



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA



Estudo de Limpeza Química em Membranas de Osmose Inversa

Autor: Naiara Camila Martins

Orientador: Isabel Cristina Tessaro

Porto Alegre, julho de 12

Sumário

1	Introdução	1
2	Revisão Bibliográfica	2
2.1	A Osmose Inversa	2
2.2	Pré-tratamentos	5
2.3	Limpeza Química	6
2.3.1	Considerações Gerais	10
3	A Unidade de Osmose Inversa na Refap	11
4	Materiais e Métodos	12
4.1	Caracterização do Depósito	12
4.2	Caracterização da Membrana	13
4.3	Limpezas Químicas	14
5	Resultados e Discussão	16
5.1	Caracterização do Depósito	16
5.2	Limpezas Químicas	16
6	Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros	25
7	Referências	27

Agradecimentos

Preciso agradecer de coração a todos os professores que passaram pela minha vida. Desde os profissionais que me ensinaram lá no começo no ensino fundamental, no ensino médio juntamente com o técnico e agora aos professores da UFRGS. Me sinto absurdamente feliz por ter tido a oportunidade de poder aprender com os melhores. Agradeço a todos os professores do Dequi pela paciência, pela dedicação, pela humildade em transmitir seus conhecimentos muitas vezes a alunos desinteressados e relapsos, tento imaginar o quanto isso pode ser desmotivador pra vocês e confesso que me arrependo por algumas vezes eu ter sido um destes alunos. Quero agradecer em especial a Professora Isabel que esteve presente me apoiando durante a realização deste trabalho, mas agradeço também a cada um dos professores. Cada um deixou muito mais que a matéria ensinada, guardo os exemplos de pessoas que acreditam que a instrução e o conhecimento são capazes de transformar as pessoas. Levo cada um de vocês como um exemplo a ser seguido. Espero durante o curso ter atendido às suas expectativas e podem ter certeza que farei sempre tudo que estiver ao meu alcance para honrar o nome desta instituição e nunca decepcioná-los. Agradeço, sinceramente, mais uma vez, por terem contribuído de alguma forma para que hoje eu pudesse estar me tornando uma engenheira.

Resumo

Unidades de osmose inversa tem como um dos principais problemas a formação de depósitos sobre as membranas e, a fim de que eles possam ser removidos, são necessárias limpezas químicas. A formulação da limpeza deve ser determinada para cada unidade, uma vez que ela depende das características dos depósitos e de suas interações com as membranas. O presente trabalho estuda diferentes agentes e condições de limpeza pela realização de testes em sistema de bancada em membranas retiradas de operação de um sistema de desmineralização de águas. Os resultados foram avaliados em termos do aumento da permeabilidade hidráulica e da rejeição salina após limpezas realizadas sob diferentes condições de processamento com NaOH e ácidos cítrico, oxálico e clorídrico. Em nenhuma das condições de limpeza testadas com ácido cítrico obteve-se resultados satisfatórios, este produto tornou os depósitos ainda mais aderidos à membrana e mais resistentes a remoção reduzindo os parâmetros de acompanhamento. O ácido oxálico apresentou o melhor resultado em limpeza realizada com solução a 1 % em pH 4 e a 35 °C com um aumento de cerca de 7,6 % na permeabilidade. Experimentos com ácido clorídrico não foram conclusivos, sendo necessária a realização de novos experimentos. Ainda, avaliou-se a sequência de limpeza de maior recuperação na permeabilidade e na rejeição salina, obtendo-se que, para as características dos depósitos e suas interações com a membrana estudada, a limpeza ácida quando realizada previamente a limpeza alcalina apresenta os melhores resultados.

Lista de Figuras

Figura 2.1: Representação esquemática do processo osmótico e osmose inversa. (a) condição inicial; (b) equilíbrio osmótico; (c) osmose inversa. Adaptado de OLIVEIRA (2007).....	2
Figura 2.2: O fenômeno da polarização por concentração. Extraído de DEQIAN (1987).....	3
Figura 2.3: Redução do fluxo de permeado devido a polarização por concentração e a formação de <i>fouling</i> . Extraído de OLIVEIRA (2007).....	4
Figura 2.4: Consumo energético nos sistemas de osmose inversa. Adaptado de LEE et al. (2011).....	5
Figura 3.1: Representação esquemática da planta de osmose inversa da Refap.....	11
Figura 4.1: Fotografia de uma membrana impregnada.....	12
Figura 4.2: Representação esquemática do sistema de caracterização e limpezas químicas da membrana. Adaptado de SILVA et al. (2006).	13
Figura 5.1: Fotografias da amostra 1 antes (a) e após (b) limpeza química utilizando solução de NaOH 0,5 g.L ⁻¹ em pH 11,5 seguida de solução de ácido cítrico 1,5% em pH 2, ambas a 35°C.	17
Figura 5.2: Fotografias da amostra 2 antes (a) e após (b) limpeza química utilizando solução de NaOH 0,5 g.L ⁻¹ em pH 11,5 seguida de solução de ácido cítrico 1,5% em pH 2, ambas a 35°C.	17
Figura 5.3: Fotografias da amostra do teste 1 antes (a) e após (b) a limpeza química utilizando solução de ácido cítrico 1,5% em pH 4 a 35°C.....	18
Figura 5.4: Fotografias da amostra do teste 1 antes (a) e após (b) a limpeza química utilizando solução de ácido cítrico 1,5% em pH 2 a 25°C.....	19
Figura 5.5: Fotografias da amostra do teste 1 antes (a) e após (b) a limpeza química utilizando solução de ácido cítrico 1,5% em pH 4 a 25°C.....	19
Figura 5.6: Fotografias da amostra do teste 1 antes (a) e após (b) a limpeza química utilizando solução de ácido oxálico 1% em pH 2 a 35°C.	19
Figura 5.7: Fotografias da amostra do teste 1 antes (a) e após (b) a limpeza química utilizando solução de ácido oxálico 1% em pH 4 a 35°C.	20
Figura 5.8: Efeito da concentração de ácido clorídrico na recuperação de fluxo de permeado após limpeza química. Extraído de MADAENI e MANSOURPANAH (2004).....	21
Figura 5.9: Efeito da concentração de ácido nítrico, ácido sulfúrico e EDTA na recuperação de fluxo de permeado após limpeza química. Extraído de MADAENI e SAMIEIRAD (2010).	21
Figura 5.10: Fotografias da amostra do teste 1 antes (a) e após (b) a limpeza química utilizando solução de ácido clorídrico 0,6% em pH 1 a 35°C.	22
Figura 5.11: Fotografias da amostra do teste 1 antes (a) e após (b) a limpeza química utilizando solução de ácido clorídrico 1% em pH 1 a 35°C.	22

Figura 5.12: Fotografias da amostra do teste 1 antes (a) e após (b) limpeza química utilizando solução de NaOH 0,5 g.L⁻¹ em pH 11,5 seguida de solução de ácido oxálico 1% em pH 4, ambas a 35°C..... 24

Figura 5.13: Fotografias da amostra do teste 1 antes (a) e após (b) limpeza química utilizando solução de ácido oxálico 1% em pH 4 seguida de solução de NaOH 0,5 g.L⁻¹ em pH 11,5, ambas a 35°C..... 24

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Íons de importante acompanhamento na corrente de alimentação em sistemas de osmose inversa.	8
Tabela 2.2: Agentes de limpeza sugeridos para a remoção de incrustações.	9
Tabela 4.1: Soluções de limpeza química utilizadas.	14
Tabela 5.1: Permeabilidade hidráulica e rejeição salina em amostras de membranas antes e após a limpeza com soluções de NaOH 0,5 g.L ⁻¹ em pH 11,5 a 35°C (A) e ácido cítrico 1,5% em pH 2 a 35°C (B).	16
Tabela 5.2: Permeabilidade hidráulica e rejeição salina em amostras antes e após limpeza com soluções de ácido cítrico.	18
Tabela 5.3: Permeabilidade hidráulica e rejeição salina em amostras antes e após limpeza com soluções de ácido oxálico.	20
Tabela 5.4: Permeabilidade hidráulica e rejeição salina em amostras antes e após limpeza com soluções de ácido clorídrico.	22
Tabela 5.5: Permeabilidade hidráulica e rejeição salina em amostras antes e após limpeza com solução de NaOH 0,5 g.L ⁻¹ em pH 11,5 seguida de ácido oxálico 1% em pH 4, ambas a 35°C.	23
Tabela 5.6: Permeabilidade hidráulica e rejeição salina em amostras antes e após limpeza com solução de ácido oxálico 1% em pH 4 seguida de NaOH 0,5 g.L ⁻¹ em pH 11,5, ambas a 35°C.	23

1 Introdução

Os processos de separação usando membranas são tecnologias recentes e que vem encontrando cada vez mais espaço na pesquisa e em aplicações em nível industrial. Os sistemas de osmose inversa estão sendo aplicados no mundo todo em diversas áreas sendo a mais significativa a dessalinização de águas.

O principal problema durante a operação de uma planta de osmose inversa é a formação da camada polarizada e do *fouling*. Estes efeitos provocam a redução da seletividade das membranas e a redução da quantidade de permeado obtida com o tempo. A maneira mais adequada para a prevenção dos depósitos é o pré-tratamento da alimentação do sistema, porém, o *fouling* nunca será completamente evitado, apenas será formado mais lentamente.

Desta forma, são necessárias limpezas químicas capazes de remover o material depositado durante o tempo de operação. As limpezas ainda aumentam a vida útil das membranas e conservam o sistema mais eficiente. As condições de limpeza necessárias dependem da natureza dos depósitos e da maneira como este se adere à superfície da membrana. Para cada característica de alimentação e condições de operação a formação dos depósitos pode ser de diferentes e complexas formas.

A determinação dos agentes químicos utilizados e das características do processo de limpeza química é realizada quase que exclusivamente para cada sistema atendendo as reais necessidades em função das características dos depósitos. Muitos estudos apresentados na literatura mostram os principais agentes utilizados e as condições aplicadas, entretanto, observa-se que não existe um procedimento padrão e que é necessária a realização de testes de limpezas químicas para um determinado processo a fim de determinar as melhores condições no que se refere a produtos químicos e condições de processamento da limpeza.

O objetivo deste trabalho é estudar diferentes agentes de limpeza química e condições de realizá-las avaliando seus efeitos na permeabilidade hidráulica e na seletividade de membranas incrustadas e, desta forma, encontrar um procedimento de limpeza que seja adequado à remoção dos depósitos formados. Para a realização dos experimentos são utilizadas membranas retiradas de operação de um sistema de osmose inversa cujo objetivo é a desmineralização de água para uso em sistemas de geração de vapor.

2 Revisão Bibliográfica

Os processos de separação com membranas envolvem tecnologias recentes e até pouco tempo exigiam um alto investimento de capital para implantação em nível industrial. Até a década de 60, as membranas eram caras, não confiáveis e apresentavam baixos fluxos de permeado. Com o desenvolvimento da tecnologia, os processos tornaram-se rapidamente mais atraentes uma vez que consomem pouca energia, são altamente seletivos além de estarem inseridos entre as chamadas tecnologias limpas.

O uso de tecnologias que envolvem membranas vem aumentando a cada ano por diversos motivos. O mais significativo deles é o fato de que membranas são consideradas uma tecnologia limpa quando comparadas a processos convencionais como a destilação, a cristalização ou a extração com uso de solventes. Em particular, sistemas de osmose inversa podem ser aplicados a diferentes processos, tais como em indústrias química, petroquímica e têxtil, em tratamento de água e de efluentes entre outros (ANG et al., 2006), mas é principalmente utilizada em todo mundo para dessalinização de água.

2.1 A Osmose Inversa

Membranas de osmose inversa são densas barreiras seletivas que promovem a separação de uma corrente de alimentação em duas fases fluidas, o permeado e o concentrado, em um sistema de escoamento tangencial. O mecanismo de separação é denominado solução-difusão e ocorre, principalmente, devido à diferença de afinidade entre as substâncias da alimentação e o material com o qual a membrana é formada (OLIVEIRA, 2007).

A nomenclatura osmose inversa é utilizada, pois promove exatamente o inverso do processo natural/espontâneo de osmose. Quando uma solução é separada de seu solvente por uma membrana seletiva, conforme apresentado esquematicamente na Figura 2.1 (a), ocorre naturalmente um processo osmótico no qual o solvente migra através da membrana em direção a solução a fim de que os potenciais químicos de ambos os líquidos se igualem atingindo um estado de equilíbrio (Figura 2.1 (b)). A diferença de pressão hidráulica atingida neste momento equivale à diferença de concentração inicial e a pressão osmótica (OLIVEIRA, 2007).

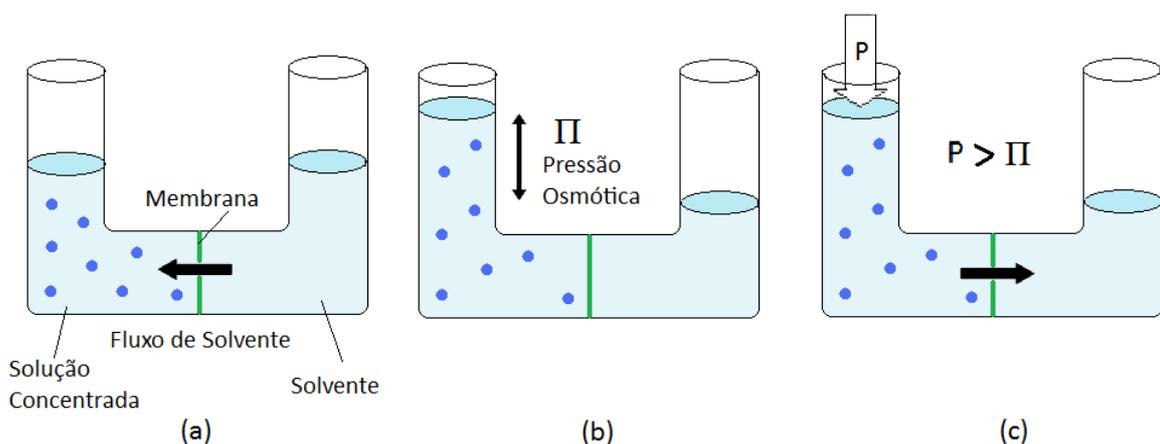


Figura 2.1: Representação esquemática do processo osmótico e osmose inversa. (a) condição inicial; (b) equilíbrio osmótico; (c) osmose inversa. Adaptado de OLIVEIRA (2007).

No momento em que é aplicada, na solução em equilíbrio, uma pressão maior do que a pressão osmótica, o solvente retorna através da membrana concentrando a solução a qual está deixando (Figura 2.1 (c)), exatamente o processo inverso ao da osmose. Desta forma, torna-se possível a obtenção de um solvente a partir de uma solução quando nela for aplicada uma pressão superior à pressão osmótica em um sistema de osmose inversa.

A Osmose Inversa é avaliada em termos da permeabilidade, da seletividade e da recuperação (OLIVEIRA, 2007). A permeabilidade relaciona-se com o fluxo de permeado segundo a equação:

$$J = L_p (\Delta P - \Delta \pi) \quad (2.1)$$

onde, J é o fluxo de permeado, L_p a permeabilidade hidráulica, ΔP e $\Delta \pi$ são, respectivamente, as diferenças de pressão hidráulica e de pressão osmótica entre os dois lados da membrana.

A seletividade é quantificada pela rejeição salina através da seguinte equação:

$$R (\%) = \frac{(C_a - C_p)}{C_a} * 100 \quad (2.2)$$

onde C_a e C_p são a concentração na alimentação e no permeado, respectivamente. Valores de rejeição próximos a 100% indicam que a membrana tem menor afinidade com os solutos de forma que o permeado obtido é mais puro. Para membranas de osmose inversa usadas na dessalinização de água o valor de R típico é 99,9%.

Por fim, a razão entre a vazão de permeado e a de alimentação é definida como recuperação:

$$\text{Recuperação}(\%) = \frac{Q_p}{Q_a} * 100 \quad (2.3)$$

onde Q_p e Q_a são as vazões de permeado e de alimentação, respectivamente.

Durante um processo contínuo de separação usando um sistema de osmose inversa, à medida que o solvente atravessa a membrana, a solução no lado de alimentação torna-se cada vez mais concentrada formando uma camada polarizada de concentração a qual é reversível e desaparece quando o processo é encerrado/concluído. Porém, a camada polarizada aumenta a pressão osmótica no lado da alimentação reduzindo a força motriz e, conseqüentemente, reduzindo o fluxo de permeado. Além disso, o aumento da concentração na superfície da membrana facilita a passagem de material através dela reduzindo a seletividade (OLIVEIRA, 2007). A Figura 2.2 ilustra este fenômeno.

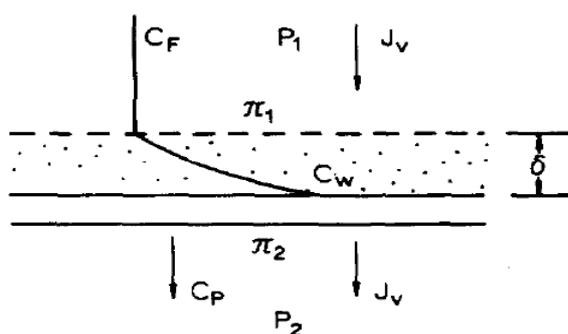


Figura 2.2: O fenômeno da polarização por concentração. Extraído de DEQIAN (1987).

Muitas vezes, a camada polarizada torna-se tão concentrada a ponto de atingir o limite de solubilidade de algumas substâncias e provocar incrustações irreversíveis conhecidas como *fouling*. Nestes casos, o fluxo de permeado diminui e a seletividade também é afetada de forma que a rejeição é reduzida a valores não mais admissíveis. O termo *fouling* inclui o acúmulo de qualquer tipo de incrustação, desde as biológicas, as orgânicas até as inorgânicas (DOW, 2005). A Figura 2.3 mostra de modo esquemático como o fluxo de permeado cai significativamente no início da operação do processo devido à estabilização da camada polarizada de concentração e, após, segue caindo, porém numa menor velocidade, em função da formação dos depósitos.

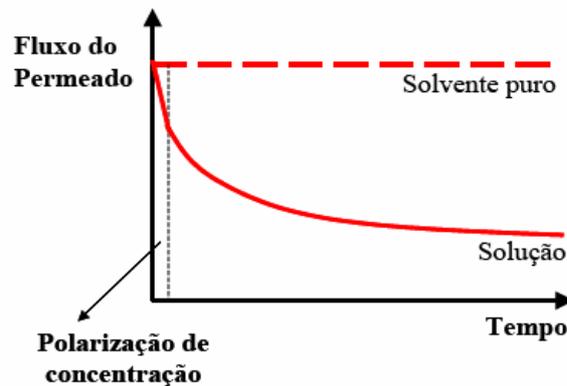


Figura 2.3: Redução do fluxo de permeado devido a polarização por concentração e a formação de *fouling*. Extraído de OLIVEIRA (2007).

Quando a alimentação é composta apenas pelo solvente puro não há a ocorrência dos fenômenos de formação da camada polarizada nem a formação de *fouling*. Neste caso, o fluxo de permeado não apresenta uma redução com o tempo assumindo um valor máximo e constante.

A maior dificuldade na aplicação de sistemas com membranas de osmose inversa para a dessalinização é a formação do *fouling* (ANG et al., 2006). Uma das técnicas mais usadas para minimizar ou postergar a sua formação é o pré-tratamento da corrente de alimentação. O problema ainda pode ser contornado na fase de projeto das plantas atuando-se nas condições de escoamento, onde menores vazões favorecem o acúmulo de material (TRAGARDH, 1989). O aumento da velocidade de escoamento da solução de alimentação aumenta a turbulência do escoamento de forma que a espessura da camada polarizada é reduzida minimizando a tendência a formação de depósitos no sistema.

Outro fator determinante na capacidade de a alimentação provocar depósitos nas membranas é a rugosidade das mesmas, daí a importância do desenvolvimento de novos materiais, mais seletivos e menos suscetíveis a formação de incrustações (LEE et al., 2011). A Figura 2.4 mostra que a evolução no desenvolvimento de materiais para membranas e o investimento em técnicas de pré-tratamentos vem reduzindo o consumo de energia em plantas de OI devido à diminuição do efeito de polarização por concentração e a redução da formação do *fouling* (LEE et al., 2011).

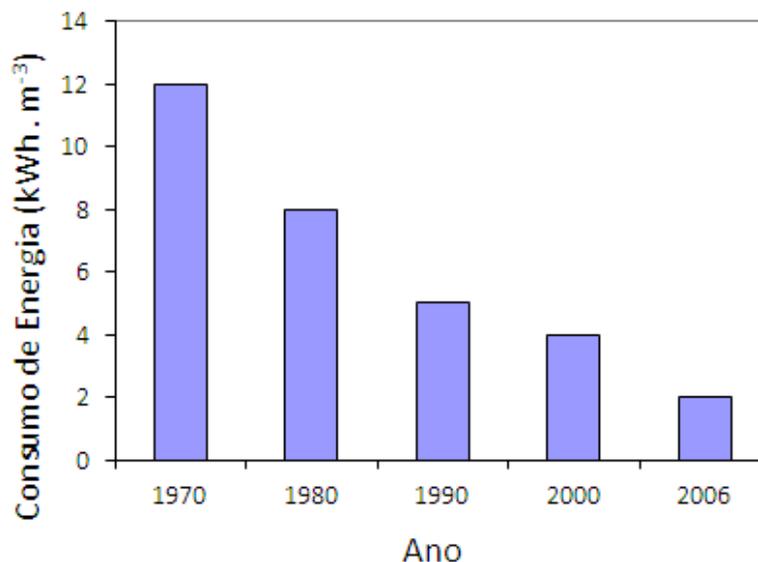


Figura 2.4: Consumo energético nos sistemas de osmose inversa. Adaptado de LEE et al. (2011).

2.2 Pré-tratamentos

A fim de minimizar a formação de depósitos é necessário um pré-tratamento da corrente de alimentação. Os pré-tratamentos objetivam a redução do potencial de deposição de substâncias na superfície das membranas. A remoção de compostos incompatíveis com as características físico químicas das membranas, como, por exemplo, o cloro livre, também é considerada um pré-tratamento (OLIVEIRA, 2007).

Para o uso de membranas de osmose inversa na dessalinização de água a microfiltração tem se mostrado satisfatória como opção de pré-tratamento. A microfiltração, também um processo de separação por membranas, remove partículas maiores que 100 μm da solução a ser tratada protegendo, desta forma, as membranas de osmose inversa contra depósitos desta natureza. Além disso, as membranas de microfiltração retêm a maior parte do material biológico da corrente o que reduz a quantidade de bactericida necessária para esterilizar o sistema (OLIVEIRA, 2007).

Biocidas são usados para remover o material responsável pela formação de biofilmes. Eles podem ser adicionados na corrente de alimentação em pequenas quantidades de forma contínua ou em sistemas de choque. A literatura mostra que a maior parte dos biocidas comerciais não são compatíveis com os materiais das membranas de osmose inversa desenvolvidos até hoje. Situações com uma concentração elevada destas substâncias por um grande intervalo de tempo devem ser evitadas. Uma maneira economicamente mais satisfatória de reduzir o material biológico é o uso de soluções cloradas, porém, de forma geral, membranas de OI são intolerantes à presença de cloro de forma que este deve ser removido através da injeção de bissulfito de sódio ou da adsorção em carvão ativado.

Além da remoção prévia de sólidos e de material biológico, outros compostos merecem atenção especial. Muitas vezes, depósitos podem ser evitados pela simples alteração do pH na corrente de alimentação, porém, deve-se atentar para o fato de que aumentando-se a solubilidade de alguns componentes da alimentação pela variação do pH outros podem ter a sua solubilidade reduzida. Alterações de temperatura também são

sugeridas, porém, para grandes quantidades de fluido tratado, esta pode tornar-se uma opção não economicamente viável (OLIVEIRA, 2007).

Uma forma adicional para evitar as incrustações é a injeção de produtos anti-incrustantes na corrente de alimentação. Estes produtos são desenvolvidos de forma que sejam capazes de manter as substâncias mais susceptíveis a formação de depósitos na forma solúvel normalmente através da formação de complexos.

Um dos parâmetros de acompanhamento da qualidade do pré-tratamento é o índice de deposição de lodo (*SDI – Silt Density Index*) o qual quantifica a presença de sólidos na corrente (SCHNEIDER e TOMOYUKI, 2001). Ele é determinado pela medição de três tempos em uma filtração frontal através de uma membrana de microfiltração. O primeiro tempo t_1 é o necessário para a obtenção de 500 mL de filtrado, o segundo t_2 é um intervalo de filtração sem acompanhamento do fluxo e o terceiro t_3 é idêntico ao primeiro, porém após a passagem do t_2 . Normalmente, o segundo intervalo de tempo t_2 é definido como 15 minutos. O valor do *SDI* é obtido pela seguinte expressão:

$$SDI = 100 * \frac{1 - \frac{t_1}{t_2}}{t_3} \quad (2.4)$$

Para medições de tempo de coleta de 500 mL de filtrado que sejam iguais no início e no final do teste ($t_1 = t_2$), o *SDI* tem valor igual a zero, ou seja, a amostra não contém sólidos maiores que o tamanho de poro da microfiltração. Para os casos em que o segundo tempo medido tende ao infinito, ou seja, a alimentação possui uma quantidade elevada de sólidos, o *SDI* assume 6,66 como valor máximo. O ideal para sistemas de OI é que o valor esteja abaixo de 5, alguns autores recomendam valores abaixo de 3 (SCHNEIDER e TOMOYUKI, 2001).

É importante lembrar que os sólidos retidos em uma filtração frontal não serão necessariamente incrustantes em operação tangencial como é o caso dos sistemas de OI. Assim, o *SDI* apenas fornece uma idéia da tendência ao *fouling* que a corrente de alimentação apresenta, porém, é um bom parâmetro para o acompanhamento dos pré-tratamentos que objetivam a remoção de sólidos (SCHNEIDER e TOMOYUKI, 2001).

Associados de forma adequada os pré-tratamentos podem apresentar ótimos resultados no sentido de postergar a formação de depósitos irreversíveis (SCHNEIDER e TOMOYUKI, 2001). Porém, após algum tempo de operação, mesmo em sistemas com pré-tratamento adequado, a formação de *fouling* é inevitável (EBRAHIM, 1994) de forma que limpezas químicas capazes de remover as substâncias responsáveis pela redução do fluxo sempre serão necessárias em uma determinada periodicidade. Limpezas químicas periódicas são essenciais a fim de recuperar o desempenho e aumentar a vida útil das membranas (EBRAHIM, 1994).

2.3 Limpeza Química

A limpeza química pode ser definida como um processo de remoção de substâncias de um material cuja composição não inclui aquelas substâncias através do uso de produtos químicos (TRAGARDH, 1989). Ela tem como objetivo a recuperação das condições de operação no que se refere a fluxo de permeado e seletividade (SADHWANI e VEZA, 2001), aumentando-se, assim, a vida útil das membranas.

A prática de limpezas químicas com a periodicidade adequada contribui para o não comprometimento irreversível da membrana além de prevenir a formação excessiva de

biofilmes. A eficiência da limpeza está diretamente relacionada com os produtos utilizados e as condições sob as quais ela é processada (EBRAHIM, 1994).

A realização de uma limpeza química demanda tempo e durante este tempo o sistema não estará produzindo, além disso, por mais que o sistema seja automatizado, é necessário o acompanhamento do procedimento por uma pessoa capacitada. A limpeza ainda consome produtos químicos, gera efluentes, pode causar degradação nas membranas e pode agredir o sistema como um todo. Todos estes fatores fazem com que, de forma geral, os custos com limpeza química em membranas de osmose inversa possam variar de 5 a 20% do total dos custos de operação do sistema (MADAENI et al., 2001).

As condições as quais definem a necessidade de realização de uma limpeza química são o decréscimo de 10% no fluxo de permeado quando em operação a pressão constante ou aumento de 10% na pressão de alimentação para obter-se um mesmo fluxo de permeado; um aumento de 15 a 20% na diferença de pressão entre a corrente de alimentação e a de rejeito ou a elevação significativa da concentração do permeado em uma mesma condição de alimentação (redução da seletividade) (SADHWANI e VEZA, 2001).

A realização de uma limpeza química ainda pode ser sugerida em função de qualquer problema no sistema de pré-tratamento, modificações na composição da alimentação ou necessidades específicas. Adicionalmente, existem tabelas que fazem correlações de fluxo normalizado, passagem de sais normalizada e pressão normalizada que podem auxiliar na decisão de realizar-se ou não uma limpeza química.

A fim de determinar os agentes de limpeza química necessários em cada situação a composição do *fouling* deve ser conhecida (TRAGARDH, 1989). Por exemplo, biofilmes são preferencialmente removidos com o uso de solução de hidróxido de sódio, enquanto óxidos de metais são mais facilmente removidos com o uso de soluções ácidas (DOW, 2005). A maneira mais precisa para a determinação da composição do *fouling* é a realização de autópsias nas membranas impregnadas, porém, esta é uma técnica cara e que exige a destruição da amostra (membrana) (EBRAHIM, 1994; SADHWANI e VEZA, 2001). A autópsia deve incluir as etapas de inspeção visual, abertura do elemento e nova inspeção visual, amostragens e análises de contagem microbiana, de composição geral da camada de incrustação, de microscopia eletrônica de varredura (MEV), de difração de raios X (DRX) e o que mais for considerado pertinente em cada caso.

Alguns pesquisadores propõem alternativas para que se possa ter uma ideia básica da composição do *fouling* quando a realização de uma autópsia não for possível. A mais simples e utilizada é a realização de análises físicas, químicas e biológicas nas correntes de alimentação, concentrado e permeado (EBRAHIM, 1994). Modelos capazes de descrever o mecanismo de depósito de substâncias podem ser encontrados na literatura de forma que é possível a predição da incrustação a partir da caracterização da alimentação.

A determinação da composição da alimentação, além de permitir o conhecimento das possíveis substâncias responsáveis pela formação do *fouling*, permite que o pré-tratamento possa ser elaborado/realizado de forma direcionada e, portanto, adequado as reais necessidades. Os íons para as quais é sugerido um acompanhamento da concentração são apresentados na Tabela 2.1. Além destes íons, deve-se acompanhar o pH, a condutividade e a concentração de SiO₂, CO₂ livre, O₂ livre, Cl₂ livre e sólidos totais e dissolvidos.

Tabela 2.1: Íons de importante acompanhamento na corrente de alimentação em sistemas de osmose inversa.

Cátions	Ânions
Na ⁺	Cl ⁻
K ⁺	SO ₄ ²⁻
Ca ⁺	NO ₃ ⁻
Mg ²⁺	PO ₄ ³⁻
NH ₄ ⁺	HCO ₃ ⁻
Fe ²⁺	F ⁻
Mn ⁴⁺	CO ₃ ²⁻

Uma vez conhecida a composição dos depósitos na superfície da membrana, o agente químico de limpeza deve ser determinado. Geralmente, são escolhidos mais de um agente uma vez que depósitos formados por apenas um tipo de substância são raros. Assim, são formuladas limpezas que podem incluir mais de uma etapa, cada uma delas com produtos diferentes e com o objetivo de remover incrustações específicas. É importante atentar para o fato de que limpezas químicas realizadas periodicamente com as mesmas soluções de limpeza podem resultar na seleção de um filme resistente, isto é, aquela substância que não é removida a cada limpeza acumula-se indefinidamente podendo gerar a formação de um depósito de difícil remoção no futuro.

Os produtos químicos usados para limpeza devem ser capazes de remover o material aderido na superfície da membrana, porém de forma a não agredi-la. Os agentes de limpeza não podem conter grupos químicos capazes de modificar as características de seletividade da membrana através da modificação dos grupos funcionais presentes na mesma, ou seja, os produtos devem ser incapazes de reagir quimicamente com o material do qual a membrana é formada (MADAENI e SAMIEIRAD, 2010). Os agentes de limpeza devem ser capazes de desprender e dissolver as incrustações, manter estas substâncias dispersas formando uma solução, prevenir a futura formação de depósitos e, como já mencionado, não agredir a membrana.

Além disso, todos os materiais do sistema devem ser resistentes química e fisicamente aos agentes de limpeza. Esses materiais incluem bombas, vasos de preparo da solução de limpeza, vasos de pressão, anéis de vedação, etc. Adicionalmente, é importante a quantificação da toxicidade e a estabilidade química dos produtos químicos utilizados. O ideal é que os agentes de limpeza não sejam tóxicos ou inflamáveis e que não contenham qualquer característica agressiva aos seres humanos ou ao meio ambiente.

Outro fator importante na determinação dos agentes de limpeza é a questão econômica (TRAGARDH, 1989). Produtos químicos de alto valor agregado podem tornar a limpeza economicamente inviável de forma que é necessária uma análise da relação eficiência de limpeza e custo da mesma comparada ao custo de reposição de membranas novas.

Os produtos químicos mais utilizados para limpeza das membranas de osmose inversa são o hidróxido de sódio e o ácido cítrico. A Tabela 2.2 apresenta os principais agentes promotores de incrustações e os produtos usados para a limpeza nestes casos.

Tabela 2.2: Agentes de limpeza sugeridos para a remoção de incrustações.

Agente de Remoção	Responsável pela deposição
Solução ácida	Substâncias inorgânicas solúveis
Solução básica	Substâncias orgânicas (ácidos húmico e fúlvico)
Detergente	Colóides (sílica, hidróxidos, óxidos) Bactérias, algas e fungos
Enzimas	Bactérias, algas e fungos

Paralelamente aos produtos químicos a qualidade da água utilizada no preparo das soluções de limpeza também pode alterar a eficiência da mesma. Segundo MADAENI e MANSOURPANAH (2004), um aumento na força iônica da água favorece a operação.

Por fim, determinados o tipo de *fouling* e os agentes de limpeza a serem empregados, as condições de limpeza precisam ser determinadas. Os parâmetros os quais podem alterar significativamente a eficiência de uma limpeza são: tempo de exposição, vazão ou velocidade de escoamento, temperatura, pH e concentração da solução de limpeza.

Durante a limpeza química, a vazão de circulação da solução deve ser superior e a pressão inferior ao praticado no sistema quando em operação. Desta forma, a camada de incrustação torna-se menos comprimida e mais facilmente pode ser removida (TRAGARDH, 1989). Segundo AL-AMOUDI (2007), citado por MADAENI e SAMIEIRAD (2010), há uma velocidade máxima de escoamento para a melhor limpeza, a partir desta taxa de escoamento pode não ser possível a transferência de massa do material incrustante para o seio da solução.

De forma geral, o aumento na concentração da solução de limpeza aumenta a capacidade de remoção de depósitos, porém, até um limite máximo (MADAENI et al., 2001). Em contrapartida, soluções mais concentradas são mais agressivas às membranas de forma que é preciso a determinação da concentração adequada em cada caso. Em algumas situações, a eficiência de limpeza pode reduzir com o aumento da concentração da solução, esse fenômeno pode ser explicado pela formação de produtos insolúveis devido ao excesso de produtos químicos (MADAENI e MANSOURPANAH, 2004; MADAENI e SAMIEIRAD, 2010).

Assim como o aumento da concentração, o aumento da temperatura tende a auxiliar a remoção dos depósitos, pois altera a constante de equilíbrio das reações de limpeza e pode interferir positivamente na cinética destas reações. Além disso, a temperatura altera as condições de solubilidade dos depósitos e dos produtos das reações de limpeza (MADAENI e SAMIEIRAD, 2010). Normalmente as melhores eficiências ocorrem em torno de 35°C, porém, membranas de osmose inversa não suportam temperaturas acima de 40°C.

O tempo de contato necessário entre a membrana e a solução de limpeza pode variar de acordo com todas as outras condições já descritas. Soluções mais concentradas e em elevadas temperaturas tendem a eliminar os depósitos em tempos menores do que limpezas realizadas em condições mais amenas. Porém, estas limpezas menos agressivas realizadas por um tempo maior são menos prejudiciais aos materiais com os quais as membranas são formadas de forma que tem sua vida útil aumentada. Tempos de contato típicos em limpezas estão em torno de 25 minutos, porém, podem chegar a horas se o depósito for muito resistente à remoção.

2.3.1 *Considerações Gerais*

Devido à complexa formação dos depósitos e suas diferentes interações com as membranas, cada sistema deve ser estudado de forma particular a fim de que a limpeza química mais adequada possa ser determinada. Muitas vezes, não somente a determinação das substâncias que compõem a camada de incrustação é suficiente, pois ela pode estar aderida à membrana de diferentes formas. Assim, apesar de muitos estudos apresentados na literatura indicarem agentes de limpeza química potencialmente capazes de remover os depósitos, testes com diferentes produtos e condições de processamento da limpeza são indispensáveis para cada planta.

A melhor condição de limpeza química para sistemas que envolvam tecnologia de membranas, não apenas sistemas de osmose inversa, somente pode ser determinada experimentalmente. A literatura não apresenta uma forma padrão para as limpezas, apenas indica o que vem sendo utilizado em todo o mundo.

3 A Unidade de Osmose Inversa na Refap

A Refinaria Alberto Pasqualini – Refap S.A. conta com uma unidade de osmose inversa cujo objetivo é a desmineralização de águas para uso majoritário em sistemas de geração de vapor. Outros usos da água desmineralizada incluem o preparo de soluções de limpeza do próprio sistema de osmose inversa e do sistema de microfiltração.

Inicialmente a água captada no Rio dos Sinos é clorada com dióxido de cloro e passa por uma unidade de microfiltração. A água microfiltrada é armazenada em tanques que alimentam o sistema de osmose inversa. Ao sair do tanque, a água recebe bissulfito de sódio para a eliminação do cloro presente na água e um anti-incrustante comercial. As condições da água de alimentação são avaliadas em tempo real por analisadores em linha e periodicamente através de análises químicas em laboratório. Além disso, diariamente é realizada análise de *SDI* e considera-se que o resultado deve ser inferior a 3.

A unidade conta com 4 módulos de desmineralização, com dois passes cada. Cada passe ainda está dividido em dois estágios. Esquemáticamente o processo está representado na Figura 3.1.

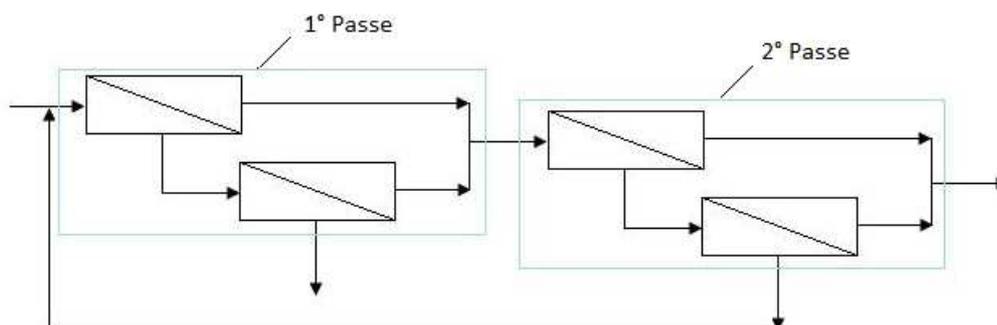


Figura 3.1: Representação esquemática da planta de osmose inversa da Refap.

O sistema opera alterando a pressão de alimentação de forma que a vazão de permeado permaneça constante. Cada trem trabalha com vazões fixas de permeado na saída do 2º passe de acordo com a necessidade de produção de água desmineralizada. O concentrado do 2º estágio do 2º passe é reciclado, sendo incorporado na alimentação do sistema.

Entre os passes é realizada a adição de solução de hidróxido de sódio a fim de que o dióxido de carbono presente seja quimicamente convertido a bicarbonato uma vez que as membranas utilizadas apresentam afinidade com o gás carbônico permitindo sua passagem para o lado do permeado. Porém, moléculas de bicarbonatos não permeiam a membrana e são eliminadas na corrente de concentrado. Além disso, o ajuste de pH nesta etapa garante a maior remoção possível de sílica cuja menor solubilidade acontece em pH entre 7 e 7,8.

A unidade conta com um sistema de limpeza química compreendido por um tanque de preparo e recirculação de soluções, o qual contém uma resistência quando aquecimento da solução é necessário; uma bomba para recirculação e um filtro cartucho. A necessidade de limpezas químicas é determinada normalmente pelo aumento da pressão de alimentação e com o auxílio de tabelas de normalização.

4 Materiais e Métodos

A membrana utilizada nos testes e experimentos foi retirada do sistema descrito no Capítulo 3. A membrana a base de poliamida, é recomendada pelo fabricante para a desmineralização de águas.

O módulo possui diâmetro de 8", área de 37 m², rejeição salina de 99,9% e a produção de permeado é de 38,6 m³.dia⁻¹. As condições para a determinação destes parâmetros, segundo a folha de especificações, são uma solução com concentração de 2.000 ppm de NaCl, em pH 7, na temperatura de 25°C e sob uma pressão de alimentação de 1,55 MPa. Uma rejeição mínima de 99% e um fluxo de permeado mínimo de 31 m³.dia⁻¹ são garantidos.

As condições limite de operação são pressão máxima de 4,1 MPa, temperatura máxima de 45°C, *SDI* inferior a 5 e concentração de cloro não detectável. O pH durante a campanha deve estar entre 2 e 11 e durante as limpezas químicas é aceito que o pH varie na faixa de 1 a 12.

Os procedimentos utilizados para a caracterização dos depósitos, caracterização da membrana e para as limpezas químicas estão descritos a seguir.

4.1 Caracterização do Depósito

Amostras de membranas do módulo espira foram retiradas e sua aparência foi registrada. A Figura 4.1 mostra uma fotografia da membrana impregnada.



Figura 4.1: Fotografia de uma membrana impregnada.

A fim de determinar o teor de sólidos na superfície da membrana foram removidos mecanicamente, com o auxílio de uma esponja macia e água destilada e deionizada, os depósitos de uma amostra da membrana, com área de 2025 cm², formando cerca de 250 mL de solução. O material foi deixado em estufa a 105°C por 24 horas e após, calcinado em mufla a 500°C por 45 minutos. Após a evaporação foi possível a determinação do teor de sólidos totais e, após a calcinação, a fração de sólidos orgânicos e inorgânicos.

A partir dos depósitos de 450 cm² de área de membrana foi preparada uma solução aquosa de 250 mL para a quantificação do teor de ferro, alumínio e sílica. As análises

foram realizadas em um espectrofotômetro da Merck, Spectroquant® Nova 60, com o uso de kits de determinação da mesma marca através dos métodos 14761, 14825 e 14794 respectivamente para Fe, Al e SiO₂. Para que o valor de concentração fosse encontrado dentro da faixa adequada de cada método a solução foi diluída 10 vezes.

4.2 Caracterização da Membrana

Os experimentos de caracterização da membrana e de limpezas químicas foram realizados em um sistema de bancada representado pela Figura 4.2. O sistema compreende um banho termostático para controle da temperatura da marca Lauda modelo RM 12 (1), um vaso encamisado de armazenamento de solução com volume de aproximadamente 4 L (2), uma bomba para recirculação da marca Weq e modelo 1BMOICSNXX1/204E (3), um filtro tipo cartucho (4) e uma célula de permeação de aço inoxidável (5) que comporta uma membrana com área de 61,3 cm². As válvulas são utilizadas para controlar a pressão que é acompanhada através dos manômetros M1 e M2.

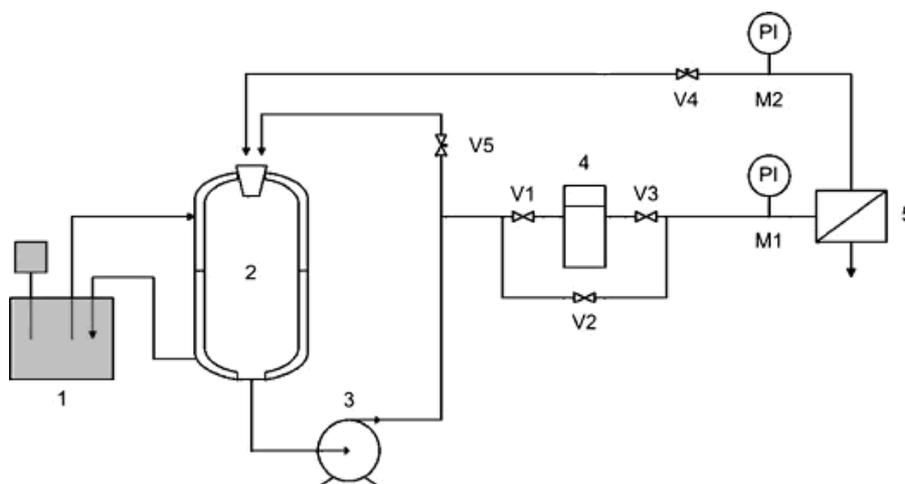


Figura 4.2: Representação esquemática do sistema de caracterização e limpezas químicas da membrana. Adaptado de SILVA et al. (2006).

Antes e após cada procedimento de limpeza a membrana foi caracterizada quanto ao fluxo de permeado e rejeição salina utilizando-se solução de NaCl com concentração de 2.000 ppm em pH 7 e temperatura de 25°C. O fluxo foi determinado pelo tempo de obtenção de 10 mL de permeado e a rejeição salina foi obtida pela comparação das condutividades elétricas da solução de alimentação e de permeado. A condutividade elétrica foi medida em condutivímetro Digimed modelo DM3 com eletrodo da mesma marca e modelo DMC-010M.

A caracterização da membrana foi realizada em três condições de pressão, 4, 5 e 6 bar, e em cada uma delas foram realizadas três coletas de amostra do permeado, com tomada de tempo, para determinação do fluxo e medição de condutividade. A temperatura da solução de cloreto de sódio para caracterização foi acompanhada no vaso encamisado através de um termômetro de mercúrio e controlada através do banho termostático.

Afim de que os resultados de fluxo de permeado pudessem ser comparados entre si e com os dados fornecidos pelo fabricante da membrana, o parâmetro utilizado foi a permeabilidade hidráulica, que corresponde a inclinação da reta em um gráfico que apresenta o fluxo de permeado em função do diferencial de pressão entre a alimentação e o permeado conforme a Equação 2.1. Os resultados para fluxo de permeado foram expressos em $L.h^{-1}.m^{-2}$ e para a permeabilidade hidráulica utilizou-se $L.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1}$ que são as unidades normalmente empregadas em processos com membranas.

As características de seletividade foram avaliadas pela rejeição salina através da Equação 2.2. A concentração foi quantificada através da condutividade elétrica e o resultado expresso em termos percentuais.

4.3 Limpezas Químicas

Cada teste de limpeza química foi precedido da caracterização da membrana conforme descrito, e após a limpeza a membrana foi caracterizada novamente. Através da comparação dos valores pré e pós limpeza o efeito da eficiência da mesma pode ser avaliado.

Inicialmente o procedimento de limpeza foi realizado sob condições e com soluções semelhantes a da planta descrita no Capítulo 3. De posse destes primeiros resultados, identificaram-se quais características do procedimento poderiam ser melhoradas. A partir daí, condições e agentes de limpeza foram sendo testados e comparados entre si. As soluções de limpeza química utilizadas são apresentadas na Tabela 4.1. As soluções ácidas de pH 4 tiveram este parâmetro ajustado pela adição de hidróxido de amônio na quantidade necessária em cada caso.

Tabela 4.1: Soluções de limpeza química utilizadas.

Solução	Agente	Concentração ($g.L^{-1}$)	pH	Temperatura ($^{\circ}C$)
A	NaOH	0,5	11,5	35
B	Ácido Cítrico	15	2	35
C	Ácido Cítrico	15	4	35
D	Ácido Cítrico	15	2	25
E	Ácido Cítrico	15	4	25
F	Ácido Oxálico	10	2	35
G	Ácido Oxálico	10	4	35
H	Ácido Oxálico	20	4	35
I	Ácido Oxálico	5	4	35
J	Ácido Clorídrico	6	1	35
L	Ácido Clorídrico	10	1	35

Os procedimentos de limpeza química foram realizados com 30 minutos de recirculação da solução, com pressão da alimentação em 3,5 bar, seguidos de mais 20 minutos de molho, ou seja, a amostra em contato com a solução de limpeza, mas sem a recirculação da mesma. Todos os testes de limpeza foram realizados em duplicata. Após a limpeza, antes da nova caracterização da amostra, o sistema era enxaguado com água destilada até pH 7. De posse das condições de limpeza mais apropriadas, foi avaliada a sequência de limpeza de maior eficiência: alcalina seguida de ácida ou ácida seguida de alcalina.

5 Resultados e Discussão

5.1 Caracterização do Depósito

A solução, preparada a partir dos depósitos retirados de uma área de 2025 cm² de membrana, foi submetida à evaporação e posterior calcinação. A massa de sólidos obtida após a evaporação foi de 1,245 g, ou seja, a amostra continha 6,15 g de sólidos em cada m² de área superficial de membrana. Após a calcinação constatou-se que 22,6% dos depósitos eram de origem orgânica enquanto 77,4% de origem inorgânica. Situações com depósitos preferencialmente inorgânicos, como o encontrado, não são comuns. De maneira geral, na dessalinização de águas, o principal problema é o *biofouling*.

Amostras de soluções preparadas a partir do material depositado sobre a membrana foram analisadas quantitativamente quanto aos teores de ferro, alumínio e sílica obtendo-se, em média, 1,56 mg.L⁻¹, 0,131 mg.L⁻¹ e 1,58 mg.L⁻¹, respectivamente. Convertendo-se a concentração das soluções em gramas de material por superfície de membrana, tem-se o equivalente a 86,7 mg de Fe, 7,3 mg de Al e 87,8 mg de SiO₂ em cada m² de membrana. Estes resultados podem ser comparados aos de BOUBAKRI e BOUGUECHA (2008) no qual os autores encontraram SiO₂ na mesma proporção que Fe na fração inorgânica dos depósitos membranas usadas para dessalinização de águas. Em seus estudos, o Al estava presente em cerca de 1% com base na mesma referência. Resultados desta natureza são considerados com elevado teor de ferro.

5.2 Limpezas Químicas

Inicialmente, a limpeza química de uma amostra foi realizada com a solução A e a seguir com a solução B, conforme dados apresentadas na Tabela 4.1. Os resultados quanto à eficiência das limpezas encontram-se na Tabela 5.1.

Tabela 5.1: Permeabilidade hidráulica e rejeição salina em amostras de membranas antes e após a limpeza com soluções de NaOH 0,5 g.L⁻¹ em pH 11,5 a 35°C (A) e ácido cítrico 1,5% em pH 2 a 35°C (B).

Amostra	Início		Após solução A		Após solução B	
	L_p (L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹)	R (%)	L_p (L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹)	R (%)	L_p (L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹)	R (%)
1	5,39	95,0	6,09	96,5	4,87	93,8
2	5,50	92,3	6,29	95,0	5,58	93,6

Através da comparação dos dados de caracterização inicial da membrana com os valores fornecidos pelo fabricante ($L_p = 2,80$ L.h⁻¹.m⁻².bar⁻¹ e R = 99,9%), observa-se que as amostras apresentavam algum tipo de degradação uma vez que a passagem de sais foi mais elevada (menor valor de rejeição salina). Além disso, a permeabilidade com valor também mais elevado confirma a hipótese de que a membrana esteja degradada.

Após a limpeza com a solução de NaOH, observou-se um restabelecimento das condições de operação com aumento na rejeição de 2,2% e na permeabilidade de 13,7%.

Este resultado mostra que houve efetiva remoção de compostos depositados sobre a camada seletiva. Porém, após a limpeza ácida, solução B, obteve-se uma redução nos parâmetros de fluxo e retenção. Este fato poderia ser explicado pela decomposição química da membrana provocada pelo agente de limpeza, porém, neste caso, a permeabilidade final seria aumentada. Valores de rejeição e permeabilidade sendo reduzidos indicam a formação de um produto insolúvel ainda mais aderido/incrustado na superfície da membrana. As Figuras 5.1 e 5.2 apresentam as fotografias das amostras 1 e 2, respectivamente, antes e após as duas etapas da limpeza química.

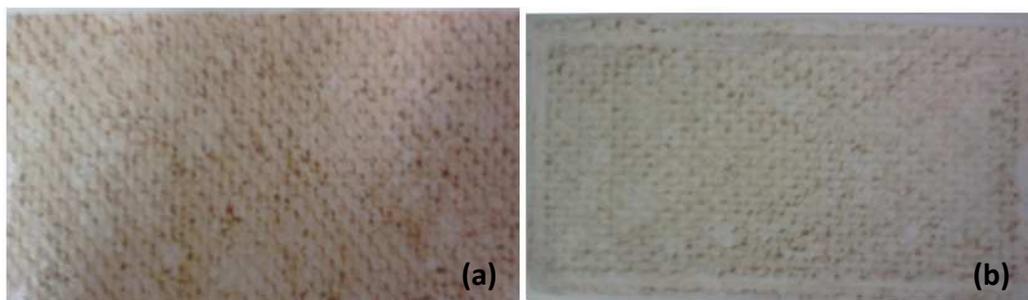


Figura 5.1: Fotografias da amostra 1 antes (a) e após (b) limpeza química utilizando solução de NaOH $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ em pH 11,5 seguida de solução de ácido cítrico 1,5% em pH 2, ambas a 35°C .

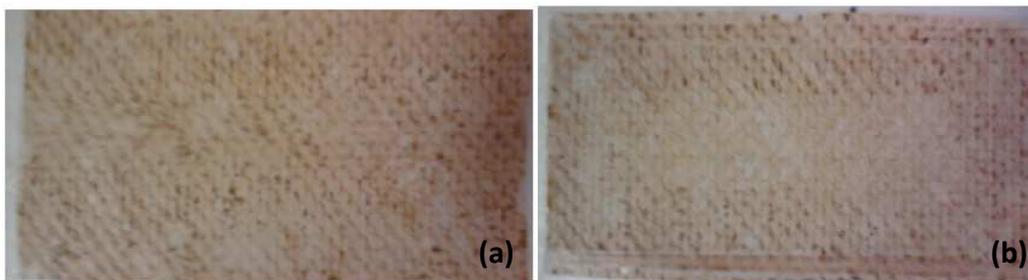


Figura 5.2: Fotografias da amostra 2 antes (a) e após (b) limpeza química utilizando solução de NaOH $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ em pH 11,5 seguida de solução de ácido cítrico 1,5% em pH 2, ambas a 35°C .

As Figuras 5.1 e 5.2 apresentam claramente a redução da quantidade de material sobre a membrana. Conforme combinação visual das imagens e interpretação dos resultados da Tabela 5.1 atribui-se esta redução à limpeza alcalina apenas. Um resultado semelhante, com limpeza ácida prejudicando o desempenho das membranas, foi encontrado por KHEDR (1998), seus dados mostram uma redução na rejeição salina e no fluxo de permeado após uma limpeza ácida. O depósito nas membranas estudadas por este autor continha, na sua fração inorgânica, 51,5% de SiO_2 , 24,8% de CaCO_3 e 16,8% de Fe.

Uma vez que a limpeza química com a solução alcalina utilizada apresentou resultados satisfatórios e a limpeza ácida, além de não ter sido realizada no sentido de restabelecer as características iniciais da membrana e ainda prejudicar a qualidade do permeado, trabalhou-se no sentido de desenvolver uma limpeza ácida capaz de remover os depósitos sem agredir a membrana ou formar outros depósitos ainda mais resistentes. A proposta inicial foi a de utilizar o mesmo agente de limpeza, porém, em condições menos agressivas, com aumento do pH e/ou redução da temperatura. Os resultados obtidos de permeabilidade e rejeição salina encontram-se na Tabela 5.2. Nas tabelas a seguir os

valores de permeabilidade hidráulica e rejeição salina apresentados nas colunas “comparação” estão na forma percentual comparando os dados iniciais e após a limpeza.

Tabela 5.2: Permeabilidade hidráulica e rejeição salina em amostras antes e após limpeza com soluções de ácido cítrico.

		Início	Após Limpeza	Compara- ção (%)	Início	Após Limpeza	Compara- ção (%)
		Solução B			Solução C		
Teste 1	L_p^*	6,09	4,87	-20,0	5,54	5,35	-3,43
	R (%)	96,5	93,8	-2,80	94,1	92,7	-1,49
Teste 2	L_p^*	6,29	5,58	-11,3	6,43	5,51	-14,3
	R (%)	95,0	93,6	-1,47	92,8	92,5	-0,32
		Solução D			Solução E		
Teste 1	L_p^*	5,72	5,28	-7,69	6,38	5,39	-15,5
	R (%)	93,8	90,7	-3,30	94,7	92,4	-2,43
Teste 2	L_p^*	5,75	5,28	-8,17	5,63	5,21	-7,46
	R (%)	93,9	92,4	-1,60	93,8	92,9	-0,96

* L_p ($L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$)

Para todas as condições de limpeza testadas não foram obtidos resultados satisfatórios. Todas elas, tanto as mais agressivas quanto as mais amenas, prejudicaram a membrana de alguma forma. Os resultados apontam para a formação de um depósito ainda mais aderido à membrana do que antes da limpeza. As Figuras 5.3, 5.4 e 5.5 apresentam as amostras dos testes 1 antes e após a realização da limpeza. Percebe-se visualmente que não houve qualquer remoção dos depósitos.

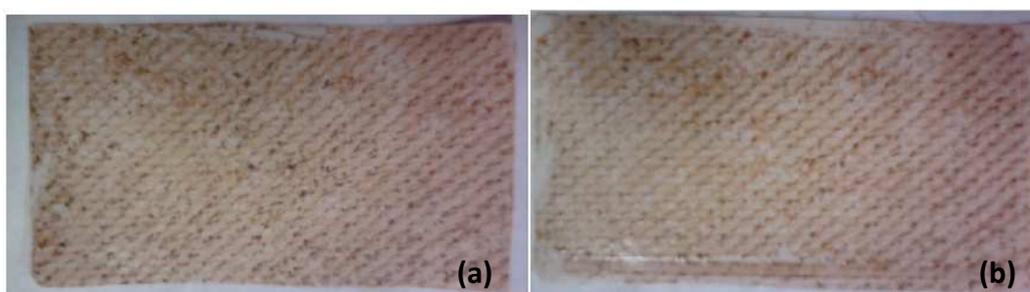


Figura 5.3: Fotografias da amostra do teste 1 antes (a) e após (b) a limpeza química utilizando solução de ácido cítrico 1,5% em pH 4 a 35°C.

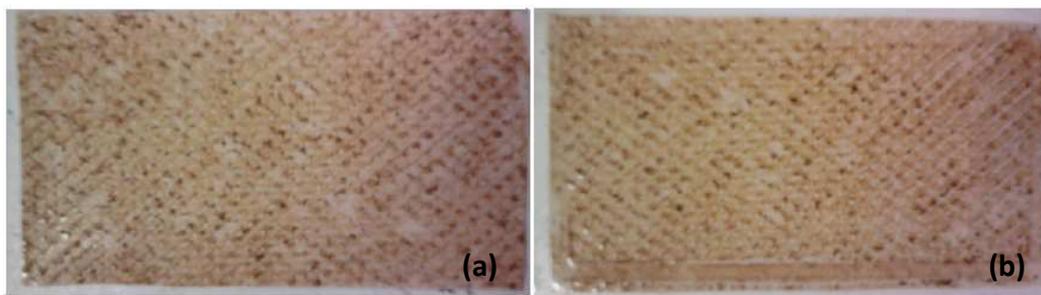


Figura 5.4: Fotografias da amostra do teste 1 antes (a) e após (b) a limpeza química utilizando solução de ácido cítrico 1,5% em pH 2 a 25°C.

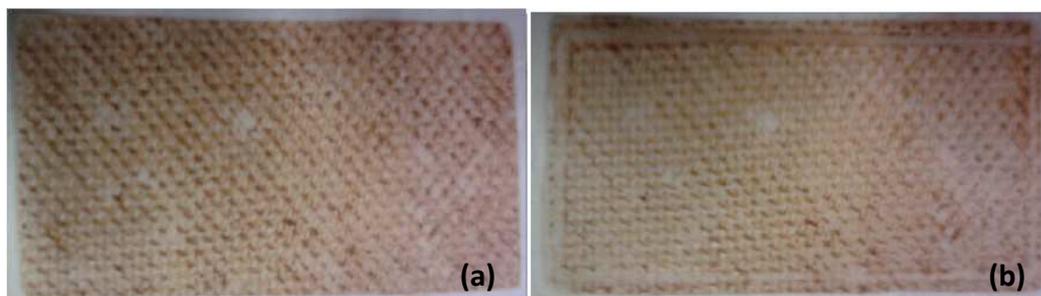


Figura 5.5: Fotografias da amostra do teste 1 antes (a) e após (b) a limpeza química utilizando solução de ácido cítrico 1,5% em pH 4 a 25°C.

Uma vez que para todas as condições com o ácido cítrico não foram encontrados bons resultados, decidiu-se pela troca do agente de limpeza. O produto adotado foi o ácido oxálico, este reagente foi selecionado devido ao elevado teor de ferro encontrado. As condições nas quais as limpezas foram realizadas estão apresentadas na Tabela 4.1 e os resultados obtidos são apresentados na Tabela 5.3.

A solução F, mais agressiva (menor pH e maior temperatura), foi a que apresentou os piores resultados, com a maior diminuição na permeabilidade. A Figura 5.6 apresenta fotografias da amostra do teste 1 antes e após a limpeza química utilizando solução de ácido oxálico 1% em pH 2 a 35°C. Apesar deste resultado, visualmente, através da Figura 5.6, é possível perceber a diminuição na quantidade de depósitos. A rejeição salina pode ser considerada sem alteração.

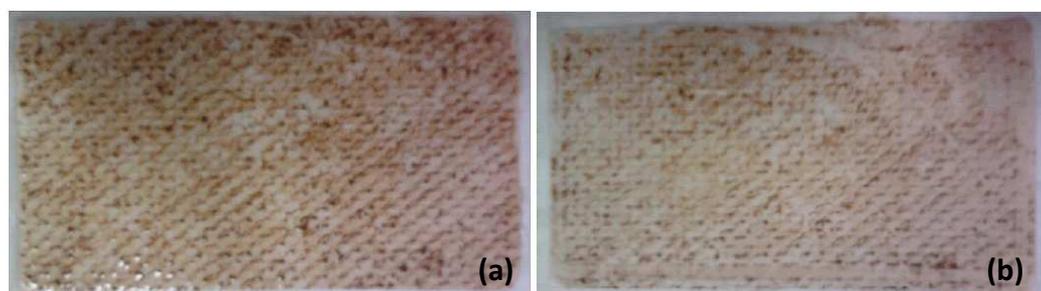


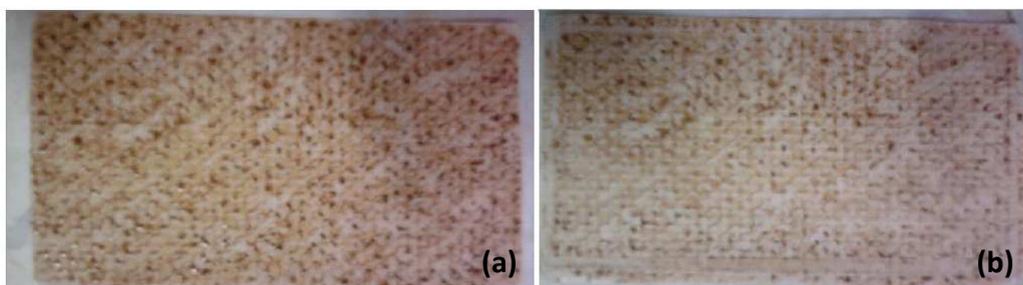
Figura 5.6: Fotografias da amostra do teste 1 antes (a) e após (b) a limpeza química utilizando solução de ácido oxálico 1% em pH 2 a 35°C.

Tabela 5.3: Permeabilidade hidráulica e rejeição salina em amostras antes e após limpeza com soluções de ácido oxálico.

		Início	Após Limpeza	Compara- ção (%)	Início	Após Limpeza	Compara- ção (%)
		Solução F			Solução G		
Teste 1	L_p^*	5,61	4,98	-11,2	5,09	5,34	4,91
	R (%)	95,9	96,1	0,21	94,1	93,9	-0,21
Teste 2	L_p^*	5,69	4,82	-15,3	4,89	5,40	10,4
	R (%)	95,6	94,3	-1,35	95,0	95,7	0,74
		Solução H			Solução I		
Teste 1	L_p^*	5,10	4,88	-4,31	5,46	4,88	-10,6
	R (%)	94,7	94,1	-0,63	93,7	94,9	1,28
Teste 2	L_p^*	5,17	4,86	-6,00	5,17	5,08	-1,74
	R (%)	93,7	93,7	0,0	93,8	93,0	-0,85

* L_p ($L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$)

A solução de limpeza G possui as mesmas características que a solução F, apenas com a elevação do pH de 2 para 4. Desta forma, com uma solução menos agressiva, a rejeição salina não sofreu alterações e obteve-se resultados positivos com relação à permeabilidade, aumento de 7,6% na média dos dois testes. A Figura 5.7 apresenta a fotografias da amostra do teste 1 antes e após ser submetida a limpeza com a solução G. Pode ser observado uma redução do material depositado.

**Figura 5.7:** Fotografias da amostra do teste 1 antes (a) e após (b) a limpeza química utilizando solução de ácido oxálico 1% em pH 4 a 35°C.

O uso da solução H teve como objetivo aumentar a concentração da solução, mantendo-se os outros parâmetros fixos, e verificar se a eficiência seria aumentada com relação a solução G. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 5.3 e mostram exatamente o contrário do esperado com uma redução de cerca de 5% de fluxo de

permeado, porém ainda sem alteração na seletividade. Testando-se a limpeza com uma concentração menor que na melhor condição encontrada até então, novamente os resultados não apresentaram significativa mudança da rejeição salina e proporcionaram uma redução na permeabilidade. As imagens das amostras antes e após a limpeza nas condições H e I são semelhantes às Figuras 5.6 e 5.7.

O efeito de uma concentração intermediária apresentar melhor qualidade de limpeza já foi encontrado na literatura por MADAENI e MANSOURPANAH (2004). Os autores estudaram sistemas de limpeza química em membranas de osmose inversa usadas no processamento de proteínas do leite. A Figura 5.8 apresenta os resultados obtidos por estes autores.

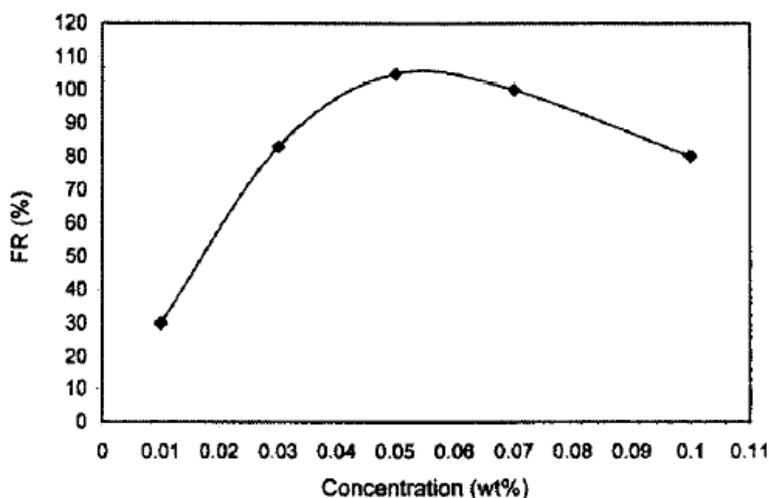


Figura 5.8: Efeito da concentração de ácido clorídrico na recuperação de fluxo de permeado após limpeza química. Extraído de MADAENI e MANSOURPANAH (2004).

Outro trabalho em que a mesma situação foi encontrada é o de MADAENI e SAMIEIRAD (2010), cujos resultados são apresentados na Figura 5.9. As membranas testadas eram utilizadas no processamento de proteínas. Percebe-se que a melhor limpeza, neste caso, ocorre com concentração de 0,2% com ácido sulfúrico, ou com 0,3% com ácido nítrico. A limpeza com EDTA mostrou-se mais satisfatória na maior concentração testada.

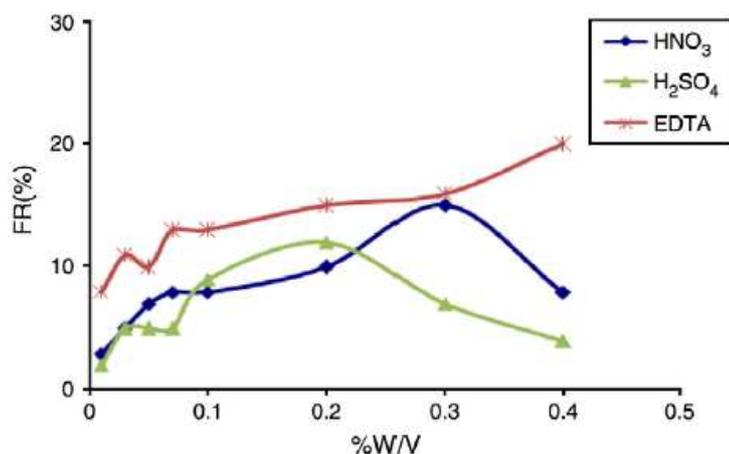


Figura 5.9: Efeito da concentração de ácido nítrico, ácido sulfúrico e EDTA na recuperação de fluxo de permeado após limpeza química. Extraído de MADAENI e SAMIEIRAD (2010).

Finalizados os testes com o uso de ácido oxálico, elegendo até então a solução G como mais adequada, testes com soluções de ácido clorídrico foram realizados sob as condições apresentadas na Tabela 4.1. Os resultados se encontram na Tabela 5.4.

Tabela 5.4: Permeabilidade hidráulica e rejeição salina em amostras antes e após limpeza com soluções de ácido clorídrico.

		Início	Após Limpeza	Compara- ção (%)	Início	Após Limpeza	Compara- ção (%)
		Solução J			Solução L		
Teste 1	L_p^*	4,82	4,95	2,70	5,05	5,30	4,95
	R (%)	94,3	94,8	0,53	95,1	94,7	-0,42
Teste 2	L_p^*	4,79	4,53	-5,43	5,35	5,46	2,01
	R (%)	94,7	95,9	1,27	92,9	95,1	-2,31

* L_p ($L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$)

As Figuras 5.10 e 5.11 apresentam as fotografias das amostras dos testes 1 antes e após a limpeza com as soluções J e L, respectivamente.

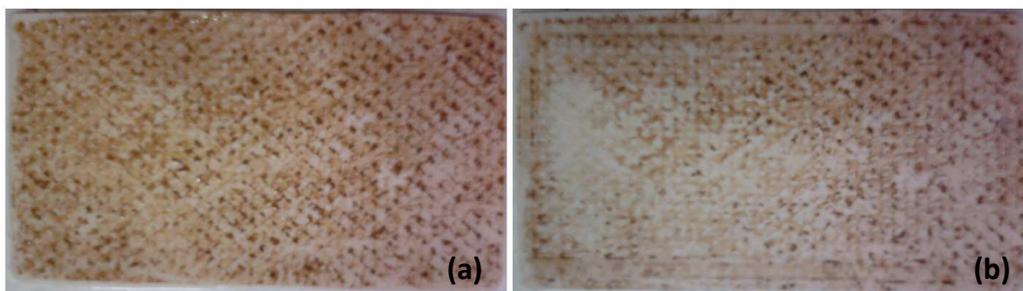


Figura 5.10: Fotografias da amostra do teste 1 antes (a) e após (b) a limpeza química utilizando solução de ácido clorídrico 0,6% em pH 1 a 35°C.

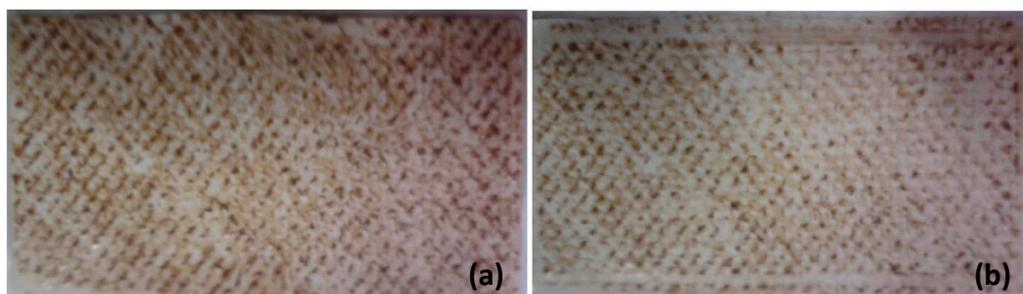


Figura 5.11: Fotografias da amostra do teste 1 antes (a) e após (b) a limpeza química utilizando solução de ácido clorídrico 1% em pH 1 a 35°C.

Pela análise visual das fotografias das Figuras 5.10 e 5.11 a quantidade de material depositado na membrana foi reduzida com a limpeza. Porém, os resultados de aumento de permeabilidade hidráulica e rejeição salina não são satisfatórios.

A melhor condição de limpeza que objetiva a remoção da contaminação da membrana de depósitos inorgânicos, dentre os testes realizados, foi utilizando-se solução de ácido oxálico 1% em pH 4 a 35 °C. A fim de determinar a sequência de limpeza mais eficiente, foram realizadas limpezas com NaOH seguidas com ácido oxálico e com ácido oxálico seguidas com NaOH, os resultados obtidos estão apresentados nas Tabelas 5.5 e 5.6, respectivamente.

Tabela 5.5: Permeabilidade hidráulica e rejeição salina em amostras antes e após limpeza com solução de NaOH 0,5 g.L⁻¹ em pH 11,5 seguida de ácido oxálico 1% em pH 4, ambas a 35°C.

		Início	Após Limpeza	Comparação (%)
Teste 1	Lp^*	4,95	5,38	8,7
	R (%)	94,9	95,1	0,21
Teste 2	Lp^*	5,14	5,47	6,4
	R (%)	95,1	95,2	0,11

* Lp (L.h⁻¹.m⁻².bar⁻¹)

Tabela 5.6: Permeabilidade hidráulica e rejeição salina em amostras antes e após limpeza com solução de ácido oxálico 1% em pH 4 seguida de NaOH 0,5 g.L⁻¹ em pH 11,5, ambas a 35°C.

		Início	Após Limpeza	Comparação (%)
Teste 1	Lp^*	4,91	5,43	10,59
	R (%)	94,5	95,7	1,27
Teste 2	Lp^*	5,29	6,06	14,56
	R (%)	94,9	95,1	0,21

* Lp (L.h⁻¹.m⁻².bar⁻¹)

Finalmente, a melhor condição de limpeza encontrada foi a combinação da solução de ácido oxálico 1% em pH 4 a 35°C seguida da solução alcalina de NaOH 0,5 g.L⁻¹ em pH 11,5 a 35°C fornecendo um aumento na permeabilidade hidráulica em torno de 12,6% e na rejeição salina em 0,7%. As Figuras 5.12 e 5.13 apresentam as fotografias das amostras dos testes 1 para as duas sequências de limpeza.

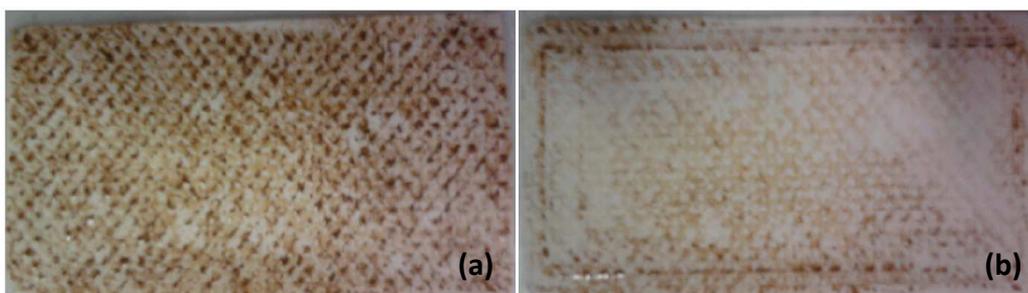


Figura 5.12: Fotografias da amostra do teste 1 antes (a) e após (b) limpeza química utilizando solução de NaOH $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ em pH 11,5 seguida de solução de ácido oxálico 1% em pH 4, ambas a 35°C .

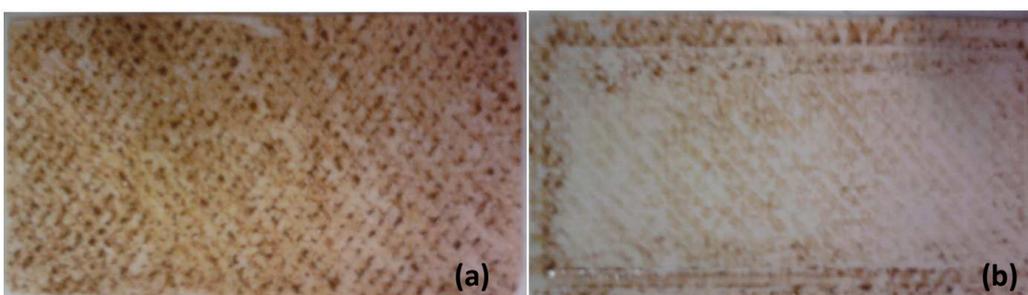


Figura 5.13: Fotografias da amostra do teste 1 antes (a) e após (b) limpeza química utilizando solução de ácido oxálico 1% em pH 4 seguida de solução de NaOH $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ em pH 11,5, ambas a 35°C .

As imagens apresentadas nas Figuras 5.12 e 5.13 mostram que a remoção do material depositado, em ambas as condições de limpeza, foi efetiva, o que condiz com os resultados de aumento de rejeição salina e permeabilidade hidráulica. Porém, a condição na qual a limpeza ácida foi realizada anteriormente a alcalina apresentou maior remoção visual das incrustações e melhores resultados em relação ao aumento de ambos os parâmetros de controle, a permeabilidade hidráulica e a rejeição salina. Um fato importante é que, além de uma recuperação das características de operação, não é mais observado o agravamento das condições após a limpeza, como acontece nas condições de limpeza utilizadas originalmente no sistema descrito no Capítulo 3, cuja reprodução em laboratório apresentou os resultados transcritos na Tabela 5.1.

É importante salientar que a comparação numérica entre as eficiências de limpezas obtidas deve ser realizada de forma criteriosa uma vez que para cada teste foi utilizada uma amostra de membrana diferente. Apesar de todas elas pertencerem ao mesmo módulo, diferenças podem ser encontradas na caracterização inicial das amostras reforçando o fato de que elas não são iguais. Desta forma, os resultados podem ser avaliados qualitativamente como positivos ou negativos.

6 Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

Eficiências de limpezas químicas em membranas de osmose inversa são altamente dependentes das características dos materiais incrustantes, dos produtos químicos utilizados e das condições sob as quais elas são processadas. Desta forma, a limpeza adequada torna-se única para cada sistema e para que a melhor condição seja determinada o procedimento é o de tentativa e erro.

O procedimento de limpeza química o qual vem sendo utilizado na planta descrita no Capítulo 3, não é o adequado para as características dos depósitos e de suas interações com os materiais com os quais a membrana é formada. Os experimentos reproduzidos em laboratório apontam para a formação de um depósito mais aderido e prejudicial para a membrana após a limpeza utilizando solução de ácido cítrico nas mesmas condições aplicadas na planta. A limpeza alcalina, pelo contrário, mostrou-se satisfatória.

Na tentativa de ser encontrada uma limpeza adequada de característica ácida com o mesmo reagente, uma vez que o mesmo é um dos mais indicados na literatura e que já é de costume na empresa o uso deste produto, outras condições de limpeza foram testadas. Os experimentos foram realizados em diferentes valores de temperatura e pH. Porém, nenhum deles apresentou um resultado positivo. Além de não recuperar as condições de operação as limpezas com ácido cítrico foram todas capazes de tornar os depósitos ainda mais aderidos e resistentes à remoção química.

O ácido oxálico apresentou resultados satisfatórios na recuperação das características da membrana após a limpeza química, com um aumento de 7,6% na permeabilidade hidráulica e sem redução na seletividade quando a limpeza foi realizada com solução a 1% em pH 4 e 35 °C. Na utilização de soluções de ácido oxálico observou-se que a melhor condição de limpeza está em uma concentração intermediária, ou seja, com aumento ou redução da concentração a eficiência cai. Assim como o ácido cítrico, algumas condições de utilização do ácido oxálico foram capazes de tornar a limpeza não só ineficiente como prejudicial.

Os testes com ácido clorídrico podem ser promissores, mas precisam ser novamente realizados para que uma conclusão mais apurada possa ser tomada. Acredita-se que pelo ajuste de pH para 4 a limpeza com este produto possa fornecer melhores resultados. Além disso, em função da elevada quantidade de ferro encontrada durante a caracterização do depósito, é sugerido o uso de solução de ditonito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) a 1% em pH 5 e temperatura de 25°C. Esta solução seria capaz de remover uma gama de óxidos metálicos sendo os principais deles os óxidos de ferro.

Por fim, a seqüência de limpeza mais adequada foi ácida seguida de alcalina. Desta forma, conseguiu-se um aumento médio de 12,6% no fluxo de permeado e uma recuperação na seletividade com aumento médio de 0,7% na rejeição salina. O fato de os experimentos terem sido realizados em membranas impregnadas em operação, não ter sido feita uma simulação de deposição em laboratório, torna os resultados mais confiáveis na hipótese de se julgar necessária a aplicação destas conclusões em limpezas na planta e compará-las com os resultados obtidos neste trabalho.

É importante ressaltar que este trabalho foi direcionado no sentido de encontrar-se uma limpeza ácida adequada, porém a limpeza alcalina também pode ser melhorada. O uso de detergentes ou mesmo alterações nas condições de limpeza com o mesmo produto (hidróxido de sódio) podem favorecer a limpeza.

7 Referências

ANG, W. S., LEE, S. & ELIMELECH, M. (2006) Chemical and physical aspects of cleaning of organic-fouled reverse osmosis membranes. *Journal of Membrane Science* 272, 13

BOUBAKRI, A. & BOUGUECHA, S. (2008) Diagnostic and membrane autopsy of Djerba Island desalination station. *Desalination* 220, 9

DEQIAN, R. (1987) Cleaning and Regeneration of Membranes. *Desalination* 62, 9

DOW, C. C. (2005) Dow Liquid Separations, FILMTEC Reverse Osmosis Membranes. p 182

EBRAHIM, S. (1994) Cleaning and regeneration of membranes in desalination and wastewater applications: State-of-the-art. *Desalination* 96, 14

KHEDR, M. G. (1998) A case study of RO plant failure due to membrane fouling, analysis and diagnosis. *Desalination* 120, 7

LEE, K. P., ARNOT, T. C. & MATTIA, D. (2011) A review of reverse osmosis membrane materials for desalination—Development to date and future potential. *Journal of Membrane Science* 370, 22

MADAENI, S. S. & MANSOURPANAH, Y. (2004) Chemical cleaning of reverse osmosis membranes fouled by whey. *Desalination* 161, 12

MADAENI, S. S., MOHAMAMDI, T. & MOGHADAM, M. K. (2001) Chemical cleaning of reverse osmosis membranes. *Desalination* 134, 6

MADAENI, S. S. & SAMIEIRAD, S. (2010) Chemical cleaning of reverse osmosis membrane fouled by wastewater. *Desalination*, 7

OLIVEIRA, D. R. D. (2007) Pré-tratamento do processo de osmose inversa utilizando microfiltração e investigação de técnicas de limpeza e recuperação de membranas. In COPPE/UFRJ, M.Sc., Engenharia Química. Rio de Janeiro, Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE. p 127

SADHWANI, J. & VEZA, J. (2001) Cleaning tests for seawater reverse osmosis membranes. *Desalination* 139, 6

SCHNEIDER, R. P. & TOMOYUKI, M. (2001) Membranas filtrantes para o tratamento de água, esgoto e água de reuso. São Paulo

SILVA, M. K. D., TESSARO, I. C. & WADA, K. (2006) Investigation of oxidative degradation of polyamide reverse osmosis membranes by monochloramine solutions. *Journal of Membrane Science* 282, 8

TRAGARDH, G. (1989) Membrane Cleaning. *Desalination* 71, 11