



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



Estudo da influência do residual de Dióxido de Cloro sobre Membranas de Poliamida de Osmose Inversa

Autor: Maurício Thomas da Silva

Orientador: Profª Drª Isabel Cristina Tessaro

Co-orientador: Drº Maurício Kipper da Silva

Porto Alegre, julho de 13

Sumário

Sumário	ii
Agradecimentos	iv
Resumo	v
Lista de Figuras	vi
Lista de Tabelas	vii
Lista de Símbolos	viii
Lista de Abreviaturas e Siglas	ix
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica e fundamentos teóricos	3
2.1 Processos de separação por membranas	3
2.1.1 Membranas	4
2.1.2 Parâmetros importantes em PSM	5
2.2 Osmose Inversa	5
2.3 Principais fatores que afetam a OI	7
2.3.1 Polarização por concentração	7
2.3.2 Fouling	7
2.3.3 Biofouling	8
2.4 Limpeza Química de membranas de OI	8
2.5 Uso de desinfetantes no pré-tratamento da corrente de alimentação de OI	9
2.5.1 Dióxido de Cloro	9
2.6 Efeitos oxidativos em membranas de OI de poliamidas	11
3 Materiais e Métodos	13
3.1 Reagentes químicos	13
3.2 Membranas	13
3.3 Equipamento	14
3.4 Metodologia analítica	15
3.4.1 Análise de pH	15
3.4.2 Análise de condutividade elétrica	15
3.4.3 Análise de concentração de dióxido de cloro	15
3.4.4 Análise de concentração de ferro	15
3.4.5 Análise de concentração de sílica solúvel	16
3.4.6 Análise do desempenho das membranas	16
3.5 Limpeza química	16
3.6 Metodologia experimental	17
3.6.1 Efeito da exposição das membranas de PA a soluções de dióxido de cloro	17
3.6.2 Efeito catalítico do ferro na oxidação de membranas de PA em conjunto com o dióxido de cloro	18
4 Resultados e Discussão	19
4.1 Efeito da exposição das membranas de PA a soluções de ClO ₂	19

4.2	Efeito catalítico do ferro na oxidação de membranas de PA em conjunto com o dióxido de cloro	22
4.3	Experimento branco	24
4.4	Comparação dos resultados de degradação após limpeza química para os experimentos com ClO_2 e $\text{ClO}_2 + \text{Fe}$	25
5	Conclusões e Sugestões	27
5.1	Conclusões	27
5.2	Sugestões para Trabalhos Futuros	27
6	Referências	28
	Apêndice A	30
	Apêndice B	31

Agradecimentos

À minha família por todo apoio, compreensão e carinho.

Aos meus amigos pela amizade e companheirismo.

Aos meus orientadores, Isabel e Maurício, por toda ajuda, conhecimento, disponibilidade e paciência por todos esses anos de convivência acadêmica.

À Refinaria Alberto Pasqualini – PETROBRAS S.A. e seus funcionários, em especial o Thiago, Julio, Marcelo, Irasu e os estagiários pelo apoio e incentivo para a realização desse trabalho.

Aos alunos de mestrados e doutorado do LASEM por toda ajuda neste trabalho.

A todos que de alguma forma contribuíram na realização deste trabalho, na minha formação acadêmica e crescimento profissional.

Resumo

O dióxido de cloro (ClO_2) vem sendo usado como desinfetante em plantas industriais de osmose inversa (OI), em substituição ao cloro gás. No presente trabalho avaliou-se a interação entre o ClO_2 e os íons ferro sobre membranas de poliamida. Para isso, realizaram-se experimentos com duas soluções teste, uma contendo o ClO_2 e a outra contendo ClO_2 e íons ferro. Os experimentos foram realizados em um sistema de bancada de OI com escoamento tangencial. Os efeitos sobre a membrana foram verificados a partir de alterações no seu desempenho. Os resultados obtidos indicam que as membranas de Poliamida (PA) são degradadas quando expostas a solução contendo somente o dióxido de cloro. Nos experimentos onde havia a presença de ferro, a degradação da membrana observada foi maior que nos experimentos sem a presença do íon ferro. Os resultados também mostraram que a degradação ocasionada na membrana pelas soluções contendo ClO_2 aumentou a passagem de sílica, tornando essa água imprópria para o uso em caldeiras. Através dos experimentos realizados foi possível evidenciar o efeito catalítico do ferro na reação de oxidação das membranas de PA.

Lista de Figuras

Figura 2.1: Representação de membranas isotrópicas (Habert, Borges e Nobrega, 2006).	4
Figura 2.2: Representação de membranas anisotrópicas (Habert, Borges e Nobrega, 2006).....	4
Figura 2.3: Representação esquemática do processo de OI.....	6
Figura 2.4: Representação do processo de osmose e de OI.	6
Figura 2.5: Fluxograma de geração de ClO_2	10
Figura 2.6: Representação do mecanismo de Rearranjo de Orton.	11
Figura 3.1: Representação do sistema de OI de bancada utilizado	14
Figura 4.1: Variação da concentração de ClO_2 durante o experimento 1.1 – pressão de 6 kgf.cm^{-2} e duração 6 horas	19
Figura 4.2: Fluxo de permeado em função da pressão transmembrana para o experimento 1.1 - concentração de ClO_2 58 mg.L^{-1} , duração 6 horas e pressão de 6 bar.....	20
Figura 4.3: Fluxo de permeado em função da pressão transmembrana para o experimento 1.2 – concentração de ClO_2 50 mg.L^{-1} , duração 6 horas e pressão de 6 bar.....	20
Figura 4.4: Fluxo de permeado em função da pressão transmembrana para o experimento 2.1 – concentração de ClO_2 53 mg.L^{-1} e ferro de 0,37 mg.L^{-1} , duração de 6 horas e pressão 6 bar.....	22
Figura 4.5: Fluxo de permeado no experimento 2.2 - concentração de ClO_2 52 mg.L^{-1} e ferro de 0,35 mg.L^{-1} , duração de 5,5 horas e pressão 6 bar.	22
Figura 4.6: Fluxo de permeado do experimento branco.	24
Figura 4.7: Fluxo de permeado normalizado em função da pressão transmembrana após a limpeza química.....	25
Figura 4.8: Retenção salina normalizada	25
Figura A.1: Curva de calibração do dióxido de cloro	30
Figura A.2: Curva de calibração do ferro.....	30
Figura A.3: Curva de calibração da sílica	30

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Força motriz e material retido para diferentes PSM(adaptado de Habert, Borges e Nobrega, 2006).	3
Tabela 3.1: Características operacionais da membrana de OI.....	14
Tabela 3.2: Condições operacionais dos experimentos 1.1 e 1.2.....	17
Tabela 3.3: Condições operacionais dos experimentos 2.1 e 2.2.....	18
Tabela 4.1: Retenção média obtida para o experimento 1.1	21
Tabela 4.2: Retenção média obtida para o experimento 1.2	21
Tabela 4.3: Valores médios iniciais e finais de sílica na corrente de permeado para os experimentos 1.1 e 1.2.....	21
Tabela 4.4: Retenção média durante o experimento 2.1	23
Tabela 4.5: Retenção média durante o experimento 2.2	23
Tabela 4.6: Valores médios iniciais e finais de sílica na corrente de permeado para os experimentos 2,1 e 2.2.....	23
Tabela 4.7: Retenção média inicial, após exposição e após limpeza para o experimento branco.....	24
Tabela 4.8: Valores normalizados da passagem de sílica	26

Lista de Símbolos

A	coeficiente fenomenológico
c_f	concentração de sais na corrente de alimentação
c_p	concentração de sais na corrente de permeado
C_c	condutividade elétrica na corrente de concentrado
C_p	condutividade elétrica na corrente de permeado
D	difusividade mássica
$\frac{dX}{dz}$	força motriz, expressa como gradiente de X (temperatura, concentração, pressão, potencial elétrico) ao longo da coordenada z
J	fluxo de permeado
L	permeabilidade hidráulica
R	resistência elétrica
R	retenção
ΔC	diferença de concentração através da membrana
ΔE	diferença de potencial elétrico através da membrana
ΔP	diferença de pressão transmembrana
$\Delta \pi$	diferença de pressão osmótica através da membrana
λ	difusividade térmica
v	difusividade de quantidade de movimento

Lista de Abreviaturas e Siglas

PSM	Processos de Separação por Membranas
MF	Microfiltração
UF	Ultrafiltração
NF	Nanofiltração
OI	Osmose Inversa
ED	Eletrodialise
PG	Pervaporação de Gases
PA	Poliamida
AC	Acetato de Celulose
CLP	Controlador Lógico Programável
LASEM	Laboratório de Separação por Membranas

1 Introdução

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

- a separação é atingida sem mudança de fase, conseqüentemente, redução do consumo de energia;
- 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.

Uma grande aplicação da água desmineralizada nas indústrias é para a alimentação das caldeiras que geram vapor para a produção de eletricidade e calor. Pequenas quantidades de contaminantes na água ultrapura, por exemplo, sílica, podem causar corrosão, erosão ou depósitos, causando perda na eficiência e danificando equipamentos.

Algumas membranas de OI de alto desempenho são constituídas de uma camada seletiva de poliamida 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 concentração muitas baixas (menores que $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$).

O cloro vem sendo substituído por outros desinfetantes no pré-tratamento, devido ao seu efeito de degradação sobre as membranas, além de ser considerado um reagente perigoso para os trabalhadores e para o meio ambiente. Em alternativa, o dióxido de cloro está sendo usado como desinfetante; este composto apresenta um elevado poder desinfetante, além disso, estudos mostram que o ClO_2 possui um menor efeito oxidativo sobre as membranas de PA do que o cloro gasoso.

Neste contexto, surge a necessidade de um estudo sobre o comportamento do ClO_2 em um sistema de OI. Neste trabalho foi verificado se existe uma interação entre o ClO_2 com algum componente da água de alimentação do sistema de OI. Essa interação foi avaliada em termos do desempenho da membrana.

Um dos possíveis componentes presente na água de alimentação é o íon ferro. A presença do ferro pode se dar pelo resíduo da coagulação e também pela oxidação de componentes das tubulações da estação de tratamento de água de uma indústria.

Diante do exposto, os objetivos deste trabalho são: verificar se a presença de ferro ocasiona uma maior degradação da membrana de PA, e também avaliar se essa degradação influencia na passagem de sílica pela membrana. Para atingir esses objetivos, este trabalho foi desenvolvido em três etapas distintas descritas brevemente a seguir.

A primeira etapa do trabalho consistiu no estudo do efeito da exposição da membrana, durante aproximadamente 6 horas, às soluções de ClO_2 em concentrações em torno de 50 mg.L^{-1} . Esse estudo foi analisado através da comparação das medidas de fluxo permeado de água, retenção salina e de sílica para membranas novas, após a exposição e após limpeza química do sistema.

Na segunda etapa foram realizados experimentos utilizando uma solução de ClO_2 , com concentração aproximada de 50 mg.L^{-1} , e ferro numa concentração em torno de $0,35 \text{ mg.L}^{-1}$. Nesta etapa foi observado o desempenho da membrana utilizando os mesmos parâmetros da primeira etapa do presente trabalho.

Como uma etapa complementar a este trabalho, foi realizado um experimento para avaliar se alguma etapa da metodologia experimental ocasionava mudança nas características iniciais da membrana. Nesta etapa foram realizados todos os passos da metodologia, porém na etapa de exposição da membrana ao dióxido foi utilizado apenas água destilada. O desempenho foi avaliado pelos mesmos parâmetros das etapas anteriores.

Os conteúdos apresentados neste trabalho estão distribuídos nos capítulos descritos a seguir.

O Capítulo 2 apresenta os fundamentos teóricos de PSM e OI, das membranas de poliamidas e desinfetante utilizado, 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 como base para o entendimento teórico deste trabalho.

No Capítulo 3 são apresentados os produtos químicos e equipamentos utilizados no desenvolvimento do trabalho experimental. Também são descritos os métodos de análise e a metodologia experimental adotada em cada etapa.

Os resultados obtidos nos experimentos das três etapas são apresentados e discutidos no Capítulo 4. Neste capítulo também foi realizada uma comparação entre os experimentos da primeira e segunda etapa deste trabalho.

Finalmente, no Capítulo 5 são apresentadas as conclusões sobre os resultados obtidos e as sugestões para trabalhos futuros.

2 Revisão Bibliográfica e fundamentos teóricos

Nesse capítulo será abordado uma revisão bibliográfica e os fundamentos teóricos envolvidos no presente trabalho. Primeiramente será apresentado o processo de separação por membrana (PSM), com ênfase em osmose inversa (OI) e princípios importantes para o entendimento do processo. A última parte abordará uma revisão sobre o processo de oxidação em membranas de poliamidas aromáticas (PA) causado por desinfetantes utilizados na indústria, principalmente o dióxido de cloro ClO_2 . Os fundamentos teóricos foram retirados principalmente da seguinte bibliografia: Habert, Borges e Nobrega (2006) e Mulder (1996).

2.1 Processos de separação por membranas

Os PSM têm como principais finalidades a separação, concentração e purificação de substâncias presentes em uma solução. O uso dessa tecnologia vem crescendo a cada ano devido as suas vantagens em relação aos processos convencionais como destilação e centrifugação. Algumas vantagens que se pode citar são a alta seletividade, simplicidade de operação e escalonamento, separação de termolábeis e baixo consumo de energia uma vez que não há mudança de fase.

Os PSM são utilizados em diversas áreas, como por exemplo, de alimentos, da indústria química, de tratamentos de águas e efluentes. Para cada uso existe um processo de separação com membrana, que se difere principalmente pela força motriz aplicada e pelo tipo de componente a ser retido.

Para que ocorra o transporte de uma espécie através de uma membrana é necessária a existência de uma força motriz agindo sobre a mesma. Os PSM utilizam como força motriz o potencial químico, expresso em termos da diferença de pressão e da diferença de concentração através da membrana, ou o gradiente de potencial elétrico.

Os PSM são classificados de acordo com a força motriz e o tipo de membrana em Microfiltração (MF), a Ultrafiltração (UF), a Nanofiltração (NF), a Osmose Inversa (OI), a Eletrodialise (ED) e a Permeação de Gases (PG). A Tabela 2.1 apresenta algumas características dos principais PSM.

Tabela 2.1: Força motriz e material retido para diferentes PSM(adaptado de Habert, Borges e Nobrega, 2006).

PSM	Força motriz	Material retido
MF	ΔP	Material em suspensão, bactérias.
UF	ΔP	Coloides, macromoléculas. Massa molar > 5000 Da
NF	ΔP	Moléculas com $500 < MM < 2000$ Da
OI	ΔP	Todo material solúvel.
ED	ΔE	Macromoléculas e compostos iônicos.
PG	$\Delta P \rightarrow \Delta C$	Gás menos permeável

2.1.1 Membranas

Membranas constituem em uma barreira seletiva entre duas fases e que restringe total ou parcialmente o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases.

De um modo geral, as membranas podem ser classificadas em dois grupos: membranas densas e membranas porosas. Dentro desses dois grupos as membranas podem ser diferenciadas pela sua morfologia: membranas isotrópicas e membranas anisotrópicas. As membranas isotrópicas apresentam a mesma morfologia ao longo de sua espessura. A Figura 2.1 apresenta uma representação esquemática da seção transversal de membranas isotrópicas.

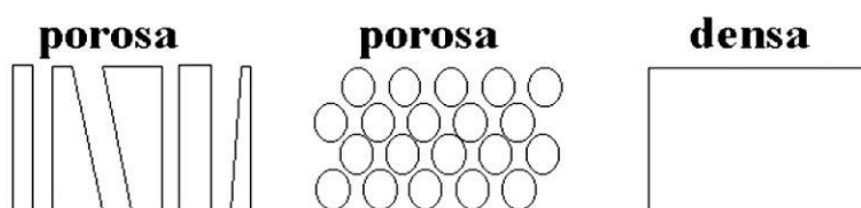


Figura 2.1: Representação de membranas isotrópicas (Habert, Borges e Nobrega, 2006).

As membranas anisotrópicas não apresentam a mesma estrutura em toda a sua espessura. Possuem uma região superior muito fina ($\approx 1\mu\text{m}$), mais fechada (com poros ou não), chamada de pele, que é suportada por uma estrutura porosa. Quando ambas as regiões são do mesmo material a membrana é chamada de anisotrópica integral, caso contrário é chamado de anisotrópica composta. Figura 2.2 apresenta uma representação esquemática da seção transversal de membranas anisotrópicas.



Figura 2.2: Representação de membranas anisotrópicas (Habert, Borges e Nobrega, 2006).

Em função da morfologia da membrana e da força motriz empregada, o transporte entre as fases através da membrana pode ocorrer tanto pelo mecanismo de convecção, como o mecanismo de difusão. A morfologia da membrana também define os princípios da seletividade. Em processos que utilizam membranas porosas a capacidade seletiva está diretamente associada à relação entre tamanho de poros da membrana e o tamanho das espécies presentes. O transporte das espécies através da membrana porosa pode ser tanto convectivo como difusivo, dependendo do tipo de força motriz e morfologia utilizada.

No caso de processos que empregam membranas densas, compostas ou não, a capacidade seletiva depende da afinidade das diferentes espécies com o material da membrana. O fluxo de permeado é sempre de natureza difusiva, independente da força motriz utilizada.

2.1.2 Parâmetros importantes em PSM

O desempenho ou a eficiência dada por uma membrana é determinada por dois parâmetros, o fluxo através da membrana e a seletividade.

O fluxo de permeado é definido como o volume de permeado através da membrana por unidade de área e tempo. Em muitos casos o fluxo de permeado é proporcional à força motriz, isto é, a relação do fluxo com a força motriz poder ser descrita por uma equação fenomenológica linear. A proporcionalidade entre o fluxo (J) e a força motriz é dada pela Equação 2.1.

$$J = -A \frac{dX}{dz} \quad (2.1)$$

onde:

A = coeficiente fenomenológico;

dX/dz = é a força motriz expressa em gradiente de X (temperatura, concentração, pressão) ao longo da coordenada z , perpendicular a membrana.

Os coeficientes fenomenológicos relativos ao fluxo e a força motriz são a difusividade mássica (D , lei de Fick), permeabilidade (L , lei de Darcy), difusividade térmica (λ , lei de Fourier), difusividade de quantidade de movimento (ν , lei de Newton) e a condutividade elétrica ($1/R$, lei de Ohm, onde R = resistência elétrica).

A seletividade de uma membrana ao soluto e ao solvente é dada pela medida da retenção (R). Para soluções aquosas diluídas, a seletividade é expressa em termos de retenção de soluto. O soluto é parcialmente ou completamente retido enquanto o solvente (normalmente água) passa livremente pela membrana. A retenção é dada pela Equação 2.2.

$$R(\%) = \frac{c_f - c_p}{c_f} \cdot 100 \quad (2.2)$$

onde, c_f é a concentração do soluto na alimentação e c_p é a concentração do soluto no permeado. O valor de R varia de 100%, completa retenção do soluto, a 0%, soluto e solvente passam livremente através da membrana.

2.2 Osmose Inversa

A OI é um PSM usado quando se deseja reter solutos de baixa massa molar, como sais inorgânicos ou pequenas moléculas orgânicas. O nome osmose inversa se deve ao fato de que neste tipo de processo o fluxo de permeado é no sentido inverso do fluxo osmótico normal.

Na Figura 2.3 é apresentado 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.

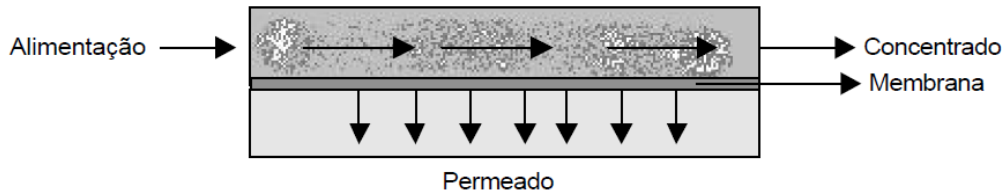


Figura 2.3: Representação esquemática do processo de OI

Para compreender o processo de OI deve-se considerar o processo de osmose. Quando uma membrana semipermeável (permeável somente ao solvente) separa duas soluções, uma concentrada e outra diluída de um mesmo soluto em um solvente haverá um fluxo de solvente da solução diluída para a concentrada. Isso ocorre devido à diferença de potencial químico do solvente nas duas soluções. Esse efeito está representado no item (a) da Figura 2.4.

O fluxo de solvente continua até que o equilíbrio osmótico seja estabelecido, isto é, quando a diferença de potencial químico seja nula. A diferença de pressão entre os dois lados da membrana é definida como sendo a diferença de pressão osmótica ($\Delta\pi$) entre duas soluções, como mostra o item (b) da Figura 2.4.

A OI se caracteriza quando é aplicada uma pressão maior que a pressão osmótica na solução concentrada, ocorrendo a inversão do sentido do fluxo de solvente. Item (c) da Figura 2.4.

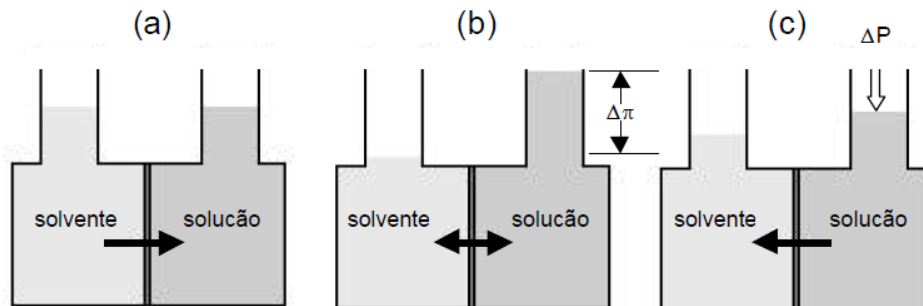


Figura 2.4: Representação do processo de osmose e de OI.

O fluxo efetivo de água através da membrana, uma vez que não há passagem de soluto, é dado por:

$$J = L(\Delta P - \Delta\pi) \quad (2.3)$$

onde J é o fluxo de permeado (água), L é a permeabilidade, ΔP é o diferencial de pressão e $\Delta\pi$ é o diferencial da pressão osmótica.

Os materiais mais utilizados na fabricação de membranas de OI são o acetato de celulose (AC) e as poliamidas aromáticas (PA).

Membranas de PA são utilizadas devido ao elevado fluxo de permeado e elevada retenção. Podem operar numa ampla faixa de pH e temperatura. Possuem excelente

estabilidade química e resistência ao ataque biológico, mas são sensíveis a agentes oxidantes, como cloro livre.

Membranas de AC possuem uma resistência maior a agentes oxidantes e alta estabilidade química, mas só operam numa pequena faixa de pH, 5 a 7 (Mulder, 1996). Além disso, possuem retenção salina menor, não sendo utilizadas em aplicações que requerem alta pureza.

2.3 Principais fatores que afetam a OI

Existem alguns fatores que afetam negativamente o processo de OI, tais como: polarização por concentração, *fouling* e *biofouling*.

2.3.1 Polarização por concentração

O termo polarização por concentração é usado para descrever o acúmulo de soluto retido na superfície da membrana, onde a concentração do soluto é muito maior do que a concentração na solução de alimentação. Tal fenômeno afeta o processo de separação nos seguintes aspectos:

- diminuição da retenção devido ao acúmulo de soluto sobre a superfície da membrana onde, sobre pressão, o soluto permeia através da membrana;
- diminuição do fluxo de permeado devido a maior resistência a permeação criada pela camada de soluto sobre a superfície da membrana;
- precipitação do soluto sobre a membrana caso exceda o limite da solubilidade do sal, diminuindo o fluxo de permeado.

A polarização por concentração é um fenômeno reversível, ou seja, quando o estado estacionário é atingido, o fluxo através da membrana é menor do que o existente inicialmente, mas este não diminui mais com o passar do tempo e cessa quando o processo deixa de operar. Assim, iniciando o processo novamente um novo estado estacionário será atingido. Entretanto, o que se observa normalmente em PSM é um declínio contínuo do fluxo, mesmo após o estado estacionário ser atingido. Este declínio é causado pela existência de outro fenômeno: o *fouling*.

2.3.2 Fouling

O *fouling* é o depósito de substâncias suspensas ou coloidais na superfície e/ou poros da membrana. Esse fenômeno inclui adsorção, bloqueio de poros, precipitação e formação de torta na superfície da membrana. O *fouling*, diferentemente da polarização por concentração, é um fenômeno permanente, ou seja, mesmo com o fim do processo não cessará.

Existem alguns métodos que reduzem o *fouling* em membranas. Dentre eles destacam-se o *backflushing* e a limpeza química. *Backflushing* consiste uma limpeza mecânica baseada na inversão do fluxo momentaneamente. Assim, ocorre a remoção das partículas depositadas sobre e no interior da membrana. A limpeza química é o mais importante método para remoção do *fouling*. A natureza e a concentração dos agentes de limpeza e as condições de operação do processo são fundamentais no desempenho da limpeza.

2.3.3 Biofouling

Biofouling é um caso particular de *fouling*, considerado a maior causa de problemas operacionais em plantas de OI. O *biofouling* é o desenvolvimento e o acúmulo de micro-organismos na superfície da membrana (Vrouwenvelder e Van Der Kooij, 2001).

Segundo Scott (1998), a origem do *biofouling* está relacionada com a contaminação da água de alimentação. Os filtros, utilizados no pré-tratamento, são fontes de desenvolvimento de micro-organismos.

Byrne (1995) e Scott (1998) enumeram os principais efeitos danosos do *biofouling* em membranas de OI:

- redução do fluxo permeado, devido à formação de uma barreira, diminuindo a área de contato entre a corrente de alimentação e superfície 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;
- um aumento dos riscos à saúde devido ao desenvolvimento de micro-organismos patogênicos na superfície da membrana.

Para evitar a formação do *biofouling*, 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.

2.4 Limpeza Química de membranas de OI

Sistemas de pré-tratamento em processo de OI, não evitam a formação do *fouling* após um longo período de operação. Entretanto, para eliminar parte dessas incrustações é efetuada periodicamente uma limpeza química do sistema, processo no qual uma solução química é circulada pelo sistema.

A realização de uma limpeza química demanda tempo, consome produtos químicos, gera efluente, 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 OI possam variar de 5 a 20% do total dos custos de operação do sistema (Siavash Madaeni, Mohamamdi e Kazemi Moghadam, 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) (Sadhvani e Veza, 2001).

Os produtos químicos mais utilizados para limpeza são ácidos, bases, detergentes, enzimas, agentes complexantes e desinfetantes. Além do agente de limpeza, a vazão, a turbulência, o pH, a temperatura e o tempo de contato do agente com a membrana, também influenciam no resultado da limpeza química (Mohammadi, 2001).

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

Como visto anteriormente, o *biofouling* é um dos maiores responsáveis pela perda de eficiência dos sistemas de OI. A prevenção 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.

Os métodos normalmente utilizados na desinfecção são a radiação ultravioleta, ozonização ou adição de agentes oxidantes, como cloro, dióxido de cloro, peróxido de hidrogênio, cloraminas, entre outros.

O ozônio e a radiação ultravioleta apresentam um custo elevado e dificuldade de monitoramento nas dosagens, além de não deixarem um efeito residual para garantia de desinfecção nas redes de distribuição de água.

A cloração é a alternativa mais utilizada nos processos convencionais de tratamentos de água. Entretanto, cloro aquoso apresenta um efeito prejudicial sobre membranas de PA. 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.

Adams (1990) e Saad (1992) citam o dióxido de cloro como uma alternativa promissora na substituição ao cloro, pois é um biocida eficiente e tem um efeito menos agressivo sobre as estruturas poliméricas das membranas.

2.5.1 Dióxido de Cloro

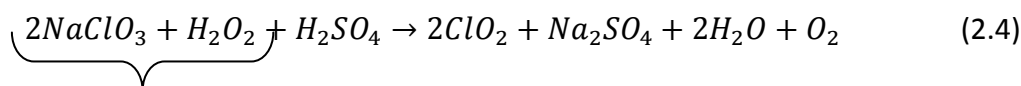
O dióxido de cloro é uma molécula pequena, volátil e muito reativa, podendo existir no ambiente por um curto período de tempo (White, 1972). Em sua forma gasosa o dióxido de cloro possui uma intensa cor amarela e odor similar ao cloro. Diferentemente do cloro, o dióxido de cloro é altamente solúvel em água e não se dissocia em uma faixa de pH entre 2 e 10 (Gates, 1998).

O dióxido de cloro não pode ser comprimido ou estocado como um gás, pois é explosivo sobre pressão. Portanto é sempre produzido no local de sua utilização, não sendo transportado. O ClO_2 é produzido através de uma solução ácida forte de clorito ou clorato de sódio.

Dentre as novas tecnologias comercialmente desenvolvidas, a mais recente e avançada para geração de dióxido de cloro é a que utiliza solução de clorato de sódio, peróxido de hidrogênio e ácido sulfúrico como matérias-primas.

Nesta tecnologia, são utilizados o Acquabrax Dioclor P (dispersão estabilizada de clorato de sódio em peróxido de hidrogênio) e o Acquabrax Sulfur 78 (ácido sulfúrico 78%). As principais características desta tecnologia de geração são a rápida e eficiente reação, isenta da formação do subproduto cloro e, portanto, considerada mais saudável e ecologicamente correta.

O clorato de sódio é reduzido a dióxido de cloro pela reação com peróxido de hidrogênio e ácido sulfúrico, onde o peróxido de hidrogênio é o catalisador da reação, de acordo com a Equação 2.4.



Acquabrax Dioclor P

O sistema de geração de dióxido de cloro é constituído de um gerador, que através de dosagens precisas de Acquabrax Dioclor P e de Acquabrax Sulfur 78, alimenta o reator desenvolvido para produzir dióxido de cloro, com eficiência superior a 95%. A Figura 2.5 apresenta o fluxograma básico do equipamento.

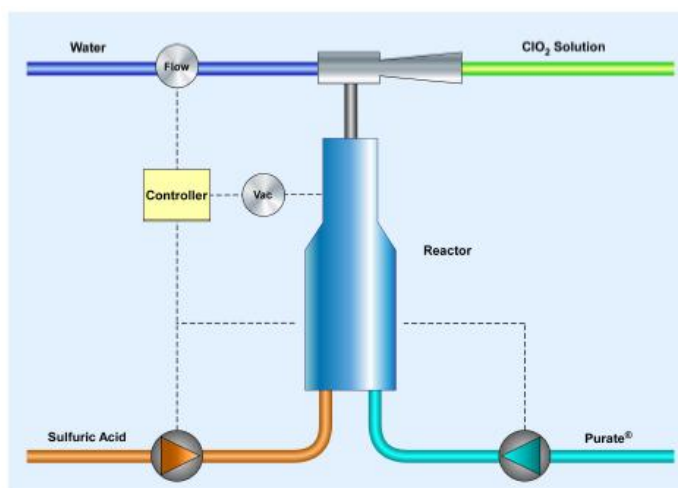


Figura 2.5: Fluxograma de geração de ClO₂.

De forma geral, o processo inicia com a partida do gerador através de um controlador lógico programável (CLP), no qual é ajustado um valor de produção de dióxido de cloro. O Acquabrax Dioclor P reage com o Acquabrax Sulfur 78 dentro do reator, formando o gás dióxido de cloro. O dióxido de cloro gás é removido do reator pelo vácuo que se forma na passagem da água de arraste no ejetor (sistema Venturi). O dióxido de cloro gás fica absorvido na água de arraste, formando a solução aquosa de ClO₂.

A solução de dióxido de cloro que deixa a unidade contém pequenas quantidades de reagentes que não reagiram. Para elevada conversão do clorato de sódio, o ácido sulfúrico e o peróxido de hidrogênio são dosados em excesso. O pequeno excesso de peróxido de hidrogênio reage rapidamente e se decompõe para oxigênio e água no processo. O excesso de ácido sulfúrico, entretanto, permanece na solução de dióxido de cloro produzindo um pH em torno de 1 a 3. Caso seja necessário ajustar o pH para valores mais elevados, pode-se utilizar óxido de magnésio ou carbonato de sódio ou soda

cáustica, entre outros, mas é deve-se atentar para os efeitos adversos sobre o dióxido de cloro.

2.6 Efeitos oxidativos em membranas de OI de poliamidas

Glater et al. (1983), Adams (1990), Gabelich et al. (2002) e outros autores identificaram interações químicas entre membranas e desinfetantes usados no controle do *biofouling*. Estas interações químicas são consideradas responsáveis pela perda de eficiência das membranas.

Glater et al. (1983) mencionam 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. Membranas de acetato de celulose e de poliamida foram submetidas à 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 seus derivados em baixas concentrações, enquanto que membranas de poliamidas são sensíveis ao cloro livre, ao bromo e ao ozônio.

Glater, Hong e Elimelech (1994) propuseram que a halogenação acontece segundo o mecanismo chamado de Rearranjo de Orton, representado pela Figura 2.6. Primeiramente ocorre a cloração do nitrogênio da amida, seguido do ataque do anel aromático pelo cloro. Desta maneira, propõe-se que a halogenação do anel não acontece em amidas terciárias, pois o cloro não tem a possibilidade de se ligar ao nitrogênio.

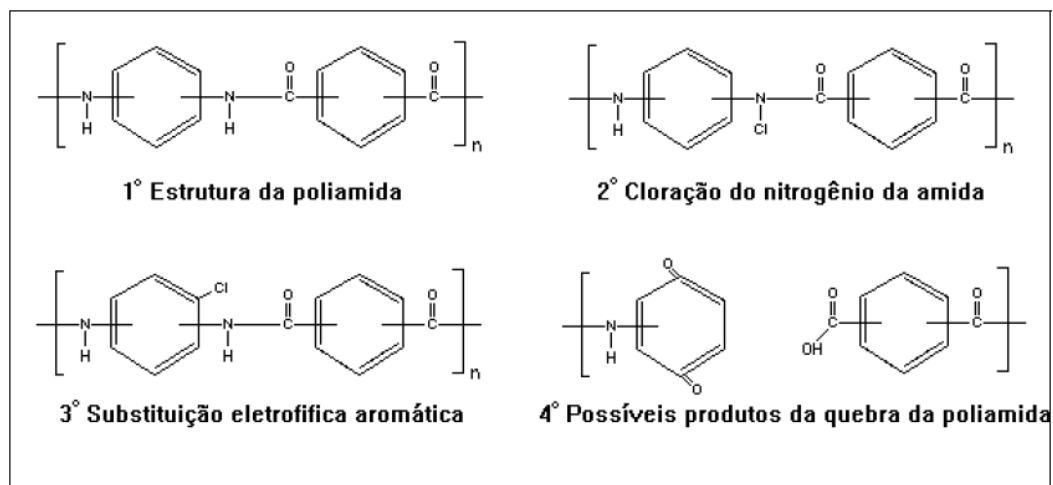


Figura 2.6: Representação do mecanismo de Rearranjo de Orton.

Kang et al. (2007) estudaram a ação do hipoclorito em membranas de PA variando o pH e a concentração. Notaram, principalmente em meio ácido, a redução do desempenho da membrana, devido à reação de halogenação do nitrogênio da amida. Os autores ainda observaram que essa reação pode ser revertida através de um tratamento alcalino, mas antes que ocorra a reação de cloração do anel aromático.

Antony et al. (2010) mostraram que existe uma diferença no ataque do hipoclorito nas membranas de PA se essas forem submetidas a situações onde envolvem ou não a aplicação de pressão. Os autores notaram que houve um aumento do fluxo, mas não da passagem de sais nas membranas, que não sofreram aplicação de pressão durante o tempo de exposição ao hipoclorito. Já as membranas que foram testadas utilizando pressão apresentaram, além do aumento do fluxo, uma queda da retenção salina. De

acordo com os autores isso ocorre porque a aplicação de pressão favorece a reação de cloração do anel aromático.

Gabelich et al. (2002) estudaram o efeito do residual de coagulantes, sulfato de alumínio e cloreto férrico, em presença de cloraminas sobre membranas de PA. Os autores verificaram que houve alteração no desempenho da membrana, isso devido à reação cloro-amida na superfície, catalisada pelo residual de ferro.

Silva (2001) estudou o efeito catalítico do ferro e do alumínio na oxidação de membranas de PA quando expostas ao cloro na concentração de 500 mg.L^{-1} . O aumento no fluxo permeado e a redução na retenção salina demonstraram uma agressiva degradação da membrana. Também se pode concluir que um aumento da concentração dos metais em solução proporciona um aumento na degradação da membrana pelo cloro.

Adams (1990) estudou o efeito de soluções de dióxido de cloro tamponadas em pH 3,5, 7,0 e 8,5 e em concentração de 1, 5 e 10 mg.L^{-1} , sobre membranas planas de PA em um sistema de OI de bancada. Os dados de desempenho mostraram que não é correto avaliar os resultados em termos da variável combinada concentração x tempo ($\text{mg.L}^{-1} \cdot \text{h}$), pois esta relação não é proporcional. O autor notou que as membranas são tolerantes a presença do ClO_2 em baixas concentrações e pH ligeiramente ácido.

Bettiol (2004) também estudou o efeito do dióxido de cloro sobre membranas de PA, mas em concentrações maiores que Adams (1990). Os resultados obtidos foram semelhantes ao obtido por Adams (1990). Adams (1990) e Bettiol (2004) concluíram que a degradação da membrana pelo dióxido de cloro é menor que a verificada com cloro livre.

3 Materiais e Métodos

Nesse capítulo serão apresentados os reagentes químicos e os equipamentos utilizados no presente trabalho, também serão descritos os métodos de análise e a metodologia para a realização dos experimentos.

3.1 Reagentes químicos

Todas as soluções utilizadas para a realização dos testes foram preparadas utilizando água destilada com pH próximo ao neutro e condutividade elétrica aproximadamente de $10 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

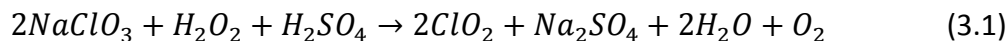
Solução de caracterização

Para se avaliar o desempenho das membranas foi preparada uma solução de NaCl (padrão analítico) da QUÍMICA MODERNA e metassilicato de sódio nonahidratado da SIGMA-ALDRICH, nas concentrações de $2000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente.

Solução teste

A solução de dióxido de cloro utilizada nos testes foi preparada a partir da diluição de uma solução concentrada de ClO_2 fornecida pela empresa Refap – PETROBRAS S.A., que utiliza o sistema SVP-PURE®/PURATE®.

O ClO_2 resulta da reação do clorato de sódio, peróxido de hidrogênio e ácido sulfúrico conforme a Equação 3.1. A conversão química é superior a 95%.



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

Na preparação das soluções de dióxido de cloro contendo ferro, para atuar como catalisador da reação de degradação das membranas foi utilizada uma solução concentrada de sulfato ferroso heptahidratado (pureza analítica) da VETEC.

Solução de limpeza

A solução de limpeza alcalina foi preparada utilizando hidróxido de sódio numa concentração suficiente para alcançar um pH próximo a 10.

3.2 Membranas

Os experimentos foram realizados com membranas compostas de OI comerciais, assimétricas de poliamida suportadas em polissulfona. As membranas foram retiradas de módulos em espiral comerciais fabricados pela HYDRANAUTICS, modelo CPA3. As membranas foram preservadas em solução aquosa de bissulfito de sódio a 1% sob refrigeração, com o objetivo de evitar a proliferação de micro-organismos.

Para a realização dos experimentos foram consideradas algumas características da membrana. Na Tabela 3.1 estão apresentadas estas características que foram fornecidas pelo fabricante, as demais características se encontram no Apêndice B.

Tabela 3.1: Características operacionais da membrana de OI.

Características	Membrana CPA3
Pressão Máxima (bar)	42,2
Temperatura Máxima (°C)	45
Faixa de pH	4 – 11
Tolerância ao Cloro (mg.L ⁻¹)	<0,1
Retenção Típica de NaCl (%)	99,5

3.3 Equipamento

Para realização dos experimentos foi utilizado um sistema de OI em escala de bancada com escoamento tangencial, conforme representação esquemática da Figura 3.1. Esse equipamento se encontra no Laboratório de Separação por Membranas (LASEM) da UFRGS.

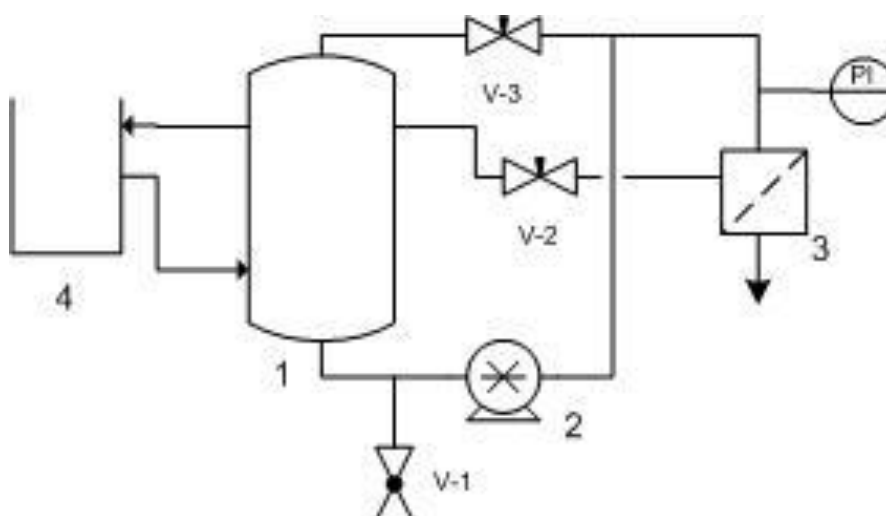


Figura 3.1: Representação do sistema de OI de bancada utilizado

Conforme a Figura 3.1, o sistema é composto por:

- 1- tanque de vidro encamisado com capacidade de 2,5 litros;
- 2- bomba de deslocamento positivo;
- 3- módulo de OI para membranas planas fabricado em aço inoxidável;
- 4- banho ultratermostático ACB Labor, com precisão de 0,1°C de aquecimento e resfriamento;

- 5- manômetro de aço inoxidável (PI) que mede a pressão de entrada do módulo.
- 6- válvulas agulhas de Viton para controlar a pressão do módulo, V-2 e V-3;
- 7- válvula globo de PVC para drenagem do tanque de alimentação, V-1.

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 medida de pH foi necessária em duas etapas do trabalho, para a preparação da solução de dióxido de cloro e na preparação da solução de limpeza. As análises de pH foram realizadas através do pHmetro IONLAB modelo PHB500, com eletrodo de AgCl. O equipamento foi calibrado com padrões de pH 7 e 10 fornecidos pela Vetec.

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 é uma medida indireta da concentração de sais nas soluções de alimentação e de permeado. Essas medidas foram realizadas com condutivímetro DIGIMED DM-31, com eletrodo modelo DMC-010M e $K=1\text{cm}^{-1}$. Segundo o fabricante, o erro relativo máximo das medidas realizadas por este aparelho é de 2,5%. O equipamento foi calibrado com uma solução padrão de $1413\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 25 °C, fornecida pela Digimed.

3.4.3 Análise de concentração de dióxido de cloro

As concentrações de dióxido de cloro foram determinadas a partir do método colorimétrico 4500 ClO_2 D do Standard Methods 20th (APHA, 1998). Para as leituras de absorvância no comprimento de onda de 515 nm, foi utilizado o espectrofotômetro da Pró-Análise, modelo UV-160. Para respeitar a faixa de determinação do método, foram feitas diluições com água deionizada.

Para relacionar a absorvância com a concentração de ClO_2 , foi construída uma curva de calibração de acordo com o Standard Methods 20th (APHA, 1998) utilizando como padrão o permanganato de potássio. As leituras foram realizadas no intervalo de 0,5 a $4\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de dióxido de cloro. A curva de calibração é mostrada no Apêndice A.

3.4.4 Análise de concentração de ferro

O ferro foi utilizado como catalisador do processo oxidativo da membrana causado pelo dióxido de cloro. A concentração de ferro total foi determinada utilizando um conjunto de reagentes da MERCK, código 14761, e o espectrofotômetro da Pró-Análise, modelo UV-160. O pico de absorvância do ferro neste método é de 565 nm. Para fazer a leitura das amostras foi construída uma curva de calibração nas concentrações de 0,5 a $3\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, mostrada no Apêndice A.

3.4.5 Análise de concentração de sílica solúvel

A sílica foi utilizada com um parâmetro para se determinar o desempenho da membrana. A concentração de sílica foi determinada empregando o conjunto de reagente da MERCK, código 14794. Para tal, foi construída uma curva de calibração nas concentrações de 0,1 a 0,8 mg.L⁻¹, mostrada no Apêndice A. As leituras da absorvância, no comprimento de onda de 815 nm foram realizadas no espectrofotômetro da Pró-Análise, modelo UV-160.

3.4.6 Análise do desempenho das membranas

O desempenho das membranas foi avaliado comparando as medidas de fluxo permeado, retenção de sais e retenção de sílica. As medidas foram realizadas antes e após a exposição da membrana às soluções de dióxido de cloro.

O procedimento para a medida de fluxo permeado consistiu em medir o tempo para permear 10 mL de água destilada nas pressões 7, 6,5, 6, e 5,5 bar mantendo a temperatura de 25 °C. Estas medidas de fluxo permeado são utilizadas para calcular a permeabilidade hidráulica da membrana, através do coeficiente angular da reta do gráfico do fluxo de água destilada *versus* pressão ($J \times \Delta P$).

O teste de retenção consiste em realizar medidas de fluxo permeado e retenção de sais na condição de operação de 6 bar de pressão e 25 °C de temperatura. A solução de alimentação utilizada no teste possuía uma concentração de 2000 mg.L⁻¹ de NaCl e de 40 mg.L⁻¹ de Sílica solúvel.

A retenção é a razão entre as concentrações de NaCl, expressa em condutividade elétrica ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$), e de sílica solúvel, expressa em mg.L⁻¹, da corrente permeada e da corrente concentrada, calculada segundo a Equação 3.2.

$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_c}\right) \cdot 100 \quad (3.2)$$

onde:

R = retenção (%);

C_p = condutividade elétrica da corrente permeada ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$);

C_c = condutividade elétrica da corrente concentrada ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$).

3.5 Limpeza química

Após os experimentos 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: limpeza ácida e a limpeza alcalina. A limpeza ácida não foi utilizada, pois os experimentos foram realizados em pH 4. A solução alcalina utilizada foi preparada com água destilada e ajuste do pH em 10 com a adição de NaOH.

O procedimento da limpeza alcalina consiste em recircular a solução de limpeza por 1 hora a 40 °C, a uma pressão de 3 bar. Após este período, a membrana foi deixada em contato com a solução por mais 20 minutos e, em seguida, enxaguada várias vezes com água destilada, até que o pH atinja a neutralidade.

3.6 Metodologia experimental

Os experimentos de exposição das membranas às soluções oxidantes foram separados em três grupos. Primeiramente foi avaliado o efeito do dióxido de cloro sobre as membranas; posteriormente foi avaliado o efeito do ferro como catalisador da reação de oxidação das membranas; por último, foi realizado um experimento, denominado experimento branco, para verificar se alguma etapa da metodologia experimental ocasionava mudança nas características iniciais da membrana e, desta forma, isolar o efeito do ClO₂. No experimento branco, foram realizadas todas as etapas da metodologia, porém na etapa de exposição da membrana ao dióxido foi utilizado apenas água destilada.

Todos os experimentos seguiram a metodologia experimental, descrita a seguir.

- **R1:** teste de retenção salina (caracterização da membrana nova).
- **P1:** permeabilidade hidráulica (caracterização da membrana nova).
- **E:** exposição ao dióxido de cloro por 6 horas.
- **R2:** teste de retenção salina.
- **P2:** permeabilidade hidráulica.
- Limpeza alcalina.
- **R3:** teste de retenção.
- **P3:** permeabilidade hidráulica.

3.6.1 Efeito da exposição das membranas de PA a soluções de dióxido de cloro

Para verificar o efeito do dióxido de cloro sobre membranas de PA foram realizados dois experimentos, 1.1 e 1.2. A Tabela 3.2 apresenta as condições operacionais durante os experimentos. Os dados apresentados são valores médios de diversas verificações realizadas durante o período de operação do sistema de OI.

Tabela 3.2: Condições operacionais dos experimentos 1.1 e 1.2

	Experimento 1.1	Experimento 1.2
pH	4,0±0,5	4,0±0,5
Concentração média de ClO ₂ (mg.L ⁻¹)	58±4	50±3
Pressão de operação (kgf.cm ⁻²)	6,0	6,0
Temperatura (°C)	24±2	24±2
Tempo de exposição ao ClO ₂ (h)	6	6

3.6.2 *Efeito catalítico do ferro na oxidação de membranas de PA em conjunto com o dióxido de cloro*

Segundo Silva (2001) e Gabelich *et al.* (2002) o ferro é um catalisador da reação de oxidação de membranas de PA expostas a soluções oxidantes. Para avaliar esse efeito na presença de dióxido de cloro foram realizados dois experimentos, 2.1 e 2.2. A Tabela 3.3 apresenta as condições de operação durante a realização dos experimentos, os valores apresentados são valores médios.

Tabela 3.3: Condições operacionais dos experimentos 2.1 e 2.2

	Experimento 2.1	Experimento 2.2
pH	4,0±0,5	4,0±0,5
Concentração média de ClO ₂ (mg.L ⁻¹)	53±5	52±4
Concentração média de ferro (mg.L ⁻¹)	0,37±0,05	0,33±0,02
Pressão de operação (kgf.cm ⁻²)	6,0	6,0
Temperatura (°C)	24±2	24±2
Tempo de exposição ao ClO ₂ (h)	6	5,5

4 Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentados os resultados e a discussão das três etapas deste trabalho e após será feita uma comparação entre a oxidação causada na membrana pelo dióxido de cloro com e sem presença de ferro. A primeira etapa consistiu no estudo do efeito da exposição da membrana de PA ao ClO_2 . Na segunda etapa, estudou-se o efeito do ferro na reação de oxidação juntamente com o ClO_2 . E por fim, na terceira etapa, foi realizado um teste sem a presença de ClO_2 para determinar se alguma etapa da metodologia experimental era capaz de alterar as características iniciais da membrana.

4.1 Efeito da exposição das membranas de PA a soluções de ClO_2

Esta etapa do trabalho teve como objetivo avaliar qual é o grau de degradação provocado pela exposição ao ClO_2 . Os efeitos do oxidante 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.

Tanto o experimento 1.1 como 1.2 tiveram a duração de 6 horas operando em um sistema de OI, com uma concentração média de ClO_2 de 58 e 50 mg.L^{-1} , respectivamente.

A redução da concentração de ClO_2 durante o experimento 1.1 pode ser observada pela Figura 4.1. Nota-se que a concentração do ClO_2 na água que permeou através da membrana é um pouco menor do que a da alimentação, provavelmente devido a evaporação que ocorre durante a coleta de permeado. Constatou-se assim que o contato com o oxidante não se restringiu somente à superfície da membrana, logo a ação de degradação do ClO_2 não é superficial.

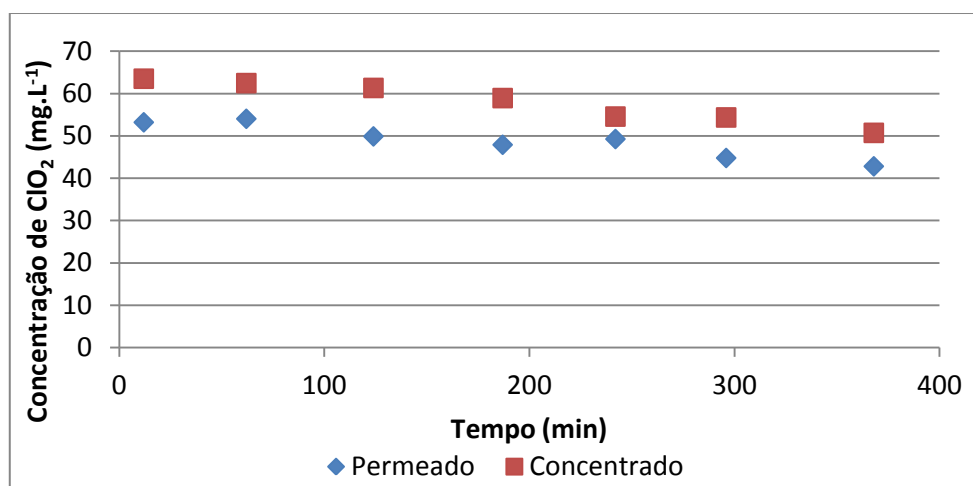


Figura 4.1: Variação da concentração de ClO_2 durante o experimento 1.1 – pressão de 6 kgf.cm^{-2} e duração 6 horas

As Figuras 4.2 e 4.3 mostram o fluxo permeado das membranas utilizadas nos experimentos 1.1 e 1.2, antes e depois da exposição ao ClO_2 , e após a limpeza química. O comportamento dos fluxos permeados foi semelhante para os dois experimentos. Nota-se, que após a exposição ao ClO_2 , ocorre uma diminuição do fluxo permeado, mais acentuada para o experimento 1.1. Foi observado ao término do experimento 1.1 que a membrana apresentava um depósito de coloração preta, provavelmente proveniente da deterioração das engrenagens de grafite da bomba; logo a queda de fluxo permeado pode ser devido a este depósito.

Após o procedimento de limpeza da membrana é observado que o fluxo permeado é superior ao inicial. Acredita-se que a exposição da membrana ao ClO_2 promove a degradação, porém somente após o procedimento de limpeza que as partes degradadas são removidos da membrana. Como as membranas utilizadas eram novas, sem presença de incrustações, e após a limpeza o fluxo permeado é superior ao inicial, pode-se concluir que a membrana sofreu algum processo de degradação.

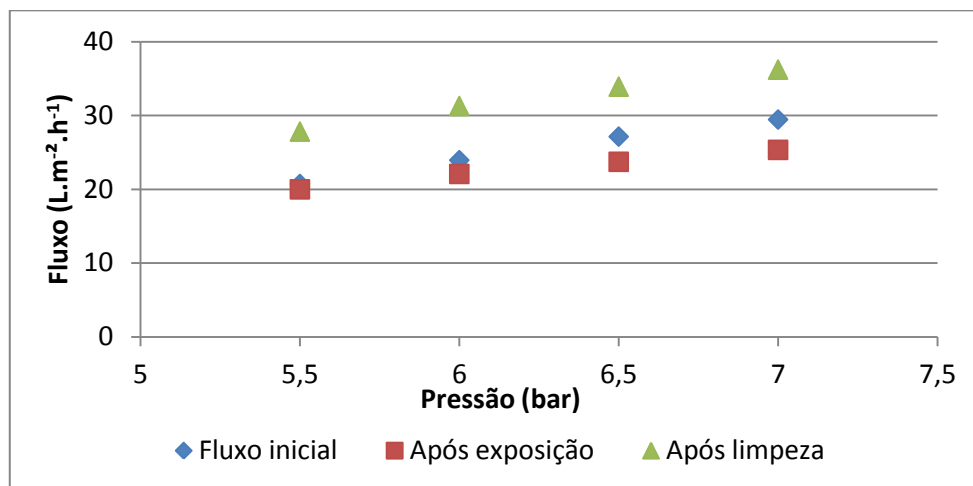


Figura 4.2: Fluxo de permeado em função da pressão transmembrana para o experimento 1.1 - concentração de ClO_2 58 mg.L^{-1} , duração 6 horas e pressão de 6 bar.

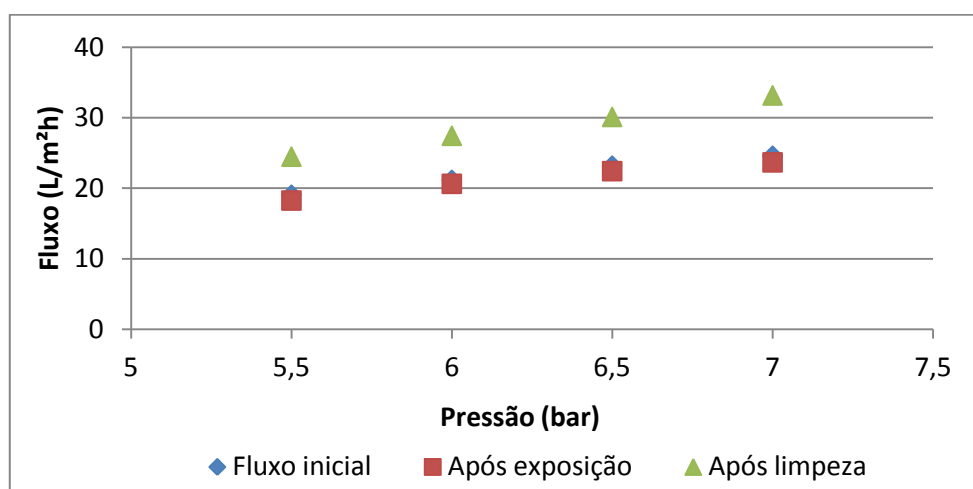


Figura 4.3: Fluxo de permeado em função da pressão transmembrana para o experimento 1.2 – concentração de ClO_2 50 mg.L^{-1} , duração 6 horas e pressão de 6 bar.

Segundo Bettiol (2004), membranas de PA tiveram seu desempenho alterado quando expostas ao ClO_2 em um sistema de OI. As membranas que foram expostas a uma concentração de aproximadamente 60 mg.L^{-1} de ClO_2 e com pH próximo a 4, resistiram ao efeito da oxidação, seu desempenho alterou menos que os outros testes realizados.

As Tabelas 4.1 e 4.2 mostram o resultado da caracterização das membranas utilizadas nos experimentos 1.1 e 1.2. Os resultados são apresentados em função das retenções salina e de sílica solúvel.

Tabela 4.1: Retenção média obtida para o experimento 1.1

	Retenção Salina (%)	Retenção de Sílica (%)
Retenção inicial	98,5 ± 0,030	99,6 ± 0,106
Retenção após exposição	98,1 ± 0,376	99,1 ± 0,164
Retenção após limpeza	97,2 ± 0,227	99,3 ± 0,046

Tabela 4.2: Retenção média obtida para o experimento 1.2

	Retenção Salina (%)	Retenção de Sílica (%)
Retenção inicial	95,0 ± 0,180	98,4 ± 0,069
Retenção após exposição	94,2 ± 0,189	98,7 ± 0,112
Retenção após limpeza	92,9 ± 0,175	98,4 ± 0,077

A partir dos dados das Tabelas 4.1 e 4.2, observa-se que a retenção de NaCl diminuiu 1,3% no experimento 1.1 e 2,1% no experimento 1.2. Em relação à retenção de sílica solúvel, não houve variação expressiva. Bettioli (2004) obteve resultados superiores de redução da retenção, 4,3% e 6,5%, para experimentos com tempo de duração maiores.

Para avaliar o efeito do dióxido de cloro sobre o desempenho da membrana os gráficos das Figuras 4.2 a 4.3 devem ser analisados em conjunto com os dados das Tabelas 4.1 e 4.2, pois se sabe que um aumento do fluxo permeado geralmente vem acompanhado de um decréscimo da retenção da membrana. Essa hipótese foi observada nos dois experimentos.

Ao analisar os dados do fluxo permeado em conjunto com os dados da retenção salina, pode-se verificar que houve uma diminuição do desempenho da membrana, isto é, as membranas foram degradadas pela exposição ao ClO₂ nas condições do experimento. Essa exposição não acarretou mudança na característica da membrana em relação à retenção de sílica.

Ao se analisar a degradação pela passagem de sílica, mostrada na Tabela 4.3, observou-se que no experimento 1.1 houve um aumento da passagem de sílica, mas o mesmo não ocorre no experimento 1.2. Este efeito pode ser devido às características do pedaço de membrana utilizado, às diferenças de concentração inicial e operação, uma vez que a sílica é muito sensível às condições de operação. Manuais de operação de caldeiras sugerem que para produção de vapor de alta pressão (< 100 kgf.cm⁻²) o valor da sílica não passe de 0,2 mg.L⁻¹. Isso indica que somente a membrana do experimento 1.1 poderia ser usada para esse fim, mas não após a exposição ao ClO₂.

Tabela 4.3: Valores médios iniciais e finais de sílica na corrente de permeado para os experimentos 1.1 e 1.2

	Experimento 1.1	Experimento 1.2
Sílica inicial (mg.L ⁻¹)	0,158	0,584
Sílica final (mg.L ⁻¹)	0,321	0,640

4.2 Efeito catalítico do ferro na oxidação de membranas de PA em conjunto com o dióxido de cloro

Nessa etapa do trabalho foi analisado se a presença de ferro na solução de dióxido de cloro potencializa o efeito do ClO_2 na degradação de membranas de PA. Os parâmetros avaliados foram os mesmos dos experimentos 1.1 e 1.2, fluxo permeado, retenção salina e retenção de sílica solúvel.

O experimento 2.1 teve a duração de 6 horas operando em um sistema de OI, com uma concentração média de ClO_2 de 53 mg.L^{-1} e de $0,37 \text{ mg.L}^{-1}$ de ferro total. O experimento 2.2 teve uma duração de 5,5 horas e uma concentração média de ClO_2 de 52 mg.L^{-1} e de $0,33 \text{ mg.L}^{-1}$ de ferro total. As Figuras 4.4 e 4.5 mostram o fluxo permeado das membranas utilizadas nos experimentos 2.1 e 2.2, antes e depois da exposição ao ClO_2 , e após a limpeza química.

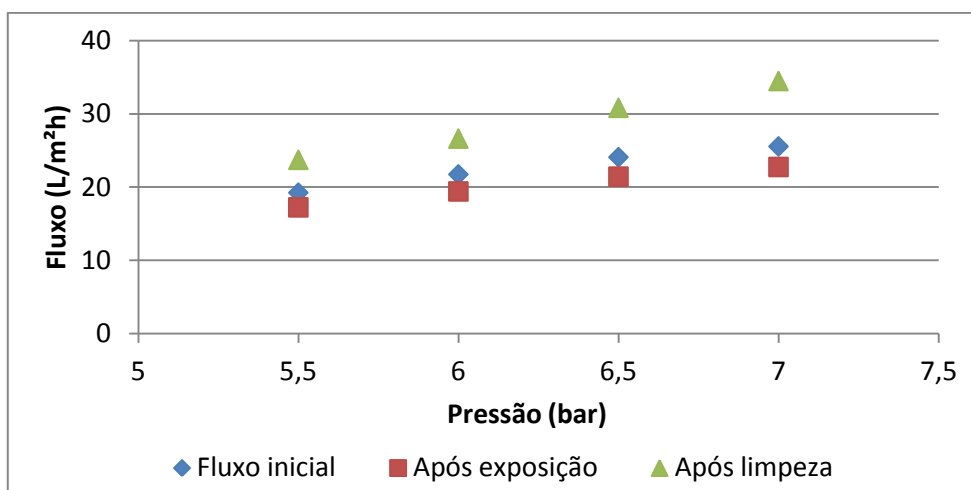


Figura 4.4: Fluxo de permeado em função da pressão transmembrana para o experimento 2.1 – concentração de ClO_2 53 mg.L^{-1} e ferro de $0,37 \text{ mg.L}^{-1}$, duração de 6 horas e pressão 6 bar.

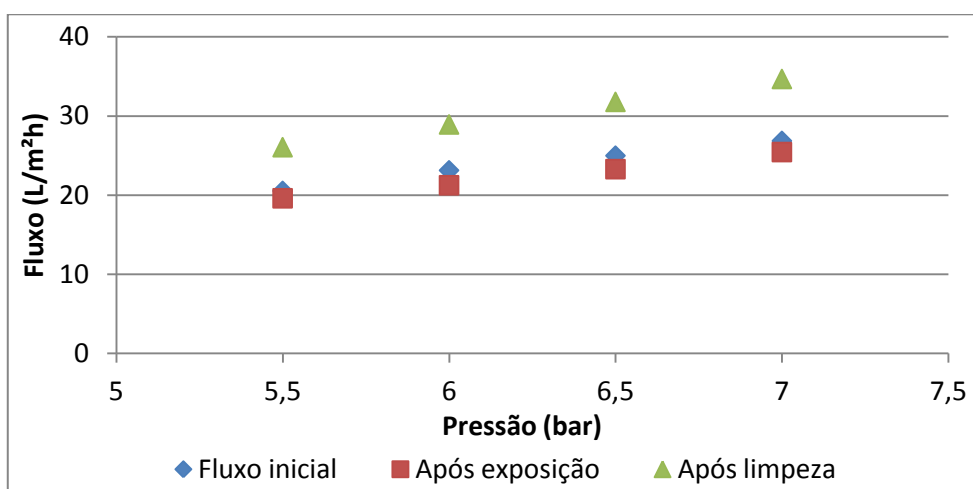


Figura 4.5: Fluxo de permeado no experimento 2.2 - concentração de ClO_2 52 mg.L^{-1} e ferro de $0,35 \text{ mg.L}^{-1}$, duração de 5,5 horas e pressão 6 bar.

Nestes experimentos, da mesma forma que ocorreu nos experimentos 1.1 e 1.2, houve uma diminuição do fluxo permeado após a exposição evidenciando a formação de

incrustação sobre a membrana. Esta foi removida pela limpeza química, revelando um aumento do fluxo permeado.

Os resultados das medidas das retenções, salina e de sílica, estão apresentados nas Tabelas 4.4 e 4.5. Os valores são médios das medidas realizadas durante a etapa de caracterização da membrana.

Tabela 4.4: Retenção média durante o experimento 2.1

	Retenção Salina (%)	Retenção de Sílica (%)
Retenção inicial	96,0 ± 0,061	99,1 ± 0
Retenção após exposição	94,8 ± 0,134	99,0 ± 0,027
Retenção após limpeza	93,9 ± 0,145	98,5 ± 0,023

Tabela 4.5: Retenção média durante o experimento 2.2

	Retenção Salina (%)	Retenção de Sílica (%)
Retenção inicial	97,1 ± 0,387	99,5 ± 0,054
Retenção após exposição	95,0 ± 0,297	99,1 ± 0,095
Retenção após limpeza	93,7 ± 0,193	98,9 ± 0,071

Ao observar os dados das Tabelas 4.4 e 4.5, se evidencia o mesmo efeito que ocorreu nos experimentos sem a presença de ferro. A retenção de NaCl teve uma redução de 2,1% no experimento 2.1 e uma redução de 3,5% no experimento 2.2, após a limpeza química, que representa uma redução em média maior que o observado na exposição sem a utilização do ferro como catalisador. Em relação à retenção de sílica observa-se uma tendência a diminuir.

Da mesma forma que ocorreu nos experimentos 1.1 e 1.2, houve um aumento na passagem de sílica nos experimentos 2.1 e 2.2, mostrada na Tabela 4.6. Após a exposição ao ClO₂ essas membranas não poderiam ser utilizadas para a produção de vapor de alta pressão.

Tabela 4.6: Valores médios iniciais e finais de sílica na corrente de permeado para os experimentos 2,1 e 2.2

	Experimento 2.1	Experimento 2.2
Sílica inicial (mg.L ⁻¹)	0,452	0,238
Sílica final (mg.L ⁻¹)	0,611	0,537

Nestes experimentos, da mesma forma que ocorreu nos experimentos 1.1 e 1.2, ocorreu a degradação da membrana. Esta degradação é observada pelo aumento do fluxo de permeado e pela redução da retenção salina.

4.3 Experimento branco

Este experimento foi realizado com o objetivo de avaliar se alguma etapa da metodologia, descrita no Capítulo 3.6, poderia ocasionar algum tipo de degradação do desempenho da membrana. Para esse experimento foi utilizando água destilada como solução teste, duração de 6 horas e pH, aproximadamente, neutro.

A Figura 4.6 mostra o fluxo de permeado do experimento branco, antes e depois da exposição à solução teste, e após a limpeza química. A Tabela 4.7 apresenta os valores médios da retenção salina e da retenção de sílica.

Tabela 4.7: Retenção média inicial, após exposição e após limpeza para o experimento branco

	Retenção Salina (%)	Retenção de Sílica (%)
Retenção inicial	96,0 ± 0,123	99,1 ± 0,087
Retenção após exposição	96,9 ± 0,168	99,3 ± 0,346
Retenção após limpeza	96,9 ± 0,105	99,5 ± 0,040

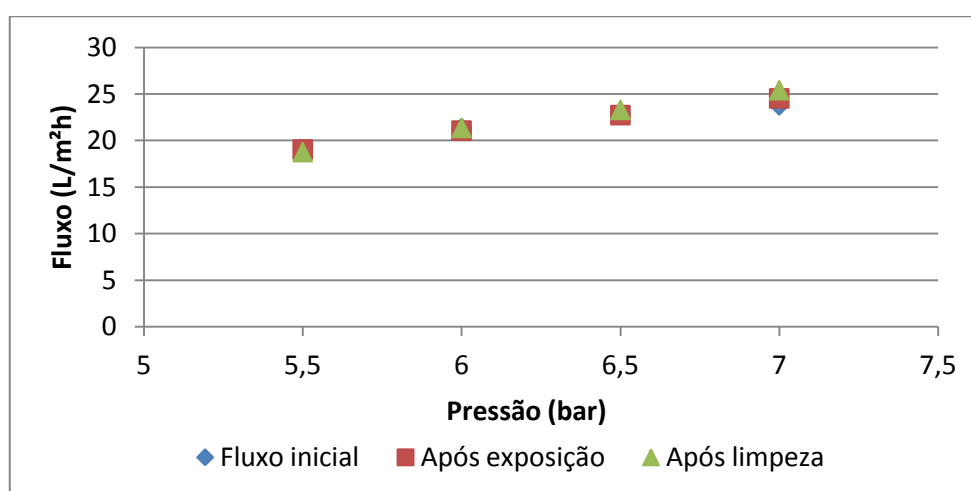


Figura 4.6: Fluxo de permeado do experimento branco.

A análise dos dados da Figura 4.6 e da Tabela 4.7 mostra que nenhuma etapa da metodologia experimental possui efeito de degradação na membrana. Podemos observar isso pelo fato de que o fluxo não foi alterado em nenhuma etapa. A retenção apresentou um aumento, que pode ser justificado pelo fato que a membrana estava armazenada em uma solução de bissulfito de sódio e com a passagem da água por um longo período, a solução do interior da membrana foi removida. Este mesmo efeito pode ter ocorrido nos experimentos anteriores, porém como houve degradação da membrana não pode ser mensurado, entretanto pode-se concluir que, se tiver ocorrido, a degradação seria maior do que a observada.

Assim como nos experimentos anteriores foi observado um depósito de cor preta proveniente da bomba, porém este depósito não ocasionou uma redução do fluxo permeado.

4.4 Comparação dos resultados de degradação após limpeza química para os experimentos com ClO_2 e $\text{ClO}_2 + \text{Fe}$

Para uma melhor comparação optou-se por normalizar os dados obtidos ao longo dos experimentos em relação ao valor inicial. Isso devido ao fato de que as condições iniciais das membranas não eram as mesmas.

A Figura 4.7 representa o gráfico do fluxo de permeado normalizado obtido após a limpeza química. O fluxo permeado aumentou em média $29\% \pm 1,7$ nos experimentos 1.1 e 1.2, que sofreram apenas a ação do ClO_2 . Já nos experimentos 2.1 e 2.2, que sofreram a ação do ClO_2 e do ferro, o fluxo obteve um aumento médio de $27\% \pm 3,6$.

Podemos observar pelo gráfico da Figura 4.8 que a retenção salina possui um comportamento distinto entre os experimentos. Nos experimentos com ClO_2 e ferro houve uma queda mais acentuada da retenção salina comparada com os experimentos que sofreram somente ação do ClO_2 . Silva (2001) também observou que aumentando a concentração de ferro esse efeito é agravado, utilizando hipoclorito de sódio como agente oxidante.

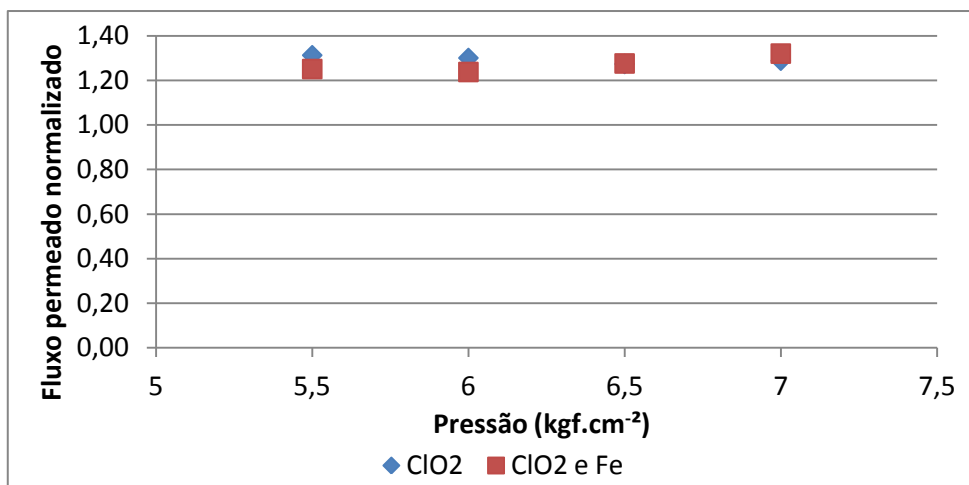


Figura 4.7: Fluxo de permeado normalizado em função da pressão transmembrana após a limpeza química.

A Figura 4.8 apresenta a retenção salina normalizada e os desvios padrões para cada etapa da análise, antes e após a exposição, e após a limpeza.

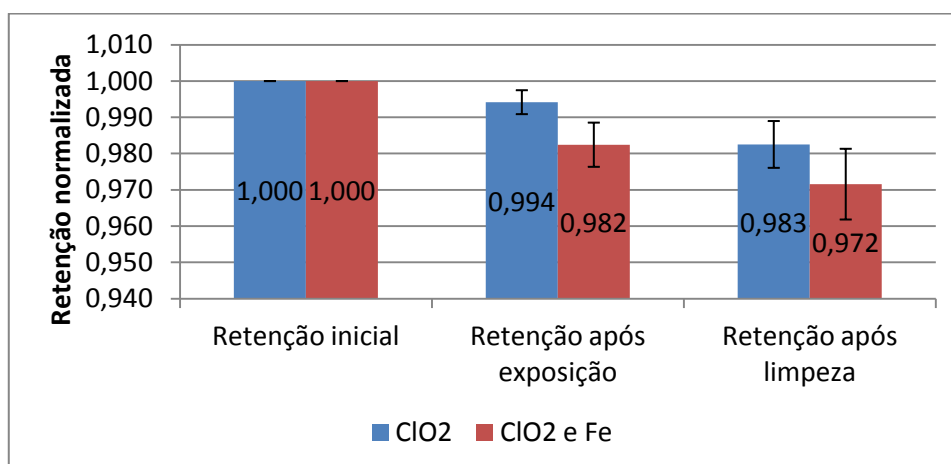


Figura 4.8: Retenção salina normalizada

Analisando os dados em conjunto, fluxo e retenção, observa-se que não há diferença no aumento do fluxo permeado, que foi aproximadamente de 30% após a limpeza nos experimentos, mas houve uma diferença entre as retenções salinas. Os experimentos que possuíam ferro tiveram uma diminuição mais acentuada. Esse fato evidencia a característica do ferro de catalisar a reação de halogenação do anel aromático da cadeia polimérica proposta por Glater, Hong e Elimelech (1994).

Os valores normalizados da passagem de sílica estão apresentados na Tabela 4.9. Observar-se que nos experimentos com ferro houve um aumento de 36% a mais na passagem de sílica do que foi observada nos experimentos sem a presença de ferro.

Tabela 4.8: Valores normalizados da passagem de sílica

	Experimentos sem Ferro	Experimentos com Ferro
Sílica inicial (mg.L ⁻¹)	1,00	1,00
Sílica final (mg.L ⁻¹)	1,30	1,66

5 Conclusões e Sugestões

Neste capítulo são apresentadas as conclusões referentes aos resultados obtidos ao logo deste trabalho e sugestões para trabalhos futuros.

5.1 Conclusões

As membranas de poliamida, operando em um sistema de OI alimentado com uma solução de dióxido de cloro numa concentração, aproximadamente, de 60 mg.L^{-1} , são degradadas. Esta degradação é confirmada pela diminuição do desempenho da membrana em função do aumento do fluxo permeado e diminuição da retenção salina.

As membranas que sofreram a exposição das soluções contendo ferro tiveram uma maior redução da retenção salina, esse efeito sugere que o ferro aumenta a passagem de sais pela membrana. Pois o fluxo de permeado não apresentou diferença entre os experimentos.

Através da análise da retenção de sílica não foi possível diferenciar a ação do ferro sobre esse parâmetro. Por isso foi analisada a passagem de sílica nos experimentos e pode-se afirmar que existe uma diferença entre a exposição do ClO_2 com e sem ferro. A passagem de sílica nos experimentos com ferro foi maior que nos sem a presença de ferro.

O uso de dióxido de cloro é mais adequado que o cloro do ponto de vista ambiental, porém assim como o cloro, mas em menor intensidade, causa degradação da membrana e deve ser eliminado da água de alimentação das unidades de OI. Além disso, há a necessidade de estudos sobre os efeitos adversos do ClO_2 e de seus subprodutos.

O desempenho das membranas após a exposição ao dióxido manteve-se estável e somente após a limpeza química é que foi observada perda de desempenho da membrana. Limpezas químicas sempre são necessárias em unidades de OI com o objetivo de remover o *fouling* e melhorar o desempenho das membranas, porém se estas tiverem a performance diminuída pode-se atribuir este resultado ao efeito combinado entre dióxido de cloro e os agentes de limpeza, como observado neste trabalho.

5.2 Sugestões para Trabalhos Futuros

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

- identificação de outros elementos presentes nas soluções reais de alimentação de plantas industriais e de seu possível efeito catalítico na oxidação das membranas pelo ClO_2 ;
- caracterização dos depósitos sobre as membranas formados durante os experimentos através de microscopia eletrônica de varredura;
- estudo do efeito do ClO_2 sobre plantas industriais de tratamento de água;
- estudar o efeito de condições operacionais, tais como: temperatura, pH e concentração, em relação a queda do desempenhos das membranas de PA.

6 Referências

ADAMS, W. R. The effects of chlorine dioxide on reverse osmosis membranes. **Desalination**, v. 78, n. 3, p. 439-453, 10// 1990.

ANTONY, A. et al. Assessing the oxidative degradation of polyamide reverse osmosis membrane—Accelerated ageing with hypochlorite exposure. **Journal of Membrane Science**, v. 347, n. 1–2, p. 159-164, 2/1/ 2010.

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.

BETTIOL, V. R. **Estudo da influência do ClO₂ sobre membranas de poliamida para osmose inversa**. 2004. (Dissertação de Mestrado). Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

BYRNE, W. **Reverse Osmosis: A Practical Guide for Industrial Users**. First. Littleton: Tall Oaks Publishing Inc., 1995.

GABELICH, C. J. et al. Effects of aluminum sulfate and ferric chloride coagulant residuals on polyamide membrane performance. **Desalination**, v. 150, n. 1, p. 15-30, 10/10/ 2002.

GATES, D. J. **The chlorine dioxide handbook**. Denver: 1998.

GLATER, J.; HONG, S.-K.; ELIMELECH, M. The search for a chlorine-resistant reverse osmosis membrane. **Desalination**, v. 95, n. 3, p. 325-345, 7// 1994.

GLATER, J. et al. Reverse osmosis membrane sensitivity to ozone and halogen disinfectants. **Desalination**, v. 48, n. 1, p. 1-16, // 1983.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de Separação por Membranas**. Rio de Janeiro: 2006. 180.

KANG, G.-D. et al. Study on hypochlorite degradation of aromatic polyamide reverse osmosis membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 300, n. 1–2, p. 165-171, 8/15/ 2007.

MOHAMMADI, T. Chemical cleaning of a polyamide membrane. **Desalination**, v. 139, n. 1–3, p. 381, 9/20/ 2001.

MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology**. Second. Dordrecht: 1996. 564.

SAAD, M. A. Biofouling prevention in RO polymeric membrane systems. **Desalination**, v. 88, n. 1–3, p. 85-105, 10// 1992.

SADHWANI, J. J.; VEZA, J. M. Cleaning tests for seawater reverse osmosis membranes. **Desalination**, v. 139, n. 1–3, p. 177-182, 9/20/ 2001.

SCOTT, K. **Handbook of industrial Membranes**. Second. Oxford: 1998.

SIAVASH MADAENI, S.; MOHAMAMDI, T.; KAZEMI MOGHADAM, M. Chemical cleaning of reverse osmosis membranes. **Desalination**, v. 134, n. 1–3, p. 77-82, 4/20/ 2001.

SILVA, J. B. A. D. **Estudo do Rejuvenescimento de Membranas de Poliamida de Osmose Reversa utilizando Ácido Tânico**. 2001. (Dissertação de Mestrado). Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

VROUWENVELDER, J. S.; VAN DER KOOIJ, D. Diagnosis, prediction and prevention of biofouling of NF and RO membranes. **Desalination**, v. 139, n. 1–3, p. 65-71, 9/20/ 2001.

WHITE, G. C. **Handbook of chlorination for potable water, wastewater, cooling water, industrial processes and swimming pools**. New York: 1972.

Apêndice A

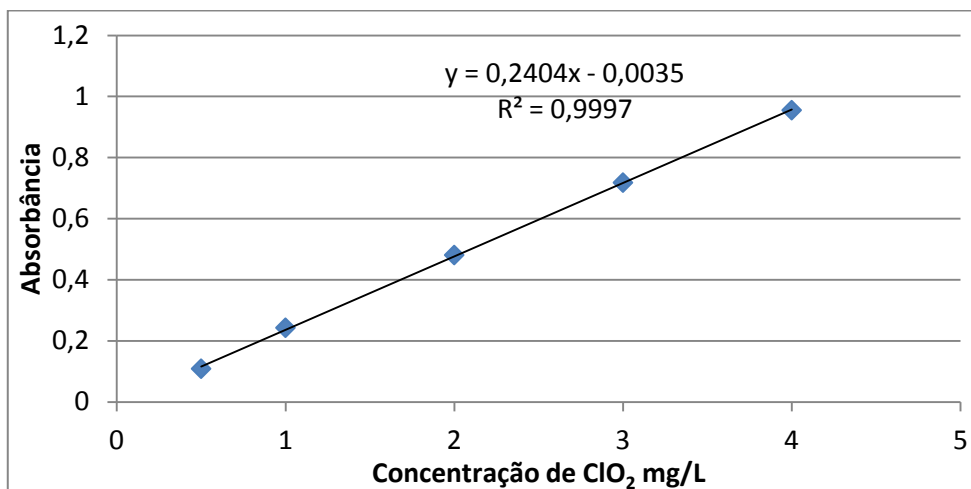


Figura A.1: Curva de calibração do dióxido de cloro

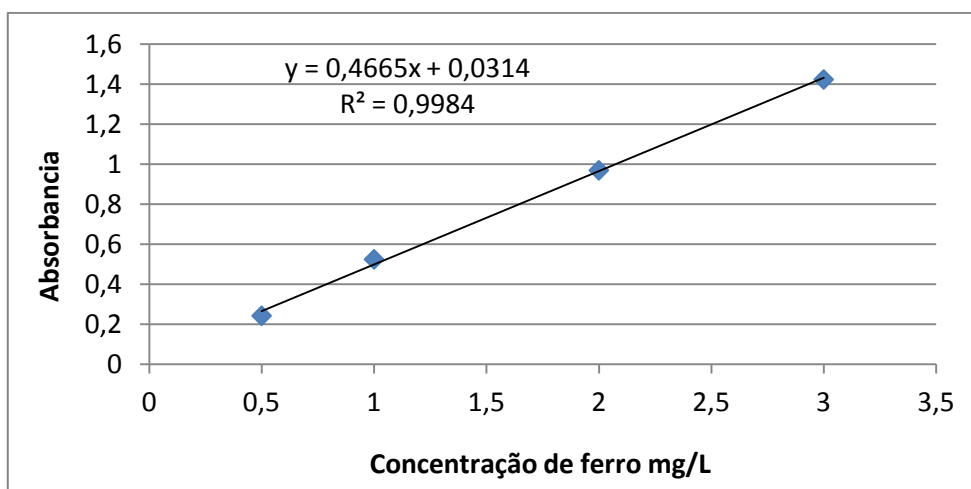


Figura A.2: Curva de calibração do ferro

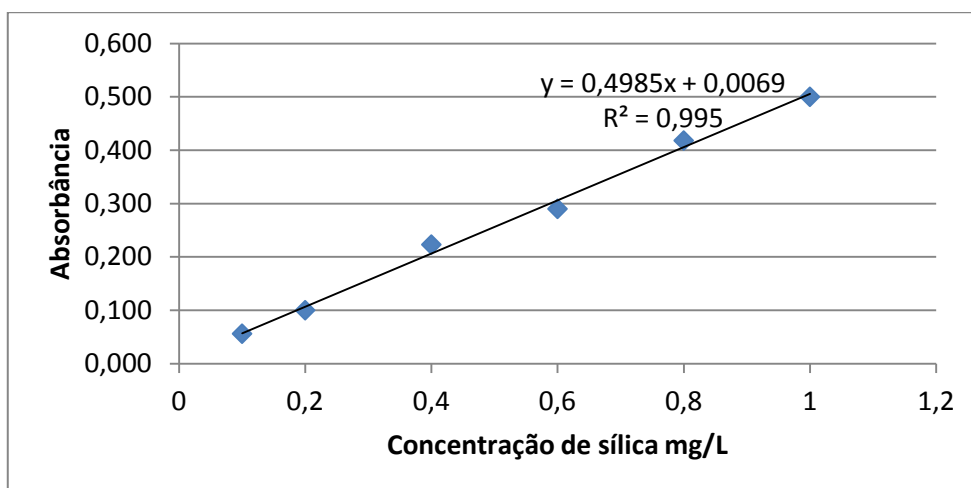


Figura A.3: Curva de calibração da sílica

Apêndice B

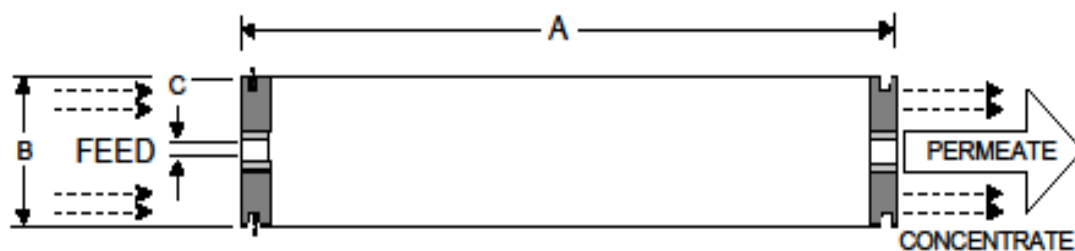


Membrane Element		CPA3
Performance:	Permeate Flow:	11,000 gpd (41.6 m ³ /d)
	Salt Rejection: Minimum	99.6 %
Type	Configuration:	Spiral Wound
	Membrane Polymer:	Composite Polyamide
	Nominal Membrane Area:	400 ft ²
Application Data	Maximum Applied Pressure:	600 psig (4.16 MPa)
	Maximum Chlorine Concentration:	< 0.1 PPM
	Maximum Operating Temperature:	113 °F (45 °C)
	Feedwater pH Range:	3.0 - 10.0
	Maximum Feedwater Turbidity:	1.0 NTU
	Maximum Feedwater SDI (15 mins):	5.0
	Maximum Feed Flow:	75 GPM (17.0 m ³ /h)
	Minimum Ratio of Concentrate to Permeate Flow for any Element:	5:1
Maximum Pressure Drop for Each Element:	10 psi	

Test Conditions

The stated performance is initial (data taken after 30 minutes of operation), based on the following conditions:

1500 PPM NaCl solution
 225 psi (1.55 MPa) Applied Pressure
 77 °F (25 °C) Operating Temperature
 15% Permeate Recovery
 6.5 - 7.0 pH Range



A, Inches (mm)	B, Inches (mm)	C, Inches (mm)	Weight, lbs. (kg)
40.0 (1016)	7.95 (201.9)	1.125 (28.6)	36 (16.4)

Notice: Permeate flow for individual elements may vary ± 15 percent. All membrane elements are supplied with a brine seal, interconnector, and springs. Elements are vacuum sealed in a polyethylene bag containing less than 1.0% sodium meta-bisulfite solution, and then packaged in a cardboard box.

Hydranautics believes the information and data contained herein to be accurate and useful. The information and data are offered in good faith, but without guarantee, as conditions and methods of use of our products are beyond our control. Hydranautics assumes no liability for results obtained or damages incurred through the application of the presented information and data. It is the user's responsibility to determine the appropriateness of Hydranautics' products for the user's specific end uses.

2/25/03