

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Estudo da Influência do ClO_2 Sobre
Membranas de Poliamida para Osmose
Inversa**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Vanderlei Rodrigo Bettiol

Porto Alegre

2004

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Estudo da Influência do ClO_2 Sobre Membranas de Poliamida para Osmose Inversa

Vanderlei Rodrigo Bettiol

Dissertação de Mestrado apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Pesquisa e Desenvolvimento de Processos.

Orientador:
Prof^ª. Dr^ª. Isabel Cristina Tessaro

Co-orientador:
Prof^ª. Dr^ª. Keiko Wada

Porto Alegre

2004

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a dissertação *Estudo da Influência do ClO₂ Sobre Membranas de Poliamida para Osmose Inversa*, elaborada por Vanderlei Rodrigo Bettiol, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora:

Prof^ª Dr^ª. Andréa Moura Bernardes

Prof^ª. Dr^ª. Ligia Damasceno Ferreira Marczak

Prof. Dr. Nilson Romeu Marcílio

Resumo

Água de alta pureza é utilizada para uma grande variedade de aplicações industriais, como na geração de vapor de alta pressão, na indústria de componentes eletrônicos e na fabricação de medicamentos. Os processos de separação por membranas (PSM), em particular a osmose inversa (OI), estão sendo cada vez mais utilizados na desmineralização de águas de uso industrial. As vantagens dos PSM, em relação aos processos convencionais, são que estes ocorrem sem mudança de fase, operam na temperatura ambiente e são altamente seletivos e modulares. Estes processos apresentam algumas limitações ao seu uso, sendo a principal o *fouling* das membranas, o qual pode ser devido à precipitação de substâncias, à adsorção ou até mesmo ao desenvolvimento microbiano. Este problema pode ser minimizado quando o sistema de OI é projetado e monitorado adequadamente, incluindo o pré o pós-tratamento da água. O desenvolvimento microbiano no sistema de membranas é um dos fatores que causa a maior perda de desempenho do sistema de OI. O seu controle é realizado através da utilização de agentes desinfetantes no pré-tratamento da água. O cloro é o agente oxidante mais utilizado na desinfecção da água e, mesmo em concentrações muito baixas (abaixo de 0,1 ppm), pode degradar a poliamida (PA), material amplamente utilizado na fabricação de membranas de OI. Tendo em vista este problema, o presente estudo tem como objetivo pesquisar um agente oxidante alternativo ao cloro, especificamente o dióxido de cloro, que possa ser mantido em baixas concentrações na corrente de alimentação do sistema de OI, sem danificar as membranas. Os experimentos foram realizados em uma unidade de bancada de OI com escoamento tangencial, com módulo de membrana plana. Os efeitos de ClO_2 sobre a membrana de PA foram verificados a partir de alterações do seu desempenho. O desempenho da membrana de PA foi avaliado através de medidas de fluxo permeado, permeabilidade hidráulica e de retenção salina. Os resultados obtidos indicam que as membranas de PA são degradadas quando expostas a soluções contendo ClO_2 na concentração aproximada de 500 ppm. Nos experimentos onde a concentração do oxidante foi mantida em torno de 50 ppm, a degradação da membrana de PA exposta ao ClO_2 foi menor que a observada quando a membrana foi exposta ao cloro livre (aprox. 50ppm) em condições operacionais semelhantes. Observou-se ainda que pode existir uma relação entre o nível de degradação e a composição da alimentação. Como uma etapa complementar a este trabalho, foi acompanhada a partida de um sistema de OI industrial, no qual as membranas são de PA e a corrente de alimentação contém uma concentração residual de ClO_2 proveniente do sistema de pré-tratamento da água.

Abstract

High-purity water is used for a numerous industrial applications including high-pressure vapor generation, electronic components manufacturing and medicine applications. The use of membrane separation processes (MSP), in particular the reverse osmosis (RO) to desalination of brackish water for industrial applications is increasing faster around the world. The advantages of reverse osmosis in relation with conventional processes are the reduction in costs associated with lowering the power requirement because there is no phase change, it can take place at ambient temperature, the membranes are highly selective and the up-scaling is easy. However, the use of this process presents some limitations, where membrane fouling is widely accepted as the single largest cause of permanent flux decline and failure of RO membrane elements. This phenomenon may be due to substances precipitation, to adsorption or to microbiological development, known as biofouling. Fouling can be minimized by means of an adequate process design which must include the water pretreatment, the membranes system and the water post-treatment. The development of biofouling in membranes systems is one of the factors that cause reduction in flux rate and operating efficiency. Prevention of membrane biofouling is one important aspect of RO applications, the use of biocide in the pretreatment of the water may control this problem. The chlorine is the most used oxidant agent in the water disinfection; but even in very low concentrations (below 0.1 ppm), it can degrade the polyamide (PA), which is a material widely used in the manufacturing of RO membranes. In view of this problem, the objective of the present work is to study an alternative oxidant agent to replace chlorine in the disinfecting step, specifically the chlorine dioxide (ClO_2), that can be kept in low concentrations in the feeding of the RO system without damaging the PA membranes. The experiments were carried out in a laboratory scale equipment of RO with tangential feed flow and a module for flat membranes. The effect of ClO_2 on the PA membranes was checked from changes in the membranes performance. The performance was evaluated through measurements of permeate flux, membrane permeability and salt retention. The results indicated that the PA membranes were degraded by ClO_2 when its concentration in the feed stream was around 500 ppm. Experiments with low ClO_2 concentration (50 ppm) were also performed and compared with experiments done under similar conditions with free chlorine (around 50 ppm), the results shown that the degradation of the PA membrane exposed to ClO_2 was minor than that for free chlorine. It was observed that the composition of the feed stream may influence the degradation mechanism. A complementary stage of this work, the start-up of an industrial RO system was observed. The RO system was composed by PA membranes and the corresponding feed stream contained a residual concentration of ClO_2 coming from the water pretreatment system.

Lista de figuras

Figura 2.1: Representação esquemática do processo de separação por OI em fluxo cruzado.....	6
Figura 2.2: Representação dos fenômenos da osmose, equilíbrio osmótico e osmose inversa.....	6
Figura 2.3: Estrutura de uma membrana assimétrica composta de poliamida suportada em polissulfona.....	10
Figura 2.4: Estrutura da poliamida aromática. Fonte: Dutta, Bhattacharyya e Ganguly (2003).	12
Figura 2.5: Representação esquemática do processo para geração de ClO_2 a partir do NaClO_3	24
Figura 2.6: Poliamida sulfonada. Fonte: Avlonitis, Hanbury e Hodgkiess (1992).....	31
Figura 2.7: Representação esquemática do “Rearranjo de Orton”	32
Figura 3.1: Desenho esquemático do sistema de OI de bancada.....	37
Figura 3.2: Desenho esquemático do módulo para membrana plana	38
Figura 3.3: Curva de absorvância versus concentração de cloro livre (ppm).....	41
Figura 4.1: Permeabilidade hidráulica das membranas dos experimentos 1.1 e 1.2	50
Figura 4.2: Retenção de NaCl nos experimentos 1.1 e 1.2.....	51
Figura 4.3: Fotografias das membranas de poliamida: (a) nova, (b) após término do experimento 1.1, (c) após término do experimento 1.2.....	52
Figura 4.4: Influência do pH sobre a estabilidade das soluções de ClO_2	54
Figura 4.5: Concentração de ClO_2 em uma solução tamponada com acetato durante operação no sistema de OI.....	55
Figura 4.6: Comportamento da concentração de ClO_2 para diferentes tampões durante experimento 2.3.....	57
Figura 4.7: Decréscimo da concentração de ClO_2 das soluções do experimento 2.4.....	58
Figura 4.8: Concentração de ClO_2 durante a realização do experimento 3.1	60
Figura 4.9: Fluxo permeado de água pura <i>versus</i> pressão para o experimento 3.1	61
Figura 4.10: Fluxo permeado de solução de trabalho durante o experimento 3.1	62
Figura 4.11: Retenção da solução de trabalho durante o experimento 3.1	62
Figura 4.12: Retenção em função do tempo de uma membrana de PA exposta a uma solução de 0,7 ppm de dióxido de cloro no experimento realizado por Adams (1990).....	64
Figura 4.13: Concentração de cloro livre durante o experimento 3.2.....	64
Figura 4.14: Fluxo permeado de água pura em função da pressão para o experimento 3.2.....	65
Figura 4.15: Fluxo permeado durante o experimento 3.2.....	67
Figura 4.16: Retenção salina durante o experimento 3.2.....	67
Figura 4.17: Concentração de ClO_2 durante o experimento 3.3	68
Figura 4.18: Fluxo permeado de água pura em função da pressão para o experimento 3.3.....	69
Figura 4.19: Fluxo permeado da solução de ClO_2 durante o experimento 3.3.....	70
Figura 4.20: Retenção salina da solução de ClO_2 durante o experimento 3.3	71
Figura 4.21: Concentração de ClO_2 durante o experimento 3.4	72
Figura 4.22: Fluxo permeado de água pura <i>versus</i> pressão no experimento 3.4	73

Figura 4.23: Fluxo permeado durante o experimento 3.4.....	74
Figura 4.24: Retenção durante o experimento 3.4.....	74
Figura 4.25: pH da solução de alimentação durante o experimento 3.5.....	75
Figura 4.26: Fluxo permeado de água pura <i>versus</i> pressão no experimento 3.5.....	77
Figura 4.27: Permeabilidade de água pura das membranas para os experimentos de longa duração	78
Figura 4.28: Retenção de solução padrão de NaCl para os experimentos de longa duração	79
Figura 4.29: Fluxo permeado de solução de trabalho e água pura durante os experimentos 3.1, 3.3 e 3.4.....	81
Figura 5.1: Fluxograma simplificado do sistema de desmineralização de água da empresa Y.....	83
Figura 5.2: Concentração de ClO ₂ na alimentação do sistema de OI durante 30 dias de operação.....	90
Figura 5.3: Vazão do permeado normalizada durante 30 dias de operação do sistema de OI.....	92
Figura 5.4: Retenção salina normalizada durante 30 dias iniciais de operação do sistema de OI.....	93
Figura 5.5: Retenção de sílica normalizada durante 30 dias de operação do sistema de OI.....	94
Figura 5.6: Dados de SDI durante 30 dias de operação do sistema de OI.....	95
Figura 5.7: Queda da pressão diferencial normalizada entre a alimentação e o concentrado no primeiro estágio da OI.....	96
Figura 5.8: Queda da pressão diferencial normalizada entre a alimentação e o concentrado no segundo estágio da OI.....	97
Figura 5.9: Queda da pressão diferencial normalizada entre a alimentação e o concentrado no terceiro estágio da OI.....	97
Figura 5.10: Passagem de sais normalizada durante operação do sistema de OI.....	98
Figura 5.11: Passagem de sílica normalizada durante a operação do sistema de OI.....	99
Figura D.1: Curvas de ajuste das medidas de fluxo permeado <i>versus</i> pressão.....	122

Lista de Símbolos e Abreviaturas

$a_{i,1}$	potencial químico na fase concentrada ($J.kg^{-1}$)
$a_{i,2}$	potencial químico na fase diluída ($J.kg^{-1}$)
A_r	área superficial da membrana (m^2)
ATSDR	Agency For Toxic Substances And Disease Registry
C_b	concentração de sais na corrente bulk ($kg.m^{-3}$)
C_f	concentração de sais na corrente de alimentação ($kg.m^{-3}$)
C_i	concentração molar do soluto ($mol.m^{-3}$)
CLP	controlador lógico programável
C_p	concentração de sais na corrente permeada ($kg.m^{-3}$)
DPD	N,N-dietil-p-fenilenediamina, fosfato de sódio dibásico e ácido etilenediamina tetracético
EDTA	ácido etilenodiminotetracético
EPA	Environmental Protection Agency
Fc	fator de concentração
J	fluxo permeado ($m^3.m^{-2}.s^{-1}$)
K	condutividade elétrica ($\mu S.cm^{-1}$)
K_s	coeficiente de permeabilidade da membrana para o sal ($m^3.m^{-1}.s^{-1}$)
k_w	coeficiente de permeabilidade da membrana para a água ($m^3.m^{-1}.s^{-1}.Pa^{-1}$)
l	espessura da membrana (m)
L	permeabilidade de água da membrana ($m^3.m^{-2}.s^{-1}.bar^{-1}$)
LD ₅₀	dose de substância para a qual 50% dos mamíferos morrem em testes de adsorção cutânea ou por ingestão oral
NTU	unidade nefelométrica de turbidez
OI	osmose inversa
P_1	pressão na fase concentrada (Pa)
P_2	pressão na fase diluída (Pa)
PA	poliamida
ppm	partes por milhão ($mg.L^{-1}$)
PSM	processos de separação por membranas
Q_f	taxa volumétrica de água alimentada ($m^3.s^{-1}$)
Q_p	taxa volumétrica de água permeada ($m^3.s^{-1}$)
Q_s	taxa mássica de sal através da membrana ($kg.s^{-1}$)
Q_w	taxa volumétrica de água através da membrana ($m^3.s^{-1}$)
R	constante dos gases ideais ($J.kmol^{-1}.K^{-1}$)
R^2	coeficiente de correlação
Re	retenção de sais (%)
RNA	ácido ribonucléico
SDI	índice de densidade de lodo
T	temperatura (K)
TDS	sólidos dissolvidos totais (ppm)

THMs	trialometanos
V_i	volume molar do componente i ($\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$)
Y	recuperação ou conversão
ΔC	diferença de concentração de sal através da membrana ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)
ΔP	diferença de pressão transmembrana (Pa)
$\Delta \pi$	diferença de pressão osmótica através da membrana (Pa)
$\mu_{i,1}$	potencial químico na fase concentrada
$\mu_{i,2}$	potencial químico na fase diluída
$\mu_{i,1}^\circ$	potencial químico de 1 mol da substância pura na fase concentrada
$\mu_{i,2}^\circ$	potencial químico de 1 mol da substância pura na fase diluída
ν_i	número de íons formado na dissociação do soluto
π	pressão osmótica (Pa)

Lista de tabelas

Tabela 3.1: Características da amostra de água industrial.....	35
Tabela 3.2: Equações de ajuste da condutividade x concentração para diferentes intervalos	40
Tabela 3.3: Condições operacionais dos experimentos de alta concentração.....	44
Tabela 3.4: Composição da corrente de alimentação de cada experimento.....	47
Tabela 3.5: Condições operacionais de cada experimento.....	48
Tabela 4.1: Retenção de NaCl da membrana do experimento 3.1	60
Tabela 4.2: Permeabilidade hidráulica da membrana no experimento 3.1	61
Tabela 4.3: Retenção de NaCl da membrana do experimento 3.2	65
Tabela 4.4: Permeabilidade hidráulica da membrana do experimento 3.2	66
Tabela 4.5: Retenção de NaCl da membrana do experimento 3.3	69
Tabela 4.6: Permeabilidade hidráulica da membrana do experimento 3.3	69
Tabela 4.7: Retenção de NaCl da membrana do experimento 3.4	72
Tabela 4.8: Permeabilidade hidráulica da membrana do experimento 3.4	73
Tabela 4.9: Retenção de NaCl da membrana do experimento 3.5	76
Tabela 4.10: Permeabilidade hidráulica da membrana do experimento 3.5	77
Tabela 5.1: Composição da água de alimentação	86
Tabela 5.2: Caracterização da água nas diferentes etapas do processo quando o sistema estava operando com membranas FILMTEC.....	88
Tabela 5.3: Principais variáveis do sistema de OI	89
Tabela A.1: Experimento 1.1, avaliação do desempenho da membrana nova utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.....	109
Tabela A.2: Experimento 1.1, avaliação do desempenho da membrana após a exposição ao ClO ₂ utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.	109
Tabela A.3: Experimento 1.2, avaliação do desempenho da membrana nova utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.....	110
Tabela A.4: Experimento 1.2, avaliação do desempenho da membrana após a exposição ao ClO ₂ utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.	110
Tabela A.5: Experimento 3.1, avaliação do desempenho da membrana nova utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.....	111
Tabela A.6: Experimento 3.1, avaliação do desempenho da membrana após a exposição ao ClO ₂ utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.	111
Tabela A.7: Experimento 3.1, avaliação do desempenho da membrana após a limpeza química utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.	111
Tabela A.8: Experimento 3.2, avaliação do desempenho da membrana nova utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.....	112
Tabela A.9: Experimento 3.2, avaliação do desempenho da membrana após a exposição ao cloro livre utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.	112
Tabela A.10: Experimento 3.2, avaliação do desempenho da membrana após a limpeza química utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.	112
Tabela A.11: Experimento 3.3, avaliação do desempenho da membrana nova utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.....	113
Tabela A.12: Experimento 3.3, avaliação do desempenho da membrana após a exposição ao ClO ₂ utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.	113

Tabela A.13: Experimento 3.3, avaliação do desempenho da membrana após a limpeza química utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.	113
Tabela A.14: Experimento 3.4, avaliação do desempenho da membrana nova utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.	114
Tabela A.15: Experimento 3.4, avaliação do desempenho da membrana após a exposição ao ClO ₂ utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.	114
Tabela A.16: Experimento 3.4, avaliação do desempenho da membrana após a limpeza química utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.	114
Tabela A.17: Experimento 3.5, avaliação do desempenho da membrana nova utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.	115
Tabela A.18: Experimento 3.5, avaliação do desempenho da membrana após a exposição à solução ácida utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.	115
Tabela A.19: Experimento 3.5, avaliação do desempenho da membrana após a limpeza química utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.	115
Tabela B.1: Resultados experimentais.	117
Tabela B.2: Propriedades físicas da água.	117
Tabela D.1: Retenção salina.	121
Tabela D.2: Permeabilidade hidráulica.	122

Sumário

Introdução.....	1
Fundamentos Teóricos e Revisão Bibliográfica.....	4
2.1 ALGUMAS DEFINIÇÕES E TERMOS TÉCNICOS.....	4
2.2 PRINCÍPIO DO PROCESSO DE OSMOSE INVERSA	5
2.3 MODELOS DE TRANSPORTE NO PROCESSO DE OI.....	8
2.4 MEMBRANAS DE OI.....	9
2.5 MÓDULOS DE MEMBRANAS.....	12
2.6 VARIÁVEIS QUE AFETAM O DESEMPENHO DOS SISTEMAS DE OI.....	13
2.7 LIMPEZA QUÍMICA DE MEMBRANAS DE OI	18
2.8 USO DE DESINFETANTES NO PRÉ-TRATAMENTO DA CORRENTE DE ALIMENTAÇÃO OI.....	20
2.8.1 <i>Cloro livre</i>	21
2.8.2 <i>Dióxido de cloro</i>	22
2.9 EFEITO DE AGENTES OXIDANTES NA MEMBRANA DE OI DE POLIAMIDA.....	30
Materiais e Métodos	34
3.1 PRODUTOS QUÍMICOS.....	34
3.2 EQUIPAMENTOS	36
3.3 MEMBRANAS	39
3.4 METODOLOGIA ANALÍTICA	39
3.4.1 <i>Análise de pH</i>	39
3.4.2 <i>Análise de condutividade elétrica</i>	39
3.4.3 <i>Análise de concentração de NaCl</i>	40
3.4.4 <i>Análise da concentração de cloro livre</i>	40
3.4.5 <i>Análise de concentração de dióxido de cloro</i>	40
3.4.6 <i>Curva de calibração para cloro livre e dióxido de cloro</i>	41
3.4.7 <i>Análise do desempenho das membranas</i>	41
3.5 LIMPEZA QUÍMICA	42
3.6 METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	42
3.6.1 <i>Efeito da exposição das membranas de poliamida a soluções de ClO₂, em altas concentrações</i>	43
3.6.2 <i>Estudo da estabilidade de soluções de ClO₂</i>	44
3.6.3 <i>Estudo do efeito da longa exposição do ClO₂ e Cl₂ nas membranas de PA</i>	46
Resultados e Discussões	49

4.1 EFEITO DA EXPOSIÇÃO DAS MEMBRANAS DE POLIAMIDA A SOLUÇÕES DE ClO_2 EM ALTAS CONCENTRAÇÕES	49
4.2 ESTUDO DA ESTABILIDADE DE SOLUÇÕES DE ClO_2	53
4.3 ESTUDO DO EFEITO DA LONGA EXPOSIÇÃO DO ClO_2 E Cl_2 NAS MEMBRANAS DE PA	59
4.3.1 Experimento 3.1- com solução de ClO_2 tamponada	59
4.3.2 Experimento 3.2 – com solução de hipoclorito de sódio.....	64
4.3.3 Experimento 3.3 – com solução de ClO_2	68
4.3.4 Experimento 3.4 – com solução de ClO_2	71
4.3.5 Experimento 3.5 – com solução ácida.....	75
4.3.6 Análise Comparativa entre os experimentos de longa duração	78
Análise preliminar do comportamento de um sistema de OI industrial na presença de ClO_2.....	82
5.1 INTRODUÇÃO.....	82
5.2 DESCRIÇÃO DO SISTEMA DE DESMINERALIZAÇÃO DE ÁGUA INDUSTRIAL.....	83
5.2.1 Pré-tratamento	83
5.2.2 Sistema de OI	84
5.2.3 Pós-tratamento.....	84
5.3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	84
5.3.1 Descrição das membranas utilizadas	85
5.3.2 Características da água de alimentação do sistema de OI.....	85
5.3.3 Métodos analíticos.....	86
5.3.4 Metodologia de avaliação do sistema de OI	86
5.3.5 Metodologia da limpeza química.....	87
5.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	87
5.4.1 Análise do desempenho do sistema de OI com membranas FILMTEC degradadas.....	88
5.4.2 Análise dos dados operacionais de partida do sistema de OI com membranas TRISEP	89
Conclusões e Sugestões	101
6.1 CONCLUSÕES	101
6.2 SUGESTÕES	103
Bibliografia	104
Dados Experimentais	109
Ensaio de viscosidade da solução de tampão de fosfato e NaCl.....	116
B.1 OBJETIVO.....	116
B.2 EQUIPAMENTOS.....	116

B.3 METODOLOGIA	116
B.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	116
B.5 CONCLUSÕES.....	117
Procedimento de limpeza química das membranas de OI utilizado pela empresa Y.....	118
Ensaio de limpeza de membranas de PA com solução de EDTA.....	120
D.1 OBJETIVO.....	120
D.2 EQUIPAMENTOS E MATERIAIS.....	120
D.3 METODOLOGIA	120
D.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	121
D.5 CONCLUSÕES.....	123
Dados dos fabricantes sobre as membranas.....	124
Procedimentos Analíticos da Empresa Y.....	129
Dados do sistema de OI da empresa Y	137

Capítulo 1

Introdução

A água é um insumo essencial a vários processos industriais, e como não é encontrada pura na natureza, necessita de tratamento prévio a sua utilização. Muitas destas aplicações exigem que a água tenha uma qualidade superior a da água potável, requerendo um tratamento adicional para a redução de sólidos dissolvidos e materiais orgânicos.

Uma grande aplicação da água de alta pureza é a alimentação de caldeiras, que geram vapor para a produção de eletricidade e calor. O processo de geração de vapor consiste no aquecimento da água através de caldeiras que utilizam óleo, carvão, gás natural ou energia nuclear como combustível. O vapor, gerado em alta pressão, alimenta uma turbina que converte parte da energia térmica em mecânica, a qual é transferida para um gerador, produzindo energia elétrica. O vapor resfriado que sai da turbina é condensado e volta para a caldeira. O aumento da eficiência do sistema pode ser relacionado com o aumento da temperatura e da pressão do vapor. Nestas condições de alta pressão e temperatura, pequenas quantidades de contaminantes podem causar corrosão, erosão ou depósitos, prejudicando as trocas de calor e danificando equipamentos.

Os processos de separação por membranas, em particular a osmose inversa, estão sendo cada vez mais utilizados na desmineralização de águas para uso industrial. Pode-se citar algumas vantagens da osmose inversa em relação a outras técnicas convencionais utilizadas na desmineralização de águas:

- a separação é alcançada sem mudança de fase e, por conseqüência, redução do consumo energético;
- pequena taxa de acúmulo de sólidos no equipamento, resultando em um maior tempo de operação contínua, quando comparado com as resinas de troca iônica;
- necessita de pouca adição de produtos químicos.

Algumas membranas de OI de alto desempenho são constituídas de uma camada seletiva de PA suportada em uma camada de polissulfona. A principal restrição ao uso destas membranas é o fato de que elas são degradadas por agentes oxidantes, como por exemplo o cloro livre, mesmo em concentrações muito baixas (menores que 0,1 ppm).

O cloro é muito utilizado no pré-tratamento da água devido seu alto poder desinfetante e seu baixo custo. Para evitar seus efeitos de degradação da membrana, o cloro é eliminado antes da água entrar no sistema de OI. Este processo implica no aumento do custo do tratamento pela necessidade de filtros de carvão ativado e adição de produtos químicos, como o bissulfito de sódio. A eliminação do cloro da água de alimentação pode ter como consequência o desenvolvimento microbológico no sistema de OI, que é um dos maiores responsáveis pela queda do desempenho das membranas.

Além disso, a reação do cloro livre com alguns compostos orgânicos, como os ácidos húmicos, pode gerar os chamados trihalometanos (THMs), considerados perigosos por seus efeitos carcinogênicos. Atualmente, o emprego do cloro gás é o método mais econômico quando o consumo de desinfetante é alto, porém exige um controle rigoroso quanto à segurança, pois, conforme sua concentração na atmosfera, pode ser fatal.

Neste contexto, surge a necessidade da busca de desinfetantes alternativos, com alta eficiência e que não degradem as membranas de PA. Uma possível alternativa é o uso do ClO_2 , pois tem alto poder desinfetante, não é manuseado na forma gasosa e minimiza a geração de subprodutos prejudiciais ao meio ambiente durante o processo de desinfecção.

Os objetivos deste trabalho são: verificar se membranas de PA sofrem algum efeito quando expostas à soluções de ClO_2 e comparar o desempenho das membranas de PA quando expostas a soluções de ClO_2 e cloro livre, em condições operacionais semelhantes. O trabalho foi desenvolvido em quatro etapas distintas descritas brevemente a seguir.

A primeira etapa do trabalho consistiu no estudo do efeito da exposição das membranas de PA, durante aproximadamente 16 horas de operação, às soluções de ClO_2 em concentração elevada (em torno de 500 ppm). Este efeito foi analisado através da comparação das medidas de fluxo permeado de água e retenção salina para membranas novas e após a exposição ao oxidante.

A segunda etapa foi decorrente das dificuldades enfrentadas na primeira etapa para manter a concentração de ClO_2 constante. O estudo da estabilidade de soluções de ClO_2 foi em relação a composição e ao pH das mesmas. Foram testadas diferentes soluções tampão e condições operacionais para determinar a metodologia mais adequada de preparo da solução de ClO_2 que é utilizada como alimentação nos experimentos de longa duração.

Na terceira etapa deste trabalho foram realizados experimentos onde o sistema de OI operou por aproximadamente 160 horas com a membrana de PA exposta a solução de alimentação contendo uma concentração de oxidante em torno de 50 ppm. Nesta etapa foi

observado o desempenho das membranas de PA quando expostas à soluções de ClO_2 e hipoclorito de sódio, em condições operacionais semelhantes.

Como uma etapa complementar a este trabalho, foi acompanhada a partida de um sistema de OI industrial, no qual as membranas são de PA e a corrente de alimentação continha uma concentração residual de ClO_2 proveniente do sistema de pré-tratamento da água.

Os conteúdos apresentados nesta dissertação estão distribuídos nos capítulos descritos a seguir.

O Capítulo 2 apresenta os fundamentos teóricos da OI, das membranas de poliamida e dos desinfetantes mais utilizados, em especial cloro livre e dióxido de cloro. Uma revisão bibliográfica foi realizada sobre os efeitos produzidos, nas membranas de PA, pelos desinfetantes utilizados no tratamento da água de alimentação do sistema de OI. Estas informações servem de base para o entendimento teórico deste trabalho.

No Capítulo 3 são apresentados os produtos químicos e equipamentos utilizados, também são descritos os métodos de análise e as metodologias experimentais empregados neste trabalho.

Os resultados dos experimentos das primeira, segunda e terceira etapas são apresentados e discutidos no Capítulo 4. Neste capítulo também é realizada uma comparação entre os experimentos onde utilizou-se solução de hipoclorito de sódio com aqueles com dióxido de cloro em condições operacionais semelhantes.

A análise preliminar do comportamento de um sistema de OI industrial que opera com ClO_2 residual (<1 ppm) na corrente de alimentação está apresentada no Capítulo 5.

No Capítulo 6 são apresentadas as conclusões sobre os resultados obtidos e as sugestões para trabalhos futuros.

O trabalho ainda apresenta anexos com especificações das membranas utilizadas nos experimentos, procedimentos analíticos e dados operacionais do sistema de osmose inversa industrial.

Capítulo 2

Fundamentos Teóricos e Revisão Bibliográfica

Neste capítulo são apresentados os fundamentos teóricos sobre o processo de osmose inversa, incluindo mecanismo de transporte, membranas, módulos e técnicas de limpeza. As variáveis que afetam o desempenho dos sistemas de OI são apresentadas com base em trabalhos publicados sobre o assunto. Um dos maiores problemas encontrados em sistemas de OI é o desenvolvimento de microorganismos. Tendo em vista este fato, foi realizada uma breve revisão sobre os agentes desinfetantes, cloro e dióxido de cloro, os mais utilizados no pré-tratamento da água de alimentação do sistema de OI para o controle do desenvolvimento biológico. Também foi realizada uma revisão dos trabalhos publicados sobre a influência destes desinfetantes no desempenho das membranas de poliamida de OI.

2.1 Algumas definições e termos técnicos

Inicialmente, serão conceituados alguns termos específicos utilizados na descrição dos processos de OI.

O desempenho do sistema de OI na purificação de água é indicado pela sua capacidade de remover água e reter impurezas. Desta forma, são considerados como sendo indicadores de desempenho dos processos de OI, o fluxo de água permeada, a permeabilidade hidráulica da membrana e a retenção salina. Variações no desempenho são detectadas através da comparação dos dados coletados durante e após a operação, com os dados obtidos inicialmente (membranas novas).

A permeabilidade hidráulica da membrana (L) é definida como o fluxo volumétrico que passa através da membrana por diferença de pressão transmembrana.

A retenção ou rejeição (Re) é a fração do soluto na corrente de alimentação retida pela membrana.

Recuperação ou conversão (Y) é a razão entre a taxa de água permeada e a taxa de alimentação.

O fator de concentração (F_c) é um parâmetro que relaciona a concentração do rejeito e a concentração da alimentação.

Corrente *bulk* é a região do escoamento onde não existe gradiente de concentração e de velocidade.

Polarização por concentração é o termo utilizado para descrever o acúmulo de soluto próximo à superfície da membrana onde a concentração do soluto é maior do que a encontrada na corrente *bulk* da alimentação.

Define-se pressão osmótica de uma solução como sendo a pressão excedente que deve ser aplicada para impedir a passagem do solvente, quando esta solução é separada deste solvente por uma membrana semipermeável.

A diferença de pressão osmótica ($\Delta\pi$) é definida como sendo a diferença de pressão que se estabelece quando o equilíbrio químico é atingido entre duas soluções, uma diluída e outra concentrada, separadas por uma membrana permeável apenas ao solvente. A pressão osmótica é uma função do tipo de soluto e de sua concentração na solução.

Scaling é um termo que define a precipitação de sais sobre a membrana quando o seu limite de solubilidade é ultrapassado.

Fouling é qualquer depósito sobre ou dentro da membrana que causa um aumento na resistência à permeação. A queda do fluxo permeado pode ser provocado pela adsorção das moléculas de soluto na superfície da membrana, pelo entupimento de poros por moléculas ou partículas em suspensão ou por depósitos de material em suspensão sobre a superfície da membrana.

Biofouling é um caso particular de *fouling* causado pelo acúmulo e desenvolvimento de microorganismos na superfície da membrana.

2.2 Princípio do processo de osmose inversa

Osmose inversa é um processo para remover solutos de baixa massa molar de um solvente, tipicamente água, através de uma membrana semipermeável, onde a água passa preferencialmente em relação ao soluto. O nome inversa implica na inversão do fenômeno natural da osmose, pela aplicação de uma diferença de pressão, maior do que a pressão osmótica, sobre a solução mais concentrada.

A Figura 2.1 apresenta o desenho esquemático do processo de separação com membranas em fluxo cruzado. A corrente de água de alimentação é separada em uma corrente purificada (permeado) e uma corrente com solutos concentrados.

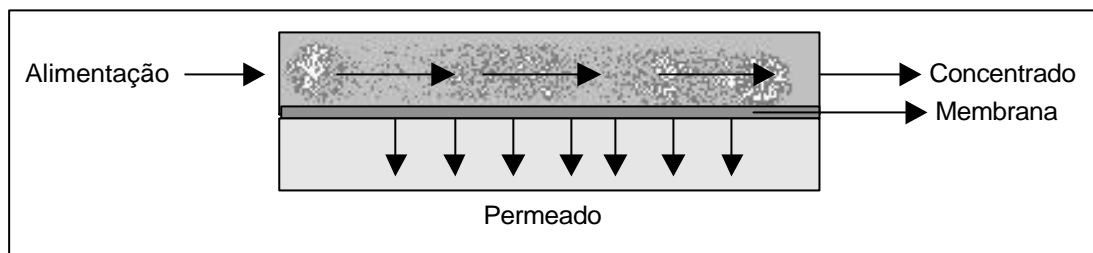


Figura 2.1: Representação esquemática do processo de separação por OI em fluxo cruzado.

Para visualizar o processo de OI, primeiramente deve-se considerar o processo de osmose. Quando duas soluções, uma diluída e outra concentrada, estão separadas por uma membrana semipermeável (permeável principalmente ao solvente), ocorre um fluxo de solvente através desta membrana da solução diluída para a solução concentrada, devido à diferença de potencial químico do solvente nas duas soluções. Este fluxo está representado no item (a) da Figura 2.2.

O fluxo de solvente continua até que o equilíbrio osmótico seja atingido, isto é, quando a diferença de potencial químico das soluções seja nula. A diferença de pressão entre as duas soluções é definida como a diferença de pressão osmótica ($\Delta\pi$), como mostra o item (b), da Figura 2.2.

A osmose inversa é o processo onde o fluxo de solvente é invertido pela aplicação de uma diferença de pressão ($\Delta P > \Delta\pi$), no lado da solução mais concentrada, item (c) da Figura 2.2.

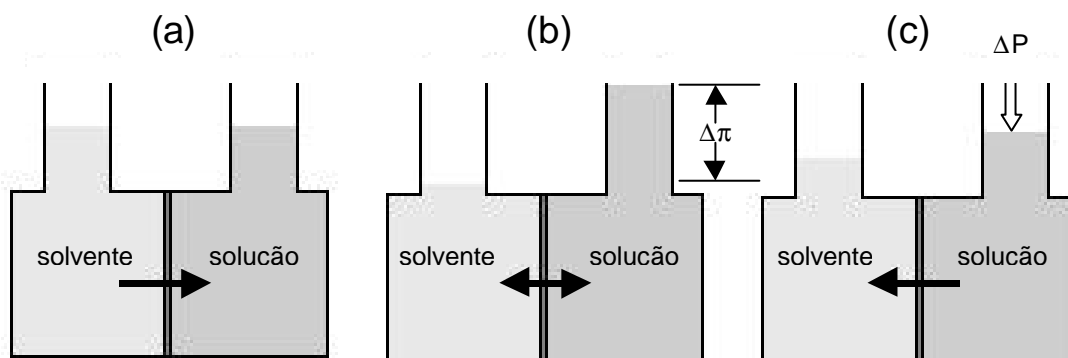


Figura 2.2: Representação dos fenômenos da osmose, equilíbrio osmótico e osmose inversa

Em condições isotérmicas o potencial químico do solvente na fase concentrada é dado por:

$$\mu_1 = \mu_1^o + RT \ln a_1 + VP_1 \quad (2.1)$$

Enquanto que o potencial químico do solvente na fase diluída é dada por:

$$\mu_2 = \mu_2^o + RT \ln a_2 + VP_2 \quad (2.2)$$

onde,

m_1 e m_2 = potencial químico nas fases concentrada e diluída, respectivamente;

m_1^o e m_2^o = potencial químico de um mol da substância pura na condição de estado de referência $P=P_{ref}$ e $T=T_{ref}$;

a_1 e a_2 = atividade do solvente nas soluções concentrada e diluída, respectivamente;

V = volume molar do solvente;

P_1 e P_2 = pressão nas fases concentrada e diluída, respectivamente;

R = constante dos gases;

T = temperatura absoluta do sistema.

No equilíbrio osmótico tem-se que $m_{1,1} = m_{1,2}$ e, considerando que a diferença de pressão $P_1 - P_2$ é igual a diferença de pressão osmótica ($\Delta\pi$) (sendo a fase 2 constituída de solvente puro), tem-se:

$$RT(\ln a_2 - \ln a_1) = (P_1 - P_2)V = \Delta\pi V \quad (2.3)$$

Considerando ainda que a atividade na fase solvente (fase 2) igual a 1 ($a_2 = 1$), tem-se:

$$\pi = -\frac{RT}{V_i} \ln a_1 \quad (2.4)$$

A pressão osmótica (π) é uma propriedade coligativa que depende da concentração do soluto, da temperatura da solução e do tipo de íons presentes. Para soluções diluídas, a pressão osmótica pode ser aproximada pela equação de van't Hoff :

$$\pi = v_i c_i R T \quad (2.5)$$

onde:

v_i = número de íons formados na dissociação do soluto;

c_i = concentração molar do soluto ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$).

2.3 Modelos de transporte no processo de OI

O modelo comumente aceito que descreve o mecanismo de transporte do soluto e do solvente através de uma membrana de OI está baseado no modelo de solução-difusão, onde soluto e solvente se difundem através da matriz polimérica de modo independente. Este processo de sorção/difusão/dessorção das diferentes espécies, depende do tamanho, da forma e da carga das mesmas e de suas interações com a membrana.

No caso da separação de íons de uma solução aquosa, a membrana funciona como uma barreira de energia livre eletrostática contra o movimento iônico através da membrana. Então, a mobilidade das espécies iônicas na membrana é muito menor que a das moléculas de água, e o grau de separação depende da carga iônica, da solução de alimentação, da composição química e tamanho dos íons hidratados. As espécies não iônicas geralmente são adsorvidas pela membrana e a separação ocorre devido a sua baixa mobilidade quando comparada com a água. Normalmente a separação de substâncias orgânicas promovida pelas membranas de OI não é tão boa quanto a separação de espécies iônicas.

O modelo de solução/difusão, originalmente desenvolvido por Lonsdale, Merten e Riley (1965 apud Sourirajan, 1970), descreve o transporte de água e de sais através de diferentes equações, devido às diferenças de mobilidade entre as espécies.

A passagem de água através da membrana depende das propriedades da membrana, da temperatura da solução, da diferença de pressão aplicada através da membrana e da diferença de pressão osmótica entre a solução concentrada e a solução diluída. O transporte da água através da membrana pode ser descrito pela equação:

$$Q_w = k_w(\Delta P - \Delta p)Ar/l \quad (2.6)$$

onde:

Q_w = taxa volumétrica de água através da membrana;

k_w = coeficiente de permeabilidade da membrana para água;

ΔP = diferença de pressão através da membrana;

Δp = diferença de pressão osmótica através da membrana;

Ar = área superficial da membrana;

l = espessura da membrana.

Segundo os autores, o transporte de sal através da membrana é proporcional à concentração ou diferença de potencial químico através da membrana e é descrito pela equação:

$$Q_s = K_s (\Delta C) A r / l \quad (2.7)$$

onde:

Q_s = taxa mássica de sal através da membrana;

K_s = coeficiente de permeabilidade da membrana para o sal;

ΔC = diferença de concentração de sal através da membrana.

A equação (2.7) considera que o transporte de sal através da membrana é dependente da diferença de concentração e independente da pressão aplicada.

A propriedade de remoção de sais da membrana pode ser expresso como a retenção percentual de sais, conforme a equação 2.8.

$$Re = \left(1 - \frac{C_p}{C_f} \right) \cdot 100 \quad (2.8)$$

onde:

Re = retenção de sais;

C_p = concentração de sais na corrente permeada;

C_f = concentração de sais na corrente de alimentação.

Como visto nas equações (2.6) e (2.7), somente o fluxo de água através da membrana depende da pressão, então, o aumento da pressão significa um aumento na retenção de sais, pois a concentração de sais no permeado diminui, tendo como consequência, a melhora do desempenho do processo de separação.

2.4 Membranas de OI

A relação entre as características da água de alimentação e a qualidade desejada da água produzida determina o processo de pré-tratamento e o tipo de membrana a ser utilizado para obtenção do melhor desempenho do sistema de OI. A seleção da membrana e o pré-tratamento são fatores importantes no projeto do sistema de OI. Uma membrana ideal apresenta altos fluxo permeado e retenção de sais, é tolerante a oxidantes como cloro, é resistente ao ataque biológico e depósitos de materiais coloidais e em suspensão, apresenta elevada resistência mecânica, estabilidade química e térmica e baixo custo de aquisição.

Em função das aplicações a que se destinam, as membranas apresentam diferentes morfologias. De um modo geral, as membranas podem ser classificadas em duas grandes

categorias: densas e porosas. As membranas são consideradas densas quando o transporte dos componentes envolve uma etapa de dissolução e difusão através do material que constitui a membrana. A membrana é denominada porosa quando o transporte através da mesma ocorre devido à diferença de tamanhos entre as substâncias e os poros da membrana. Membranas de osmose inversa são densas e o seu mecanismo de transporte é denominado de solução/difusão.

Tanto as membranas densas como as porosas podem ser simétricas ou assimétricas. Membranas simétricas apresentam as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura, ao contrário das assimétricas, que se caracterizam por uma região superior muito fina, aproximadamente $1\ \mu\text{m}$, mais fechada, porosa ou não, chamada de pele, suportada em uma estrutura porosa, mais aberta, a qual oferece menos resistência à passagem do permeado. Quando ambas as estruturas são constituídas de um único material são chamadas de integrais e, caso sejam formadas por materiais diferentes, são chamadas de compostas.

As membranas assimétricas compostas, formadas por uma pele de poliamida suportada em uma camada de polissulfona, são as mais utilizadas nos sistemas de OI devido à sua alta retenção de sais e produção de permeado. A estrutura desta membrana está representada esquematicamente na Figura 2.3. Uma vez que o fluxo permeado é inversamente proporcional à espessura da membrana, esta possui alto fluxo permeado, já que a resistência ao transporte é determinada, principalmente, pela camada seletiva (pele), que é muito fina, e o suporte praticamente não oferece resistência ao fluxo.

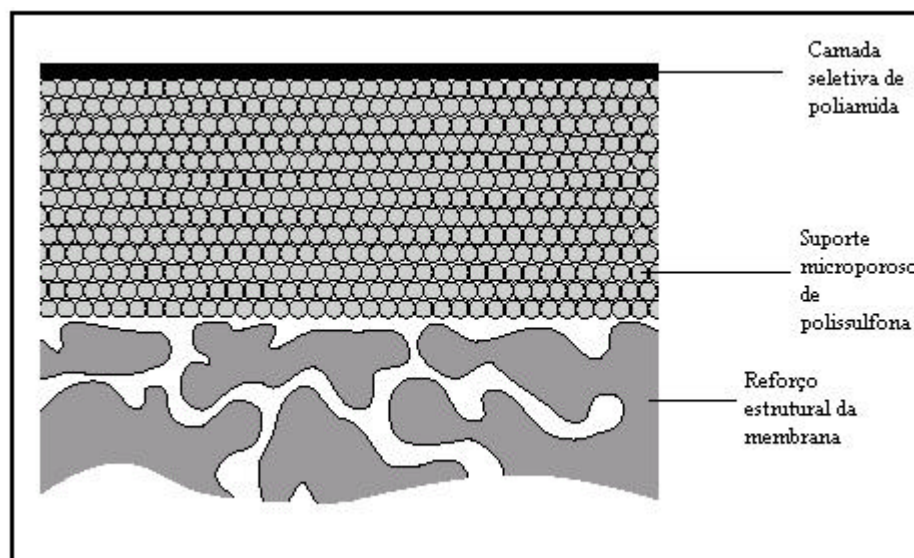


Figura 2.3: Estrutura de uma membrana assimétrica composta de poliamida suportada em polissulfona.

Benavente e Vázquez (2004) apresentam um novo modelo para membranas compostas de poliamida. Os autores sugerem que a membrana é formada por uma camada seletiva de poliamida, uma camada suporte de polissulfona e uma camada de transição intermediária. Esta nova proposta explicaria as mudanças estruturais da membrana provocadas pela ação de agentes químicos como NaOH, HCl e HNO₃. Estas alterações provocam mudanças na permeabilidade hidráulica e na retenção salina da membrana. Os autores observaram que o

NaOH provocou uma diminuição do fluxo permeado e do fluxo salino da membrana, sugerindo que esta substância química modificou a camada intermediária que passou a atuar como uma camada seletiva.

Os materiais empregados na fabricação de membranas podem ser: polímeros, cerâmicas, carbono, metais e óxidos metálicos. Segundo Byrne (1995), para aplicações de purificação de águas, as membranas mais utilizadas são produzidas com polímeros de acetato de celulose ou poliamida.

Membranas de acetato de celulose são feitas de diacetato e triacetato de celulose. Estas membranas possuem alta estabilidade química, resistência a baixos níveis de cloro, mas estão sujeitas ao ataque biológico. Além disso, não possuem boa retenção salina, não sendo utilizadas em aplicações que requerem alta pureza. Estas membranas operam em uma faixa estreita de pH, entre 4,0 e 6,5 (BRANDT; LEITNER, G. e LEITNER, W., 1992).

Membranas de poliamida são fabricadas com poliamidas aromáticas, sendo um exemplo representado esquematicamente na Figura 2.4. As poliamidas possuem excelente estabilidade química, entretanto são suscetíveis ao ataque do cloro, são resistentes ao ataque biológico e têm elevada retenção salina. Estas membranas podem operar numa faixa de temperatura entre 0 e 35 °C e pH entre 4 e 11 (BRANDT; LEITNER, G. e LEITNER, W., 1992).

Segundo Dutta, Bhattacharyya e Ganguly (2003), a estrutura de ligações cruzadas da poliamida apresenta espaços vazios que são caminhos preferenciais de permeação de água em relação a permeação de sais dissolvidos.

Segundo Byrne (1995), membranas de acetato de celulose não são apropriadas para aplicações em pressões elevadas (acima de 35 bar), pois tendem a compactar, diminuindo o fluxo permeado.

Por outro lado, para Scott (1997), membranas de poliamida não tendem a sofrer compactação, por isso são ideais para aplicações em altas pressões (entre 55 e 70 bar).

Embora a poliamida não sofra ataque biológico, ela é suscetível ao seu depósito. Isto ocorre principalmente devido a duas características de superfície, (SCOTT, 1997):

- carga: as poliamidas apresentam carga aniônica na superfície. Por isso, a superfície das poliamidas apresenta uma forte afinidade com orgânicos e bactérias;
- morfologia: observando com um microscópio eletrônico de varredura, as membranas de poliamida têm uma superfície extremamente irregular com fissuras, anzóis e depressões quando comparada com as de acetato de celulose e poli(éter-uréia). Bactérias e substratos orgânicos são capturadas na superfície irregular do filme de poliamida e são difíceis de remover ou requerem limpezas mais frequentes.

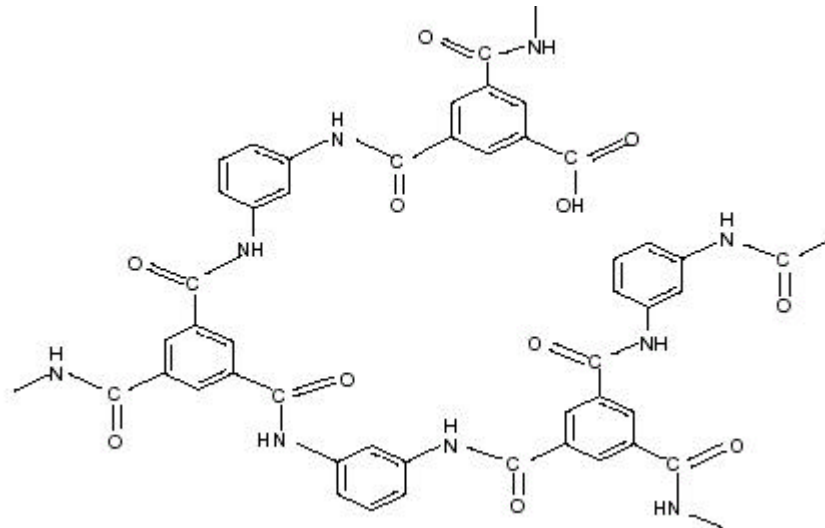


Figura 2.4: Estrutura da poliamida aromática. Fonte: Dutta, Bhattacharyya e Ganguly (2003).

2.5 Módulos de membranas

As membranas de OI são montadas em várias configurações juntamente com espaçadores, canais de escoamento, suportes e acessórios para vedação. O conjunto resultante desta montagem é denominado módulo ou elemento.

Os módulos de OI podem ser de quatro tipos: placa e quadro, tubular, fibra oca e espiral. A escolha para uma determinada separação depende de uma série de fatores, tais como: custo, resistência ao *fouling*, condições operacionais, características da mistura a ser fracionada, facilidade de limpeza e manutenção.

Os módulos placa e quadro utilizam membranas planas. Cada membrana é colocada sobre uma placa e um suporte que permitem o fluxo de alimentação através da membrana e o recolhimento do permeado. Camadas do conjunto podem ser empilhadas, tal que o concentrado de uma placa alimente a próxima, até atingir a recuperação desejada. Estes módulos são os mais adequados para experimentos em escala laboratorial, e em escala industrial quando a vazão de permeado é baixa, pois estes módulos apresentam uma densidade de empacotamento baixa, isto é, uma reduzida área de membrana por unidade de volume (BYRNE, 1995).

No módulo tubular, a membrana é suportada na superfície de um tubo poroso. Este tubo pode ser de fibra de vidro, cerâmica, carbono, plástico ou aço inoxidável. Os tubos podem ser conectados em série através de suas extremidades de acordo com a taxa de recuperação requerida. Suas principais vantagens são a baixa tendência ao *fouling*, devido a possibilidade de operar com alta velocidade de escoamento tangencial, facilidade de limpeza e podem operar em alta pressão. As desvantagens são: pouca área superficial por unidade de volume, custo elevado e poucas opções de tipos de materiais de membranas (BRANDT; LEITNER, G.e LEITNER, W., 1992).

O módulo de fibra oca é formado por uma quantidade muito grande de tubos finos (<0,5 mm) e longos, inseridos em um tubo maior em uma configuração similar a do trocador de calor casco e tubo. A alimentação é bombeada para o interior do tubo e o permeado coletado na extremidade após percolação pelo interior das fibras (BYRNE, 1995). Segundo Brandt; Leitner, G.e Leitner, W. (1992), as principais vantagens desta configuração são alta superfície de membrana por unidade de volume, alta recuperação por módulo e fácil manutenção. A principal desvantagem é a sensibilidade ao *fouling*. Estes módulos são muito utilizados industrialmente, embora estejam perdendo mercado para os módulos espirais.

Os módulos espirais apresentam o eficiente empacotamento de membrana em folha plana em uma forma cilíndrica. Um envelope é formado por duas membranas separadas por um espaçador, que permite o escoamento do permeado. A camada seletiva está na parte externa do envelope. Um ou dois envelopes são enrolados em torno de um tubo com uma fileira de pequenos furos no sentido longitudinal. O permeado escoo através do espaçador até atingir o tubo perfurado e é recolhido em sua extremidade. Suas principais vantagens são boa resistência ao *fouling*, facilidade de limpeza e podem ser confeccionados com uma grande variedade de membranas. Suas principais desvantagens são a maior tendência a polarização por concentração e dificuldade em atingir altas recuperações em sistemas pequenos. Suas vantagens são muito superiores às suas desvantagens, por isso sua grande utilização em escala industrial (BRANDT; LEITNER, G. e LEITNER, W., 1992).

Geralmente nos sistemas de OI os módulos podem estar dispostos em vários estágios onde o concentrado do primeiro estágio serve como alimentação do segundo, e assim, sucessivamente até que seja atingida a recuperação desejada.

2.6 Variáveis que afetam o desempenho dos sistemas de OI

As membranas de OI são especificadas através do seu desempenho. As medidas de desempenho das membranas de OI são a permeabilidade hidráulica, o fluxo permeado e a retenção salina.

A retenção salina geralmente é medida com soluções padronizadas contendo 2000 ppm de NaCl em temperatura de 25°C e pressão transmembrana de 7,8 bar. Valores típicos de retenção salina são superiores a 90% para águas salobras e maior que 99% para água do mar.

A permeabilidade hidráulica da membrana é calculada a partir de medidas de fluxo permeado de água pura. Segundo Mulder (1998), as equações de fluxo permitem a determinação de coeficientes característicos. Quando não existe diferença de pressão osmótica entre os lados da membrana, o fluxo permeado é proporcional a diferença de pressão aplicada. Neste caso, ao fixar um valor de pressão transmembrana, o fluxo permeado atinge um valor constante.

A relação de proporcionalidade estabelecida entre o fluxo permeado e a força motriz, no caso da osmose inversa, diferença de pressão, é:

$$J = L \cdot \Delta P \quad (2.9)$$

onde:

J = fluxo permeado;

L = permeabilidade hidráulica ou permeabilidade de água da membrana;

ΔP = diferença de pressão transmembrana.

Segundo Scott (1997), o fluxo permeado e a retenção salina são dependentes do material e da espessura da membrana, da qualidade da água de alimentação e das condições operacionais. Para Bhattacharyya e Willians (1992), as condições operacionais e as características da água de alimentação que mais influenciam no desempenho das membranas são a velocidade de escoamento tangencial, a pressão, a temperatura, o pH e a concentração de soluto e de contaminantes. Como consequência de alterações destes fatores, tem-se a ocorrência de fenômenos que também influenciam o desempenho das membranas, como a formação de *fouling*, *scaling*, *biofouling* e compactação da membrana.

O aumento da concentração de sais na superfície da membrana está relacionado com a variável chamada recuperação. A recuperação ou conversão da OI está representada pela equação (2.10) citada por Brandt; Leitner, G.e Leitner, W. (1992). A conversão tem um efeito importante na passagem de soluto e solvente através da membrana. Com o aumento da conversão, a concentração de soluto no rejeito aumenta.

$$Y = \frac{Q_p}{Q_f} \cdot 100 \quad (2.10)$$

Onde:

Y = recuperação;

Q_p = taxa de água permeada;

Q_f = taxa de água alimentada

A razão entre a concentração do rejeito e a da alimentação é chamada de fator de concentração (F_c).

$$F_c = \frac{1}{(1 - Y)} \quad (2.11)$$

Segundo os mesmos autores, para um melhor aproveitamento de energia e equipamentos, é desejável operar em alta taxa de recuperação. O aumento da recuperação resulta no aumento na concentração de sais, bem como da polarização por concentração.

A polarização por concentração é um termo utilizado para descrever o acúmulo de solutos próximo à superfície da membrana, o que resulta em uma concentração do soluto nesta região, muito maior que na corrente *bulk*. Como a água passa através da membrana, o fluxo convectivo do soluto na superfície da membrana é muito maior que a contra-difusão do soluto para a corrente *bulk*. Assim, segundo Sourirajan (1970), ocorre um aumento da concentração do soluto nesta região próxima à membrana. Este fenômeno resulta na formação de um gradiente de concentração no lado de mais alta pressão da membrana, o que pode ocasionar um aumento na passagem de sais através da mesma.

Para Byrne (1995), um aumento da concentração de sais na superfície da membrana, resultante da polarização por concentração, provoca um aumento do fluxo salino, diminuindo a retenção salina. Este aumento da concentração também aumenta a diferença de pressão osmótica, reduzindo a diferença de pressão transmembrana e conseqüentemente diminuindo o fluxo permeado.

Como citado anteriormente, nas equações de taxa de água e sais através da membrana, o aumento da pressão resulta num aumento do fluxo de água por unidade de área de membrana. Embora, segundo este modelo, o transporte de sais através da membrana não seja afetado pela pressão, o aumento da passagem de água dilui a corrente de permeado, aumentando a retenção de sais, (BRANDT; LEITNER, G. e LEITNER, W., 1992).

Segundo os mesmos autores, mudanças na temperatura afetam o fluxo permeado e a pressão osmótica. O coeficiente de permeabilidade da água aumenta com a temperatura e a viscosidade diminui, sendo que ambos efeitos promovem um aumento no fluxo permeado. Por outro lado, a pressão osmótica também aumenta com a temperatura, provocando um decréscimo do fluxo.

O aumento do fluxo permeado também pode ocorrer devido a um aumento da velocidade do escoamento tangencial, que promove o aumento da turbulência, diminuindo o efeito da polarização por concentração.

Mohammadi *et al.* (2003) variaram algumas condições hidrodinâmicas em experimentos com membranas de OI. Os autores observaram que, em uma solução com alta concentração de óleo, o efeito observado do aumento da pressão transmembrana foi o oposto ao esperado, ocorrendo a redução do fluxo permeado, possivelmente devido à formação de uma camada polarizada sobre a membrana.

Os módulos de membranas de OI mais utilizados para sistemas de dessalinização são do tipo fibra oca e espiral. Segundo Byrne (1995), em sistemas de módulos espirais, *scales* e *foulants* podem bloquear parte do material de separação dos envelopes da membrana. Este material geralmente é formado por um fio plástico trançado de tal forma que provoque um

aumento da turbulência no canal de escoamento da corrente de alimentação. Os fenômenos de *scaling* e *fouling* podem reduzir a efetividade do material espaçador. Eles podem causar a redução da turbulência, que resultará no aumento da concentração por polarização na superfície da membrana, aumentando a passagem de sais através da mesma. O bloqueio do material espaçador e de outros elementos do sistema de OI, é manifestado pelo aumento da pressão diferencial ao longo do canal de escoamento tangencial à membrana, entre as correntes de alimentação e concentrado. Esta queda de pressão, de acordo com sua intensidade, cria uma força através dos elementos do sistema, podendo danificá-los ao ponto de produzir vazamentos e diminuição da retenção salina.

Uma maneira de prevenir ou diminuir a formação dos depósitos é o pré-tratamento da água de alimentação. Águas subterrâneas requerem um tratamento simples; geralmente são adicionados ácido e hexametáfosfato de sódio, para prevenir o *scaling* em sistemas com águas com sais dissolvidos. Após, a água é filtrada em filtros de cartucho com poros de 5 a 10 μm instalados antes do sistema de OI, (PUSCH, 1990).

Segundo Ghafour (2002), vários compostos antiincrustantes são desenvolvidos para prevenir o *scaling* em sistemas de membranas. O autor ressaltou que um antiincrustante deve ser compatível com a membrana, eficaz no controle da precipitação de carbonato de cálcio, sulfatos de cálcio, bário, estrôncio, fluoreto de cálcio e sílica, compatível com outros químicos presentes na alimentação, tais como coagulantes, ser efetivo no controle de biofilme e estável nas condições operacionais do sistema.

Por outro lado, águas de superfície, geralmente requerem um sistema de pré-tratamento mais complexo para tornar a água adequada ao sistema de OI. Em adição ao pré-tratamento básico, clarificadores, filtros estáticos, sistemas de adição de cloro, bissulfito de sódio e coagulante auxiliar, podem também ser necessários, dependendo da natureza da água de alimentação. Existem também procedimentos sofisticados de pré-tratamento que estão sendo desenvolvidos, tais como, filtros de terras diatomáceas, filtros de média pressão, ultrafiltros, coagulação, coagulação em linha e coagulação/floculação/filtração. Mesmo com estes procedimentos, os sistemas de OI estão sujeitos à presença de *fouling* e *scaling*. Portanto, procedimentos de limpeza dos módulos tornam-se necessários depois de um período de operação o qual depende do tipo de módulo, das condições operacionais e da natureza da água de alimentação, (PUSCH, 1990).

O índice de densidade de lodo (SDI) é a medida da tendência das partículas suspensas de bloquear as membranas de OI, isto é, é a medida da taxa na qual a membrana torna-se entupida com a água de alimentação sob condições constantes. Esta medida é utilizada para a avaliação da qualidade do pré-tratamento da água de alimentação. O valor do SDI é derivado do tempo requerido para filtrar um volume padrão (normalmente 500 cm^3) através de um microfiltro (tamanho de poro nominal de 0,47 μm) em uma pressão constante de 2 bar. São realizadas duas medidas, uma com o filtro limpo e outra após um período de permeação, usualmente 15 minutos. A correlação empírica entre o SDI e o *fouling* tem mostrado que o SDI deve ser menor que 4 para minimizar a taxa de *fouling* coloidal e para a obtenção de um bom desempenho por um período de 3 anos ou mais, (PUSCH, 1990).

Biofouling é um caso particular de *fouling* e é considerado a maior causa de problemas operacionais em plantas de OI. Segundo definição de Vrouwenvelder e Kooij (2001), *biofouling* é o acúmulo e desenvolvimento de microorganismos na superfície da membrana. A manifestação do *biofouling* na planta se dá pelo aumento da pressão diferencial ao longo do canal de escoamento, pela diminuição do fluxo permeado ou, em casos mais extremos, pelo bloqueio dos módulos.

Segundo Scott (1997), a origem do *biofouling* está relacionada com a contaminação da água de alimentação. Os filtros, de carvão ativo, estático ou de cartuchos, são fontes de desenvolvimento de microorganismos. O fornecimento de nutrientes também é um fator para o crescimento do biofilme. Estes nutrientes têm origem na água captada, em aditivos utilizados no pré-tratamento, ou em produtos da degradação dos ácidos húmicos pelo cloro.

Para Coker e Sehn (2000), as espécies biológicas de preocupação para sistemas de OI são aquelas que ao aderirem à uma superfície, excretam uma massa protetora de polissacarídeo, conhecida como polissacarídeos extracelulares (EPS). Este biofilme serve para capturar nutrientes e também para diminuir a eficiência dos biocidas que deveriam facilmente matar as bactérias em solução. Além disso, um biofilme de EPS, dependendo das forças tangenciais, pode crescer a uma espessura de até 1 mm, bloqueando o canal de alimentação, resultando no aumento da pressão diferencial através dos vasos de multi-elementos do sistema industrial de OI.

Segundo Aleem, Al Sugair e Alahmad (1998), os passos para a formação do *biofouling* obedecem a seqüência a seguir.

1. Adsorção de espécies orgânicas na superfície da membrana.
2. Transporte de células microbiológicas para a superfície da membrana.
3. Fixação dos microorganismos na superfície da membrana.
4. Desenvolvimento do metabolismo de fixação e crescimento dos microorganismos.
5. Limitação do desenvolvimento microbiológico, atingindo o estado estacionário.

Byrne (1995) e Scott (1997) enumeraram os principais efeitos danosos do *fouling* biológico em membranas de OI:

- redução do fluxo permeado, devido à formação de uma barreira, diminuindo a área de contato entre a corrente *bulk* da alimentação e superfície semipermeável da membrana;
- aumento gradual da resistência ao escoamento tangencial na superfície da membrana, resultando no aumento da queda de pressão ao longo do módulo;

- redução da retenção salina, provocada pela diminuição do fluxo convectivo do fluido, próximo à superfície da membrana, resultando no aumento da polarização por concentração e da passagem de soluto através da membrana;
- diminuição da retenção salina devido à aceleração da deterioração da membrana e dos componentes do módulo causada pelo ataque direto das enzimas bacterianas ou de processos indiretos, como mudanças de pH, associados ao metabolismo e ao crescimento do biofilme;
- uma aumento dos riscos à saúde devido ao desenvolvimento de microorganismos patogênicos na superfície da membrana.

Para prevenir o desenvolvimento de microorganismos, o pré-tratamento deve reduzir a quantidade de nutrientes e promover a desinfecção da água de alimentação. A desinfecção pode ser realizada através de vários métodos, sendo os mais comuns, a cloração, a radiação ultravioleta e a ozonização.

A degradação da camada seletiva da membrana diminui a retenção de soluto. Membranas formadas por polímeros como poliamida, poliimida, poli(eter/amida) e poli(eter/uréia) são sensíveis ao cloro. Neste caso, a água de alimentação deve ser desclorada com metabissulfito de sódio antes de entrar no sistema de OI.

Para Scott (1997), um fator adicional importante a ser considerado é a compactação da membrana. A compactação é causada pela deformação da membrana polimérica com o tempo e depende do material, pressão e temperatura. Aumentando a pressão e a temperatura, aumenta a tendência de arraste, que comprime o topo da membrana (linha de retenção) e reduz o fluxo de água. O efeito é mais pronunciado em membranas assimétricas. Para compensar este efeito, e outros fatores que decrescem o fluxo, os módulos de membranas são projetados com capacidade excedente e operam com baixa pressão inicial. Isto permite aumentar a pressão com o tempo para manter as taxas de permeado durante a operação.

2.7 Limpeza química de membranas de OI

Bons sistemas de pré-tratamento aumentam o tempo de vida útil das membranas e diminuem tanto a agressividade das soluções quanto a frequência das limpezas químicas. Contudo, não existem sistemas de OI que não necessitem de uma limpeza periódica.

Sahowani e Veza (2001) afirmam que a viabilidade econômica do sistema de OI depende da produtividade ou taxa de permeação e do tempo de vida da membrana. O *fouling* tem como consequência a queda do desempenho do sistema e, eventualmente, o *fouling* pode ser irreversível, necessitando a substituição da membrana.

Gilron *et al.* (2001) afirmam que podem ser feitas modificações na superfície da membrana, resultando numa diminuição da aderência do *fouling* sobre a mesma. Estas

modificações podem ser inviáveis, pois podem provocar uma diminuição da hidrofiliicidade, por conseqüência, uma queda na produtividade da membrana.

Avlonitis, Kouroumbas e Vlachakis (2003) citam que a produtividade do sistema de OI pode ser relacionada diretamente com o custo de operação do sistema através do consumo de energia. Além do consumo de energia, que contribui em média com 50% dos custos totais, a frequência da substituição das membranas é um fator importante na viabilidade dos processos de OI. Os mesmos autores citam que o procedimento de limpeza pode reduzir estes custos, pois pode aumentar a vida útil das membranas, minimizando a formação de *fouling* irreversível e mantendo uma alta produtividade do sistema.

Para restaurar o desempenho do sistema de OI é necessário limpar a membrana periodicamente. O procedimento e o agente de limpeza dependem do tipo e intensidade do *fouling* e do tipo de membrana, (SAHOWANI e VEZA, 2001).

Amjad, Workman e Castete (1992) sugerem que o procedimento de limpeza seja realizado quando o fluxo permeado normalizado diminua em 15%, ou a passagem de sais normalizada aumente em 50%, ou a pressão diferencial entre o fluxo de alimentação e o concentrado, aumente em 15%.

Os mesmos autores explicam que a maneira mais eficiente para a identificação do causador do *fouling* é a realização de uma autópsia destrutiva da membrana. Este procedimento muitas vezes não é viável, pois não é interessante destruir um módulo de membranas. Uma maneira de substituir este procedimento de autópsia, é tentar relacionar os efeitos no desempenho da membrana com possíveis agentes causadores de *fouling* identificados através das análises da alimentação, concentrado e permeado.

Os produtos químicos mais utilizados para limpeza são ácidos, bases, detergentes, enzimas, agentes complexantes e desinfetantes.

As incrustações provocadas pela precipitação de sais solúveis, como carbonato de cálcio, provocam uma grande queda da retenção salina, uma redução da pressão diferencial através da membrana e conseqüentemente do fluxo permeado. Os ácidos, como o cítrico e o clorídrico, e agentes complexantes, como o EDTA, são os agentes químicos indicados para solubilizar estes depósitos, removendo-os da superfície da membrana.

A incrustação mais grave em sistemas de OI é aquela causada por sílica. A sílica é uma partícula muito pequena, sujeita a formar uma suspensão com a água muito difícil de ser removida. A concentração de sílica determina a estabilidade da emulsão, pois a formação de uma camada polarizada, intensifica o choque entre as partículas de sílica, promovendo a cristalização das mesmas sobre a membrana. A remoção dos depósitos de sílica sobre a membrana é difícil, sendo indicada uma limpeza em dois estágios, um utilizando uma solução ácida de limpeza e outro uma solução de limpeza alcalina contendo um agente complexante.

Compostos orgânicos, como lubrificantes e graxas, podem ser removidos através de uma limpeza química que utiliza um solvente orgânico, como o isopropanol.

A maneira mais efetiva de controle do *biofouling* é o pré-tratamento da água de alimentação. Quando ocorre desenvolvimento biológico no sistema de OI, é indicada uma limpeza química com um detergente ou um coplexante em pH alcalino. Após, é indicada uma desinfecção do sistema com formaldeído, peróxido de hidrogênio ou ácido peracético.

Segundo, Mohammadi (2001), além do agente de limpeza, a vazão, a turbulência, o pH, a temperatura e o tempo de contato com o agente de limpeza, também influenciam no resultado da limpeza química.

2.8 Uso de desinfetantes no pré-tratamento da corrente de alimentação OI

Como visto anteriormente, o *biofouling* é um dos maiores responsáveis pela perda de desempenho dos sistemas de OI. A interrupção do desenvolvimento biológico é o método mais efetivo no controle do *biofouling*.

O controle biológico pode ser realizado através da desinfecção do sistema de OI e principalmente da sua corrente de alimentação. A eficiência da desinfecção depende do tipo e nível de bioatividade no sistema, do tipo e concentração do desinfetante utilizado, do tempo de contato do desinfetante com a água, do pH da água, da concentração de compostos orgânicos e da concentração de compostos inorgânicos oxidáveis, como ferro e manganês (SAAD, 1992).

A cloração é o método mais utilizado em sistemas de desinfecção de água. O cloro dosado em quantidades adequadas promove a morte completa dos microorganismos. A membrana assimétrica composta de poliamida é a mais utilizada em sistemas de OI. Esta membrana é sensível ao cloro e necessita de pré-tratamento, como filtros de carvão ativado e adição de bissulfito, para a remoção do cloro livre remanescente na corrente de alimentação.

Ainda segundo Saad (1992), em sistemas de OI, o ideal é a morte de 99,9% dos microorganismos para que não ocorra recontaminação após o ponto de descloração. Isto nem sempre é conseguido pelo fato que, nos projetos convencionais de sistemas de OI, este ponto de descloração está localizado antes dos filtros de cartuchos. Na superfície destes filtros, a velocidade da corrente de água é mais baixa, oferecendo um ambiente favorável à fixação e ao desenvolvimento dos microorganismos sobreviventes da desinfecção.

Segundo Saeed (2002), o cloro associado ao bissulfito pode propiciar a formação de biofilme nos sistemas de OI, pois o cloro oxida a matéria orgânica, produzindo alimento para os microorganismos que se desenvolvem após o ponto de descloração do sistema com bissulfito de sódio.

De acordo com este cenário, alguns desinfetantes, alternativos ao cloro, têm sido investigados para o uso em sistemas de OI.

Adams (1990) e Saad (1993), citam o dióxido de cloro como uma alternativa promissora, pois é um biocida eficiente e tem um efeito menos agressivo sobre as estruturas poliméricas das membranas.

Ozônio e luz ultravioleta (UV) têm sido utilizados como desinfetantes, mas ambos têm custo elevado e geram dificuldades na otimização e monitoramento das dosagens, pois não têm efeito residual, limitando a sua aplicabilidade.

Recentemente cloraminas têm sido estudadas como desinfetantes, mas seu efeito sobre as membranas ainda não é conhecido. Sua principal vantagem é a reação com compostos nitrogenados, que são fontes de alimento dos microorganismos. As restrições ao seu uso são o seu baixo poder de desinfecção e as variações que dificultam o processo de formação das cloraminas.

Outros desinfetantes também podem ser utilizados como iodo, peróxido de hidrogênio e ácido peracético.

Pode-se dizer que a determinação do desinfetante ideal só é possível quando testado em condições operacionais de uso, tais como, temperatura, pH e variações das características da água de alimentação do sistema de OI.

Como objetos de estudo deste trabalho, as características do dióxido de cloro e do cloro livre serão discutidas com mais detalhes.

2.8.1 Cloro livre

Existem duas alternativas para a desinfecção com cloro, o uso do gás cloro, ou o uso de uma solução de hipoclorito, normalmente hipoclorito de sódio (BINNIE, KIMBER E SMETHURST, 2002).

Segundo os mesmos autores, quando o cloro gás é adicionado à água, ele reage rapidamente para formar ácido hipocloroso, conforme a reação representada pela equação (2.12).



O ácido hipocloroso pode se dissociar conforme a equação (2.13).



Os pontos de equilíbrio das reações (2.12) e (2.13) são dependentes do pH. Em pH 4, a concentração de Cl_2 é praticamente nula. Em pH 10, o ácido hipocloroso será totalmente

dissociado. O cloro dissociado reage com a amônia resultando na formação das cloraminas. As cloraminas são considerados desinfetantes fracos (BINNIE, KIMBER E SMETHURST, 2002).

Cloro reage com carbono inorgânico da mesma maneira como reage com carbono orgânico. A reação é rápida, e pode ser expressa como:



Esta é a reação que acontece no processo de descloração que usa filtro de leito granular de carvão.

Segundo Boccelli *et al.* (2003) as vias de reação do cloro, na desinfecção de água bruta, são pouco conhecidas devido à natureza heterogênea dos compostos com o qual vai reagir. O consumo de cloro imediatamente após a dosagem é rápido. Este comportamento é característico das reações de oxidação de compostos inorgânicos pelo cloro. Após este período, o consumo de cloro é mais lento, ocorrendo reações de substituição do cloro com a matéria orgânica. Estas reações podem formar os trialometanos (THMs).

Segundo White (1972), os THMs são compostos orgânicos derivados do metano, onde três átomos de hidrogênio são substituídos por três átomos de halogênio.

White (1972) acrescenta que a ação do cloro como desinfetante envolve uma série de fatores, onde não foi possível a determinação da sua ação sobre os microorganismos. Uma das teorias mais difundidas se refere à reação do ácido hipocloroso com um sistema enzimático, possivelmente sobre o triosefosfato dihidrogenase, que é essencial na oxidação da glucose e, portanto, para o metabolismo bacteriano.

O íon hipoclorito, segundo o mesmo autor, tem uma maior dificuldade, quando comparado com o ácido hipocloroso, em atravessar a parede celular. Essa dificuldade ocorre devido a sua carga negativa. Esse fenômeno explica o fato do ácido hipocloroso e, o próprio dióxido de cloro, possuírem um melhor efeito desinfetante que o íon hipoclorito.

O cloro gás é irritante às mucosas e, em casos extremos, pode levar à morte através de um colapso respiratório. Os THMs são considerados altamente carcinogênicos, pois, foram evidenciados em laboratório, a produção de neoplasma maligno, metástase e tumores, quando cobaias foram submetidas a estes compostos. Também foram evidenciados efeitos mutagênicos em bactérias.

2.8.2 Dióxido de cloro

O dióxido de cloro é um desinfetante alternativo ao cloro livre devido ao seu alto poder de desinfecção e por não reagir com o metano para formar THMs.

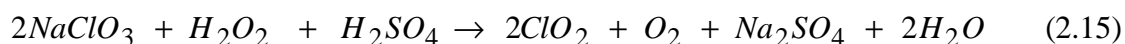
A distribuição eletrônica do átomo de cloro favorece a formação de sete compostos oxigenados. Estes compostos são conhecidos como óxidos de cloro, sendo o dióxido de cloro pertencente a esta família de óxidos. (GATES, 1998)

De acordo com White (1972), o ClO_2 é uma molécula relativamente pequena, volátil e muito reativa, podendo existir no ambiente apenas por um curto período de tempo. Gates (1998) cita que na forma gasosa, o dióxido de cloro possui uma intensa cor amarela e odor similar ao cloro. O mesmo autor comenta que o dióxido de cloro é altamente solúvel em água. Ao contrário do cloro, que sofre hidrólise, o dióxido de cloro não se dissocia em uma faixa de pH entre 2 e 10.

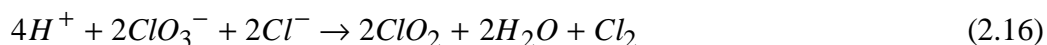
Geração do dióxido de cloro

Dióxido de cloro não pode ser comprimido ou estocado comercialmente como um gás, pois é explosivo sob pressão. Consequentemente não é transportado, sendo sempre produzido no local de uso devido ao risco e a sua rápida decomposição. Em todos os processos de geração de dióxido de cloro, este é produzido através de uma solução ácida forte de clorito ou clorato de sódio. Em pequena e média escala, a produção de dióxido de cloro utiliza clorito de sódio como matéria-prima. Para grandes quantidades, como branqueamento de papel, a matéria-prima é o clorato de sódio.

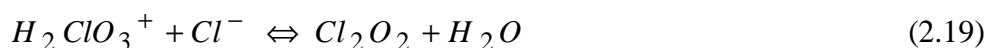
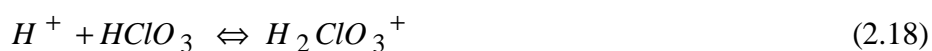
Em um destes processos o clorato de sódio (NaClO_3) é reduzido por uma mistura de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4), conforme a equação (2.15).

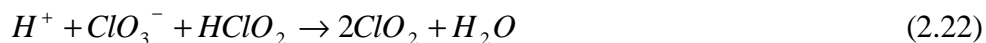
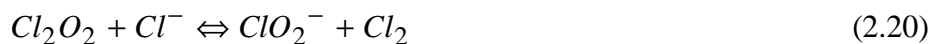


Crump, Ernest e Neumann (1988) estudaram a influência do H_2O_2 na obtenção do ClO_2 a partir da equação (2.15). Os mesmos autores informam que podem existir contaminantes, como cloretos, no clorato comercial utilizado nos geradores de dióxido de cloro. Em meio ácido, estes cloretos podem reduzir o clorato a dióxido de cloro e cloro livre, conforme a equação 2.16.

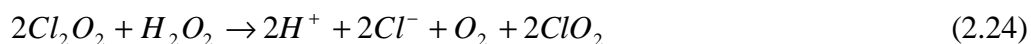


O mecanismo proposto para a reação é composto pelas equações (2.17) a (2.22).





Os autores verificaram que o peróxido de hidrogênio pode atuar neste processo de três maneiras: reduzindo o Cl_2 , conforme equação (2.23), reduzindo o produto intermediário Cl_2O_2 , conforme equação (2.24), e reduzindo diretamente o NaClO_3 , como mostra a equação (2.15).



Estes resultados indicam a importância do excesso de H_2O_2 neste processo para aumentar a velocidade da redução do clorato e converter o cloro livre novamente a cloreto.

Um exemplo do processo para a produção do dióxido de cloro é o SVP – Pure, patenteado pela empresa Eka Chemicals, representado esquematicamente na Figura 2.5.

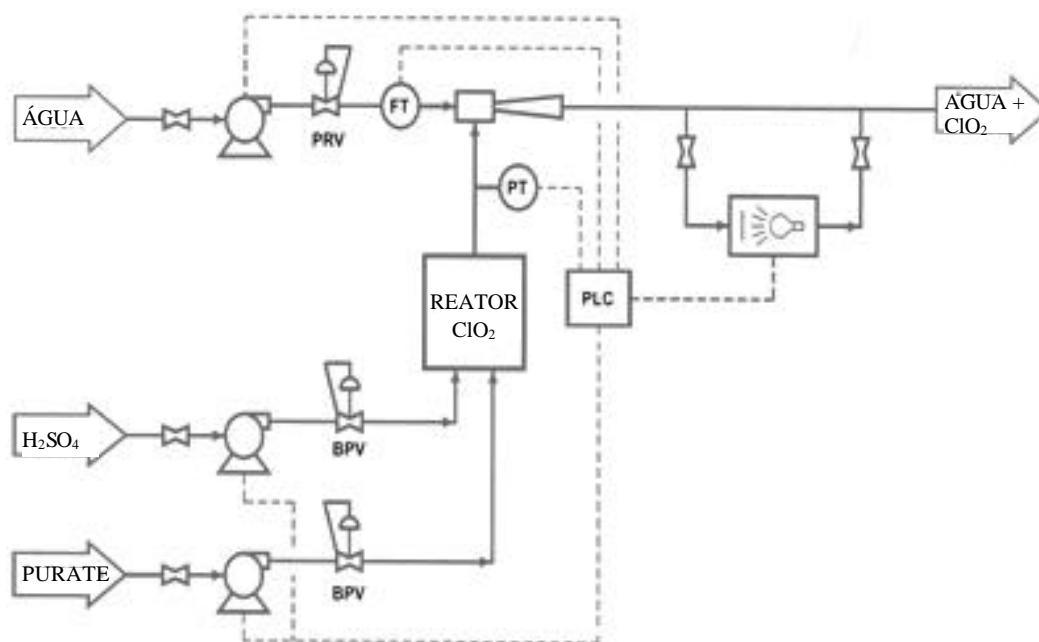
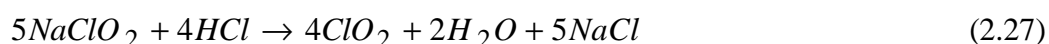
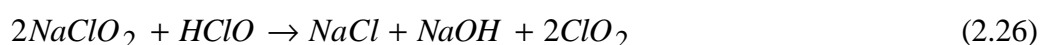
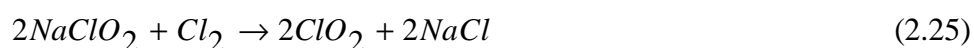


Figura 2.5: Representação esquemática do processo para geração de ClO_2 a partir do NaClO_3 .

O funcionamento deste sistema de geração do dióxido de cloro está baseado no controle da dosagem de dois reagentes: ácido sulfúrico e purate (marca registrada da mistura estabilizada de clorato de sódio e peróxido de hidrogênio), através de um controlador lógico programável (CLP). Uma corrente de água perpendicular ao fluxo dos reagentes produz vácuo na câmara de reação, o CLP controla a vazão dos reagentes através de duas bombas dosadoras, mantendo a pressão na câmara sempre menor que a atmosférica para não ocorrer o risco de explosão. Em decorrência desta baixa pressão, o gás ClO_2 produzido é imediatamente conduzido para a corrente de água e dissolvido na mesma.

Os processos que partem da oxidação do clorito de sódio (NaClO_2), segundo Gates (1988), estão baseados nas seguintes reações:



Gates (1988) relaciona algumas configurações de geradores de dióxido de cloro, que são classificados segundo o princípio de funcionamento e reação:

- Ácido / clorito: reação de clorato de sódio e solução de ácido clorídrico.
- Solução de cloro / clorito: o cloro gás é previamente hidrolisado e reage com solução de clorito de sódio.
- Cloro aquoso reciclado: gás cloro é continuamente adicionado em uma corrente de água, mantendo-a saturada. Esta corrente passa por uma câmara onde é misturado com solução de clorato ocorrendo a reação.
- Gás cloro / clorito: a reação ocorre em uma câmara de vácuo com injeção de gás cloro e solução de clorato de sódio a 25%.
- Gás cloro e matriz sólida de clorito : gás cloro numa concentração de 5% em ar é umidificado e passa por cartuchos de clorito. Esta reação possui altas taxas de conversão (acima de 99%).
- Eletroquímico: clorato de sódio e água são injetados em uma célula eletrolítica, separada por uma membrana de trocadora de íons catiônica. No ânodo é gerado o ClO_2 e no cátodo NaOH .

Reatividade e uso do ClO₂

A utilização do ClO₂ está diretamente relacionada com os fatores que influenciam na sua reatividade.

A reatividade do cloro no dióxido de cloro é substancialmente diferente da sua reatividade em outras formas. Neste caso, cloro já não ocorre como Cl (+1), mas está na forma de Cl (+4), um estado de oxidação completamente diferente, com mecanismos de reação distintos, (BRYANT, FULTON E BUDD, 1992) .

A oxidação do dióxido de cloro geralmente resulta na formação de íons clorito, indicada na equação (2.28). (AIETA e BERG, 1986 apud ATSDR, 2002)



Esta reação ocorre em soluções diluídas, neutras ou ácidas, mantidas resfriadas, hermeticamente fechadas e protegidas da luz, (AIETA e BERG, 1986 apud ATSDR, 2002).

Para que a reação representada pela equação (2.28) ocorra, é necessário a presença de um agente redutor, isto é, uma substância que irá fornecer o elétron. Nas condições descritas anteriormente, o dióxido de cloro é um excelente oxidante.

O poder oxidante associado a outras características particulares do dióxido de cloro, como o pequeno tamanho de sua molécula, conferem a propriedade de ser um excelente desinfetante.

White (1972) afirma que a ação química dos desinfetantes está relacionada com a sua eficiência na difusão através da membrana celular.

Os mecanismos de desinfecção não são totalmente conhecidos, mas alguns estudos têm sido realizados para determinar as reações químicas entre o dióxido de cloro e as biomoléculas. Estas reações resultam em alterações fisiológicas nas células, inativando os microorganismos. Outro mecanismo proposto está relacionado com alterações na membrana celular.

A seguir são apresentados alguns trabalhos relacionados ao uso do ClO₂ no combate aos microorganismos.

Segundo Vogt *et al.* (1986 apud ATSDR, 2002) a ação do dióxido de cloro sobre a membrana celular está relacionado com a reação do dióxido com os lipídios e proteínas da membrana. Estas alterações nas membranas interrompem o transporte de nutrientes, matando os microorganismos. Junli *et al.* (1997) explicam que o dióxido de cloro reage com a proteína do capsídeo para destruir a semipermeabilidade da membrana protéica.

Gates (1988) cita que o dióxido de cloro, após passar pela membrana celular da bactéria, oxida aminoácidos como cisteína, triptofano e tirosina que são formadoras de proteínas e enzimas. Segundo White (1972), o ClO_2 , como o cloro livre, oxida irreversivelmente enzimas que contêm o grupo sulfidril, cancelando ações enzimáticas, como a metabolização da glicose, resultando na morte por inanição da bactéria.

Tan, Wheeler e Wei (1987) testaram a ação do dióxido de cloro sobre várias estruturas formadoras de enzimas e verificaram que o mesmo reage com aminoácidos e peptinas, podendo resultar em mutagênese dos organismos testados.

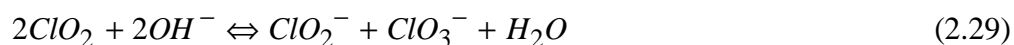
Junli *et al.* (1997) observaram que o ClO_2 é mais eficiente que o cloro livre na inativação de vírus, principalmente devido à grande absorção de moléculas de ClO_2 . Os autores explicam que o dióxido de cloro reage com o RNA da membrana eliminando a capacidade do agrupamento genético, resultando na morte e decomposição do vírus.

A capacidade de desinfecção do dióxido de cloro varia com o pH e a temperatura. A desinfecção aumenta com o aumento da temperatura e diminui em pH alcalino, principalmente acima de 9. O ClO_2 é mais eficiente na faixa de pH entre 6 e 8,5, (USEPA, 1999).

Em relação à estabilidade do ClO_2 , é apresentada a seguinte revisão bibliográfica.

Segundo Korn, Andrews e Escobar (2002), os parâmetros mais significativos para a decomposição do ClO_2 são a sua concentração e o conteúdo de matéria orgânica na água. Os mesmos autores citam que a luz e a temperatura influenciam com menos intensidade a degradação do ClO_2 .

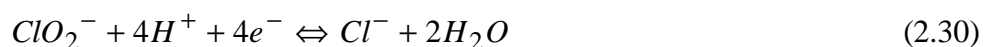
Soluções diluídas neutras ou ácidas, mantidas resfriadas, fechadas hermeticamente e protegidas da luz são estáveis. Na ausência de substâncias oxidáveis e na presença de íons hidróxido, dióxido de cloro é decomposto com a formação lenta de íons clorito e clorato, conforme equação (2.29), (AIETA e BERG, 1986 apud ATSDR, 2002).



Diferentemente do cloreto, que é o produto final da redução destes compostos de cloro, estes intermediários, clorito e clorato, ainda são formas reativas de cloro, causando preocupação quanto a saúde. (BRYANT, FULTON e BUDD, 1992)

O estudo realizado por Medir e Giralt (1982) sugere que a cinética da degradação do dióxido de cloro, em solução aquosa, apresenta dois comportamentos: primeiramente a decomposição é lenta até atingir um ponto de inflexão, onde o segundo comportamento inicia, no qual o dióxido de cloro apresenta uma rápida decomposição, sugerindo uma forma autocatalítica da reação. Os mesmos autores observaram que este período lento da reação diminui com o aumento da concentração inicial de dióxido de cloro e com a presença de eletrólitos inertes, como o cloreto de sódio.

Íons clorito também são agentes oxidantes efetivos, embora eles reajam mais lentamente que o dióxido de cloro. A oxidação do clorito resulta na formação de íons cloreto, conforme apresenta a equação (2.30), (AIETA e BERG, 1986 apud ATSDR, 2002).



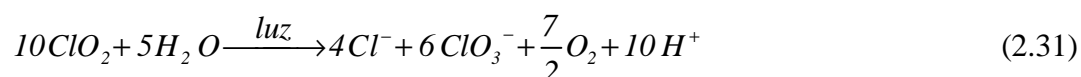
O poder desinfetante do íon clorito é muito menor que do dióxido de cloro. Então, em relação à pós-desinfecção, deve-se considerar primeiramente a ação do ClO_2 seguida do clorito, que é um fraco bactericida. O clorito não é usado diretamente para desinfecção, mas seu poder bactericida deve ser estudado, (MASSCHELEIN, 1979).

Masschelein (1979) afirma que dióxido de cloro é considerado explosivo em concentrações acima de 10% em volume e, segundo White (1972) e Gates (1998), a explosão é favorecida pelo aumento da temperatura e exposição à luz. Sua ignição pode ocorrer na temperatura de 130 °C ou em contato com solventes orgânicos ou materiais oxidáveis, como borracha, cortiça e enxofre.

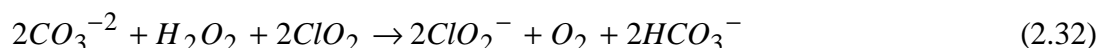
O gás dióxido de cloro é instável e pode ser rapidamente decomposto em altas concentrações. É também decomposto rapidamente a cloro e oxigênio quando exposto a calor moderado. Dióxido de cloro se decompõe quando exposto à luz solar. A reação fotoquímica primária do ClO_2 corresponde a quebra de uma das ligações de cloro-oxigênio. Produtos da reação inicial geram produtos secundários incluindo O_2 , Cl_2 e Cl_2O_3 . Se o dióxido de cloro for diluído no ar em menos que 15% em volume, ele pode ser relativamente estável no escuro, (VOGT *et al.*, 1986 apud ATSDR, 2002).

O teor de dióxido de cloro prontamente decresce em soluções aquosas sob luz ultravioleta. Ele tem uma vasta banda de absorção de UV com um máximo próximo a 360 nm e um coeficiente de extinção molar cerca $1,15 \text{ (M.cm)}^{-1}$, (ZIKA *et al.*, 1984 apud ATSDR, 2002).

Em solução aquosa, a fotodecomposição do dióxido de cloro, segundo resultados obtidos por Leitner, Laat e Dore (1992a), produz cloreto, clorato e oxigênio como produtos finais estáveis, e cloro e clorito como intermediários, conforme mostrado na equação (2.31). Além disso, não foi observada influência do pH nesta decomposição.



A dificuldade na obtenção de uma solução estável de dióxido de cloro foi relatada por Junli, Lihua e Zhenye (2001). Os autores verificaram que uma solução comercial de dióxido de cloro estabilizada com clorato de sódio e peróxido de hidrogênio, não apresentava dióxido de cloro, mas uma mistura de bicarbonato de sódio e clorito de sódio. A reação que explica este fenômeno está representada na equação (2.32).



Quando o dióxido de cloro reage com matéria orgânica ele forma poucos produtos clorados, ao contrário do cloro (Cl_2) que reage não apenas por oxidação, mas também por substituição eletrofílica, resultando em uma variedade de produtos orgânicos clorados, por exemplo trihalometanos (THMs). Está estabelecido que o dióxido de cloro em reação com ácidos húmicos e fúlvicos não forma THMs. As reações do dióxido de cloro com alcenos são aparentemente muito complexas e produzem muitos produtos clorados e não clorados. Não existem evidências que o dióxido de cloro sofre reações com hidrocarbonetos alifáticos saturados sob moderadas condições. Dióxido de cloro não parece formar compostos odoríferos com fenol. Tratamento de fenóis com dióxido de cloro pode causar a cloro substituição, divisão do anel, ou ambos, dependendo do fenol particular que reagiu e das condições de reação. Através de complexos mecanismos, dióxido de cloro reage rapidamente com fenóis e ânions peróxido para formar quinonas e cloroquinonas, e quando em excesso ácidos oxálico e maléico. Dióxido de cloro não reage com amônia e reage apenas lentamente com as aminas primárias, (AIETA e BERG, 1986 apud ATSDR, 2002).

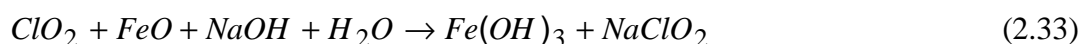
A seguir, são apresentadas algumas considerações referentes ao uso do ClO_2 .

O dióxido de cloro é vastamente utilizado para o branqueamento de polpa de madeira, devido a sua singular seletividade para oxidar a lignina. Em geral, existe uma tendência, nas indústrias de celulose, de eliminar o uso de cloro e hipoclorito como agentes branqueadores e substituir por dióxido de cloro. O uso do dióxido de cloro minimiza a formação de compostos orgânicos clorados. Ao contrário de outros oxidantes, o dióxido de cloro não ataca a celulose, preservando as propriedades da polpa branqueada, (ATSDR, 2002).

Outra vantagem consiste no fato que dióxido de cloro não reage com amônia dissolvida. Então, não é necessário usar uma quantidade maior que o ponto crítico para obter desinfecção satisfatória. O cloro, ao contrário do ClO_2 , reage com a amônia formando as cloraminas, que são desinfetantes fracos, (MASSCHELEIN, 1979).

Tal como ozônio, dióxido de cloro conduz à formação de micelas no pré-tratamento da coagulação-floculação. Por causa disso, a turbidez da água de piscina tratada com dióxido de cloro é menor que a obtida com o tratamento com cloro. Além do mais, ferro e manganês, que podem estar presentes complexados ou reduzidos, particularmente associados com ácidos fúlvicos e húmicos, são oxidados e eliminados pela sua subsequente precipitação, (MASSCHELEIN, 1979).

A oxidação e precipitação do ferro pelo dióxido está representada na equação (2.33), conforme White (1972).



Riscos inerentes ao uso do ClO₂

No estado gasoso, dióxido de cloro é espontaneamente explosivo em concentrações acima de 10% em volume. A reação é induzida por qualquer fonte de ignição. Em 20°C, esta concentração na fase gasosa corresponde à concentração de 8 g.L⁻¹ de ClO₂ em solução. A máxima concentração permissível ao trabalho é 0,1 ppm por volume para uma jornada de 8 horas de trabalho por dia, e 0,3 ppm para ocupações breves. Dióxido de cloro é perceptível no ar em concentrações de 1,4 a 1,7%. Em 4,5% irrita as mucosas respiratórias e produz severas dores de cabeça. Sua exposição não tem efeito cumulativo, (MASSCHELEIN, 1979).

Em água potável, o residual máximo para não afetar o gosto ou produzir odores desagradáveis, é na ordem de 0,4 a 0,5 g.m⁻³ de ClO₂. Esta concentração também é menor que a máxima permissível do ponto de vista de toxicidade, pois testes com ratos não mostraram qualquer toxicidade aos anticorpos em doses maiores que 5 g.m⁻³, (MASSCHELEIN, 1979).

Como já foi citado, parte do dióxido usado pode ser transformado em clorito. O clorito é tóxico e pode causar metahemoglobinemia, que é a oxidação do ferro da hemoglobina, produzindo a metahemoglobina, que é estável e inativa, incapaz de transportar o oxigênio para a respiração celular. Porém, o LD₅₀ (dose de substância para a qual 50% dos mamíferos mais sensíveis morrem em testes de adsorção cutânea ou por ingestão oral) de clorito de sódio para ratos é de 140 mg.kg⁻¹. Assumindo que todo o dióxido de cloro possa se transformar em clorito, este valor de LD₅₀ corresponde a 105 mg de ClO₂ . kg⁻¹. Conseqüentemente, não existe uma objeção no uso de dióxido de cloro para o tratamento de água, (MASSCHELEIN, 1979).

2.9 Efeito de agentes oxidantes na membrana de OI de poliamida

Vários autores como Glater *et al.* (1983), Linght, Chu e Tran (1987), Avlonitis, Hanbury e Hodgkiess (1992) e outros, identificaram interações químicas das membranas com desinfetantes usados no controle de *biofouling*. Estas interações químicas são consideradas como sendo os principais motivos de perda de eficiência das membranas.

A desinfecção da água de alimentação é uma importante etapa em todas as instalações de OI que processam água bruta. O cloro é um desinfetante muito utilizado devido ao seu baixo custo e às suas propriedades biocidas.

Glater *et al.* (1983) citam que a sensibilidade das membranas de OI ao cloro livre varia de acordo com o polímero da membrana e as características da água de alimentação. Estes autores submeteram membranas de poliamida a ação de soluções, tamponadas em pHs de 3,0, 5,8 e 8,6, de cloro livre, bromo, dióxido de cloro e ozônio. Os autores encontraram que as membranas de acetato de celulose são geralmente resistentes a halogênios e derivados halogenados em baixas concentrações, enquanto que as membranas de poliamida são sensíveis ao cloro livre, bromo e ao ozônio. Este comportamento foi verificado através de testes de desempenho da membrana, em relação à retenção salina e ao fluxo permeado de uma solução de NaCl. Também foi verificado, através de análise cromatográfica, o percentual de halogenação das membranas. Através da viscosidade do polímero solubilizado, verifica-se a despolimerização provocada pelos oxidantes.

A sensibilidade de algumas membranas à degradação ao cloro ou por oxidantes induzidos pelo cloro, tais como hipobromito, foi observada por Linght, Chu e Tran (1987). Com base nestas observações, estes autores evidenciam a necessidade da descloração da água de alimentação dos sistemas de OI que utilizam membranas sensíveis aos oxidantes. O método mais utilizado para a descloração é a adição do agente redutor bissulfito de sódio. O oxigênio dissolvido na água de alimentação pode reagir com o bissulfito de sódio e as reações podem ser catalisadas pela presença de íons na água. Desta forma, os autores concluíram que este método de descloração é dificultado pela complexidade química da água e pela cinética das reações.

Linght, Chu e Tran (1987) realizaram testes dinâmicos para avaliar a resistência de uma membrana de poliamida ao ataque do cloro livre. Foram monitoradas mudanças na retenção como um indicador de danos na camada seletiva da membrana. Os autores mantiveram a concentração de 5 a 15 ppm de hipoclorito de sódio, na solução de alimentação do sistema de OI, através de adição de solução concentrada. A quantificação da exposição da membrana ao cloro foi calculada em termos do produto da concentração de cloro (ppm) e tempo de exposição (h), expresso como ppm.h. Os resultados dos experimentos indicaram que após 1000 ppm.h iniciou um período pronunciado de queda da retenção salina da membrana. Outra observação importante, comentada pelos autores, é que a membrana é mais resistente ao ataque do cloro quando a alimentação é mantida em pH 6 do que em pH 8. Em pH 6 cloro aparece quase completamente como ácido hipocloroso, enquanto em pH 8 ele está predominantemente presente como ion hipoclorito.

Avlonitis, Hanbury e Hodgkiess (1992), estudaram o efeito da concentração de cloro livre e do pH na degradação de uma fibra de poliamida sulfonada. A estrutura desta fibra é apresentada na Figura 2.6. Os autores também verificaram o efeito do cloro sobre fibras de poliamida tratadas com ácido tânico. Conforme Silva (2001), membranas degradadas podem ter seu desempenho melhorado pelo tratamento com ácido tânico. No trabalho de Avlonitis, Hanbury e Hodgkiess (1992), não foram utilizadas membranas, mas a poliamida em solução polimérica. O efeito do oxidante foi verificado através de alterações nas propriedades da poliamida. As propriedades avaliadas foram: viscosidade, ponto de fusão e tensão de ruptura. Também foi avaliada a estrutura química do polímero antes e depois da cloração através da espectroscopia de infravermelho. Os experimentos tiveram duração de 360 horas. Neste período, as fibras tratadas com ácido tânico não apresentaram degradação. Ao contrário do experimento realizado por Linght, Chu e Tran (1987), em pH 4 foi evidenciado maior alteração nas propriedades das membranas que em pH 9, quando expostas ao cloro livre.

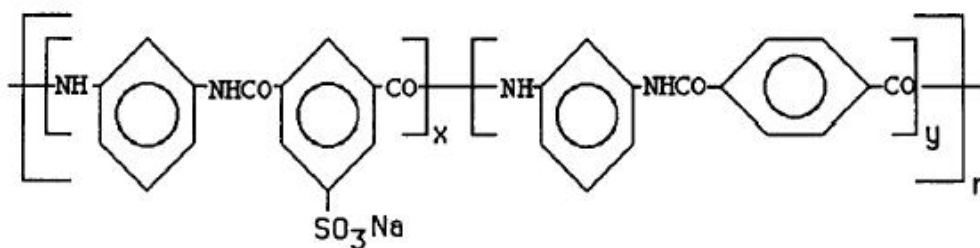


Figura 2.6: Poliamida sulfonada. Fonte: Avlonitis, Hanbury e Hodgkiess (1992).

Segundo Avlonitis, Hanbury e Hodgkiess (1992), em pH 9 e baixas concentrações de oxidante, houve um aumento da massa molar do polímero, o que sugere etapas intermediárias da degradação da membrana. Os autores acreditam que o mecanismo de degradação ocorra em duas etapas. Na primeira, o cloro transforma as regiões cristalinas do polímero em amorfas, devido à cloração aromática. Nesta etapa não são evidenciadas perdas de

desempenho da membrana. Em uma segunda etapa, o cloro ataca as ligações das amidas nas regiões amorfas, quebrando as ligações entre as micelas resultando na queda do desempenho da membrana, pela quebra do polímero em cadeias menores. O tempo de cada etapa varia com o pH e com a concentração de oxidante (cloro). Em pH 9, a cloração aromática foi mais lenta que em pH 4, preservando por mais tempo a cristalinidade do polímero.

Segundo Singh (1993a), uma maneira de evitar danos na membrana de poliamida é suprimir regiões ricas em elétrons, presentes no anel da amida. Os grupos nitro são poderosos receptores de elétrons assim, sua adição no anel aromático desativa a substituição eletrofílica, inibindo a halogenação. Este autor, comparou o desempenho de duas membranas, uma de poliamida e outra de poliamida que sofreu nitração. As membranas foram submetidas ao cloro livre, por 15 minutos, em um sistema de OI com módulo plano a uma pressão de 17 bar para expor o interior da membrana ao cloro. Após as membranas foram mantidas submersas em uma solução com hipoclorito por 66 horas. Resultados de fluxo permeado e retenção salina de uma solução sintética de 500 ppm de NaCl, mostram que a membrana de poliamida que sofreu nitração teve seu desempenho menos afetado pelo cloro.

Singh (1993b) apresentou um possível esquema da halogenação da poliamida e posterior deformação ou quebra das cadeias poliméricas. O autor acredita que a halogenação provoca mudanças nas pontes de hidrogênio, passando de intermolecular para intramolecular. Neste trabalho, o autor verificou a quebra das cadeias poliméricas provocada pela exposição das fibras de poliamida a uma solução clorada, através da medida da viscosidade do polímero solubilizado.

Glater, Hong e Elimelech (1994) sugerem que a halogenação acontece segundo o mecanismo chamado “Rearranjo de Orton”, representado esquematicamente na Figura 2.7, que envolve primeiramente a cloração inicial do nitrogênio da amida, seguido do ataque do anel pelo cloro. Desta maneira, propõe-se que a halogenação do anel não acontece em aminas terciárias, pois o cloro não tem a possibilidade de se ligar ao nitrogênio.

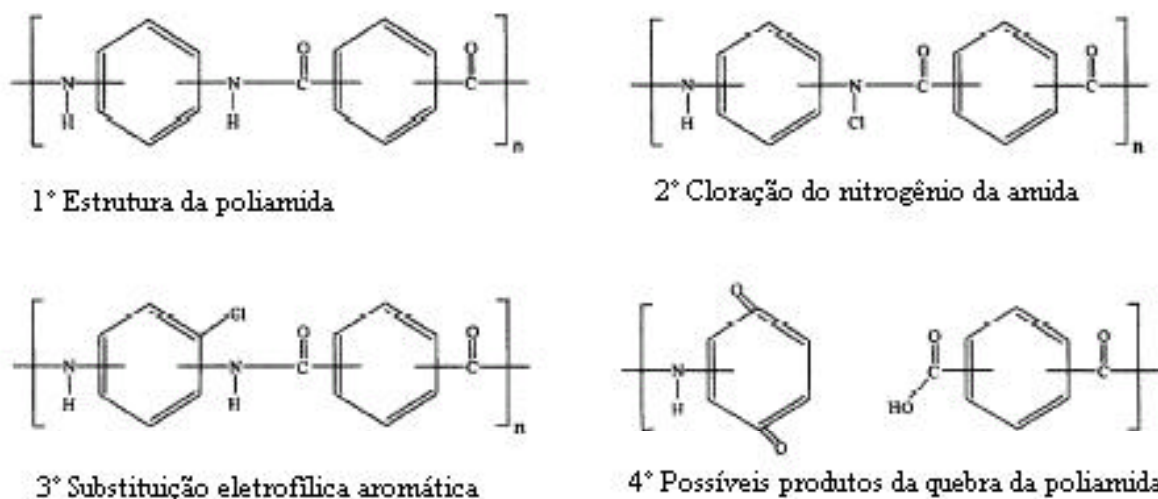


Figura 2.7: Representação esquemática do “Rearranjo de Orton” .

Iborra *et al.* (1996) verificaram que membranas formadas com poliamidas aromáticas sulfonadas apresentam alta estabilidade ao ataque do cloro. Estas membranas foram testadas através da exposição das mesmas ao cloro livre em um sistema de OI de bancada. O desempenho das membranas foi verificado através de medidas de fluxo permeado e retenção salina de uma solução de 2000 ppm de NaCl.

Poucas pesquisas foram realizadas sobre a ação de outros biocidas oxidantes sobre membranas de poliamida.

Glater *et al.* (1983) verificaram que o dióxido de cloro não promove halogenação da cadeia da poliamida. O autor cita que a poliamida pode ser atacada pelo dióxido de cloro em pH 8,6, e o mecanismo de ataque é diferente do ocorrido com o cloro livre, pois, neste caso, não ocorre halogenação, apenas oxidação dos compostos orgânicos.

Este fenômeno foi explicado por Hoigne e Bader (1994), que afirmam que o dióxido de cloro geralmente reage como um receptor de elétrons. Átomos de hidrogênio em ligações orgânicas ativadas de NH ou CH não reagem por substituição eletrofílica com o cloro do ClO₂.

O efeito do dióxido de cloro nas membranas de poliamida foi verificado por Adams (1990). O autor estudou o efeito de soluções de dióxido de cloro tamponadas em pH 3,5, 7,0 e 8,5 e em concentrações de 1, 5 e 10 ppm, sobre membranas planas em um sistema de OI de bancada. O dados de desempenho mostram que não é correto avaliar os resultados em termos da variável combinada concentração x tempo (ppm.h), pois esta relação não é diretamente proporcional. O autor observou que as membranas mostraram ser mais toleráveis ao dióxido de cloro em baixas concentração e em pH ligeiramente ácido. Nos experimentos realizados, as membranas se mostraram altamente permeáveis ao dióxido de cloro, sendo possível um controle de microorganismos antes e depois da membrana. O autor concluiu que a degradação da membrana promovida pelo dióxido de cloro é menor que a verificada em outros trabalhos com cloro livre.

Adams (1990) não considerou a influência de outras substâncias não oxidantes na degradação das membranas de poliamida. Os experimentos do autor foram realizados com soluções de dióxido de cloro em água destilada e tamponada com tampões de fosfato ou borato, sendo a concentração do oxidante mantida com adições periódicas de solução concentrada, resultando em um aumento na concentração de íons clorito e clorato. Esta não é uma situação comum em uma planta industrial de OI, onde a concentração destes íons, fosfato, borato, clorito e clorato, é muito baixa. Além disso estão presentes, na água de alimentação de um sistema industrial, íons metálicos como ferro e alumínio que, segundo Silva (2001) e Gabelich *et al.* (2002), podem influenciar na degradação das membranas de poliamida expostas a agentes oxidantes.

Vargas (2003) expôs membranas de poliamida a soluções de monocloramias e verificou que estas membranas não apresentaram os níveis de degradação apresentados quando a membrana foi exposta ao cloro livre.

Gabelich *et al.* (2002) verificaram que soluções contendo cloreto férrico e cloramias alteram o desempenho de membranas de poliamida, diminuindo a retenção salina.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

Neste capítulo serão apresentados os produtos químicos e equipamentos utilizados, também serão descritos os métodos de análise utilizados e as metodologias para a realização dos experimentos.

Entende-se por solução de trabalho, a solução, com composição específica para cada experimento, que serve de alimentação para o sistema de OI de bancada.

3.1 Produtos químicos

As soluções dos produtos químicos foram preparadas previamente, servindo como base para a preparação das soluções de trabalho dos experimentos.

Todas as soluções foram preparadas com água deionizada com pH entre 6 e 7 e condutividade elétrica entre 0,6 e 0,9 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

- Amostras de água industrial:

Os experimentos que utilizaram água industrial, tiveram a solução de trabalho preparada com água de alimentação do sistema de OI da empresa Copesul, com características físico-químicas variáveis. A amostra utilizada apresentou pH igual a 7 e condutividade elétrica igual a 150 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Durante o período de coleta, esta corrente apresentou as características descritas na Tabela 3.1.

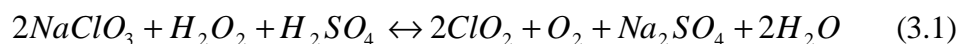
Tabela 3.1: Características da amostra de água industrial

Característica	Valor
Alcalinidade Magnésio (ppm CaCO ₃)	20
Alumínio (ppm)	0,03
Cloreto (ppm)	10,10
Dureza cálcio (ppm CaCO ₃)	16,30
Dureza total (ppm CaCO ₃)	27,47
Ferro (ppm Fe)	21,50
Magnésio (ppm CaCO ₃)	11,70
Matéria orgânica (MgO ₂ .L ⁻¹)	1,20
Sílica (ppm SiO ₂)	20,05
Sulfato (ppm SO ₄)	14,80

Fonte: Copesul

- Solução de dióxido de cloro:

A solução concentrada de dióxido de cloro foi fornecida pela EKA CHEMICALS que utiliza o sistema SVP–PURE ® / PURATE ®. O ClO₂ resulta da reação do clorato de sódio, peróxido de hidrogênio e ácido sulfúrico conforme a equação 3.1. Em condições de operação adequadas, a conversão química é superior a 95%.



Além destas substâncias, podem estar presentes produtos inorgânicos intermediários da degradação do dióxido de cloro, cloritos e cloratos, formados antes da última degradação para cloreto inerte.

- Solução de hipoclorito de sódio:

A solução de hipoclorito de sódio foi fornecida pela LABORPEQ, numa concentração entre 10 e 12%.

- Solução de NaCl:

NaCl (pureza analítica) da MERCK foi utilizado na preparação de solução sintética para avaliação da retenção das membranas, numa concentração de 2000 ppm em água deionizada. Também foi utilizado como componente da solução de trabalho do sistema de OI, durante experimentos de exposição a soluções oxidantes.

- Solução tampão de fosfato para pH 3,5 e 4:

A solução tampão de fosfato foi preparada com ácido fosfórico (85% de pureza) da SYNTH e fosfato de sódio monobásico monohidratado (98% de pureza) da SYNTH.

- Solução tampão de fosfato para pH 7:

A solução tampão de fosfato foi preparada com fosfato de sódio dibásico heptahidratado (98% de pureza) da SYNTH e fosfato de sódio monobásico monohidratado (98% de pureza) da SYNTH.

- Solução tampão de acetato para pH 4:

Utilizou-se para a sua preparação, ácido acético glacial (99,8% de pureza) da GRUPO QUÍMICA e acetato de sódio anidro com pureza analítica da SYNTH.

- Solução tampão de borato para pH 7:

Sua composição é de ácido bórico (99,0% de pureza) da NUCLEAR e borato de sódio (99,5% de pureza) da SYNTH.

Para ajuste de pH foram utilizados os reagentes carbonato de sódio (99,5% de pureza), fornecido pela SYNTH e hidróxido de sódio (95% de pureza) marca NUCLEAR.

Para a determinação de cloro livre e dióxido de cloro foi utilizado o reagente colorimétrico DPD fornecido pela HACH. Este reagente encontrava-se na forma de uma mistura sólida dos seguintes componentes: N,N-dietil-p-fenilenediamina, fosfato de sódio dibásico e ácido etilenediamina tetracético.

Para eliminar possíveis interferências de outros oxidantes, na determinação de dióxido de cloro, foi utilizado o reagente glicina (ácido aminoacético) de pureza analítica, fornecido pela SYNTH.

Para a preservação das membranas, foi utilizada uma solução de bissulfito de sódio numa concentração de $0,1 \text{ g.L}^{-1}$, preparada a partir do reagente com pureza analítica, fornecido pela SYNTH.

3.2 Equipamentos

Para a realização dos experimentos, foi utilizado um sistema de osmose inversa de bancada com escoamento tangencial, conforme representação esquemática da Figura 3.1.

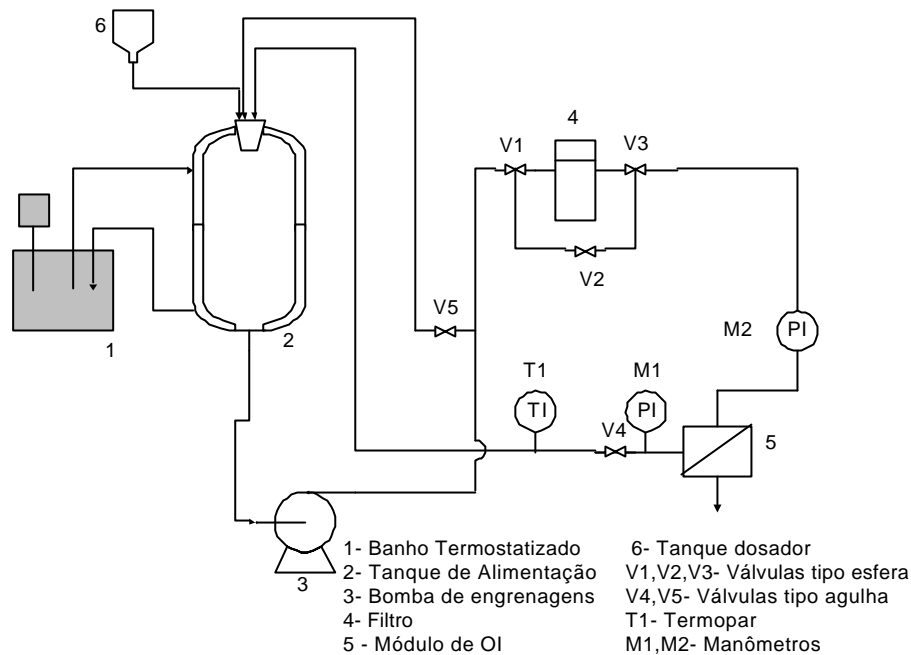


Figura 3.1: Desenho esquemático do sistema de OI de bancada

O equipamento é composto pelos seguintes elementos identificados na Figura 3.1:

- banho termostático (1) marca LAUDA, com reservatório de 20 L, controle analógico de temperatura com precisão de 2 °C. Opera na faixa de temperatura de -20 a 100 °C;
- tanque de alimentação de vidro (2), encamisado, com capacidade de 2 litros;
- bomba de engrenagens (3) fabricada pela PROCON construída em aço inoxidável e grafite; a mesma fornece pressão máxima de 17,23 bar e vazão máxima de $7,89 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$;
- filtro de cartucho (4), constituído de uma carcaça de aço inoxidável e elemento filtrante de polipropileno de $1 \mu\text{m}$;
- módulo de OI para membranas planas (5), dividido em duas partes, ambas fabricadas em aço inoxidável, cuja representação esquemática está na Figura 3.2. Na parte superior, a corrente de alimentação é distribuída uniformemente, por meio de uma canaleta distribuidora, sobre uma área permeável de $56,1 \text{ cm}^2$. Na parte inferior, a membrana é suportada por uma placa de aço inoxidável sinterizado de 40 cm^2 , por onde escoo o permeado. Dois anéis de vedação, de buna-N, são responsáveis pela vedação entre a partes superior e inferior do módulo.
- tanque dosador de 1,5 litros (6), com válvula de vidro;

- válvulas tipo esfera, (V1), (V2) e (V3) fabricadas pela VALMICRO, e tipo agulha, (V4) e (V5) série 400 da TRIUNION, de ½ polegada construídas em aço inoxidável 316;
- manômetros (M1) e (M2) de aço inoxidável marca CASA DOS MANÔMETROS, classe B da ABNT. Possuem escala de 0 a 21 kgf.cm⁻² (20,59 bar), com graduação de 0,5 kgf.cm⁻² (0,49 bar) e precisão de 1,5% fundo de escala;
- termopar do tipo J (T1), com limites de erro padrão de $\pm 2,2^{\circ}\text{C}$ ou $\pm 0,75\%$, conforme norma ANSI MC96.1 de 1975. Este envia um sinal para um indicador de temperatura modelo WEST 2300, com graduação decimal em graus Celcius;

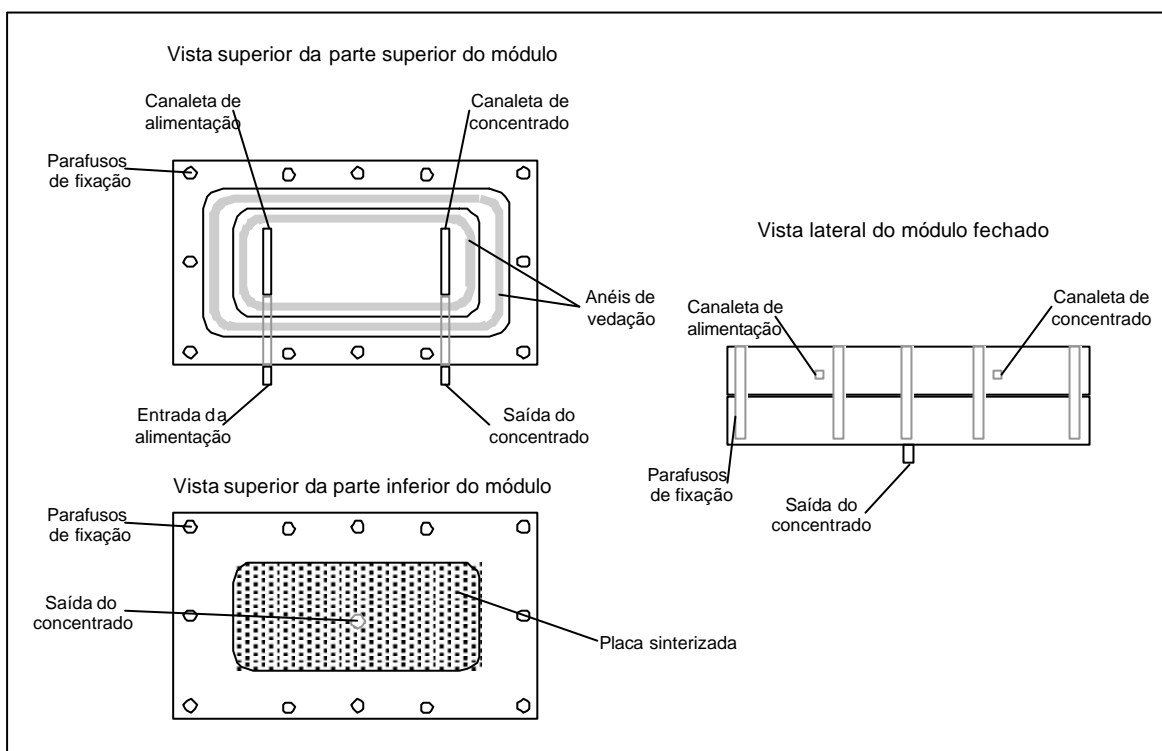


Figura 3.2: Desenho esquemático do módulo para membrana plana

A solução do tanque (2) alimenta o sistema pela ação da bomba (3). A válvula (V4) regula o fluxo que alimenta o sistema através da recirculação da solução ao tanque de alimentação. As válvulas (V1), (V2) e (V3) permitem a opção do uso do filtro de cartuchos (3), que tem a função de proteger a membrana de eventuais sólidos suspensos presentes na alimentação. A válvula (V5), juntamente com a válvula (V4), são responsáveis pela regulagem do fluxo de alimentação e pressão de alimentação do sistema. Através dos manômetros (M1) e (M2), são medidas as pressões de entrada e saída do módulo. O concentrado retorna para o tanque de alimentação e o permeado é recolhido na parte inferior do módulo. É possível a realização de dosagem contínua de produtos química à solução de alimentação através do tanque (6).

3.3 Membranas

Nos experimentos foram utilizadas membranas assimétricas compostas de poliamida suportadas em polissulfona, retiradas de um módulo comercial espiral modelo ACM1-TSA fabricado pela TRISEP. Este módulo, de 1,06 metros de comprimento e 0,202 metros de diâmetro, foi aberto e cortado em pedaços com dimensões de 0,051 x 0,110 metros. As membranas foram preservadas em solução aquosa de 0,1 g.L⁻¹ de bissulfito de sódio.

Para a realização dos experimentos foram observadas algumas características da membranas fornecidas pelo fabricante:

- pressão máxima de operação: 41,4 bar;
- temperatura máxima de operação: 45 °C;
- pH de operação: 4 a 11;
- tolerância ao cloro livre: menor que 0,1 ppm.

Dados complementares da membrana são apresentados no Anexo A.

3.4 Metodologia analítica

As características das correntes de alimentação e permeado, durante a realização dos experimentos, foram determinadas através dos procedimentos de análise descritos a seguir.

3.4.1 *Análise de pH*

A aferição do pH foi necessária em várias etapas do trabalho, tais como preparação da solução de limpeza e acompanhamento do pH da solução de trabalho durante os experimentos. Estas medidas foram obtidas através do pHmetro Ingold modelo pH 206, com eletrodo de AgCl. O erro relativo máximo informado, para medidas neste equipamento, é de 0,07%.

O equipamento foi calibrado com padrões de pH 4 e 7 fornecidos pela NUCLEAR.

3.4.2 *Análise de condutividade elétrica*

A condutividade elétrica da água está relacionada com a quantidade de íons presentes, então, a análise da condutividade elétrica teve a finalidade de determinar a concentração de sais na solução de alimentação e no permeado. Estas medidas foram realizadas com condutivímetro DIGIMED DM-31, com eletrodo modelo DMC-010M e K=1 cm⁻¹. Segundo o fabricante do equipamento, o erro relativo máximo das medidas realizadas por este aparelho é de 2,5%. Antes de realizar as médias de condutividade elétrica das amostras, o equipamento foi calibrado com uma solução padrão de 1413 µS a 25 °C da marca OAKTON.

3.4.3 Análise de concentração de NaCl

As concentrações de NaCl, nas correntes de alimentação e permeado, foram determinadas indiretamente por medidas de condutividade elétrica. A relação da condutividade elétrica com a concentração foi retirada das curvas de calibração obtidas por Vargas (2003).

Para um melhor ajuste dos dados, Vargas (2003) construiu três curvas de calibração conforme a faixa de concentração de NaCl. As equações obtidas e o coeficiente de correlação estão especificados na Tabela 3.2, sendo a condutividade elétrica (K) expressa em $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ e a concentração de NaCl em ppm.

Tabela 3.2: Equações de ajuste da condutividade x concentração para diferentes intervalos

Intervalo de concentração (ppm)	Modelo de ajuste	Coeficiente de correlação
[0,2;20]	$K = 2,171C + 2,1054$	0,9987
(20;300]	$K = 2,1451C + 4,5519$	0,9998
(300;2000]	$K = 1,888C + 122,63$	0,9995

3.4.4 Análise da concentração de cloro livre

As concentrações de cloro livre foram determinadas através do método colorimétrico 4500 Cl G do Standard Method 20th (APHA, 1998).

O cloro livre reage com o DPD adicionado a solução de trabalho, e a leitura da cor é feita na forma de absorbância em um espectrofotômetro UV visível modelo CARY 300 da VARIAN. Este equipamento está conectado a um computador, que possui o software CARY WINUV, que possibilita fazer as leituras de absorbância e registrar os valores. Para converter as leituras de absorbância para concentração de cloro livre foi construída uma curva de calibração conforme o método do Standard Method 20th (APHA, 1998). Foram realizadas as diluições necessárias para respeitar a faixa de leitura do equipamento. O feixe de luz emitido pelo equipamento apresenta um comprimento de onda de 515 nm, sendo que o erro de emissão deste feixe é de 0,2 nm.

3.4.5 Análise de concentração de dióxido de cloro

Os valores de concentração de dióxido de cloro foram determinados a partir do método colorimétrico 4500 ClO₂ D do Standard Method 20th (APHA, 1998). Para eliminar possíveis interferências resultantes de contaminantes, como cloro livre e cloraminas, são adicionadas 15 gotas de solução de glicina 10% em amostra de 25 mL. Foram utilizados diferentes equipamentos colorimétricos conforme a disponibilidade de utilização dos mesmos.

Para as leituras de absorvância, foi utilizado o colorímetro da HACH modelo DR 890, com curva de calibração própria de código 112. Foram feitas as diluições necessárias para respeitar a faixa de leitura do equipamento.

O fabricante informa que as medidas de concentração de dióxido de cloro obtidas através deste método tem uma precisão de 2,5 a 8%, respectivamente nos limites superior e inferior de leitura, em um intervalo de confiança de 95%.

Também foram realizadas leituras de absorvância no espectrofotômetro UV visível modelo CARY 300 da VARIAN, utilizando o mesmo procedimento para determinação do cloro livre. Para expressar os resultados como concentração de dióxido de cloro, foi necessária uma conversão devido à diferença de massa molar entre a molécula de cloro e a molécula do dióxido de cloro. Não foi quantificado o erro deste método, pois não foi possível fazer repetições das medidas de concentração devido à instabilidade da solução do dióxido de cloro. Acredita-se que o erro seja baixo, pois a curva de calibração apresentou um coeficiente de correlação muito próximo a 1.

3.4.6 Curva de calibração para cloro livre e dióxido de cloro

A curva de calibração foi construída de acordo com o Standard Methods 20th (APHA, 1998) utilizando como padrão o permanganato de potássio. As leituras foram realizadas no intervalo de 0,05 a 4 ppm de cloro livre. A curva de calibração é mostrada na Figura 3.3, onde a equação que relaciona a absorvância lida no aparelho com a concentração de cloro livre foi obtida pelo ajuste dos dados experimentais.

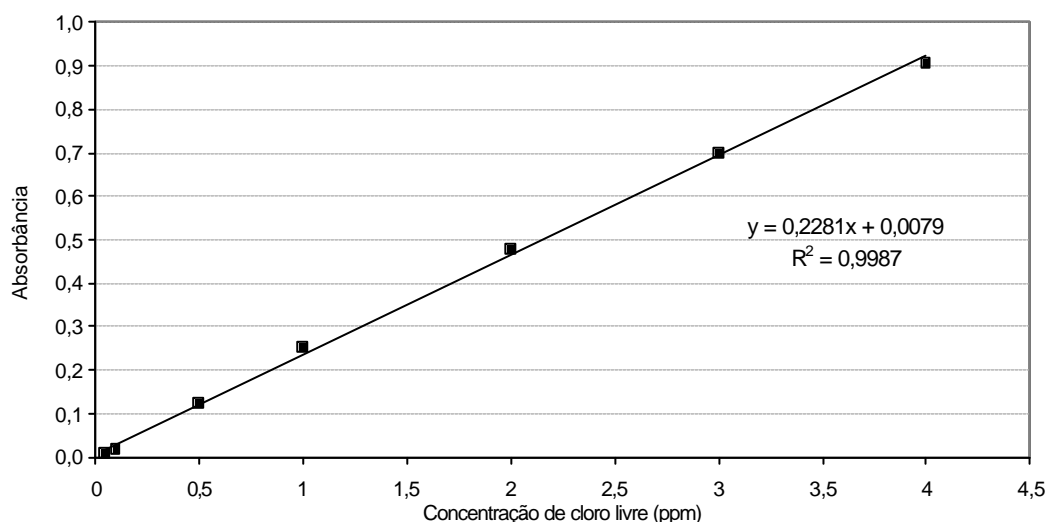


Figura 3.3: Curva de absorvância versus concentração de cloro livre (ppm)

3.4.7 Análise do desempenho das membranas

Para avaliar o desempenho das membranas foram realizados testes de fluxo permeado e retenção de sais.

O procedimento para a análise de fluxo permeado consistiu em medir o tempo para permear 10 mL de água destilada nas pressões de 11,8, 9,8, 7,8, 5,9 e 3,9 bar, mantendo constantes a vazão de alimentação de $6,9 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ e a temperatura de $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. O erro relativo a estas medidas é igual a 1,04% e foi calculado segundo os conceitos apresentados por Hund, Massart e Verbeke (2001). Estes autores expressam os erros como uma única variável, calculada a partir da raiz quadrada do somatório dos quadrados dos erros individuais, que neste caso, são os erros de leitura de volume e tomada de tempo. Estas medidas de fluxo permeado são utilizadas para calcular a permeabilidade hidráulica da membrana, através do coeficiente angular da reta obtida do gráfico do fluxo de água destilada nas pressões de 11,8, 9,8, 7,8, 5,9 e 3,9 bar ($J \times \Delta P$).

A análise da retenção de íons foi realizada medindo a condutividade elétrica da alimentação e do permeado. Foi utilizada uma solução sintética de 2000 ppm de NaCl como alimentação do sistema, numa vazão de $6,9 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. A pressão utilizada foi de 7,8 bar e a temperatura de $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. O erro das medidas foi estimado pelo desvio padrão calculado a partir da média de 6 coletas realizadas, do permeado e da alimentação.

3.5 Limpeza química

Após os experimentos de longa duração, foram realizados procedimentos de limpeza para a remoção de possíveis depósitos sobre as membranas, pois estes podem interferir na análise dos resultados.

A limpeza química é dividida em duas etapas: a limpeza ácida e a limpeza alcalina. A solução ácida é preparada com água destilada e adição de ácido cítrico até que o pH seja ajustado em 4. A limpeza ácida não foi utilizada, pois os experimentos foram realizados em pH inferior a 4. A solução alcalina utilizada foi preparada com água destilada e ajuste de pH em 11 com adição de NaOH.

O procedimento da limpeza alcalina consiste em um enxágüe inicial com a solução de limpeza para a retirada da solução presente no interior do sistema. Posteriormente o tanque de alimentação foi novamente preenchido com solução de limpeza, a qual é recirculada por 1 hora a $40 \text{ }^\circ\text{C}$, a uma pressão de 2,9 bar e vazão de alimentação igual a $6,9 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Após, a membrana foi deixada de molho na solução por mais 20 minutos e, em seguida, enxaguada várias vezes com água destilada, até que o pH do concentrado não varie mais do que uma unidade do pH da água destilada utilizada, que está numa faixa entre 6 e 7.

3.6 Metodologia experimental

Os experimentos de exposição das membranas às soluções oxidantes foram separados em dois grupos segundo a metodologia experimental utilizada. Os experimentos que expuseram as membranas a uma concentração superior a 400 ppm de oxidante durante dois dias foram denominados experimentos de exposição em alta concentração e os experimentos que expuseram as membranas a uma concentração inferior a 60 ppm de oxidante durante 11 dias foram denominados experimentos de exposição em baixa concentração. A solução de

ClO_2 utilizada nos experimentos, como alimentação do sistema de OI, recebem a denominação de solução de trabalho.

As atividades experimentais foram divididas em três etapas: estudo do efeito da exposição em alta concentração, estudo da estabilidade de soluções de dióxido de cloro e estudo do efeito da longa exposição do dióxido de cloro e cloro livre nas membranas de PA. A metodologia adotada em cada etapa está descrita neste capítulo.

3.6.1 Efeito da exposição das membranas de poliamida a soluções de ClO_2 , em altas concentrações

Para verificar se o poder oxidante do ClO_2 produz algum efeito sobre as membranas de PA, optou-se por realizar dois experimentos de curta duração e alta concentração de dióxido de cloro, denominados experimentos 1.1 e 1.2.

Vargas (2003) observou que as membranas de PA tiveram seu desempenho alterado quando expostas ao cloro livre sob condições de operação em um sistema de OI, diferentemente do que se observou quando as membranas simplesmente foram imersas em uma solução de cloro. Devido a este fato, optou-se por expor as membranas de PA ao dióxido de cloro, em um módulo plano no sistema de OI descrito no item 3.2 deste capítulo. O procedimento, descrito a seguir, foi utilizado para os dois experimentos. Em cada experimento foi utilizado um pedaço de membrana nova do tipo ACM1, com características descritas no item 3.3.

Inicialmente foi verificado o desempenho da membrana nova de PA através das medidas de fluxo permeado, permeabilidade hidráulica e retenção salina. Posteriormente a membrana sofreu exposição ao dióxido de cloro em solução com água deionizada, alternando períodos diários de sistema em operação e parado. Este procedimento foi adotado devido a impossibilidade de operação do sistema de forma contínua, pois o mesmo necessita de monitoramento contínuo. A concentração média de ClO_2 é a média ponderada em relação aos intervalos de tempo entre as medidas de concentração durante o período de operação do sistema. Ao final da exposição ao dióxido de cloro, o desempenho da membrana foi novamente medido.

A Tabela 3.3 apresenta as condições operacionais durante os experimentos 1.1 e 1.2. Os dados apresentados nesta tabela são valores médios de diversas verificações realizadas durante os períodos de operação do sistema de OI industrial.

Tabela 3.3: Condições operacionais dos experimentos de alta concentração.

	Experimento 1.1	Experimento 1.2
pH médio	5,0	6,0
Concentração média de ClO ₂ (ppm)	531	431
Pressão de operação (bar)	7,8	7,8
Vazão de alimentação (m ³ .s ⁻¹)	(6,9±0,2) x 10 ⁻⁵	(6,9±0,2) x 10 ⁻⁵
Temperatura (°C)	24±2	24±2
Tempo em operação (h)	16,8	16,0
Tempo parado (h)	29,0	30,5

3.6.2 Estudo da estabilidade de soluções de ClO₂

Foi observado que as variações da concentração de ClO₂ são mais significativas em soluções com baixa concentração do oxidante. Assim, para a realização dos experimentos em baixa concentração de ClO₂ é necessário minimizar a degradação do mesmo. A decomposição do dióxido de cloro é influenciada pelo pH elevado, pela luminosidade e pela presença de NaCl, como observaram Medir e Giralt (1982). Outro fator que pode ter influenciado a degradação do dióxido de cloro foi a oxidação de componentes metálicos do equipamento. Para minimizar esta degradação do dióxido de cloro, foram realizados experimentos para a determinação do pH adequado, do tampão para a manutenção deste pH e também a necessidade de ajustes periódicos da concentração de ClO₂ na solução de trabalho.

Experimento 2.1 - Análise da influência do pH e agitação na estabilidade

O primeiro teste realizado teve como objetivo avaliar a influência do pH e da agitação na degradação da solução de dióxido de cloro. Neste ensaio foram utilizadas soluções com concentração aproximada de 50 ppm de ClO₂, nos pHs 4,06, 6,60 e 7,3 e em duas condições diferentes: sistema em repouso e agitado.

As soluções foram preparadas da seguinte forma:

Solução A1: solução concentrada de ClO₂ (500 ppm), ajuste de pH em 6,60 com carbonato de sódio, 2000 ppm de NaCl, 0,1 mol.L⁻¹ de tampão de fosfato de sódio dibásico heptahidratado / fosfato de sódio monobásico monohidratado, diluição com água deionizada em frasco fechado, parado e protegido da luz.

Solução A2: solução concentrada de ClO₂ (500 ppm), ajuste de pH em 6,60 com carbonato de sódio, 2000 ppm de NaCl, 0,1 mol.L⁻¹ de tampão de fosfato de sódio dibásico heptahidratado / fosfato de sódio monobásico monohidratado, diluição com água deionizada em frasco fechado, agitado magneticamente e protegido da luz.

Solução B1: solução concentrada de ClO_2 (500 ppm), ajuste de pH em 7,30 com hidróxido de sódio, 2000 ppm de NaCl, $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de tampão de borato de sódio / ácido bórico, diluição com água deionizada em frasco fechado, parado e protegido da luz.

Solução B2: solução concentrada de ClO_2 (500 ppm), ajuste de pH em 7,30 com carbonato de sódio, 2000 ppm de NaCl, $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de tampão de ácido fosfórico/fosfato monobásico monohidratado de sódio, diluição com água deionizada em frasco fechado, agitado magneticamente e protegido da luz.

Solução C1: solução concentrada de ClO_2 (500 ppm), ajuste de pH em 4,06 com hidróxido de sódio, 2000 ppm de NaCl, $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de tampão de acetato de sódio / ácido acético, diluição com água deionizada em frasco fechado, parado e protegido da luz.

Solução C2: solução concentrada de ClO_2 (500 ppm), ajuste de pH em 4,06 com carbonato de sódio, 2000 ppm de NaCl, $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de tampão de acetato de sódio / ácido acético, diluição com água deionizada em frasco fechado, agitado magneticamente e protegido da luz.

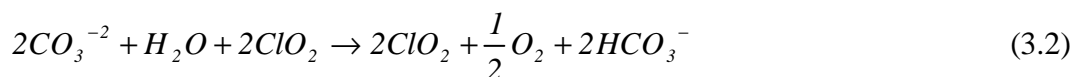
Observou-se o comportamento das soluções durante 2,5 horas através de medidas de pH e concentração de ClO_2 .

Experimento 2.2 - Teste da solução de dióxido de cloro no módulo de OI

Um segundo teste foi realizado com o objetivo de testar no módulo de OI, a solução mais estável obtida no experimento anterior.

O procedimento para a realização deste experimento consistiu na preparação de uma solução de dióxido de cloro com aproximadamente 50 ppm, 2000 ppm de NaCl e $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de solução tampão. Após foram monitorados a concentração de ClO_2 e o pH durante 3 horas de circulação no sistema de OI.

Optou-se pelo uso de NaOH para correção do pH pois, segundo Junli *et al.* (2001), uma forma de decomposição do dióxido de cloro ocorre segundo a reação apresentada na equação 3.2, onde o ClO_2 reage com o íon carbonato e o peróxido de hidrogênio, este último presente na solução concentrada de ClO_2 .



Experimento 2.3 - Teste de adição de solução concentrada de ClO_2

Este experimento teve como objetivo verificar a possibilidade de manter a concentração de ClO_2 num intervalo desejado de concentração, pela adição de solução concentrada.

O teste foi realizado com uma solução de aproximadamente 50 ppm de dióxido de cloro, 2000 ppm de NaCl e 1 mol.L⁻¹ de solução tampão, em pH 4, de acético / acetato de sódio. Devido à dificuldade encontrada em manter estável a concentração da solução, testou-se outro tampão, em pH 3,5, de fosfato de sódio monobásico monohidratado e ácido fosfórico. Os experimentos tiveram duração de 1,5 horas. Durante este período de tempo, ocorreram 3 adições de solução concentrada de ClO₂.

Experimento 2.4 - Determinação da concentração do tampão na solução de trabalho

Neste experimento, verificou-se a relação entre a concentração de solução tampão e a degradação de dióxido de cloro. Assim, foi possível determinar a concentração ideal de solução tampão a ser utilizada.

Foram preparadas quatro soluções com aproximadamente 140 ppm de ClO₂, 2000 ppm de NaCl e pH ajustado com NaOH em torno de 3,5. A solução A foi preparada com 0,30 mol.L⁻¹ de solução tampão, a B com 0,1 mol.L⁻¹, a C com 0,05 mol.L⁻¹ e a D sem solução tampão.

Durante quatro horas, acompanhou-se a concentração de dióxido de cloro das quatro soluções, mantidas em recipientes fechados e expostos a luz ambiente.

3.6.3 Estudo do efeito da longa exposição do ClO₂ e Cl₂ nas membranas de PA

De acordo com Adams (1990), não é correto apresentar resultados da exposição da membrana, aos agentes oxidantes como um produto da concentração (ppm) e tempo de exposição (horas), pois esta relação não é diretamente proporcional. Desta maneira, foram realizados os experimentos 3.1 ao 3.4 com menores concentrações de agente oxidante e maior tempo de exposição. Foi realizado um experimento de referência, denominado 3.5, onde uma membrana nova foi exposta à água desmineralizada, nas condições operacionais dos experimentos anteriores.

O procedimento experimental foi o mesmo para todos estes experimentos, segundo as etapas a seguir.

1. Determinação do desempenho de uma amostra de membrana nova, do tipo ACM1, no módulo plano do sistema de OI de bancada, obedecendo o procedimento descrito no item 3.4.7.

2. Exposição da membrana à solução oxidante (solução de trabalho), utilizada como alimentação do sistema de OI, alternando períodos diários de sistema em operação e parado, com pequena variação para cada experimento. A composição da solução de trabalho de cada experimento é apresentada na Tabela 3.4 e as condições operacionais na Tabela 3.5.

3. Determinação do desempenho da membrana após oxidação, conforme procedimento já descrito.

4. Limpeza química da membrana, com o objetivo de remover possíveis depósitos na superfície da membrana formados pela oxidação da PA ou de componentes do sistema de OI. A limpeza química utilizada obedeceu o procedimento descrito no item 3.5.

5. Determinação do desempenho da membrana após a limpeza química, assim, avaliando com melhor precisão as alterações das características da membrana pela exposição aos agentes oxidantes.

No experimento 3.1 a membrana foi exposta ao dióxido de cloro em solução tamponada em pH 3,6. O experimento 3.2 teve como objetivo expor a membrana ao cloro livre, para comparação com os resultados obtidos nos experimentos 3.1, 3.3 e 3.4. O experimento 3.3 foi realizado com dióxido de cloro e água industrial, e teve como objetivo verificar se a presença de outras substâncias tem influência na degradação da membrana promovida pelo ClO_2 . O experimento 3.4 tem as mesmas características do experimento 3.3, podendo ser considerado uma repetição do mesmo. O experimento 3.5, teve como objetivo verificar se o pH *versus* tempo de operação utilizados nestes experimentos poderiam danificar a membrana de PA.

Tabela 3.4: Composição da corrente de alimentação de cada experimento.

Experimento	Oxidante		Conc. de NaCl (ppm)	Correção de pH	Conc. De tampão (mol.L^{-1})	Solvente
	Agente	Conc. (ppm)				
3.1	ClO_2	55	2000	NaOH	0,1	Água deionizada
3.2	NaClO	60	2000	NaOH	0	Água deionizada
3.3	ClO_2	60	2000	NaOH	0	Água industrial
3.4	ClO_2	58	2000	NaOH	0	Água industrial
3.5	----	0	0	HCl	0	Água deionizada

Foi utilizado o NaCl na composição da corrente da alimentação para a avaliação da retenção das membranas durante os experimentos, as medidas foram realizadas diariamente durante o período de exposição da membrana ao oxidante. No experimento 3.5 não foi utilizado NaCl, pois a sua presença dificultou a manutenção do pH.

Tabela 3.5: Condições operacionais de cada experimento.

Experimento	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5
Pressão de operação (bar)	7,8	7,8	7,8	7,8	7,8
Vazão de alimentação ($10^{-5} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)	6,9±0,2	6,9±0,2	6,9±0,2	6,9±0,2	6,9±0,2
Temperatura (°C)	25±2	25±2	25±2	25±2	25±2
pH médio	3,6	3,8	3,8	3,8	3,8
Exposição em operação (horas)	88,4	87,7	87,0	88,0	86,9
Exposição sistema parado (horas)	159,6	161,3	152,0	157,0	158,2

Capítulo 4

Resultados e Discussões

Neste capítulo são apresentados os resultados e discussões das três etapas deste trabalho. A primeira etapa consistiu no estudo do efeito da exposição da membrana de PA a altas concentrações de ClO_2 . Na segunda etapa, estudou-se o efeito de alguns parâmetros sobre a estabilidade das soluções de ClO_2 . Finalmente, na terceira etapa, foram realizados experimentos em concentrações de ClO_2 em torno de oito vezes menores que na primeira etapa, além de um experimento com solução de hipoclorito de sódio em condições operacionais semelhantes, a título de comparação.

4.1 Efeito da exposição das membranas de poliamida a soluções de ClO_2 em altas concentrações

Esta etapa do trabalho teve como objetivo avaliar se o ClO_2 degrada as membranas de PA, realizando experimentos de curta duração. Para tanto, foram utilizadas soluções com altas concentrações de ClO_2 , muito acima da concentração residual, de aproximadamente 0,5 ppm, utilizada em sistemas de tratamento de água. Utilizando uma concentração elevada do oxidante simula-se, em tempo reduzido, a exposição longa da membrana em uma condição normal de operação. Os experimentos 1.1 e 1.2 foram realizados em condições operacionais semelhantes, desta forma, é possível comparar seus resultados para uma melhor compreensão dos efeitos das soluções de alta concentração de ClO_2 , sobre a membrana de PA.

No experimento 1.1, a concentração média de ClO_2 , na solução de alimentação do sistema de OI, foi de 531 ppm durante 16,75 horas com o sistema operando e, 29,0 horas não operando.

A concentração média de ClO_2 , no experimento 1.2, foi de 431 ppm durante 16,0 horas operação e 30,5 horas não operando.

A Figura 4.1 mostra a permeabilidade hidráulica (L), antes e após exposição às soluções de ClO_2 , das membranas utilizadas nos experimentos 1.1 e 1.2.

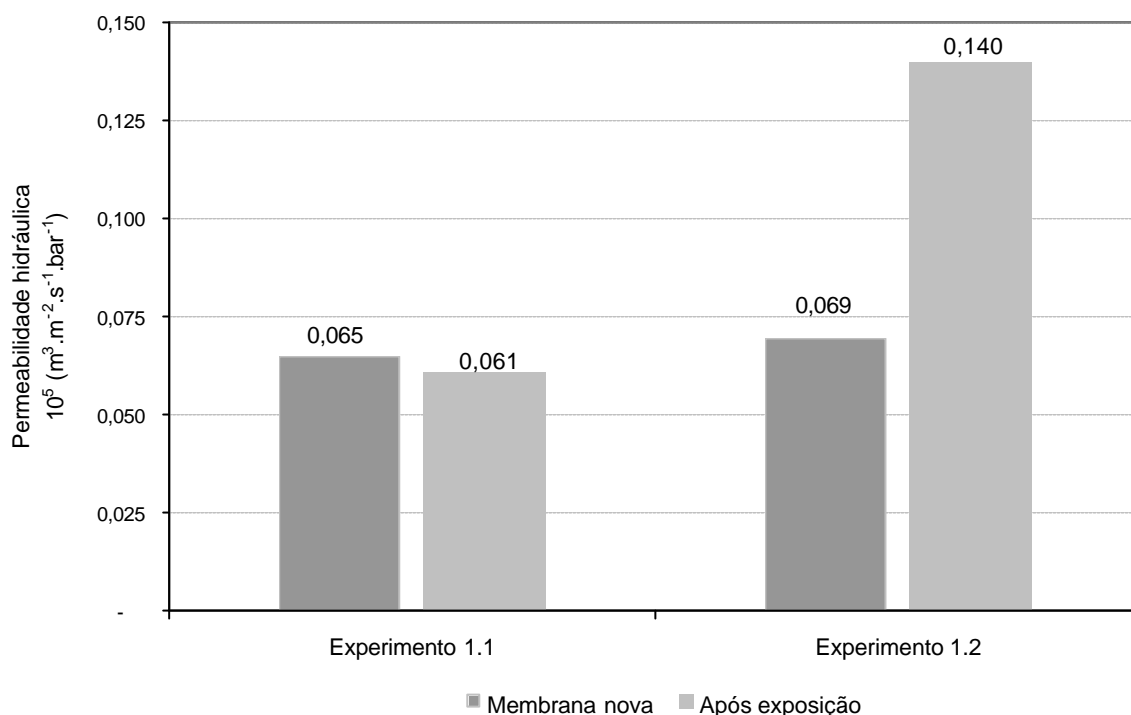


Figura 4.1: Permeabilidade hidráulica das membranas dos experimentos 1.1 e 1.2

Os resultados da permeabilidade hidráulica, obtidos nos experimentos 1.1 e 1.2, indicam que o efeito do ClO₂ foi diferente para os dois experimentos. No experimento 1.1 não foi observada variação na permeabilidade após a exposição ao agente oxidante, ao contrário do experimento 1.2, onde ocorreu um aumento significativo da permeabilidade hidráulica. Esta diferença do comportamento pode ser atribuída as variações nas condições operacionais e formação de depósito entre os dois experimentos.

A Figura 4.2 apresenta os resultados de retenção salina média para os experimentos 1.1 e 1.2. Observa-se que, a retenção de NaCl, diminuiu cerca de 1% em ambos experimentos. Todas as medidas de retenção encontram-se no Apêndice B.

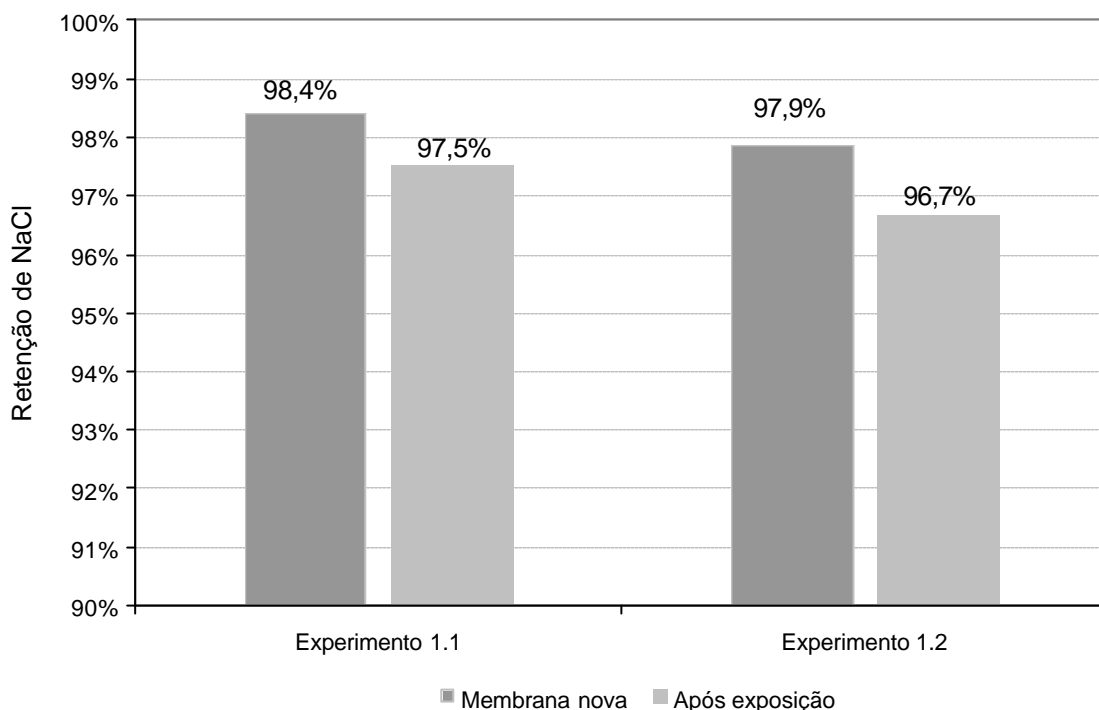


Figura 4.2: Retenção de NaCl nos experimentos 1.1 e 1.2

Os resultados das Figuras 4.1 e 4.2 devem ser analisados em conjunto para avaliar o efeito do ClO_2 sobre o desempenho da membrana, pois sabe-se que um aumento no fluxo permeado geralmente vem acompanhado de um decréscimo na retenção das membranas.

O resultado do experimento 1.2 segue esta teoria, enquanto que no experimento 1.1 não foi observado esse comportamento. No experimento 1.1 foi observada a diminuição do fluxo permeado, o que pode indicar a formação de depósitos sobre a membrana.

A Figura 4.3 apresenta fotografias de uma membrana nova, da membrana após o término do experimento 1.1 e após o término do experimento 1.2.

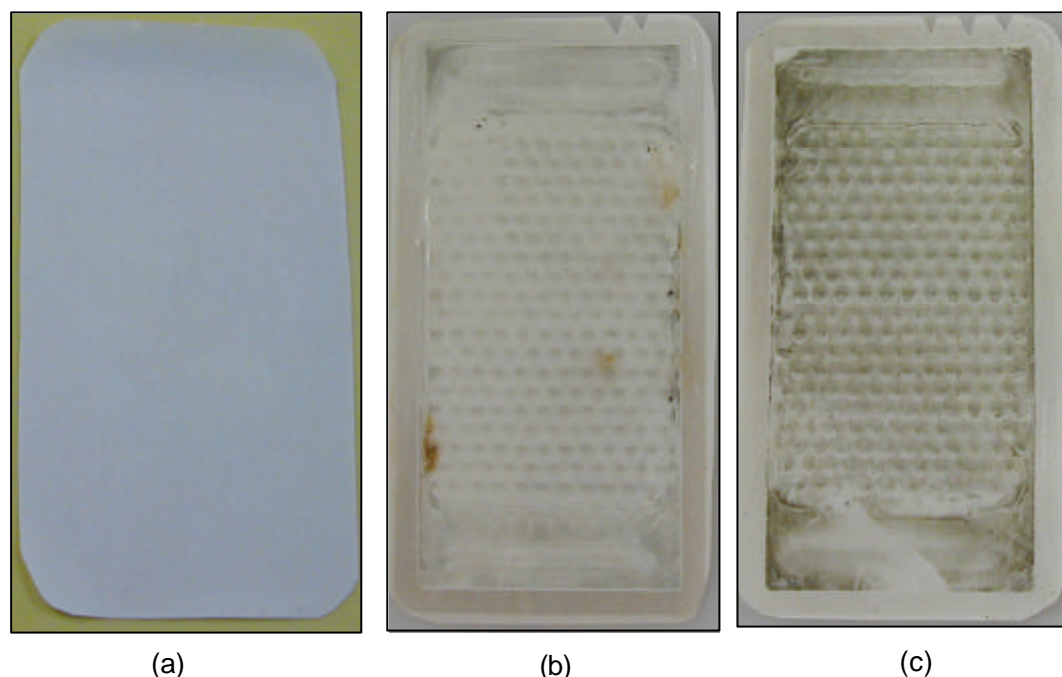


Figura 4.3: Fotografias das membranas de poliamida: (a) nova, (b) após término do experimento 1.1, (c) após término do experimento 1.2

A Figura 4.3 comprova a formação de depósitos através da comparação de uma membrana nova e as membranas usadas nos experimentos 1.1 e 1.2. Depósitos sobre a membrana podem influenciar a retenção salina e o fluxo permeado. O fluxo permeado geralmente diminui devido ao aumento da resistência a transferência de massa por onde a água permeia. Os depósitos podem acarretar na diminuição da retenção salina devido a concentração elevada próxima à superfície da membrana, ou podem dificultar a passagem de soluto através da membrana.

Analisando os dados de fluxo permeado em conjunto com os dados da retenção média de NaCl , pode-se verificar que ocorreu uma diminuição no desempenho das membranas, isto é, as membranas foram degradadas pelo dióxido de cloro nestas condições operacionais.

Freqüentemente dados do efeito da exposição ao oxidante são expressos em termos da variável combinada concentração *versus* tempo, resultando numa medida em ppm.h, conforme trabalhos de Light, Chu e Tran (1987), Glater, Hong e Elimelech (1994) e Gabelich *et al.* (2002).

Nos experimentos 1.1 e 1.2, a concentração do ClO_2 foi controlada somente durante a operação do sistema, não sendo possível quantificar o grau de exposição da membrana durante a parada do sistema. Singh (1994a) realizou um experimento onde uma membrana de PA foi mergulhada em uma solução de hipoclorito de sódio, previamente submetida a uma pressão suficiente para forçar a passagem da solução através da membrana, expondo seu interior ao cloro. Nos experimentos 1.1 e 1.2, em torno de 80% do ClO_2 permeou através da membrana. Desta maneira, pode-se fazer uma analogia com o experimento realizado com hipoclorito e afirmar que nos experimentos 1.1 e 1.2, o tempo de exposição da membrana ao

agente oxidante está no intervalo de operação e do tempo total (tempo de operação mais o tempo do sistema parado).

Assim, a quantificação da exposição das membranas, ao ClO₂, no experimento 1.1 é considerada como um valor entre 8894 e 24293 ppm.h e no experimento 1.2, 6896 e 20042 ppm.h.

Nestes dois experimentos, 1.1 e 1.2, não foi possível verificar a relação da exposição em ppm.h com a diminuição da retenção salina da membrana, pois nos dois experimentos ocorreu uma diminuição da retenção muito parecida, para valores de ppm.h diferentes. Assim, não é possível prever as alterações no desempenho da membrana através da variável ppm.h, quando exposta a uma solução menos concentrada de ClO₂. Este comportamento foi previsto por Adams (1990), que observou não existir uma relação diretamente proporcional entre a degradação promovida pelo ClO₂ e o produto da concentração e o tempo de exposição. Como consequência deste comportamento, foram realizados experimentos utilizando menores concentrações de ClO₂ em tempos maiores de exposição.

4.2 Estudo da estabilidade de soluções de ClO₂

Durante a realização dos experimentos 1.1 e 1.2, as soluções de dióxido de cloro apresentaram uma queda elevada do pH e da concentração do oxidante. Desta forma, foram realizados experimentos para determinar quais os fatores que mais influenciam a estabilidade das soluções de ClO₂. Os experimentos 2.1, 2.2, 2.3 e 2.4 apontam qual a composição da solução de alimentação e condições de operação mais adequadas para realizar os experimentos de longa duração.

Experimento 2.1 - Análise da influência do pH e agitação

A Figura 4.4 mostra o comportamento de três soluções de dióxido de cloro, A, B e C, em pH 4,0, 6,6 e 7,3 respectivamente, cada uma submetida a duas situações, repouso e agitação magnética. As soluções foram tamponadas para minimizar o efeito da diminuição do pH com a degradação do ClO₂.

As soluções A1 e A2 foram tamponadas com tampão fosfato (fosfato de sódio dibásico heptahidratado / fosfato de sódio monobásico monohidratado) em pH 6,6 e submetidas ao repouso(A1) e à agitação(A2).

As soluções B1 e B2 foram tamponadas com tampão borato (ácido bórico / borato de sódio) em pH 7,3 e mantidas em repouso e sob agitação, respectivamente.

As soluções C1 e C2 foram tamponadas com tampão acetato (ácido acético / acetato de sódio) em pH 4,0, mantidas em repouso e sob agitação, respectivamente.

A Figura 4.4 apresenta o decréscimo da concentração de dióxido de cloro em função do tempo das soluções A1, A2, B1, B2, C1 e C2. Os pontos experimentais foram unidos pelas linhas pontilhadas para facilitar a sua identificação.

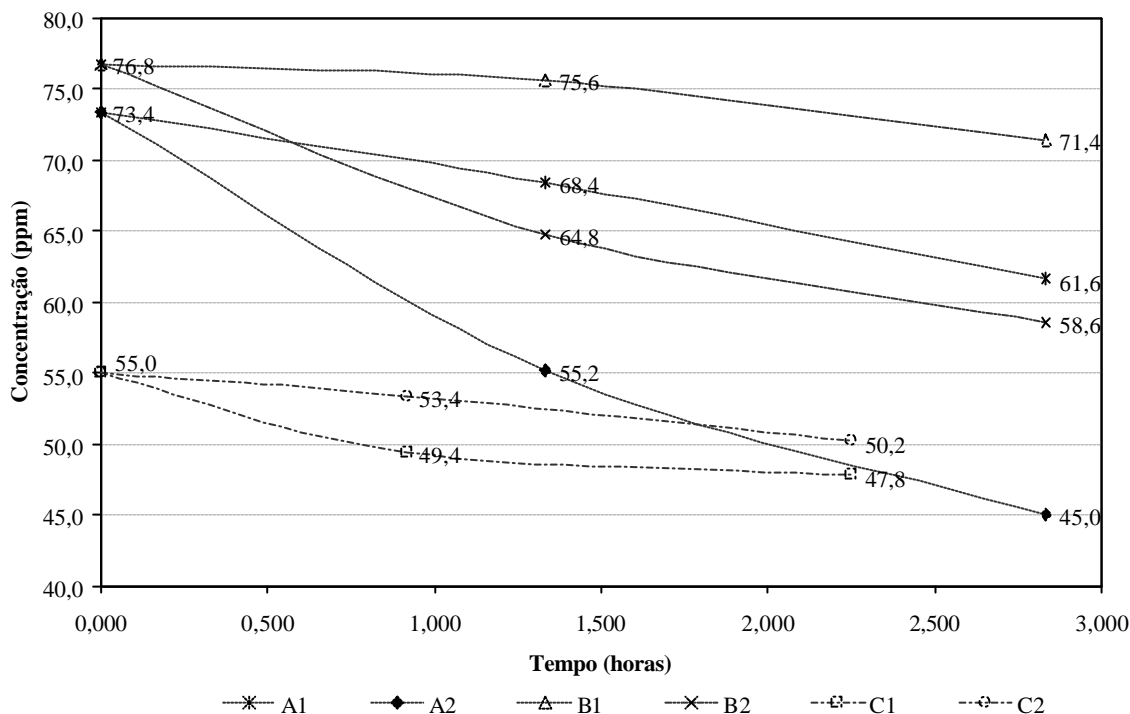


Figura 4.4: Influência do pH sobre a estabilidade das soluções de ClO₂

Pela análise da Figura 4.4, observa-se que a agitação exerce uma grande influência na estabilidade das soluções. Contudo, uma análise em conjunto da agitação com o pH, verifica-se que a velocidade da degradação do dióxido de cloro diminui com a diminuição do pH. Este comportamento está de acordo com o previsto por Aieta e Berg (1986, apud ATSDR, 2002), onde é observado que o dióxido de cloro reage com os íons hidroxila, portanto soluções ácidas são mais estáveis.

Não é possível quantificar exatamente a influência do pH na estabilidade das soluções testadas, pois as mesmas continham diferentes tampões. A influência de uma solução tampão foi estudada por Medir e Giralt (1982). Os autores observaram que a presença de um tampão a base de bicarbonato de sódio altera a velocidade da degradação do oxidante.

No experimento 2.1 verificou-se que a velocidade de decomposição do dióxido de cloro foi muito elevada, onde a concentração de ClO₂ decaiu aproximadamente 20 ppm em 2 horas. Além da influência do pH, da agitação e do tampão, outros fatores também contribuíram para a degradação do ClO₂, como a presença de NaCl na solução e a luz. Segundo Medir e Giralt (1982), o NaCl aumenta a velocidade de degradação do dióxido de cloro e também altera a distribuição dos produtos da reação de decomposição, diminuindo a formação de clorato de sódio. Leitner, Laat e Dore (1992a), verificaram que a luz desencadeia uma série de reações complexas de decomposição do dióxido de cloro, sendo o cloro, o clorato e o oxigênio os produtos finais destas reações. Leitner, Laat e Dore (1992b)

verificaram que a concentração inicial de ClO₂ e o pH são as variáveis mais significativas na fotodecomposição do ClO₂.

Experimento 2.2 - Teste da estabilidade da solução de ClO₂ no sistema de OI

Conforme o resultado do experimento 2.1, a solução de ClO₂ tamponada com acetato em pH 4,0 apresentou a melhor estabilidade em teste de bancada. Portanto, utilizou-se esta solução para realizar um teste no sistema de OI.

A Figura 4.5 mostra o comportamento desta solução, quando utilizada como alimentação no sistema de OI de bancada.

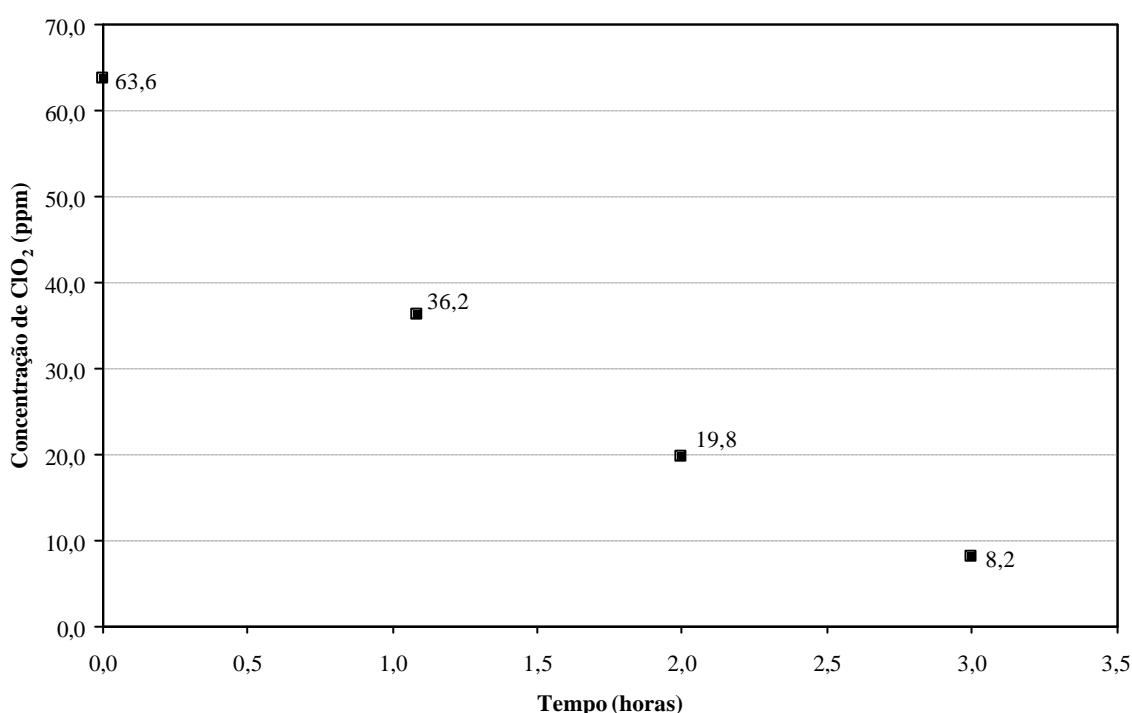


Figura 4.5: Concentração de ClO₂ em uma solução tamponada com acetato durante operação no sistema de OI

Os resultados deste experimento mostram que a concentração de ClO₂ diminuiu rapidamente durante o tempo de operação, cerca de 44 ppm durante duas horas. O tampão mostrou-se eficiente, pois o pH manteve-se em torno de 4,2 durante o intervalo de tempo de realização do experimento. Por outro lado, a degradação do ClO₂, nestas condições, foi muito maior do que àquela observada no experimento 2.1.

O aumento da velocidade de degradação observada neste experimento pode ser justificada pelas características operacionais do sistema de OI. A agitação promovida pelas restrições de área de escoamento no sistema é muito vigorosa, acelerando a decomposição do ClO₂; além disso, ocorre um leve aquecimento da solução pela ação da bomba, o que contribui ainda mais para a decomposição do ClO₂.

A presença de NaCl também contribui para o aumento da degradação do dióxido de cloro, pois o íon cloreto intensifica a oxidação do ferro. Bäck e Sing (2004) citam que a corrosão do aço inoxidável provocada por uma solução de ClO₂, depende de vários fatores, incluindo a temperatura e a concentração de íons cloreto. Assim, pode-se dizer que a oxidação das válvulas, conexões e módulo de OI, todos em aço inoxidável, também contribuiu para o decréscimo da concentração do ClO₂.

Experimento 2.3 - Teste com adição periódica de solução concentrada de ClO₂

Para a realização dos experimentos de longa duração, optou-se por manter a concentração do ClO₂ em torno de 50 ppm. Como a solução testada apresentou uma grande instabilidade durante a operação do sistema de OI, uma tentativa de manter a concentração do ClO₂, com adição periódica de solução concentrada, foi testada no experimento 2.3.

Inicialmente, preparou-se uma solução de ClO₂ tamponada com acetato em pH 4,1. Esta solução foi utilizada como alimentação do sistema de OI. Durante o experimento ocorreram adições de solução concentrada de ClO₂ (de concentração aproximada de 770 ppm) a cada 20 minutos. Este intervalo de tempo foi estipulado tendo em vista o tempo necessário para a análise da concentração de ClO₂. As dosagens foram de 13,5, 12 e 20 mL de solução de 770 ppm de ClO₂ em 20, 40 e 60 minutos de experimento respectivamente.

Foi realizado um teste para verificar se a utilização de um pH mais baixo favorece a manutenção da concentração de ClO₂ com adições periódicas do mesmo. A solução de ClO₂ foi preparada com tampão fosfato em pH 3,5. As dosagens de solução concentrada ocorreram em 20, 40 e 60 minutos de experimento, sendo adicionados respectivamente 12, 16 e 10 mL de solução de 770 ppm de ClO₂.

Os resultados obtidos no experimento com tampão acetado em pH 4,1 e no experimento com tampão de fosfato em pH 3,5, estão apresentados na Figura 4.6.

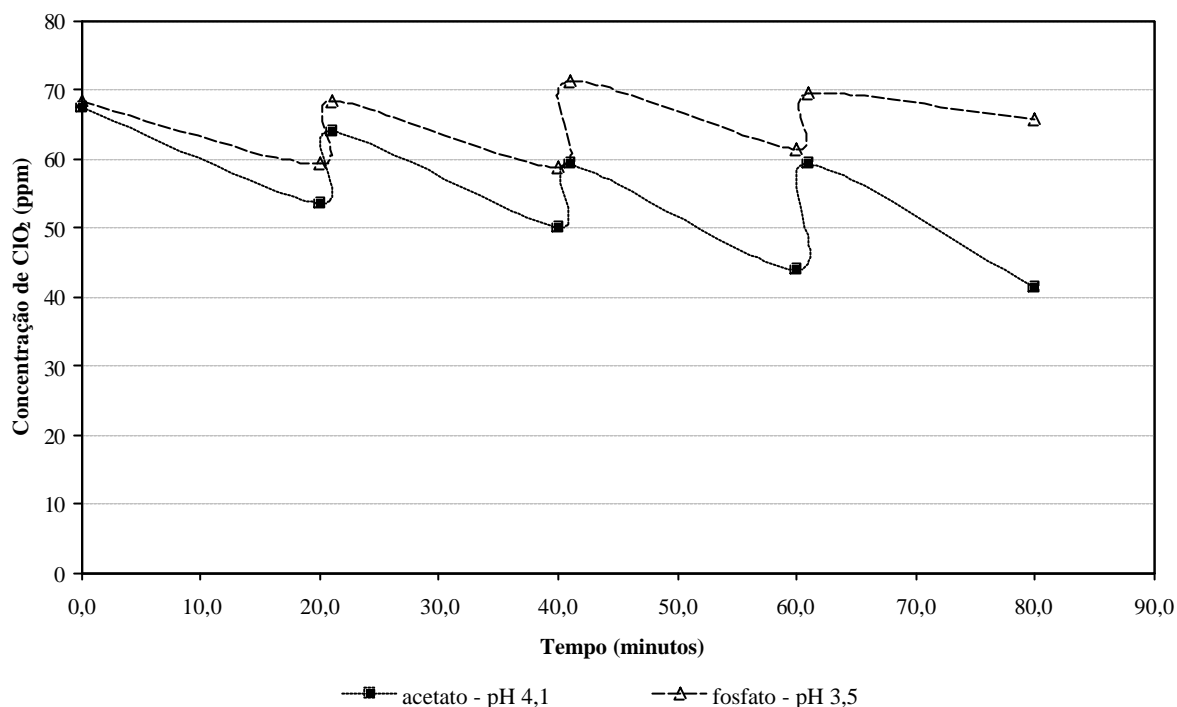


Figura 4.6: Comportamento da concentração de ClO₂ para diferentes tampões durante experimento 2.3

As linhas tracejadas presentes na Figura 4.6 têm por finalidade melhorar a visualização do comportamento da concentração de ClO₂, verificado nos pontos de amostragem durante o experimento.

Observa-se que a concentração de ClO₂ diminui rapidamente com o tempo de operação, mesmo quando solução concentrada é adicionada. Nota-se que no experimento com tampão de acetato, em pH 4,1, a velocidade de degradação do ClO₂ aumenta com o tempo e, mesmo aumentando a dosagem, não foi possível recuperar a concentração inicial de ClO₂. No entanto, observa-se que para a solução de fosfato, foi possível atingir concentrações superiores a inicial, mesmo diminuindo a dosagem de solução concentrada.

Em função destes resultados, optou-se pela solução de ClO₂ tamponada com fosfato em pH 3,5 para realizar os experimentos de longa duração. Vale salientar que devido à instabilidade das soluções de ClO₂, trabalhou-se sempre com faixas de concentração e não com uma concentração exata de ClO₂.

Experimento 2.4 - Determinação da concentração de tampão na solução de trabalho

Para determinar a concentração ideal de tampão na solução de trabalho, verificou-se a variação do pH e o decréscimo da concentração de ClO₂, nas soluções A, B e C, contendo respectivamente, 0,3, 0,1, 0,05 mol.L⁻¹ de tampão fosfato e de uma solução D, sem tampão. As soluções foram mantidas em frascos fechados durante aproximadamente 5 horas.

Não ocorreram variações significativas de pH em todas as soluções testadas, ao contrário da concentração de ClO₂, que apresentou um comportamento diferente em cada solução. A Figura 4.7 apresenta os resultados das análises de concentração de ClO₂, durante o experimento e compara o comportamento das soluções tamponadas com uma solução sem tampão.

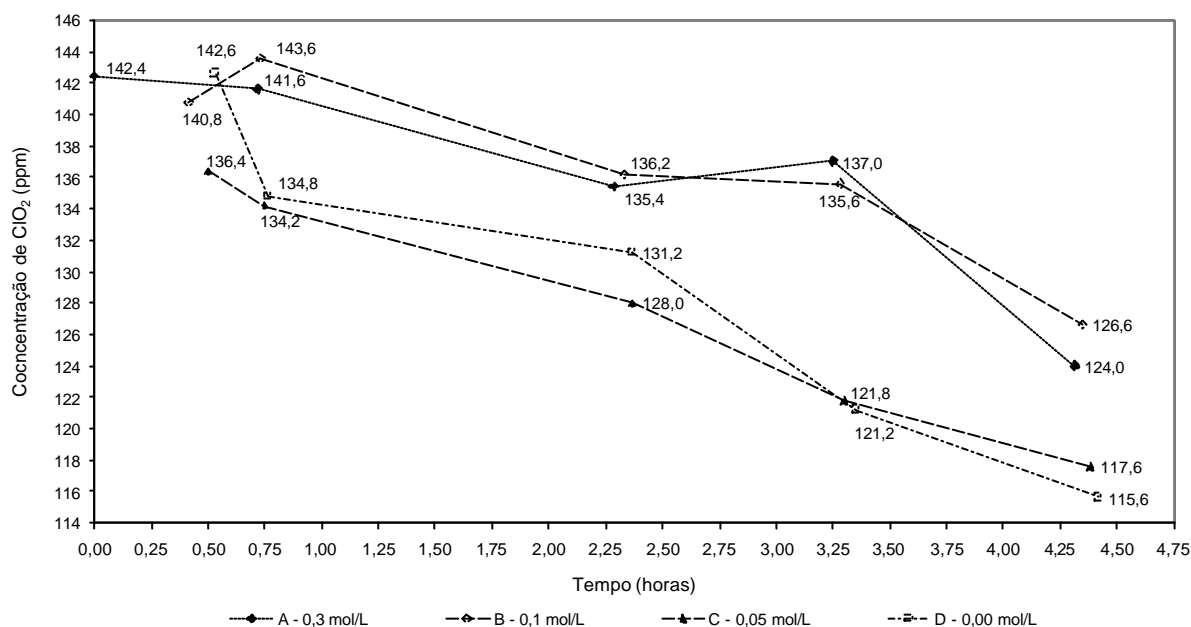


Figura 4.7: Decréscimo da concentração de ClO₂ das soluções do experimento 2.4

A degradação do dióxido de cloro pode ser relacionada com a concentração do tampão de fosfato, conforme os resultados do experimento apresentados a seguir.

- Solução A (0,3 mg.L⁻¹ de fosfato) – a concentração de ClO₂ apresentou uma redução de aproximadamente 4,3 ppm.h⁻¹.
- Solução B (0,1 mg.L⁻¹ de fosfato) – a concentração de ClO₂ apresentou uma redução de aproximadamente 3,6 ppm.h⁻¹.
- Solução C (0,05 mg.L⁻¹ de fosfato) – a concentração de ClO₂ apresentou uma redução de aproximadamente 4,8 ppm.h⁻¹.
- Solução D (sem tampão) – a concentração de ClO₂ apresentou uma redução de aproximadamente 7 ppm.h⁻¹.

De acordo com o experimento realizado, pode-se observar na Figura 4.7, que as soluções com concentração de tampão de 0,1 mol.L⁻¹ e 0,3 mol.L⁻¹ apresentam semelhante estabilidade da concentração de ClO₂. Desta forma, optou-se por utilizar o tampão na concentração de 0,1 mol.L⁻¹.

4.3 Estudo do efeito da longa exposição do ClO₂ e Cl₂ nas membranas de PA

Nesta etapa são apresentados os resultados dos experimentos de longa duração com as membranas de PA. Os efeitos dos oxidantes sobre as membranas foram observados através da comparação do desempenho das mesmas, antes da exposição ao agente oxidante, após a exposição e após a limpeza química.

Os resultados são apresentados individualmente, para cada experimento, através da curva de fluxo permeado de água pura e de medidas de retenção de NaCl. Os resultados dos experimentos foram comparados através da permeabilidade hidráulica calculada e da retenção de NaCl de cada membrana.

No Apêndice A encontram-se os dados tabelados das medidas de fluxo permeado e retenção salina.

O acompanhamento do desempenho da membrana durante o período de exposição ao oxidante foi realizado através de verificações diárias do fluxo permeado e de retenção salina da solução de trabalho nas condições operacionais do experimento. Diariamente, antes de iniciar a operação do sistema, a solução de trabalho foi substituída por uma solução nova.

4.3.1 Experimento 3.1 - com solução de ClO₂ tamponada

O experimento 3.1 foi realizado com solução de alimentação do sistema de OI contendo água deionizada, dióxido de cloro (~60ppm), tampão fosfato (0,1 mol.L⁻¹), para manter o pH em 3,6, e NaCl (2000 ppm).

O tempo de exposição da membrana à solução de trabalho foi de 248 horas, alternando períodos de operação e não operação do sistema de OI. As medidas foram realizadas durante os períodos de operação do sistema, apresentados com diferente simbologia, na Figura 4.8. Não foi possível quantificar a exposição da membrana ao oxidante durante o tempo que o sistema permaneceu parado.

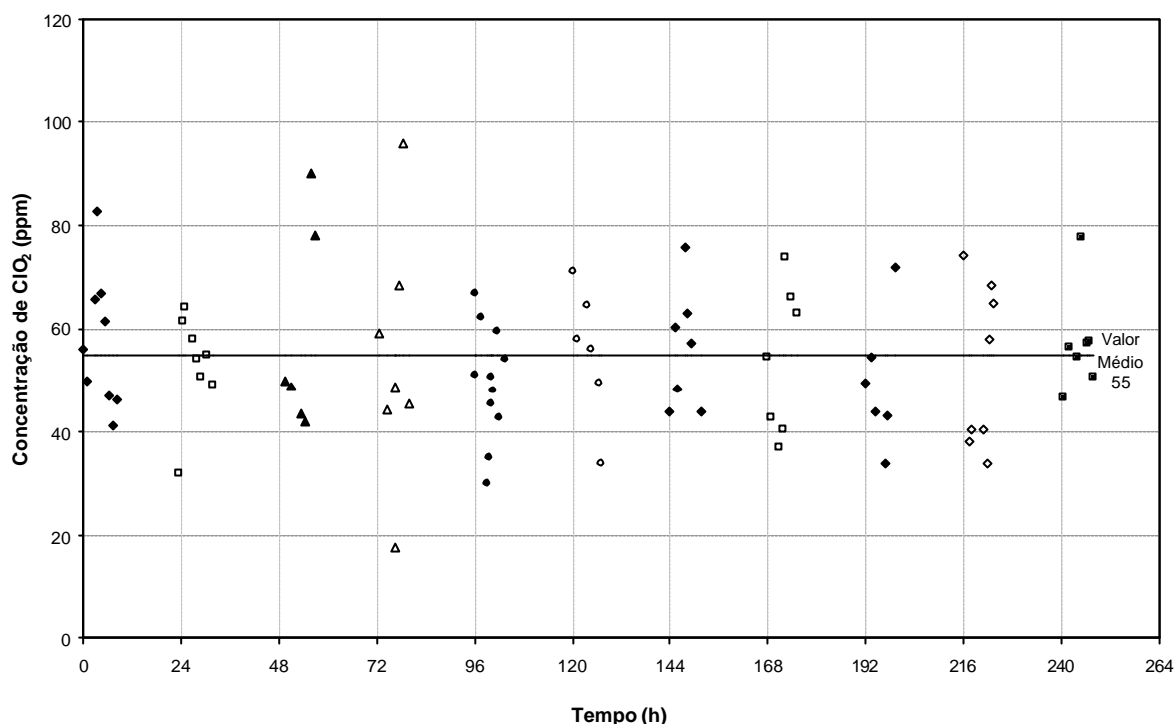


Figura 4.8: Concentração de ClO₂ durante a realização do experimento 3.1

Foram realizadas seis medidas de retenção de NaCl pela membrana para cada etapa deste experimento, membrana nova, membrana após exposição à solução e membrana após a limpeza química, sendo os valores médios apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Retenção de NaCl da membrana do experimento 3.1

Etapa do experimento	Retenção (%)
Membrana nova	99,0 ± 0,008
Após a exposição à solução de trabalho	99,3 ± 0,005
Após limpeza química	99,3 ± 0,015

Os resultados demonstram que não houve alteração significativa na retenção salina da membrana.

O fluxo permeado de água pura através da membrana, representado na Figura 4.9, permite uma melhor avaliação do efeito da exposição da mesma ao agente oxidante. O fluxo permeado foi verificado com a membrana nova, após a exposição da membrana ao oxidante e após a limpeza química da membrana.

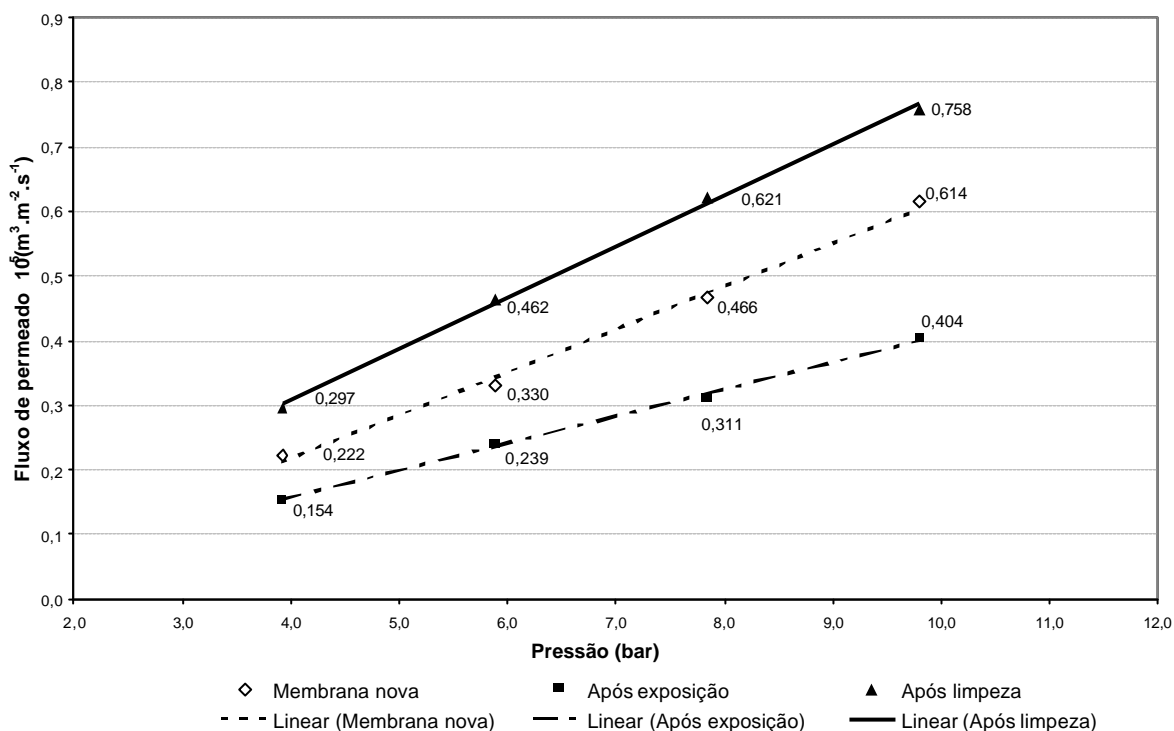


Figura 4.9: Fluxo permeado de água pura *versus* pressão para o experimento 3.1

Pode-se notar, que após a exposição ao dióxido de cloro, o fluxo permeado diminuiu, evidenciando a formação de um depósito sobre a membrana. A limpeza química removeu o depósito formado e o fluxo permeado atingiu um valor superior ao fluxo permeado com a membrana nova, indicando a ocorrência de degradação da mesma.

O ajuste dos dados experimentais de fluxo permeado, representados na Figura 4.9, permite a obtenção da permeabilidade hidráulica da membrana, em cada etapa do experimento, através do coeficiente angular das retas obtidas. A permeabilidade hidráulica (L) e os respectivos coeficientes de ajuste (R^2) estão indicados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Permeabilidade hidráulica da membrana no experimento 3.1

Etapa do experimento	$L \cdot 10^5 (\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1})$	R^2
Membrana nova	0,0669	0,995
Após a exposição à solução de trabalho	0,0421	0,998
Após limpeza química	0,0786	0,998

A Figura 4.10 apresenta o comportamento do fluxo permeado de solução de trabalho do experimento 3.1.

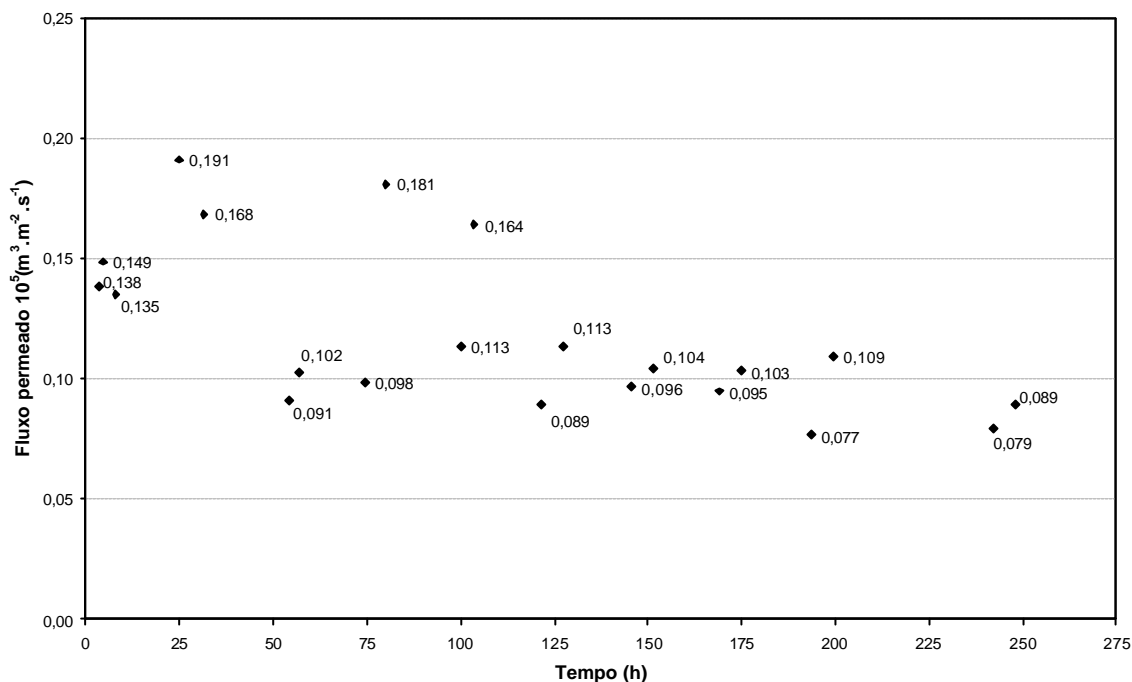


Figura 4.10: Fluxo permeado de solução de trabalho durante o experimento 3.1

O decréscimo gradativo do fluxo permeado, observado na Figura 4.10, confirma a formação do depósito sobre a membrana durante o período de exposição da membrana à solução de trabalho.

O resultado da retenção da solução de trabalho está registrada na Figura 4.11.

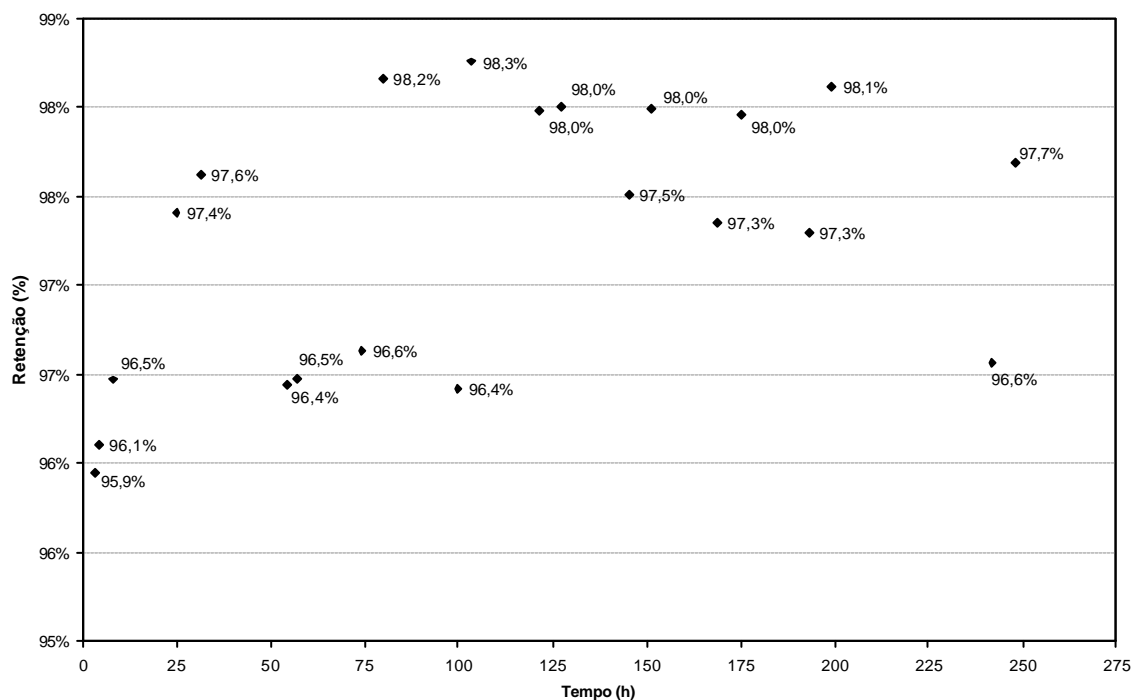


Figura 4.11: Retenção da solução de trabalho durante o experimento 3.1

Durante o período de exposição da membrana ao dióxido de cloro, a retenção da solução de trabalho apresentou variações em torno de um valor médio, não apresentando tendência de queda.

Os resultados apresentados na Figura 4.11 mostram que a membrana não sofreu alteração na sua principal característica, que é a retenção de sais. Foi observado a formação de um depósito, que foi retirado com a limpeza química. Após a limpeza, a membrana apresentou uma permeabilidade maior do que a medida com a membrana nova. E a retenção não apresentou variação significativa.

A aparente melhora do desempenho de uma membrana de poliamida após a exposição ao dióxido de cloro também foi observada por Adams (1990). O autor observou que em um experimento de longa duração, 150 a 200 dias, e baixa concentração de ClO_2 , entre 0,5 e 10 ppm, a membrana de poliamida inicialmente apresenta um aumento na retenção de sais, até atingir um valor máximo. Em seguida, inicia a queda da retenção salina, indicando a progressiva degradação da membrana de PA. Esta observação sugere que o processo de degradação ocorra em duas etapas. Em uma primeira etapa, o dióxido de cloro reage com a poliamida aromática, produzindo um produto intermediário, que confere o aumento da retenção da membrana. A segunda etapa é a reação deste produto intermediário com o ClO_2 , resultando na degradação da estrutura polimérica e, por consequência, a queda da retenção salina.

Os resultados obtidos por Adams (1990) podem ser relacionados com as observações feitas por Avlonitis, Hanbury e Hodgkiess (1992). Estes autores sugerem que o mecanismo de degradação de uma poliamida aromática provocada pelo cloro livre ocorre em duas etapas. Na primeira, o cloro transforma regiões cristalinas da membrana em amorfas, e na segunda etapa, o cloro promove a quebra das ligações das cadeias poliméricas, resultando no aumento da passagem de sais através da membrana. Glater, Hong e Elimelech (1994) complementam esta teoria, explicando que esta primeira etapa da degradação, promove apenas uma deformação das cadeias poliméricas, que pode não resultar em alterações no desempenho da membrana, ao contrário da segunda etapa, onde ocorre a despolimerização devido a quebra das pontes de amida.

No experimento 3.1 não foi possível observar qualquer dano causado à membrana quando em contato com a solução de dióxido de cloro. Uma possível justificativa para este resultado, é que nas condições operacionais e tempo de exposição utilizados neste experimento, a membrana apresentou o comportamento de degradação inicial observado por Adams (1990), representado na Figura 4.12, onde é possível observar a melhora do desempenho da membrana .

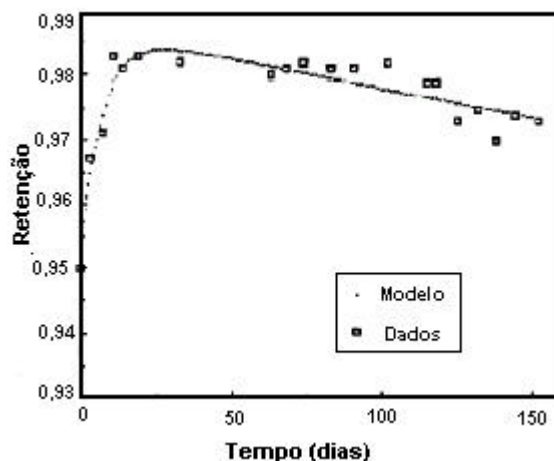


Figura 4.12: Retenção em função do tempo de uma membrana de PA exposta a uma solução de 0,7 ppm de dióxido de cloro no experimento realizado por Adams (1990)

4.3.2 Experimento 3.2 – com solução de hipoclorito de sódio

No experimento 3.2 foi utilizado hipoclorito de sódio como agente oxidante. A principal diferença em relação ao experimento 3.1, além do agente oxidante, foi a ausência de solução tampão. Não foi possível a utilização de tampão na solução de alimentação do sistema de OI, pois o fluxo permeado, nas condições de operação do experimento, foi aproximadamente igual a zero, inviabilizando a sua execução. A Figura 4.13 apresenta a variação da concentração de cloro livre, com diferente simbologia para cada período de operação do sistema. Para manter a concentração de Cl_2 mais ou menos constante foram feitas adições periódicas de uma solução concentrada de hipoclorito de sódio, além de HCl ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) para ajuste do pH, devido a ausência de solução tampão.

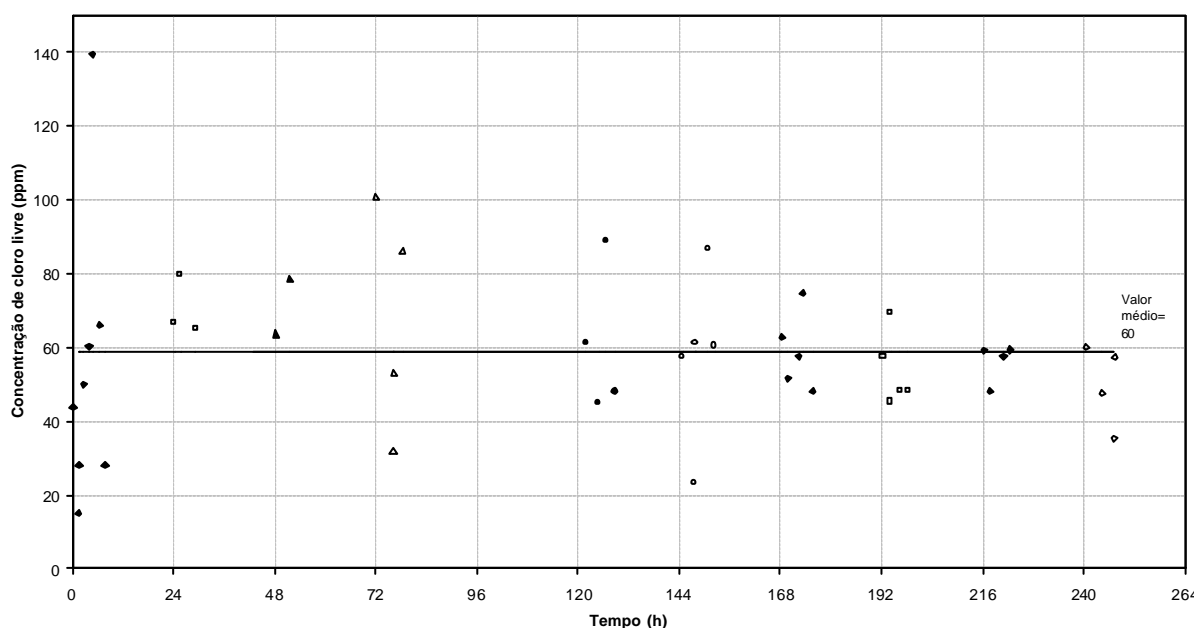


Figura 4.13: Concentração de cloro livre durante o experimento 3.2

O desempenho da membrana do experimento 3.2 foi determinado através das medidas de fluxo permeado de água pura e retenção de NaCl.

Os resultados da retenção salina apresentados na Tabela 4.3 são a média de 6 valores.

Tabela 4.3: Retenção de NaCl da membrana do experimento 3.2

Etapa do experimento	Retenção (%)
Membrana nova	98,1 ± 0,054
Após a exposição à solução de trabalho	71,0 ± 1,043
Após limpeza química	83,9 ± 0,047

Observa-se que a retenção diminuiu após a exposição da membrana à solução de hipoclorito de sódio indicando que houve uma degradação da membrana.

A Figura 4.14 apresenta os resultados para o fluxo permeado de água pura em relação a pressão transmembrana, para a membrana nova, após a exposição ao hipoclorito de sódio e após a limpeza química.

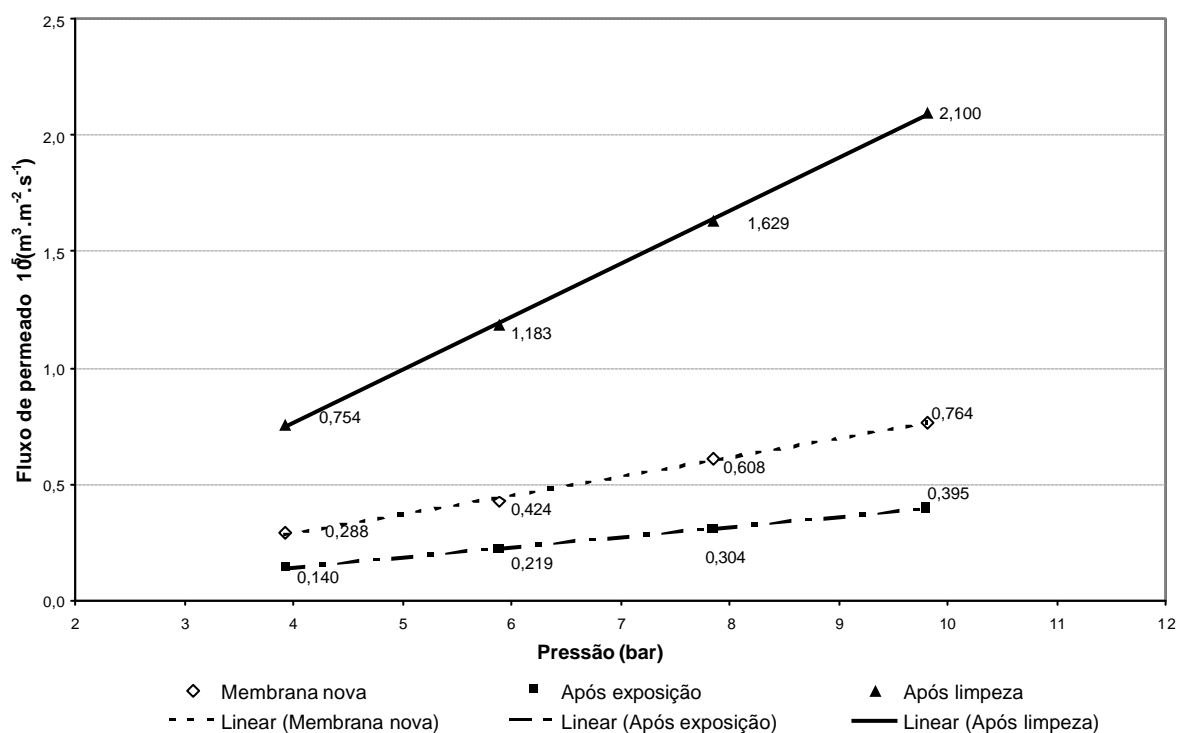


Figura 4.14: Fluxo permeado de água pura em função da pressão para o experimento 3.2

Como mostram os resultados da Figura 4.14, o fluxo permeado diminuiu após a exposição ao agente oxidante, indicando a formação de depósitos, e aumenta, muito acima dos valores iniciais, após a limpeza química. O aumento do fluxo permeado e a diminuição da

retenção são dois parâmetros de desempenho que evidenciam que ocorreu a degradação da membrana.

O aumento da retenção após a limpeza química pode ser explicado pelo fato de que um aumento no fluxo permeado implica na maior passagem de solvente em relação aos solutos, visto que soluto e solvente não possuem o mesmo mecanismo de permeação. A diminuição do fluxo permeado após a exposição da membrana ao agente oxidante ocorreu devido à formação de *fouling* sobre a membrana. Se parte deste *fouling* foi causada por depósito de sais, isto pode implicar em uma maior passagem destes através da membrana, o que explica a diminuição da retenção após a exposição da membrana ao cloro.

Calculou-se as permeabilidades hidráulicas para a membrana nova, após à exposição ao agente oxidante e após a limpeza química, com os dados da Figura 4.14. Os resultados da permeabilidade hidráulica e do coeficiente de correlação estão apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Permeabilidade hidráulica da membrana do experimento 3.2

Etapa do experimento	$L \cdot 10^5 (\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1})$	R^2
Membrana nova	0,0823	0,997
Após a exposição à solução de trabalho	0,0433	0,999
Após limpeza química	0,2287	0,999

Observa-se um aumento significativo no valor da permeabilidade hidráulica após a limpeza química da membrana, indicando o aumento significativo na facilidade com que o solvente permeia através da membrana.

Durante o experimento 3.2 foram realizadas medidas de fluxo permeado e retenção salina da solução de alimentação do sistema de OI. O desempenho da membrana em relação a estes dois parâmetros está apresentado nas Figuras 4.15 e 4.16.

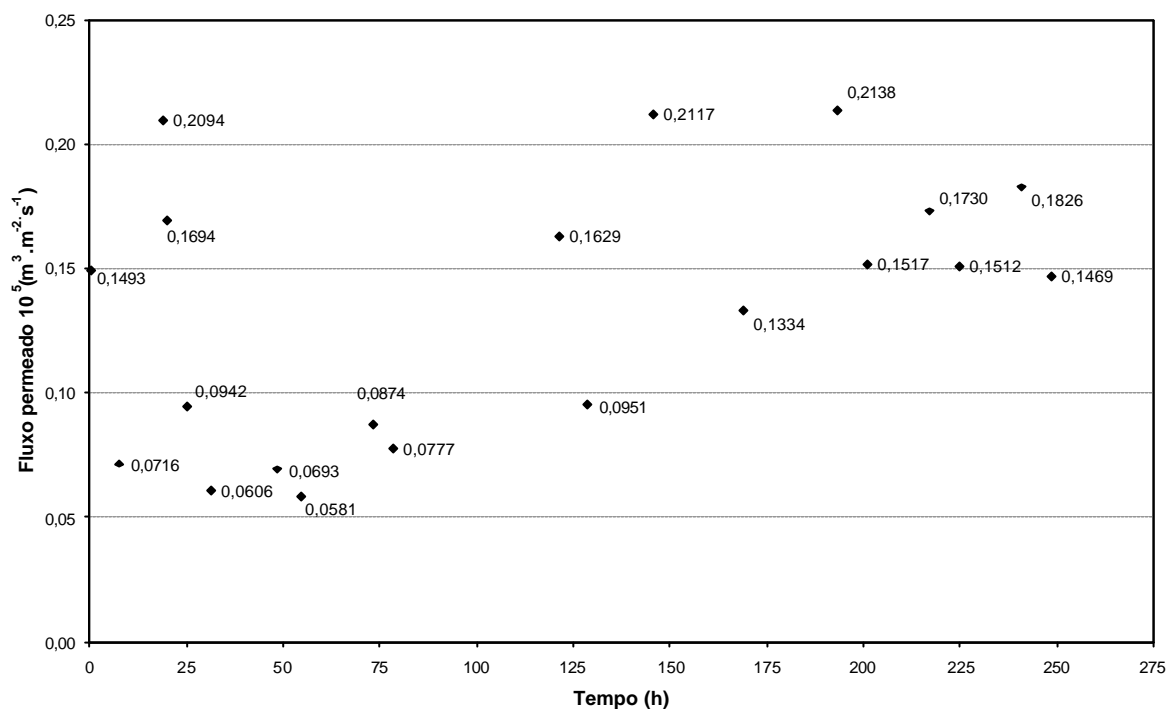


Figura 4.15: Fluxo permeado durante o experimento 3.2

Observa-se que inicialmente o fluxo permeado diminuiu, indicando a possível formação de depósito sobre a membrana, em seguida, aumentou até aproximadamente o tempo de 200 horas de experimento, indicando possível degradação, e finalmente, apresentou uma leve queda. Estas variações no comportamento do fluxo permeado indicam a ocorrência simultânea dos efeitos de degradação e *fouling* sobre a membrana.

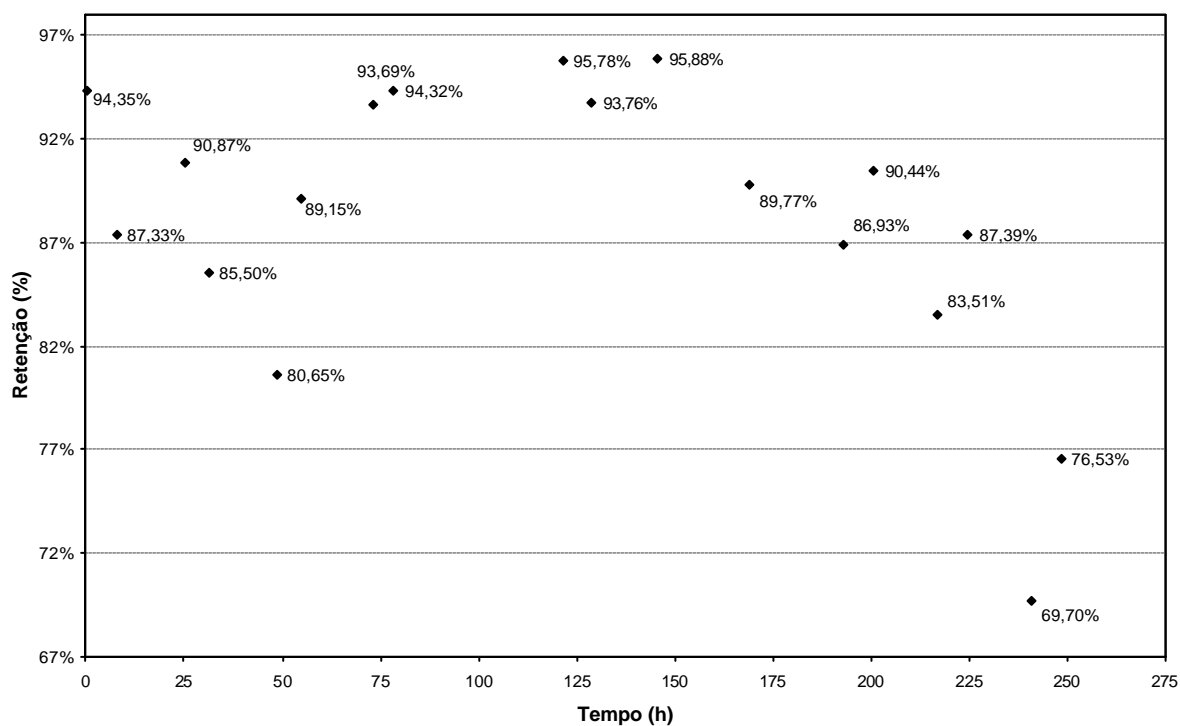


Figura 4.16: Retenção salina durante o experimento 3.2

A Figura 4.16 apresenta a queda acentuada da retenção salina a partir do tempo de 200 horas de exposição da membrana à solução oxidante. Neste ponto, a retenção chega a um valor de 69,7%, representando um decréscimo de 26% do valor inicial.

Os resultado de retenção salina e fluxo permeado mostram uma grande degradação da membrana pelo cloro livre.

4.3.3 Experimento 3.3 – com solução de ClO_2

No experimento 3.3, o ClO_2 foi o agente oxidante, mas ao invés de água deionizada, utilizou-se água industrial e não foi utilizada solução tampão. Para a manutenção do pH, foram necessárias adições periódicas de solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaOH. A Figura 4.17 mostra as variações da concentração de ClO_2 durante o experimento, cada símbolo identifica um período de operação do sistema, com substituição da solução de trabalho. Observa-se que a concentração ficou em torno de 60 ppm com um valor médio de 57 ppm.

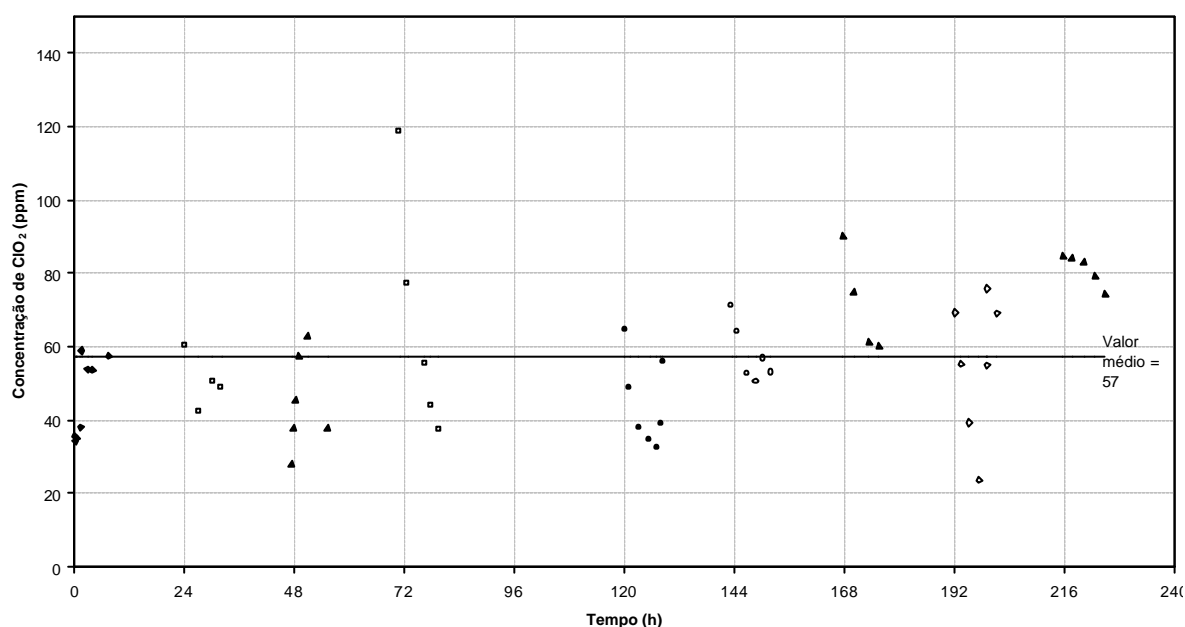


Figura 4.17: Concentração de ClO_2 durante o experimento 3.3

O grau de degradação da membrana foi avaliado através de medidas de fluxo permeado de água pura, retenção da membrana de uma solução salina padrão e cálculo de permeabilidade hidráulica. Estas medidas mostram o desempenho da membrana nova, após a sua exposição à solução de ClO_2 e após a limpeza química.

Os resultados destas medidas estão apresentados nas Tabelas 4.5 e 4.6, onde se encontram respectivamente os valores médios de retenção salina e permeabilidade hidráulica. A Figura 4.18 apresenta os valores de fluxo permeado em função da pressão transmembrana.

Tabela 4.5: Retenção de NaCl da membrana do experimento 3.3

Etapa do experimento	Retenção (%)
Membrana nova	97,3 ± 0,155
Após a exposição à solução de ClO ₂	95,2 ± 0,228
Após limpeza química	93,0 ± 0,164

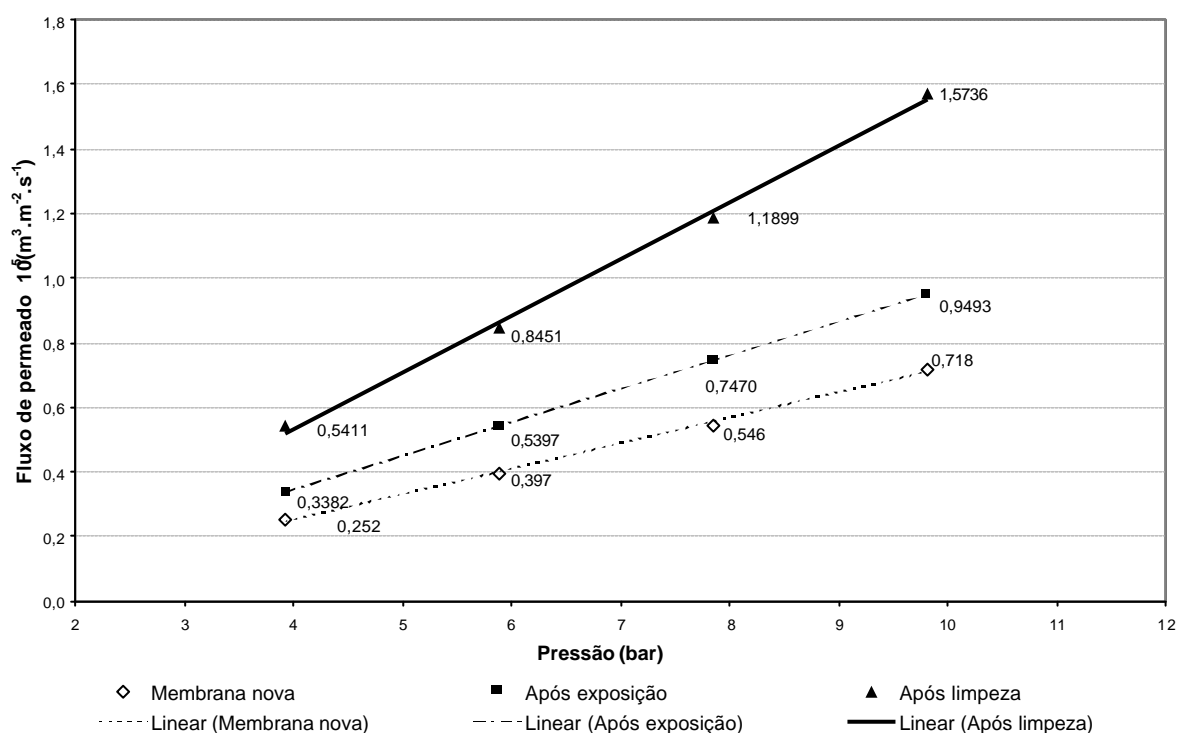


Figura 4.18: Fluxo permeado de água pura em função da pressão para o experimento 3.3

Tabela 4.6: Permeabilidade hidráulica da membrana do experimento 3.3

Etapa do experimento	L . 10 ⁵ (m ³ . m ⁻² . s ⁻¹ . bar ⁻¹)	R ²
Membrana nova	0,0790	0,998
Após a exposição à solução de ClO ₂	0,1041	1,000
Após limpeza química	0,1756	0,997

Neste experimento, da mesma forma que no experimento 3.2, ocorreu degradação da membrana. Esta degradação é evidenciada pelo aumento do fluxo permeado de água pura, e conseqüentemente da permeabilidade hidráulica, e pela queda da retenção salina, após a exposição, e mais significativamente, após a limpeza química da membrana. Os resultados

mostram que durante a exposição à solução oxidante ocorreu a formação de um depósito sobre a membrana, que foi removido pela limpeza química.

A retenção diminuiu cerca de 4,3%, indicando que o nível de degradação da membrana neste experimento é menor que aquele observado para o experimento 3.2, cerca de 14%. Este resultado indica que o ClO₂ é um agente desinfetante com um poder de agressão à membrana menor que o cloro.

As Figuras 4.19 e 4.20 representam o fluxo permeado e a retenção durante o experimento 3.3, respectivamente.

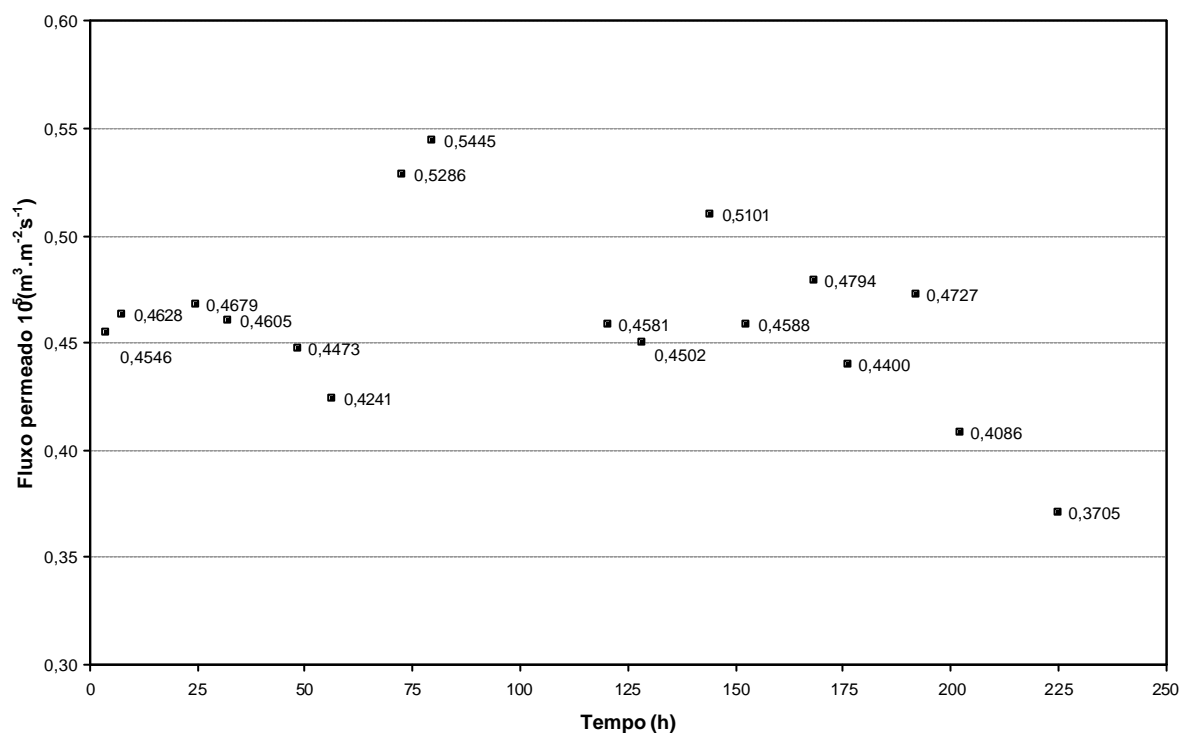


Figura 4.19: Fluxo permeado da solução de ClO₂ durante o experimento 3.3

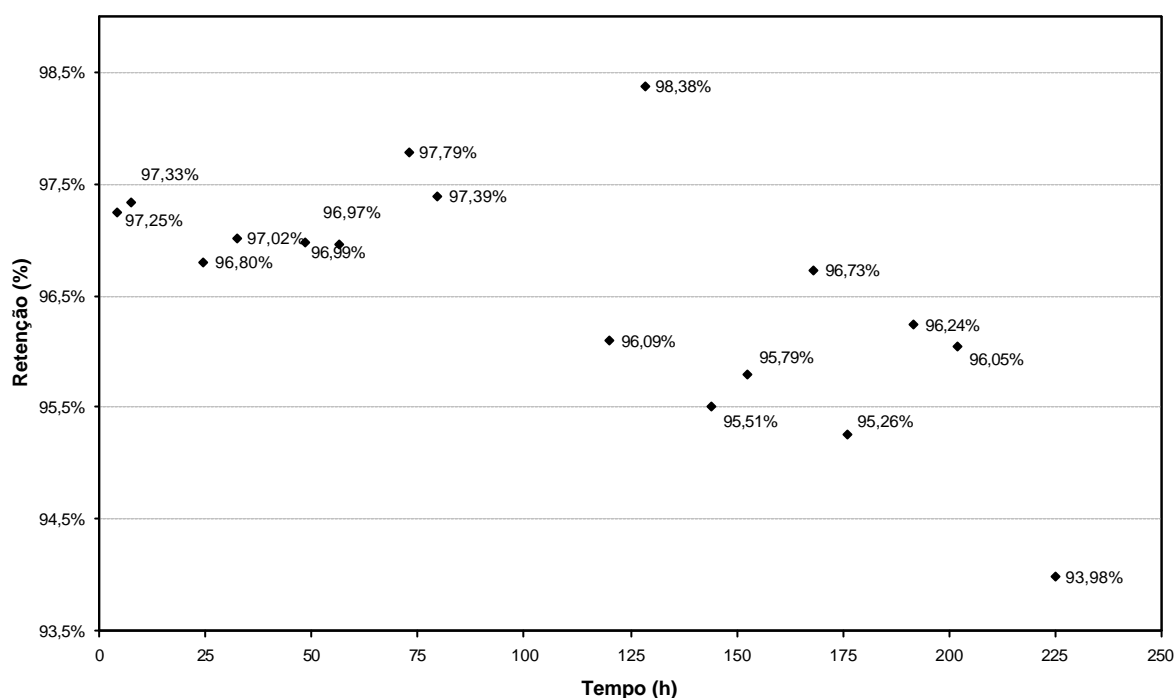


Figura 4.20: Retenção salina da solução de ClO₂ durante o experimento 3.3

As medidas de fluxo de solução de trabalho e retenção salina, apresentadas nas Figuras 4.19 e 4.20, indicam que o desempenho da membrana do experimento 3.3 sofreu alteração significativa no final do experimento. Para confirmar o resultado deste experimento foi realizado o experimento apresentado a seguir.

4.3.4 Experimento 3.4 – com solução de ClO₂

O experimento 3.4 foi realizado com o objetivo de consolidar os resultados obtidos no experimento 3.3. Desta forma, a composição da solução de alimentação do sistema de OI foi praticamente a mesma para os dois experimentos, ClO₂ e água industrial. Durante o período de operação do sistema de OI, foram realizadas verificações de pH e concentração do ClO₂. As correções da concentração foram realizadas com adição de solução concentrada de dióxido de cloro e as correções de pH, com adição de solução 0,1 mol.L⁻¹ de NaOH.

As concentrações de ClO₂ durante os períodos de exposição ao oxidante no experimento estão apresentados na Figura 4.21.

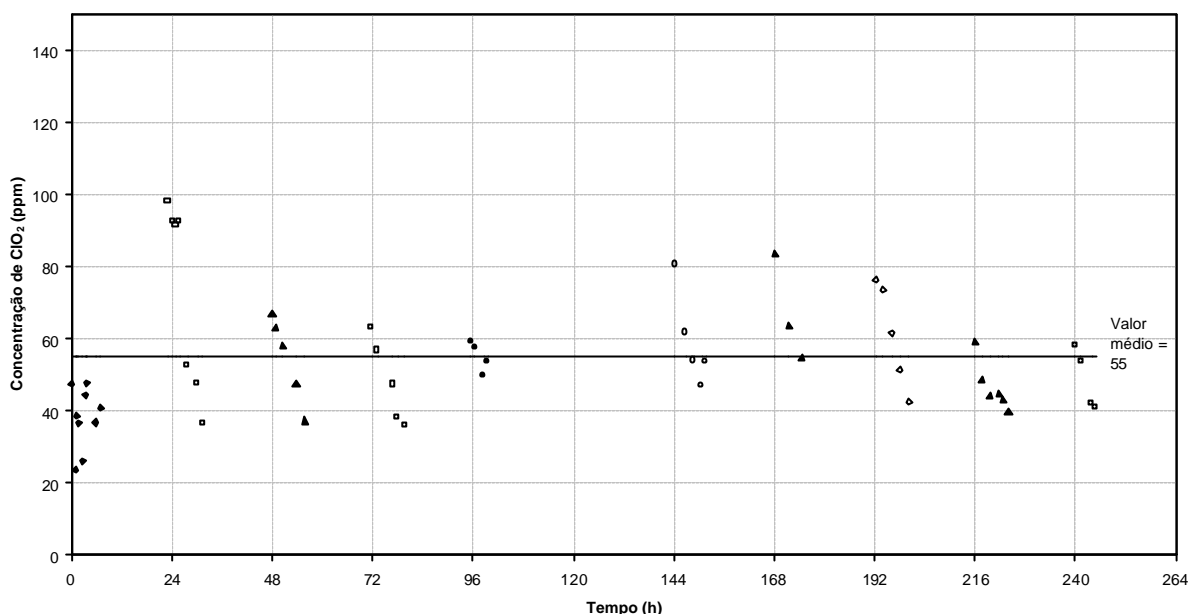


Figura 4.21: Concentração de ClO₂ durante o experimento 3.4

Nota-se que a concentração média de oxidante ficou em 55 ppm de ClO₂, valor muito próximo da média da concentração utilizada no experimento 3.3, que foi de 57 ppm.

O desempenho da membrana foi determinado através de medidas de retenção salina, fluxo permeado de água pura e permeabilidade hidráulica.

Os valores médios de retenção para a membrana nova, após a exposição ao ClO₂ e após a limpeza química da membrana, estão apresentados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7: Retenção de NaCl da membrana do experimento 3.4

Etapa do experimento	Retenção (%)
Membrana nova	99,2 ± 0,019
Após a exposição à solução de trabalho	96,9 ± 0,025
Após limpeza química	92,7 ± 0,066

Observa-se que houve um decréscimo de 6,5 pontos percentuais, da retenção, após a limpeza química, isto confirma o fato de que o ClO₂ degrada a membrana nas condições de operação deste experimento.

Os valores de fluxo permeado de água pura em função da pressão, nas três etapas do experimento 3.4, estão apresentadas na Figura 4.22. A permeabilidade hidráulica calculada a partir do ajuste dos dados de fluxo permeado, juntamente com o coeficiente de correlação, estão mostrados na Tabela 4.8.

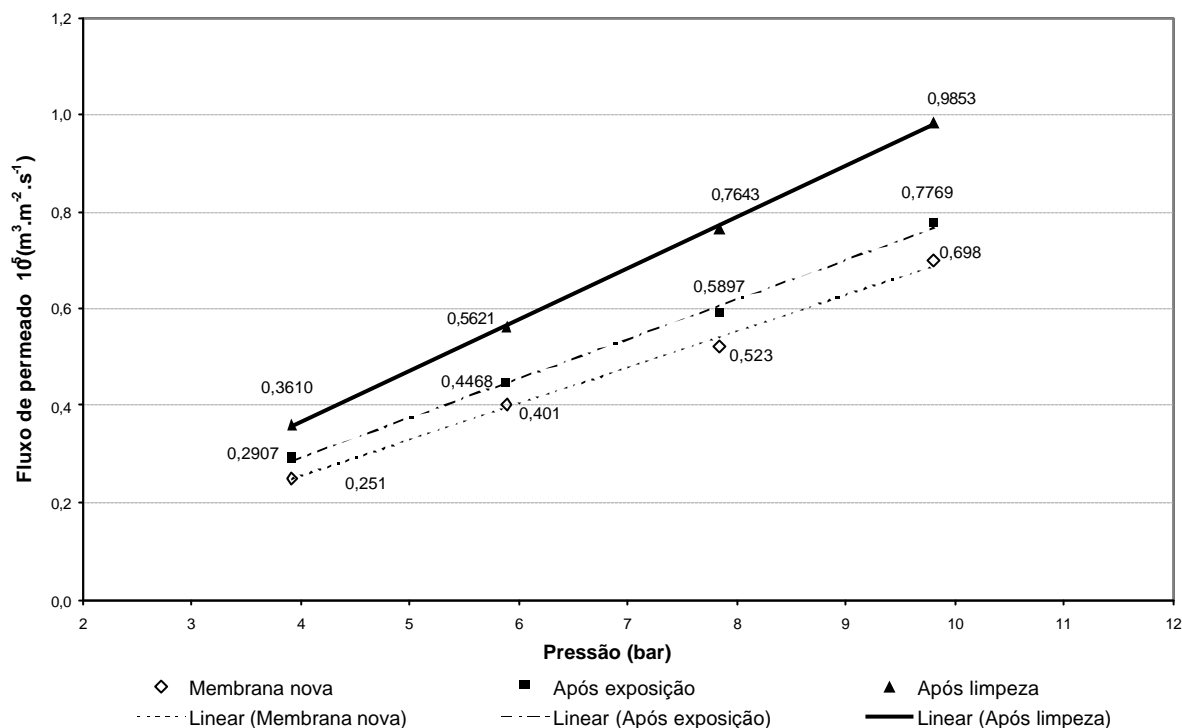


Figura 4.22: Fluxo permeado de água pura *versus* pressão no experimento 3.4

Tabela 4.8: Permeabilidade hidráulica da membrana do experimento 3.4

Etapa do experimento	$L \cdot 10^5 (\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1})$	R^2
Membrana nova	0,0747	0,995
Após a exposição à solução de trabalho	0,0817	0,997
Após limpeza química	0,1059	0,999

Observa-se que a membrana, neste experimento, apresentou um aumento da permeabilidade hidráulica após a exposição à solução de ClO₂. Este aumento da permeabilidade ficou mais evidente após a limpeza química da membrana. Da mesma forma que o experimento 3.3, os resultados de fluxo permeado em função da pressão, permeabilidade hidráulica e retenção salina, permitem concluir que ocorreu degradação da membrana de PA pela solução de dióxido de cloro nas condições operacionais deste experimento.

O fluxo de solução de ClO₂ e a retenção, durante o experimento 3.4, podem ser observados, respectivamente, nas Figura 4.23 e 4.24.

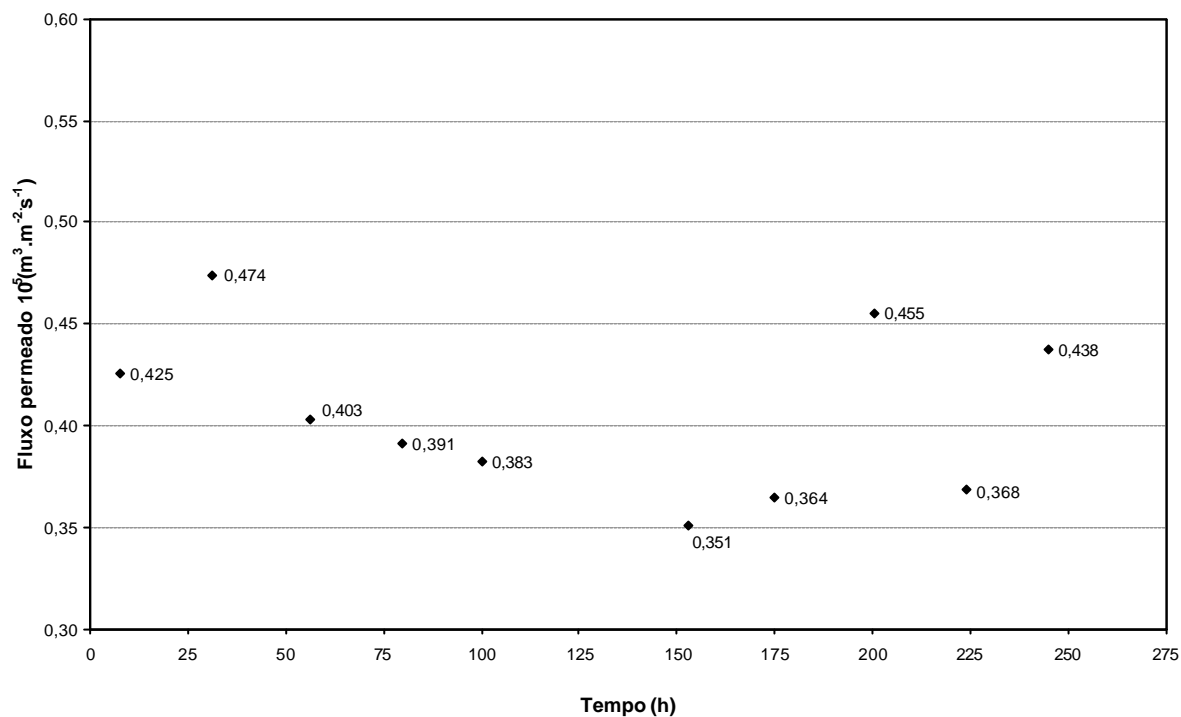


Figura 4.23: Fluxo permeado durante o experimento 3.4

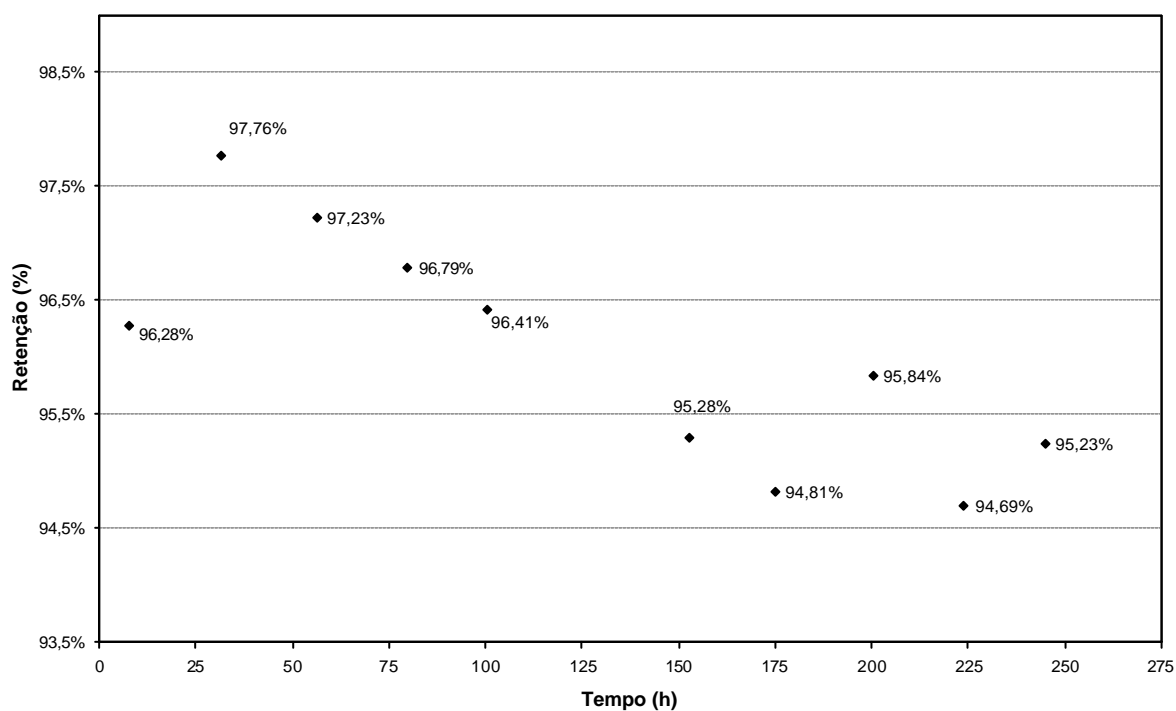


Figura 4.24: Retenção durante o experimento 3.4

O comportamento do fluxo permeado durante a exposição à solução de ClO₂ não indica mudança significativa nas propriedades da membrana. Inicialmente se observa uma queda no fluxo permeado, retornando, no final do experimento, a valores próximos aos iniciais. Isto pode ser justificado pelo fato que os fenômenos de degradação e formação de

depósito sobre a membrana, acontecem simultaneamente, causando efeitos contrários no fluxo permeado.

Por outro lado, os resultados apresentados na Figura 4.24 mostram a queda na retenção salina, indicando a degradação progressiva da membrana.

Os dados de desempenho da membrana do experimento 3.4 mostram uma diminuição na retenção salina da membrana de 6,5%, após a exposição ao ClO₂. A diminuição na retenção salina de 4,3% foi observada no experimento 3.3. O aumento do fluxo permeado foi observado em ambos experimentos, 3.3 e 3.4. Pode-se dizer que o experimento 3.4 confirma os resultados observados no experimento 3.3, que nas condições operacionais utilizadas, ocorre a degradação da membrana de PA.

4.3.5 Experimento 3.5 – com solução ácida

Nos experimentos de longa duração, a membrana foi exposta a uma solução de alimentação com pH ajustado entre 3,5 e 4,0. O experimento 3.5 foi realizado com o objetivo de avaliar a influência desta faixa de pH no desempenho da membrana de PA, pois este valor de pH está próximo do limite inferior, pH 4, indicado pelo fabricante. A solução de alimentação do sistema de OI foi preparada com água deionizada, 2000 ppm de NaCl e o ajuste do pH foi realizado através da adição de solução 0,1 mol.L⁻¹ de HCl.

A Figura 4.25 apresenta as verificações de pH da solução de alimentação realizadas durante o período de operação do sistema de OI.

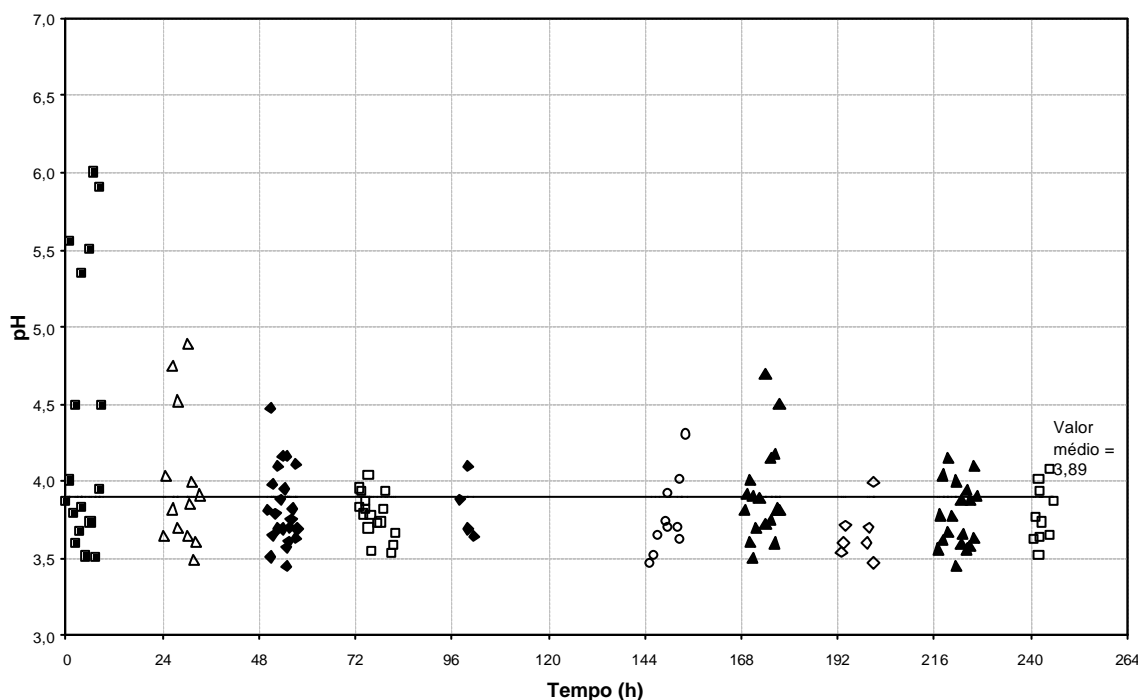


Figura 4.25: pH da solução de alimentação durante o experimento 3.5

Pode-se observar que no primeiro dia de exposição da membrana à solução ácida (primeiras 24 horas de experimento) ocorreram grandes variações do pH da solução, indicadas pela rápida elevação do pH, dificultando a sua manutenção na faixa desejada.

Uma das hipóteses que explica este comportamento da solução é o chamado efeito do íon comum. Este efeito ocorre quando é adicionado a uma solução de um ácido, um sal com o mesmo ânion, neste caso, NaCl adicionado à solução de HCl. A adição do sal gera a diminuição do grau de ionização do ácido, por consequência, a diminuição da concentração de íons H⁺, ocasionando o aumento do pH da solução. Portanto, a partir do segundo dia não foi mais adicionado NaCl à solução de alimentação, conforme pode ser observado o pH ficou bem mais estável e não foi mais possível verificar a retenção salina durante o período de exposição da membrana.

A Tabela 4.9 apresenta a média de 6 valores da retenção da membrana nova, após a exposição à solução de alimentação e após a limpeza química.

Tabela 4.9: Retenção de NaCl da membrana do experimento 3.5

Etapa do experimento	Retenção (%)
Membrana nova	98,2 ± 0,052
Após a exposição à solução ácida	98,3 ± 0,019
Após limpeza química	98,3 ± 0,019

Os resultados da retenção da membrana indicam que não ocorreu degradação da membrana, pois não houve diminuição na retenção após a exposição da membrana à solução ácida e após a limpeza química.

Na Figura 4.26 estão apresentados os valores de fluxo permeado de água pura em função da pressão transmembrana.

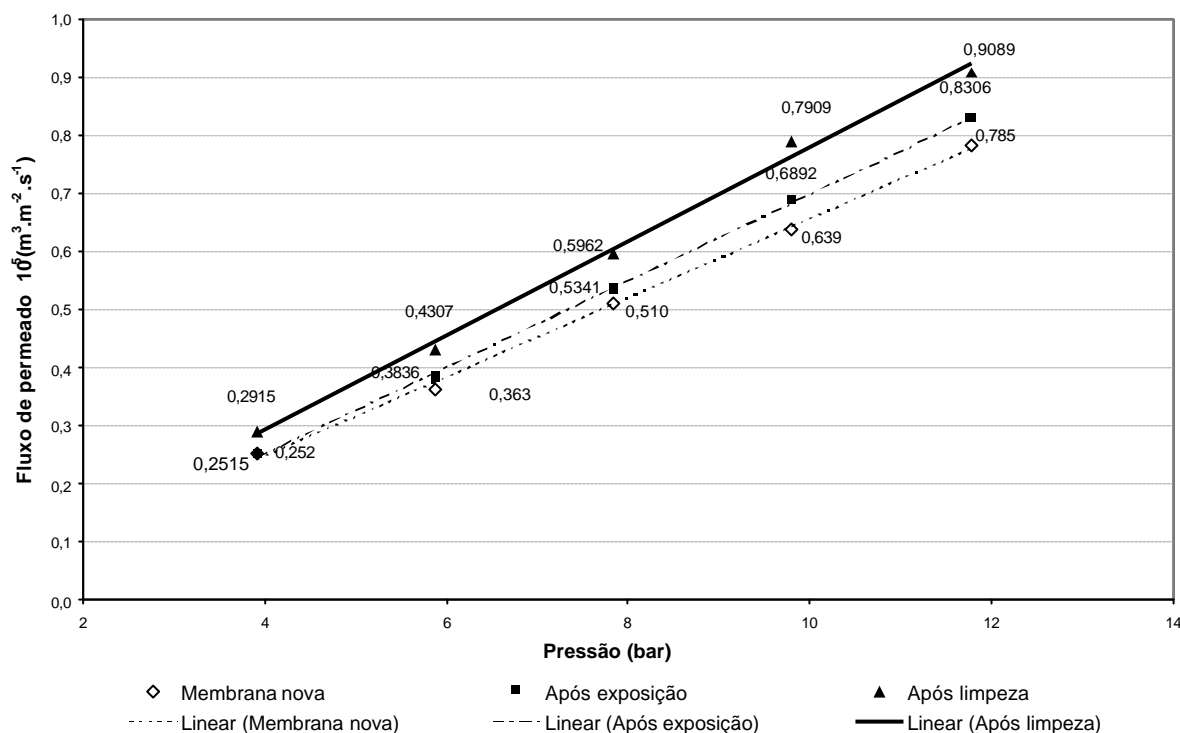


Figura 4.26: Fluxo permeado de água pura *versus* pressão no experimento 3.5

O ajuste dos dados de fluxo permeado da Figura 4.26, permite calcular os valores de permeabilidade hidráulica da membrana apresentados na Tabela 4.10.

Tabela 4.10: Permeabilidade hidráulica da membrana do experimento 3.5

Etapa do experimento	$L \cdot 10^5 (\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1})$	R^2
Membrana nova	0,0683	0,998
Após a exposição à solução de trabalho	0,0746	0,999
Após limpeza química	0,0813	0,995

O comportamento do fluxo permeado de água pura e o aumento da permeabilidade hidráulica da membrana após a exposição à solução de alimentação e após a limpeza química, poderiam indicar degradação de membrana, ou a remoção de alguma substância que aderiu à membrana durante o armazenamento. Devido ao fato da retenção da membrana permanecer constante em todas as etapas deste experimento, conclui-se que não ocorreu degradação da membrana nas condições operacionais do experimento 3.5. O aumento da permeabilidade hidráulica após a limpeza química, indica que houve formação de depósito sobre a membrana durante a exposição à solução de alimentação.

Neste experimento não foram observadas alterações no desempenho da membrana que foi exposta a água deionizada com pH ajustado entre 3,5 e 4,0 com solução 0,1 mol.L⁻¹ de HCl. Assim, conclui-se que o fato do sistema operar numa faixa de pH inferior a recomendada

pelo fabricante da membrana não interferiu no desempenho da membrana durante o período de exposição e nas condições de operação dos experimentos de longa duração.

4.3.6 Análise Comparativa entre os experimentos de longa duração

Na realização dos experimentos de longa duração (3.1, 3.2, 3.3, 3.4 e 3.5) utilizaram-se pedaços diferentes de membrana, isto é, um pedaço novo do mesmo tipo de membrana com características de permeabilidade e retenção iniciais próprias.

A comparação dos resultados obtidos para permeabilidade hidráulica e retenção salina em cada etapa dos cinco experimentos está apresentada nas Figuras 4.27 e 4.28. Observa-se que ocorreram alterações nas características das membranas de PA, após a exposição ao ClO₂ e ao cloro livre indicadas através da mudança da permeabilidade hidráulica e da retenção salina com solução padrão de NaCl.

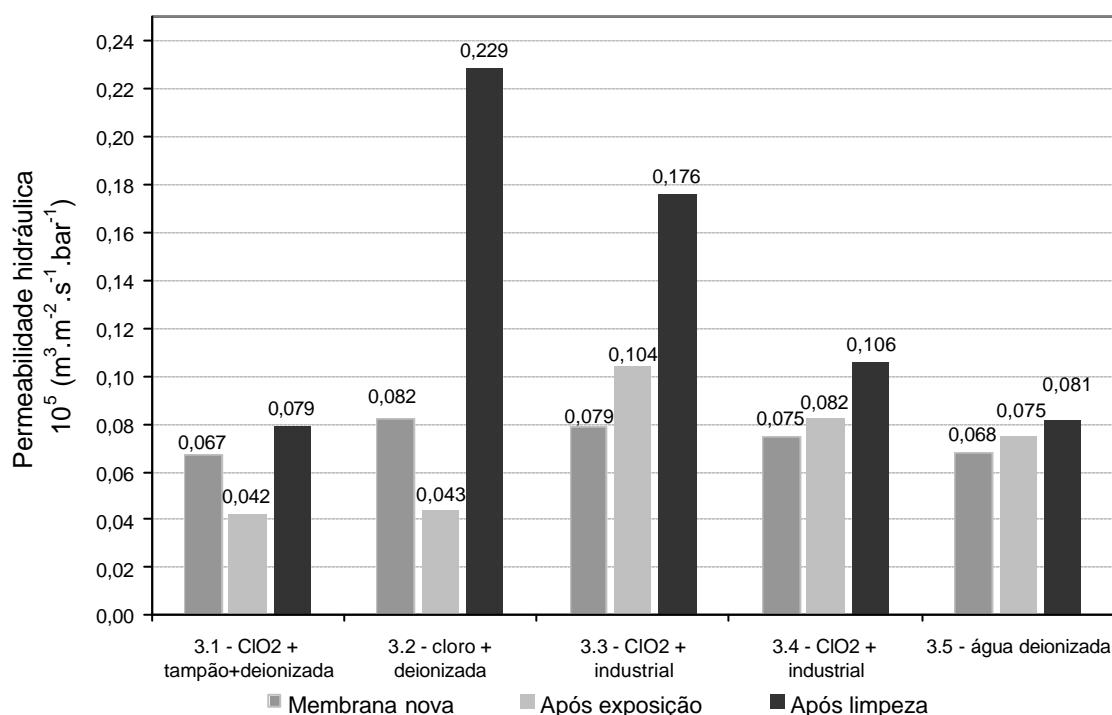


Figura 4.27: Permeabilidade de água pura das membranas para os experimentos de longa duração

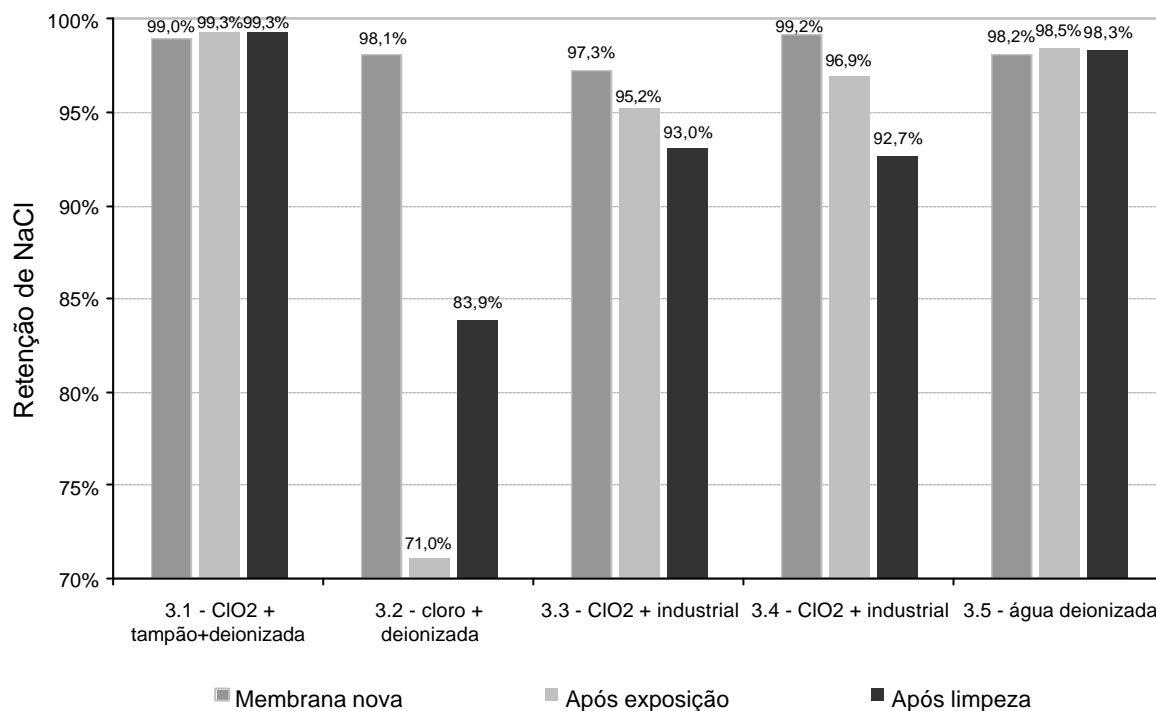


Figura 4.28: Retenção de solução padrão de NaCl para os experimentos de longa duração

Nos experimentos 3.1 e 3.2 ocorreu uma diminuição do fluxo permeado de água pura após exposição à solução de trabalho e, após limpeza química um aumento de fluxo num nível maior que o inicial, sendo muitíssimo maior para o experimento 3.2, onde foi utilizado hipoclorito de sódio. Nos experimentos 3.3 e 3.4 o fluxo permeado aumentou gradativamente. Como as condições de operação e o fluxo permeado inicial não foram muito diferentes, a composição das soluções de trabalho pode ser considerada a responsável pelo comportamento do fluxo permeado observado. Além disso, durante os experimentos foi observada a formação de um depósito de material proveniente da corrosão do sistema e da precipitação de substâncias presentes na corrente de alimentação sobre a membrana. Esta observação explica o aumento do fluxo após a limpeza química.

O fluxo permeado pode aumentar com a degradação da membrana e diminuir com a formação do depósito sobre a mesma. Estes fenômenos acontecem ao mesmo tempo durante os experimentos de longa duração. Isso explica a inexistência de um padrão para o comportamento do fluxo permeado, que varia de acordo com a predominância de cada fenômeno. Nos experimentos 3.1 e 3.2, a permeabilidade de água pura, após a exposição ao oxidante, diminuiu e, nos experimentos 3.3 e 3.4 aumentou.

Pela análise dos resultados de retenção apresentados na Figura 4.28, observa-se que a retenção manteve-se praticamente constante durante o experimento 3.1. No experimento 3.2 a retenção diminuiu muito após a exposição à solução de hipoclorito recuperando-se, até um nível menor do que o inicial, após limpeza química. Já, nos experimentos 3.3 e 3.4 ocorreu uma diminuição gradativa da retenção salina.

Os resultados obtidos no experimento 3.2, com solução de hipoclorito de sódio, quando comparados com aqueles obtidos nos experimentos 3.1, 3.3 e 3.4, com solução de ClO₂, indicam que a degradação da membrana, promovida pelo cloro livre é muito maior que a do ClO₂, nas condições experimentais deste trabalho. Nos experimentos 3.3 e 3.4, a retenção teve uma diminuição entre 4,3 e 6,5%, no experimento 3.1 a retenção manteve-se estável e no experimento 3.2, ocorreu uma diminuição de cerca de 14% da retenção de NaCl.

Os resultados de retenção salina obtidos no experimento 3.2, indicam uma melhora significativa na retenção de NaCl após a limpeza química, de 71,0 para 83,9%. A permeabilidade aumentou significativamente de 0,043 para $0,229 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$. Para o entendimento destes resultados, é importante salientar que os mecanismo de transporte do soluto e do solvente são diferentes. Desta forma, o aumento da permeabilidade de água pura não implica em um aumento correspondente na passagem de sais através da membrana, o que explica a alteração da retenção de sais.

Ao comparar os resultados das medidas de desempenho das membranas que sofreram exposição ao ClO₂, observa-se que, no experimento 3.1, a membrana não apresentou qualquer sinal de degradação, ao contrário dos experimentos 3.3 e 3.4, onde ocorreram queda na retenção salina e aumento significativo da permeabilidade hidráulica. As causas para esta diferença no desempenho das membranas estão relacionadas a diferenças na pressão osmótica e composição química da alimentação.

A Figura 4.29 mostra o comportamento do fluxo permeado da solução de trabalho e o fluxo da água pura com a membrana nova, na pressão de 7,84 bar, nos experimentos 3.1, 3.3 e 3.4.

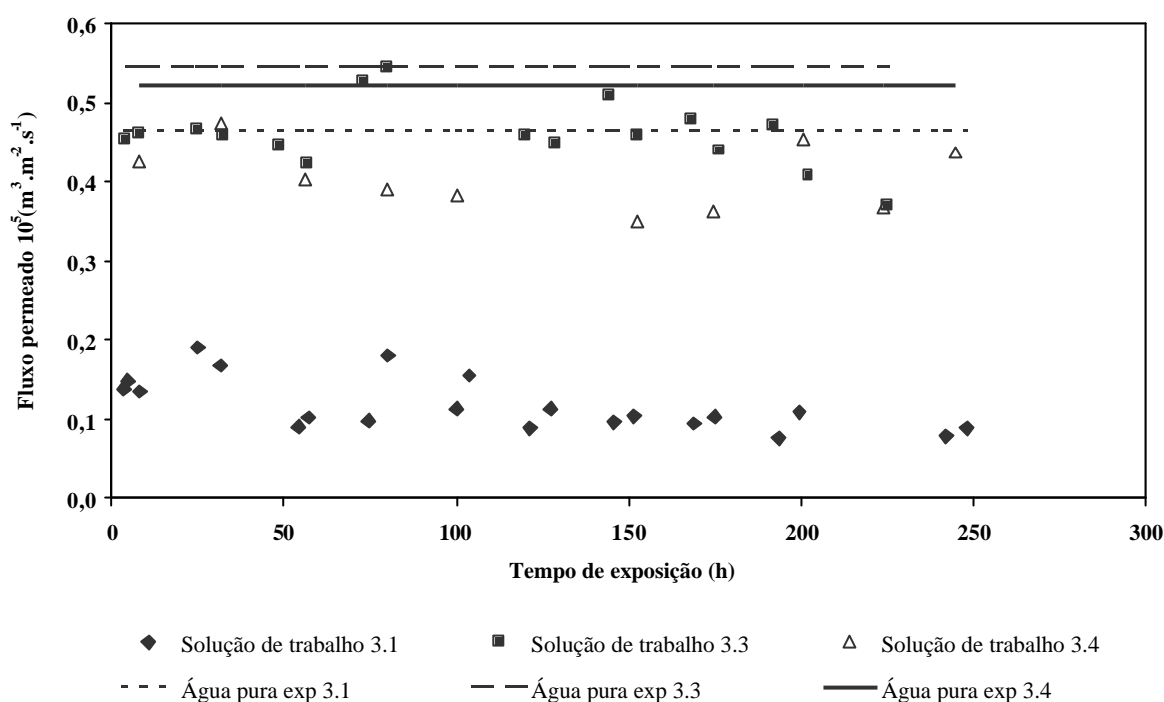


Figura 4.29: Fluxo permeado de solução de trabalho e água pura durante os experimentos 3.1, 3.3 e 3.4

Nota-se que o fluxo permeado da solução de trabalho do experimento 3.1 é muito menor que o fluxo de água pura. Esse comportamento não é observado nos experimentos 3.3 e 3.4.

Em relação à composição química das soluções de trabalho, a concentração média de CLO₂ esteve entre 55 e 57 ppm, para estes experimentos. As diferenças entre os mesmos, ocorreram em relação à solução tampão e ao solvente utilizado. O experimento 3.1 utilizou solução tampão de fosfato e água deionizada como solvente. Os experimentos 3.3 e 3.4 não utilizaram solução tampão e utilizaram água industrial como solvente.

Conclui-se que a solução tampão de fosfato adicionado em grande quantidade contribuiu para a queda do fluxo permeado da solução de trabalho no experimento 3.1, observada na Figura 4.8. Existem duas possíveis explicações para a diminuição do fluxo permeado provocada pelo tampão de fosfato: o aumento da viscosidade e/ou o aumento da pressão osmótica da solução de trabalho. Além disso, a concentração de íons presentes na água industrial não interferiu de maneira significativa a pressão osmótica das soluções de trabalho dos experimentos 3.3 e 3.4.

Foram determinadas a viscosidade das soluções de fosfato, NaCl e água deionizada, sendo os dados destas análises apresentados no Apêndice B. Os resultados indicam que os íons presentes nestas soluções (fosfato, cloreto, sódio), não causam um aumento significativo na viscosidade quando comparada com a da água deionizada. Portanto, atribui-se a diferença de fluxo permeado entre água e solução de trabalho, mais acentuada no experimento 3.1, ao efeito da pressão osmótica, a qual depende da concentração de íons presentes.

Capítulo 5

Análise preliminar do comportamento de um sistema de OI industrial na presença de ClO_2

Neste capítulo estão apresentados alguns resultados do comportamento do sistema de OI industrial da empresa Y quando a corrente de alimentação passou a conter um residual de dióxido de cloro. É importante esclarecer que estes resultados são influenciados por uma série de outros fatores, além do residual de ClO_2 , e portanto, alterações no desempenho da membrana não podem ser avaliadas apenas como uma função deste agente desinfetante. O objetivo deste capítulo é ilustrar o uso de ClO_2 em uma planta industrial de tratamento de água e avaliar o seu efeito sobre as membranas de PA, quando estão presentes substâncias geralmente encontradas em águas captadas de fontes naturais.

5.1 Introdução

Os experimentos realizados em um sistema de OI em escala de laboratório demonstraram que a degradação das membranas de PA expostas a soluções de ClO_2 é influenciada pela composição da solução de alimentação. Não é possível afirmar que a degradação das membranas de PA obedeça uma relação linear com a variável ppm.h (concentração de ClO_2 x tempo de exposição ao oxidante). Desta forma, testes realizados com ClO_2 , presente em alta concentração na solução de alimentação do sistema OI, em um tempo reduzido de exposição da membrana, podem não representar os efeitos produzidos por uma exposição em baixa concentração em um tempo maior de exposição da membrana de PA à solução de ClO_2 , situação típica de um processo industrial de tratamento de água.

Neste cenário destaca-se a importância da avaliação da exposição de membranas de poliamida em um sistema que reproduza as condições normais de operação em escala industrial.

5.2 Descrição do sistema de desmineralização de água industrial

A empresa Y utiliza água desmineralizada nas células eletrolíticas de produção de clorato de sódio, pois água contaminada com íons prejudica a eficiência dos eletrodos, aumentando o consumo de energia elétrica, o que representa a maior parte do custo do processo.

O sistema de desmineralização de água é dividido em três etapas: o pré-tratamento, osmose inversa e o pós-tratamento.

A Figura 5.1 apresenta um fluxograma simplificado do sistema de desmineralização de água da empresa, após a etapa de clarificação da água bruta.

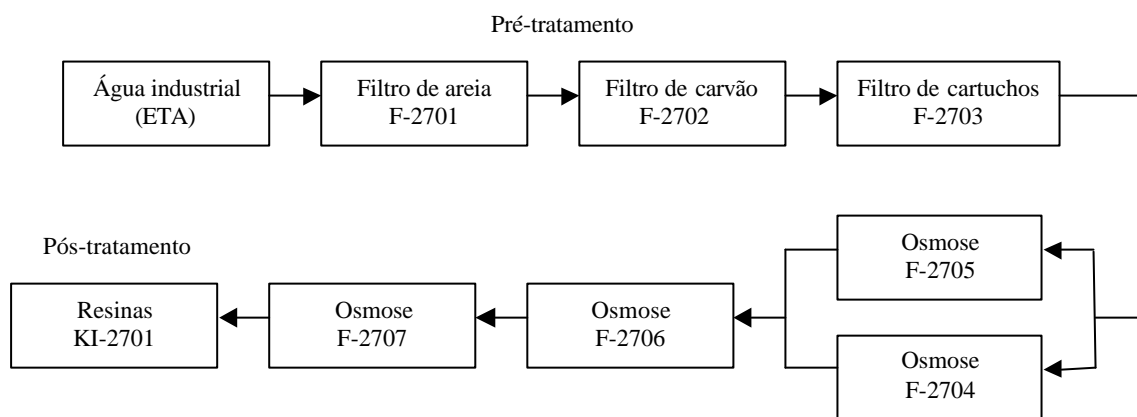


Figura 5.1: Fluxograma simplificado do sistema de desmineralização de água da empresa Y

5.2.1 Pré-tratamento

Água bruta é bombeada do rio e passa por um processo convencional de clarificação onde são dosados os produtos químicos, dióxido de cloro e coagulantes. As concentrações dos produtos químicos são ajustadas manualmente, de acordo com análise da água bruta. A água, após a coagulação e floculação, sofre sedimentação passando a ser denominada água clarificada.

A água clarificada é armazenada em um tanque e bombeada para um sistema específico de pré-tratamento da OI, conforme as seguintes etapas:

1. filtração em filtros pressurizados de areia e antracito estratificados;
2. filtração e descloração em filtros pressurizados de carvão ativado (esta etapa é suprimida quando não for necessária a retirada do oxidante da alimentação do sistema);
3. filtração em filtro de cartuchos com retenção de partículas de até 3µm.

O sistema de pré-tratamento da alimentação da OI conta ainda com um sistema para dosar produtos químicos na corrente de alimentação após o filtro de cartuchos. Os produtos químicos adicionados têm por finalidade ajustar o pH e dispersar partículas.

5.2.2 Sistema de OI

O sistema de OI é composto por 3 estágios. A água filtrada é dividida em duas correntes e alimenta os dois vasos de OI que compõe o primeiro estágio, cada um com 3 módulos espirais de membranas de poliamida. O segundo e o terceiro estágios possuem 1 vaso de pressão, também com 3 módulos de membranas em cada um. A corrente do rejeito (concentrado) de cada estágio alimenta o subsequente, aumentando a recuperação global do sistema. Parte da corrente do rejeito do terceiro estágio é aproveitada como água de *make up* da torre de resfriamento e o restante é descartado como efluente industrial. As correntes permeadas de todos dos três estágios são unidas em uma única tubulação seguindo para o pós-tratamento.

5.2.3 Pós-tratamento

A corrente permeada dos três estágios do sistema de OI passa por um polimento através do processo de troca iônica com a finalidade de diminuir a concentração residual de contaminantes. Este processo é realizado em um vaso contendo leito misto de resinas catiônica e aniônica.

A resina catiônica remove os cátions presentes, como cálcio, magnésio e sódio. A resina aniônica remove dióxido de carbono, bicarbonatos, carbonatos, cloretos, sílica e outros ânions presentes. As resinas, além de íons, removem quantidades consideráveis de matéria orgânica e outras partículas presentes. A remoção é um processo complexo que envolve interações destes compostos com a estrutura do polímero da resina.

As resinas perdem a eficiência com o tempo de operação do sistema, devido a saturação de íons na sua superfície. Para recuperar a sua eficiência, são realizados procedimentos de retrolavagem e regeneração com produtos químicos. Estes procedimentos geram uma grande quantidade de efluentes, por isso a importância de prolongar o tempo de campanha das resinas, através da elevada qualidade da água permeada das membranas.

5.3 Materiais e métodos

Os materiais considerados mais importantes para o desenvolvimento deste trabalho são as membranas de poliamida e a água de alimentação do sistema de OI. Os métodos analíticos, a metodologia de limpeza e a metodologia de avaliação do desempenho do sistema de OI empregados são descritos separadamente.

5.3.1 Descrição das membranas utilizadas

As membranas utilizadas até o início do teste no sistema de OI da empresa Y, eram membranas assimétricas, compostas de poliamida, em módulo espiral, fabricadas pela DOW CHEMICAL, modelo FILMTEC BW30LE-440, com a seguinte especificação:

- área superficial da membrana: 41 m²;
- taxa volumétrica: 1,83 m³.h⁻¹;
- fluxo permeado: 4,46x10⁻² m³.m⁻².h⁻¹;
- retenção salina: 99,0%.

O fluxo permeado e a retenção salina foram determinados nas seguintes condições operacionais: solução de alimentação de 2000 ppm de NaCl, temperatura de 25 °C, pH igual a 8, pressão transmembrana igual a 10,3 bar e 15% de recuperação. Maiores detalhes sobre esta membrana encontram-se no AnexoA.

Como o desempenho das membranas já estava insatisfatório, a empresa Y decidiu substituir as membranas existentes por novas. Por questões econômicas, a empresa decidiu adquirir membranas fabricadas pela TRISEP, modelo 8040-X201-TSA, com a seguinte especificação:

- assimétricas, compostas de poliamida;
- área superficial da membrana: 33,4 m²;
- taxa volumétrica: 0,75 m³.h⁻¹;
- fluxo permeado: 2,24x10⁻² m³.m⁻².h⁻¹;
- retenção salina: 99,5%.

O fluxo permeado e a retenção salina foram determinadas nas mesmas condições operacionais descritas, exceto para a pressão transmembrana que foi igual a 15,5 bar. Observa-se que estas membranas apresentam um fluxo permeado menor, apesar de testadas em uma pressão transmembrana mais elevada, porém uma retenção salina maior. Isto significa que a empresa optou por um ganho em retenção às custas de um gasto maior em energia para a mesma recuperação. Maiores detalhes sobre a membrana encontram-se no Anexo A.

5.3.2 Características da água de alimentação do sistema de OI

As características da água de alimentação do sistema de OI foram verificadas, através da análise de uma amostra que apresentou pH igual a 7,10, condutividade elétrica de

$187\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ e turbidez igual a 0,6 NTU. A concentração dos principais compostos presentes na água, e que são importantes na análise do desempenho do sistema de OI, estão apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1: Composição da água de alimentação

Composto	Concentração (ppm)
Ca^{+2}	5,68
Mg^{+2}	0,01
Na^{+1}	42,46
K^{+1}	4,30
NH_4^{+1}	0,00
Ba^{+2}	0,00
Sr^{+3}	0,00
CO_3^{-2}	0,02
HCO_3^{-1}	29,99
SO_4^{-2}	11,00
Cl^{-1}	53,20
F^{-1}	0,00
NO_3^{-1}	1,20
SiO_2	3,20
TDS	151,05

Os resultados das análises químicas da água indicam que não existe necessidade de adição de um dispersante para a alimentação do sistema de OI.

5.3.3 Métodos analíticos

As análises químicas necessárias para o acompanhamento do desempenho do sistema de OI foram realizadas pelo laboratório químico da empresa Y, segundo os procedimentos internos normalizados da própria empresa. Os documentos que contêm a metodologia empregada encontram-se no Anexo B.

5.3.4 Metodologia de avaliação do sistema de OI

A primeira etapa do trabalho foi a avaliação do desempenho do sistema de OI existente, tendo em vista a eficiência do pré tratamento da água de alimentação. Os parâmetros que foram monitorados em cada etapa do processo de desmineralização são: SDI, turbidez, condutividade elétrica, concentrações de sílica e cálcio, retenção salina e fluxo permeado. Após a substituição das membranas, foi iniciada a segunda etapa deste trabalho, onde foram avaliados o desempenho da membrana nova e o desempenho da mesma ao longo de 30 dias de operação do sistema de OI. A análise do desempenho foi baseada no acompanhamento dos seguintes parâmetros durante a operação da unidade industrial: pressão diferencial em cada estágio, passagem de sais, passagem de sílica e fluxo permeado. Estes são

indicadores diretos do desempenho do sistema e indicam a formação de *fouling* e, por consequência, a necessidade de limpeza do sistema de membranas.

Os dados da planta industrial utilizados para a avaliação do desempenho encontram-se registrados no Anexo C, sendo identificados os locais onde foram coletadas amostras para análise, conforme a codificação apresentada na Figura 5.1. Estes locais são: entrada do filtro de areia (R-732), saída do filtro de carvão ativado, somente na primeira etapa (F-2702), saída do filtro de areia, somente na segunda etapa (F-2702), saída do filtro de cartuchos (F-2703), saída da OI (F-2709) e saída do vaso de resinas de troca iônica (KI-2701). Na segunda etapa, com as membranas novas, o filtro de carvão ativado foi removido, portanto a coleta de amostra foi realizada na saída do filtro de areia.

5.3.5 Metodologia da limpeza química

O procedimento de limpeza das membranas, bem como, o momento da sua realização foram determinados pelo fabricante das membranas.

A lavagem deve ser realizada quando uma das seguintes condições for satisfeita:

- vazão de permeado normalizada 15 a 20% inferior a de partida;
- perda de carga normalizada do primeiro, segundo ou terceiro estágios superior em 15 a 20% a de partida;
- passagem de sais ou passagem de sílica normalizada superior em 50% à de partida.

O procedimento de limpeza química inicia com um enxágüe com água desmineralizada visando remover excessos de depósitos sobre a membrana. Em seguida é preparada uma solução alcalina de 20 g.L⁻¹ de EDTA, sendo o pH corrigido em 11 com NaOH. Esta solução é recirculada em contra fluxo da alimentação, isto é, no sentido do concentrado para a alimentação, por uma hora em temperatura de 40 °C, em cada estágio separadamente, começando pelo mais limpo até o mais sujo. O fluxo do escoamento tangencial deve ser de 12 m³.h⁻¹ em cada vaso de pressão e a pressão transmembrana não deve ultrapassar 5 bar. Por fim, a solução de limpeza é drenada e são realizados enxágües com água desmineralizada até que a água de alimentação apresente uma condutividade elétrica igual ou menor a 50 µS.cm⁻¹.

5.4 Resultados e discussões

A seguir são apresentados os resultados e discussões da análise do desempenho do sistema existente e após a substituição das membranas, com o acompanhamento diário dos primeiros 30 dias, do sistema de OI da empresa Y operando com um residual de ClO₂ na corrente de alimentação.

5.4.1 Análise do desempenho do sistema de OI com membranas FILMTEC degradadas

O sistema de OI da empresa Y estava operando com as membranas FILMTEC BW30LE-440 há mais de dois anos. Durante este período, foram utilizados, inicialmente o cloro e posteriormente o dióxido de cloro, como agentes desinfetantes no processo de clarificação da água.

Os resultados das análises das amostras retiradas nas várias etapas do processo encontram-se na Tabela 5.2.

Tabela 5.2: Caracterização da água nas diferentes etapas do processo quando o sistema estava operando com membranas FILMTEC

Parâmetro	Ponto de coleta				
	R-732	F-2702	F-2703	F-2709	KI-2701
pH	7,42	7,39	7,40	7,52	7,39
Turbidez (NTU)	0,62	0,62	0,60	0,34	0,12
Condutividade elétrica ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	1156,5	1145,5	1143,5	428,0	427,5
ClO_2 (ppm)	0,17	0,10	0,09	0,03	0,07
Cálcio (ppm de Ca^{+2})	-----	24,89	26,51	5,34	6,43
Sílica (ppm de SiO_2)	-----	11,13	15,20	15,41	10,91
SDI	-----	5,5	6,0	-----	-----
Ferro (ppm)	-----	-----	0,04	-----	-----
Alumínio (ppm)	-----	-----	0,06	-----	-----

O desempenho da membrana é avaliado pela retenção salina e, em especial, pela retenção de cálcio e sílica, que são os contaminantes mais críticos para o processo da empresa Y.

Os dados de condutividade elétrica da corrente de alimentação (F-2703) e do permeado (F-2709) permitem a determinação da retenção das membranas que é de 63%. Pelo mesmo método, determinou-se a retenção de sílica (0%) e a retenção de cálcio (80%).

A concentração de ClO_2 na água clarificada é baixa (0,17 ppm) e o filtro de carvão ativado mostrou-se ineficiente na sua remoção, como apontam os dados de saída do mesmo, 0,10 ppm de ClO_2 . Desta forma, conclui-se que estas membranas estavam sendo expostas ao agente oxidante.

Outro indicador que comprova a ineficiência do pré-tratamento da OI é o alto valor do SDI na entrada da OI, 6, considerado pelo fabricante da membrana impróprio para operação do sistema. A elevação do SDI e da concentração de cálcio e sílica, na saída do filtro de cartuchos, indicam a saturação do mesmo, aumentando a quantidade de sólidos suspensos, tendo como consequência a perda da qualidade da água de alimentação.

5.4.2 Análise dos dados operacionais de partida do sistema de OI com membranas TRISEP

Inicialmente foi realizada a manutenção do sistema de OI com a troca dos filtros cartuchos, retrolavagem dos filtros de areia e carvão, regeneração das resinas de troca iônica e substituição das membranas pelo modelo da série X20 da TRISEP.

A escolha do tipo e quantidade das membranas foi baseada nas variáveis de projeto determinadas pela empresa Y. Após a troca das membranas, foram realizadas as medidas de partida do sistema. A Tabela 5.3, apresenta dados das variáveis de projeto e valores de partida do sistema.

Tabela 5.3: Principais variáveis do sistema de OI

Descrição das variáveis	Projeto	Partida
Taxa permeada ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	9,0	9,0
Pressão transmembrana alim./perm. (bar)	8,30	9,70
Pressão diferencial alim./conc. (bar)	2,17	1,50
Recuperação (%)	70,0	70,87
Temperatura da alimentação ($^{\circ}\text{C}$)	25	-----
pH da alimentação	7,1	7,40
Sílica na alimentação (ppm)	3,20	6,42
Sílica no permeado (ppm)	0,04	0,43
Cálcio na alimentação (ppm)	5,68	17,53
Cálcio no permeado (ppm)	0,02	0,56

A pressão diferencial se refere a queda de pressão ao longo do escoamento tangencial à superfície da membrana (alimentação/concentrado). A pressão transmembrana refere-se à diferença de pressão entre a corrente de alimentação e a corrente permeada.

Comparando os dados de projeto com os dados de partida do sistema, percebe-se que a recuperação e a taxa permeada iniciais correspondem aos valores de projeto, a queda de pressão entre a alimentação e o concentrado inicialmente foi de 1,5 bar, apresentando um resultado melhor que o projetado, de 2,17 bar. Por outro lado, a qualidade da água de alimentação, no momento da partida do sistema, comprometeu o desempenho previsto para a membrana, pois as concentrações iniciais de cálcio e sílica são muito maiores que as concentrações consideradas no projeto do sistema. Este fato compromete diretamente a qualidade da água produzida, pois as concentrações de sílica e cálcio no permeado na partida do sistema foram maiores que as estimadas pelo projeto. Além disso, com concentrações de sílica e cálcio elevadas, a tendência ao *fouling* aumenta, e conseqüentemente a frequência das limpezas também aumenta.

Os dados da Tabela 5.3 indicam que na partida do sistema, foi necessária uma maior pressão transmembrana que a calculada no projeto. A concentração de íons na corrente de alimentação na partida foi maior que a calculada no projeto, podendo ocasionar um aumento de pressão osmótica, que dever ser compensado com o aumento da pressão transmembrana para manter a mesma taxa de permeação.

As medidas de partida do sistema também são utilizadas no processo de normalização dos dados. Normalização é um procedimento matemático para corrigir valores de produção atual para condições padrões (usualmente condições de partida do processo). Os efeitos de temperatura, pressão e concentração são incorporados na equação de normalização. A análise dos dados normalizados fornece valiosas informações do andamento do processo, como por exemplo, a necessidade de limpeza das membranas.

O sistema foi monitorado durante 30 dias e as características da água foram registradas em cada etapa do processo de desmineralização. Os dados obtidos da planta industrial e a sua normalização encontram-se tabelados no Anexo C.

O sistema iniciou a operação com as membranas novas no dia 07/11/2003 e, somente no dia 11/11/2003, o filtro de carvão foi desconectado do sistema. Este procedimento resultou em um aumento da concentração residual de ClO_2 na corrente de alimentação do sistema de OI. A Figura 5.2 apresenta os resultados das análises de concentração de ClO_2 realizadas nas amostras retiradas após o filtro de cartuchos, isto é, na corrente que entra no sistema de OI, durante os 30 dias de monitoramento do processo..

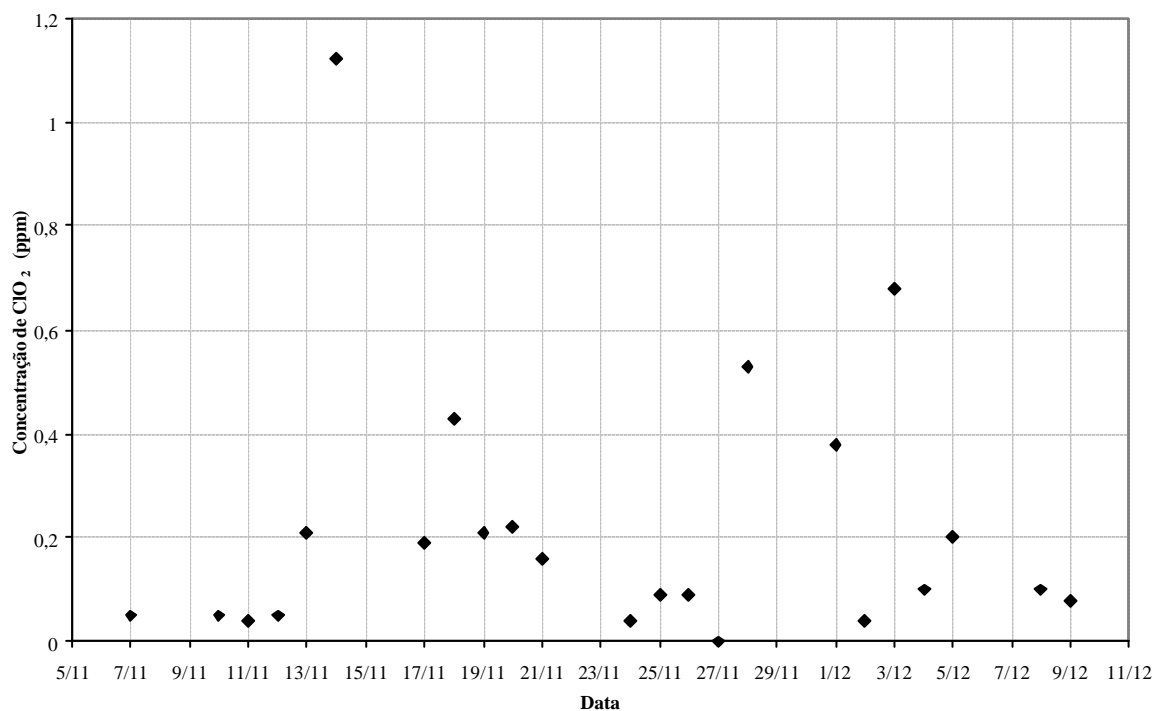


Figura 5.2: Concentração de ClO_2 na alimentação do sistema de OI durante 30 dias de operação

As amostras de água foram coletadas apenas uma vez por dia. Os dados da concentração do ClO_2 na alimentação do sistema de OI apresentam grande variação, sugerindo que uma verificação diária pode não ser representativa para todo o tempo de operação. Assim, a quantificação da exposição das membranas ao ClO_2 não pode ser realizada de forma adequada.

O desempenho do sistema de OI foi acompanhado através dos seguintes parâmetros normalizados: vazão de permeado, retenção salina e retenção de sílica.

Como definido anteriormente, a retenção de um determinado componente é uma função das concentrações deste componente na corrente de alimentação e na corrente de permeado. A empresa Y apresenta na sua folha de dados um parâmetro equivalente à retenção denominado passagem de sais (passagem de sais = $(1 - \text{retenção}) = C_p/C_b$). Para o cálculo deste parâmetro é utilizado como concentração *bulk* o valor da concentração de entrada da corrente de alimentação. Este procedimento negligencia os efeitos de mudança da concentração a medida que a água permeia a membrana. A retenção calculada desta maneira será menor que a retenção real do sistema. O tamanho da variação dependerá da recuperação do sistema de OI.

Outra maneira é calcular a concentração média entre as concentrações da alimentação e do rejeito. Os valores obtidos por este método são mais próximos da retenção do sistema. Este método também normaliza mudanças na retenção salina que ocorrem devido a mudanças na recuperação do sistema de OI.

Byrne (1995) estima a concentração no rejeito usando a recuperação do sistema e considera que os sólidos dissolvidos totais são concentrados no rejeito. Quanto maior a retenção salina da membrana, maior a validade desta aproximação.

Para análise dos dados da planta neste estudo, optou-se por estimar a concentração *bulk* através de um balanço de massa entre as correntes de alimentação, rejeito e permeado.

A formação de *fouling* no sistema foi verificada através dos dados de vazão do permeado, perda de carga em cada estágio da osmose e passagem de sílica e sais pela membrana. Estes dados são apresentados na forma de gráficos, onde são estabelecidos os limites indicativos de limpeza das membranas.

A Figura 5.3 apresenta os dados de vazão do permeado normalizada ao longo de 30 dias de operação do sistema de OI.

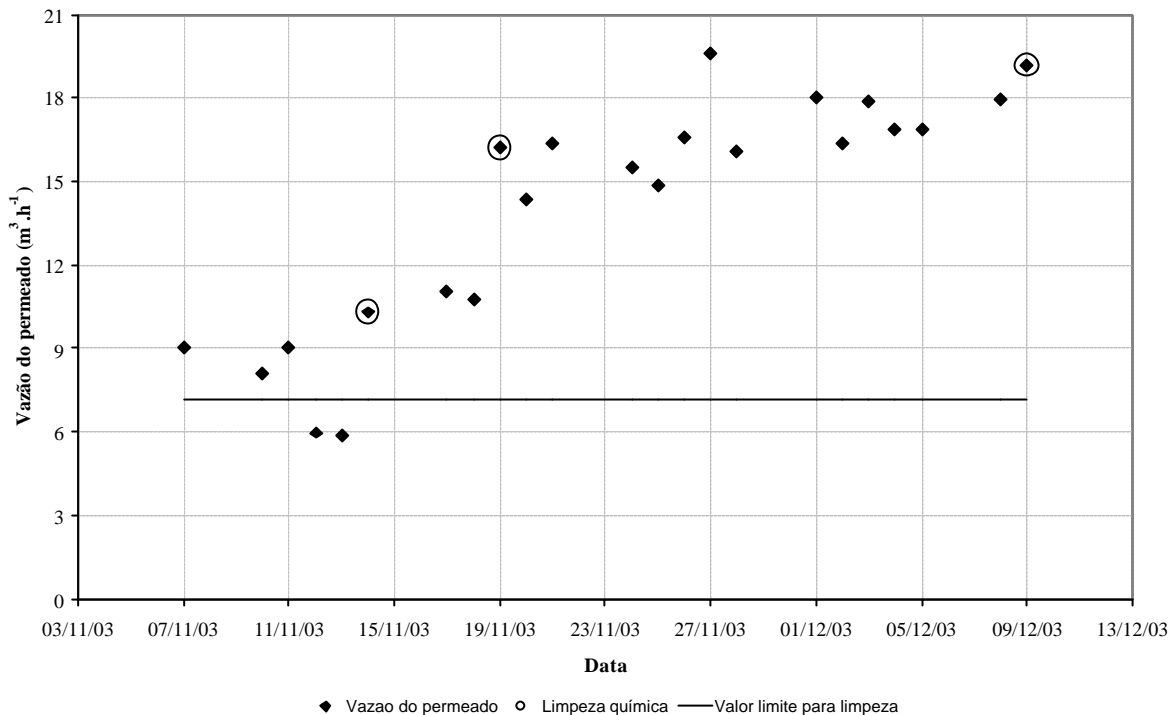


Figura 5.3: Vazão do permeado normalizada durante 30 dias de operação do sistema de OI

Os pontos circulos representam o primeiro dado coletado após a limpeza química do sistema. A reta apresentada na Figura 5.3 representa 20% de redução da taxa permeada inicial. Caso a vazão do permeado atingir um valor abaixo deste limite, é sugerida a limpeza química do sistema.

Pode-se observar que o fluxo permeado aumenta com o tempo, sendo esta uma característica indicativa de degradação da membrana. A tendência de crescimento apresenta a forma de degrau, onde a limpeza química do sistema pode ser relacionada a um ponto de inflexão. Inicialmente o fluxo permeado apresenta a tendência de decréscimo, possivelmente pela formação do *fouling*, e após a limpeza, apresenta um grande salto, atingindo um valor superior ao de partida do sistema, indicando a degradação da membrana. Esta degradação pode ser devida também ao procedimento de limpeza adotado.

A Figura 5.4 apresenta a retenção salina normalizada durante os primeiros 30 dias de operação do sistema com as membranas novas.

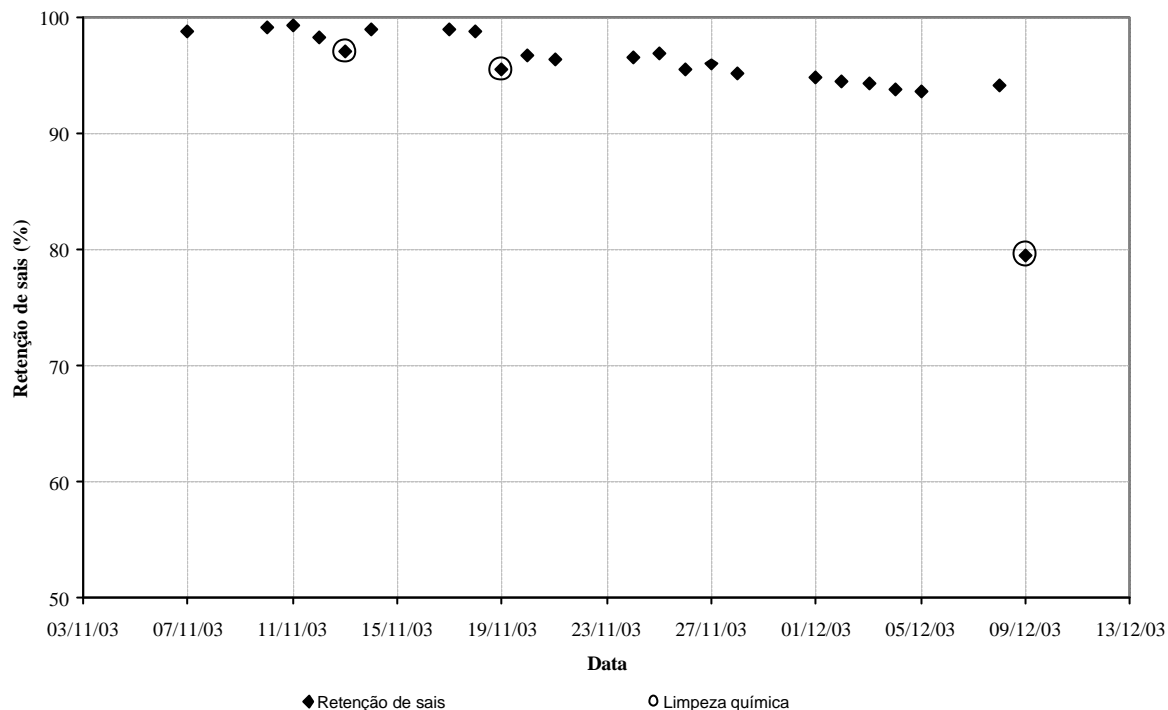


Figura 5.4: Retenção salina normalizada durante 30 dias iniciais de operação do sistema de OI

A retenção salina diminui durante a operação do sistema de OI. Esta queda da retenção e o aumento da vazão do permeado caracterizam a degradação da membrana. Nota-se que o comportamento da retenção foi similar ao da vazão de permeado, onde a alteração do desempenho da membrana é evidenciada após a limpeza química, indicada pelo dado circulado no gráfico da Figura 5.4.

A Figura 5.5 apresenta a retenção de sílica do sistema de OI, durante 30 dias de operação.

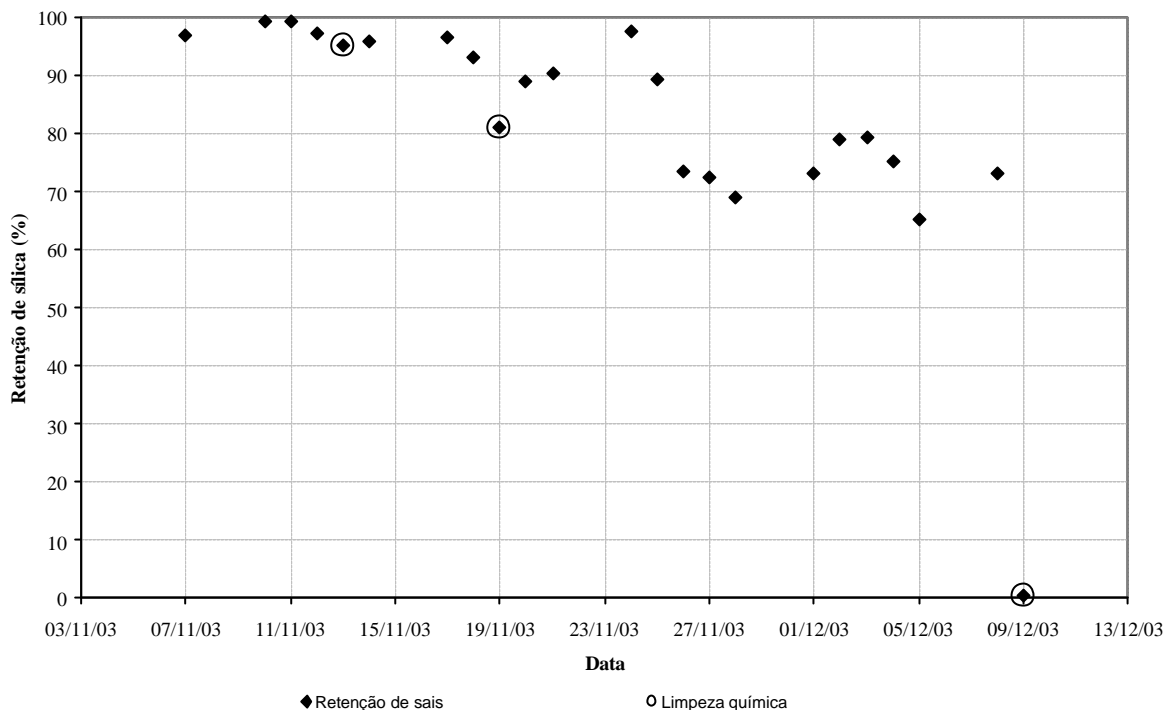


Figura 5.5: Retenção de sílica normalizada durante 30 dias de operação do sistema de OI

A retenção de sílica normalizada apresentou uma queda muito mais acentuada que a observada na retenção de salina. É importante salientar que, após a terceira limpeza química, o sistema perdeu a capacidade de reter sílica.

Segundo Byrne (1995), o desempenho das membranas de poliamida pode ser afetado por soluções de limpeza em pH extremo. Segundo o autor, soluções alcalinas com pH maiores que 11 podem causar um aumento no fluxo permeado e diminuição da retenção salina, sendo que o desempenho deve ser restabelecido após alguns dias de operação. Este comportamento não foi observado, pois os dados de retenção salina apresentados na Figura 5.4 não retornaram aos níveis semelhantes ao de partida do sistema, confirmando a degradação das membranas.

Um teste, detalhado no Apêndice D, em uma unidade de OI de laboratório, realizado com uma membrana plana de PA, mostrou que uma membrana nova de PA não teve seu desempenho alterado pela realização de quatro procedimentos de limpeza com EDTA. Este resultado indica que o procedimento de limpeza isoladamente não degrada a membrana nova. A degradação da membrana observada após os procedimentos de limpeza, pode estar relacionada com a remoção de depósitos sobre a membrana ou com interações do agente de limpeza com outras substâncias.

O SDI é utilizado para medir o potencial de *fouling* coloidal de águas de alimentação do sistema de OI, pois mede a tendência de “entupimento” da membrana pelas partículas presentes na água. Os dados de SDI são apresentados no gráfico da Figura 5.6.

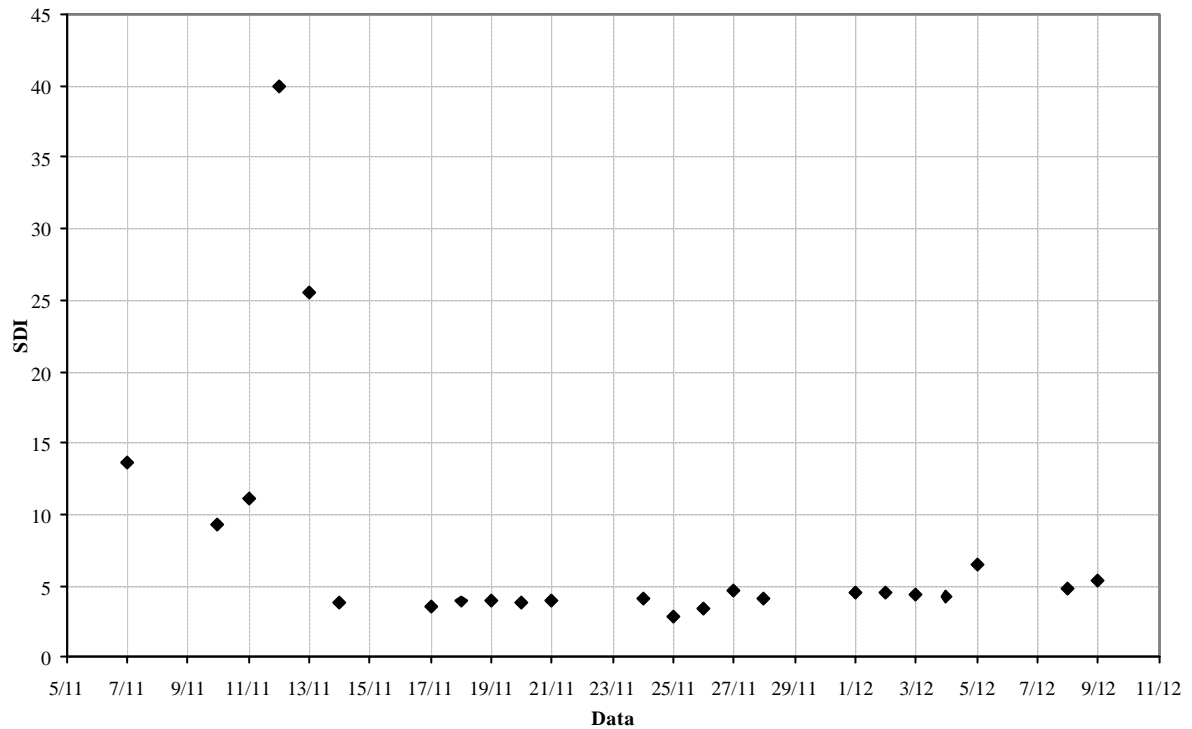


Figura 5.6: Dados de SDI durante 30 dias de operação do sistema de OI

Os altos valores de SDI apresentados nos primeiros dias de operação do sistema de OI, indicam problemas no sistema de pré-tratamento da OI. Nota-se que a alimentação do sistema de OI sempre apresentou valores de SDI próximos ou superiores ao máximo indicado para a operação do sistema (SDI=5).

As Figuras 5.7, 5.8,e 5.9 apresentam a queda da pressão entre a alimentação e o concentrado provocada pela formação de *fouling* sobre a membrana. Nos gráficos apresentados nestas figuras, os dados de pressão diferencial estão separados em duas regiões delimitadas por uma linha, a qual representa o aumento de 20% da queda de pressão registrada na partida do processo. Os valores de pressão encontrados acima desta linha indicam a necessidade da limpeza do sistema.

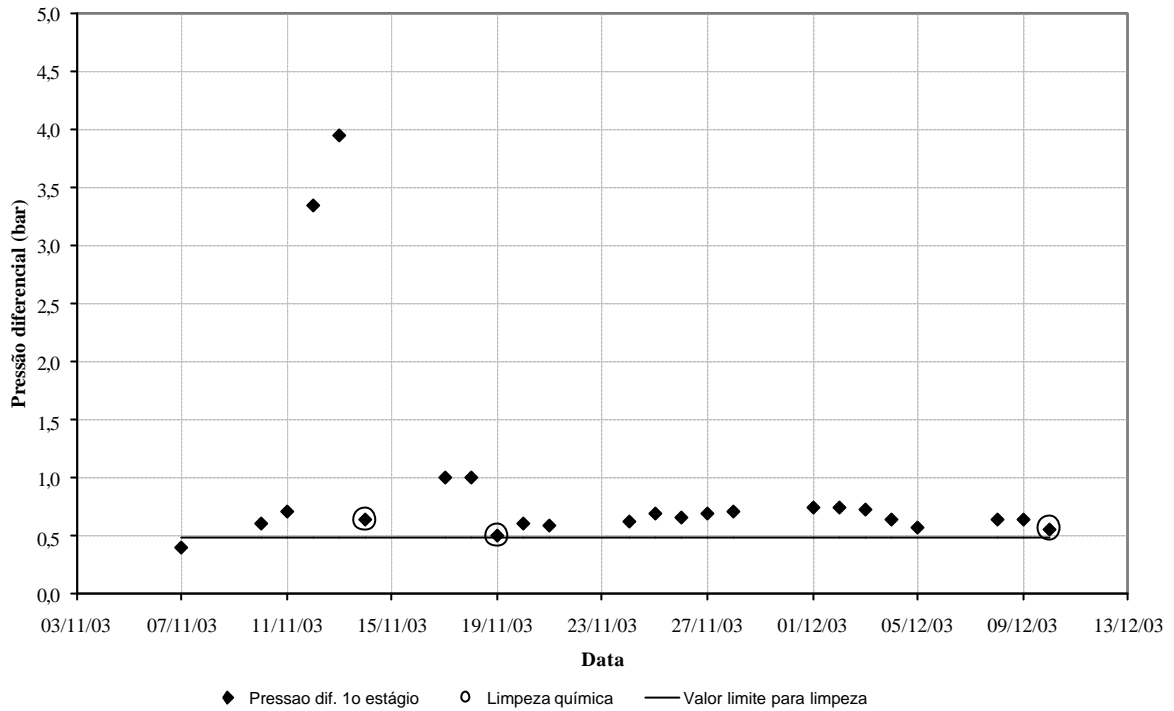


Figura 5.7: Queda da pressão diferencial normalizada entre a alimentação e o concentrado no primeiro estágio da OI

Nota-se que valores elevados na queda de pressão diferencial no primeiro estágio da OI apresentados nos primeiros dias de operação do sistema podem estar relacionados com os altos valores de SDI. Observa-se que após a limpeza química, a queda de pressão diminui, mas não retorna ao valor de partida.

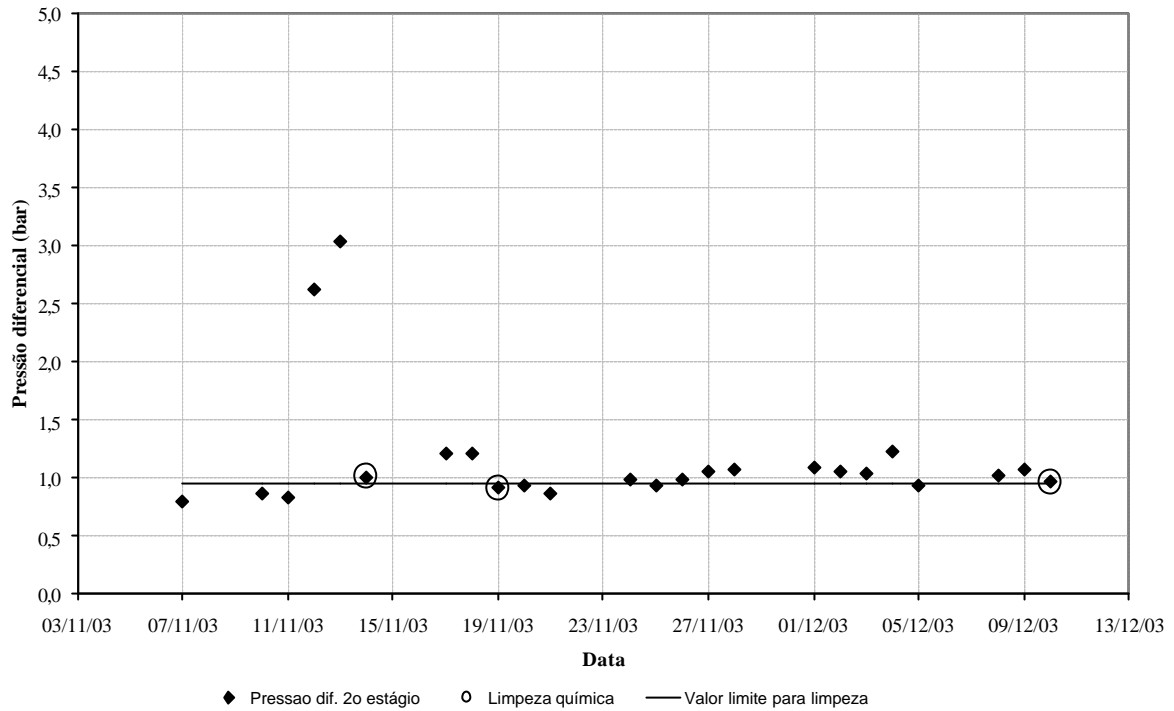


Figura 5.8: Queda da pressão diferencial normalizada entre a alimentação e o concentrado no segundo estágio da OI

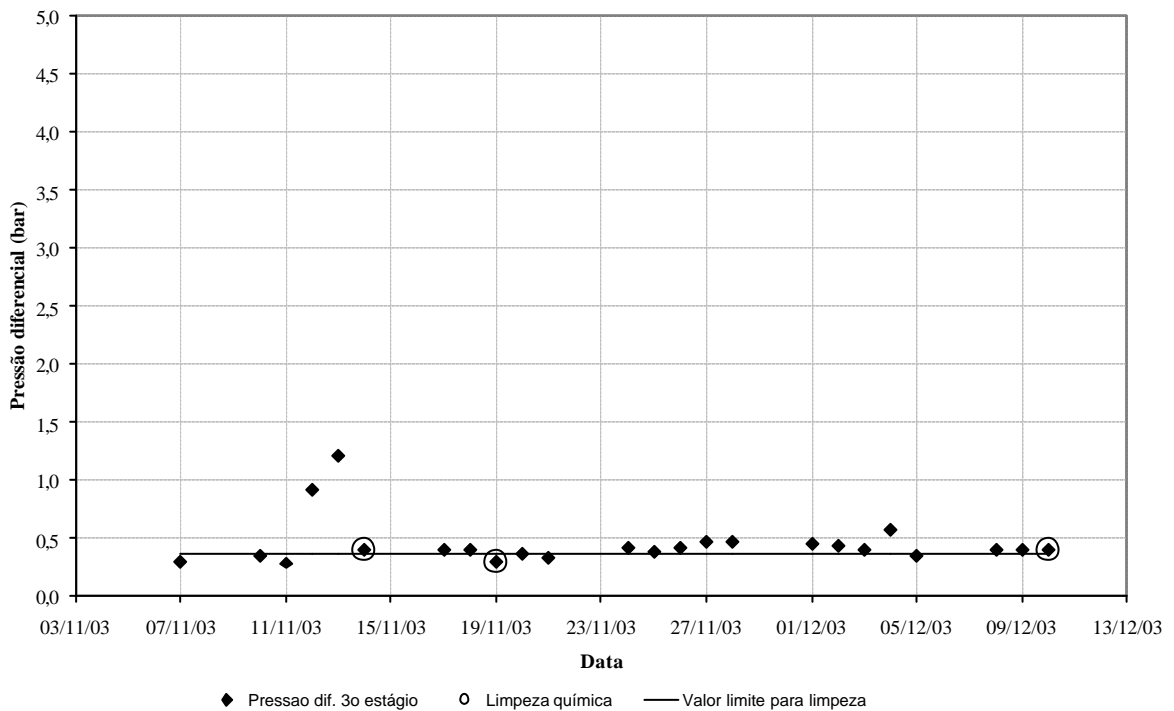


Figura 5.9: Queda da pressão diferencial normalizada entre a alimentação e o concentrado no terceiro estágio da OI

Os dados de queda de pressão apresentados para o segundo e terceiro estágios indicam que as variações da pressão diferencial entre a alimentação e o concentrado são menores que as observadas no primeiro estágio. Estas variações são justificadas pelo fato que cada estágio da OI tem uma formação específica de *fouling*, resultante da operação dos mesmos em diferentes pressões, concentrações e vazões.

Outros parâmetros que indicam a necessidade de limpeza química são a passagem de sílica e a passagem de sais; os dados de processo estão representados nas Figuras 5.10 e 5.11.

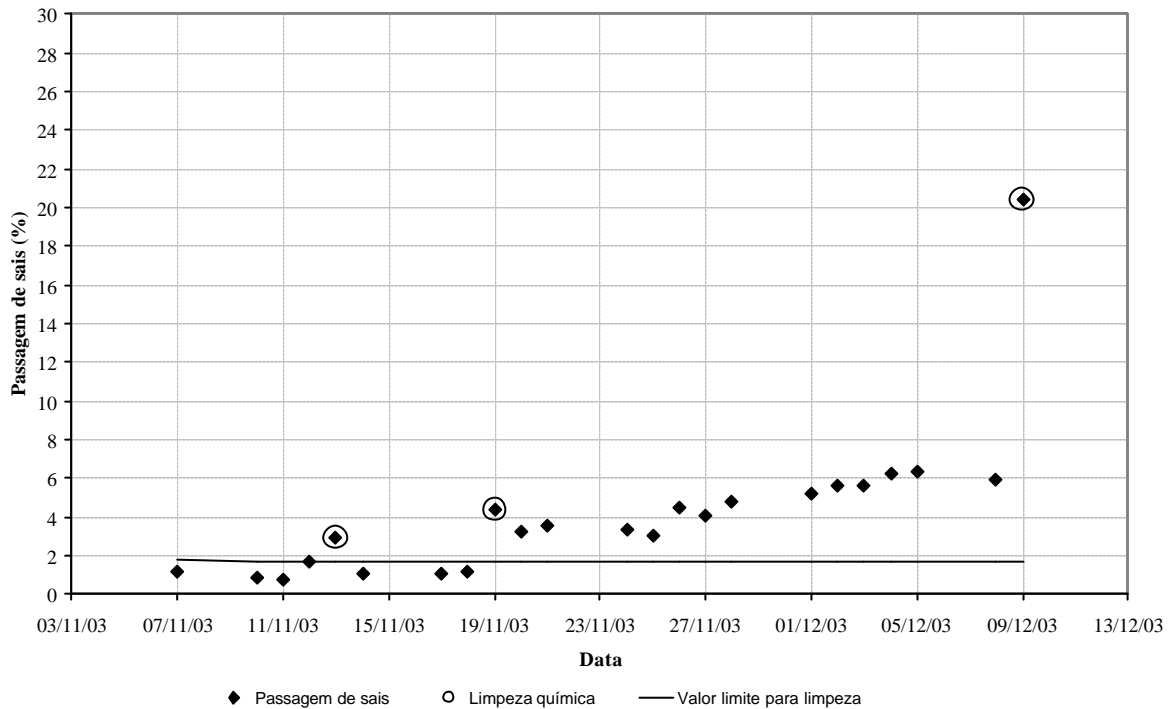


Figura 5.10: Passagem de sais normalizada durante operação do sistema de OI

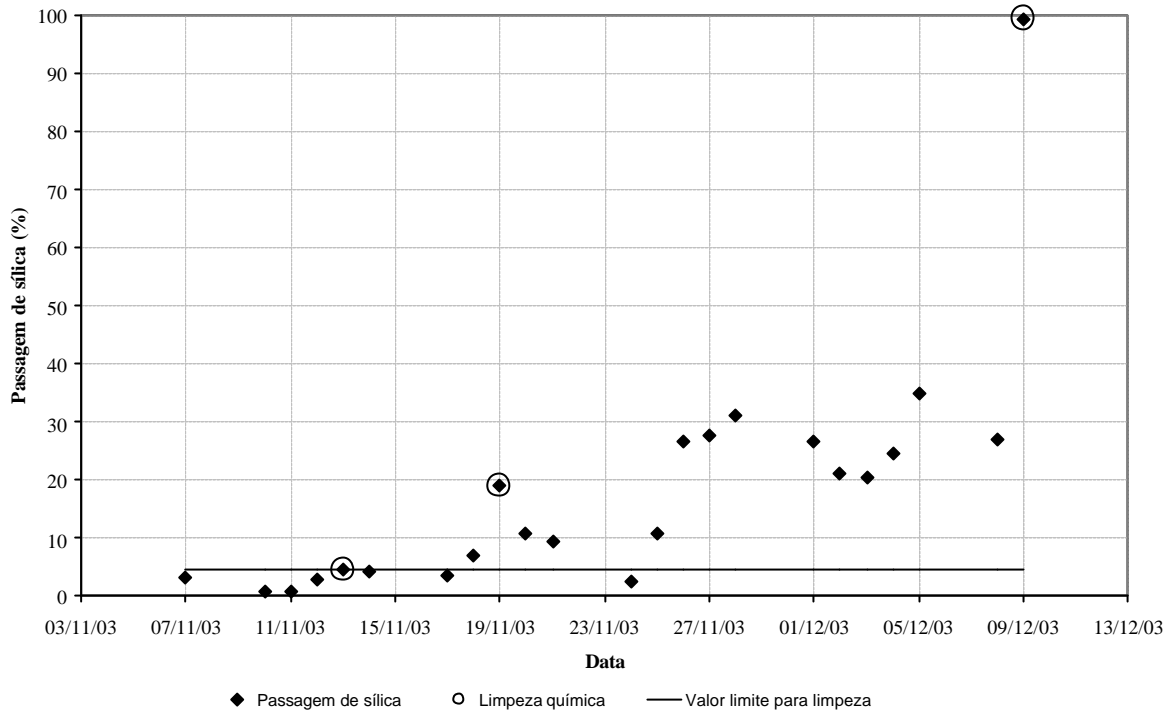


Figura 5.11: Passagem de sílica normalizada durante a operação do sistema de OI

A passagem de sais e sílica tiveram um aumento crescente durante a operação do sistema, sendo este aumento evidenciado após a limpeza química das membranas. Este comportamento indica a queda do desempenho da membrana na sua capacidade de retenção de sólidos dissolvidos. Desta forma, estes dados deixam de ser um parâmetro indicativo de limpeza, pois o efeito de degradação da membrana é maior que o efeito de formação de *fouling*.

Outro comportamento observado é que a passagem de sílica é maior que a passagem de sais através da membrana. Pittner (1993) explica que a sílica tem propriedades que a distinguem de outros contaminantes inorgânicos, pois sob condições normais, a sílica é não iônica, o que favorece a sua passagem através da membrana.

A análise dos dados de processo leva às seguintes observações:

- o sistema de pré tratamento não está conseguindo manter a corrente de alimentação do sistema de osmose inversa nas condições adequadas;
- não se pode afirmar que a membrana está sendo degradada pelo dióxido de cloro, pois existem muitas variáveis no processo, cuja influência isolada ou em conjunto não é completamente conhecida, que também podem estar causando degradação na membrana;
- a limpeza química utilizada pode contribuir para a degradação das membranas;

- o procedimento de limpeza deve ser melhor investigado, não apenas em relação às soluções e condições de operação empregados, como também se as substâncias que causam *fouling* podem catalisar reações de oxidação das membranas quando estas são expostas aos desinfetantes

Capítulo 6

Conclusões e Sugestões

As conclusões deste trabalho e sugestões para o desenvolvimento de trabalhos futuros são apresentadas neste capítulo. Cabe salientar que as conclusões obtidas têm a sua validade delimitada pelas metodologias experimentais empregadas.

6.1 Conclusões

As membranas de poliamida, operando em um sistema de OI alimentado com uma solução de dióxido de cloro em concentração em torno de 500 ppm, são degradadas. Esta degradação é evidenciada pela diminuição do desempenho da membrana em termos de redução da qualidade e aumento da produção do permeado.

Não é possível prever as alterações no desempenho da membrana, promovida pela exposição a soluções de ClO_2 , através da variável ppm.h. Esta conclusão foi obtida através dos experimentos em alta concentração de ClO_2 , onde foi observado que não existe uma relação diretamente proporcional entre a degradação promovida pelo ClO_2 e o produto da sua concentração e o tempo de exposição. Podem existir outros fatores que interferem nos resultados como, por exemplo, a oxidação do equipamento provocada pelo ClO_2 gerando produtos de corrosão. Verificou-se experimentalmente que a redução do pH implica no aumento da estabilidade das soluções de ClO_2 , pois na presença de íons hidróxido, o ClO_2 é decomposto em cloritos e cloratos.

A agitação exerce uma grande influência na estabilidade das soluções de ClO_2 , aumentando a velocidade da sua degradação, portanto a seleção da bomba e medidores de vazão deve ser realizada com cuidado.

A velocidade de degradação do ClO_2 presente numa solução de alimentação de sistema de OI é muito maior que a observada em recipientes fechados sob agitação. Isto pode ser justificado pelas características do sistema de OI onde a agitação vigorosa, promovida pelas restrições da área de escoamento, o aquecimento da solução pela ação da bomba e a oxidação de componentes metálicos contribuem para a degradação do ClO_2 .

A velocidade da conversão do dióxido de cloro em cloritos e cloratos durante a operação de um sistema de OI é reduzida pela presença de tampão fosfato em pH 3,5. Variações na quantidade de tampão fosfato adicionado à solução de alimentação do sistema de OI mostraram que $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ é a concentração que promove a maior estabilidade do ClO_2 .

A formação de depósitos interfere na avaliação do desempenho da membrana, por isso, após a exposição da membrana aos agentes oxidantes é importante a realização de uma limpeza química.

O cloro livre promove a degradação das membranas de PA numa intensidade muito maior que a do ClO_2 , nas condições experimentais deste trabalho. No experimento onde a membrana foi exposta à solução de dióxido de cloro tamponada, a retenção da mesma manteve-se estável e, nos experimentos onde a membrana foi exposta às soluções de dióxido de cloro em água de uso industrial, a retenção apresentou uma diminuição entre 4,3 e 6,5 %. Já no experimento onde a membrana foi exposta ao cloro livre, a retenção diminuiu 14%.

O efeito do ClO_2 no desempenho das membranas de PA pode ser separado em duas etapas. Inicialmente observa-se um aumento na retenção de sais até que um valor máximo seja atingido. Em seguida, inicia a queda da retenção salina, indicando a progressiva degradação da membrana. Uma possível explicação para este fato é que inicialmente o ClO_2 promove uma deformação da cadeia polimérica e, em uma segunda etapa, ocorre a despolimerização devido a quebra das pontes de amida pelo ClO_2 .

A degradação das membranas de PA não depende apenas da concentração do ClO_2 , mas também da presença de espécies não oxidantes que provocam diferenças na pressão osmótica e composição química da solução de alimentação do sistema de OI. Acredita-se que estas espécies não oxidantes alterem a cinética da degradação da PA pelo ClO_2 .

A limpeza química com solução de NaOH tem efeito no desempenho das membranas oxidadas de PA. Foi observado que a limpeza química com solução de NaOH realizada após o período de exposição das membranas à solução de trabalho, resulta no aumento da permeabilidade hidráulica das membranas de PA. Após este procedimento de limpeza, a retenção salina das membranas expostas ao oxidante, apresenta uma redução em relação à membrana nova. Por outro lado, membranas novas submetidas ao mesmo procedimento de limpeza não apresentam qualquer alteração na retenção de sais. Desta forma, o aumento da degradação das membranas de poliamida, observado após a limpeza química, pode ser atribuído à remoção de depósitos sobre as membranas ou por interações físico-químicas entre os agentes de limpeza, os subprodutos da oxidação e a superfície da membrana.

A operação do sistema de OI com alimentação em pH 3,5 não interferiu nas características de permeabilidade e retenção de sais da membrana de PA durante o período dos experimentos.

O acompanhamento da partida de um sistema de osmose inversa industrial foi muito importante, pois foi possível vivenciar as dificuldades enfrentadas na operação de um sistema

real em função do grande número de variáveis, sendo que algumas são extremamente difíceis de controlar. A análise dos dados de processo leva às seguintes observações:

- ocorreu a degradação das membranas de PA, este fato foi evidenciado com mais intensidade após os procedimentos de limpeza química das membranas, pela diminuição na retenção de sais e sílica e pelo aumento do fluxo permeado;
- o sistema de pré-tratamento não apresenta uma eficiência satisfatória e constante;
- não é possível afirmar que a membrana está sendo degradada exclusivamente pelo dióxido de cloro, devido às variações no processo, principalmente das características da água de alimentação, como SDI e concentração de oxidante;
- a degradação da membrana pode ser atribuída às interações do agente oxidante, das substâncias presentes na água de alimentação e dos agentes de limpeza, com a membrana de PA.

6.2 Sugestões

Algumas questões foram levantadas durante o desenvolvimento deste trabalho, que sugerem o desenvolvimento dos seguintes estudos:

- estudo da influência da pressão osmótica, vazão da corrente de alimentação e pressão transmembrana na oxidação das membranas de PA pelo ClO_2 ;
- identificação dos elementos presentes nas soluções reais de alimentação de plantas industriais e de seu possível efeito catalítico na oxidação das membranas pelo ClO_2 ;
- avaliação de diferentes agentes de limpeza e seu efeito sobre as membranas expostas à solução de ClO_2 ;
- caracterização dos depósitos sobre as membranas formados durante os experimentos com agentes oxidantes através de microscopia eletrônica de varredura;
- avaliação do efeito do ClO_2 nas resinas trocadoras de íons, utilizadas para o polimento da corrente permeada da OI;
- o procedimento de limpeza adotado pela indústria deve ser melhor investigado, não apenas em relação às soluções e condições de operação empregados, como também se as substâncias que causam *fouling* podem catalisar reações de oxidação das membranas.

Capítulo 7

Bibliografia

- ABD EL-ALEEM, F. A.; AL-SUGAIR, K. A. e ALAHMAD, M. I., *Biofouling problems in membrane processes for water desalination and reuse in Saudi Arabia*, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 41 (19-23), 1998.
- ADAMS, W. R., *The Effects of Chlorine Dioxide on Reverse Osmosis Membranes*, *Desalination*, 78 (439-453), 1990.
- AIETA, E.M. e BERG J.D., *A review of chlorine dioxide in drinking water treatment*. In: AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR), *Toxicological profile for chlorine dioxide and chlorite - draft for public comment*. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, 2002.
- APHA, AWWA, WEF, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation, Washington, D. C., 20th edition, 1998.
- AMJAD, Z., WORKMAN, K. R., CASTETE, D. R., In: AMJAD, Z. *Reverse Osmosis – Membrane Technology*, *Water Chemistry and Industrial*, Chapman & Hall, Chapter 7, 1992.
- AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR), *Toxicological profile for chlorine dioxide and chlorite - draft for public comment*. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, 2002.
- AVLONITIS, S.; HANBURY, W. T. e HODGKIESS, T., *Chlorine Degradation of Aromatic Polyamides*, *Desalination*, 85 (321-334), 1992.

- AVLONITIS, S. A.; KOUROUMBAS, K. e VLACHAKIS, N., *Energy consumption and membrane replacement cost for seawater RO desalination plants*, *Desalination*, 157 (151-158), 2003.
- BÄCK, G. e SINGH, P. M., *Susceptibility of stainless steel alloys to crevice corrosion in ClO₂ bleach plants*, *Corrosion Science*, 2004.
- BENAVENTE, J. e VÁZQUEZ, M. I., *Effect of age and chemical treatments on characteristic parameters for active and porous sublayers of polymeric composite membranes*, *Journal of Colloid and Interface Science*, 273 (547-555), 2004.
- BHATTACHARYYA, D. e WILLIAMS, M. E., In: HO, W. S. W. e SIRKAR, K. K., *Membrane Handbook*. New York: Chapman & Hall, Part VI, 1992.
- BINNIE, C.; KIMBER, M. e SMETHURST, G., *Basic water treatment*. London: Thomas Telford, 2002.
- BOCCELLI, D. L. *et al.*, *A reactive species model for chlorine decay and THM formation under rechlorination conditions*, *Water Research*, 37 (2654-2666), 2003.
- BRANDT, D. C.; LEITNER, G. F. e LEITNER, W. E., In: AMJAD, Z., *Reverse Osmosis – Membrane Technology, Water Chemistry and Industrial Applications*, Chapman & Hall, Chapter 1, 1992.
- BRYANT, E. A.; FULTON, G. P. e BUDD, G. C., *Disinfection Alternative for Safe Drinking Water*. New York: Van Nostrand Reinhold, 1992.
- BYRNE, W., *Reversis Osmosis – A practical guide for Industrial Users*. Littleton: Tall Oaks, 1995.
- COKER, S. e SEHN, P., *Four years field experience with fouling resistant reverse osmosis membranes*, *Desalination*, 132 (211-215), 2000.
- CRUMP, B.; ERNEST, W. R. e NEUMANN, H. M., *Influence of H₂O₂ on a Chloride-Dependent Reaction Path to Chlorine Dioxide*, *AIChE Journal*, Vol. 44, Nº 11, 1998.
- DUTTA, D.; BHATTACHARYYA, A. e GANGULY, B. N., *Microstructural study of aromatic polyamide membrane material*, *Journal of Membrane Science*, 224 (127-135), 2003.
- GATES, D. J., *The Chlorine Dioxide Handbook*. Denver: American Water Works Association (AWWA), 1998.

- GABELICH, C. J. *et al.*, *Effects of aluminum sulfate and ferric chloride coagulant residuals on polyamide membrane performance*, *Desalination*, 150 (15-30), 2002.
- GHAFOUR, E. E. A., *Enhancing RO system performance utilizing antiscalants*, *Desalination*, 153 (149-153), 2002.
- GILRON, J. *et al.*, *Effects of surface modification on antifouling and performance properties of reverse osmosis membranes*, *Desalination*, 140 (167-179), 2001.
- GLATER, J. *et al.*, *Reverse osmosis membrane sensitivity to ozone and halogen disinfectants*, *Desalination*, 48 (1-16), 1983.
- GLATER, J.; HONG S. e ELIMELECH, M., *The search for a chlorine-resistant reverse osmosis membrane*, *Desalination*, 95 (325-345), 1994.
- HOIGNÉ J. e BADER, H., *Kinetics of reactions of chlorine dioxide in water – I. Rate constants for inorganic and organic compounds*, *Water Research*, 28 (45-55), 1994.
- HUND, E.; MASSART, D. L. e VERBEKE, S. J., *Operational definitions of uncertainty*, *Trends in analytical chemistry*, 20 (394-406), 2001.
- IBORRA, M. I. *et al.*, *Effect of Oxidation agents on Reverse Osmosis Membrane Performance to Brackish Water Desalination*, *Desalination*, 108 (83-89), 1996.
- JUNLI, H. *et al.*, *Disinfection effect of chlorine dioxide on viruses, algae and animal planktons in a water*, *Water Research*, 31 (455-460), 1997.
- JUNLI, H., LIHUA, C. e ZHENYE, Z., *The pattern of ClO₂ stabilized by Na₂CO₃/H₂O₂*, *Water Research*, 35 (2570-2573), 2001.
- KORN, C.; ANDREWS, R. C. e ESCOBAR, M. D., *Development of chlorine dioxide-related by-product models for drinking water treatment*, *Water Research*, 36 (330-342), 2002.
- LEITER, N. K. V.; LAAT, J. D. e DORE, M., *Photodecomposition of Chlorine Dioxide and Chlorite by U.V.-Irradiation – Part I*, *Water Research*, 26 (1655-1664), 1992a.
- LEITER, N. K. V.; LAAT, J. D. e DORE, M., *Photodecomposition of Chlorine Dioxide and Chlorite by U.V.-Irradiation – Part II*, *Water Research*, 26 (1665-1672), 1992b.
- LIGHT, W. G.; CHU, H. C. e TRAN, C. N., *Reverse Osmosis TFC Magnum Elements for Chlorinated/Dechlorinated Feedwater Processing*, *Desalination*, 64 (411-421), 1987.

- MASSCHELEIN, W. J., *Use of chlorine dioxide for the treatment of drinking water*. In: ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, *Oxidation Techniques in Drinking Water Treatment: Drinking Water Pilot Project Report IIA: Advanced Treatment Technology*, Karlsruhe: USEPA, p. 459-478, 1979.
- MEDIR, M. e GIRALT, F., *Stability of chlorine dioxide in aqueous solution*, *Water Research*, 16 (1379-1382), 1982.
- MOHAMMADI, T., *Chemical Cleaning of Polyamid Membrane*, *Desalination*, 139 (381), 2001.
- MOHAMMADI, T.; KAZEMIMOGHADAM, M. e SAADABADI, M., *Modeling of membrane fouling and flux decline in reverse osmosis during separation of oil in water emulsions*, *Desalination*, 157 (369-375), 2003.
- MULDER, M., *Basic Principle of Membrane Technology*, Kluwer Academic Publishers Group, 1996.
- PUSH, W., *Performance of RO Membranes in Correlation with Membrane Structure, Transport Mechanisms of Matter and Module Design (Fouling). State of the Art*, *Desalination*, 77 (35-54), 1990.
- SAAD, A. M., *Biofouling prevention in RO polymeric membrane systems*, *Desalination*, 88 (85-105), 1992.
- SADHWANI, J. J. e VEZA, J. M., *Cleaning tests for seawater reverse osmosis membranes*, *Desalination*, 139 (177-182), 2001.
- SAEED, M. O., *Effect of dechlorination point location and residual chlorine on biofouling in a seawater reverse osmosis plant*, *Desalination*, 143 (229-235), 2002.
- SCHENEIDER, R. P., *Membranas Filtrantes para o Tratamento de Água, Esgoto e Água de Reuso*, ABES, São Paulo, 2001.
- SCOTT, K., *Handbook of industrial membranes*. Oxford: Elsevier, 1997.
- SILVA, J. B. A., *Estudo do Rejuvenescimento de Membranas de Poliamida de Osmose Reversa Utilizando Ácido Tânico*, Dissertação de Mestrado, Escola de Engenharia, PPGEQ/UFRGS, 2001.
- SINGH, R., *Polyamide Polymer Solution Behaviour under Chlorination Conditions*, *Journal of Membrane Science*, 88 (285-297), 1994a.
- SINGH, R., *Characteristics of a Chlorine-resistant Reverse Osmosis Membrane*, *Desalination*, 95 (24-37), 1994b.

- SOURIRAJAN, S., *Reverse Osmosis*. New York: Academic Press, Inc., 1970.
- TAN, H.; WHEELER, W. B. e WEI, C., *Reaction of chlorine dioxide with amino acids and peptides: Kinetics and mutagenicity studies*, *Mutation Research*, 188 (259-266), 1987.
- USEPA (U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY), *EPA Guidance Manual: Alternative Disinfectants and Oxidants*, disponível online http://www.epa.gov/safewater/mdbp/alternative_disinfectants_guidance.pdf, 1999.
- VARGAS, G. M. R., *Investigação de Alguns Parâmetros Operacionais e de Rejuvenescimento na Performance do Processo de Osmose Reversa*, Dissertação de Mestrado, Escola de Engenharia, PPGEQ/UFRGS, 2003.
- VOGT, H. *et al.*, *Chlorine oxides and chlorine oxygen acids*. In: AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR), *Toxicological profile for chlorine dioxide and chlorite - draft for public comment*. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, 2002.
- VROUWENVELDER, J. S. e KOOIJ, D., *Diagnosis, Prediction and Prevention of Biofouling of NF and RO Membranes*, *Desalination*, 139 (65-71), 2001.
- WHITE, G. C., *Handbook of Chlorination for Potable Water, Wasterwater, Cooling Water, Industrial Processes, and Swimming Pools*. New York: Van Nostrand Reinhold Company, 1972.
- ZIKA, R.G. *et al.*, *Sunlight-Induced Photodecomposition of Chlorine Dioxide*. In: AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR), *Toxicological profile for chlorine dioxide and chlorite - draft for public comment*. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, 2002.

Apêndice A

Dados Experimentais

Tabela A.1: Experimento 1.1, avaliação do desempenho da membrana nova utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.

Fluxo de permeado $10^5(\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$	Condutividade elétrica da alimentação ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
0,3071	3910	2006	73,3	32,8	98,4
0,2764	3910	2006	65,8	29,3	98,5
0,2674	3920	2011	67,1	29,9	98,5
0,2826	3930	2016	72,2	32,2	98,4
0,2569	3930	2011	78,0	34,6	98,3
0,2616	3960	2032	74,8	33,5	98,3

Tabela A.2: Experimento 1.1, avaliação do desempenho da membrana após a exposição ao ClO_2 utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.

Fluxo de permeado $10^5(\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$	Condutividade elétrica da alimentação ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
0,2904	3890	1995	115,1	52,1	97,4
0,2837	3890	1995	113,2	51,2	97,4
0,2921	3880	1990	110,1	49,7	97,5
0,3034	3880	1990	108,6	49,1	97,5
0,3057	3900	2001	106,0	47,9	97,6
0,3119	3890	1995	105,1	47,4	97,6

Tabela A.3: Experimento 1.2, avaliação do desempenho da membrana nova utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.

Fluxo de permeado $10^5(\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$	Condutividade elétrica da alimentação ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
0,2969	3860	1980	100,0	45,1	97,7
0,2927	3880	1990	97,1	43,8	97,8
0,2815	3880	1990	95,3	42,9	97,8
0,2791	3890	1995	94,3	42,5	97,9
0,2875	3920	2011	93,0	41,9	97,9
0,2697	3920	2011	90,4	40,7	98,0

Tabela A.4: Experimento 1.2, avaliação do desempenho da membrana após a exposição ao ClO_2 utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.

Fluxo de permeado $10^5(\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$	Condutividade elétrica da alimentação ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
0,7101	3870	1985	151,0	68,6	96,5
0,7088	3890	1995	147,5	67,0	96,6
0,7197	3900	2001	145,5	66,1	96,7
0,7311	3900	2001	146,6	66,5	96,7
0,7384	3900	2001	145,5	66,1	96,7
0,7420	3910	2006	-----	-----	-----

Tabela A.5: Experimento 3.1, avaliação do desempenho da membrana nova utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.

Fluxo de permeado $10^5(\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$	Condutividade elétrica da alimentação ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
0,3916	3900	2001	45,2	19,9	99,0
0,4174	3940	2022	44,9	19,7	99,0
0,4214	3950	2027	44,4	19,5	99,0
0,4254	3970	2037	44,8	19,7	99,0
0,4227	3970	2038	45,1	19,8	99,0
0,4157	4000	2054	44,0	19,3	99,0

Tabela A.6: Experimento 3.1, avaliação do desempenho da membrana após a exposição ao ClO_2 utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.

Fluxo de permeado $10^5(\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$	Condutividade elétrica da alimentação ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
0,2699	3910	2006	30,8	13,2	99,3
0,2861	3920	2011	30,9	13,3	99,3
0,2786	3930	2017	30,9	13,3	99,3
0,2751	3930	2017	30,7	13,2	99,3
0,2788	3940	2022	30,4	13,0	99,4
0,2837	3960	2033	36,5	15,8	99,2

Tabela A.7: Experimento 3.1, avaliação do desempenho da membrana após a limpeza química utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.

Fluxo de permeado $10^5(\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$	Condutividade elétrica da alimentação ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
0,5162	3850	1974	33,6	14,5	99,3
0,5258	3870	1985	32,9	14,2	99,3
0,5245	3870	1985	32,3	13,9	99,3
0,5146	3890	1995	32,1	13,8	99,3
0,5124	3920	2011	32,2	13,9	99,3
0,5242	3950	2027	32,1	13,8	99,3

Tabela A.8: Experimento 3.2, avaliação do desempenho da membrana nova utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.

Fluxo de permeado $10^5(\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$	Condutividade elétrica da alimentação ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
0,4475	3860	1980	89,7	39,7	98,0
0,4358	3860	1980	85,9	37,9	98,1
0,4449	3840	1969	83,6	36,9	98,1
0,4477	3840	1969	82,7	36,4	98,1
0,4560	3840	1969	81,6	35,9	98,2
0,4586	3870	1985	81,3	35,8	98,2

Tabela A.9: Experimento 3.2, avaliação do desempenho da membrana após a exposição ao cloro livre utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.

Fluxo de permeado $10^5(\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$	Condutividade elétrica da alimentação ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
0,2743	3880	1990	1280	613,0	69,2
0,2744	3880	1990	1241	592,4	70,2
0,2770	3880	1990	1201	571,2	71,3
0,2689	3890	1995	1178	559,0	72,0
0,2721	3900	2001	1166	552,6	72,3
0,2744	3900	2001	1147	542,6	72,9

Tabela A.10: Experimento 3.2, avaliação do desempenho da membrana após a limpeza química utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.

Fluxo de permeado $10^5(\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$	Condutividade elétrica da alimentação ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
1,198	3890	1995	728	320,6	83,9
1,240	3880	1990	730	321,7	83,8
1,277	3890	1995	729	321,2	83,9
1,255	3890	1995	732	322,8	83,8
1,251	3890	1995	733	323,3	83,8
1,223	3930	2017	735	324,3	83,9

Tabela A.11: Experimento 3.3, avaliação do desempenho da membrana nova utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.

Fluxo de permeado $10^5(\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$	Condutividade elétrica da alimentação ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
0,3970	3880	1990	131,5	59,2	97,0
0,3976	3880	1990	125,2	56,2	97,2
0,3969	3880	1990	117,7	52,7	97,3
0,4022	3910	2006	115,2	51,6	97,4
0,4095	3920	2011	112,7	50,4	97,5
0,4101	3930	2017	109,2	48,8	97,6

Tabela A.12: Experimento 3.3, avaliação do desempenho da membrana após a exposição ao ClO_2 utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.

Fluxo de permeado $10^5(\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$	Condutividade elétrica da alimentação ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
0,5795	3860	1980	225	102,8	94,8
0,5675	3870	1985	215	98,1	95,1
0,5604	3890	1995	200	91,1	95,4
0,5646	3900	2001	201	91,6	95,4
0,5711	3910	2006	204	93,0	95,4
0,5709	3930	2017	206	93,9	95,3

Tabela A.13: Experimento 3.3, avaliação do desempenho da membrana após a limpeza química utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.

Fluxo de permeado $10^5(\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$	Condutividade elétrica da alimentação ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
0,9605	3870	1985	287	131,7	93,4
0,9858	3910	2006	300	137,7	93,1
0,9834	3920	2011	310	142,4	92,9
0,9720	3950	2027	310	142,4	93,0
0,9491	3920	2011	314	144,3	92,8
0,9390	3980	2043	315	144,7	92,9

Tabela A.14: Experimento 3.4, avaliação do desempenho da membrana nova utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.

Fluxo de permeado $10^5(\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$	Condutividade elétrica da alimentação ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
0,4059	3850	1974	37,3	16,2	99,2
0,4049	3860	1980	38,2	16,6	99,2
0,4023	3890	1995	36,8	16,0	99,2
0,4156	3890	1995	36,5	15,8	99,2
0,4088	3900	2001	35,8	15,5	99,2
0,4211	3910	2006	35,8	15,5	99,2

Tabela A.15: Experimento 3.4, avaliação do desempenho da membrana após a exposição ao ClO_2 utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.

Fluxo de permeado $10^5(\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$	Condutividade elétrica da alimentação ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
0,5089	3880	1990	138,5	62,4	96,9
0,5116	3880	1990	136,9	61,7	96,9
0,4962	3890	1995	139,9	63,0	96,8
0,5009	3880	1990	137,2	61,8	96,9
0,4987	3910	2006	137,4	61,9	96,9
0,5059	3920	2011	138,5	62,4	96,9

Tabela A.16: Experimento 3.4, avaliação do desempenho da membrana após a limpeza química utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.

Fluxo de permeado $10^5(\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$	Condutividade elétrica da alimentação ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
0,6135	3840	1969	309	141,9	92,8
0,6150	3880	1990	318	146,1	92,7
0,6269	3880	1990	321	147,5	92,6
0,6333	3880	1990	315	144,7	92,7
0,6145	3910	2006	322	148,0	92,6
0,6092	3950	2027	327	150,3	92,6

Tabela A.17: Experimento 3.5, avaliação do desempenho da membrana nova utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.

Fluxo de permeado $10^5(\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$	Condutividade elétrica da alimentação ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
0,4018	3880	1990	93,5	41,5	97,9
0,3863	3880	1990	85,0	37,5	98,1
0,3882	3880	1990	81,2	35,7	98,2
0,4009	3870	1985	80,0	35,2	98,2
0,4118	3930	2017	78,0	34,2	98,3
0,3903	3960	2033	77,7	34,1	98,3

Tabela A.18: Experimento 3.5, avaliação do desempenho da membrana após a exposição à solução ácida utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.

Fluxo de permeado $10^5(\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$	Condutividade elétrica da alimentação ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
0,3994	3850	1974	40,7	16,9	99,1
0,3810	3870	1985	75,5	33,1	98,3
0,3950	3870	1985	77,2	33,9	98,3
0,3841	3870	1985	78,4	34,4	98,3
0,3998	3880	1990	77,0	33,8	98,3
0,3976	3890	1995	76,0	33,3	98,3

Tabela A.19: Experimento 3.5, avaliação do desempenho da membrana após a limpeza química utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.

Fluxo de permeado $10^5(\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$	Condutividade elétrica da alimentação ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
0,4425	3860	1980	76,8	33,7	98,3
0,4219	3870	1985	76,2	33,4	98,3
0,4357	3880	1990	76,6	33,6	98,3
0,4356	3900	2001	74,4	32,6	98,4
0,4434	3890	1995	75,8	33,2	98,3
0,4482	3910	2006	75,0	32,8	98,4

Apêndice B

Ensaio de viscosidade da solução de tampão de fosfato e NaCl

B.1 Objetivo

Verificar a influência do NaCl e do tampão de fosfato na viscosidade da água deionizada.

B.2 Equipamentos

Viscosímetro modelo, CT52 da SCHOTT utilizando suporte de medição para medição automática de viscosidade, modelo AVS/S-HT da SCHOTT e capilar número 25 da SCHOTT.

B.3 Metodologia

Fazer leitura, em duplicata, da viscosidade das soluções A, B e C, no equipamento acima descrito.

Solução A: $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de tampão de fosfato de sódio monobásico monohidratado e ácido fosfórico (14,08 gramas de sal a 98% de pureza e acerto de pH com ácido fosfórico), mais 2 g.L^{-1} de NaCl, completar 1 litro de água deionizada.

Solução B: 2 g.L^{-1} de NaCl, completar com 1 litro de água deionizada.

Solução C: 1 litro de água deionizada.

B.4 Resultados e discussões

A Tabela B.1 apresenta os resultados da média de duas medidas da viscosidade das soluções testadas, A, B e C.

Tabela B.1: Resultados experimentais

	<i>Medida 1</i>	<i>Medida 2</i>	<i>Média (t)</i>	<i>Temperatura</i>	<i>Constante k</i>	<i>Conversão</i>	<i>Viscosidade</i>
	(segundos)	(segundos)	(segundos)	(°C)	(mm ² .s ²)		(mm ² .s ⁻¹)
Solução A	626,51	623,76	625,135	22,87	0,001807	v = kxt	1,129618945
Solução B	626,91	624,44	625,675	23,44	0,001807	v = kxt	1,130594725
Solução C	618,12	615,46	616,79	24,35	0,001807	v = kxt	1,11453953

Os valores experimentais da viscosidade cinemática de 1,13, 1,13 e 1,11 mm².s⁻¹, das soluções A, B e C respectivamente, indicam que não existe uma diferença significativa entre estes valores.

Observado a Tabela B.1, nota-se que variações na temperatura são mais significativas que as variações da composição das soluções testadas. Isto é evidenciado na Tabela B.2 pelo aumento em 2,4% da viscosidade a cada grau centígrado, na faixa de 20 a 25°C.

Tabela B.2: Propriedades físicas da água

<i>Temperatura</i> (°C)	<i>Densidade absoluta - r</i> (kg/m ³)*	<i>Viscosidade dinâmica - m</i> (10 ⁻³ N.s/m ²)	<i>Viscosidade cinemática - n</i> (10 ⁻⁶ m ² /s)	<i>Densidade relativa - d</i>
0 (gelo)	917,0	-	-	0,9170
0 (água)	999,8	1,781	1,785	0,9998
4	1000,0	1,558	1,558	1,0000
5	1000,0	1,518	1,519	1,0000
10	999,7	1,307	1,308	0,9997
15	999,1	1,139	1,140	0,9991
20	998,2	1,002	1,003	0,9982
25	997,0	0,890	0,893	0,9970
30	995,7	0,798	0,801	0,9967
40	992,2	0,653	0,658	0,9922
50	988,0	0,547	0,553	0,9880
60	983,2	0,466	0,474	0,9832
70	977,8	0,404	0,413	0,9788
80	971,8	0,354	0,364	0,9728
90	965,3	0,315	0,326	0,9653
100	958,4	0,282	0,294	0,9584

(*) para se obter em kgf.s²/m⁴ divide-se o valor tabelado por 9,80665

B.5 Conclusões

Os resultados obtidos com as leituras de viscosidade das soluções A, B e C permitem concluir que não existe variação significativa da viscosidade cinemática das amostras, provocada pela presença de NaCl e tampão fosfato, nas concentrações testadas. Essa conclusão é confirmada quando compararmos estes resultados com as variações provocadas pela alteração da temperatura, em média de 2,4% a cada grau centígrado, na faixa de 20 a 25°C.

Apêndice C

Procedimento de limpeza química das membranas de OI utilizado pela empresa Y.

1. Carregar o tanque de limpeza com água desmineralizada até atingir metade do tanque.
2. Iniciar recirculação da água.
3. Carregar 12 kg de EDTA no tanque de limpeza e completar o volume do tanque até 600 litros com água desmineralizada.
4. Aquecer a solução até 40 °C e acertar o pH para a faixa de 11 a 12 se necessário, utilizar soda para corrigir o pH.
5. Iniciar a lavagem do cartucho mais limpo para o mais sujo, uma vez que tem-se uma única solução para lavar todos os 3 passos da OI.
6. Conectar mangueira na alimentação do 3º estágio da OI e mangueiras para retornar o permeado e o rejeito de volta para o tanque de lavagem.
7. Recircular a solução de limpeza pelo 3º estágio da OI por 60 minutos a uma vazão de $24 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$.
8. Após o tempo de recirculação do 3º estágio da OI, conectar as mangueiras no 2º estágio da OI e iniciar a recirculação da solução de limpeza por 60 minutos também.
9. Por último recircular a solução pelo 1º estágio da OI, que é o estágio mais sujo. Manter a recirculação, neste estágio, por 90 minutos. **Importante:** para lavar estes dois vasos de pressão, alimentar a solução de lavagem em contra fluxo.

10. Drenar toda a solução de limpeza para o tanque de descarte.
11. Carregar o tanque de lavagem com água desmineralizada e enxaguar as membranas, enviando a água de enxágue para o tanque de descarte, o enxague deverá ser feito até a total retirada da solução de EDTA das membranas, isto é, até o pH ficar bem próximo de 7. A água de enxágue entrará pela alimentação do 1º estágio, seguindo os estágios de operação normal da OI.
12. Manter os 10 minutos iniciais de operação da OI, enviando para rejeito tanto o rejeito como o permeado que saem das membranas.
13. Analisar o a condutividade do permeado (deverá ser menor que $50 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) antes de enviar para as resinas de troca iônica.

Apêndice D

Ensaio de limpeza de membranas de PA com solução de EDTA

D.1 Objetivo

Verificar a influência da limpeza química com solução de limpeza de 20 g.L^{-1} de EDTA no desempenho de membranas de poliamida novas.

D.2 Equipamentos e Materiais

Para a preparação da solução de limpeza foi utilizado EDTA Marca MERCK, P.A. 99% de pureza. A solução para acerto de pH foi preparada com hidróxido de sódio marca NUCLEAR, 95,0% P.A.

O pH foi medido com pHmetro Ingold modelo pH 206, com eletrodo de AgCl. O erro relativo máximo informado, para medidas neste equipamento, é de 0,07%.

Para a realização dos experimentos, foi utilizado um sistema de osmose inversa de bancada com escoamento tangencial.

A amostra de membrana utilizada foi retirada de um módulo comercial espiral modelo ACM1-TSA fabricado pela TRISEP.

D.3 Metodologia

O procedimento experimental seguiu as seguintes etapas:

1. Determinação do desempenho de um pedaço de membrana novo, do tipo ACM1, no módulo plano do sistema de OI de bancada, através de medidas de retenção salina e permeabilidade hidráulica.
2. Utilização de solução de EDTA de concentração 20 g.L^{-1} , para realizar o procedimento de limpeza, cujo pH ajustado na faixa de 11 a 12 com solução de 1 mol.L^{-1} de hidróxido de sódio. Esta solução ficou circulando durante 90 minutos a uma temperatura de $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e a uma pressão transmembrana de 3 bar.

3. Remoção da solução de limpeza e lavagem do sistema até que o pH não varie mais que uma unidade.
4. Determinação do desempenho da membrana após limpeza com solução de EDTA.

Os procedimentos 2,3 e 4 foram repetidos até totalizar quatro limpezas químicas com solução de EDTA.

D.4 Resultados e Discussões

A verificação de alterações no desempenho das membranas de poliamida provocadas pela solução de limpeza de EDTA foi realizada através da comparação dos valores de retenção salina e permeabilidade hidráulica (L) da membrana nova e dos valores obtidos após cada procedimento de limpeza.

A Tabela D.1 apresenta a média de 6 medidas de retenção salina realizadas com a membrana nova e após a 1º, 2º, 3º e 4º limpeza química.

Tabela D.1: Retenção salina

Etapa do experimento	Retenção (%)
Membrana nova	98,0 ± 0,71
Após a 1º limpeza química	98,3 ± 0,23
Após a 2º limpeza química	98,9 ± 0,03
Após a 3º limpeza química	98,6 ± 0,07
Após a 4º limpeza química	98,7 ± 0,06

Nota-se que as médias de retenção salina da membrana nova e após a 1º limpeza química, apresentam um desvio padrão maior que a diferença observada na comparação das médias das medidas de retenção salina. Desta forma, pode-se afirmar que os valores de retenção salina não indicam alterações significativas no desempenho da membrana após a realização dos procedimentos de limpeza química com solução de EDTA.

A permeabilidade hidráulica é outro indicador de alteração de desempenho da membrana, e é calculada a partir do coeficiente angular das curvas ajustadas de fluxo permeado *versus* pressão, apresentadas na Figura D.1.

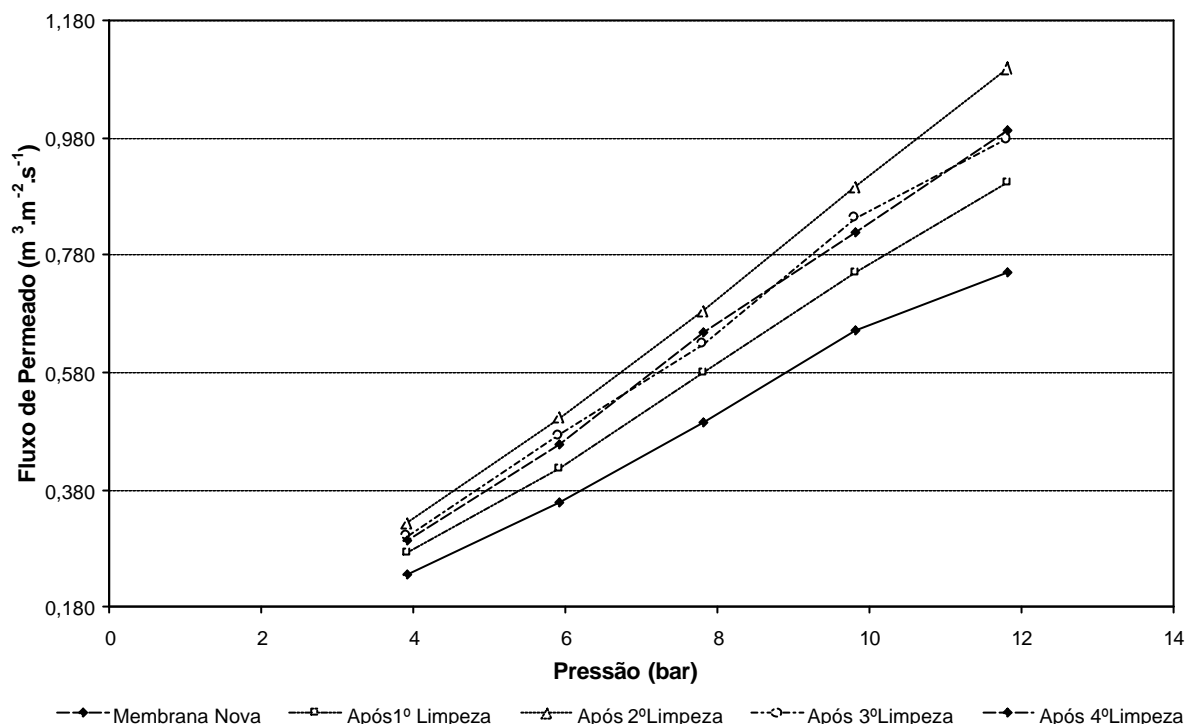


Figura D.1: Curvas de ajuste das medidas de fluxo permeado *versus* pressão.

A Tabela D.2 apresenta os valores da permeabilidade e o coeficiente de correlação das curvas da Figura D.1.

Tabela D.2: Permeabilidade hidráulica

Etapa do experimento	$L \cdot 10^5 (\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1})$	R^2
Membrana nova	0,0674	0,995
Após a 1ª limpeza química	0,0809	0,999
Após a 2ª limpeza química	0,0987	0,999
Após a 3ª limpeza química	0,0876	0,997
Após a 4ª limpeza química	0,0895	0,999

Os valores de permeabilidade hidráulica apontam um aumento deste indicador após a 1ª limpeza química, seguido de uma estabilidade. Este comportamento, analisado individualmente indica uma queda no desempenho da membrana. Realizando uma análise em conjunto com os valores de retenção salina, observa-se que o desempenho da membrana melhorou, aumentando a sua permeabilidade hidráulica após a primeira limpeza, mantendo o mesmo grau de retenção da membrana nova.

D.5 Conclusões

As avaliações de desempenho da membrana testada mostram que a mesma resiste a 4 limpezas químicas com solução de EDTA nas concentrações e condições operacionais indicadas neste experimento.

Anexo A

Dados dos fabricantes sobre as membranas

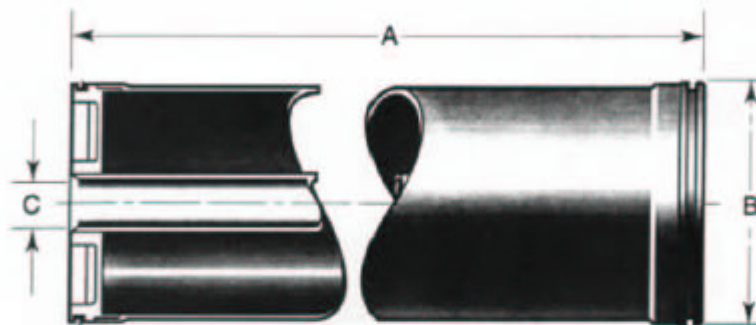


PRODUCT SPECIFICATION

8" ACM™ RO Element Series

Model	Permeate flow GPD (m ³ /day)*	Average Salt Rejection (%)	Minimum Salt Rejection (%)
8040-ACM1-TSA	7,500 (28)	99.5	99.0
8040-ACM2-TSA	9,000 (34)	99.5	99.0
8040-ACM3-TSA	10,500 (39.7)	99.2	98.5

Performance based on the following test conditions: 2000 ppm NaCl, 225 psi, 25°C, 15% recovery, pH 8, 30 minutes operation.



DESIGN DATA

Membrane Type.....	ACM™ Fully Aromatic Polyamide Advanced Composite Membrane
Configuration.....	Spiral Wound, Fiberglass Outer Wrap
Recommended Applied Pressure.....	100 - 300 psi (0.7 - 2.1 MPa)
Maximum Applied Pressure.....	600 psi (4.1 MPa)
Recommended Operating Temperature.....	35 - 113°F (2 - 45°C)
Feedwater pH Range.....	4 - 11 continuous
Chlorine Tolerance.....	<0.1 ppm
Maximum Feed Flow.....	80 GPM (18 m ³ /hr)
Minimum Brine Flow / Permeate Flow Ratio.....	5:1
Maximum SDI (15 minutes).....	5.0
Maximum Turbidity.....	1 NTU

Element Weight	Length (A)	Diameter (B)	Permeate Tube (C)
45 (20)	40.0 (1016)	7.9 (202)	1.5 (38.1)

Units in pounds and inches, units in parenthesis in kg. and mm.

* Permeate flow is clean water flux at standard conditions above. Not applicable for all feedwater conditions. Individual element's permeate flow may vary ± 15%.

TriSep Corporation

93 South La Patera Lane • Goleta, California 93117, U.S.A.
Phone: (805) 964-8003 • Fax: (805) 964-1235 • E-Mail: apps@trisep.com

(597)



FILMTEC Membranes

8" BW30LE-440 High Surface Area Low-Energy Brackish Water RO Element

Features

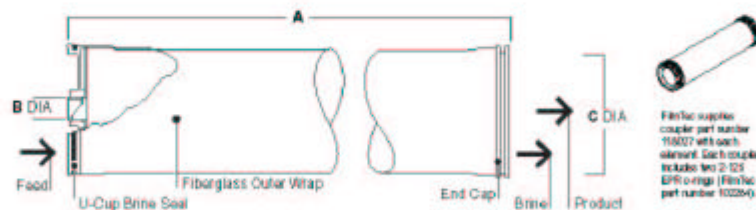
The FILMTEC™ BW30LE-440 element has a nominal active membrane area of 440 square feet (41 m²) and an average permeate flow of 11,500 gpd (44 m³/d) at 150 psi under standard conditions as noted below. External element dimensions are identical to those of conventional 8" elements; however, the I.D. of the product water tube is slightly larger (see Dimension B below). Optimizing membrane chemistry results in lower pressure operation than the FILMTEC BW30-400, which means system operating economy is enhanced. Because the high productivity of the FILMTEC BW30LE-440 element results from increased surface area and increased element efficiency, the rate of membrane fouling remains low. This means higher flow rates can be sustained over time and element service life is prolonged. The productivity advantages of the FILMTEC BW30LE-440 element can be employed in the design of new systems that produce the desired flow rate while operating at significantly lower feed pressures which can result in savings due to lower energy consumption and fewer pumps. The high surface area of the FILMTEC BW30LE-440 element permits designs of new RO systems that meet productivity targets with fewer elements than standard 8-inch elements resulting in lower installed system cost by reducing the number of system components and lower installation expense.

Product Specifications

Product	Nominal Active Surface Area ft ² (m ²)	Product Water Flow Rate gpd (m ³ /d)	Stabilized Salt Rejection Cl ⁻ (%)
BW30LE-440	440 (41)	11,500 ¹ (44)	99.0

1. Permeate flow and salt rejection based on the following standard conditions: 2,000 ppm NaCl, 150 psi (1.0 MPa), 77°F (25°C), pH 8 and 15% recovery.
2. Flow rates for individual elements may vary but will be no more than 15% below the value shown.
3. Sales specifications may vary as design revisions take place.
4. Minimum salt rejection for individual element is 98.0%.

Figure 1



Product	Typical Recovery Rate (%)	Dimensions – Inches (mm)		
		A	B	C
BW30LE-440	15	40.0 (1,016)	1.5 ¹ (38)	7.9 (201)

1. Typical recovery rate shown is for a single element. Recovery rate is calculated by dividing permeate flow rate by feed flow rate.
2. Refer to FilmTec Design Guidelines for multiple-element applications and recommended element recovery rates for various feed sources.
3. Element to fit nominal 8.00-inch (203 mm) I.D. pressure vessel.

Operating Limits

• Membrane Type	Polyamide Thin-Film Composite
• Maximum Operating Temperature	113°F (45°C)
• Maximum Operating Pressure	600 psig (41 bar)
• Maximum Pressure Drop	15 psig (1.0 bar)
• pH Range, Continuous Operation ^a	2 – 11
• pH Range, Short-Term Cleaning (30 min.) ^b	1 – 12
• Maximum Feed Flow	85 gpm (19 m ³ /hr)
• Maximum Feed Silt Density Index	SDI 5
• Free Chlorine Tolerance ^c	<0.1 ppm

^a Maximum temperature for continuous operation above pH 10 is 95°F (35°C).

^b Refer to Cleaning Guidelines in specification sheet 609-22010.

^c Under certain conditions, the presence of free chlorine and other oxidizing agents will cause premature membrane failure. Since oxidation damage is not covered under warranty, FilmTec recommends removing residual free chlorine by pretreatment prior to membrane exposure. Please refer to technical bulletin 609-22010 for more information.

Important Information

Proper start-up of reverse osmosis water treatment systems is essential to prepare the membranes for operating service and to prevent membrane damage due to overfeeding or hydraulic shock. Following the proper start-up sequence also helps ensure that system operating parameters conform to design specifications so that system water quality and productivity goals can be achieved.

Before initiating system start-up procedures, membrane pretreatment, loading of the membrane elements, instrument calibration and other system checks should be completed.

Please refer to the application information literature entitled "Start-Up Sequence" (Form No. 609-00298) for more information.

Operation Guidelines

Avoid any abrupt pressure or cross-flow variations on the spiral elements during start-up, shutdown, cleaning or other sequences to prevent possible membrane damage. During start-up, a gradual change from a standstill to operating state is recommended as follows:

- Feed pressure should be increased gradually over a 30-60 second time frame.
- Cross-flow velocity at set operating point should be achieved gradually over 15-20 seconds.
- Permeate obtained from first hour of operation should be discarded.

General Information

- Keep elements moist at all times after initial wetting.
- If operating limits and guidelines given in this bulletin are not strictly followed, the limited warranty will be null and void.
- To prevent biological growth during prolonged system shutdowns, it is recommended that membrane elements be immersed in a preservative solution.
- The customer is fully responsible for the effects of incompatible chemicals and lubricants on elements.
- Maximum pressure drop across an entire pressure vessel (housing) is 50 psi (3.4 bar).
- Avoid permeate-side backpressure at all times.

FILMTEC Membranes For more information about FILMTEC membranes, call the Dow Liquid Separations business:

North America: 1-800-447-4359
Latin America: (+52) 11-5188-9277
Europe: (+32) 3-450-2240
Japan: (+81) 3-6460-2100
Australia: (+61) 3-9226-3545
<http://www.filmtec.com>

Notice: The use of this product in and of itself does not necessarily guarantee the removal of cysts and pathogens from water. Effective cyst and pathogen reduction is dependent on the complete system design and on the operation and maintenance of the system.

Notice: No freedom from any patent owned by Seller or others is to be inferred. Because use conditions and applicable laws may differ from one location to another and may change with time, Customer is responsible for determining whether products and the information in this document are appropriate for Customer's use and for ensuring that Customer's workplace and disposal practices are in compliance with applicable laws and other governmental enactments. Seller assumes no obligation or liability for the information in this document. NO WARRANTIES ARE GIVEN. ALL IMPLIED WARRANTIES OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE ARE EXPRESSLY EXCLUDED.





PRODUCT SPECIFICATION



This product is listed under NSF/ANSI Standard 61 for Drinking Water System Components

8" X-20 Low Fouling RO Element Series

Model	Permeate flow GPD (m3/day)*	Average Salt Rejection (%)	Minimum Salt Rejection (%)
8040-X201-TSA	9,000 (34.1)	99.50	98.50

Performance is based on the following test conditions: 200ppm NaCl, 20°C(68°F), 1.5% recovery, pH 8, 30-minute operation.

OPERATIONAL AND DESIGN DATA

Membrane Type.....	X20 Fully Aromatic Polyamide-Urea Advanced Composite Membrane
Configuration.....	Spiral Wound, Fiberglass Outer Wrap with FoulGuard Technology
Active Membrane Area.....	360 ft ² (33.4 m ²)
Recommended Applied Pressure.....	100 - 300 psi (7 - 21 bar)
Maximum Applied Pressure.....	600 psi (41 bar)
Recommended Operating Temperature.....	35 - 113°F (2 - 45°C)
Feedwater pH Range.....	4 - 11 continuous
Chlorine Tolerance.....	<0.1 ppm
Maximum Feed Flow.....	80 GPM (18 m3/hr)
Minimum Brine Flow / Permeate Flow Ratio...	5:1
Maximum SDI (15 minutes).....	5.0
Maximum Turbidity.....	2 NTU



Element Weight:	45 (20)	Diameter (B):	7.9 (201)
Length (A):	40.00 (1016)	Permeate Tube (C):	1.50 (38.1)

Units in pounds and inches, units in parenthesis in kilograms and millimeters.
 Mechanical Configuration: TriSep Style Core Tube
 Feed Spacer: 0.031" thick diamond spacer

* Permeate flow is clean water flux at standard conditions also vs. flux applicable for all feedwater conditions. Individual element's permeate flow may vary +/-15%.



Engineered Membrane
SOLUTIONS

TriSep Corporation
 93 South La Paloma Lane • Goleta, California 93117, U.S.A.
 Phone: (800) 964-8003 • Fax: (805) 964-1235 • www.trisep.com

Anexo B

Procedimentos Analíticos da Empresa Y

Método Analítico: Determinação de Dióxido de Cloro – HACH			página 1(1)
Divisão: BLK		Departamento: Controle da Qualidade	
data: 09/08/2001	cod. EF03	rev. 01	aprovado por: Marcos Pereira

1.0 APLICAÇÃO

Determinação da concentração de soluções de dióxido de cloro – ClO₂ (0 – 5.00 mg/l).

2.0 RISCOS

- DPD: Irritante para pele e olhos, se inalado pode causar irritações no sistema respiratório;
- EPIs: óculos de segurança.

3.0 EQUIPAMENTO

- 1) Frasco âmbar com tampa;
- 2) Conta gotas;
- 3) Cubeta de 10 ou 25 ml (HACH);
- 4) Espectrofotômetro DR – 2000 ou DR – 3000 HACH ou equivalente;
- 5) Béqueres.

4.0 REAGENTES

- 1) Solução de Glicina (concentração 10% p/p);
- 2) Água destilada ou desmineralizada;
- 3) Reagente DPD cloro livre pó (HACH).

5.0 PROCEDIMENTO

- 1) Coletar amostra em frasco âmbar com tampa. O frasco deve ser totalmente preenchido com a amostra.
- 2) Chamar o método 76 no DR-2000, digitando **76 e enter**;
- 3) Acertar comprimento de onda do equipamento para 530;
- 4) Adicionar amostra na cubeta (10 ou 25 ml);
- 5) Adicionar através de conta gotas, quinze gotas da solução de glicina 10 %;

6) Agitar para homogeneizar;

7) Inserir a cubeta com a amostra no DR-2000, fechar a tampa e pressionar a tecla **zero**. aguardar até aparecer a tela (0,00 mg/l ClO₂ DPD);

8) Adicionar o conteúdo de um sachê do reagente DPD cloro livre e agitar para dissolver (o desenvolvimento de coloração rosa indica a presença de dióxido de cloro);

9) Inserir novamente a cubeta no equipamento e pressionar **read enter**;

10)O resultado será mostrado na tela em mg/l do ClO₂;

11)Se necessário, diluir a amostra com água desmineralizada, multiplicando o resultado final pelo fator de diluição respectivo.

8.0 PRINCÍPIO

- Curva de calibração de espectrofotometria. A Glicina é utilizada para eliminar a interferência do cloro livre e de metais como ferro e manganês.

9.0 CÁLCULO

Aplicável quando houver diluição da amostra. Multiplica-se o resultado final pelo fator de diluição.

10.0 INTERFERÊNCIA

- Para amostras com turbidez elevada, recomenda-se filtrar em membrana de 0,45 µ.

11.0 DOCUMENTOS APLICÁVEIS

- HACH, analytical procedures – *Chlorine Dioxide Met. 10126*.

Método Analítico: Determinação de Cálcio - espectrofotometria			página 1(2)
Divisão: BLK		Departamento: Controle da Qualidade	
data: 21/11/2003	cod. EF02	rev. 06	Aprovado por: Marcos Pereira

1.0 APLICAÇÃO

Determinação de cálcio em águas por espectrofotometria.

2.0 RISCOS

Produto	Risco	Recomendações
NaOH	Irritação / queimadura	Evitar contato direto com a pele, usar óculos no manuseio
Amostra/ Reagentes	Ingestão	Não pipetar com a boca, utilizar pipetador

3.0 EQUIPAMENTO

- 1) Espectro DR 2500/2400 HACH;
- 2) Cubeta do aparelho;
- 3) Pipeta volumétrica de 1ml;

4.0 REAGENTES

- Solução indicadora para dureza (Cat. 22418-32 HACH);
- Solução EDTA 1M;
- Solução NaOH 2M;

5.0 PROCEDIMENTO

- 1) A amostra deverá estar à temperatura ambiente;
- 2) Colocar 100mL da amostra em uma proveta;
- 3) Adicionar 1mL de NaOH 2M;

- 4) Adicionar 1 ml da solução indicadora para dureza na proveta, tampar e agitar para homogeneizar;
- 5) Transferir 25 ml desta solução para cada uma de duas cubetas (certificar-se que as cubetas estejam limpas e enxaguadas com água desmineralizada);
- 6) Em uma das cubetas adicionar 1 a 2 gotas da solução de EDTA e agitar para homogeneizar (prova em branco);
- 7) Acertar o espectrofotômetro para o método 220;
- 8) Introduzir a cubeta com a prova em branco no compartimento do espectrofotômetro;
- 9) Zerar o aparelho com esta amostra;
- 10) Após zerar o aparelho, introduzir a solução a ser analisada e fazer a leitura;

6.0 PRINCÍPIO

- Os íons cálcio e magnésio apresentam coloração vermelho na presença do indicador em meio alcalino;
- O EDTA reage com os íons cálcio e magnésio formando um complexo, que neutraliza a coloração avermelhada de dureza na presença de indicador, e voltando para azul púrpura.

7.0 CÁLCULO

ppm Ca = leitura do aparelho

- Também poderá ser lido como ppm de CaCO₃.

Método Analítico: Determinação de Cálcio - espectrofotometria			página 2(2)
Divisão: BLK		Departamento: Controle da Qualidade	
data: 21/11/2003	cod. EF02	rev. 06	Aprovado por: Marcos Pereira

- Aplicar fator de diluição quando necessário.

8.0 INTERFERÊNCIA

- $\text{Fe}^{2+} > 1,4\text{ppm}$, $\text{Fe}^{3+} > 2,0\text{ppm}$, $\text{Mn}^{2+} > 0,2\text{ppm}$,
 $\text{Zn}^{2+} > 0,05\text{ppm}$, $\text{Cr}^{3+} > 0,25\text{ppm}$, $\text{Cu}^{2+} > 0,75\text{ppm}$
- Para melhor exatidão do método, não realizar leituras acima de 1ppm de Ca nas amostras, fazendo-se diluições quando necessário.

9.0 DOCUMENTOS APLICÁVEIS

- Fichas Técnicas de Segurança.

Método Analítico: Determinação de Cálcio - complexometria			página 1(2)
Divisão: BLK		Departamento: Controle da Qualidade	
data: 22/11/2001	cod. CP01	rev. 03	aprovado por: Marcos Pereira

1.0 APLICAÇÃO

Determinação de cálcio em matérias-primas e soluções de processo.

2.0 RISCOS

Produto	Risco	Recomendações
HNO ₃	Irritação / queimadura	Evitar contato direto com pele e olhos. Manusear com óculos
NaOH	Irritação / queimadura	Evitar contato direto com a pele, usar óculos no manuseio
Trietanolamina	Pode causar irritação na pele e olhos	Dosar o reagente com auxílio de dispensador. Usar óculos de proteção.
Amostra	Ingestão	Não pipetar com a boca, utilizar pipetador

3.0 EQUIPAMENTO

- 1) Pipeta volumétrica de 2, 10,25 e 50 ml;
- 2) Pipeta graduada de 1, 5 e 10 ml;
- 3) pHmetro;
- 4) Balança analítica com precisão de 0,1 mg;
- 5) Mettler modelo PE-360);
- 6) Agitador e barras magnéticas;
- 7) Bureta graduada 25 ml;
- 8) Becker de 250 ml.
- 9) Pipetador
- 10) Dispensador

4.0 REAGENTES

- 1) Solução indicadora para dureza (Eriocromo black-T);
- 2) Solução EDTA 0,005 M;

- 3) Solução NaOH 2M;
- 4) Solução HNO₃ 1:1 ;
- 5) Solução Glioxal 0,25 %.

5.0 PROCEDIMENTO

- 1) Adicionar uma alíquota da amostra (conforme tabela1) em um béquer de 250 ml, e completar o volume para 150 ml com água desmineralizada;
- 2) Adicionar HNO₃ 1:1 gota a gota até pH 3;
- 3) Acertar o pH para 12,0 – 12,5 com NaOH 2M;
- 4) Adicionar 5 ml de solução de trietanolamina 20%;
- 5) Adicionar 1 ml da solução indicadora (Eriocromo black-T) ou 2 ml de Glioxal 0,25% (se utilizar glioxal, parar a agitação por dois minutos);
- 6) Titular com solução de EDTA 0,005M até a mudança de coloração:
 - Eriocromo: de vermelho para azul;
 - Glioxal: de amarelo forte (vermelho) para amarelo claro.

5.1 TABELA 1

Amostragem	Quantidade de Amostra
Sol. De detartagem de células	2 ml
Sol. De tratamento de sulfato	2 ml
Sol. de eletrólito	50 ml
Sol de tratamento de cálcio	50 ml
Água torre	50 ml
Água tratada – deionizada	100 ml
Sal – cristais purificados	30 g
Sal – matérias-primas	3 g

Método Analítico: Determinação de Cálcio - complexometria			página 2(2)
Divisão: BLK		Departamento: Controle da Qualidade	
data: 22/11/2001	cod. CP01	rev. 03	aprovado por: Marcos Pereira

6.0 PRINCÍPIO

- O EDTA reagem com os íons cálcio e magnésio para formar um complexo de coloração azul (Eriocromo) ou amarelo claro (Glioxal) em meio alcalino

7.0 CÁLCULO

7.1 PARA ÁGUAS, SOLUÇÕES (líquidos do processo):

$$\text{ppm de cálcio} = \frac{\text{Vg EDTA} \times \text{Fc EDTA} \times 1000}{\text{Volume da Amostra}}$$

7.2 PARA AMOSTRAS SÓLIDAS (como cristais de cloreto de sódio ou potássio):

$$\text{ppm de cálcio} = \frac{\text{Vg EDTA} \times \text{Fc EDTA} \times 1000}{\text{massa da Amostra}}$$

$$\% \text{ Ca} = \frac{\text{Vg EDTA} \times \text{Fc EDTA} \times 4,0}{\text{Massa da Amostra}}$$

$$\% \text{ CaCl}_2 = \% \text{ Ca}^{++} \times 2,775$$

8.0 INTERFERÊNCIA

- Os íons Hipoclorito interferem na análise, por isto é adicionado algumas gotas de Peróxido de Hidrogênio para a neutralização do Hipoclorito;
- Para eliminar a interferência dos íons cloreto é adicionado uma solução de trietanolamina.

9.0 DOCUMENTOS APLICÁVEIS

- Fichas Técnicas de Segurança

Divisão: BLK**Departamento:** Controle da Qualidade**data:** 02/09/2002**cod.** CP03**rev.** 03**aprovado por:** Marcos Pereira

1.0 APLICAÇÃO

Determinar sílica em soluções e águas industriais.

2.0 RISCOS

Produto	Risco	Recomendações
HCl	Pode causar Irritação na pele e olhos	Evitar contato direto com a pele. Manusear com óculos de segurança.
Reagente/ Amostra	Ingestão	Não pipetar com a boca, Utilizar pipetador

- Sobras de amostras devem ser segregadas e devolvidas ao processo.

3.0 EQUIPAMENTO

- 1) Bécker de 250 ml;
- 2) Pipetas graduada e volumétrica de 5 ml;
- 3) Balão volumétrico de 100 ml;
- 4) Spectro DR 2000 HACH;
- 5) Cubeta de 25 ml;
- 6) pHmetro.

4.0 REAGENTES

- 1) Solução HCl 1:1;
- 2) Solução acetado de amônia saturada;
- 3) Solução molibdato de amônia 10%;
- 4) Solução ácido tartárico 10%;
- 5) Ácido ascórbico;
- 6) Agente redutor;
- 7) Pipetador

5.0 PROCEDIMENTO

- 1) Pipetar 5 ml da solução ou 5 g de amostra a ser analisada;
- 1) Colocar num bécker de 250 ml;
- 2) Adicionar 50 ml de água destilada;
- 3) Abaixar o pH para 2 com HCl 1:1;
- 4) Após aumentar pH para 5 com acetato de amônia;

- 5) Colocar 1,5 ml de molibdato de amônia e deixar repousar 10 minutos;
- 6) Colocar 5 ml de ácido tartarico 10%, 2 ml de agente redutor e uma pitada de ácido ascórbico;
- 7) Deixar repousar 20 minutos;
- 8) adicionar a solução num balão volumétrico de 100 ml e completar o volume até o menisco, esta solução será analisada;
- 9) Pipetar 5 ml da solução a ser analisada e colocar num balão volumétrico de 100 ml;
- 10) Completar o volume com água destilada até o menisco (prova em branco);
- 11) Colocar 25 ml da solução diluída na cubeta do aparelho e em outra ampola adicionar 25 ml da solução da prova em branco;
- 12) Acertar o aparelho spectro DR 2000 HACH para o método 650;
- 13) Acertar o comprimento de onda do aparelho para 815;
- 14) Introduzir no compartimento de amostra a ampola contendo a amostra da prova em branco e zero o aparelho;
- 15) Após zerar o aparelho introduzir a ampola com solução a ser analisada e fazer a leitura.

6.0 PRINCÍPIO

Os silicatos reagem com heptamolibdato de amônia a pH 2 para formar um complexo ácido sílico molibdato cor amarela. Se este complexo for reduzido com sulfato e ácido ascórbico, resulta num complexo com uma forte cor azul.

7.0 CÁLCULO

$$\text{ppm SiO}_2 = \text{Resultado do aparelho} \times 20$$

$$\text{ppm Si} = \text{ppm SiO}_2 \times 0,4674$$

$$\text{ppm Si} = \text{Resultado do aparelho (como Si)} \times 20$$

8.0 INTERFERÊNCIA

No item 3, o pH não deverá ficar < que 2.

9.0 DOCUMENTOS APLICÁVEIS

- Ficha Técnica de Segurança.

Método Analítico: Determinação de SDI			página 1(1)
Divisão: BLK		Departamento: Controle da Qualidade	
data: 14/10/2004	cod. FI01	Rev. 01	aprovado por: Marcos Antonio Pereira

1.0 APLICAÇÃO

Determinar o índice estimado de quantidade de partículas presentes na água utilizada na osmose, com turbidez < 1FTU.

2.0 RISCOS

Não aplicável

3.0 EQUIPAMENTO

- 1) Kit para SDI: Regulador de pressão, Manômetro, Filtro de linha 47mm (XX4304700) Millipore, Cronômetro, Membrana HAWP 04700, 0,45um Millipore;
- 2) Proveta graduada de 500mL;
- 3) Cronômetro;
- 4) Termômetro.

4.0 REAGENTES

Não aplicável

5.0 PROCEDIMENTO

- 1) Deixe por 3 a 5 minutos escorrer a água na linha de teste antes de instalar o Kit para SDI (preferencialmente realize o teste nas condições normais de operação);
- 2) Conectar o Kit no ponto da linha a ser testada sem a membrana do filtro;
- 3) Abra a válvula e deixe por 2 minutos drenando com a água a ser testada, faça a medida da temperatura;
- 4) Ajustar a pressão para 2 bars (30 psi) virando o parafuso do regulador de pressão.
- 5) Feche a válvula da linha e solte a pressão;
- 6) Cuidadosamente coloque a membrana no filtro e feche apertando os parafusos;
- 7) Abra parcialmente a válvula e, com a água drenando pelo Kit, solte cuidadosamente 2 parafusos do filtro para eliminar o ar que possivelmente ainda possa estar no filtro;
- 8) Aperte os parafusos do filtro;
- 9) Posicione a proveta graduada;

- 10) Abra totalmente a válvula e direcione o fluxo de água para dentro da proveta, simultaneamente, acione o cronômetro. Anote o tempo (em segundos) gasto para o fluxo inicial encher 500mL da proveta (Tempo Fluxo Inicial);
- 11) Fazer leituras do tempo gasto para encher 500mL da proveta em 5, 10 e 15 minutos;
- 12) Após as leituras dos tempos feche a válvula totalmente.

6.0 PRINCÍPIO.

- Filtração: as partículas presentes na água são retidas na membrana causando seu entupimento e diminuição do fluxo de água no sistema.

7.0 CÁLCULO

$$\text{Entupimento (\%)} = \frac{T_f - T_i}{T_f} \times 100$$

$$\text{SDI} = \frac{\% \text{ Entupimento}}{T \text{ (minutos)}}$$

T_i = tempo inicial requerido para coletar 500mL da amostra (segundos);

T_f = tempo final requerido para coletar 500mL da amostra (segundos);

T = tempo de fluxo de água passado no teste.

NOTA: T_f não poderá ser 4 vezes maior que T_i (% de entupimento > 75%). Se em T=5minutos, a % de entupimento exceder 75%, outro método deverá ser utilizado.

8.0 INTERFERÊNCIA

- A temperatura da água deve ser constante (± 1°C)

9.0 DOCUMENTOS APLICÁVEIS

- Stander Test Method for SILT DENSITY INDEX (SDI) OF WATER – ASTM D 4189.

Anexo C

Dados do sistema de OI da empresa Y

NORMALIZAÇÃO DE DADOS OPERACIONAIS- MEMBRANAS TRISEP X201

DADOS DE REFERENCIA (PARTIDA): DO DIA 07/11/2003 ÀS 10 HS

VARIÁVEL	SIMB	UN	LAVAGEM							LAVAGEM				
			7/11	10/11	11/11	12/11	13/11	14/11	17/11	18/11	19/11	20/11	21/11	
Pressão de Alimentação	PA	bar	11,20	12,70	13,00	16,89	17,90	10,30	10,60	10,68	7,20	8,20	7,10	
Pressão Diferencial 1er Passo	DP1	bar	0,40	0,64	0,85	3,30	3,90	0,63	1,00	1,00	0,50	0,64	0,56	
Pressão Diferencial 2do Passo	DP2	bar	0,80	0,91	1,00	2,60	3,00	1,00	1,20	1,20	0,90	0,97	0,83	
Pressão Diferencial 3er Passo	DP3	bar	0,30	0,38	0,35	0,90	1,20	0,40	0,40	0,40	0,30	0,38	0,32	
Pressão Diferencial total	DP	bar	1,50	1,93	2,20	6,80	8,10	2,03	2,60	2,60	1,70	1,99	1,71	
Pressão de Permeado	PP	bar	1,50	1,20	1,40	1,10	1,60	1,50	2,60	2,50	1,60	1,70	1,40	
Vazão de Permeado	QP	bar	9,00	9,60	10,80	9,00	9,00	9,00	9,00	9,00	9,00	9,30	8,88	
Vazão de Rejeito	QR	bar	3,70	3,60	3,60	3,60	3,60	3,60	3,60	3,60	3,60	3,72	3,48	
Conversão	Y	bar	70,87	72,73	75,00	71,43	71,43	71,43	71,43	71,43	71,43	71,43	71,84	
Condutividade da Alimentação	CA	bar	1020,00	1301,00	1309,00	1238,00	741,00	725,00	488,00	554,00	519,00	612,00	703,00	
ppm Sais Alimentação	SA	bar	612,00	780,60	785,40	742,80	444,60	435,00	292,80	332,40	311,40	367,20	421,80	
ppm Sais média Aliment./Rejeito	SR	bar	1337,26	1802,63	1942,11	1645,88	975,50	964,41	647,95	734,08	639,41	777,42	886,55	
Condutividade do Permeado	CP	bar	34,30	30,80	31,20	44,50	43,50	25,10	19,00	24,20	107,20	85,40	125,90	
ppm de Sais do Permeado	SP	bar	15,68	14,08	14,26	20,34	19,88	11,47	8,68	11,06	48,99	39,03	57,54	
Pressão Osmótica Aliment./Rejeito	POR	bar	1,05	1,42	1,53	1,30	0,77	0,75	0,51	0,58	0,50	0,61	0,70	
Temperatura Agua de Alimentação	t	bar	22,00	22,80	23,70	24,10	23,50	21,50	23,10	23,50	23,00	23,40	23,00	
Vazão Permeado Normalizada	QPnor	bar	9,00	8,10	9,00	5,98	5,89	10,29	11,08	10,74	16,20	14,34	16,36	
Mínima Vazão Permeado Norm.(Lavar)	QPnorL	bar	7,20	7,20	7,20	7,20	7,20	7,20	7,20	7,20	7,20	7,20	7,20	
Pressão Dif. 1er Passo Normal.	DP1nor	bar	0,40	0,60	0,70	3,34	3,95	0,64	1,01	1,01	0,51	0,62	0,58	
Máxima DP1nor (Lavar)	DP1norH	bar	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48	
Pressão Dif. 2do Passo Normal.	DP2nor	bar	0,80	0,86	0,83	2,63	3,04	1,01	1,21	1,21	0,91	0,93	0,86	
Máxima DP2nor (Lavar)	DP2norH	bar	0,96	0,96	0,96	0,96	0,96	0,96	0,96	0,96	0,96	0,96	0,96	
Pressão Dif. 3er Passo Normal.	DP3nor	bar	0,30	0,36	0,29	0,91	1,21	0,40	0,40	0,40	0,30	0,37	0,33	
Máxima DP3nor (Lavar)	DP3norH	bar	0,36	0,36	0,36	0,36	0,36	0,36	0,36	0,36	0,36	0,36	0,36	
Passagem de Sais	PS	bar	1,17	0,78	0,73	1,24	2,04	1,19	1,34	1,51	7,66	5,02	6,49	
Passagem de Sais Normalizada	PSnor	bar	1,17	0,85	0,74	1,71	2,95	1,04	1,04	1,19	4,38	3,21	3,54	
Máxima passagem sais (Lavar)		bar	1,76	1,73	1,73	1,73	1,73	1,73	1,73	1,73	1,73	1,73	1,73	
Silica da Alimentação	SiO2A	ppm	6,42	13,20	13,80	8,70	8,00	1,80	6,20	1,80	4,40	9,70	6,40	
Silica média Aliment./Rejeito	SiO2R	ppm	13,71	30,53	34,20	19,10	17,30	3,83	13,20	3,65	7,00	17,98	11,91	
Silica do Permeado	SiO2P	ppm	0,43	0,20	0,20	0,38	0,56	0,18	0,60	0,32	2,32	3,08	2,08	
Passagem de Silica	PSiO2	%	3,14	0,66	0,58	1,99	3,24	4,71	4,55	8,77	33,14	17,13	17,46	
Passagem de Silica Normalizada	PSiO2nor	%	3,14	0,72	0,59	2,75	4,68	4,13	3,52	6,92	18,96	10,95	9,53	
Máxima passagem silica (Lavar)		%	4,71	4,53	4,53	4,53	4,53	4,53	4,53	4,53	4,53	4,53	4,53	
Retenção de sais normalizada		%	98,83	99,15	99,26	98,29	97,05	98,96	98,96	98,81	95,62	96,79	96,46	
Retenção de silica normalizada		%	96,86	99,28	99,41	97,25	95,32	95,87	96,48	93,08	81,04	89,05	90,47	
pH Alimentação	pHA		7,40	7,30	7,42	7,36	7,30	7,20	7,37	7,28	7,32	7,30	7,11	
pH Permeado	pHP		7,34	7,36	7,78	7,70	7,76	7,07	7,30	6,27	7,01	6,92	6,82	
SDI após filtro de cartucho	SDI		6,26	9,20	11,11	40,00	25,52	3,74	3,55	3,89	3,93	3,78	3,91	

VARIÁVEL	SIMB	UN	LAVAGEM											
			24/11	25/11	26/11	27/11	28/11	1/12	2/12	3/12	4/12	5/12	8/12	9/12
Pressão de Alimentação	PA	bar	11,72	8,00	11,72	10,69	10,69	9,65	9,65	10,68	11,30	10,34	10,30	10,34
Pressão Diferencial 1er Passo	DP1	bar	1,23	0,69	1,40	1,42	1,26	1,24	1,24	1,41	1,31	1,07	1,12	1,12
Pressão Diferencial 2do Passo	DP2	bar	1,93	0,93	2,11	2,14	1,89	1,80	1,78	2,02	2,50	1,75	1,80	1,90
Pressão Diferencial 3er Passo	DP3	bar	0,80	0,38	0,89	0,98	0,83	0,75	0,75	0,80	1,17	0,64	0,70	0,70
Pressão Diferencial total	DP	bar	3,96	2,00	4,40	4,53	3,98	3,78	3,78	4,22	4,98	3,46	3,62	3,72
Pressão de Permeado	PP	bar	2,80	2,00	3,00	3,00	2,70	2,30	2,20	2,50	2,80	2,50	2,90	2,90
Vazão de Permeado	QP	bar	13,20	9,00	13,80	13,20	12,00	11,70	12,00	13,50	13,20	13,20	12,60	12,60
Vazão de Rejeito	QR	bar	6,60	3,60	7,20	7,20	6,60	6,00	6,00	6,30	7,20	6,00	6,00	6,00
Conversão	Y	bar	66,67	71,43	65,71	64,71	64,52	66,10	66,67	68,18	64,71	68,75	67,74	67,74
Condutividade da Alimentação	CA	bar	655,00	559,00	501,00	558,00	524,00	671,00	457,00	473,00	447,00	552,00	556,00	521,00
ppm Sais Alimentação	SA	bar	393,00	335,40	300,60	334,80	314,40	402,60	274,20	283,80	268,20	331,20	333,60	312,60
ppm Sais média Aliment./Rejeito	SR	bar	758,12	708,66	561,70	611,54	571,05	743,63	511,20	547,18	482,17	640,32	631,19	514,15
Condutividade do Permeado	CP	bar	61,00	80,50	61,60	72,00	70,20	115,60	81,40	83,10	76,10	109,80	109,80	264,00
ppm de Sais do Permeado	SP	bar	27,88	36,79	28,15	32,90	32,08	52,83	37,20	37,98	34,78	50,18	50,18	120,65
Pressão Osmótica Aliment./Rejeito	POR	bar	0,60	0,56	0,44	0,48	0,45	0,59	0,41	0,43	0,38	0,51	0,50	0,40
Temperatura Agua de Alimentação	t	bar	23,80	24,30	24,40	24,20	23,80	23,50	25,50	23,70	24,90	25,00	24,60	22,10
Vazão Permeado Normalizada	QPnor	bar	15,49	14,84	16,57	19,62	16,10	18,05	16,39	17,89	16,84	16,85	17,95	19,17
Mínima Vazão Permeado Norm.(Lavar)	QPnorL	bar	7,20	7,20	7,20	7,20	7,20	7,20	7,20	7,20	7,20	7,20	7,20	7,20
Pressão Dif. 1er Passo Normal.	DP1nor	bar	0,63	0,70	0,66	0,70	0,71	0,75	0,75	0,72	0,64	0,57	0,63	0,63
Máxima DP1nor (Lavar)	DP1norH	bar	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48
Pressão Dif. 2do Passo Normal.	DP2nor	bar	0,99	0,94	0,99	1,05	1,07	1,09	1,05	1,04	1,23	0,94	1,02	1,07
Máxima DP2nor (Lavar)	DP2norH	bar	0,96	0,96	0,96	0,96	0,96	0,96	0,96	0,96	0,96	0,96	0,96	0,96
Pressão Dif. 3er Passo Normal.	DP3nor	bar	0,41	0,38	0,42	0,48	0,47	0,46	0,44	0,41	0,58	0,35	0,39	0,39
Máxima DP3nor (Lavar)	DP3norH	bar	0,36	0,36	0,36	0,36	0,36	0,36	0,36	0,36	0,36	0,36	0,36	0,36
Passagem de Sais	PS	bar	3,68	5,19	5,01	5,38	5,62	7,10	7,28	6,94	7,21	7,84	7,95	23,47
Passagem de Sais Normalizada	PSnor	bar	3,34	3,02	4,51	4,03	4,75	5,18	5,56	5,61	6,24	6,28	5,91	20,42
Máxima passagem sais (Lavar)		bar	1,73	1,73	1,73	1,73	1,73	1,73	1,73	1,73	1,73	1,73	1,73	1,73
Silica da Alimentação	SiO2A	ppm	12,80	11,40	5,00	3,60	3,80	3,00	8,00	11,20	4,80	2,20	10,60	4,60
Silica média Aliment./Rejeito	SiO2R	ppm	24,92	20,83	7,64	5,16	5,44	4,37	12,56	18,23	7,29	3,12	15,75	4,29
Silica do Permeado	SiO2P	ppm	0,68	3,86	2,25	1,90	2,00	1,60	3,44	4,64	2,08	1,36	5,70	4,90
Passagem de Silica	PSiO2	%	2,73	18,54	29,47	36,83	36,79	36,66	27,39	25,45	28,52	43,53	36,20	114,35
Passagem de Silica Normalizada	PSiO2nor	%	2,48	10,77	26,51	27,57	31,09	26,74	20,94	20,58	24,69	34,91	26,93	99,50
Máxima passagem silica (Lavar)		%	4,53	4,53	4,53	4,53	4,53	4,53	4,53	4,53	4,53	4,53	4,53	4,53
Retenção de sais normalizada		%	96,66	96,98	95,49	95,97	95,25	94,82	94,44	94,39	93,76	93,72	94,09	79,58
Retenção de silica normalizada		%	97,52	89,23	73,49	72,43	68,91	73,26	79,06	79,42	75,31	65,09	73,07	0,50
pH Alimentação	pHA		7,20	7,42	7,41	7,66	7,51	7,34	7,30	7,20	7,20	7,48	7,20	7,29
pH Permeado	pHP		7,30	7,37	7,37	7,46	7,60	7,35	7,28	6,98	6,70	7,44	7,20	7,28
SDI após filtro de cartucho	SDI		4,10	2,80	3,44	4,63	4,07	4,54	4,53	4,36	4,23	6,54	4,79	5,31

CONTROLE DO SISTEMA DE OSMOSE

	Data	5/11	5/11	7/11	10/11	11/11	12/11	13/11	14/11	17/11	18/11	19/11	20/11	21/11
	Hora	11:00	14:30	14:00	11:00	15:30	15:30	13:00	11:00	11:00	11:00	14:45	11:00	13:00
pH	R-732	7,40	7,44	7,53	7,46	7,48	7,40	7,50	7,21	7,47	7,28	7,45	7,32	7,40
	F-2702	7,34	7,44	7,43	7,37	7,50	7,39	7,36	7,20	7,40	7,28	7,28	7,31	7,19
	F-2703	7,35	7,44	7,40	7,36	7,46	7,36	7,30	7,20	7,37	7,28	7,32	7,30	7,11
	F-2709	7,51	7,52	7,34	7,30	7,78	7,70	7,76	7,07	7,30	6,27	7,01	6,92	6,82
	KI-2701	7,37	7,41	10,7	7,27	7,62	7,48	7,52	7,10	7,30	6,75	6,93	6,90	6,90
Turbidez (NTU)	R-732	0,68	0,56	7,77	0,20	7,17	2,06	0,73	0,25	0,26	0,64	0,29	0,21	0,14
	F-2702	0,54	0,70	0,54	0,32	0,42	1,90	0,36	0,12	0,11	0,17	0,21	0,12	0,12
	F-2703	0,52	0,68	0,52	0,22	0,35	1,90	0,45	0,10	0,12	0,17	0,13	0,10	0,08
	F-2709	0,35	0,33	0,08	0,07	0,30	0,12	0,17	0,07	0,09	0,08	0,08	0,09	0,07
	KI-2701	0,13	0,11	0,13	0,10	0,14	0,09	0,13	0,09	0,10	0,04	0,06	0,11	0,07
Condutividade (uS)	R-732	1134	1179	994	1321	1687	1295	738	715	487	554	523	631	702
	F-2702	1134	1157	1023	1306	1317	1238	741	729	488	560	519	610	703
	F-2703	1134	1153	1020	1301	1309	1238	741	725	488	560	519	612	703
	F-2709	428	428	34,3	30,8	31,2	44,50	43,5	25,1	19,0	24,2	107,2	85,4	125,9
	KI-2701	427	428	154	27,1	39,7	51,30	28,6	25,0	19,0	33,5	104,7	83,4	122,7
ClO2 (mg/L)	R-732	0,17	0,17	0,18	0,10	0,10	0,08	0,74	1,34	0,38	0,79	0,33	0,34	0,26
	F-2702	0,17	0,03	0,08	0,07	0,05	0,05	0,28	1,18	0,20	0,46	0,22	0,26	0,19
	F-2703	0,09	0,08	0,05	0,05	0,04	0,05	0,21	1,12	0,19	0,43	0,21	0,22	0,16
	F-2709	0,05	0,01	0,03	0,02	0	0	0,09	1,07	0,15	0,26	0,09	0,20	0,14
	KI-2701	0,08	0,05	0,01	0,02	0	0	0,02	0,06	0,03	0,01	0	0,03	0,02
Cálcio (mg/L Ca2+)	F-2702	22,57	27,21	17,92	18,14	18,74	16,93	12,09	11,49	9,56	9,67	10,48	11,75	13,34
	F-2703	22,37	30,64	17,53	18,54	18,74	16,93	11,89	11,49	9,36	9,07	10,48	11,75	13,34
	F-2709	5,44	5,24	0,56	0,51	0,50	0,25	0,60	0,06	0,20	0,13	0,68	0,53	0,49
	KI-2701	6,40	6,45	0,15	0,10	0,12	0,06	0,23	0,06	0,11	0,02	0,21	0,15	0,02
	F-2702	11,55	10,70	7,27	13,4	14,0	7,90	7,80	2,00	6,40	2,20	5,20	9,60	8,00
Sílica (mg/L SiO2)	F-2703	14,98	15,41	6,42	13,2	13,8	8,70	8,00	1,80	6,20	1,80	4,40	9,70	6,40
	F-2709	16,26	14,55	0,43	0,20	0,20	0,38	0,56	0,18	0,36	0,32	2,32	3,08	2,08
	KI-2701	11,12	10,70	0,86	0,20	0,20	0,40	0,50	0,18	0,34	0,28	2,30	3,08	2,12
	F-2702	5,5	6,0	14,6	14,2	9,48	37,93	24,55	5,24	4,55	7,02	3,95	6,01	4,89
	F-2703	6,0	6,4	13,6	9,2	11,11	40,00	25,52	3,74	3,55	3,89	3,93	3,78	3,91
Ferro (mg/L Fe)	F-2703	0,04	0,04	0,02	0,02	0,03	0,08	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02
Alumínio (mg/L)	F-2703	0,054	0,064	0,063	0,034	0,081	0,081	0,070	0,059	0,049	0,053	0,028	0,039	0,035
Temp. oC	F-2703					23,7	24,1	23,5	21,5	23,1	23,5	23,0	23,4	23,0

	Data	24/11	25/11	26/11	27/11	28/11	1/12	2/12	3/12	4/12	5/12	8/12	9/12	10/12
	Hora	15:00	11:30	11:30	14:30	13:30	11:30	16:30	10:00	13:50	11:00	14:30	15:30	8:00
pH	R-732	7,50	7,42	7,41	7,66	7,64	7,34	7,34	7,24	7,19	7,40	7,20	7,32	7,50
	F-2702	7,31	7,45	7,37	7,61	7,52	7,32	7,32	7,19	7,20	7,47	7,19	7,31	7,36
	F-2703	7,20	7,41	7,40	7,58	7,51	7,34	7,30	7,20	7,20	7,48	7,20	7,29	7,35
	F-2709	7,30	7,37	7,37	7,46	7,60	7,35	7,28	6,98	6,70	7,44	7,18	7,28	7,46
	KI-2701	7,20	7,12	7,18	7,26	7,62	7,36	7,30	6,80	6,60	7,07	6,98	7,17	7,14
Turbidez (NTU)	R-732	0,31	0,33	0,49	0,30	0,12	0,15	0,24	0,11	0,12	0,18	0,23	0,18	0,21
	F-2702	0,13	0,23	0,19	0,25	0,12	0,17	0,13	0,09	0,11	0,08	0,20	0,13	0,13
	F-2703	0,07	0,14	0,20	0,21	0,10	0,19	0,21	0,10	0,13	0,06	0,19	0,09	0,14
	F-2709	0,07	0,13	0,09	0,09	0,08	0,09	0,10	0,07	0,07	0,04	0,10	0,04	0,06
	KI-2701	0,06	0,08	0,08	0,07	0,10	0,06	0,11	0,07	0,10	0,10	0,08	0,08	0,09
Condutividade (uS)	R-732	656	563	507	561	522	690	449	474	448	560	562	524	503
	F-2702	655	560	500	559	523	671	457	474	447	561	558	522	500
	F-2703	655	559	501	558	524	671	457	473	446	552	556	521	500
	F-2709	61,0	80,5	61,6	72,0	70,2	115,6	81,4	83,1	76,1	109,8	204	264	215
	KI-2701	63,6	80,5	59,4	72,4	70,5	116,9	89,4	84,5	76,5	108,2	192,4	262	217
ClO2 (mg/L)	R-732	0,10	0,36	0,24	0,09	0,65	0,61	0,07	0,73	0,17	0,27	0,20	0,20	0,56
	F-2702	0,08	0,10	0,10	0,06	0,58	0,40	0,05	0,71	0,11	0,21	0,12	0,10	0,51
	F-2703	0,04	0,09	0,09	0	0,53	0,38	0,04	0,68	0,10	0,20	0,10	0,08	0,43
	F-2709	0,01	0,01	0,04	0	0,45	0,29	0,01	0,67	0,07	0,16	0,08	0,06	0,39
	KI-2701	0,00	0,00	0,02	0	0,10	0,05	0,00	0,16	0,01	0,05	0,03	0,02	0,09
Cálcio (mg/L Ca2+)	F-2702	15,13	12,74	12,54	14,34	12,94	12,74	12,94	13,74	12,74	12,35	13,35	13,74	12,35
	F-2703	14,94	12,74	12,54	14,14	12,94	12,74	12,94	13,74	12,74	12,35	13,35	13,54	12,35
	F-2709	0,40	0,49	0,46	0,30	0,46	0,67	0,60	0,71	0,89	1,46	2,40	3,58	2,19
	KI-2701	0,13	0,27	0,15	0,26	0,30	0,60	0,42	0,60	0,69	0,77	2,40	3,58	1,92
	F-2702	20,60	11,40	5,00	3,00	4,60	3,80	8,20	11,20	5,00	2,20	10,60	4,80	8,40
Sílica (mg/L SiO2)	F-2703	12,80	11,40	4,50	3,60	3,80	3,00	8,00	11,20	4,80	2,40	10,80	4,60	8,80
	F-2709	0,68	3,86	2,25	1,90	2,00	1,60	3,44	4,64	2,08	1,36	5,70	4,90	6,80
	KI-2701	0,50	3,84	1,55	2,15	2,20	2,75	3,16	4,52	3,44	1,48	5,40	5,10	6,80
	F-2702	5,06	3,89	4,19	-	4,52	5,26	-	4,76	4,71	4,63	4,09	4,70	7,08
	F-2703	4,10	2,80	3,44	4,63	4,07	4,54	4,53	4,36	4,23	6,54	4,79	5,31	4,94
Ferro (mg/L Fe)	F-2703	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,04	0,03
Alumínio (mg/L)	F-2703	0,036	0,030	0,030	0,039	0,056	0,045	0,044	0,034	0,031	0,044	0,041	0,024	0,031
Temp. oC	F-2703	23,8	24,3	24,4	24,2	23,8	23,5	25,5	23,7	24,9	25,0	24,6	22,1	22,6