dos depósitos sobre a superfície da membrana sugere modificações na estrutura cristalográfica dos sais precipitados. Estas modificações estariam alterando a resistência ao transporte da camada precipitada sobre a membrana e atenuando a redução do fluxo permeado.

A utilização do campo magnético como pré-tratamento de unidades de osmose inversa para dessalinização apresenta o potencial de diminuir a necessidade de limpezas químicas e, conseqüentemente, aumentar o tempo de vida útil das membranas.

Além das conclusões acima, as seguintes considerações finais podem ser destacadas:

- ✓ Observou-se que o campo magnético produziu efeitos na distribuição de cargas entre membranas e solução, alterando o potencial zeta medido para a membrana na presença dos diversos sais investigados;
- ✓ Os resultados indicam que o efeito do campo magnético é persistente. Após cerca de 100h (a 25°C), só houve uma redução de 1% do efeito observado inicialmente (condutividade da solução magnetizada);
- ✓ Os ensaios realizados com soluções incrustantes simples serviram como fonte de dados sobre a formação de incrustações na superfície da membrana;
- ✓ De um modo geral, para as soluções de carbonato de cálcio, quando em ausência de campo magnético, ao final do experimento o fluxo do permeado apresentou uma redução de cerca de 30% em relação ao fluxo inicial. Quando em presença de campo, essa redução de fluxo foi de 20%;
- ✓ De um modo geral, para as soluções de sulfato de cálcio, quando em ausência de campo magnético, ao final do experimento o fluxo do permeado apresentou uma redução de cerca de 40% em relação ao fluxo inicial. Quando em presença de campo, essa redução de fluxo foi de 25%;
- ✓ Foi observado que embora o campo magnético tenha alterado o fluxo do permeado, não alterou a rejeição, que se manteve em torno de 96% tanto para as permeações realizadas com as soluções de carbonato quanto com as soluções de sulfato;
- ✓ Também não houve variação significativa no pH e na temperatura das soluções ao longo dos ensaios;
- ✓ Foi observado que o comportamento de formação de cristais e deposição do material na membrana é influenciado pela força iônica das soluções e pela ação do campo magnético;

- ✓ Nos ensaios realizados com as soluções de carbonato de cálcio, em diferentes concentrações, a formação de depósito incrustante na superfície da membrana de osmose inversa ocorreu somente na ausência do campo magnético. Este resultado foi obtido para soluções de diferentes concentrações e foi verificado pelas técnicas de difração de Raios-X e, fluorescência de Raios-X e pela microscopia eletrônica de varredura;
- ✓ As análises de difração de Raios-X e fluorescência de Raios-X das amostras das soluções incrustantes de carbonato de cálcio permitiram observar que em ausência de campo magnético obtém-se um difratograma característico do polimorfo calcita. Quando a solução é submetida à presença do campo, o difratograma perde completamente a definição, e apresenta menor quantidade de picos para a calcita e novos picos indicando a aragonita. Isso explica porque não apareceram depósitos durante a permeação com carbonato de cálcio. Se houve algum depósito no decorrer do experimento, este por ser composto por aragonita, conseqüentemente mais friável, foi arrastado pelo fluxo contínuo;
- ✓ As análises de microscopia eletrônica de varredura das amostras das soluções incrustantes de carbonato de cálcio permitiram observar que, em ausência de campo magnético, os cristais do carbonato de cálcio apresentaram forma bem definida e, com isso, à medida que vão se formando, tendem a se encaixar e se compactar com as outras partículas, anteriormente depositadas, formando uma estrutura bem consolidada. Porém quando as soluções foram expostas ao campo não se verificou incrustação na superfície das membranas;
- ✓ Nos ensaios realizados com as soluções de sulfato de cálcio, na concentração de  $2,06 \times 10^{-2}$  M, a formação de depósito incrustante na superfície da membrana de osmose inversa ocorreu tanto na ausência quanto na presença do campo magnético. Este resultado foi verificado pelas técnicas de difração de Raios-X e, fluorescência de Raios-X e pela microscopia eletrônica de varredura;
- ✓ As análises de difração de raios-x e fluorescência de raios-x das amostras das soluções incrustantes de sulfato de cálcio permitiram observar que, em ausência de campo magnético, obtém-se um difratograma característico do polimorfo gipsita. Quando a solução é submetida à presença do campo, o difratograma

perde grande parte da definição vista anteriormente;

- ✓ Com a diminuição da formação de depósitos sobre a superfície da membrana visa-se a diminuição do uso de inibidores e intervenções nas unidades contendo as membranas, que são fatores que oneram muito o processo devido às paradas e gastos com produtos químicos;
- ✓ Deve ser ressaltado que a eficiência anti-incrustante dos dispositivos eletromagnéticos e magnéticos depende da intensidade do campo magnético atuante, da velocidade da solução incrustante passando através desse campo magnético, assim como das características de projeto desses dispositivos: geometria, campo, arranjo, entre outros.

## **6.1 SUGESTÕES PARA NOVOS TRABALHOS**

- Investigar a ação do campo magnético em sistemas de permeação com soluções salinas mais complexas, por exemplo, comparar soluções salinas com cátions monovalentes e divalentes;
- Investigar a ação do campo magnético em sistemas de permeação trabalhando com soluções com alto potencial de crescimento microbiano;
- Avaliar o efeito da exposição ao campo magnético em testes de longa duração (pelo menos 3 meses);
- Realizar testes de permeação com membranas magnetizadas;
- Utilizar soluções em concentrações abaixo ou pouco acima da saturação;
- Avaliar a influência do campo magnético, variando-se o pH das soluções;
- Avaliar efeito do campo magnético sobre as propriedades físico-químicas da água e de soluções: tensão superficial, ângulo de contato, energia de superfície e constante dielétrica.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alves, T. L., 2006. *Estudo da formação de incrustações inorgânicas em membranas de nanofiltração utilizadas em processos de dessulfatação*, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- Araújo, J.F.D.F., 2009, *Construção de um Magnetômetro Hall para caracterização de Partículas Magnéticas utilizadas em Ensaio Imunológicos*, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- Baker, J.S., Judd, S.J., Parsons, S.A., 1997. *Antiscale magnetic pretreatment of reverse osmosis feedwater*. Desalination 110, 151–166.
- Baker, R. W., 2004, *Membrane Technology and Applications*, 2 ed, New York, John Willey & Sons Inc.
- Barrett, R.A; Parsons, 1998. *The influence of magnetic fields on calcium carbonate precipitation*. Water Research v.32 p.609-612.
- BinMerdhah, A. B.; Yassin, A. A. M.; Muherei, M. A., 2010, *Laboratory and prediction of barium sulfate scaling at high-barium formation water* J. Petroleum Sci. Eng., 70, 79.
- Boistelle, R, Lungader, M. H. E., 1978. *Solubility of long-chain n-alkanes in petroleum ether*. Journal of Chemical and Engineering Data, v. 23, n.1, p.28-29.
- Botsaris, G.D., Denk, E.G., 1972. *Fundamental studies in secondary nucleation from solution* Journal of Crystal Growth, Volumes 13-14, p. 493-499.
- Wissenschaftliche Artikel zu  $CaCO_3-CO_2-H_2O$ . Geochim. et Cosmochim. Acta 46, 1011–1040.
- Cai, R., Yang, H., He, J., Zhu, W., 2009, *The effects of magnetic fields on the water molecular hydrogen bonds*, Molecular structure, 938, 15-19.
- Campos, J. C., 2000. *Processos Combinados Aplicados ao Tratamento de Água de Produção de Petróleo*, Tese D. Sc. PEQ /COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

Carvalho, R.B., 2005, *Fibras ocas compostas para nanofiltração e osmose inversa preparadas pela técnica de precipitação por imersão de duas soluções poliméricas extrusadas simultaneamente.*

Carvalho, R. B., Borges, C. P., Nobrega, R., 2001 *Formação de membranas planas celulósicas por espalhamento duplo para os processos de nanofiltração e osmose inversa.* Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 11, p. 65-75.

Chang, M.C., Tai, C.Y., 2010, *Effect of the magnetic field on the growth rate of aragonite and the precipitation of CaCO<sub>3</sub>*, Chemical Engineering Journal, 164, 1-9.

Chen, C. W., *Magnetism and Metallurgy of Solt Magnetic Materials*, illustrated Ed Books, Publicado por Courier Dover Publications, 1986.

Chibowski, E., Holysz, L., Szczes´, A., 2003. *Time dependent changes in zeta potential of freshly precipitated calcium carbonate.* Colloids and Surfaces. A: Physicochem. Eng. Aspects 222 (1–3), 41–54.

Chibowski, E., Holysz, L., Szczes´, A., Chibowski, M., 2003. *Adhesion of in situ precipitated calcium carbonate in the presence and absence of magnetic field in quiescent conditions on different solid surfaces.* Water research 37, 4687–4692.

Chibowski, E., Holysz, L., Szczes´, A., Chibowski, M., 2003. *Precipitation of calcium carbonate from magnetically treated sodium carbonate solution.* Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects 225 (1–3), 63–73.

Clifford, Y. T., Chang, M., C., Chong, L. C., Wang, S. S. S., 2014, *Growth of calcite seeds in a magnetized environment*, Journal of Crystal Growth, 389, 5-11.

Clifford, Y. T., Chang, M., C., Yeh, S. W., 2011, *Synergetic effects of temperature and magnetic field on the aragonite and calcite growth*, Chemical Engineering Science, 66, 1246-1253.

Coey, J.M.D., Cass, S., 2000. *Magnetic water treatment*. J. Magn. Mater. 209, 71–74.

Costa, W., *Estudo do Condicionamento Magnético da Água para fins Industriais*, 2006.

Cullity, B. D., Graham, C. D., *Introduction to Magnetic Materials*, 2ed Books, Publicado por Wiley-IEEE, 2008.

D. Beruto, M. Giordani, 1993, Calcite and aragonite formation from aqueous calcium hydrogencarbonate solutions: effect of induced electromagnetic field on the activity of CaCO<sub>3</sub> nuclei precursors, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 89 (14) 2457–2461.

Donaldson, J.D., Grimes, S., 1988. *Lifting the scales from our pipes*. New Sci. 117, 43–46.

Donalson, J. D., and Grimes, S. M., *Control of scale in Sea Water Applications by Magnetic Treatment of Fluids*, Society of Petroleum Engineers, SPE paper 16540, 1987.

E. Chibowski, L. Hołysz, A. Szczes, M. Chibowski, 2003, *Precipitation of calcium carbonate from magnetically treated sodium carbonate solution*. Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects 225 (1–3) 63–73.

E. Chibowski, S. Gopalakrishnan, M.A. Busch, K.W. Busch, 1990, *Time dependent changes in zeta potential of freshly precipitated calcium carbonate*. J. Colloid Interface Sci. 139 41–54.

E. Dalas, P. Koutsoukos, J. Cryst. Growth 6 (1998) 802–806.

E. Tombácz, K.W. Busch, M.A. Busch, 1991, *Effect of a weak magnetic field on hematite sol in stationary and flowing systems*, Colloid Polym. Sci. 269 (1991) 278–289.

Elimelech I., Childress A. E., 1996. *Zeta Potential of Reverse Osmosis Membranes: Implications for Membrane Performance*.

Ellingsen, F.T, Kristiansen, H., 1979. *Does magnetic water treatment influence precipitation of calcium carbonate from supersaturated solutions*. *Vatten*, v.35, p.309-315.

Faria, R.N., Lima, L.F.C.P., *Introdução ao Magnetismo dos Materiais*, 1ª Edição, Editora Livraria da Física, 2005.

Farshad, F.; Linsley, J.; Kuznetsov, O. and Vargas, S., *The effects of magnetic treatment on calcium sulfate scale formation*, SPE paper 76767, 2002.

Farshad, F.; Linsley, J.; Kuznetsov, O. and Vargas, S., *Scale Prevention, a Magnetic Treatment Approach*, Society of Petroleum Engineers, SPE paper 77850, 2002.

Faruk, C., *Reservoir Formation Damage: Fundamentals, Modeling, Assessment, and Mitigation*, Gulf Publishing Company, 2000, Houston, Texas, USA.

Ferreux, M., 1992. *Role d'un traitement magnétique sur la cristallo-gène-se du carbonate de calcium dans les eaux entartrantes*. Ph. D. Thesis, University of Besançon, France.

Gabrielli, C., Jaouhari, R., Joiret, S., Maurin, G., 2000. *In situ Raman spectroscopy applied to electrochemical scaling. Determination of the structure of vaterite*. *J. Raman spectrosc.* 31 (6).

Gabrielli, C., Maurin, G., Poindessous, G., Rosset, R., 1999. *Nucleation and growth of calcium carbonate by an electrochemical scaling process*. *J. Cryst. Growth* 200 (1-2), 236–250.

Gamayunov, N.I., 1983. *Coagulation of suspension after magnetic treatment*. *J. Appl. Chem. USSR* 56, 975–982.

Gehr, R., Zhai, Z.A., Finch, J.A., Rao, S.R., 1995. *Reduction of soluble mineral concentrations in CaSO<sub>4</sub> saturated water using a magnetic field*. Water Res. 29 (3), 933–940.

Griffiths, David J., *Introduction to electrodynamics*, 3ed Books, Upper Saddle River, N. J. Prentice Hall 1999.

Gryta, M., 2011, *The influence of magnetic water treatment on CaCO<sub>3</sub> scale formation in membrane distillation process*, Separation and Purification Technology, 80, 293-299.

H.E. Lundager Madsen, 1995, *Influence of Magnetic Field on the Precipitation of some Inorganic Salts*. J. Cryst. Growth 152, 94–100.

H.E. Lundager Madsen, J., 2004, *Effects of cadmium on crystallization of calcium phosphates*, Crystal Growth 267, 251.

Habert, A C, Nobrega, R., e Borges C. , *Processos de Separação com Membranas*, Ed. Epapers, 180 p. , ISBN 85-7650-085-X, Rio de Janeiro, 2006.

*Handbook of Chemistry and Physics* 95<sup>th</sup> Edition, 2014 – 2015.

Higashitani, K., Kage, A., Katamura, S., Imai, K., Hatade, S., 1993. *Effect of a magnetic field on the formation of CaCO<sub>3</sub> particles*. Journal of Colloid and Interface Science. 156, 90–95.

Higashitani, K., Okuhara, K., Hatade, S., 1993. *Effects of magnetic fields of nonmagnetic ultrafine colloidal particles*. Journal of Colloid and Interface Science. 152, 125–131.

Higashitani, K., Oshitani, J., 1998. *Magnetic effects on thickness of adsorbed layer in aqueous solutions evaluated directly by atomic force microscope*. J. Colloid Interf. Sci. 204, 363–368.

Higashitani, L.; kage, A.; katamura, S.; Imai, K.; Hatade, S.; Colloid, J. Interface Science v. 156 p. 90 (1993)

Holysz, L.; Chibowski, M. *Time- dependent changes of zeta potential and other parameters of in situ calcium carbonate due to magnetic field treatment Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* v.208 p.231-240(2002).

<http://elquifis.blogspot.com.br/2007/12/o-que-desionizao-da-gua.html>

<http://www.ige.unicamp.br/espectrobauxita/calcita.html>

<http://www.lenntech.com/Data-sheets/GE-Osmonics-Residential-L.pdf>

Jancic, S.J., Grootcholten, P.A.M.,1984. *Industrial Crystallization*. Delft, Delft University Press, 434p.

Jiles, D., 1991. *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*. 1.ed. London, Chapman and Hall, 440p.

K. Higashitani, A. Kage, S. Katamura, K. Imai, S. Hatade, 1993, *Synthesis and Characterization of Monodisperse Colloidal Organo-silica Spheres*, J. Colloid Interface Sci. 56, 90.

K. Higashitani, A. Kage, S. Katamura, K. Imai, S. Hatade, J., 1993, *Effects of a Magnetic Field on the Formation of CaCO<sub>3</sub> Particles* Colloid Interface Sci. 156, 90–95.

K. Higashitani, H. Iseri, K. Okuhara, A. Kage, S. Hatade, 1995, *Magnetic Effects on Zeta Potential and Diffusivity of Nonmagnetic Colloidal Particles*, J. Colloid Interface Sci. 172, 383–388.

K. Higashitani, K. Okuhava, S. Hatade, 1992, *Study on the Effect of A Magnetic Field on Pb(II) Removal Using Modified Chitosan*, J. Colloid Interface Sci. 152, 125–131.

K.W. Busch, S. Gopalakrishnan, M.A. Busch, E. Tombácz, 1996, *Magnetohydrodynamic aggregation of cholesterol and polystyrene latex suspensions*, J. Colloid Interface Sci. 183, 528–538.

Kilduff, J. E. *et al.* *Photochemical Modification of Poly(ethersulfone) and Sulfonated Poly(sulfone) Nanofiltration Membranes for Control of Fouling by Natural Organic Matter*, Desalination (2000) 133-142.

Kesting, R.E., 1985. *Synthetic Polymeric Membranes: A Structural Perspective*, 2nd Edition, John Wiley, New York.

Knez, S., Pohar, C., 2005. *The magnetic field influence on the polymorph composition of CaCO<sub>3</sub> precipitated from carbonized aqueous solutions*. J. Colloid Interface Sci. 281, 377–388.

Knobel, M. *Ciência Hoje*, volume 36, número 215, pags. 18-26, Maio, 2005.

Kobe, S.; Drazie, G.; McGuinness, P. J. and Strazisar, J., *Tem Examination of The Influence of Magnetic Field on The Crystallisation Form of calcium carbonate: A Magnetic Water-Treatment Device*, Acta Chim. Slov., vol. 48, pp. 77-86, 2001.

Kobe, S., Draz'ic', G., Cefalas, A.C., Sarantopoulou, E., Strais'ar, J., 2002. *Nucleation and crystallization of CaCO<sub>3</sub> in applied magnetic fields*. Cryst. Eng. 5, 243–253.

Kobe, S., Draz'ic', G., Cefalas, McGuinness, P.J., Strais'ar, J., 2001. *The influence of the magnetic field on the crystallization form of calcium carbonate and the testing of a magnetic watertreatment device*. J. Magn. Magn. Mater. 236, 71–76.

Kobe, S., Draz'ic', G., McGuinness, P.J., 2003. *Control over nanocrystalization in turbulent flow in the presence of magnetic fields*. Mater. Sci. Eng. C 23, 811–815.

Kronenberg, K.J., 1985. *Experimental evidence for effects of magnetic fields on moving water*. IEEE Trans. Magn. 21 (5), 2059–2061.

L. Holysz, M. Chibowski, E. Chibowski, 2002, *Time-dependent changes of zeta potential and other parameters of in situ calcium carbonate due to magnetic field treatment*, Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects 208, 231–240.

Li, L.; Hsieh, M. -K.; Chien, S. -H.; Monnell, J. D.; Dzombak, D. A.; Vidic, R. D. Water Res. 2011, 45, 748.

Li, J.; Liu, J.; Yang, T., Xiao, C. , 2007. *Quantitative study of the effect of electromagnetic field on scale deposition on nanofiltration membranes via UTDR*. Water Research 41, 4595-4610.

Libes, S. M. *An Introduction to Marine Biogeochemistry*, John Wiley & Sons In., Canada, 1992.

Lungader Madsen, H.E. *Influence of magnetic field on the precipitation of some inorganic salts*. J. Cryst. Growth 152 (1995) 94–100.

M. Colic, D. Morse, J. 1998, *Influence of resonant rf radiation on gas/liquid interface: radiofrequency electric field*. Colloid Interface Sci. 200, 265–272.

M. Colic, D. Morse, 1998, *Mechanism of the long-term effects of electromagnetic radiation on solutions and suspended colloids*, Langmuir 14, 783–787.

Maluf, E. Hotza, Dachamir. *Colagem de Folhas Cerâmicas*, 03.02.2009, [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0366-69131997000400002](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69131997000400002).

M.G.Mwaba, M.R. Golriz, J. Gu, I. J. *Heat Exchangers* (2005).

M.Morimitsu, K. Shiomi, M. Matsunaga, J. Colloid Interface Sci. 229 (2000) 641–643.

Madsen, H. E. L., 1978. *Cálculo das energias de adsorção de moléculas de n-alcenos na face (001) dos cristais de cadeia longa, mesmo n-alcenos*. Journal of Crystal Growth 43, 141-147.

*Manual do equipamento de determinação do potencial zeta*, SurPass, 2009.

*Manual de utilização do dispositivo magnético de laboratório*, Empresa Magma – Projetos e Desenhos Técnicos LTDA, 2009.

Moskowitz B.M., *Hitchhiker Guide to Magnetism*, 3ed, 16 mar, 2006.

Mullin, J. W., 1993. *Crystallization*, 3.ed. Oxford, Butterworth-Heinemann, 527p.

Mwaba, G.M., Gu, J., Golriz, M.R., 2006. *Effects of magnetic field on calcium sulfate crystal morphology*. Journal of Crystal Growth 303, 381–386.

Myerson, A.S., 1993. *Handbook of industrial crystallization*. Boston, Butterworth-Heinemann, 242p.

Nývlt, J. *et al*, 1985. *The kinetics of industrial crystallization*. Prague, Academia Prague, 350p.

Nývlt, J., 1978. *Solid-liquid phase equilibria*. Prague, Academia Prague, 248p.

Novak, M.A., *Introdução ao Magnetismo*, <http://www.cbpf.br/~labmag/miguel.pdf> 29 de Julho de 2014.

Oliveira, R.C.G. *Estudos de Variáveis Operacionais e Interfaciais na Flotação de Óleo por Gás Dissolvido*. Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1995.

Oshitani, J., Uehara, R., Higashitani, K., 1998. *Magnetic effects on the electrolyte solutions in pulse and alternating fields*. Journal of Colloid and Interface Science 209, 374-379.

Oshitani, J., Uehara, R., Higashitani, K., 1999. *Magnetic effects on electrolyte solutions in pulse and alternation field*. J. Colloid Interf. Sci. 209, 374–379.

Oshitani, J., Yamada, D., Miyahara, M., Higashitani, K., 1999. *Magnetic effect on ion-exchange kinetics*. Journal of Colloid and Interface Science 210, 1-7.

Pach, L., *et al.*, 1996. *Effects of a magnetic field on the precipitation of calcium carbonate*. Journal of Materials Science Letters, v.15, p.613-615.

Parsons, S., Judd, S.J., Stephenson, T., Udol, S., Wang, B.L., 1997. *Magnetically augmented water treatment*. Trans. Inst. Chem. Eng. 75(B), 98–104.

Plumber, L.N., Busenberg, E., 1982. *The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O solutions between 0 and CaCO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O*, Geochim. et Cosmochim. Acta 46, 1011–1040.

Porto, M. E. G., *Alterações de Propriedades Biológicas e Físico-Químicas da Água Induzidas por Campo Magnético*, Dissertação de Mestrado, Instituto de Química – Depto. de Físico-Química, UNICAMP, pp 111, 1998.

Potts, D.E., Ahlert, R.C., and Wang, S.S. (1981). *A Critical Review of Fouling of Reverse Osmosis Membranes*. Desalination, 35, 235-364.

Purcell, E. M., 1973. *Curso de física de Berkeley: eletricidade e magnetismo*. São Paulo, Edgard Blücher, 427p.

Queiroz, J.C., *Controle da Incrustação através do uso de Campo Magnético*. RT IRF 002/2011.

R.E. Herzog, Q. Shi, J.N. Patil, J.L. Katz, 1989, Magnetic water treatment: the effect of iron on calcium carbonate nucleation and growth Langmuir 5, 861.

Ramalho, J. B. V. S. R., Oliveira, R. C. G., Silva, A. L. F., Alves, R. P. (2006) *Apostila de Processos de Tratamento Primário – Tecnologia de Processamento Primário e Avaliação de Petr6leos.*

Reis, M.I.P., da Silva, F. C., Romeiro, G. A., Rocha, A. A., Ferreira, V. F. (2011). *Deposição Mineral em Superfícies: Problemas e Oportunidades na Indústria do Petróleo.*

Reitz, J.R., Milford, F.J., Christy, R. W., *Fundamentos da Teoria Eletromagnética*, 3. Ed. Livro, Rio de Janeiro, 1982.

S. Kobe, G. Drazic, A.C. Cefalas, E. Sarantopoulou, J. Strazisar, 2005, *Nucleation and crystallization of CaCO<sub>3</sub> in applied magnetic fields*, Crystal Eng. 5, 243.

Szcześ, A., E. Chibowska, L. Hołysza, P. Rafalski, 2011, *Effects of static magnetic field on water at kinetic condition*, Chemical Engineering and Processing 50 , 124–127.

Sandler, S.I., 1989. *Chemical and engineering thermodynamics*. 2.ed. New York. John Wiley and Sons, 622p.

Schulz, C. K., 2005, *Tratamento de efluentes oleosos utilizando processos de separação por membranas*, 2005.

Seckler, M.M. *et al*, 1998. *Industrial crystallisation and precipitation*. São Paulo, IPT-TU Delft, 177p.

Shaw, D.J. *Electrophoresis*, Academic Press, London, 1969.

Shih, W.Y., Rahardianto, A., Lee, R.W. Cohen, Y., (2005). *Morphometric characterization of calcium sulfate dihydrate (gypsum) scale on reverse osmosis membranes*. Journal of Membrane Science, Volume 252, 253-263.

Sinnecker, J.P., *Materiais Magnéticos Doces e Materiais Ferromagnéticos Amorfos*, Revista Brasileira de Ensino de Física, vol. 22, no. 3, Setembro, 2000.

Silva, J. A., Junqueira, F.C., Moreira, H.R., Favieri, F.W., 1998. *Dispositivo antiincrustante magneto-hidrodinâmico*. IBP 04398.

Sorensen, J.S., H.E. Lundager Madsen, 2000, *The Influence of Magnetism on Precipitation of Calcium Phosphate*, J. Cryst. Growth 216, 399–406.

Smith, J. M.; Van Ness, H. C.; Abbott, M. M. *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*. 6ª edição. ed. Singapura: McGraw-Hill Company, 2001.

Strathmann, A., 2001, *Membrane Separation Processes: Current Relevance and Future Opportunities*, AIChE Journal, v. 47, n.5, pp. 1077-1087.

Tai, C.Y., Wu, C., Chang, M., 2008. *Effects of magnetic field on the crystallization of calcium carbonate using permanent magnets*. Chemical Engineering Science 63, 5606-5612.

Tantayakom, V.; Sreethawong, T.; Fogler, H. S.; de Moraes, F. F.; Chavadej, S., 2005, *Scale inhibition study by turbidity measurement*, J. Colloid Interface Sci., 284, 57.

Tijing, L. D., Lee, D. H., Kim, D. W., Cho, Y. I., Kim, C., S., 2011, *Effect of high-frequency electric field on calcium carbonate scaling*, Desalination, 279, 47-53.

Varanda, L. C., Junior, M. J., Química Nova – *O Mundo dos Colóides*, 03.02.2009.

Zaidi, A., SIMMS, K., KOK, S., 1992, *The use of Micro/Ultrafiltration for the removal of oil and suspended solids from oilfield brines*, Water Science and Technology, v. 25, pp. 163-176.

Y. Wang, A.J. Babchin, L.T. Chernyl, R.S. Chow, R.P. Sawatzky, 1997, *The industrial usage of magnetic water treatment can conductivity, dielectric constant, optical refraction*, Water Res. 31, 346.