

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

**Construção e Pré-Operação de uma Planta Piloto de Osmose Inversa e
Nanofiltração na Indústria**

- Dissertação de Mestrado -

Cecília Friedrich Kraemer

Porto Alegre

2009

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

Construção e Pré-Operação de uma Planta Piloto de Osmose Inversa e
Nanofiltração na Indústria

Cecília Friedrich Kraemer

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

Área de concentração: Fenômenos de Transporte

Orientadora:

Prof.^a Dr.^a Isabel Cristina Tessaro

Porto Alegre

2009

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

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *Construção e Pré-Operação de uma Planta Piloto de Osmose Inversa e Nanofiltração na Indústria*, elaborada por Cecília Friedrich Kraemer, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora:

Prof.^a Dr.^a Aline Schilling Cassini

Prof.^a Dr.^a Andrea Moura Bernardes

Prof. Dr. Marco Di Luccio

Agradecimentos

À minha orientadora, Isabel Cristina Tessaro, pela dedicação, amizade, compreensão e orientação profissional durante todo este projeto.

À empresa Braskem UNIB pela oportunidade de aprendizado, confiança e apoio. Em especial à engenheira Andrea Rodrigues Sarmiento Busnello pela orientação e apoio ao longo de todas etapas deste trabalho. Aos profissionais da área de Utilidades e Meio Ambiente da empresa, por sua amizade, paciência e ensinamentos compartilhados, em especial ao Vilson Pedroso por toda ajuda e disponibilidade.

A todos os profissionais do Departamento de Engenharia Química da UFRGS, pelo aprendizado e oportunidade. Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFRGS e à Capes e CNPQ pelo apoio contínuo.

Aos colegas e amigos Fabiani Vitt e Alan Ambrosi que me acompanharam e auxiliaram ao longo desta jornada, com muita dedicação, amizade e incentivo. Obrigada pela ajuda!

Aos colegas da Pós-Graduação pela convivência e amizade durante todo o curso, em especial aos amigos mais próximos que me apoiaram e incentivaram nos momentos mais difíceis: Giovana, obrigada pela amizade, companheirismo e cumplicidade, Fábio, pelo carinho, incentivo e amizade, Thais, por estar sempre presente como uma grande amiga, Flávia, pelas

longas conversas, risos e conselhos, Samanta, grande amiga e companheira de confidências e demais amigos que tive a honra de conhecer durante este período.

Aos demais amigos que me acompanham ao longo de uma vida, pelo apoio, amizade e força nesta etapa, em especial aos meus queridos amigos de infância e adolescência: Flávio, que mesmo distante sempre se faz presente, à turma do Vale dos Sinos – Adriana, Anelise, Carla, Carolina, Eliete, Geraldine, Jonas, Leandro, Michele, Mirela, Rafael, Tais, Vívian e demais amigos da região.

Aos meus grandes amigos e companheiros de Engenharia que continuam comigo até hoje: Elisa, pelo companheirismo, força e carinho em todos os momentos, Patrícia, pela amizade sincera e verdadeira, Lídia e Rodrigo, pela força e carinho.

À Cristina Bergonsi, por me mostrar o verdadeiro sentido da vida e me ajudar a superar obstáculos e vencer meus medos.

E um agradecimento especial a minha família, em especial aos meus pais, José Luiz e Margareth, pelo apoio constante, pelo carinho, pelos ensinamentos de vida e pelo amor incondicional e à minha irmã, Cândida, por estar sempre ao meu lado em todos os momentos.

Resumo

A indústria de petróleo consome grandes quantidades de água nas operações industriais de refino, especialmente para resfriamento de equipamentos e produção de vapor de água. A utilização de água nas torres de resfriamento representa uma fonte considerável de problemas ambientais, devido ao grande volume de água captado, às perdas por evaporação e ao descarte de efluentes. Por outro lado, as aplicações dos processos de separação com membranas vêm aumentando na área de recuperação e reaproveitamento de águas e correntes de processo, bem como no tratamento de efluentes. No parque industrial brasileiro há várias indústrias do ramo de petróleo que utilizam a osmose inversa para desmineralizar a água, produzindo um volume de elementos de membranas muito grande que é simplesmente descartado. Membranas de osmose inversa possuem um tempo de vida útil que varia de três a cinco anos, após esse período essas membranas são descartadas e substituídas por novas, gerando volumes de resíduos sólidos estocados nos pátios das empresas, sem qualquer utilidade. Portanto, além da geração de efluentes nos processos produtivos, outro problema ambiental que surge com a utilização de processos de separação com membranas é a geração de resíduos. O presente trabalho faz parte de um projeto que tem como objetivo estudar, junto à unidade de Utilidades da empresa Braskem UNIB, em Triunfo, a viabilidade do reaproveitamento de membranas de osmose inversa descartadas do processo de desmineralização de águas com a finalidade de reuso destas para o tratamento da corrente de purga das torres de resfriamento. Para tanto, é necessário construir, junto à empresa, uma unidade piloto a fim de se testar a possibilidade de reuso dessa corrente de água e do reaproveitamento das membranas usadas. O objetivo específico deste trabalho é a construção da unidade piloto, que inclui as etapas de projeto, aquisição, montagem e pré-operação desta unidade, além de testes preliminares de caracterização das membranas com água filtrada e com a corrente de purga. Também foram realizados experimentos em escala de bancada com as membranas descartadas do processo. Os resultados obtidos em escala de bancada foram satisfatórios, comprovando a viabilidade da aplicação deste estudo em escala piloto. Embora os resultados encontrados em escala piloto não sejam conclusivos, os testes preliminares realizados, a metodologia aplicada e as modificações sugeridas mostraram ser adequados à continuidade do projeto. O presente trabalho demonstrou ser de grande relevância, podendo proporcionar benefícios de grande alcance, uma vez que ao aumentar o tempo de vida útil das membranas pela aplicação destas para outras finalidades, obter-se-á a redução tanto da geração de resíduo industrial e de efluentes, como do volume de água captada para o processo industrial.

Abstract

The petroleum industry consumes great amounts of water in its industrial operations of refining, especially for cooling and water vapor production. The water used in the cooling towers represents a considerable source of environmental problems, due to the huge volume of collected water, to the losses by evaporation and to the effluents discharge. On the other hand, the applications of the membrane separation processes are increasing in areas like recovery and reuse of water, wastewater and other process streams. In Brazil, several chemical and petrochemical companies are using reverse osmosis (RO) in the water demineralization process; RO membranes have a life time that varies from three to five years; after this period these membranes are disposed of and replaced by new ones, resulting in an industrial solid waste problem. Therefore, besides the wastewater generation, another problem that arises is the disposal of reverse osmosis membranes that have lost their efficiency. The present work is part of a major project which has been developed between Braskem and the Chemical Engineering Department of UFRGS. The main purpose of this project is to study the reuse of old membranes, discarded from the demineralization process, for the treatment of wastewater of the purge of the cooling tower. The specific objective of this work is the construction of a pilot plant to test the possibility of reuse both the wastewater and the old reverse osmosis membranes. The construction of the unit includes design, acquisition, assembly and pre-operation; besides several tests were performed, such as membrane characterization related to saline retention and permeate flux, and preliminary tests with the purge stream. Also, experiments in bench scale have been carried out to establish the feasibility of reuse discarded reverse osmosis membranes. The results obtained in bench scale provided a good insight of the technical viability of reuse, encouraging the application of this study in a pilot scale. Although the results found in pilot plant are not conclusive, the preliminary tests carried out showed that the unit is versatile allowing several tests, in different operating conditions, with different chemical products, and even with membranes from different manufactures. The present work has shown that the construction of the pilot plant has a considerable relevance, being able to provide economical and environmental benefits of great extent, by increasing the life time of the membranes, by reducing the effluent generation and diminishing the fresh water collection.

Sumário

Capítulo 1 -Introdução	1
Capítulo 2 -Fundamentos Teóricos e Revisão Bibliográfica.....	6
2.1 O Recurso Natural Água.....	7
2.1.1 Situação Mundial Atual	7
2.1.2 Situação Brasileira.....	8
2.1.3 Consumo de Água em Indústrias Petroquímicas	10
2.2 Reúso de Água.....	11
2.2.1 Histórico e Conceitos Importantes	11
2.2.2 Aspectos Legais e Institucionais	13
2.2.3 Formas Potenciais de Reúso da Água	14
2.3 Águas para Uso Industrial	21
2.3.1 Caracterização das Águas Industriais	22
2.3.2 Tratamento de Águas de Resfriamento	29
2.4 Processos com Membranas	33
2.4.1 Processos que Utilizam o Gradiente de Pressão como Força Motriz.....	35
2.5 Osmose Inversa (OI)	42
2.5.1 Pré-tratamento de sistemas de osmose inversa	48
2.5.2 Limpeza química de membranas de OI.....	55
2.5.3 Unidades Piloto de OI	57
2.6 Nanofiltração (NF)	64
2.7 Gestão de Resíduos Sólidos Industriais	67
2.7.1 Reaproveitamento de Membranas de Osmose Inversa Descartadas	68
2.8 Principais Sistemas de Resfriamento Industriais	69
2.8.1 Problemas em sistemas de resfriamento	73
2.8.2 Pré-Tratamento da Água de Reposição da Torre de Resfriamento.....	76
2.8.3 Qualidade das águas de reposição e de resfriamento da torre	76
2.8.4 Qualidade da água de purga da torre	78
2.9 Considerações Finais	79
Capítulo 3 - Metodologia de Trabalho	81

3.1 Testes de Bancada	82
3.2 Projeto e Montagem da Unidade Piloto.....	89
3.2.1 Características das membranas	90
3.2.2 Descrição da torre de resfriamento	92
3.2.3 Características da água de purga e da água de <i>make-up</i> da torre de resfriamento	94
3.2.4 Preparação das soluções adicionadas ao processo	95
3.2.5 Medidas de SDI.....	98
3.2.6 Procedimento de caracterização das membranas	98
3.2.7 Lavagem física da membrana de OI – <i>Flushing</i>	100
3.2.8 Lavagem química da membrana de OI.....	100
3.3 Metodologia para Operação da Unidade Piloto.....	102
3.4 Breve Descrição do Sistema de Osmose Inversa Industrial.....	105
Capítulo 4 - Resultados e Discussão	111
4.1 Testes de Bancada.....	111
4.2 Equipamentos e instrumentos constituintes da planta piloto.....	115
4.3 Operação da Unidade Piloto.....	128
4.3.1 Pré-Operação da Unidade Piloto.....	128
4.3.2 Operação da Unidade Piloto	131
4.3.3 Operação de <i>Flushing</i> da Unidade Piloto	132
4.4 Testes na Unidade Piloto.....	133
4.4.1 Escolha da membrana a ser utilizada nos testes da Unidade Piloto	133
4.4.2 Caracterização da membrana	133
4.4.3 Testes com o efluente	136
4.4.4 Análise qualitativa dos problemas operacionais, suas possíveis causas e modificações sugeridas.....	145
Capítulo 5 - Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros.....	155
5.1 Conclusões.....	155
5.2 Sugestões para Trabalhos Futuros.....	159
Referências Bibliográficas	161
Apêndice A	167
Apêndice B	1678

Lista de Figuras

Figura 2.1 – Distribuição de água doce e salgada no planeta e principais reservatórios de água doce. Fonte: http://www.soaresoliveira.br/projetoagua/agua.html , 2003 <i>apud</i> Nascimento, 2004.....	7
Figura 2.2 – Representação esquemática de um processo de separação por membranas com escoamento tangencial à superfície da membrana.....	35
Figura 2.3 – Características dos processos de separação por membranas que utilizam a pressão como força motriz: osmose inversa, nanofiltração, ultrafiltração e microfiltração. Fonte: Mierzwa e Hespanhol, 2005 <i>apud</i> Mierzwa <i>et al.</i> , 2008.	36
Figura 2.4 – Representação esquemática dos fenômenos de osmose (a), equilíbrio osmótico (b) e osmose inversa (c)..	43
Figura 2.5 – Figura esquemática da planta piloto citada em Kim <i>et al.</i> , 2007.....	58
Figura 2.6 – Representação esquemática da transição entre membranas de NF, OI e UF em relação à rejeição salina para membranas de OI e à massa molar de corte para membranas de UF em função da permeabilidade. Fonte: Baker, 2004.....	65
Figura 3.1 – Fotografia do sistema de bancada de osmose inversa do Laboratório de Separação com Membranas/DEQUI/UFRGS.	83
Figura 3.2 – Representação esquemática do sistema de bancada de OI..	84
Figura 3.3 – Desenho esquemático do módulo para membrana plana: vista superior, vista inferior e vista lateral.	85
Figura 3.4 – Fotografia de uma parte do módulo espiral da membrana dividido ao meio.	87
Figura 3.5 – Módulos de membranas de OI descartadas do processo, dispostas no pátio da empresa.....	92
Figura 3.6 – Representação esquemática de uma torre de resfriamento de tiragem induzida, com as correntes de entrada (água de reposição e tratamento químico) e de saída (evaporação, respingos e purga) do processo.....	93
Figura 3.7 – Fotografia da torre de resfriamento de tiragem induzida localizada na indústria.	93
Figura 3.8 – Representação esquemática de uma unidade do sistema de osmose inversa industrial: 1º estágio com 16 vasos de pressão contendo cada um 7 módulos de membranas e o 2º estágio com 8 vasos de pressão.	106

Figura 3.9 – Fotografia de duas unidades do sistema de osmose inversa da empresa.....	107
Figura 3.10 – Representação esquemática do processo industrial de desmineralização de água.	109
Figura 4.1 – Fluxo de água pura de acordo com as etapas do experimento para as pressões de 6 e 8 bar: inicial, após limpeza com bissulfito de sódio, após limpeza alcalina e após limpeza química.	112
Figura 4.2 – Retenção salina de acordo com as etapas do experimento para as pressões de 6 e 8 bar: inicial, após limpeza com bissulfito de sódio, após limpeza alcalina e após limpeza química.	113
Figura 4.3 – Isométrico da planta piloto que inclui os seguintes equipamentos: tanque de limpeza, filtro de areia, filtro cartucho, módulo de membrana, bomba, válvulas, manômetros (PI), medidores de SDI.....	117
Figura 4.4 – Planta piloto em fase de montagem, destacando-se a estrutura metálica onde se apóiam os equipamentos e instrumentos constituintes.	118
Figura 4.5 – Fluxograma esquemático da planta piloto de OI.	119
Figura 4.6 – Filtro de cartucho da unidade piloto.....	121
Figura 4.7 – Unidade piloto de OI – vista frontal.....	127
Figura 4.8 – Unidade piloto de OI – vista posterior	128
Figura 4.9 – Fluxo de permeado em função do tempo de operação na etapa de caracterização da membrana, utilizando água filtrada (temperatura ambiente = 16°C e pressão transmembrana = 12 bar).....	135
Figura 4.10 – Retenção Salina em função do tempo de operação na etapa de caracterização da membrana, utilizando água filtrada (temperatura ambiente = 16°C e pressão transmembrana = 12 bar).	135
Figura 4.11 – Fluxo de permeado versus tempo de operação para os testes com o efluente (temperatura ambiente e pressão transmembrana média = 12,5 bar).....	139
Figura 4.12 – Retenção Salina versus tempo de operação para os testes com o efluente (temperatura ambiente e pressão transmembrana média = 12,5 bar).....	139
Figura 4.13 – Condutividade elétrica de várias correntes em função do tempo total de operação da unidade.....	142
Figura 4.14 – Comparativo entre as razões de recuperação e as vazões na entrada do vaso de pressão ao longo do teste com o efluente.....	144

Lista de Tabelas

Tabela 3.1 – Condições operacionais das limpezas e do tratamento químico	89
Tabela 3.2 – Dados referentes às membranas novas fornecidos pelo fabricante	91
Tabela 3.3 – Principais parâmetros de controle para a corrente de purga.....	95
Tabela 3.4 – Valores médios dos principais parâmetros de controle para a água de reposição (<i>make-up</i>) para os anos de 2007, 2008 e primeiro semestre de 2009.	95
Tabela 3.5 – Parâmetros avaliados na caracterização das membranas.	102
Tabela 3.6 – Parâmetros avaliados durante os testes com o efluente.	105
Tabela 4.1 – Parâmetros mantidos constantes ao longo da caracterização da membrana: vazão de alimentação, vazão de reciclo e pressão transmembrana, sendo que a temperatura era a ambiente.	134
Tabela 4.2 – Dados de vazão de concentrado, vazão de permeado, condutividades elétricas das correntes de alimentação, concentrado e permeado obtidos ao longo da caracterização da membrana.	134
Tabela A.1 – Medidas do fluxo permeado de água inicial (membrana usada) e após limpeza com bissulfito de sódio, efluente (purga), limpeza alcalina e limpeza química.....	167
Tabela A.2 – Medidas de retenção salina inicial (membrana usada) e após limpeza com bissulfito de sódio, efluente (purga), limpeza alcalina e limpeza química.....	167
Tabela B.1 – Condições operacionais e resultados obtidos durante os testes com o efluente.	169

Lista de Símbolos e Abreviaturas

<i>A</i>	área permeável do módulo da membrana (m^2)
<i>AC</i>	água clarificada
<i>AR</i>	água de resfriamento
<i>C_{conc}</i>	condutividade elétrica da corrente concentrada ($\mu S \cdot cm^{-1}$)
<i>C_{entrada_filtro_cartucho}</i>	condutividade elétrica à montante do filtro cartucho ($\mu S \cdot cm^{-1}$)
<i>C_F</i>	concentração de solutos na corrente de alimentação ($kg \cdot m^{-3}$)
<i>C_P</i>	concentração de solutos na corrente permeada ($kg \cdot m^{-3}$)
<i>ci</i>	concentração molar do soluto ($mol \cdot m^{-3}$)
<i>C_{montante memb}</i>	condutividade elétrica à montante do vaso de pressão ($\mu S \cdot cm^{-1}$)
<i>C_{perm}</i>	condutividade elétrica da corrente permeada ($\mu S \cdot cm^{-1}$)
<i>C_{saída_filtro_cartucho}</i>	condutividade elétrica à jusante do filtro cartucho ($\mu S \cdot cm^{-1}$)
<i>C_{tanque limp}</i>	condutividade elétrica no tanque de limpeza ($\mu S \cdot cm^{-1}$)
<i>DQO</i>	demanda química de oxigênio (ppm)
$\frac{dP}{dx}$	gradiente de pressão ($Pa \cdot m^{-1}$)
<i>FCV</i>	fator de concentração volumétrica
<i>FI</i>	rotâmetros
<i>HCV</i>	válvulas de controle manual
<i>J_p</i>	fluxo permeado ($m^3 \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$)
<i>J_v</i>	fluxo volumétrico permeado ($m^3 \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$)
<i>L_p</i>	permeabilidade hidráulica ($m^3 \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$)
<i>MF</i>	microfiltração
<i>MG</i>	mangueiras utilizadas na unidade piloto
<i>MMC</i>	massa molar de corte
<i>NF</i>	nanofiltração
<i>OI</i>	osmose inversa
<i>P</i>	manômetros
<i>PSL</i>	pressostato
<i>P_{jusante memb}</i>	pressão à jusante do vaso de pressão (bar)

$P_{montante\ memb}$	pressão à montante do vaso de pressão (bar)
$Q_{alim}, Q_F,$	vazão da corrente de alimentação do sistema piloto (gpm)
Q_{conc}	vazão da corrente do concentrado (gpm)
Q_{perm}, Q_p	vazão da corrente do permeado (gpm)
Q_{rec}	vazão da corrente do reciclo (gpm)
R	retenção salina
SDI	índice de densidade de lodo
SV	válvulas solenóides
T_{amb}	temperatura ambiente ($^{\circ}C$)
T	temperatura absoluta (K)
TDS	condutivímetro
TQ	tanque de limpeza
t_0	tempo inicial para recolher 500 mL de permeado (s)
t_{15}	tempo necessário para recolher 500 mL de permeado após 15 minutos de passagem do efluente (s)
UF	ultrafiltração
$V, V_{coletado\ perm}$	volume de permeado coletado (m^3)
VA	válvula de alívio
VE	válvulas esfera
VR	válvulas de retenção
VRP	válvula de regulação de pressão
$V_{inicial}$	volume da alimentação (m^3)
v_i	número de íons formados na solução
Y	recuperação ou conversão
ϕ_F	fração volumétrica de solutos na corrente de alimentação
ϕ_R	fração volumétrica de solutos na corrente do retido
π	pressão osmótica (Pa)
$\Delta\pi$	diferença de pressão osmótica (Pa)

Capítulo 1 - Introdução

A estimativa de escassez de água está diretamente ligada ao gerenciamento dos recursos hídricos no Brasil e no mundo. A disposição inadequada de resíduos sólidos, juntamente com a falta de planejamento de atividades agrícolas, possibilita a infiltração e percolação de poluentes através de mananciais, deteriorando águas subterrâneas e superficiais. Além disso, o volume de poluentes líquidos descartados atualmente, sem tratamento prévio, mostra que o crescimento urbano e industrial deve ser desenvolvido de forma mais adequada.

A demanda crescente por água tem feito do reúso planejado um tema atual e de grande importância. Nos últimos anos, teve início a cobrança pela captação e liberação de efluentes nas bacias hidrográficas, o que provocou a introdução de novas prioridades no planejamento estratégico de grandes indústrias.

No entanto, deve-se considerar o reúso de água como parte de uma atividade mais abrangente de gestão integrada que é o uso racional ou eficiente da água, o qual compreende também o controle de perdas e desperdícios e a minimização da produção de efluentes e do consumo de água.

Entende-se por reúso, o processo de utilização da água por mais de uma vez, tratada ou não, para o mesmo ou outro fim. Essa reutilização pode ser direta ou indireta, decorrente de ações planejadas ou não. A água de reúso tratada pode ser utilizada para inúmeros fins, dentre eles destacam-se os usos urbano, industrial, agrícola e para recarga de aquíferos.

A prática do reúso em sistemas industriais proporciona benefícios ambientais significativos, pois permite que um volume maior de água permaneça disponível para outros usos. Em certas condições, pode-se reduzir a poluição hídrica por meio da minimização da

descarga de efluentes. Existem também benefícios econômicos, uma vez que a empresa não acrescenta a seus produtos os custos relativos à cobrança pelo uso da água.

Muitas vezes, no entanto, não existe informação suficiente a respeito dos padrões de qualidade de água necessários para uma determinada atividade industrial, o que pode dificultar a identificação de oportunidades de reúso. É necessário, portanto, um estudo mais detalhado do processo industrial para a caracterização da qualidade de água. Simultaneamente, é preciso realizar um estudo de tratabilidade do efluente, para que seja estabelecido um sistema de tratamento que produza água com qualidade compatível com o processo industrial considerado.

Muitas tecnologias têm sido desenvolvidas com o objetivo de reciclar e reduzir o volume de resíduos sólidos e águas de processo. Técnicas de destaque incluem a osmose inversa (OI), a troca iônica, os métodos eletroquímicos, a micro (MF) e ultrafiltração (UF) e a adsorção em carvão ativado. As aplicações dos processos de separação com membranas vêm aumentando na área de recuperação e reaproveitamento de águas e correntes de processo, bem como no tratamento de efluentes. Estas oferecem como vantagens a possibilidade de separação seletiva, o fato de serem tecnologias limpas, a simplicidade de operação, a possibilidade de combinação com outros processos, os equipamentos compactos e a facilidade de aumento na escala de produção.

Além das vantagens citadas, o aumento da rigidez imposta pelas regulamentações ambientais nas últimas décadas também contribuiu decisivamente para o crescente emprego da tecnologia de separação por membranas. O aspecto econômico foi outro fator adicional, uma vez que a utilização de membranas possibilita uma redução dos desperdícios e um aumento nas oportunidades de recuperação e reciclagem de substâncias. Contudo, sua aplicação é limitada pela possibilidade de precipitação dos sólidos na superfície das membranas, pelo tempo de vida útil destas e pelo custo operacional envolvido.

Dentre os processos citados acima, destaca-se a osmose inversa, cuja indústria, atualmente, encontra-se consolidada. Nos últimos cinco anos, o processo de osmose inversa tem sido utilizado para, aproximadamente, 85% das novas plantas de dessalinização de águas implantadas no mundo. Esse crescimento está previsto para continuar devido a uma série de inovações que vem sendo realizadas para melhorar esta tecnologia, tais como: desenvolvimento de membranas mais robustas, aumento do tempo de vida útil destas através

de um pré-tratamento mais adequado, melhorias nos projetos de módulos, aplicação de processos de recuperação de energia aos sistemas de OI, entre outros.

A OI também tem grande aplicação em indústrias que necessitam separar sais dissolvidos da água. Entre essas indústrias, encontram-se as que produzem água para caldeiras (água desmineralizada) para gerar vapores de superalta pressão.

Membranas de OI utilizadas em plantas de desmineralização de águas para produção de vapor têm um tempo de vida útil que varia entre três e cinco anos. Após este período, o desempenho das membranas é reduzido a níveis não adequados para a produção de água com as características desejadas, sendo então descartadas e substituídas por novas.

A taxa de substituição anual de membranas é estimada em 10%; considerando as plantas de osmose inversa existentes no país, isto representa bem mais de 500 unidades descartadas por ano, a maioria delas com 20 cm de diâmetro e 1 m de comprimento. Portanto, com o passar dos anos, o estoque de membranas usadas cresce consideravelmente, ocasionando um problema ambiental. Por outro lado, se estes elementos puderem ser reutilizados em alguma outra aplicação, tal como no tratamento avançado de efluentes, seu tempo de vida útil aumentará consideravelmente e isto implicará em economia para a indústria e redução do impacto ambiental.

Existem poucos trabalhos publicados na literatura relacionados com o reúso de membranas de OI e, os que existem, apresentam apenas estudos preliminares sobre o assunto. A realização deste projeto torna-se importante, portanto, pois visa agregar valor aos resíduos industriais utilizando estes materiais para o tratamento de correntes de processo e efluentes industriais. Desta forma, estas membranas descartadas, que atualmente não apresentam nenhum interesse comercial, poderão apresentar uma importância tecnológica e econômica considerável.

Acrescido a isto, pretende-se auxiliar na evolução e desenvolvimento de pessoal qualificado na área de OI, a fim de suprir a carência deste tipo de profissional no Brasil, uma vez que os principais fabricantes de membranas, módulos e equipamentos de osmose inversa encontram-se nos Estados Unidos, Europa e Japão. Esses fabricantes possuem alguns poucos representantes no Brasil, com conhecimento bastante limitado, o que acarreta uma quase total dependência de assistência técnica do exterior. Portanto, à medida que um maior número de pessoas tornar-se qualificado, este problema tende a diminuir.

O presente trabalho faz parte de um projeto que tem como objetivo estudar, junto à unidade de Utilidades da empresa Braskem UNIB, em Triunfo, a viabilidade do reaproveitamento de membranas de osmose inversa descartadas do processo de desmineralização de águas com a finalidade de reuso destas para o tratamento da corrente de purga das torres de resfriamento. Para tanto, procurou-se desenvolver junto à empresa uma unidade piloto de osmose inversa a fim de testar a possibilidade de reuso dessa corrente de água e de reaproveitamento das membranas usadas. A justificativa para este trabalho é a existência de várias plantas de osmose inversa atualmente no país, gerando uma quantidade enorme de módulos rejeitados todos os anos, como visto anteriormente, além do tratamento e reuso de efluentes, tema amplamente discutido e problemático em todo o mundo.

Em termos mais específicos, o presente trabalho tem os seguintes objetivos:

- caracterizar as correntes de purga e de reposição da torre de resfriamento em estudo;
- desenvolver o projeto da unidade piloto, analisando os equipamentos e instrumentos necessários, bem como a melhor disposição destes ao longo da planta piloto;
- estudar o pré-tratamento mais adequado a ser aplicado ao sistema, de acordo com as características das correntes analisadas;
- realizar testes com o efluente em escala de bancada antes do projeto da unidade piloto, a fim de avaliar a viabilidade do projeto;
- caracterizar as membranas de osmose inversa descartadas em relação ao fluxo permeado e à retenção salina, para se determinar a condição em que estas se encontram antes da realização dos testes;
- estudar e testar a melhor maneira de operar a unidade piloto, a fim de garantir um bom desempenho do processo;
- realizar a pré-operação da unidade, com testes de limpeza e caracterização das membranas;
- realizar testes preliminares com a corrente de purga da torre, para que se possa identificar possíveis problemas e melhorias necessárias na unidade piloto para futuros trabalhos.

O presente trabalho está estruturado da forma descrita a seguir. No Capítulo 2, são apresentados os fundamentos teóricos e uma revisão bibliográfica contendo um resumo das informações obtidas da literatura específica que servem de base para o desenvolvimento deste trabalho. O Capítulo inicia com uma descrição a respeito das condições atuais do consumo de água no planeta, destacando a situação brasileira, bem como exemplificando alternativas para o reúso de água em diversos setores. A seguir, são descritas as características e o tratamento aplicados em águas de uso industrial, destacando-se os processos de separação com membranas, entre eles a osmose inversa e a nanofiltração; além da descrição de unidades piloto de OI com seu pré-tratamento e sua finalidade. Em seguida, é apresentado o tópico de gestão de resíduos sólidos industriais e, por fim, são descritos os principais sistemas de resfriamento industriais, suas características e principais problemas existentes.

O Capítulo 3 descreve a metodologia utilizada neste trabalho, que abrange o procedimento experimental para a aplicação dos testes em escala de bancada, o projeto e a montagem da unidade piloto, uma breve descrição do sistema de osmose inversa industrial, bem como a metodologia para a operação da planta piloto, que inclui as etapas de caracterização e limpeza das membranas.

O Capítulo 4 apresenta os resultados obtidos nos testes realizados em escala de bancada, uma breve descrição dos equipamentos e instrumentos constituintes da unidade piloto, os diferentes modos de pré-operação e operação desta, bem como os resultados encontrados nos testes realizados na planta piloto. Também é apresentada uma análise qualitativa dos problemas enfrentados e suas possíveis causas, bem como sugestões para melhorias na operação da unidade.

Por fim, no Capítulo 5 são apresentadas as conclusões sobre os resultados obtidos, além de sugestões para futuros trabalhos.

Capítulo 2 - Fundamentos Teóricos e Revisão Bibliográfica

Neste capítulo são apresentados os fundamentos teóricos dos assuntos abordados neste estudo e uma revisão bibliográfica que inclui os principais trabalhos publicados nesta área. O capítulo está dividido em oito seções: nas duas primeiras são apresentados fundamentos teóricos sobre a situação atual do consumo de água no planeta, bem como as principais formas de reúso existentes. Como o presente trabalho foi desenvolvido junto a uma empresa petroquímica, na seção três é discutido o uso industrial da água, bem como sua caracterização e tipos de tratamento. A seção quatro faz uma breve revisão a respeito do tratamento de água com membranas, especialmente os processos em que a força motriz é a pressão: micro, ultra, nanofiltração e osmose inversa. Na quinta seção é feita uma revisão a respeito do processo de osmose inversa, escopo deste estudo. A sexta seção, por sua vez, trata das membranas de nanofiltração, visto que neste trabalho serão testadas membranas usadas de osmose inversa que, com o tempo de uso, adquirem características de membranas de nanofiltração. A sétima seção faz uma revisão a respeito do problema referente ao descarte de resíduos sólidos e relaciona este assunto com o reúso das membranas. Por fim, a oitava seção descreve o funcionamento e as principais características de um sistema de resfriamento de água, uma vez que o presente trabalho busca o tratamento e posterior reaproveitamento da água de purga de uma torre de resfriamento.

2.1 O Recurso Natural Água

2.1.1 Situação Mundial Atual

O volume total de água disponível no planeta é da ordem de 1,5 milhões de km³; deste total, aproximadamente 97,5% correspondem à água salgada, de difícil utilização para abastecimento doméstico, industrial ou irrigação, por necessitar de tratamentos que, na maioria das vezes, apresentam elevado custo. Os restantes 2,5% correspondem à água doce, que está disponível na forma de geleiras (68,9%) e de águas subterrâneas (29,9%). Ou seja, apenas 0,3% do total de água existente no planeta estão disponíveis na condição de água doce: na superfície de rios, lagos e em reservatórios subterrâneos pouco profundos que oferecem maior facilidade para utilização humana (Rainho, 1999 em Macedo, 2000 *apud* Nascimento, 2004). Na Figura 2.1 ilustra-se a distribuição de água no planeta.



Figura 2.1. Distribuição de água doce e salgada no planeta e principais reservatórios de água doce.

Fonte: <http://www.soaresoliveira.br/projetoagua/agua.html>, 2003 *apud* Nascimento, 2004.

De todo o volume de água disponível para o consumo, 65% destina-se à irrigação, 25% às indústrias e apenas 10% para fins urbanos. A parcela utilizada para fins urbanos e industriais, isto é, 35% do total de água consumida, acaba sendo descartada, após sua

utilização, na forma de esgoto, aumentando os problemas relacionados à poluição das águas (Júnior, 2006).

O uso múltiplo da água, como geração de energia, abastecimento público urbano e industrial, projetos de agricultura irrigada, diluição de efluentes, navegação, manutenção de ecossistemas, quando feito de forma não planejada, tem um efeito devastador sobre as fontes de água, fazendo com que sua exploração seja insustentável para as próximas gerações (Coimbra *et al.*, 2002 *apud* Pollo, 2004).

Levantamentos realizados pela Organização Meteorológica Mundial das Nações Unidas (OMM/ONU) indicam que um terço da população mundial vive em regiões de moderado a alto stress hídrico, ou seja, com um nível de consumo superior a 20% da sua disponibilidade. As estatísticas da OMM/ONU demonstram claramente que nos próximos trinta anos a situação global das reservas hídricas tende a piorar consideravelmente, caso não ocorram ações para melhoria da gestão da oferta e demanda de água.

Outro fator agravante, segundo a ONU, se refere ao volume de águas contaminadas, que hoje chega a mais de 120.000 km³ e pode chegar a 180.000 km³ em 2050, se o ritmo de contaminação atual se mantiver. A ONU também prevê a possibilidade de conflitos armados em futuro próximo, tendo os recursos hídricos como motivador e alguns deles já latentes, como nas fronteiras turco-iraquiana e egípcio-sudanesa em torno dos rios Eufrates e Nilo, respectivamente (United Nations, 2002 *apud* Lopes, 2006).

2.1.2 Situação Brasileira

A América Latina possui 12% da população mundial e 47% das reservas globais de água. Porém, mesmo com este cenário favorável, recente relatório da ONU alerta para a possibilidade de estresse político nas próximas décadas entre os países do Mercosul em razão da utilização da bacia do Prata, em que a oferta de água potável diminui à medida que aumenta a população (Adeodato, 2008).

O Brasil, durante praticamente toda sua existência, não sofreu com a disponibilidade de água, devido ao fato de ser um país de proporções continentais, estando localizado no continente que possui o maior volume hídrico do planeta. Com isso, detém a maior reserva de água doce mundial: 11%. Esta situação privilegiada, de certa forma, influenciou durante muitas décadas o comportamento ambiental de toda a sua população e, mais precisamente, a atuação das indústrias, quanto ao consumo desordenado e o desperdício alarmante de água (Junior, 2006).

Cerca de 90% da potencialidade das águas superficiais do Brasil está concentrada nas regiões Norte e Centro-Oeste, onde vivem apenas 14,5% dos brasileiros com 9,2% da demanda hídrica do país. Os 10% restantes do potencial hídrico encontram-se nas regiões Nordeste, Sul e Sudeste, onde se localizam 85,5% da população e 90,8% da demanda de água do Brasil. Essa situação descreve o problema da região com maior densidade populacional e maior demanda de água, porém, com menor quantidade disponível (Lopes, 2006).

Apesar da potencialidade hídrica, a situação de gerenciamento de águas é precária na rede de saneamento básico da maioria das cidades brasileiras, o que causa profunda deterioração dos corpos hídricos, devido à ausência de coleta e tratamento de esgotos domésticos e industriais, comprometendo a saúde pública e o meio ambiente.

Políticas governamentais têm sido desenvolvidas a fim de reduzir os impactos nas fontes de água através de ações que resultem na diminuição da captação e em uma menor geração de efluente, de acordo com padrões de qualidade. A adoção de políticas para cobrança pela captação e despejo de água, provavelmente, forçará as indústrias a minimizar o consumo de água e tornar melhor o uso dessa fonte. Conseqüentemente, as indústrias necessitarão adotar políticas de conservação e minimização do uso de água nos seus processos através de práticas de reúso de água (Matsumura e Mierzwa, 2008).

2.1.3 Consumo de Água em Indústrias Petroquímicas

Os dois sistemas de consumo intensivo de água em uma indústria petroquímica são: o resfriamento de equipamentos e a produção de vapor para geração de energia térmica.

No primeiro caso, a água captada demanda um tratamento mais simples – clarificação, filtração e ajuste na alcalinidade da água. Para a geração de vapor, no entanto, a água demanda um tratamento mais apurado – o insumo deve ser abrandado ou desmineralizado antes de alimentar as caldeiras de alta pressão, caso contrário, as paradas para limpeza serão mais freqüentes, a operação dificilmente será satisfatória e a vida útil dos equipamentos diminuirá sensivelmente. A concentração máxima permissível de sais na água da caldeira depende diretamente da classe de pressão e temperatura que a caldeira trabalha. O cuidado deve ser dobrado quanto à presença de sais minerais, principalmente o sódio e a sílica, uma vez que esses sais podem aderir aos tubos das caldeiras, formando películas isolantes devido à alta temperatura.

(<http://www.tratamentodeagua.com.br/a1/informativos/acervo.php?chave=150&cp=>, 2002).

O uso da água nas torres de resfriamento constitui-se uma fonte significativa de problemas ambientais, dada a magnitude do volume utilizado, as perdas por evaporação e o descarte de efluentes.

Além disso, o aumento do custo da água aliado à escassez em áreas com alta densidade industrial tornam atraentes as soluções que envolvam o reúso de água e de mudanças tecnológicas economicamente viáveis.

2.2 Reúso de Água

2.2.1 Histórico e Conceitos Importantes

O reúso de água não é um conceito novo na história do planeta. A natureza, por meio do ciclo hidrológico, vem reciclando e reutilizando a água há milhões de anos e com muita eficiência.

Cidades, lavouras e indústrias já utilizam, há muitos anos, o reúso de uma forma indireta ou pelo menos não planejada, que resulta da utilização de águas por usuários à jusante que captam águas que já foram utilizadas e devolvidas aos rios pelos usuários à montante.

Durante muitos anos este sistema funcionou de forma amplamente satisfatória, o que, contudo não acontece mais em muitas regiões, face ao agravamento das condições de poluição, basicamente pela falta de tratamento adequado de efluentes urbanos, quando não pela sua total inexistência.

Evoluiu-se, então, para uma forma denominada direta de reúso, que é aquela em que se trata um efluente para sua reutilização em uma determinada finalidade, que pode ser interna ao próprio empreendimento, ou externa, isto é, para uma finalidade distinta da primeira (Hespanhol *et al.*, 2006).

A aceitabilidade do reúso de água para qualquer fim específico é dependente da sua qualidade física, química e microbiológica. A maioria dos parâmetros de qualidade físico-químicos está bem compreendida, tendo sido possível estabelecer critérios de qualidade para o reúso. Os limites microbiológicos relativos à saúde são mais difíceis de ser quantificados, como pode ser evidenciado pela multiplicidade de parâmetros e orientações de uso, que são diferentes para cada país.

Os fatores que afetam a qualidade da água para reúso incluem a qualidade na fonte geradora, o tratamento da água residuária, a confiabilidade no processo de tratamento, o

projeto e a operação dos sistemas de distribuição. Os programas de controle das fontes industriais podem limitar o ingresso de constituintes químicos capazes de afetar adversamente a qualidade da água. O projeto dos sistemas de distribuição e os métodos de operação dos sistemas de água para reúso são importantes a fim de garantir que a qualidade pretendida não seja agravada antes do seu destino, ou ainda, para assegurar que a água possa ser utilizada para a finalidade prevista (Crook, 1993).

Segundo Miller (2006), o reúso de água apresenta diversos benefícios, tais como:

- ✓ representa uma alternativa sustentável de fornecimento de água;
- ✓ requer uma menor quantidade de energia do que a importação de água;
- ✓ reduz ou elimina a quantidade de despejos tratados de efluentes para águas superficiais sensíveis ou debilitadas.

Ainda de acordo com Miller (2006), algumas das principais barreiras para a popularização do reúso são:

- ✓ a falta de financiamento disponível para este propósito (talvez o maior obstáculo mundial ao reúso);
- ✓ a necessidade de educação pública, visto que uma campanha educacional é necessária para fornecer informações sobre os custos, benefícios e casos de sucesso utilizando água reusada;
- ✓ a inexistência de suporte adicional por parte dos políticos;
- ✓ a falta de pesquisas adicionais, a fim de diminuir o custo das tecnologias de reúso, para assegurar a transferência de tecnologia e promover o reúso para aplicações industriais específicas;
- ✓ a falta de liderança e incentivo dos governantes.

Atualmente, existem mais de 200 projetos de reúso na Europa, além de 3300 projetos globais de reúso de água. O Japão possui o maior número de projetos de reúso (acima de 1800), seguido pelos EUA (acima de 800), que é o maior produtor atual de água reusada (Bixio *et al.*, 2006 *apud* Angelakis e Durham, 2008).

2.2.2 Aspectos Legais e Institucionais

A partir de 1930, no impulso de desenvolvimento industrial e de urbanização acelerada, o Brasil buscou adotar modelos adequados de gestão racional dos seus recursos hídricos (www.ana.gov.br, 2003).

A emergência da questão ambiental a partir dos anos setenta, a difusão dos princípios de desenvolvimento sustentável nos anos seguintes e a constatação da escassez progressiva de água em escala planetária levaram o Brasil a realizar uma revisão completa das estratégias e políticas governamentais voltadas para a gestão integrada dos recursos hídricos.

Alguns marcos dessa mudança fundamental podem ser citados: a regulamentação e a institucionalização do Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos – SINGREH, com seu arranjo administrativo e seus instrumentos de gestão (Lei no 9.433/97); a criação da Agência Nacional de Águas e o lançamento, em 2006, do Plano Nacional de Recursos Hídricos, que buscava atender o compromisso internacional do Brasil com as Metas do Milênio, através do estabelecimento de ações e programas até o ano de 2020; entre outras ações importantes (Ana, 2007).

A Constituição de 1988 estabeleceu que a água é um bem da União ou dos estados, ressaltando que o seu aproveitamento econômico e social deveria buscar a redução das desigualdades.

Com base nesta Constituição, foi elaborada a Política Nacional de Recursos Hídricos (Lei 9.433 de 1997), que definiu a água como sendo um bem de domínio público, dotado de valor econômico.

O Capítulo IV da lei 9.433 procura definir instrumentos para a gestão dos recursos hídricos, como a outorga pelo direito de uso da água e a cobrança correspondente. Um dos objetivos da cobrança pelo uso da água é incentivar a sua racionalização, que poderia contemplar medidas de redução do consumo por meio de melhorias no processo e pela prática de reúso, bem como pela obtenção de recursos para o financiamento de programas e intervenções contemplados nos planos de recursos hídricos (Hespanhol *et al.*, 2006 e Ana, 2007).

Os valores arrecadados com a cobrança serão utilizados para financiar estudos, programas, projetos e obras incluídos nos planos de recursos hídricos, como também para as despesas de implantação e custeio administrativo dos órgãos e das entidades que integram o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos (Ana, 2007).

Em maio de 2000, o Governo Brasileiro anunciou a criação da Agência Nacional de Águas (ANA), vinculada ao Ministério do Meio Ambiente, que teve como missão regular o uso da água dos rios e lagos de domínio da União, assegurando quantidade e qualidade para usos múltiplos e implantar o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos (www.ana.gov.br, 2003).

Observa-se, portanto, um grande avanço na legislação brasileira para a fixação de princípios e critérios para a reutilização da água. No entanto, a urgência atual é formular e praticar políticas que incluam a necessidade de um compromisso constante, tanto político quanto da sociedade civil, a fim de garantir o desenvolvimento sustentável (<http://www.tratamentodeagua.com.br/a1/noticias/index.php?id=15776>, 2008).

2.2.3 Formas Potenciais de Reúso da Água

A qualidade da água utilizada e o objeto específico de reúso são os responsáveis por estabelecer os níveis de tratamento recomendados, os critérios de segurança a serem adotados e os custos de capital, operação e manutenção associados. As possibilidades e formas potenciais de reúso dependem, evidentemente, de características, condições e fatores locais,

tais como decisão política, esquemas institucionais, disponibilidade técnica e fatores econômicos, sociais e culturais (Hespanhol, 1993 *apud* Hespanhol, 2003).

Vários parâmetros físicos e químicos podem ser utilizados para a determinação das características da água de reúso. Parâmetros fáceis de serem medidos, tais como turbidez, sólidos suspensos totais (SST), demanda química de oxigênio (DQO), demanda biológica de oxigênio (DBO), bem como medidas da concentração de fósforo e nitrogênio podem fornecer informações suficientes a respeito da qualidade da água reusada, dependendo do uso final a que esta se destina. Parâmetros específicos adicionais são requeridos em algumas circunstâncias, em função da origem e do uso final do efluente a ser tratado (Salgot *et al.*, 2006 e Weber *et al.*, 2006 *apud* Huertas *et al.*, 2008).

As formas potenciais de reúso de água podem ser divididas nas seguintes categorias principais: urbana, natural (ou de recarga de aquíferos), agrícola e industrial. Cada categoria requer qualidades diferentes da água que pode ser alcançada usando diferentes níveis de tratamento (Koning *et al.*, 2008).

As principais formas de reúso de água são descritas a seguir.

Reúso Urbano

No setor urbano, o potencial de reúso é muito amplo e diversificado. Entretanto, usos que demandam água com qualidade elevada, requerem sistemas de tratamento e de controle avançados, podendo levar a custos incompatíveis com os benefícios correspondentes. De uma maneira geral, esgotos tratados podem, no contexto urbano, ser utilizados para fins potáveis e não potáveis.

A presença de organismos patogênicos e de compostos orgânicos sintéticos na grande maioria dos efluentes disponíveis para reúso, principalmente naqueles oriundos de estações de tratamento de esgotos de grandes centros urbanos próximos a pólos industriais, classifica o reúso potável como uma alternativa associada a riscos muito elevados, tornando-o praticamente inaceitável. Além disso, os custos dos sistemas de tratamento avançados que

seriam necessários, levariam à inviabilidade econômico-financeira do abastecimento público, não havendo, ainda, face às considerações anteriores, garantia de proteção adequada à saúde pública.

Os usos urbanos não potáveis envolvem riscos menores e devem ser considerados como a primeira opção de reúso na área urbana. Entretanto, cuidados especiais devem ser tomados quando ocorre contato direto do público com gramados de parques, jardins, hotéis, áreas turísticas e campos de esporte.

Os problemas associados ao reúso urbano não potável são, principalmente, os custos elevados de sistemas duplos de distribuição, dificuldades operacionais e riscos potenciais de ocorrência de conexões cruzadas. Os custos, entretanto, devem ser considerados em relação aos benefícios de conservar água potável e de, eventualmente, adiar ou eliminar a necessidade de desenvolvimento de novos mananciais, para abastecimento público (Hespanhol, 2003).

Reúso Natural ou Recarga de Aquíferos

Aquíferos subterrâneos são, em níveis diversos, realimentados através de zonas ou áreas de recarga, ou diretamente, através de irrigação ou precipitações, o que, eventualmente, pode resultar em poluição de suas águas (Crook *et al.*, 1992 e Idelovitch *et al.*, 1984 *apud* Hespanhol, 2003). Esta modalidade de reúso é direcionada para os seguintes objetivos:

- ✓ proporcionar tratamento adicional de efluentes;
- ✓ aumentar a disponibilidade de água em aquíferos potáveis ou não potáveis;
- ✓ proporcionar reservatórios de água para uso futuro;
- ✓ prevenir subsidência do solo;
- ✓ prevenir a intrusão de cunha salina, em aquíferos costeiros.

A infiltração e a percolação de efluentes tratados beneficiam-se da capacidade natural de biodegradação e de filtração dos solos, proporcionando um tratamento *in situ* e, em função

do tipo de efluente considerado, dos métodos de recarga, de condições hidrogeológicas e dos usos previstos, elimina-se a necessidade de sistemas de tratamento avançados.

Além disso, os aquíferos subterrâneos constituem-se em reservatórios naturais e em elementos de transporte de efluentes tratados (Hespanhol, 2003).

Reúso Agrícola

Face às grandes vazões envolvidas no setor agrícola, especial atenção deve ser atribuída ao reúso para este fim. A agricultura depende, atualmente, de suprimento de água em um nível tal que a sustentabilidade da produção de alimentos não poderá ser mantida, sem o desenvolvimento de novas fontes de suprimento e a gestão adequada dos recursos hídricos convencionais.

Esta condição crítica é fundamentada no fato de que o aumento da produção não pode mais ser realizado através da mera expansão de terras cultivadas. Com poucas exceções, tais como áreas significativas do nordeste brasileiro, que vêm sendo recuperadas para uso agrícola, a terra arável, em nível mundial, aproxima-se muito rapidamente de seus limites de expansão.

Segundo Hespanhol (2003), durante as duas últimas décadas, o uso de esgotos para irrigação de culturas aumentou significativamente devido aos seguintes fatores:

- ✓ dificuldade crescente de identificar fontes alternativas de águas para irrigação;
- ✓ custo elevado de fertilizantes;
- ✓ a segurança de que os riscos de saúde pública e impactos sobre o solo são mínimos, se as precauções adequadas são efetivamente tomadas;
- ✓ os custos elevados dos sistemas de tratamento, necessários para descarga de efluentes em corpos receptores;
- ✓ a aceitação sócio-cultural da prática do reúso agrícola;

- ✓ o reconhecimento, pelos órgãos gestores de recursos hídricos, do valor intrínseco da prática de reúso.

A aplicação de esgotos no solo é uma forma efetiva de controle da poluição e uma alternativa viável para aumentar a disponibilidade hídrica em regiões áridas e semi-áridas. Os maiores benefícios dessa forma de reúso são os associados aos aspectos econômicos, ambientais e de saúde pública.

Sistemas de reúso adequadamente planejados e administrados trazem melhorias ambientais e de condições de saúde, entre as quais se destacam as seguintes vantagens, (Hespanhol, 2003):

- ✓ evitar a descarga de esgotos em corpos de água;
- ✓ preservar recursos subterrâneos, principalmente em áreas onde há a utilização excessiva de aquíferos;
- ✓ provocar intrusão de cunha salina ou subsidência de terrenos;
- ✓ permitir a conservação do solo, através da acumulação de húmus e aumentar a resistência à erosão;
- ✓ contribuir, principalmente em países em desenvolvimento, para o aumento da produção de alimentos, elevando, assim os níveis de saúde, qualidade de vida e condições sociais de populações associadas aos esquemas de reúso.

Apesar disso, alguns efeitos negativos podem ocorrer em associação com o uso de esgotos na irrigação. Um efeito potencialmente negativo é a poluição, particularmente por nitratos, de aquíferos subterrâneos, utilizados para abastecimento de água. Isso ocorre quando uma camada insaturada, altamente porosa se situa sobre o aquífero, permitindo a percolação de nitratos. Entretanto, ocorrendo uma camada profunda e homogênea, capaz de reter nitratos, a possibilidade de contaminação é bastante pequena. A assimilação de nitrogênio pelas

culturas reduz a possibilidade de contaminação por nitrato, mas isso depende das taxas de assimilação pelas plantas e das taxas de aplicação de esgotos no solo.

O acúmulo de contaminantes químicos no solo é outro efeito negativo que pode ocorrer. Dependendo das características dos esgotos, a prática da irrigação por longos períodos, pode levar à acumulação de compostos tóxicos, orgânicos e inorgânicos, e ao aumento significativo de salinidade, em camadas insaturadas. Para evitar essa possibilidade, a irrigação deve ser efetuada com esgotos de origem predominantemente doméstica (Hespanhol, 2003).

Reúso Industrial

As atividades industriais produzem volumes significativos de efluentes líquidos, muitas vezes diretamente dispostos em corpos hídricos sem o tratamento adequado. O impacto ambiental gerado pelo descarte irregular contribui significativamente para a escassez de água, a degradação de ambientes naturais e a ocorrência de inúmeras doenças na população urbana. O alto volume de efluentes gerados torna necessário o desenvolvimento de técnicas que visem à remoção, ao controle de emissão, à recuperação ou à eliminação desses poluentes, a fim de que as atividades industriais não interfiram no equilíbrio do ecossistema natural.

Neste contexto, reutilizar as águas provenientes de processos produtivos torna-se importante para a realidade das indústrias, em função da legislação ambiental, cada vez mais restritiva, dos altos custos envolvidos com o consumo de água e dos impactos gerados pelo descarte incorreto. Assim, a busca por soluções para reciclar e reaproveitar os recursos hídricos implica também na necessidade de redução da descarga dos efluentes líquidos (Féris, 2008).

As características dos efluentes industriais podem diferir consideravelmente entre os diferentes tipos de indústrias. O impacto do despejo industrial depende não somente das suas

características coletivas, tais como DBO e quantidade de sólidos suspensos, mas também do seu conteúdo, isto é, das substâncias inorgânicas e orgânicas específicas presentes.

Os despejos industriais podem conter efluentes orgânicos com uma elevada demanda de oxigênio ou contendo compostos químicos indesejados que podem contaminar esgotos e outras estruturas. Eles podem possuir também, compostos que resistem à degradação biológica, ou compostos tóxicos, que interferem negativamente na operação de uma planta de tratamento de efluentes.

O controle dos efluentes industriais pode ser feito no ponto de geração da planta; o efluente pode ser pré-tratado para despejo em fontes de tratamento municipal; ou o efluente pode ser tratado completamente e ainda reusado ou despejado diretamente em águas receptoras (Sonune e Ghate, 2004).

Quando se procuram efluentes que podem ser candidatos em potencial para o reciclo ou reúso, devem-se considerar correntes como as de retrolavagens, rejeitos da osmose inversa, regeneração de resinas de troca iônica, rinsagem e *blowdown* das torres de refrigeração, entre outras. A melhor opção deverá ser aquela que se adapte ao processo de tratamento escolhido em função dos resultados de reúso e reciclo desejados (Mattio, 1999).

O principal uso de água reutilizada nas indústrias é para fins de resfriamento, que pode ser executado em circuitos abertos ou fechados. No circuito aberto, não há contato direto com humanos ou o meio ambiente, mas no segundo caso aerossóis podem ser formados, gerando riscos relativos à presença de substâncias tóxicas. Uma gestão correta de práticas deve prevenir a corrosão e as incrustações, a fim de proteger tubulações e vasos. A precipitação de sais minerais e sílica durante o processo de aquecimento também deve ser prevenida (Armon *et al.*, 2002 e Gofti-Laroche *et al.*, 2003 *apud* Huertas *et al.*, 2008).

Constata-se certo grau de desconhecimento no setor industrial sobre as alternativas de reúso hoje disponíveis no mercado. Apesar do aumento da conscientização ambiental, o setor industrial não domina o conhecimento de novas técnicas e materiais existentes. Enquanto grande parte das empresas utiliza processos de baixa eficiência, outras empregam sistemas de

alto custo e/ou realizam adaptações nas estações de tratamento de efluentes de que dispõem, sem alcançar o desempenho adequado.

Observa-se, portanto, que é fundamental identificar alternativas tecnológicas para a necessidade de cada empresa, levando em consideração a realidade de cada uma e as possibilidades técnicas existentes. Há a necessidade de uma gestão permanente dos resíduos provenientes das etapas de processamento de matérias-primas e fabricação do produto final, e adequação das técnicas de tratamento de efluentes líquidos às características dos resíduos gerados a fim de reduzir o impacto ambiental dessas atividades (Féris, 2008).

2.3 Águas para Uso Industrial

Águas industriais são aquelas utilizadas em plantas industriais para:

- ✓ geração de vapor/energia;
- ✓ refrigeração/resfriamento;
- ✓ lavagens e outros usos diversos.

A água para uso industrial deve apresentar determinadas características de acordo com o processo usuário dessa água. Para que essas características sejam alcançadas, é necessário um sistema que envolva diversas etapas de tratamento, que dependem, além das necessidades do usuário, das características da água bruta.

Grande parte das águas utilizadas para refrigeração possui caráter corrosivo e contém ingredientes que podem causar problemas de incrustações, especialmente em superfícies de troca de calor. Devido ao seu baixo valor de condutibilidade térmica, tais depósitos reduzem a capacidade de troca de calor nos resfriadores. Outro problema, que ocorre com frequência, é um ataque localizado aos metais nas áreas onde ficam os depósitos. As incrustações são, geralmente, óxidos de ferro, carbonato de cálcio, sulfatos, fosfatos, óleos, argilas, entre

outros. Esses depósitos, além de provocarem corrosão, restringem muitas vezes a passagem de água em trocadores de calor, provocando perda de sua eficiência (Filho, 1987).

2.3.1 Caracterização das Águas Industriais

A qualidade da água requerida pela indústria é variada e corresponde a graus de tratamento diferenciados. As características da água para uso industrial são definidas em função de diferentes parâmetros, cujos principais são relacionados a seguir.

Sílica

A sílica é encontrada em todo tipo de água natural, porém sua presença é indesejável porque ela se combina com traços de metais (Ca, Mg e Al), formando incrustações duríssimas e de difícil remoção em superfícies de troca de calor, especialmente caldeiras; quando submetida a altas temperaturas, a sílica torna-se volátil, formando depósitos em superaquecedores e palhetas das turbinas. O teor de sílica é expresso em $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de dióxido de silício (SiO_2) (Tomar, 1999).

A sílica é particularmente perigosa em sistemas de osmose inversa, pois forma precipitados impossíveis de serem removidos. A solubilidade da sílica é dependente da temperatura e do pH. Geralmente, a concentração máxima admitida em sistemas de OI é de 150 ppm, acima dessa concentração pode ocorrer a precipitação da sílica, causando danos ao sistema. Trata-se, portanto, de um dos parâmetros mais importantes a serem controlados (Byrne, 1995 e Amjad, 1993).

Dureza Total

A dureza de uma água é proporcional ao número de átomos de cálcio e magnésio que ela contém. Sob condições supersaturadas, estes cátions reagem com ânions para formar precipitados de sólidos insolúveis, como por exemplo, bicarbonatos, sulfatos, cloretos e nitratos de cálcio e magnésio. É comum usar a concentração de dureza total como a soma das

concentrações de dureza de cálcio e magnésio (Tomar, 1999). O uso de uma água com excesso desses íons gera problemas de incrustações, corrosão e perda de eficiência na transmissão de calor em caldeiras e em sistemas de refrigeração.

Outros metais também podem ocasionar dureza na água, tais como: alumínio, ferro, manganês, estrôncio e zinco, entretanto, os cátions presentes em maior concentração são o cálcio e o magnésio.

A dureza é expressa em $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de carbonato de cálcio (CaCO_3) e pode ser dividida em temporária e permanente. A dureza temporária é também conhecida por “dureza de bicarbonatos”, sendo que os bicarbonatos de cálcio e magnésio, pela ação de substâncias alcalinas, se transformam em carbonatos, que são insolúveis. Já a dureza permanente deve-se à presença de sulfatos ou cloretos de cálcio ou magnésio, que reagem com as substâncias alcalinas, formando também os carbonatos.

Para sistemas de OI, a dureza é uma preocupação, por causa da sua insolubilidade na presença de concentrações elevadas de bicarbonatos, carbonatos, sulfatos, ou silicatos. Como a dureza está presente na maioria das águas naturais, torna-se necessário adotar medidas de controle da precipitação de sais de cálcio e magnésio, a fim de se obter um desempenho satisfatório do sistema de OI (Byrne, 1995).

Turbidez

A turbidez é uma característica da água devido à presença de partículas suspensas com tamanho variando desde suspensões grosseiras aos colóides, dependendo do grau de turbulência. A presença dessas partículas provoca a dispersão e a absorção da luz, dando à água uma aparência nebulosa, esteticamente indesejável e potencialmente perigosa. A turbidez pode ser causada por uma variedade de materiais: partículas de argila, lodo ou areia, óxidos metálicos e, ainda, pode ser devido à presença de um grande número de microrganismos (Richter e Netto, 1991).

A turbidez depende da granulometria e da concentração das partículas. Partículas grandes, mesmo quando em concentrações elevadas, acusam pequena turbidez, enquanto partículas menores acusam uma maior turbidez.

Há diversos métodos para a medida de turbidez, mas o mais utilizado atualmente é o nefelométrico e a unidade de medida é a unidade de turbidez nefelométrica (NTU), que consiste em medir diretamente a luz difundida através de uma amostra. A intensidade da luz difundida pela amostra é comparada com a intensidade da luz difundida por uma solução padrão (Binnie *et al.*, 2002).

pH

O termo pH é usado universalmente para expressar a intensidade de uma condição ácida ou alcalina de uma solução. Mede a concentração do íon hidrogênio ou sua atividade, importante em cada fase do tratamento, sendo referido frequentemente na coagulação, floculação, desinfecção e no controle de corrosão.

De um modo geral, águas de pH baixo tendem a ser corrosivas ou agressivas a certos metais, enquanto que águas de pH elevado tendem a formar incrustações (Richter e Netto, 1991).

O pH também determina a percentagem de carbono inorgânico que está presente na água na forma de dióxido de carbono, bicarbonato ou carbonato, além de prever o nível de dióxido de carbono presente na água permeada, ou ainda, se existe a possibilidade de precipitação do carbonato de cálcio (Amjad, 1993).

Temperatura

A temperatura é um parâmetro importante na análise da queda de pressão através da membrana e também para determinação do fluxo máximo permissível, acima do qual os sais presentes poderão precipitar e assim gerar um problema de *fouling* na membrana (Amjad, 1993).

Condutividade Elétrica

A condutividade elétrica depende da quantidade de íons dissociados na água e é aproximadamente proporcional à sua quantidade, sendo expressa em $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Quando a condutividade aumenta, aumenta o potencial para corrosão e incrustação, por isso deve ser um parâmetro controlado durante toda a operação de tratamento da água.

Alcalinidade

A alcalinidade está relacionada com a capacidade da água em neutralizar ácidos. É causada principalmente pela presença de bicarbonatos (HCO_3^-), carbonatos (CO_3^{2-}) ou hidróxidos (OH^-), tais como cálcio, magnésio, sódio e potássio. A combinação desses compostos com cátions presentes na água pode resultar em deposição nas tubulações e outros equipamentos. Os bicarbonatos têm também o inconveniente de liberar gás carbônico quando submetidos a altas temperaturas, o que torna a água altamente corrosiva (Tomar, 1999).

A alcalinidade é, também, uma das determinações mais importantes no controle da água, estando relacionada com a coagulação, redução de dureza e prevenção de corrosão nas canalizações de ferro fundido. Geralmente, é expressa em termos de carbonato de cálcio (CaCO_3). Os íons causadores da alcalinidade são todos básicos e, assim, capazes de reagir com um ácido de concentração conhecida. A quantidade de ácido adicionada até se atingir determinado valor de pH mede a alcalinidade existente na amostra de água (Richter e Netto, 1991).

Ferro

O ferro é encontrado na natureza na forma de óxido e em minerais, onde ele aparece combinado com silício ou enxofre. A concentração de ferro interfere na turbidez e na cor da água. O ferro também é um agente causador de incrustações em sistemas de refrigeração e geradores de vapor na indústria.

A causa da precipitação de ferro é um fenômeno diferente das demais causas de formação de depósitos. Inicialmente, o íon ferroso (Fe^{+2}) encontra-se na forma solúvel, entretanto, ao ser aerado na torre de resfriamento, ou sob influência da cloração, por exemplo, é convertido a íon férrico (Fe^{+3}), insolúvel, o qual precipita. Daí a importância de se controlar o ferro durante todas as etapas do processo.

Sólidos Totais

Sólidos totais é um parâmetro definido como toda a matéria que permanece como resíduo após evaporação à temperatura de 103 a 105°C. Os sólidos totais podem ser classificados, segundo suas dimensões, em sólidos em suspensão ou sólidos dissolvidos. Cada uma dessas categorias pode ainda ser classificada de acordo com a sua volatilidade a 600°C. A fração orgânica (sólidos voláteis) oxida-se a essa temperatura, sendo eliminada como gás, enquanto a fração inorgânica (ou mineral) permanece como cinza (sólidos fixos).

Ao lado da demanda de oxigênio, o conteúdo de sólidos suspensos de uma água é comumente usado como indicador da qualidade global.

O valor dos sólidos totais é utilizado, entre outros fatores, no estudo da viabilidade da produção de vapor a partir de uma dada água. Assim, se o valor de sólidos presentes em uma água for muito grande, a produção de vapor poderá ser antieconômica ou mesmo desaconselhada pelos danos que elevadas concentrações de determinados produtos possam causar à caldeira.

O valor de sólidos totais é utilizado, também, para o estudo da viabilidade da produção de água desmineralizada, a qual será inadequada caso apresente muitos sólidos ionizados (Filho, 1987).

Zinco

A presença de zinco é comum nas águas naturais, porém sua presença pode provocar corrosão em canalizações de ferro (Filho e Branco, 1964).

Em sistemas de osmose inversa que utilizam membranas de poliamida, esse metal de transição, assim como o cobre, pode aumentar o potencial de oxidação de agentes oxidantes, gerando problemas de corrosão no sistema (Byrne, 1995).

Cloro

O cloro pode ser utilizado como um tratamento de baixo custo e alta eficiência na qualidade microbiológica da água (Figueiredo, 1999 *apud* Castro, 2006). A maioria das estações de tratamento de água utiliza o cloro líquido ou gasoso por ser mais econômico. O cloro líquido é extremamente corrosivo, por isso as tubulações devem ser resistentes às corrosões.

O cloro residual total é a quantidade de cloro resultante entre a dosagem e a demanda. O cloro residual apresenta-se como cloro livre disponível (ácido hipocloroso ou íon hipoclorito) ou como cloro combinado disponível (cloraminas e outros compostos de cloro). A dosagem do teor de cloro residual que permanece na água após o processo de cloração permite avaliar se a água está em condições de uso e isenta de bactérias patogênicas (Castro, 2006).

Além disso, membranas de poliamida são extremamente sensíveis à presença de cloro. Dependendo de outros componentes da corrente de alimentação, mesmo traços de cloro podem quebrar a estrutura da membrana de poliamida. A presença de manganês, cobre ou outros metais de transição podem atuar como catalisadores para aumentar a agressividade dos efeitos de oxidação do cloro, por isso a importância do controle efetivo deste componente (Byrne, 1995).

Cloretos

Geralmente cloretos estão presentes em águas brutas na forma de cloretos de sódio, cálcio e magnésio. Quando em concentrações elevadas, estes íons podem provocar corrosão tipo fratura em tubulações de caldeiras e equipamentos de aço inoxidável. Além disso,

formam incrustações em pisos, paredes e equipamentos. Sua remoção pode ser feita por desmineralização ou evaporação.

O controle de cloretos em caldeiras é feito pelas “purgas” que reduzem a concentração de sais no interior destes equipamentos. A purga consiste na remoção da “lama” formada no interior das caldeiras por meio de válvulas de escape. A frequência das purgas é definida em função da dureza da água, de forma que maiores concentrações de cálcio e magnésio exigem maior frequência (Filho, 1987 e Andrade e Macedo, 1996 *apud* Castro, 2006).

Altas concentrações de cloreto em sistemas de OI podem atacar as tubulações de aço carbono, gerando corrosão.

DQO

A Demanda Química de Oxigênio (DQO) é determinada em termos da quantidade de oxigênio requerida para oxidar a matéria orgânica, produzindo gás carbônico e água. Trata-se de um dos principais parâmetros no monitoramento de efluentes industriais e nível de contaminação de águas de superfície, subterrâneas e potáveis.

Os valores de DQO incluem a demanda de oxigênio devido às substâncias biodegradáveis e não biodegradáveis que são oxidadas por um forte oxidante químico. Varia com a composição da água, concentração dos reagentes, temperatura e período de contato. Muitas vezes pode representar o único teste indicativo da avaliação da matéria orgânica presente na água a ser analisada.

Fosfatos

O fosfato forma um sal de baixa solubilidade na presença de cálcio. Assim, águas contendo fosfato geralmente necessitam a adição de um agente anti-incrustante (Amjad, 1993).

2.3.2 Tratamento de Águas de Resfriamento

Fundamentalmente, os objetivos do tratamento da água de resfriamento são:

- ✓ evitar a formação de incrustações;
- ✓ minimizar e inibir os processos corrosivos;
- ✓ controlar o desenvolvimento microbiológico;
- ✓ remover os contaminantes de origem orgânica e inorgânica.

Dependendo do tamanho do sistema de refrigeração e das condições de operação esta água pode ser clarificada, abrandada e até destilada.

O tratamento de águas industriais, para obtenção de água clarificada e desmineralizada, isto é, água para usos em caldeiras, é dividido nas seguintes etapas principais:

a) Tratamentos Preliminares

O tratamento preliminar atua primeiramente sobre as impurezas mais grosseiras, tais como turbidez, sólidos suspensos e matéria orgânica. Posteriormente, são realizados tratamentos mais sofisticados para eliminação do material dissolvido.

B) Clarificação

A clarificação pode ser definida como sendo a remoção de matéria finamente dividida e em suspensão em uma água, reduzindo a turbidez, a cor e a carga orgânica. É um processo que envolve fundamentalmente quatro etapas: coagulação/floculação, sedimentação, desinfecção e filtração (Filho, 1987), as quais serão brevemente descritas a seguir.

Coagulação e Floculação

A coagulação refere-se à série de operações químicas e mecânicas através das quais os coagulantes são aplicados e exercem sua função sobre o efluente a ser tratado. Os coagulantes aglutinam as impurezas da água por interações eletrostáticas e adsorção física, promovendo a formação de flocos que se sedimentam e são então eliminados.

Geralmente, consideram-se estas operações como compreendendo duas fases distintas: a fase de mistura rápida, na qual o coagulante dissolvido é rapidamente dispersado na água a ser tratada, geralmente por meio de agitação violenta; fase de mistura lenta, onde a velocidade de agitação é diminuída para permitir que os coágulos se aglutinem e se aglomerem em flocos hidratados bem definidos, de tamanho suficiente para se decantarem prontamente (Filho e Branco, 1964).

A agitação na água cria gradientes de velocidade que causam turbulência capaz de provocar choques ou colisões entre as partículas coaguladas e as existentes em suspensão e no estado coloidal da água. Os contatos provocados permitem que os flocos aumentem em tamanho e densidade, tornando-os mais fáceis de sedimentarem, contribuindo para que se obtenha uma melhor clarificação da água que está sendo purificada.

Os coagulantes mais efetivos usados em tratamento de água são: sulfato de alumínio, sulfato férrico, sulfato ferroso, cloreto férrico, aluminato de sódio e os polieletrólitos. A coagulação e a floculação são muito influenciadas por forças químicas tais como cargas elétricas de partículas, além do pH, temperatura e concentração de eletrólitos (Leme, 1979).

Este método é bastante utilizado para combater incrustações de origem orgânica, tais como contaminações da água por materiais de processo (óleos e hidrocarbonetos), microrganismos e produtos originados de seu metabolismo (proteínas, lipídeos, por exemplo), lodo de maneira geral, material particulado, entre outros. É um processo que remove da água a matéria em suspensão, parte da alcalinidade e, às vezes, parte da dureza, dependendo de como é efetuada a coagulação (Filho, 1987).

Sedimentação

Trata-se da última etapa do processo de clarificação da água. Nesta etapa, formam-se duas fases distintas: enquanto os flocos agregados sedimentam, a água clarificada fica separada dos flocos, podendo, portanto, ser separada do sedimento.

O processo não é 100% eficiente, pois a água tratada ainda poderá conter alguma matéria suspensa na forma de flocos indesejáveis. Os flocos sedimentados são removidos como lodo, que é diluído e deve ser engrossado antes de sua disposição, um procedimento muitas vezes mais difícil que a própria clarificação (Drew, 1988).

A água clarificada é então submetida à filtração, normalmente em leito de areia, por meio dos filtros que operam por gravidade ou pressão.

Filtração

A filtração é um processo de separação que consiste na passagem de uma mistura sólido-líquida através de um material poroso (filtro) que retém os sólidos e permite a passagem de líquido (Dregrémont, 1991).

É uma operação puramente mecânica que geralmente acompanha a sedimentação, sendo executada por filtros que funcionam por gravidade ou por filtros que funcionam sob pressão.

O filtro que funciona por gravidade é geralmente constituído por um tanque de concreto ou aço no fundo do qual se colocam camadas de pedras sobrepostas por espessa camada de areia. A água a ser filtrada passa por essas camadas e se deposita em um tanque situado abaixo.

O filtro sob pressão é constituído por um cilindro de aço onde se colocam sucessivas camadas de pequenas pedras de diferentes tamanhos, culminando com uma camada de pedras bem miúdas, ou uma camada de cascalho sobreposta por uma camada de areia. A água flui por esses filtros, recalçada por bombas (Filho, 1987).

Ao término deste processo a água pode ser submetida a tratamentos complementares como a desinfecção.

Desinfecção

A desinfecção é o processo de purificação, cuja finalidade é destruir bactérias patogênicas e outros microrganismos e ainda deixar um residual de desinfetante para prevenir subsequente proliferação destes microrganismos (Leme, 1979).

Os processos de desinfecção mais utilizados em plantas de tratamento de água são: tratamento com cloro, ozônio, ultravioleta e dióxido de cloro (White, 1972 *apud* Pollo, 2004).

O cloro, por ser um desinfetante que deixa um residual na água, é o principal desinfetante utilizado. Este atua como coadjuvante da coagulação, já que destrói certos microrganismos que inibem a formação dos flocos. Além disso, o cloro oxida a matéria orgânica, prejudicial em certos processos industriais e ajuda a manter o sistema relativamente limpo (Filho, 1987).

Os desinfetantes a base de cloro mais utilizados e suas respectivas denominações são:

- ✓ cloro gás ou hipoclorito de sódio – cloração;
- ✓ cloro e amônia – cloraminação;
- ✓ dióxido de cloro.

A cloração é o processo de desinfecção mais comum e pode ser usada de duas formas: como gás cloro, que é dissolvido em uma corrente de água antes de ser adicionado à água tratada, ou como uma solução de hipoclorito de sódio (White, 1972 *apud* Pollo, 2004).

c) Troca Iônica

A troca iônica representa um tratamento complementar que visa a remoção dos íons dissolvidos na água (cálcio, magnésio, sílica). Faz uso das resinas trocadoras de íons que são

pequenas esferas porosas de material plástico em cuja superfície estão ligados os íons que serão usados na troca. Existem dois tipos básicos de resina: as catiônicas, que trocam íons positivos (tais como Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^+ , H^+ , Ba^{+2}) e as aniônicas, que trocam íons negativos (Cl^- , OH^- , SiO_3^{-2}).

O processo consiste em fazer a água a ser tratada passar por um ou mais leitos dessas resinas, que retêm os íons de interesse. Após um período de utilização, o leito estará saturado e deverá ser regenerado adequadamente.

d) Abrandamento

O abrandamento consiste na remoção de Ca^{+2} e Mg^{+2} da água. Faz uso de resinas que trocam íons de sódio (Na^+) ou hidrogênio (H^+). Após a saturação do leito, a regeneração é feita com NaCl ou HCl (às vezes H_2SO_4).

A água também pode ser abrandada, embora não totalmente, por processos químicos como tratamento com cal ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) e barrilha (Na_2CO_3) (também chamada “cal sodada”) ou fosfatos. Estes processos são usados quando a dureza da água é excessivamente elevada e não se encontra nenhuma outra fonte de água de melhor qualidade.

2.4 Processos com Membranas

Metodologias de tratamento biológico e químico têm sido desenvolvidas para operar diferentes cenários de tratamento. Estas aplicações ainda são, freqüentemente, limitadas pelo custo elevado do tratamento, adições contínuas de produtos químicos, grande espaço físico requerido para instalação, geração de poluição secundária, entre outros fatores.

Como resultado, processos de separação de líquidos e sólidos utilizando membranas vêm se tornando populares nos últimos vinte anos, sendo considerada uma tecnologia promissora do século XXI. Trata-se de uma técnica para separar, purificar e/ou concentrar uma ampla variedade de soluções (Sonune e Ghate, 2004).

Uma membrana pode ser definida como um filme fino sólido ou líquido que separa duas soluções e que atua como uma barreira seletiva para o transporte de componentes destas soluções, quando aplicada algum tipo de força externa. A seletividade das membranas é alterada por meio da modificação do tamanho dos poros ou pela alteração das propriedades físico-químicas dos polímeros que constituem a membrana, principalmente daqueles localizados na sua superfície.

No campo das tecnologias de separação, os processos com membranas apresentam algumas vantagens em relação aos processos clássicos de separação. Grande parte desses processos pode ser operada sob condições moderadas de temperatura e pressão, a ampliação de escala é fácil e o consumo de energia é geralmente baixo, uma vez que não ocorre mudança de fase.

Para que ocorra o transporte de uma espécie química através de uma membrana é necessário que uma força motriz atue sobre a mesma. As forças motrizes usadas em separações com membranas são o gradiente de potencial químico e/ou o gradiente de potencial elétrico.

Os processos de separação por membranas, operados na configuração tangencial, são caracterizados pelo fato da alimentação produzir duas correntes distintas: uma que atravessa a membrana, da qual, em princípio, foram removidos os contaminantes que se deseja retirar, chamada de permeado, e a corrente que contém a maior parte dos contaminantes inicialmente presentes na alimentação, chamada de corrente do concentrado ou rejeito. Na Figura 2.2 estão apresentadas de forma esquemática as três correntes distintas produzidas durante o processo.

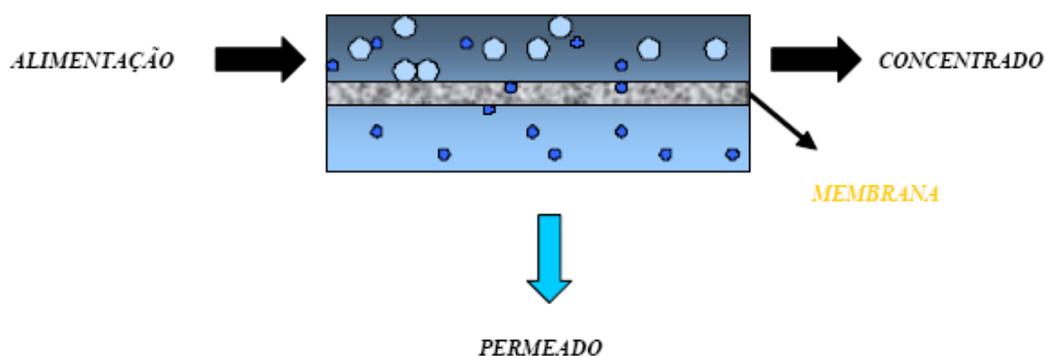


Figura 2.2. Representação esquemática de um processo de separação por membranas com escoamento tangencial à superfície da membrana.

O tópico seguinte discutirá com detalhes os processos de separação com membranas que utilizam o gradiente de potencial químico expresso em termos da diferença de pressão como força motriz, destacando a osmose inversa e a nanofiltração, temas do presente trabalho.

2.4.1 Processos que Utilizam o Gradiente de Pressão como Força Motriz

A explosão da filtração que seguiu o desenvolvimento do processo de inversão de fases para a produção de membranas poliméricas, no início dos anos sessenta, levou ao estabelecimento de três processos de separação por membranas: osmose inversa (OI), ultrafiltração (UF) e, mais recentemente, microfiltração (MF). Esses processos levam o espectro de separação de um ponto de corte limite de filtração, em torno de 0,01 mm (10 μm) para um tamanho de poucos nanômetros de sólidos, além de serem capazes de separar uma ampla faixa de moléculas de uma solução.

O desenvolvimento da tecnologia de membranas foi bastante rápido durante os anos setenta e oitenta, trazendo o processo de osmose inversa de baixa pressão, também chamado de nanofiltração (NF).

Estes quatro processos - microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa - são classificados em função do decréscimo do tamanho de poros e tendo a pressão como força motriz. A Figura 2.3 apresenta, esquematicamente, as características destes processos de separação por membranas.

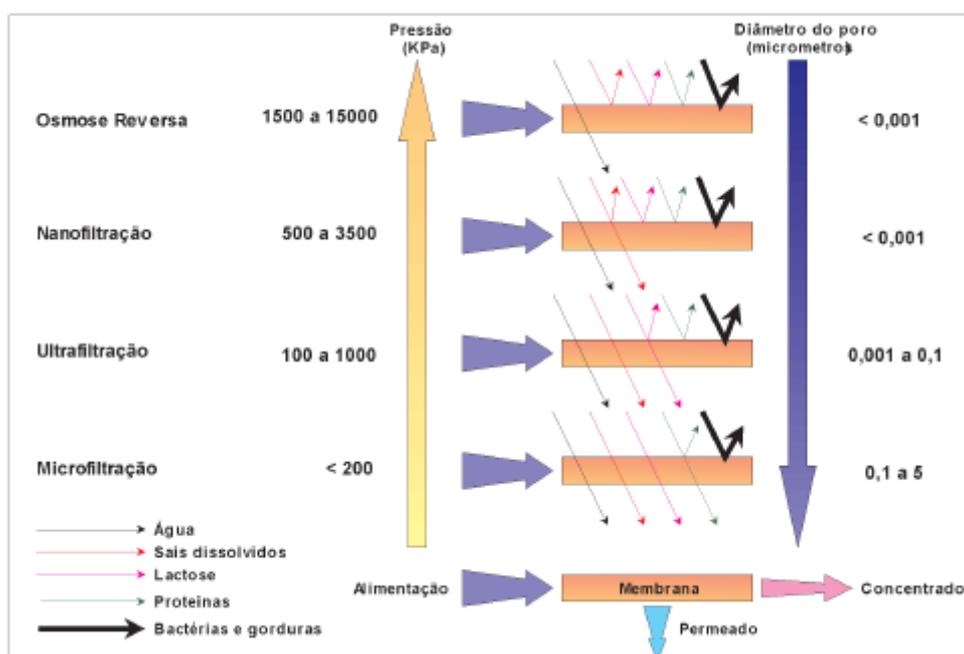


Figura 2.3. Características dos processos de separação por membranas que utilizam a pressão como força motriz: osmose inversa, nanofiltração, ultrafiltração e microfiltração. Mierzwa, Hespagnol, 2005 *apud* Mierzwa *et al.*, 2008.

Pela Figura 2.3 observa-se que os processos de osmose inversa e nanofiltração são os mais eficientes em relação à remoção de contaminantes, porém são os que consomem maior energia, devido à pressão de operação.

Como regra geral, a MF é adequada para a remoção de sólidos suspensos, incluindo microrganismos maiores, tais como protozoários e bactérias. A UF é requerida para a remoção de vírus e macromoléculas orgânicas, com um tamanho de poro em torno de 20 nm. A MF e a UF empregadas no tratamento avançado de efluentes são eficientes para a remoção de sólidos suspensos, matéria orgânica e para desinfecção, possibilitando uma elevada qualidade final do efluente, com várias alternativas de usos.

Moléculas orgânicas menores e íons multivalentes podem ser removidos através de NF, enquanto a OI é adequada para a remoção de todas as espécies dissolvidas. O nível de tratamento aplicado irá, portanto, representar um compromisso entre a natureza e a concentração dos contaminantes e o custo associado ao tratamento requerido.

Processos com membranas densas (NF e OI) são capazes de separar íons (e sólidos dissolvidos) da água. A separação conta com interações físico-químicas entre os componentes permeados e o material da membrana. A operação efetiva dos sistemas de NF e OI depende do controle de fenômenos tais como *fouling*, *scaling* e interações químicas, por isso, a solução que alimenta esses processos necessita de pré-tratamento apropriado.

A seguir, serão listados alguns termos específicos utilizados na descrição do processo de separação com membranas.

Fluxo volumétrico permeado (J_p) é proporcional ao volume de permeado coletado e é calculado segundo a Equação 2.1.

$$J_p = \frac{V}{A \cdot t} \quad (2.1)$$

onde:

J_p é o fluxo permeado [$m^3 \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$];

V é o volume de permeado coletado [m^3];

A é a área permeável do módulo da membrana [m^2];

t representa o tempo [s] para coletar o permeado.

O fluxo volumétrico (J_v) também pode ser expresso segundo a lei de Darcy, como explicitado na Equação 2.2.

$$J_v = -L_p \frac{dP}{dx} \quad (2.2)$$

onde:

J_v é o fluxo volumétrico permeado [$m^3 \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$];

L_p é a permeabilidade hidráulica [$m^3 \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot Pa^{-1}$];

$\frac{dP}{dx}$ é o gradiente de pressão [$Pa \cdot m^{-1}$].

A permeabilidade hidráulica (L_p) é definida como a razão entre o fluxo volumétrico permeado que passa através da membrana e a diferença de pressão através desta. Ela depende das características morfológicas e do material que constitui a membrana, assim como da solução a ser processada e da temperatura de operação. As medidas de permeabilidade permitem quantificar o fluxo de permeado nas condições de operação do processo, bem como avaliar a rejeição da membrana aos solutos de interesse. A permeabilidade à água é uma das determinações mais simples, uma vez que não é destrutiva e é fundamental na caracterização de uma membrana, servindo como parâmetro de controle, indicando o grau de limpeza e integridade da mesma (Di Luccio, 1997; Mulder, 1991).

A retenção ou rejeição (R) é a fração de soluto na corrente de alimentação retida pela membrana, como mostra a Equação 2.3.

$$R = \frac{C_F - C_P}{C_F} = 1 - \frac{C_P}{C_F} \quad (2.3)$$

onde:

R é a rejeição/retenção observada de solutos pela membrana;

C_F é a concentração de solutos na corrente de alimentação [$kg \cdot m^{-3}$];

C_P é a concentração de solutos na corrente permeada [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$].

É importante ressaltar que como a condutividade elétrica varia de forma linearmente proporcional à concentração total de sais em solução, sendo uma medida mais fácil de ser realizada do que a determinação da concentração, as medidas para se avaliar a retenção de sais e também a qualidade das correntes geralmente são realizadas em termos de medidas de condutividade elétrica e não de concentração das espécies presentes.

Massa Molar de Corte (MMC): massa molar para a qual a membrana apresenta uma retenção igual ou superior a 95%. Este parâmetro é utilizado para caracterizar membranas de UF e NF.

Recuperação ou conversão (Y) é a razão entre a taxa de água permeada e a taxa de alimentação, como mostra a Equação 2.4.

$$Y = \frac{Q_P}{Q_F} \quad (2.4)$$

onde:

Y = recuperação ou conversão;

Q_P = taxa de água permeada [$\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$];

Q_F = taxa de alimentação [$\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$].

A recuperação é utilizada para descrever o quão eficientemente o sistema está sendo operado e também para determinar o nível de concentração de solutos fluidos, ou seja, a formação de *scaling*, fenômeno que será discutido posteriormente.

Fator de Concentração Volumétrico (FCV) é um parâmetro que relaciona a concentração do rejeito e a concentração da alimentação, como mostra a Equação 2.5.

$$\text{FCV} = \left(\frac{\phi_R}{\phi_F} \right) = \frac{V_{\text{inicial}}}{V_{\text{inicial}} - V_{\text{coletado perm}}} \quad (2.5)$$

onde:

FCV é o fator de concentração volumétrico;

ϕ_R é a fração volumétrica do soluto na corrente de retido;

ϕ_F é a fração volumétrica do soluto na corrente de alimentação;

V_{inicial} é o volume da alimentação [m^3];

$V_{\text{coletado perm}}$ é o volume coletado de permeado [m^3].

Pressão osmótica (π) de uma solução é a pressão excedente que deve ser aplicada para impedir a passagem de solvente, quando esta solução é separada deste solvente por uma membrana semipermeável.

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

A pressão osmótica é proporcional à concentração da solução e depende das espécies iônicas presentes e da temperatura da solução. No caso particular de soluções diluídas, pode-se utilizar a equação de van't Hoff para o cálculo da pressão osmótica, representada pela Equação 2.6.

$$\pi_i = v_i c_i RT \quad (2.6)$$

onde:

π_i é a pressão osmótica do soluto i [Pa];

v_i é o número de íons formados na solução;

c_i é a concentração molar do soluto [$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$];

R é a constante dos gases ideais [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$];

T é a temperatura absoluta [K].

Polarização por concentração é o aumento de concentração do soluto na interface membrana/solução, decorrente do fluxo convectivo do soluto em direção à superfície da membrana, ocasionado pela permeação do solvente. Desta forma, ocorre um aumento da pressão osmótica da solução nas proximidades da membrana, o que diminui a força motriz para a separação e, conseqüentemente, reduz o fluxo do solvente.

O fenômeno de polarização por concentração é reversível, porém, a sua ocorrência pode dar origem a outros tipos de fenômenos que podem prejudicar irremediavelmente o desempenho do processo: a formação de incrustações. Os possíveis efeitos negativos da polarização por concentração são:

- ✓ decréscimo do fluxo de permeado devido ao aumento na pressão osmótica na superfície da membrana;
- ✓ aumento da passagem de soluto através da membrana;
- ✓ precipitação de soluto se a concentração exceder o limite de solubilidade do sal;
- ✓ favorecimento de incrustações por deposição (Ho e Sirkar, 1992).

Fouling é qualquer depósito sobre ou no interior da membrana que gera um aumento na resistência à permeação. A queda do fluxo permeado pode ser provocada pela adsorção das moléculas de soluto na superfície da membrana, pelo entupimento dos poros por moléculas em suspensão ou por depósitos de material em suspensão sobre a superfície da membrana.

Scaling é um termo que define a precipitação de sais sobre a membrana quando o seu limite de solubilidade é ultrapassado. Os principais responsáveis por este fenômeno são os sais de cálcio e magnésio. O precipitado depositado na forma de bicarbonatos de cálcio e

magnésio pode ser removido pela aplicação de tratamentos químicos no sistema, realizados periodicamente. Com isso, as membranas podem restabelecer as taxas de rejeição e de produto (Shah *et al.*, 2004).

Biofouling é um caso particular de *fouling* causado pelo acúmulo e desenvolvimento de microrganismos na superfície da membrana. Trata-se do maior desafio no tratamento de efluentes municipais utilizando a OI. Esse problema pode ser controlado utilizando procedimentos de limpeza, apesar disso representar custos de produtos e tempo. A formação de biofilme é um resultado inevitável da microflora e da presença de nutrientes na corrente de alimentação. Três etapas estão envolvidas na formação do biofilme:

- 1) condições para a formação do filme – presença de macromoléculas, proteínas, entre outros, na corrente de alimentação do sistema;
- 2) bioadesão primária;
- 3) desenvolvimento do biofilme.

A etapa de bioadesão dependerá das propriedades dos microrganismos, da solução e da superfície da membrana. Sabe-se que alguns tipos de membranas são mais propensos à adesão por bactérias e microrganismos que outros, mas as causas ainda estão sendo estudadas (Ghayeni *et al.*, 1996).

2.5 Osmose Inversa (OI)

A osmose inversa é um processo para remover solutos de baixa massa molar de um solvente, tipicamente água, através de uma membrana semipermeável, onde a água passa preferencialmente em relação ao soluto. O nome osmose inversa se deve ao fato de que neste tipo de processo o fluxo permeado é no sentido inverso do fluxo osmótico normal.

Quando uma membrana semipermeável separa uma solução de um determinado soluto do solvente puro, ou de uma solução de menor concentração, haverá um fluxo de solvente no

sentido solvente puro para a solução, ou da solução diluída para a solução concentrada, como mostra o item (a) da Figura 2.4. Isso ocorre porque a presença de soluto ocasiona uma queda no potencial químico do solvente na solução, provocando um gradiente de potencial químico entre os dois lados da membrana. O fluxo de solvente continua neste sentido até que o equilíbrio seja estabelecido. A diferença de pressão entre os dois lados da membrana é definida como sendo a diferença de pressão osmótica, $\Delta\pi$, entre as duas soluções, como mostra o item (b) da Figura 2.4. Caso haja solvente puro em um dos lados da membrana, a diferença de pressão representará a pressão osmótica da solução.

Ao se aplicar, pelo lado da solução mais concentrada, uma diferença de pressão entre as duas soluções superior à pressão osmótica, isto é, $\Delta P > \Delta\pi$, o potencial químico do solvente na solução concentrada será maior do que o potencial químico do solvente puro ou do solvente da solução mais diluída. A consequência é uma inversão no sentido do fluxo osmótico, ou seja, neste caso, o solvente escoar do lado da solução concentrada para o lado do solvente puro, como mostra o item (c) da Figura 2.4.

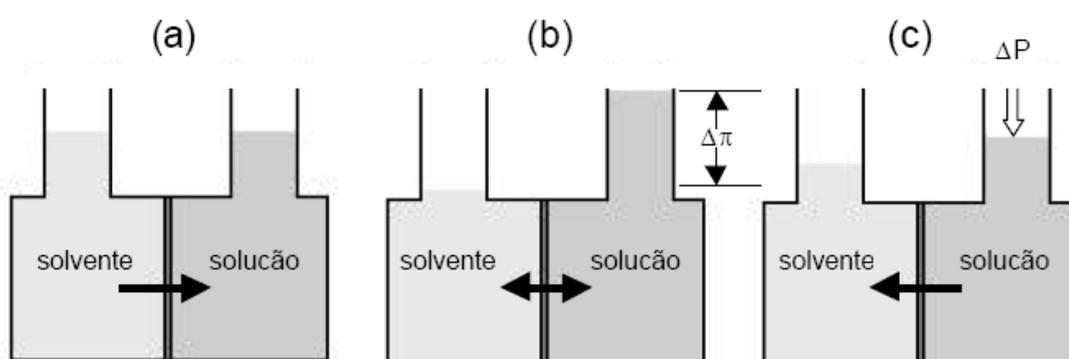


Figura 2.4. Representação esquemática dos fenômenos de osmose (a), equilíbrio osmótico (b) e osmose inversa (c).

A aplicação da tecnologia de osmose inversa para o tratamento de água residual tem sido notificada desde 1970. Considerável atenção foi dada a este tipo de processo com membranas depois da introdução das membranas de OI de ultra-baixa pressão em 1995, já que estas ofereciam alto fluxo e separação de solutos, além da possibilidade de operarem em uma

ampla faixa de temperaturas e valores de pH (Hindin *et al.*, 1969; Edward e Schubert, 1974; Matsura e Sourirajan, 1973; Winston e Sirkar, 1992; Gerard *et al.*, 1998 *apud* Al-Jeshi e Neville, 2008).

Atualmente, grande parte das plantas comerciais de OI são usadas para a dessalinização de águas salobras e salinas, enquanto o número de plantas utilizadas para reúso de efluentes industrial ainda é limitado (Into *et al.*, 2004).

O grande sucesso da OI na dessalinização e tratamento de efluentes municipais têm levado muitas indústrias a visualizar nesta tecnologia uma possibilidade de reduzir poluentes e reutilizar seus insumos. A aplicação industrial da OI é economicamente atrativa porque ambas correntes geradas – permeado e concentrado – são produtos valiosos que podem ser reusados, eliminando, dessa forma, a necessidade de tratamentos posteriores. Além disso, o consumo modesto de energia durante o processo é uma das principais vantagens deste, sobre outros processos convencionais de separação.

Por outro lado, os dois maiores responsáveis pelo custo de um sistema de OI são o consumo de energia – apesar de ser menor se comparado a outros sistemas de tratamento - e o custo referente à troca das membranas. Este último pode ser três vezes maior para aquelas plantas que operam periodicamente durante quatro ou cinco anos além do tempo de vida médio das membranas. O custo com a troca das membranas, por outro lado, pode ser menor quando um procedimento de limpeza apropriado é aplicado (Avlonitis *et al.*, 2003).

O tratamento com OI reduz a quantidade de sólidos dissolvidos, mas possui limitações quando se trata da remoção de compostos orgânicos. Pouco se sabe a respeito do efeito da OI na remoção de compostos orgânicos de baixa massa molar, ainda que alguns estudos tenham demonstrado que a rejeição destes compostos pode ser muito baixa, dependendo de certas características como massa molar, polaridade, estrutura da molécula e propriedades físico-químicas da membrana.

Atualmente, a ampla variedade de membranas comerciais disponíveis torna possível encontrar membranas com diferentes níveis de rejeição, de acordo com a aplicação específica (Winston e Sirkar, 1992 *apud* Bódalo-Santoyo *et al.*, 2003).

As membranas de acetato de celulose foram as primeiras a serem usadas largamente em processos de osmose inversa até que as membranas de poliamida de filme fino se tornaram disponíveis no mercado.

As membranas de poliamida são estáveis em uma faixa de pH mais abrangente do que as de acetato de celulose, embora sejam suscetíveis à degradação oxidativa pelo cloro livre, enquanto que as membranas de acetato de celulose toleram níveis limitados deste agente oxidante. Comparadas às membranas de poliamida, a superfície das membranas de acetato de celulose é macia e tem pouca carga de superfície (Osmonics, 2001).

Entretanto, independente do material, as membranas de OI devem ser hidrofílicas (ou seja, possuir afinidade pela água) para absorver facilmente a água. Assim, as membranas de OI possuem grupos funcionais polares (grupos de átomos com características de substâncias químicas particulares que são presas à estrutura principal do polímero), o que permite às moléculas de água se difundirem através da estrutura do polímero da membrana, fato que não ocorre com a maioria dos contaminantes.

A água de alimentação é a fonte do sistema de OI, tendo uma influência direta na sua qualidade. Águas de alimentação adequadas para o tratamento com membranas de OI são aquelas livres de sólidos suspensos e matéria coloidal, necessitando, dessa forma, de uma mínima filtração e não estando sujeitas às variações sazonais. As águas superficiais são caracterizadas por seu nível de sólidos suspensos, atividade microbiológica e variações sazonais. Antes de prever o dimensionamento de um sistema de OI, é importante obter uma análise minuciosa a respeito da qualidade da água de alimentação (Amjad, 1993).

A qualidade desta água é definida em termos da concentração de partículas suspensas e dos níveis de saturação dos sais solúveis. Os indicadores mais comuns de partículas suspensas usados nas indústrias são medidas de turbidez da água e o Índice de Densidade de

Lodo, ou SDI (*Silt Density Index*). Uma operação contínua do sistema de OI com água de alimentação apresentando valores de turbidez e SDI próximos do limite, pode resultar em *fouling* da membrana.

O SDI é uma medida utilizada para se verificar a eficiência do pré-tratamento e representa um indicador do potencial de *fouling* da membrana. Não é uma medida absoluta, mas existe uma excelente correlação entre o SDI e o depósito coloidal nas membranas de OI. Trata-se de um dos mais importantes parâmetros de operação deste tipo de sistema. Valores típicos de SDI para módulos espirais encontram-se na faixa de 3 - 5, acima de cinco há uma grande probabilidade de ocorrer *fouling* na membrana.

O SDI é calculado a partir da razão de tempo necessária para permear 500 mL de uma solução através de uma membrana de 0,45 μm de tamanho de poro nominal, à pressão constante, é calculado conforme a Equação 2.7.

$$\text{SDI} = \frac{100}{15} \left(1 - \frac{t_0}{t_{15}} \right) \quad (2.7)$$

onde:

t_0 é o tempo inicial para recolher 500 mL de permeado [s];

t_{15} é o tempo necessário para recolher 500 mL de permeado [s] após 15 minutos de passagem do efluente.

Apesar de representar um bom parâmetro de indicação de *fouling* na membrana, existem algumas diferenças hidráulicas entre esta análise e as condições reais do sistema de OI que devem ser observadas. Por exemplo, o teste usa uma filtração transversal, enquanto que as membranas de OI são operadas num modo de filtração tangencial. Como consequência, o comportamento das membranas pode ser diferente daquele apresentado pelo teste. Além disso, a presença de alguns elementos na corrente de alimentação, como o ferro dissolvido, pode não ser detectada pelo instrumento.

Os principais fatores que influenciam a medida de SDI, segundo Mosset *et al.* (2008) são:

- ✓ pH - observa-se um aumento do SDI de 4 para 6, quando o pH da solução é aumentado de 7 para 8, principalmente devido às substâncias dissolvidas presentes que precipitam com o aumento do pH;
- ✓ membrana - as características hidrofóbicas ou hidrofílicas das membranas influenciam as medidas de SDI. Verifica-se que maiores valores são obtidos para membranas hidrofóbicas quando comparadas com as hidrofílicas.

Como vem sendo tratado até aqui, um dos problemas mais críticos na operação de um sistema de OI é a possibilidade de incrustação das membranas, que pode ser causado por várias substâncias, como: hidróxidos metálicos, colóides, partículas, substâncias orgânicas, biológicas e precipitação de sais pouco solúveis. Procedimentos de limpeza química podem ser efetivos no processo e podem exercer grande influência no desempenho do sistema de purificação de água como um todo. No entanto, a limpeza não deve se transformar em um substituto do pré-tratamento, já que as substâncias usadas para limpeza podem gerar resíduos e degradar as membranas, afetando, dessa forma, o desempenho do processo.

É importante, portanto, que exista um pré-tratamento no sistema de OI, a fim de remover eventuais sólidos em suspensão, além de evitar a precipitação de sais ou o desenvolvimento de microorganismos nas membranas. O objetivo de um sistema de pré-tratamento é, prioritariamente, melhorar o desempenho e a vida útil dos elementos do sistema de OI. Os sistemas de pré-tratamentos, bem como tipos de limpezas químicas serão discutidos de forma mais detalhada, posteriormente.

As variáveis de operação importantes em um sistema de OI são: a vazão de alimentação, a concentração dos solutos dissolvidos, o tipo de soluto, a pressão através da membrana (pressão transmembrana), a temperatura, o pH e, caso estejam presentes, a concentração de sólidos suspensos (Ho e Sirkar, 1992).

O desempenho do sistema de OI é indicado pela sua capacidade de remover água e reter impurezas. Este parâmetro é afetado por fatores tais como: características da membrana utilizada, tipo de compostos presentes na corrente de alimentação e condições do processo (Daufin *et al.*, 1991 *apud* Madaeni *et al.*, 2001).

Por sua vez, os parâmetros considerados como sendo indicadores de desempenho dos processos de OI são: o fluxo de água permeada, a permeabilidade hidráulica da membrana e a retenção salina.

Além de um pré-tratamento adequado, as membranas precisam de limpezas químicas frequentes. As membranas podem ser limpas por métodos físicos e químicos. Os métodos de limpeza físicos dependem de forças mecânicas para deslocar e remover substâncias aderidas na superfície da mesma. Os métodos físicos incluem a lavagem rápida na direção do escoamento (*flushing*) e/ou na direção contrária do escoamento (*flushing* inverso) (Ebrahim, 1994 *apud* Lautenschlager *et al.*, 2009). Os métodos químicos dependem de reações químicas para quebrar as forças de coesão entre as substâncias aderidas na superfície da membrana. As reações químicas envolvidas na limpeza química compreendem a hidrólise, digestão, saponificação, solubilização e dispersão (Trägardh, 1989 *apud* Lautenschlager *et al.*, 2009).

2.5.1 Pré-tratamento de sistemas de osmose inversa

A água de alimentação, dependendo da sua origem, pode conter diferentes concentrações de sólidos suspensos e matéria dissolvida. Sólidos suspensos podem ser constituídos de partículas orgânicas, colóides e microrganismos. Matéria dissolvida pode consistir de sais altamente solúveis, tais como cloretos e de sais menos solúveis, tais como carbonatos, sulfatos e sílica.

Durante o processo de OI, à medida que a água permeia, o volume de água da corrente do retido diminui e a concentração de partículas suspensas e íons dissolvidos aumenta. Partículas suspensas podem se fixar na superfície da membrana, bloqueando, assim, os canais da alimentação e aumentando a queda da pressão ao longo do sistema.

Este processo de formação de um filme depositado na superfície da membrana é chamado de *fouling* e resulta num declínio do desempenho do sistema de OI.

Além disso, sais solúveis podem precipitar da corrente concentrada, gerando *scaling* na superfície da membrana, e resultando numa menor permeabilidade através desta (declínio do fluxo).

O objetivo do processo de pré-tratamento na água de alimentação da OI é, portanto, aumentar a qualidade desta água a um nível que resulte em uma operação confiável do processo de OI.

O tempo de vida útil das membranas é fortemente afetado pela qualidade da água de alimentação e pelo processo de pré-tratamento aplicado. A escolha de um pré-tratamento adequado irá maximizar a eficiência do processo e aumentar a vida útil da membrana, pela minimização da formação de *scaling*, *fouling* e degradação das membranas. Um pré-tratamento adequado é, portanto, a chave do sucesso de operação de uma planta de OI (Avlonitis *et al.*, 2003).

De acordo com Avlonitis *et al.* (2003), o resultado obtido com a aplicação de um pré-tratamento adequado será a melhoria dos seguintes parâmetros:

- ✓ fluxo de permeado;
- ✓ rejeição de sais;
- ✓ recuperação do produto;
- ✓ custos de operação e de troca das membranas.

Pré-tratamentos ineficientes ou não confiáveis podem levar os sistemas de OI a sérios problemas, incluindo altas taxas de *fouling* na membrana, necessidade de limpezas frequentes no sistema, baixas taxas de recuperação, aumento da pressão de operação, baixa qualidade do produto e redução no tempo de vida útil da membrana, entre outros. Todas essas modificações

no sistema, por sua vez, possuem um impacto direto na produtividade da planta e, também, nos custos operacionais (Wolf *et al.*, 2005).

Dependendo da qualidade da água requerida e das características da corrente a ser submetida ao processo de OI, os processos de pré-tratamento podem consistir de uma combinação de todos ou alguns dos seguintes métodos:

- ✓ filtração – filtros de areia e cartucho;
- ✓ eliminação de cloro;
- ✓ abrandamento;
- ✓ ajuste de pH;
- ✓ coagulação/floculação/sedimentação;
- ✓ ultrafiltração;
- ✓ microfiltração;
- ✓ injeção de agente anti-incrustante e agente redutor.

Alguns dos principais processos listados serão discutidos a seguir.

O maior problema encontrado no pré-tratamento da OI é a necessidade de uma remoção completa de todos os componentes orgânicos finamente dispersos e da matéria inorgânica particulada, a fim de evitar a formação de *fouling*.

O processo de sedimentação, sozinho, não consegue produzir a qualidade da água requerida para alimentar o sistema de OI, portanto, a filtração torna-se necessária.

A filtração convencional utilizando filtros de areia é utilizada como pré-tratamento a fim de reter sólidos suspensos que podem estar presentes na corrente de alimentação, sendo

muitas vezes considerada o coração do sistema de pré-tratamento (Hafsi *et al.*, 2004 e Isaias, 2001).

O sistema de filtração consiste em múltiplas camadas de areia ou outro material com uma variedade de tamanho de grãos e finalidades, tais como:

- ✓ areia fina classificada - para retenção de sólidos em suspensão, flocos, entre outros;
- ✓ areia e carvão antracito mineral – com essa combinação de materiais é possível trabalhar com taxas de filtração maiores, logo com menor área de filtração, menor volume de material filtrante e menor consumo de água de lavagem. Sua elevada eficiência na remoção de cor, turbidez e microorganismos patogênicos (coliformes, vírus, protozoários) deve-se, principalmente, à uniformidade do leito, à forma geométrica dos grãos e ao tamanho das partículas. Os filtros de carvão ativado são eficientes para a remoção de compostos orgânicos dissolvidos na água;
- ✓ carvão ativo vegetal - para a eliminação de cloro residual, gostos e odores, fenóis, entre outros.

Quando a água flui através do filtro, os sólidos suspensos precipitam sobre as camadas do material possibilitando a água sair do filtro com o conteúdo de sólidos reduzido. Partículas de menor tamanho suspensas na água geralmente não são contidas e, portanto, deve-se utilizar uma filtração secundária no processo. A limpeza dos filtros de areia é geralmente feita quando o diferencial de pressão a montante e a jusante do equipamento atinge a faixa de 0,2 a 0,3 $\text{kgf}\cdot\text{cm}^{-2}$. Através da contra-lavagem, o filtro é limpo das impurezas retidas durante a filtração ao mesmo tempo em que se reorganizam as partículas que compõe o leito.

Filtros cartucho, quase universalmente utilizados nos sistemas de OI antes da bomba de alta pressão, servem como uma barreira final para as eventuais partículas ainda presentes. A razão nominal comumente utilizada em aplicações industriais para os filtros é na faixa de 5 a 15 μm (Hydranautics, 2001).

A frequência de troca dos filtros depende da qualidade da água que alimenta o sistema, bem como do desempenho do equipamento de pré-tratamento anterior ao filtro cartucho, geralmente sendo aplicada após duas a oito semanas de uso (Wolf *et al.*, 2005).

A injeção de agente anti-incrustante tem como objetivo a inibição da precipitação de sais nas membranas.

O agente redutor possui como finalidade a remoção de cloro livre do sistema, em geral o agente utilizado é o bissulfito de sódio (NaHSO_3). Também é utilizado para remover agentes oxidantes do sistema, os quais podem degradar as membranas de OI, além de remover microrganismos presentes na corrente de alimentação.

Muitas vezes o ácido sulfúrico pode ser injetado no sistema para prevenir precipitação de sais como o carbonato de cálcio e para ajuste de pH para a neutralidade, além de aumentar o poder de ação do biocida hipoclorito de sódio (NaClO) (Hafsi *et al.*, 2004).

O hipoclorito de sódio, por sua vez, é utilizado para controlar a atividade biológica e, conseqüentemente, o processo de formação de *biofouling* nas membranas.

Alternativamente à utilização de ácidos, pode-se adicionar gás carbônico (CO_2), a fim de se atingir a qualidade requerida para o permeado, caso o pH da água de alimentação seja muito elevado (Withers, 2005).

Ainda, podem-se utilizar coagulantes/floculantes (Cl_3Fe , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) e outros tipos de polieletrólitos em sistemas de pré-tratamento de OI a fim de que sua adição em água provoque a formação de seus correspondentes hidróxidos que, por sua vez, neutralizam as cargas das partículas coloidais agregando-as e permitindo a deposição e clarificação da água. Assim, esses componentes controlam o processo de *fouling* das membranas retirando os materiais particulados da água de alimentação da OI

Os filtros de areia, a dosagem de produtos químicos e a filtração por cartuchos citados compõem o que chamamos de pré-tratamento convencional.

Recentemente, no entanto, novos tipos de pré-tratamento têm sido introduzidos no mercado da OI. Estes são, por exemplo, módulos capilares de membranas de MF e UF, que podem operar em faixas de recuperação muito altas e com uma baixa pressão de alimentação. Os novos sistemas capilares podem fornecer qualidades melhores da água de alimentação do que um número de etapas convencionais de filtração operando em série. Entretanto, o custo do novo equipamento é ainda muito alto quando comparado com o custo de uma unidade convencional de pré-tratamento de OI (Hydranautics, 2001).

Similarmente à OI, a ultrafiltração é um processo de separação com membranas governado pela pressão, capaz de separar componentes de uma solução baseado no tamanho e na forma molecular. Trata-se de uma tecnologia que tem sido usada extensivamente para recuperação de produtos e controle de poluição em indústrias químicas, eletrônicas, farmacêuticas e alimentícias (Perry e Green, 1984; Bemberis e Neely, 1989; Singh, 1989; Jonsson e Tragardh, 1990 *apud* Bayat *et al.*, 2004).

A UF é geralmente utilizada quando se deseja purificar e fracionar soluções contendo macromoléculas. As membranas possuem poros de 1 a 100 nm e a força motriz a ser aplicada é em torno de 2 a 10 bar.

O processo de UF apresenta as seguintes vantagens:

- ✓ elevada qualidade da água pura;
- ✓ facilidade de operação devido a sua ótima flexibilidade - construção modular;
- ✓ não utilização de produtos químicos, a não ser para limpeza das membranas, reduzindo a geração de resíduos e subprodutos;
- ✓ permeado livre de microrganismos, devido à barreira física imposta pela membrana de UF, resultando numa diminuição do *biofouling* ou contaminação em estágios subsequentes aos da UF.

Recentemente, a UF direta da água de superfície sem qualquer pré-tratamento, exceto por um filtro comum, tem se tornado uma solução viável para produção de água pura (por exemplo, água potável) ou um eficiente pré-tratamento na combinação com a OI (Clever *et al.*, 2000).

A MF é a técnica que mais se aproxima da filtração convencional e utiliza membranas porosas com poros de 0,1 a 10 μm , sendo, portanto indicada para retenção de materiais em suspensão e emulsões. A pressão aplicada como força motriz é baixa, geralmente em torno de 3 bar.

Por mais de quinze anos, os processos de MF e UF vem sendo considerados uma alternativa para o tratamento convencional de água, como a clarificação e a filtração (Vial *et al.*, 2003).

Assim como a UF, a combinação de UF e MF também tem sido utilizada como um pré-tratamento alternativo e eficiente para OI, gerando bons resultados. Projetos de tratamento de águas residuárias já vêm utilizando a combinação UF/MF em muitos países, devido à elevada possibilidade de ocorrência de *fouling* na corrente de alimentação. Para estes casos, o pré-tratamento com UF/MF garante a obtenção de fluxos maiores para a OI, com muito menos *fouling*, além da redução do uso de produtos químicos.

Entretanto, este sistema ainda é considerado uma opção cara e, algumas vezes, restrita para aplicações especialmente problemáticas. Para casos de tratamento de água salgada, especialmente aquelas com elevada salinidade, a utilização deste tipo de sistema é mais complicada, devido aos elevados custos e à impossibilidade de aumento do fluxo por limitações na pressão osmótica.

Os benefícios em se utilizar um sistema de pré-tratamento com membranas para um sistema de OI são:

- ✓ possibilidade de obtenção de maiores fluxos e taxas de recuperação no sistema de OI, devido a uma melhora na qualidade da água tratada;

- ✓ menor espaço requerido;
- ✓ redução das trocas de membranas de OI;
- ✓ possibilidade de tratamento de águas superficiais com qualidade baixa ou variável;
- ✓ diminuição da necessidade de limpezas e desinfecções no sistema de OI.

Porém, o custo do investimento com pré-tratamentos utilizando membranas normalmente excede o custo com pré-tratamentos convencionais. Isto porque o custo das membranas é, em geral, duas vezes maior que o preço de filtros convencionais, sendo que o custo do sistema completo de pré-tratamento com membranas pode exceder o do sistema convencional em 20-50%, dependendo da vazão, qualidade da corrente de alimentação, dentre outros fatores (Pearce, 2007).

Além disso, se forem utilizadas no tratamento de uma água com qualidade muito ruim, sem nenhum outro tipo de pré-tratamento, a frequência de limpezas químicas aumenta consideravelmente, pois se estaria movendo o problema do *fouling* da OI para o pré-tratamento. Do mesmo modo, as membranas geralmente não removem as moléculas orgânicas de menor tamanho e que geralmente são responsáveis pelo desenvolvimento de *biofouling* sobre as membranas de OI. Nestes casos, deve-se avaliar a possibilidade de integrar o sistema de membranas com outro, como a floculação/coagulação para remoção de compostos orgânicos.

De modo geral, e dependendo da escala, fazendo-se um pré-tratamento adequado, um equipamento de OI não deverá ser limpo mais de uma vez ao ano e a vida útil das membranas poderá alcançar, desse modo, de três a sete anos (Hydranautics, 2001).

2.5.2 Limpeza química de membranas de OI

Para muitos casos, o tipo de pré-tratamento empregado não é completamente suficiente para sanar problemas no sistema, então procedimentos de limpeza das membranas

devem ser aplicados. Não existem sistemas de OI que não necessitem de uma limpeza periódica. De acordo com Avlonitis *et al.* (2003), em geral, as membranas devem ser limpas quando:

- ✓ a vazão de permeado normalizada cair a 10% ou mais de seu valor;
- ✓ a quantidade de sais no permeado aumentar mais de 10%;
- ✓ a diferença de pressão (pressão de alimentação menos a pressão do concentrado) aumentar mais de 15% das condições normais de operação usadas como referência.

Diferentes produtos químicos são usados para a limpeza das membranas, que podem ser produtos ácidos e alcalinos, detergentes, enzimas, agentes complexantes e desinfetantes. Durante o procedimento de limpeza, a solução é bombeada de um tanque de limpeza para as membranas, passando através do sistema por um período de tempo e, finalmente, drenada para fora.

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

A incrustação mais grave em sistemas de OI é aquela causada por sílica. A remoção dos depósitos de sílica sobre a membrana é difícil, sendo indicada uma limpeza em dois estágios, um utilizando uma solução ácida de limpeza e outro, uma solução de limpeza alcalina contendo um agente complexante.

Existem alguns problemas associados à limpeza das membranas. Procedimentos de limpeza requerem um longo tempo de operação, consomem produtos químicos, degradam algumas membranas e, em muitos casos, provocam a corrosão do sistema, além do custo envolvido com o processo. Em geral, elas representam em torno de 5-20% do custo de

operação do sistema de OI (Fane, 1997; Chong *et al.*, 1985; Kane e Middlerniss *apud* Lund *et al.*, 1985; Smith e Bradley, 1992; Munoz-Aguado *et al.*, 1996 *apud* Madaeni, 2001).

O mecanismo de limpeza funciona com o agente se difundindo no filme depositado na superfície da membrana. A taxa de difusão depende de diferentes fatores, incluindo a turbulência. Uma reação química pode ocorrer entre o agente de limpeza e as substâncias presentes no filme. Dependendo do tipo de substâncias, a reação pode ser uma hidrólise, dissolução ou dispersão. Esta reação resulta na remoção dos materiais que causam o *fouling* da membrana.

A eficiência de limpeza depende do tipo de agente utilizado e da sua concentração. A concentração que apresenta a maior eficiência de limpeza pode ser considerada como a concentração ótima. Condições de operação tais como: velocidade tangencial, turbulência, temperatura, pH e tempo de limpeza desempenham um importante papel no processo de limpeza. Além disso, elevadas concentrações de agentes químicos causam maiores resistências de remoção ou recuperação do fluxo (Madaeni *et al.*, 2001).

2.5.3 Unidades Piloto de OI

Nesta seção, é apresentada uma breve revisão da literatura sobre algumas unidades piloto de OI projetadas e operadas em empresas.

Um exemplo de aplicação de uma planta piloto de OI, desenvolvida com o intuito de reduzir a quantidade de energia consumida para dessalinização de águas do mar foi mostrada em Kim *et al.*, 2007. Neste trabalho, a planta piloto era usada a fim de investigar a viabilidade de redução no consumo de energia através de um aumento na taxa de recuperação. Considerando que muitas plantas de OI operam com uma recuperação em torno de 30 – 40%, neste estudo procurou-se manter este parâmetro em 50%, com o intuito de encontrar um valor que garanta o maior tempo de operação da planta com a menor energia consumida possível.

Como a recuperação está diretamente relacionada com o fluxo, o qual, por sua vez, é influenciado pela pressão de operação, pressão osmótica e viscosidade, quanto maior for a pressão de operação e menor forem a pressão osmótica e a viscosidade, maior será o fluxo e, por conseguinte, a taxa de recuperação do sistema. Já que a pressão de operação é o único parâmetro possível de ser controlado, este foi utilizado a fim de aumentar a taxa de recuperação da planta.

Entretanto, deve-se atentar para o fato de que elevadas pressões de operação podem prejudicar a qualidade do permeado e/ou levar a frequentes manutenções nos equipamentos constituintes da unidade. Portanto, os possíveis efeitos provocados pelo aumento da taxa de recuperação do sistema foram também examinados.

Esta planta piloto permaneceu em operação por um ano e meio. A MF foi utilizada como pré-tratamento da unidade. Ácido sulfúrico e cloro foram utilizados a fim de reduzir a contaminação inorgânica e biológica. Ácido sulfúrico era adicionado para controlar o *fouling* inorgânico e hipoclorito de cálcio (CaOCl_2) para o controle do *fouling* microbiológico.

A MF consistia de dois blocos, cada um com dez módulos de membranas de fibra-oca. A unidade de OI consistia de dois estágios, com doze módulos no primeiro e seis no segundo, sendo que as membranas utilizadas eram espirais de poliamida. O esquema desta unidade pode ser visualizado na Figura 2.5.

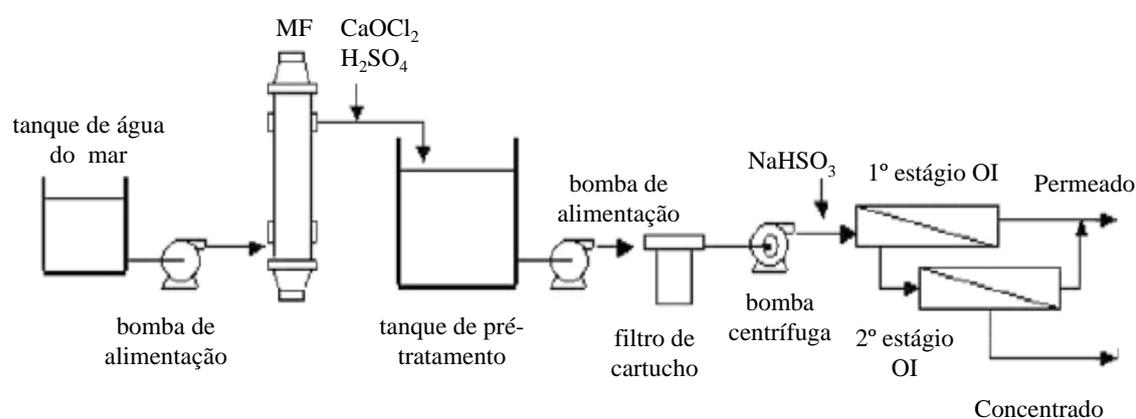


Figura 2.5. Figura esquemática da planta piloto citada em Kim *et al.*, 2007.

Pelo que foi discutido em Kim *et al.*, 2007, observou-se que a recuperação desejada poderia ser obtida quando a temperatura era elevada e a salinidade baixa. Isso porque altas temperaturas reduzem a viscosidade absoluta, o que resultava em um aumento do fluxo e, portanto, da taxa de recuperação. Já a elevada salinidade provocava um aumento da pressão osmótica. Com isso, o fluxo diminuía, mas a pressão de operação permanecia inalterada.

A planta piloto testada foi parada devido a problemas mecânicos, tal como falha da bomba, em 2002 e a problemas de corrosão somados a problemas mecânicos, em 2003.

Como descrito neste estudo, uma redução do consumo de energia era possível através de um aumento da taxa de recuperação. Baseada na relação desenvolvida, um aumento na recuperação de 30 para 50%, diminuía o consumo de energia do sistema pela metade. Porém, atingir uma recuperação de 50% no sistema dependia da combinação de alguns parâmetros, tais como temperatura, salinidade e pressão de operação. Quando a temperatura era baixa e a salinidade alta, o valor desejado para a taxa de recuperação não era atingido, pois isso requeria uma pressão de operação muito elevada, o que poderia danificar as membranas de OI.

No estudo de Sanders e Lozier, 1995, uma planta piloto de OI foi utilizada para o tratamento de água filtrada de um rio nos EUA, a qual passava previamente por um tratamento convencional que será explicitado posteriormente. Os objetivos principais a serem atingidos com a aplicação da unidade de OI foram:

- ✓ identificar o tipo de membrana apropriada para a planta em questão;
- ✓ avaliar o tratamento convencional aplicado à água bruta captada do rio, assim como os métodos de pré-tratamento da OI utilizados para minimizar o declínio do desempenho da membrana ao longo da operação;
- ✓ desenvolver critérios para o projeto dos equipamentos que serão utilizados em escala industrial;

- ✓ identificar o desempenho dos métodos de limpeza de membranas aplicados em escala piloto;
- ✓ avaliar as características da corrente concentrada do sistema de OI.

A água bruta deste rio continha elevadas concentrações de carbono orgânico total (COT) e de manganês, sendo caracterizada pela coloração de suas águas, baixo pH e baixa alcalinidade da fonte. O tratamento preliminar à OI consistia de coagulação, floculação, sedimentação e filtração. Era também adicionado dióxido de cloro à água bruta, como um pré-oxidante e cloro livre para a desinfecção primária. Amônia era adicionada previamente à distribuição da água para desinfecção secundária, a partir da formação de cloraminas.

A água sem cloro era usada como fonte de alimentação para a planta piloto. Esta era bombeada do filtro de alimentação para dois filtros médios de pressão. Quando necessário, era dosada soda cáustica antes da filtração da água, para elevar o pH a valores entre 5,8 e 6,0, a fim de controlar o nível de alumínio na alimentação da OI, visto que elevadas concentrações deste composto podem causar *fouling* nas membranas devido à presença de hidróxidos de alumínio.

Um segundo sistema de alimentação era utilizado para adicionar polímeros ao afluente dos filtros de pressão, além de procurar melhorar a captura de sólidos.

Cada filtro era operado usando uma estratégia de controle de fluxo constante e variado e sofrendo uma contra-lavagem com água contendo cloraminas, a cada período compreendido entre 48 e 72 horas.

A seguir, a água filtrada era novamente pressurizada e dosada com uma combinação de anti-escalante e dispersante químico, seguindo pelos filtros de cartucho de polipropileno antes de entrar no sistema de OI.

A unidade piloto de OI era composta pelos seguintes equipamentos:

- ✓ bomba centrífuga multi-estágio de alta pressão;

- ✓ sistema de alta recuperação, contendo vasos de pressão em 2 estágios;
- ✓ sistema de baixa recuperação, consistindo em vasos de pressão posicionados em paralelo;
- ✓ instrumentação para monitoramento de parâmetros da água de alimentação, como: pH metro, termômetro e condutivímetro;
- ✓ instrumentação para proteção da unidade contra danos causados por possíveis anomalias no sistema, tais como: baixa pressão de alimentação, alta pressão de descarga, elevado ou baixo pH de alimentação e baixo nível no tanque contendo o agente anti-escalante.

As membranas testadas foram de acetato de celulose e de poliamida. Devido ao seu desempenho comprovado em águas superficiais, as membranas de acetato de celulose foram testadas em condições de elevadas razões de recuperação, enquanto as de poliamida foram testadas em condições de alto fluxo e baixa recuperação.

Os resultados encontrados com a planta piloto demonstraram que a OI pode ser utilizada para tratamento posterior ao convencional, a fim de controlar o aumento sazonal da salinidade da água. Ambos os tipos de membranas testadas podem ser operadas satisfatoriamente com água filtrada. Porém, as membranas de acetato de celulose apresentaram menores tendências ao *fouling*, enquanto as de poliamida demonstraram melhores remoções de matéria orgânica.

Ambas apresentaram bons resultados para a qualidade do permeado, de acordo com os objetivos do tratamento quando operado com uma água de alimentação com elevada salinidade.

A escolha do tipo de membrana mais apropriada para a escala industrial será determinada por uma avaliação dos custos capitais e operacionais de cada uma delas.

Um estudo parecido com este foi desenvolvido na Polônia e apresentado por Karakulski *et al.*, 2001. Neste trabalho, o efeito do composto trialometano (CHCl_3) presente em diferentes tipos de água e o desempenho de dois diferentes tipos de membranas de OI foram avaliados. O efeito do composto em questão foi analisado em termos de fluxo permeado e rejeição de sólidos dissolvidos, já o desempenho das membranas foi avaliado com testes utilizando água destilada, potável e salina.

Um dos estágios do tratamento de águas para a produção de água potável é a desinfecção. Este processo é comumente realizado por métodos químicos, tais como cloração, ozonização e irradiação ultravioleta.

Quando a água tratada requer uma etapa adicional de tratamento avançado antes da utilização como água potável, a OI pode ser aplicada, uma vez que esta tem demonstrado bons resultados na remoção de compostos orgânicos, traços de metais e sólidos dissolvidos. Além disso, a OI tem um potencial para a remoção de todas as classes de patogênicos.

A planta piloto utilizada neste estudo foi testada com um módulo espiral e outro tubular, com membranas de poliamida, a fim de avaliar o desempenho desses dois módulos. Durante os experimentos, a corrente de alimentação era armazenada em um tanque feito de polipropileno fechado hermeticamente. Uma bomba triplex promovia a circulação da corrente de alimentação no sistema com uma velocidade de recirculação constante. Um trocador de calor era utilizado a fim de controlar a temperatura da água de alimentação no tanque de armazenamento. Ambas as correntes – permeada e concentrada – eram recirculadas para dentro deste tanque.

Um sistema *online* de dados registrava as temperaturas e pressões internas e externas ao módulo ao longo da operação. As vazões, por sua vez, eram determinadas por rotâmetros. Durante o processo, mediam-se o fluxo de permeado e também a concentração de sais e CHCl_3 nas correntes de alimentação e permeado.

Os resultados encontrados demonstraram que a rejeição do composto CHCl_3 era significativamente influenciado pela salinidade, pela pressão transmembrana e pelo módulo da membrana analisada.

A rejeição do CHCl_3 na água potável foi de 100% utilizando-se a membrana espiral, dentro da faixa de pressão transmembrana operada. Já para o módulo tubular, a remoção completa foi atingida com uma pressão transmembrana de 10 bar. Entretanto, o grau de rejeição determinado para pressões maiores neste tipo de módulo de membrana, foi reduzido para um nível de 80%.

A purificação de água salobra utilizando-se membranas do tipo espiral foi de 100%, dentro da faixa de pressão transmembrana operada. Já para o módulo tubular, a remoção completa dependia da concentração de sal presente (NaCl) e também da pressão transmembrana aplicada. Em maiores concentrações deste sal e em maiores pressões, o grau de rejeição desta membrana diminuía.

Os estudos mostrados nesta seção apresentaram como principal motivação testar em unidades pilotos a capacidade do sistema de osmose inversa como um método alternativo tanto para o tratamento quanto reaproveitamento de sistemas de água industriais. Para tanto, foram levados em consideração os diferentes fatores econômicos, ambientais e sociais de cada região onde eram aplicados os testes. Em todos os trabalhos foram obtidos resultados satisfatórios, comprovando que a osmose inversa é uma boa tecnologia alternativa para a obtenção de uma água estável, livre de microrganismos, compostos orgânicos e inorgânicos.

Além disso, procurou-se aprimorar o sistema de OI industrial, através de testes em unidade piloto que permitissem o menor consumo de energia, bem como da menor necessidade de produtos desinfetantes que possam porventura agredir o meio ambiente ao longo da operação.

2.6 Nanofiltração (NF)

A nanofiltração é uma tecnologia análoga à osmose inversa. Porém, os poros das membranas de nanofiltração são maiores do que os das membranas de osmose inversa e, conseqüentemente, a pressão de operação é mais baixa. Atualmente, no mercado de membranas filtrantes, a nanofiltração compete com a osmose inversa de baixa pressão. (Schneider e Tsutiya, 2001).

Segundo Yacubowicz e Yacubowicz (2005) as principais vantagens da NF em relação à OI são:

- ✓ possibilidade de operar o sistema em baixas pressões em relação à OI e com menor consumo de energia;
- ✓ redução na pressão osmótica, comparada com as membranas de OI;
- ✓ separação entre material orgânico de baixa massa molar e sais monovalentes;
- ✓ possibilidade de purificação de ácidos, bases ou solventes, especialmente para os casos onde os contaminantes localizam-se na faixa da MMC da NF.

Embora os processos de NF e OI sejam similares, existem diferenças na morfologia das membranas, nos materiais retidos e nas condições de operação. Em ambos os processos, a pressão de operação do sistema deve ser maior que a diferença de pressão osmótica entre os lados da alimentação e do permeado. (Mulder, 1991, Habert *et al.*, 2005).

A diferença principal entre NF e OI é que esta retém sais monovalentes (como cloreto de sódio), enquanto aquela permite que estes passem através da membrana, retendo sais divalentes, tais como o sulfato de sódio (Sutherland, 2008). Para íons multivalentes, as membranas de NF mostram uma rejeição comparável com as de OI, acima de 99% (Mulder, 1991).

A Figura 2.6 mostra esquematicamente a transição entre membranas de OI e UF, com destaque para a região que se considera como de atuação da NF. Em geral, há uma redução na permeabilidade quando as membranas se tornam mais seletivas, ou seja, a permeabilidade da água através das membranas de UF é maior que a permeabilidade através das membranas de OI (Baker, 2004).

Assim como na OI, a separação entre soluto e solvente na NF ocorre por difusão das moléculas do solvente através da membrana, sob diferenciais de pressão que são considerados menores que aqueles aplicados na OI, mas maiores que os da UF. Elas também estão sujeitas ao *fouling* e, por isso, os sistemas devem ser construídos visando a minimização desse efeito, com pré-tratamento apropriado, além de limpezas químicas e ajuste adequado dos parâmetros do sistema (Sutherland, 2008).

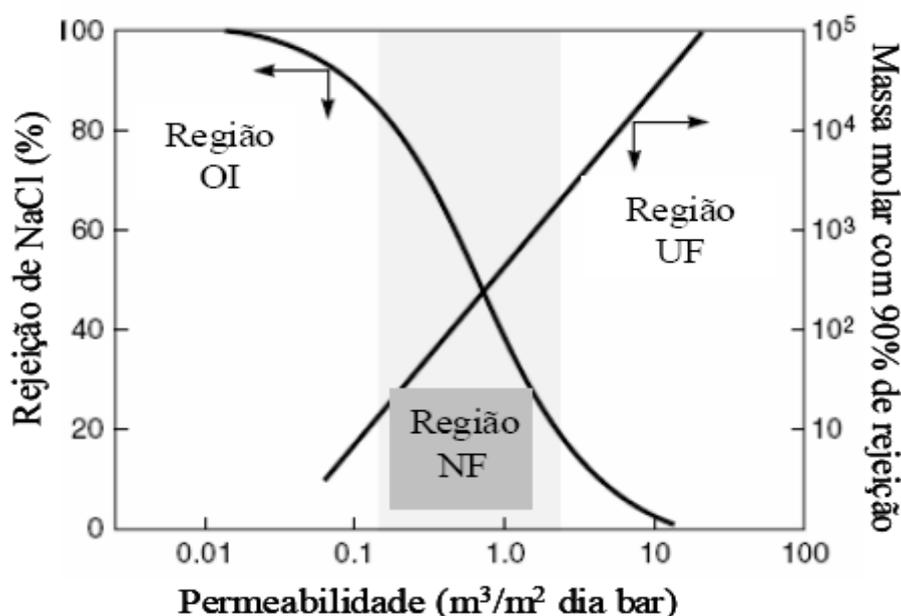


Figura 2.6. Representação esquemática da transição entre membranas de NF, OI e UF em relação à rejeição salina para membranas de OI e à massa molar de corte para membranas de UF em função da permeabilidade (Baker, 2004).

A seletividade das membranas de OI e NF, em relação à mistura é, normalmente, expressa em termos de rejeição de soluto pela membrana.

As membranas de NF possuem duas excelentes características: uma é a massa molar de corte (MMC), que se localiza entre as faixas da OI e da UF, entre 200 e 2000 Da; outra é a possibilidade de separação de eletrólitos, devido à presença de grupos químicos carregados na superfície das membranas (Wang *et al.*, 2009). Estas membranas possuem uma superfície levemente carregada. A maioria delas é carregada negativamente em pH neutro. A carga de superfície tem um importante papel no mecanismo de transporte e nas propriedades de separação das membranas de NF (Yacubowicz e Yacubowicz, 2005).

Aplicações industriais da NF são comuns no setor alimentício e de laticínios, processos químicos, indústrias de papel e celulose, têxteis, embora a principal aplicação atual seja para o tratamento de água (Sutherland, 2008).

Os mais importantes parâmetros de operação que afetam as membranas de NF, de acordo com Yacubowicz e Yacubowicz (2005) são:

- ✓ pressão - a diferença de pressão é a força motriz responsável pelo processo de NF. O sistema fornece bons resultados em pressões iguais ou superiores a 150 psi (10 bar);
- ✓ temperatura - um aumento de temperatura provoca um aumento no fluxo, devido à redução da viscosidade, porém a rejeição de membranas de NF não é significativamente dependente da variação de temperatura;
- ✓ velocidade tangencial - um aumento da velocidade tangencial provoca um aumento do fluxo, devido a um aumento da eficiência de remoção da camada de concentração próxima à superfície da membrana. Entretanto, a velocidade tangencial máxima que poderá ser aplicada depende da força mecânica da membrana, bem como do sistema em operação;
- ✓ pH - afeta o desempenho das membranas de NF de várias maneiras. A superfície das membranas pode ser carregada negativamente em pH neutro ou superior, mas perde sua carga em pH ácido. Sabe-se que processos de OI e NF apresentam baixas taxas de rejeição em pH baixo ou após uma lavagem ácida. Porém, a dependência com relação

ao pH depende do tipo de membrana e do processo utilizado para sua fabricação. Além disso, o pH pode ser responsável por mudanças nas características da solução de alimentação do sistema (como a solubilidade dos íons), provocando, portanto, alterações no desempenho das membranas;

- ✓ salinidade: a rejeição de íons monovalentes diminui à medida que sua concentração na solução de alimentação aumenta.

2.7 Gestão de Resíduos Sólidos Industriais

Os resíduos industriais constituem um motivo de preocupação das autoridades e órgãos ambientais, seja devido às quantidades que vêm sendo geradas, principalmente como resultado da elevada concentração industrial em algumas regiões do país e do mundo, seja pela carência de instalações e locais adequados para o tratamento e destino final destes resíduos.

As mudanças ainda são lentas na diminuição do potencial poluidor do parque industrial brasileiro. Os processos industriais que no presente geram resíduos são fontes de poluição, assim como fontes de despesas até a etapa de disposição final.

As empresas têm recorrido à estocagem de seus resíduos de produção em suas propriedades, criando os denominados aterros sanitários, ou ainda, galpões de armazenamento controlados quando não conseguem realizar a adequada disposição e destino final desses resíduos. No entanto, esta é uma medida provisória, pois as empresas não podem permanecer por anos com seus resíduos estocados em suas unidades de produção colocando em risco à população de trabalho no local ou, ainda, impedindo que a produção industrial cresça devido ao uso daquela área para a disposição de resíduos.

As vantagens de um desempenho ambiental adequado são diversificadas, traduzindo em maior aceitação de produtos e serviços no mercado consumidor, eliminação de

penalidades e multas, redução e diluição de custos de minimização de impactos e recuperação de danos ambientais, além da diminuição do consumo de matéria-prima, água e energia (Ziglio, 2005).

2.7.1 Reaproveitamento de Membranas de Osmose Inversa Descartadas

As membranas usadas, em geral, devem ser trocadas após um período que varia entre três e cinco anos, dependendo das condições a que são submetidas durante o processo. Essas membranas descartadas representam uma preocupação ambiental, visto que precisam ser dispostas de alguma maneira no ambiente. Por outro lado, elas também representam uma oportunidade de recuperar algumas de suas propriedades remanescentes, provando que podem ser reutilizadas em alguma outra aplicação (Rodriguez *et al.*, 2002).

A tecnologia de osmose inversa vem sendo largamente utilizada há mais de vinte anos e, portanto, existe um grande estoque mundial de membranas usadas que não são mais apropriadas para o uso previsto inicialmente.

No parque industrial brasileiro, existem várias indústrias do ramo do petróleo que utilizam a osmose inversa para desmineralizar a água, produzindo um volume de elementos de membranas muito grande que é simplesmente descartado. Por outro lado, o Brasil possui um grande número de indústrias que são responsáveis pela geração de efluentes contaminados que, dificilmente, podem ser biodegradados utilizando lodos ativados com microrganismos e reagentes químicos. Estes efluentes precisam ser tratados antes de despejados nos ambientes aquíferos e nos solos, portanto, o reúso de membranas de osmose inversa para o tratamento destas correntes industriais constitui-se uma alternativa extremamente interessante.

Considerando esse grande estoque existente, torna-se essencial realizar pesquisas que tentem reconduzir essas membranas descartadas ao processo industrial, a fim de utilizá-las para outro propósito dentro do processo. Uma alternativa seria o reúso dessas membranas numa aplicação secundária que necessitasse uma menor qualidade do permeado, gerando benefícios tanto no âmbito ambiental (com a geração de menos resíduo industrial) como no

econômico, com a redução do tratamento de efluentes e de resíduos sólidos (Veza e Rodriguez-Gonzalez, 2003).

Além disso, o tratamento de efluentes por OI, para recuperação, reciclo ou descarte, está se tornando mais importante à medida que os recursos naturais diminuem e as leis ambientais tornam-se mais rigorosas.

Existem muitos poucos trabalhos publicados na literatura relacionados com o reúso de membranas de osmose inversa, os que existem apresentam apenas estudos preliminares.

Somado a este fato, os principais fabricantes de membranas, módulos e equipamentos de osmose inversa encontram-se nos Estados Unidos, Europa e Japão. Esses fabricantes possuem alguns poucos representantes no Brasil com conhecimento bastante limitado, acarretando uma quase total dependência de assistência técnica do exterior.

2.8 Principais Sistemas de Resfriamento Industriais

Na grande maioria dos processos industriais há a necessidade de resfriamento de equipamentos e maquinaria em geral que geram certa quantidade de calor durante sua operação. O fluido geralmente utilizado para dissipar esse calor gerado é a água, devido às suas características físicas – alto calor específico, baixa viscosidade, alta condutividade térmica e alta massa específica - além da facilidade de obtenção e a sua não-toxicidade. Após a sua utilização, pode-se eliminar a água do sistema, ou então, resfriá-la e reaproveitá-la no sistema de resfriamento.

Antigamente, era usual optar-se pela primeira alternativa (eliminação da água), porém, com a dificuldade crescente em obter-se água a custos reduzidos e com maiores rigores nas leis que regem a poluição de mananciais, chegou-se à conclusão de que o uso de circuitos semifechados de resfriamento seria a melhor solução. Desta forma, dentre os vários processos de resfriamento de água existente, surgiram as torres de resfriamento de água.

A torre de resfriamento é um equipamento que utiliza processos de evaporação e transferência de calor para resfriar a água.

Atualmente, existem quatro tipos básicos de sistemas de resfriamento de água: resfriamento em circulação aberta, sem o uso de torres; evaporação em ciclo semi-aberto, com uso de torres úmidas; resfriamento a ar, ou em ciclo fechado, com o uso de torres secas; e resfriamento híbrido.

De acordo com Ferraz (2007), a escolha de um deles para uma planta industrial depende de alguns fatores, tais como:

- ✓ quantidade de água disponível;
- ✓ qualidade da água a ser usada no sistema;
- ✓ temperatura da água;
- ✓ tipo de operação;
- ✓ capacidade do equipamento;
- ✓ limitação na qualidade do efluente industrial.

O tipo resfriamento em circulação aberta capta um grande volume de água, e depois de absorver o calor, a mesma é devolvida para a fonte. Atualmente, este tipo de sistema está sendo pouco usado, pois a legislação ambiental tem sido muito rígida em relação à poluição térmica causada pelo mesmo. Embora seja o sistema mais econômico para as empresas construtoras, é pouco utilizado em função do custo de operação, pois obriga a utilização de tubos fabricados em materiais mais estáveis quimicamente nos trocadores de calor, já que, em princípio, a água recebe pouco ou nenhum tratamento. Dessa forma, os equipamentos ficam submetidos a situações críticas, que vão desde incrustações e entupimentos por lamas até processos corrosivos (Dantas, 1988).

No sistema de resfriamento em circulação semi-aberta, ao contrário da refrigeração em ciclo aberto, a água do sistema de resfriamento não é descartada logo após ser utilizada na troca de calor com o condensador, sendo conduzida para uma torre de resfriamento (torre úmida), para ser resfriada e novamente utilizada.

O resfriamento utilizando torres úmidas se destaca pelo uso da água, pois a maior parte da água captada é consumida, não retornando a sua fonte original. Neste sistema, a água consumida se destina à reposição das perdas, que ocorrem principalmente por evaporação, arraste na corrente de ar e purga (Medeiros, 2003).

Há dois efeitos decorrentes da evaporação da água de resfriamento em sistemas do tipo circulação semi-aberta. O primeiro é que há perda de parte da água do sistema, implicando em reposição constante de água fria para que o mesmo possa funcionar continuamente. Outro efeito é o aumento da concentração de sais e de outras substâncias na água de recirculação, o que limita a sua reutilização.

Como a concentração dos íons dissolvidos (carbonatos, silicatos, sulfatos de cálcio ou magnésio, cloretos, entre outros) aumenta, pode ocorrer precipitação de certos sais e, por isso, as concentrações de muitas espécies químicas devem ser continuamente monitoradas e controladas. Este procedimento ajuda a evitar a formação de depósitos incrustantes no sistema de distribuição e a corrosão nas partes metálicas das torres de resfriamento e dos equipamentos que utilizam aquela água de resfriamento.

Devido à presença desses sais, de compostos nitrogenados e de luz pode ocorrer, ainda, o crescimento de microorganismos. Caso haja a adição de substâncias químicas para controlar o crescimento de microorganismos, estas substâncias podem dar origem a processos corrosivos.

O efeito de aumento da concentração de sais pode ser evitado pela remoção de parte da água, através de um procedimento de descarte denominado purga do sistema, também conhecida pelo termo inglês *blowdown*. Embora seus contaminantes não sejam os mais

críticos do ponto de vista ambiental, as águas de purga representam uma das maiores vazões do efluente para as estações de tratamento.

A parcela de água descartada mais a perda por evaporação são substituídas por um volume igual denominado água de reposição ou água de *make-up*.

Portanto, o consumo de água no sistema de resfriamento em circulação semi-aberta refere-se à soma de duas parcelas, segundo Elkind (1996); Dantas (1988) *apud* Nascimento (2004):

1) reposição das águas de purga, para manter a concentração de sais na água das torres de resfriamento dentro dos limites de interesse;

2) perdas decorrentes de processos evaporativos e arraste por ventos.

Quanto ao sistema de resfriamento a ar com circulação fechada, conhecido como resfriamento seco (torre seca), as perdas ambientais são menores, pois existem equipamentos que evitam as perdas por evaporação e as purgas verificadas nas torres úmidas. Dessa forma, a reposição da água e a descarga de efluentes são reduzidas, sendo considerada uma alternativa viável em regiões com problemas de escassez de água. O problema primordial nestes sistemas é a corrosão, e em alguns casos específicos, também pode haver erosão ou cavitação.

A última modalidade é o sistema de resfriamento híbrido, que é composto por partes do sistema a seco e por partes do úmido, podendo operar separadamente. É usado em regiões onde a água apresenta moderada escassez e em áreas urbanas que precisam ser protegidas das plumas. O sistema é mais caro que as torres úmidas, mas exige menor vazão de água de reposição (Llagostera, 2000).

As torres de resfriamento podem ser classificadas, ainda, de acordo com o processo de fornecimento de ar, podendo ser com tiragem mecânica ou natural.

Nas torres de tiragem natural, o ar é admitido apenas pela circulação atmosférica normal (torres atmosféricas) ou por movimentação causada pela diferença de massa específica

criada pelo ar frio fora da torre e o ar aquecido em seu interior (torres de aspiração do ar natural).

Nas torres de tiragem mecânica, são utilizados ventiladores para que o ar passe através do escoamento de água; se o ventilador estiver na base da torre, o ar é forçado através da torre, sendo esta classificada como torre de tiragem forçada; se o ventilador estiver no topo da torre, induz-se o ar através da mesma e esta é dita torre de tiragem induzida.

As torres de tiragem de ar induzida se subdividem em duas categorias, de acordo com o escoamento de ar em relação à água, que pode ser em contracorrente (*counter-flow*) ou escoamento cruzado (*cross-flow*).

Nas torres em corrente cruzada, a água cai verticalmente, enquanto que o ar é admitido pelas venezianas laterais ao longo de toda a estrutura lateral da torre, cruzando o fluxo de água em trajetória quase horizontal.

Nas torres em contracorrente, por sua vez, a água cai verticalmente da bacia de água quente até a bacia de água fria e o ar é admitido por venezianas laterais somente na base da torre, possibilitando uma trajetória vertical ascendente do ar até o topo da torre.

2.8.1 Problemas em sistemas de resfriamento

Os três principais problemas que ocorrem em um sistema de água de resfriamento são descritos a seguir.

Corrosão

Os feixes tubulares dos trocadores de calor e as demais tubulações do sistema são confeccionados em materiais metálicos, que possuem a tendência natural de retornarem ao seu estado mais estável, ou seja, à forma de óxidos e sais. A água de resfriamento reúne uma série de variáveis que favorecem a oxidação dos metais, ocasionando, dessa forma, a corrosão dos equipamentos (Kurita, 2004).

A corrosão é um processo eletroquímico, no qual se desenvolve uma diferença de potencial elétrico entre dois metais ou entre diferentes partes de um único metal. Independente de fatores externos, as águas são naturalmente corrosivas.

A extensão dos problemas depende de fatores tais como: composição da água (pH, sólidos dissolvidos e suspensos, sais e gases dissolvidos, crescimento biológico), interação entre a água e os materiais normalmente usados em sistemas de resfriamento, além de temperatura, taxa de transferência de calor, velocidade e tipo de fluxos (Drew, 1988).

Os processos corrosivos causam grandes prejuízos aos sistemas de água de resfriamento. Tais processos afetam de forma severa as tubulações e os equipamentos trocadores de calor reduzindo sua eficiência, causando vazamentos e diminuindo drasticamente a vida útil dos equipamentos. As principais características do processo corrosivo são os efeitos de dissolução do metal no ânodo e a redução do oxigênio no cátodo (Ferraz, 2007)

O pH da água de resfriamento é, em geral, um indicador de corrosão e incrustação, uma vez que o pH ácido favorece reações que provocam a corrosão, enquanto que o pH alcalino favorece a formação e precipitação de sais. Os métodos empregados para o controle da corrosão consistem na utilização de inibidores químicos que interferem nas reações que causam a corrosão, formando uma capa protetora nas superfícies metálicas que as protege do ataque corrosivo (Nace, 1995 *apud* Pollo, 2004).

Depósitos e incrustações

Os depósitos são caracterizados como materiais fracamente aderidos à superfície metálica, enquanto que as incrustações (*scaling*) são formadas por um depósito inorgânico de sais, óxidos e hidróxidos, mais duro e aderente. Devido à evaporação na torre, os sais inorgânicos podem se concentrar a tais níveis que o limite de solubilidade desses sais pode ser excedido, iniciando uma formação cristalina que tende a se depositar na superfície dos equipamentos e tubulações, promovendo as incrustações.

As incrustações e deposições podem causar redução no rendimento térmico, corrosão por deposição, diminuição da vida útil dos equipamentos, aumento dos custos de manutenção e paradas não programadas.

Os principais causadores de incrustação em sistemas de água de resfriamento são os carbonatos, sulfatos, silicatos e sais de ferro. O carbonato de cálcio é o principal agente causador de incrustação nos sistemas de refrigeração, formando depósitos altamente aderentes. A presença conjunta de silício e sais de magnésio e cálcio formam incrustações muito resistentes e de difícil remoção por processos químicos. Para evitar a formação de incrustações por silicatos deve-se controlar a concentração desses sais no sistema e na água de reposição. Os valores limites são determinados para cada tipo de sistema e tratamento químico adotado (Drew, 1988).

A taxa de formação de incrustações pode ser acelerada devido aos seguintes fatores:

- ✓ temperatura de superfície das tubulações - quanto maior a temperatura, mais favorecida é a incrustação;
- ✓ velocidade da água de resfriamento nas tubulações - quanto menor a velocidade, maior a taxa de incrustação;
- ✓ qualidade da água de reposição/resfriamento - quanto maior a concentração de sais, maior a tendência à formação de depósitos;
- ✓ tecnologia aplicada - dispersantes, inibidores de incrustação diminuem a incrustação.

Crescimento microbiológico

A qualidade físico-química da água de resfriamento, as faixas ótimas de temperatura e pH, a abundância de nutrientes, sais inorgânicos e matéria orgânica, além da presença de luz, propiciam, conjuntamente, um meio ideal para a proliferação de toda sorte de microrganismos, em especial algas, bactérias e fungos. Esses microrganismos dão origem aos

bioflocos, que se depositam ou aderem em toda superfície em contato com a água, originando um depósito endurecido, denominado de *slime*.

O termo *slime* é comumente empregado para designar todos os tipos de depósitos, que aparecem em determinados pontos dos sistemas de resfriamento, que não sejam incrustações ou acúmulo dos produtos de corrosão (Kurita, 2004).

A acumulação contínua e crescimento de microrganismos numa torre de resfriamento causam uma série de problemas, como corrosão, odor, deposição e incrustação e poluição ambiental. O controle microbiológico é feito através da adição de biocidas apropriados no circuito e utilização de água de reposição de boa qualidade (Drew, 1988).

2.8.2 Pré-Tratamento da Água de Reposição da Torre de Resfriamento

A água para reposição de sistemas de resfriamento deve passar por alguns processos de purificação para adequar sua qualidade. Os processos mais usuais são pré-cloração, clarificação e filtração. O sistema de pré-tratamento utilizado pela indústria em estudo é o de pré-cloração e clarificação, os quais já foram abordados anteriormente.

2.8.3 Qualidade das águas de reposição e de resfriamento da torre

A água de resfriamento (AR) é uma utilidade importante e, em muitos casos, essencial de uma indústria, portanto, um tratamento não adequado desta água pode trazer sérios problemas para o processo, assim como causar danos ambientais. A qualidade da água de resfriamento depende, dentre outros fatores, da qualidade da água de reposição (Pollo, 2004).

A elaboração de um programa de tratamento da água de resfriamento é baseada em dados obtidos teoricamente, extraídos de testes de bancada ou de plantas piloto, assim como através da experiência acumulada. Dessa forma, não existe uma regra geral a ser seguida; cada sistema de resfriamento (aberto ou fechado) apresenta características diferentes,

portanto, os programas de tratamento são elaborados após se estudar cada caso, não se admitindo soluções padronizadas (Kurita, 2004).

Sabe-se, entretanto, como regra geral, que não é interessante manter uma concentração muito elevada de sais na água de resfriamento, pois o sistema se torna ineficiente economicamente, necessitando de uma maior taxa de purga, o que implica em um aumento do consumo de água, geração de efluentes e perdas de produtos químicos pelo descarte (Drew, 1988).

A água de reposição ou de *make-up*, como discutido anteriormente, é aquela adicionada na torre a fim de repor a água perdida por evaporação, purga e respingo. A qualidade da água de reposição adicionada afeta diretamente a eficiência da torre de resfriamento.

De acordo com Degrémont (1991), essa água pode conter os seguintes compostos prejudiciais:

- ✓ sólidos suspensos, os quais podem ser removidos por tratamento adequado, a fim de prevenir seu depósito em pontos do sistema onde a vazão é menor;
- ✓ matéria coloidal instável que pode se transformar em um adesivo ou gel adsorvente através de um pequeno aumento de temperatura ou concentração.

Caso não seja submetida a um tratamento químico adequado, certamente ocorrerão problemas de incrustação, corrosão e acúmulo biológico nos materiais da torre, por isso é importante o acompanhamento contínuo dos parâmetros que medem a qualidade desta água (Pollo, 2004).

2.8.4 Qualidade da água de purga da torre

Como visto anteriormente, a purga representa a quantidade de água descartada do sistema para controlar a concentração de sais ou outras impurezas contidas na água de recirculação das torres de resfriamento.

Portanto, purga é um termo utilizado para identificar a água que é drenada da bacia da torre de resfriamento visando reduzir o acúmulo de poluentes na água circulante. Com a evaporação, ocorre a concentração dos contaminantes na água, como os sólidos dissolvidos. Promovendo a purga e adicionando água nova, o nível de sólidos dissolvidos na água pode ser controlado, reduzindo assim a formação de incrustação mineral e corrosão na torre. A eficiência térmica e a vida útil do equipamento são itens diretamente relacionados com a qualidade da água circulante na torre.

A purga da torre é, em geral, um efluente caracterizado como inorgânico, que deve, portanto, ser minimizado. Além disso, existem limites de concentração para o descarte dos efluentes inorgânicos impostos pela legislação que devem ser obedecidos, portanto, observa-se a importância do tratamento e de pesquisas referentes ao possível reúso desta corrente no processo.

As impurezas dissolvidas na água são medidas em termos de ciclos de concentração, C, que é um parâmetro frequentemente usado para determinar a quantidade de água que deve ser removida do sistema de resfriamento e também para se definir a relação existente entre a qualidade da água de reposição e de purga.

O uso mais eficiente da água ocorre quando o ciclo de concentração aumenta e a taxa de purga diminui, para tanto é necessário um bom tratamento da água de resfriamento, bem como de uma boa qualidade da água de reposição.

Nas condições de equilíbrio, a carga de sais ou outras impurezas que entram no sistema deve ser igual à carga que sai, sendo a variação da purga o meio de controle da concentração da água dentro da torre. O ciclo de concentração adequado para um dado

sistema é determinado por seu projeto, características da água, parâmetros operacionais e pelo programa de tratamento adotado (Betz, 1991).

Embora na literatura haja recomendações (Eble e Feathers, 1992) para uso de águas até concentrações elevadas de espécies químicas, o que possibilitaria um aumento bastante significativo do número de ciclos, este aumento está associado necessariamente à adição de substâncias químicas às águas de purga de torres de resfriamento, para evitar precipitação de sais, corrosão, com riscos de operação associados.

Este tratamento, por um lado, permitiria um maior número de ciclos e maior utilização de águas de purga, com conseqüente redução dos custos de captação. Mas, por outro lado, implicaria, necessariamente, em aumento nos custos de tratamento das águas de rejeito, devido à maior concentração de substâncias químicas oriundas do sistema de resfriamento e, também, das substâncias químicas adicionadas à água. Há também os custos ambientais associados ao tratamento e/ou disposição do rejeito (concentrado) do processo de osmose inversa.

A eliminação ou redução da necessidade de purgas das águas de torres de resfriamento é possível se parte da água de circulação do sistema de resfriamento for tratada, reduzindo ou mantendo constante a concentração da espécie contaminante (Nascimento, 2004).

2.9 Considerações Finais

Pelo exposto até o presente momento, pode-se ter conhecimento da abrangência da proposta deste trabalho, o qual engloba questões atuais preocupantes, as quais necessitam de estudos e alternativas viáveis a fim de minimizar e/ou evitar futuros problemas, tais como a escassez de água potável, a poluição e degradação de mananciais, bem como o aumento da geração de resíduos sólidos.

O presente trabalho busca, portanto, como objetivo principal, desenvolver uma alternativa ambiental e economicamente viável para a minimização da captação de água e geração de efluentes, através do reúso de correntes de água, além da minimização da geração de resíduos sólidos, a partir do reúso destes no próprio processo produtivo do qual foram descartados, aumentando o ciclo de vida destes produtos.

Capítulo 3 - Metodologia de Trabalho

A descrição da metodologia de trabalho está dividida em quatro etapas, sendo a primeira referente à fase de testes, em escala de bancada, realizados no Laboratório de Separação por Membranas da UFRGS, a fim de caracterizar as membranas descartadas em relação ao fluxo permeado e à retenção salina, bem como realizar testes preliminares para avaliar as condições das membranas e do efluente a ser tratado posteriormente em escala piloto. A segunda etapa consiste no projeto e na montagem da planta piloto, destacando-se as características das membranas que serão utilizadas nos testes, a descrição da torre de resfriamento de onde a água de purga foi captada, as características das águas de purga e *make-up* da torre, o procedimento de preparação das soluções a serem adicionadas ao processo, o método para a realização das medidas de SDI, além de enfatizar os procedimentos para a caracterização das membranas e para as limpezas físicas e químicas destas. A terceira etapa destaca a metodologia empregada para a operação da unidade piloto, com as condições operacionais aplicadas ao sistema a fim de se obterem os resultados esperados. Por fim, a quarta etapa faz uma breve descrição a respeito do sistema de osmose inversa industrial, destacando suas principais características e equipamentos constituintes. Parte deste trabalho foi desenvolvida no setor de Utilidades da Indústria Petroquímica Braskem – Unidade de Insumos Básicos (UNIB), em Triunfo, junto à torre de resfriamento localizada na área 48 do Setor de Utilidades.

3.1 Testes de Bancada

No sistema de bancada de osmose inversa do Laboratório de Separação por Membranas da UFRGS (Lasem), foram avaliadas as características e a eficiência de limpeza das membranas de poliamida descartadas do processo de desmineralização por osmose inversa industrial. Além disso, foram realizados testes com o efluente (purga) da torre de resfriamento industrial, a fim de analisar o fluxo permeado e a retenção salina apresentados pelas membranas.

O sistema de bancada de osmose inversa utilizado para a realização dos testes pode ser visto na Figura 3.1 e a representação esquemática do sistema é mostrado na Figura 3.2.

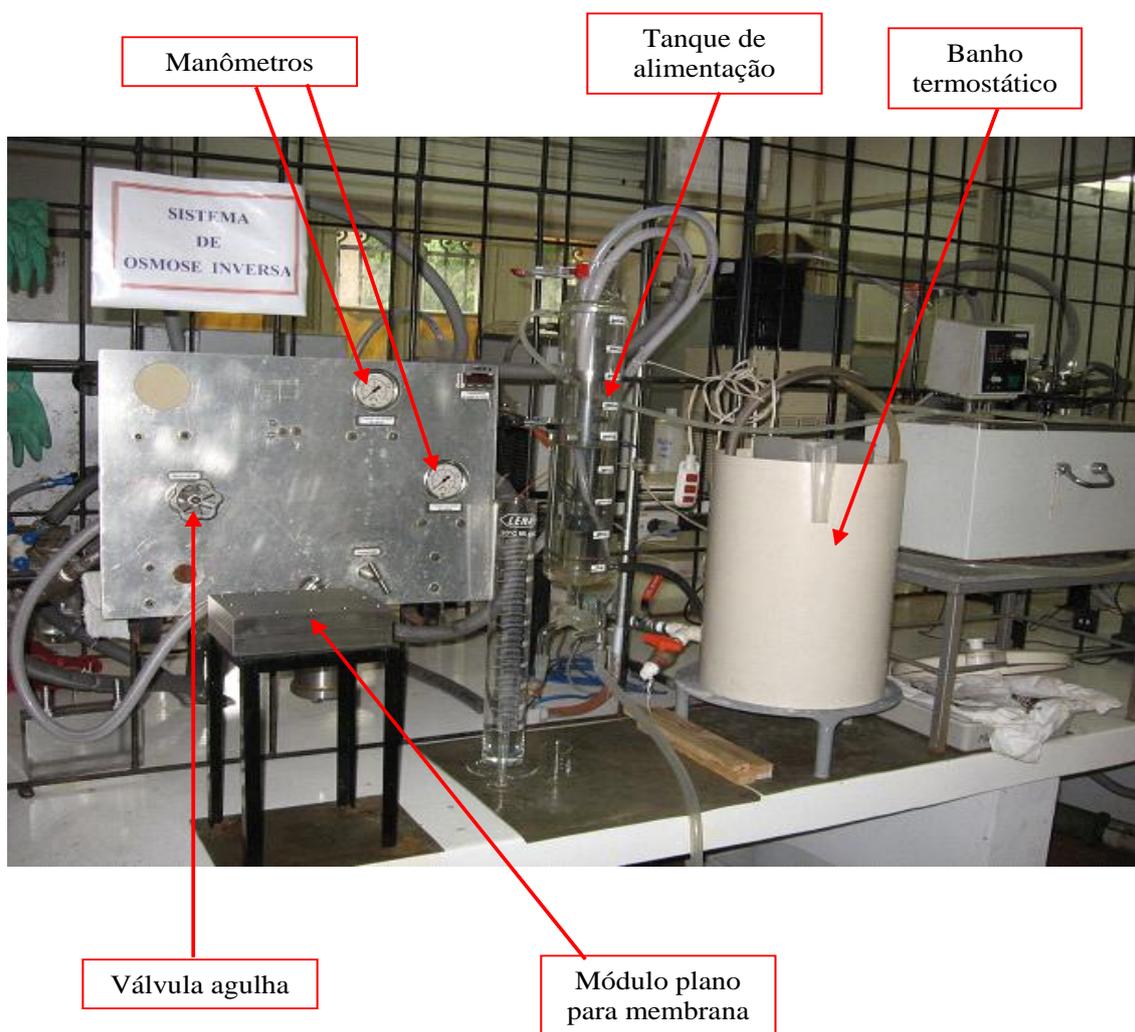


Figura 3.1. Fotografia do sistema de bancada de osmose inversa no Laboratório de Separação com Membranas/DEQUI/UFRGS.

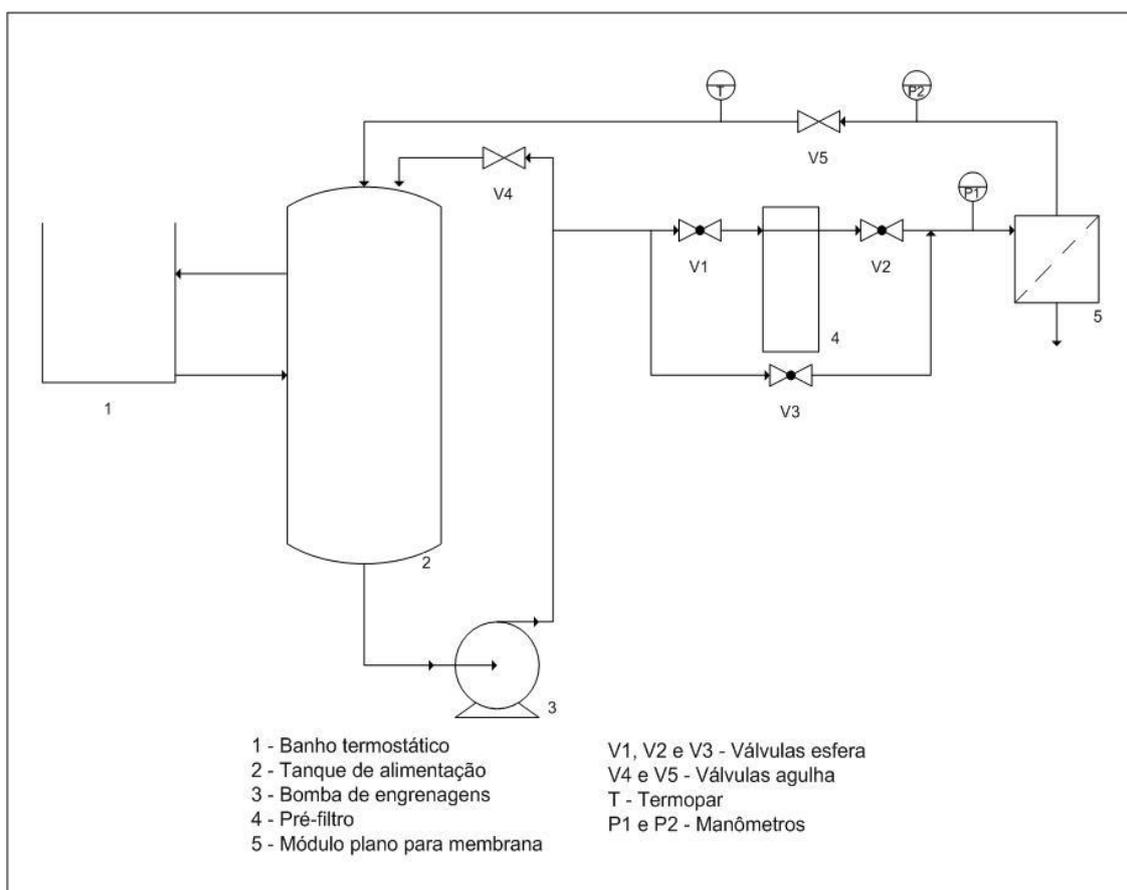


Figura 3.2. Representação esquemática do sistema de bancada de OI.

Como pode ser visto na Figura 3.2, o sistema consiste dos seguintes equipamentos:

- ✓ um banho termostático (1), marca *Lauda*, com reservatório de 20 L, controle analógico de temperatura, precisão de 2°C, que opera na faixa de temperatura de 20 a 100°C;
- ✓ um tanque de alimentação de vidro (2), com capacidade de 2 L.
- ✓ uma bomba de engrenagens (3), fabricada pela *Procon*, construída em aço inoxidável e grafite, fornecendo uma pressão máxima de 17,23 bar e vazão máxima de $7,89 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$;
- ✓ um pré-filtro (4), da marca *Cuno* e fabricante *Engefiltros*, constituído de uma carcaça de aço inoxidável e elemento filtrante de polipropileno de 1 μm ;

- ✓ um módulo plano para a membrana (5), dividido em duas partes, ambas fabricadas em aço inoxidável, cuja representação esquemática é mostrada na Figura 3.3. Na parte superior, a corrente de alimentação é distribuída uniformemente, por meio de uma canaleta distribuidora, sobre uma área permeável de 0,006105 m². Na parte inferior, a membrana é suportada por uma placa de aço inoxidável sinterizado, por onde escoa a corrente permeada. Dois anéis de vedação são responsáveis pela vedação entre as partes superior e inferior do módulo;

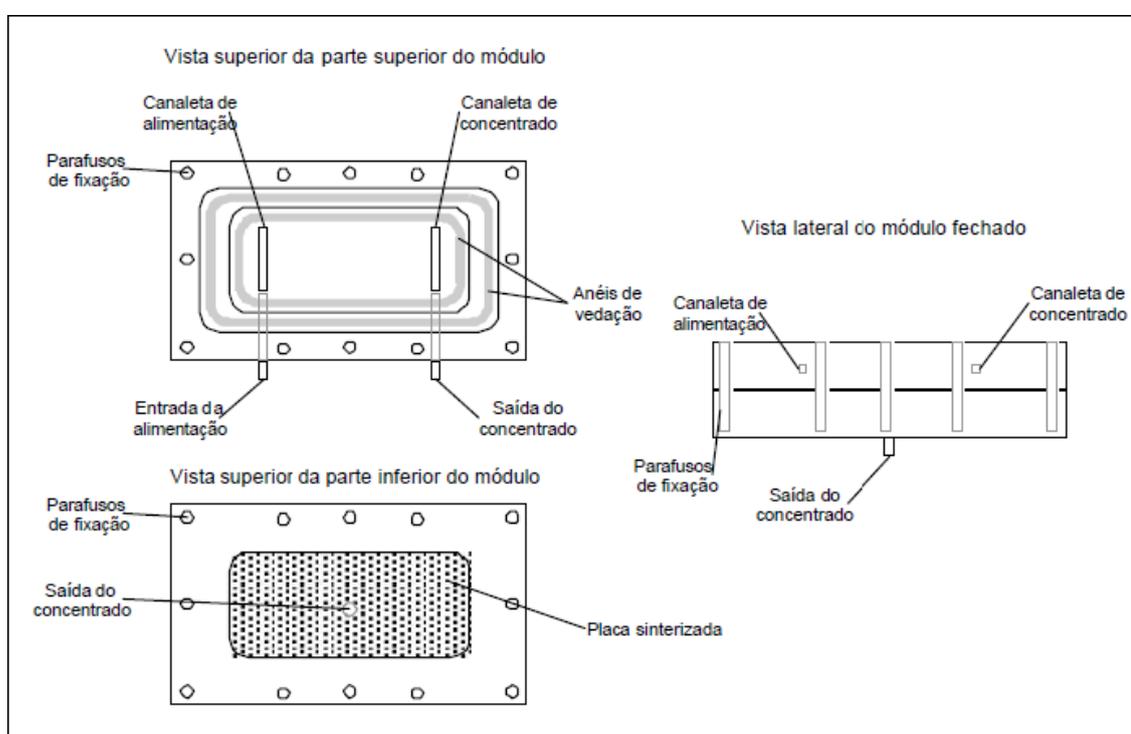


Figura 3.3. Desenho esquemático do módulo para membrana plana: vista superior, vista inferior e vista lateral.

- ✓ três válvulas tipo esfera (V1), (V2) e (V3), fabricadas pela empresa *Valmicro*, de ½ polegadas;
- ✓ duas válvulas tipo agulha (V4) e (V5), da empresa *Triunion*, de ½ polegada, de aço inoxidável 316;

- ✓ um termopar (T) do tipo J, com limites de erro padrão de $\pm 2,2$ °C ou $\pm 0,75\%$. Este envia um sinal para um indicador de temperatura modelo *West 2300*, com graduação decimal em graus Celsius;
- ✓ dois manômetros (P1) e (P2), de aço inoxidável, localizados nas correntes de alimentação e concentrado, respectivamente, medem as pressões na entrada e na saída do módulo. Os manômetros da marca *Wika* possuem escala de 0 a 40 kgf·cm⁻² (600 psi).

A solução do tanque (2) alimenta o sistema pela ação da bomba (3). A válvula (V4) regula a vazão que alimenta o sistema através da recirculação da solução ao tanque de alimentação. As válvulas (V1), (V2) e (V3) permitem a opção do uso de pré-filtro (4), como *by-pass* do sistema. A válvula (V4) juntamente com a (V5) são responsáveis pela regulagem da vazão e pressão de alimentação do sistema. Através dos manômetros (P1) e (P2), são medidas as pressões de entrada e saída do módulo.

O objetivo destes testes em escala de bancada foi verificar a eficiência de limpeza das amostras de membranas descartadas, para tanto, empregaram-se etapas de limpeza ácida e alcalina e tratamento com bissulfito de sódio. Também foi realizada uma análise das condições das membranas e do efluente a ser tratado, a fim de que os resultados servissem como testes preliminares para avaliação das condições do sistema antes do início dos testes em escala piloto.

Para tanto, procurou-se reproduzir condições idênticas ou similares ao processo industrial utilizando, por exemplo, os mesmos produtos químicos empregados pela empresa, isto é, a solução ácida foi preparada com ácido cítrico e hidróxido de amônio, a solução alcalina com hidróxido de sódio e o tratamento químico foi realizado utilizando o bissulfito de sódio como agente redutor.

A amostra de membrana a ser analisada foi retirada de um módulo em espiral proveniente do sistema de osmose inversa industrial. Este módulo foi cortado transversalmente em três partes e dividido ao meio na direção longitudinal, possibilitando

retirar diferentes partes de membrana para os testes, conforme apresentado na Figura 3.4. Este módulo havia sido conservado com uma solução bactericida (Kathon WT 1,5%) no momento em que foi retirado do sistema de osmose inversa, permanecendo úmido até a realização dos testes.



Figura 3.4. Fotografia de uma parte do módulo espiral da membrana dividido ao meio.

O procedimento experimental consistiu nas seguintes etapas:

- a) medidas do fluxo permeado de água e da retenção salina inicial da membrana, nas pressões de 6 e 8 bar;
- b) limpeza do sistema com bissulfito de sódio;
- c) medidas do fluxo permeado e da retenção salina, nas pressões de 6 e 8 bar;
- d) testes com efluente da torre de resfriamento (purga da torre);
- e) medidas do fluxo permeado e da retenção salina, nas pressões de 6 e 8 bar;
- f) limpeza alcalina do sistema com NaOH;
- g) medidas do fluxo permeado e da retenção salina, nas pressões de 6 e 8 bar;

- h) limpeza química do sistema com ácido cítrico e hidróxido de amônio;
- i) medidas do fluxo permeado e da retenção salina, nas pressões de 6 e 8 bar.

A sequência do procedimento experimental e a escolha dos valores das variáveis utilizadas nos testes foram feitas de acordo com trabalhos e pesquisas anteriormente realizados neste sistema de bancada e que mostraram resultados satisfatórios.

O sistema operava em fluxo contínuo e escoamento tangencial, recolhendo-se o permeado e recirculando o concentrado, com o consequente aumento da concentração de espécies químicas na água de alimentação. Através da recirculação do concentrado, procurou-se verificar a redução do fluxo de permeado através da membrana em função do tempo e do aumento da concentração de sais na corrente de alimentação.

As medidas de fluxo permeado foram feitas com água destilada e as de retenção salina com a água de alimentação da osmose inversa (água filtrada) fornecida pela empresa. As condições operacionais de limpeza e do tratamento químico aparecem na Tabela 3.1. importante ressaltar que as limpezas devem ser realizada com pressões pequenas ou próximas de zero.

Tabela 3.1. Condições operacionais das limpezas e do tratamento químico

Tratamento com Bissulfito de Sódio (<i>Nuclear</i> e P.A.)			
Pressão (bar)	4	Concentração (g·L ⁻¹)	10
Temperatura (°C)	25	Duração do tratamento (h)	1
Vazão (L·h ⁻¹)	240		
Limpeza alcalina com NaOH (<i>Synth</i> e P.A.)			
Pressão (bar)	0	pH	10 - 10,5
Temperatura (°C)	25	Duração do tratamento (h)	0,25
Vazão (L·h ⁻¹)	200		
Limpeza química com Ácido Cítrico (<i>Synth</i> e P.A.) e Hidróxido de Amônio (<i>Quimibrás Indústrias Químicas</i> e P.A.)			
Pressão (bar)	0	Concentração	1,7% Ácido Cítrico (pH 4,0)
Temperatura (°C)	25	Duração do tratamento (h)	0,33
Vazão (L·h ⁻¹)	200		

O fluxo permeado foi calculado utilizando-se um volume coletado de 0,01 L, uma área do módulo da membrana igual a 0,006105 m² e o tempo foi medido com o auxílio de um cronômetro, em função da coleta de 10 mL de permeado, determinando-se o fluxo através da razão entre o volume de permeado recolhido, o tempo gasto na coleta e a área de membrana.

3.2 Projeto e Montagem da Unidade Piloto

O projeto da unidade piloto envolveu as seguintes etapas:

- a) definição dos equipamentos necessários para a planta piloto, o projeto destes equipamentos (dimensões, material) e o estudo da melhor disposição de cada um deles ao longo da planta;
- b) compra dos equipamentos necessários e montagem da planta piloto;

- c) pré-operação dos equipamentos constituintes da planta e verificação dos procedimentos de operação, além de testes preliminares com a água de purga e da alimentação da osmose inversa, caracterização das membranas em relação ao fluxo permeado e à retenção salina e tratamento químico com as membranas;
- d) testes na unidade piloto: esta etapa consiste no desenvolvimento de técnicas para o reúso das membranas e de correntes de processo, como por exemplo a corrente de purga da torre de resfriamento em diferentes processos industriais.

3.2.1 Características das membranas

Os dados fornecidos pelo fabricante referente às membranas a serem utilizadas para os testes são mostrados na Tabela 3.2, sendo que é importante ressaltar que estes são dados das membranas novas. O presente trabalho realizou testes com as membranas descartadas, ou seja, membranas que já foram utilizadas anteriormente no processo de desmineralização de água, no mínimo com três anos de uso contínuo no processo. Portanto, algumas de suas características poderão apresentar valores diferentes dos mostrados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2. Dados referentes às membranas novas fornecidos pelo fabricante.

DADOS DAS MEMBRANAS	
Modelo	8040-ACM1-TSA - <i>Trisep</i>
Material	Membrana Composta de Poliamida Aromática
Configuração	Módulo espiral, envolto em fibra de vidro
Área (m ²)	33,4
Máxima vazão da alimentação (m ³ ·h ⁻¹)	18,0
Faixa de pH da alimentação	4 - 11
Faixa de temperatura de operação recomendada (°C)	2 – 45
Faixa de pressão recomendada (bar)	7 - 21
Máximo valor de pressão suportado (bar)	41
Limite de tolerância ao cloro (ppm)	< 0,1
Máximo SDI (15 minutos)	5,0
Limite máximo de turbidez (NTU)	1,0
Média de rejeição (% NaCl)	> 99,5

As membranas que serão utilizadas neste trabalho encontram-se estocadas no pátio da empresa, conservadas com agente biocida (*Kathon WT*, 1%). No entanto, a maioria das membranas encontra-se estocada sem nenhuma técnica de conservação específica, gerando um grande volume de resíduo industrial, simplesmente descartado, como apresentado na Figura 3.5.



Figura 3.5. Módulos de membranas de OI descartadas do processo, dispostas no pátio da empresa

3.2.2 Descrição da torre de resfriamento

A torre de resfriamento de onde foi coletado o efluente para os testes é uma torre do tipo tiragem induzida de ar, com fluxo cruzado. A água a ser resfriada é bombeada para o topo da torre, de onde é distribuída sobre o recheio. A temperatura varia de 45°C a 30°C. A água aquecida a 45°C espalha-se, de maneira uniforme, por toda a área transversal da torre, enquanto os ventiladores axiais succionam o ar através da água que está caindo sobre o recheio, provocando, com isso, a evaporação. O ar entra na torre pelas venezianas laterais, percorrendo horizontalmente o enchimento até atingir o eliminador de respingos, de onde é expulso para a atmosfera. A água resfriada, então a 30 °C, é armazenada na bacia da torre, de onde retorna novamente ao processo. As Figuras 3.6 e 3.7 mostram, respectivamente, uma representação esquemática de uma torre de resfriamento de tiragem induzida e uma fotografia da torre de resfriamento localizada na indústria.

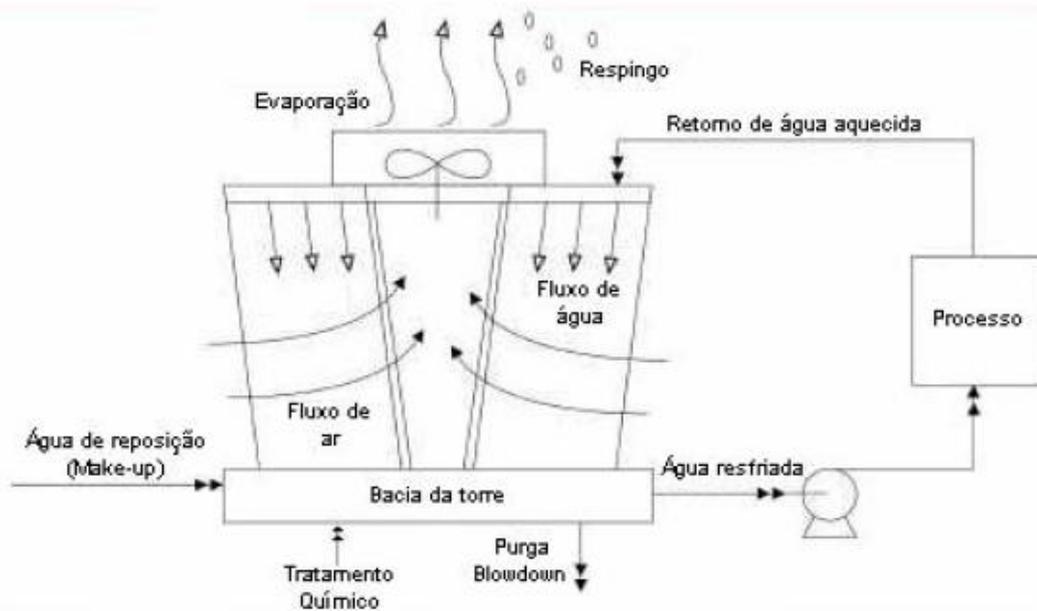


Figura 3.6. Representação esquemática de uma torre de resfriamento de tiragem induzida, com as correntes de entrada (água de reposição e tratamento químico) e de saída (evaporação, respingos e purga) do processo.



Figura 3.7. Fotografia da torre de resfriamento de tiragem induzida localizada na indústria.

3.2.3 Características da água de purga e da água de *make-up* da torre de resfriamento

A partir de estudos prévios foram propostos os equipamentos e instrumentos necessários para o pré-tratamento da corrente de purga da planta piloto, a fim de garantir uma melhoria na qualidade do efluente que alimentava o módulo de osmose inversa. O objetivo da existência de um pré-tratamento no sistema é estender o período entre limpezas e entre a troca de membranas, protegendo-as de incrustações e outros problemas indesejáveis e, além disso, alcançar um permeado de qualidade igual à água clarificada.

O estudo preliminar para determinação do pré-tratamento foi baseado nas características da qualidade da água da purga e de reposição, fornecidas pela empresa. A água de purga da torre ou *blowdown* é um efluente caracterizado como inorgânico, que representa um grande volume enviado à estação de tratamento de efluentes e, portanto, deve ser minimizado. Já a água de reposição ou *make-up* da torre de resfriamento é composta por água clarificada (AC), a qual é adicionada água de rejeito da osmose inversa. A vazão do rejeito da osmose inversa é de aproximadamente 8% da vazão total de água clarificada.

Como anteriormente mencionado, o objetivo deste estudo é tratar a água de purga e retorná-la à torre com padrões de qualidade da água de reposição, isto é, água clarificada. Para isto, devem ser observados os valores máximos admissíveis de alguns parâmetros da água de reposição, fornecidos pela empresa. Também é importante o conhecimento das principais características da água de purga que será tratada.

Os principais parâmetros de caracterização da corrente de purga e de *make-up*, bem como seus valores médios para os anos de 2007, 2008 e 2009 e de controle foram fornecidos pela empresa e podem ser verificados nas Tabelas 3.3 e 3.4, respectivamente. Os equipamentos selecionados para constituir a planta piloto deveriam atender satisfatoriamente ao tratamento do efluente analisado (purga da torre), de modo que os limites máximos dos parâmetros fornecidos pela empresa para água clarificada não fossem ultrapassados, permitindo assim, o perfeito funcionamento do sistema.

Tabela 3.3. Principais parâmetros de controle para a corrente de purga.

Média	Turbi- dez [NTU]	pH	Cond. Elétrica [μ S/cm]	Sílica [ppm]	DQO Mn [ppm]	SS [ppm]	Cl ⁻ [ppm]	SO ₄ [ppm]	Dureza-T [ppm]
2007	13	8,5	1438	165	22,2	11	183	287	400
2008	14	8,4	1426	150	20,6	12,9	192	219	375
1ºsem 2009	14	8,4	1892	166	23,3	16,9	296	243	482
Controle	< 30	8 - 9	< 4000	< 220	< 30	< 30	< 400	< 400	-

Tabela 3.4. Valores médios dos principais parâmetros de controle para a água de reposição (*make-up*) para os anos de 2007, 2008 e primeiro semestre de 2009.

Média	Turbidez [NTU]	pH	Cond. Elétrica [μ S/cm]	Sílica [ppm]	DQO Mn [ppm]	SS [ppm]	Cl ⁻ [ppm]	SO ₄ [ppm]	Dureza-T [ppm]
2007	1	7,0	185	21,8	2	1,1	16	27,1	46
2008	1	7,1	199	20,6	2	1,5	20	24,4	47
1ºsem 2009	1	7,4	213	20,0	3	0,9	23	17,8	49

3.2.4 Preparação das soluções adicionadas ao processo

Nesta etapa inicial, o preparo das soluções que foram adicionadas ao processo com o intuito de minimizar a degradação da membrana foi baseado nas informações do fabricante e dos técnicos da empresa. Contudo, em função dos resultados obtidos e da qualidade do efluente e do permeado desejada poderiam ser feitas adaptações e/ou modificações.

Preparação do agente redutor

O agente redutor é a solução de bissulfito de sódio (NaHSO₃), nome comercial Kuriverter EC-702, fornecida pela empresa Kurita, grau de pureza comercial, podendo ser também utilizado outros agentes redutores como forma alternativa.

O cloro livre (Cl₂), o íon hipoclorito (ClO⁻) e o dióxido de cloro (ClO₂), são fortes agentes oxidantes que podem atacar as membranas de poliamida e, portanto, devem ser

eliminados da água que circula pelo sistema. Além disso, o ácido hipocloroso (HOCl), em equilíbrio com o cloro livre (Cl₂), também pode atacar esse tipo de membrana.

O HOCl e o ClO₂ são utilizados como agentes desinfetantes no pré-tratamento de água. Há, no entanto, a possibilidade de passagem destas substâncias pelos filtros, bem como o ClO⁻, que é formado pela reação de oxidação com o ClO₂. Além disso, também há a presença de alumínio e ferro (que catalisam a reação de oxidação da membrana) na água de alimentação. É necessário, portanto, que se garanta uma concentração nula dessas substâncias na superfície da membrana.

A equação que rege a ação do bissulfito sobre o HOCl é mostrada na equação 3.1.



É importante salientar que as concentrações de NaCl e H₂SO₄ são da ordem de 0,1 ppm, no máximo, praticamente não interferindo na condutividade ou pH da alimentação.

A concentração da solução de agente redutor foi determinada de acordo com a qualidade da água que alimenta a planta piloto. Para a água de purga coletada da torre de resfriamento em estudo, a concentração de cloro livre foi de aproximadamente 1 ppm. A eliminação deste da corrente de alimentação do sistema foi feita a partir da reação com bissulfito de sódio, injetado a uma concentração de 1,5%, conforme as informações do fabricante, à jusante do filtro de areia e à montante do filtro de cartucho, para uma vazão de 1,59 m³·h⁻¹ (7 gpm) de água de alimentação. Optou-se por uma dosagem conservadora, garantindo, dessa forma, que não haveria presença de oxidantes na corrente.

Segundo recomendações da empresa, o tanque de preparo do produto deveria ser limpo periodicamente, removendo-se os insolúveis acumulados no fundo do mesmo. A solução deveria ser preparada e ajustada para que permanecesse, no máximo, três dias dentro do tanque, a fim de evitar a alteração de suas propriedades.

A regulagem da bomba dosadora foi realizada de acordo com instruções do fabricante e da empresa, mas poderia ser regulada de acordo com a necessidade do processo.

Preparação do agente anti-incrustante

Ao alcançar 100% de saturação, qualquer sal presente em solução começa a precipitar. Este precipitado se deposita sobre as membranas, ocasionando inicialmente um aumento de concentração na superfície da membrana. Esta incrustação pode crescer até obstruir o canal de escoamento do concentrado, ocasionando perda de fluxo e de qualidade do permeado, assim como outros danos físicos às membranas. Os agentes anti-incrustantes mantêm os sais em solução acima de 100% de saturação.

O agente anti-incrustante utilizado neste estudo é uma solução denominada *Tripol* 9013 (nome comercial), da empresa *Trisep*, com grau de pureza comercial, que é o mesmo produto utilizado pela Braskem em escala industrial para prevenir incrustações nas membranas de osmose inversa. Este produto possui em sua composição: ácido poliacrílico, água e ácido organo-difosfônico, sendo que seu pH varia entre 3,0 e 4,0.

De forma análoga ao agente redutor, a concentração de *Tripol* foi determinada de acordo com a qualidade da água que alimenta a planta piloto. Isto é, para a água de purga coletada da torre de resfriamento em estudo, com uma concentração média de sólidos solúveis de 12 ppm, a dosagem deste produto, segundo informações da empresa, deveria ser de 12 ppm na alimentação do sistema. Portanto, considerando um volume de produto no tanque de preparo igual a 40 L, a fim de garantir a duração do produto pelo tempo necessário, uma vazão de alimentação de $1,59 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ (7 gpm) e os dados referentes ao preparo da solução de *Tripol* fornecidos segundo instruções da empresa, foram adicionados 4 L de *Tripol* misturados com 36 L de água filtrada no tanque.

Da mesma forma que o recomendado para o agente redutor, o tanque de preparo deste produto deveria ser limpo periodicamente, removendo-se os insolúveis acumulados no fundo do mesmo. A solução deveria ser preparada e ajustada para que permaneça, no máximo, três dias dentro do tanque, a fim de evitar a alteração de suas propriedades.

A regulagem desta bomba dosadora também é realizada de acordo com instruções do fabricante e da empresa.

3.2.5 Medidas de SDI

O procedimento de medição de SDI deve seguir a norma ASTM Standard D4189, listada a seguir.

- a) regula-se a pressão na válvula reguladora para 30 psig;
- b) deixa-se circular um pouco de água antes de instalar a folha do filtro Millipore;
- c) abre-se a câmara do suporte e instala-se a folha do filtro de 0,45 μm ;
- d) coloca-se o anel de vedação e fecha-se o suporte;
- e) purga-se o ar;
- f) abre-se a válvula de tomada de amostra que alimenta o aparelho e mede-se o tempo requerido para coletar 500 mL, o que corresponde ao t_0 da equação para o cálculo do SDI, segundo mostrado na equação 2.1;
- g) mantém-se a água escoando pelo filtro por 15 minutos;
- h) após 15 minutos, mede-se novamente o tempo requerido para coletar 500 mL, o que corresponde ao t_{15} mostrado na equação 2.1 para o cálculo do SDI.

3.2.6 Procedimento de caracterização das membranas

A caracterização das membranas é essencial para se determinar o estado em que elas se encontram, ou seja, seu fluxo permeado e sua capacidade de retenção salina. Essas propriedades são importantes, uma vez que as membranas usadas nos testes já foram utilizadas no processo de desmineralização de água e, portanto, não apresentam mais suas

características iniciais. A caracterização das membranas deve ser feita para todos os módulos utilizados durante os testes, com duração de aproximadamente um dia, sendo indicada antes e após as seguintes etapas:

- ✓ testes com efluentes;
- ✓ limpezas ou tratamentos químicos.

A seguir serão descritos os procedimentos utilizados para determinação do fluxo de permeado e retenção salina no sistema piloto.

Procedimento para medidas de fluxo de permeado e retenção salina

As medidas de fluxo de permeado e retenção salina podem ser efetuadas simultaneamente durante a etapa de caracterização. O procedimento a ser seguido é idêntico em ambos os casos e segue o descrito a seguir.

A mangueira de alimentação do sistema piloto deve ser conectada a algum ponto da área que fornecer água filtrada, pois esta é a água mais limpa que se encontra próxima à unidade piloto. É importante ressaltar que a água filtrada deve passar pelo sistema de pré-tratamento da unidade piloto para minimizar problemas de incrustação.

Durante este procedimento, as válvulas esferas de entrada e saída da retrolavagem do filtro de areia, bem como as de sucção da bomba de alimentação proveniente do tanque de limpeza e de enchimento do mesmo, além da válvula esfera de *by-pass* do filtro de cartucho devem permanecer fechadas.

A mangueira da corrente do concentrado deve ser direcionada para a bacia da torre e a mangueira da corrente do permeado deve ser direcionada para a canaleta de efluente inorgânico.

As válvulas de controle do sistema e a válvula localizada no ponto de coleta de água filtrada regulam as pressões e vazões de operação. Nesta etapa, o ideal é operar a uma pressão

transmembrana máxima de 12 bar (segundo orientações da empresa e de acordo com a capacidade da bomba), ou em uma pressão inferior, desde que a caracterização seja sempre feita neste mesmo valor. Deve-se atentar, também, para os valores das vazões de alimentação e reciclo, para que operem dentro de uma faixa que não provoque uma elevada perda de carga no sistema ou o desgaste demasiado da membrana. É importante ressaltar, ainda, que assim como para a pressão, as caracterizações devem sempre ser realizadas nos mesmos valores de vazões estipulados na primeira caracterização.

3.2.7 Lavagem física da membrana de OI – *Flushing*

A utilização de membranas para o tratamento de efluentes ocasiona o inevitável acúmulo de substâncias na superfície das mesmas ao longo da operação. Assim, a fim de evitar a formação de fenômenos como o *scaling* e o *fouling*, uma rotina periódica de limpeza deve ser incorporada na operação do sistema de membranas como uma medida preventiva.

3.2.8 Lavagem química da membrana de OI

A limpeza química do sistema é realizada visando a remoção de incrustantes, que possam comprometer o desempenho do sistema, porém o rejeito de sais e a perda de carga são os parâmetros mais determinantes.

Uma vez que se pretende reproduzir condições idênticas à operação industrial da empresa, são utilizados, durante a limpeza química, os mesmos produtos químicos empregados por esta, os quais são os apresentados a seguir.

- a) Ácido cítrico 2%: cujo objetivo é a remoção de óxidos metálicos, carbonato de cálcio (CaCO_3) e colóides orgânicos em baixo pH (3,5).
- b) Dodecilsulfato de sódio 0,6%: cujo objetivo é a remoção de sílica, colóides inorgânicos e matéria orgânica em pH elevado (11).

- c) *Kathon WT 1%*: nome comercial para o biocida utilizado, cujo objetivo é a desinfecção e remoção de contaminantes bacteriológicos.

Segundo procedimento aplicado na empresa recomenda-se a lavagem química das membranas sempre que:

- ✓ a vazão de permeado seja 20% inferior à inicial;
- ✓ a pressão transmembrana seja de 15 a 20% superior à inicial.

Durante esta etapa, o tanque de limpeza do sistema piloto deve estar cheio com água do permeado e, então, se prepara a solução de produto desejado. Ao iniciar a limpeza, as mangueiras da corrente do concentrado e do permeado devem ser direcionadas para retorno ao tanque de limpeza. O controle da vazão é realizado com a válvula de controle, regulada para uma pressão máxima de entrada no vaso de pressão do sistema para 50 psi (3,5 bar), sendo que a leitura é feita no manômetro.

Durante este procedimento, as válvulas esferas de entrada e saída da contra-lavagem do filtro de areia, bem como as de sucção da bomba de alimentação, de enchimento do tanque de limpeza, além da válvula esfera de *by-pass* do filtro de cartucho devem permanecer fechadas.

Antes e após a realização de cada limpeza é recomendado que seja realizado um *flushing* do sistema com água de boa qualidade (isto é, água filtrada, quando possível), de forma a prevenir possíveis interações nocivas entre as diferentes soluções de limpeza.

Se for requerida uma lavagem com detergente, após uma lavagem em pH baixo, é desejável realizar um *flushing* prévio com água a pH 10, a fim de evitar a formação de ácidos graxos, os quais precipitam em baixo pH.

3.3 Metodologia para Operação da Unidade Piloto

A primeira etapa dos testes consistiu da caracterização da membrana a ser testada, utilizando-se, para tanto, água filtrada coletada junto à torre de resfriamento em estudo. Para a caracterização, foram avaliados os parâmetros mostrados na Tabela 3.5, que consistem basicamente da temperatura, pressões, vazões e condutividades elétricas das correntes de alimentação, permeado e concentrado.

Tabela 3.5 Parâmetros avaliados na caracterização da membrana

Caracterização da Membrana
Q_{alim} [gpm]: vazão de alimentação do sistema piloto
Q_{conc} [gpm]: vazão do concentrado
Q_{rec} [gpm]: vazão do reciclo
Q_{perm} [gpm]: vazão do permeado
T [°C]: temperatura ambiente
$P_{\text{montante memb}}$ [bar]: pressão à montante do vaso de pressão
$P_{\text{jusante memb}}$ [bar]: pressão à jusante do vaso de pressão
$\text{Cond}_{\text{montante memb}}$ [$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$]: condutividade elétrica à montante do vaso de pressão
$\text{Cond}_{\text{perm}}$ [$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$]: condutividade elétrica do permeado
$\text{Cond}_{\text{conc}}$ [$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$]: condutividade elétrica do concentrado

É importante ressaltar que, a fim de medir a retenção global de solutos através da membrana, é necessário que a concentração de sólidos totais dissolvidos na corrente de alimentação e de permeado sejam determinadas. Normalmente, a concentração de sólidos dissolvidos totais de soluções aquosas processadas em OI incluem pequenas quantidades de materiais orgânicos, que podem ser desprezados, e grandes quantidades de sais dissolvidos, sendo que somente estes têm efeito significativo sobre a condutividade elétrica. Assim, medidas de condutividade elétrica podem ser utilizadas para estimar a concentração de sólidos dissolvidos nas correntes de alimentação, permeado e concentrado, usando a unidade de microSiemens por centímetro ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) como indicador de concentração.

Além disso, uma vez que a condutividade elétrica varia de forma linearmente proporcional à concentração total de sais em solução, sendo uma medida mais fácil de ser realizada do que a determinação da concentração, as medidas para se avaliar a retenção de sais e também a qualidade das correntes deste trabalho serão realizadas em termos de medidas de condutividade elétrica e não de concentração das espécies presentes.

Durante a etapa de caracterização da membrana, procurou-se manter as vazões de alimentação e de reciclo aproximadamente constantes, assim como as pressões à montante e à jusante do vaso da membrana.

As pressões foram escolhidas em função dos limites de pressão para a membrana de OI recomendados pelo fabricante (7 a 21 bar). Além disso, a bomba do sistema operava a uma pressão recomendada de, no máximo, 14 bar. As pressões foram definidas dentro de um padrão mínimo para um bom rendimento de fluxo de permeado da membrana e para um controle eficaz de operação da bomba centrífuga.

O sistema também deve ser operado em uma condição constante de diferencial de pressão transmembrana a fim de se poder verificar a variação de fluxo permeado ao longo do tempo de operação e analisar a eficiência do sistema e seu desempenho.

As justificativas para a escolha das vazões de alimentação e reciclo são semelhantes àquelas descritas para a definição das pressões de trabalho. Ou seja, deve-se definir uma vazão de alimentação não tão alta a ponto de provocar uma grande elevação da pressão transmembrana, nem tão baixa a ponto de gerar um fluxo permeado baixo. O controle da vazão de alimentação em um ponto ótimo também permite um bom desempenho na dosagem de produtos no sistema, além de garantir um bom fluxo de permeado.

A vazão de reciclo, por sua vez, deve ser mantida em um valor intermediário, de modo que a razão de recuperação se mantenha em um valor adequado para um sistema que opera com apenas um módulo de membrana, ou seja, na faixa de 15-20%. Caso a vazão de reciclo seja aumentada, a condutividade elétrica do sistema também se eleva, visto que esta corrente concentra-se a cada nova passagem pela membrana.

Mantendo-se as pressões à montante e à jusante do vaso da membrana em torno de 12 bar e as vazões de alimentação e reciclo, respectivamente, em 9,5 gpm ($2,16 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) e 16 gpm ($3,63 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$), determinam-se os valores de temperatura (temperatura ambiente), vazões e condutividades elétricas das correntes ao longo desta etapa do estudo. A partir desses resultados será possível determinar a condição inicial da membrana (valores de fluxo de permeado, retenção salina e razão de recuperação) a fim de compará-los com os resultados obtidos após a passagem do efluente.

Após a etapa de caracterização estar finalizada, iniciam-se os testes com o efluente. Este é coletado junto a uma das bombas localizadas próximo à planta piloto, num ponto de saída de água de refrigeração, cujas características são idênticas àquelas da corrente de purga.

Semelhante ao efetuado na etapa anterior, durante a passagem do efluente, também se deve manter as vazões de alimentação e de reciclo aproximadamente constantes, assim como as pressões à montante e à jusante do vaso da membrana, sendo que as justificativas para a escolha dos valores de trabalho são idênticas àquelas explicitadas na etapa anterior.

Durante esta etapa dos testes com o efluente, foram analisados os parâmetros mostrados na Tabela 3.6, que consistem basicamente da temperatura, pressões, vazões e condutividades elétricas das correntes.

Tabela 3.6 Parâmetros avaliados durante os testes com o efluente.

Testes com o efluente
t [h]: tempo de operação do sistema
Q_{alim} [gpm]: vazão de alimentação do sistema piloto
Q_{conc} [gpm]: vazão do concentrado
Q_{rec} [gpm]: vazão do reciclo
Q_{perm} [gpm]: vazão do permeado
T [°C]: temperatura ambiente
$P_{\text{saída filtroareia}}$ [psi]: pressão na saída do filtro de areia
$P_{\text{montante memb}}$ [bar]: pressão à montante do vaso de pressão
$\text{Cond}_{\text{entrada_filtro_cartucho}}$ [$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$]: condutividade elétrica à entrada do filtro cartucho
$\text{Cond}_{\text{saída_filtro_cartucho}}$ [$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$]: condutividade elétrica na saída do filtro cartucho
$\text{Cond}_{\text{tanque limp}}$ [$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$]: condutividade elétrica no tanque de limpeza
$\text{Cond}_{\text{montante memb}}$ [$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$]: condutividade elétrica à montante do vaso de pressão
$\text{Cond}_{\text{conc}}$ [$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$]: condutividade elétrica do concentrado
$\text{Cond}_{\text{perm}}$ [$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$]: condutividade elétrica do permeado

3.4 Breve Descrição do Sistema de Osmose Inversa Industrial

A empresa onde foi desenvolvido este trabalho produz água desmineralizada através do processo de osmose inversa e de troca iônica, utilizando resinas de troca aniônica, catiônica e de leito misto. A desmineralização é o processo de remoção das impurezas minerais presentes na água na forma de sais dissolvidos e ionizados.

O sistema de osmose inversa da empresa é constituído por cinco unidades, sendo que as membranas encontram-se dispostas dentro de vasos de pressão, também chamados de permeadores. Cada unidade é formada por dois estágios de permeadores, constituindo-se em um arranjo 2:1, isto é, o primeiro estágio contém 16 vasos de pressão e o segundo, 8 vasos de pressão, cada vaso contendo sete elementos (ou sete membranas) em seu interior. A corrente concentrada que sai do primeiro estágio alimenta o segundo estágio.

As membranas utilizadas no sistema de OI são as do tipo assimétrica com filme fino de poliamida em módulo espiral. A pressão de alimentação é em torno de 13 a 15 bar. Cada conjunto de OI opera com uma recuperação de 82% da corrente de alimentação. A temperatura da água de alimentação não é controlada, variando conforme as condições climáticas locais. O pH é ajustado para dez com uma dosagem de hidróxido de sódio a fim de tornar o meio menos propício à corrosão.

A corrente de água pressurizada é distribuída para cada um dos vasos de pressão do primeiro estágio em paralelo. A corrente segue em direção à saída do rejeito na outra extremidade do vaso de pressão e parte deste fluxo é permeado e recolhido à tubulação do permeado do primeiro estágio.

A representação esquemática e a fotografia do sistema de osmose inversa podem ser verificadas, respectivamente, nas Figuras 3.8 e 3.9.

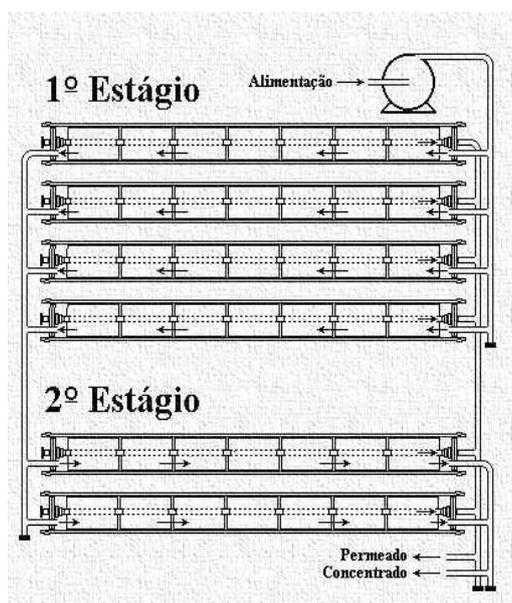


Figura 3.8. Representação esquemática de uma unidade do sistema de osmose inversa industrial: 1º estágio com 16 vasos de pressão contendo cada um 7 módulos de membranas e o 2º estágio com 8 vasos de pressão.



Figura 3.9. Fotografia de duas unidades do sistema de osmose inversa da empresa.

O sistema de OI é alimentado com água filtrada proveniente do sistema de filtração da empresa. A água filtrada que abastece o sistema de OI passa por um sistema de pré-tratamento visando melhorar o desempenho das membranas, bem como aumentar o tempo de vida útil destas. Este sistema é composto pelas seguintes etapas:

- ✓ filtração em filtros pressurizados de areia e antracito, que possuem a finalidade de reter material suspenso remanescente da filtração anterior;
- ✓ filtração em filtros de carvão ativado (descloradores), que têm a função de eliminar o cloro que foi adicionado no pré-tratamento, além de reter material suspenso e matéria orgânica;
- ✓ dosagem de produtos químicos que atuam como dispersantes e anti-incrustantes (no caso o *Tripol* 9013, na concentração de 35% de produto ativo, dosado com bomba dosadora à montante dos filtros cartucho), além daqueles que reagem com o cloro livre que não foi removido pelo carvão ativado (no caso o bissulfito de sódio (NaHSO_3) dosado à montante dos filtros cartucho);

- ✓ filtração em filtros cartucho com tamanho de poro nominal de 3 μm , os quais retêm quaisquer sólidos que porventura tenham passado pelo carvão ativado ou provenientes da própria tubulação.

Logo após os filtros, a água filtrada passa por um coletor de distribuição, que alimenta as bombas de pressurização dos módulos de OI. Essas bombas possuem a função de alimentar os módulos com a pressão necessária para estabelecer o processo de OI, tendo uma bomba para cada um dos módulos de OI.

A etapa seguinte ao pré-tratamento é o processo de desmineralização da água pelo sistema de osmose inversa. O rejeito da OI é reaproveitado como água clarificada, sendo enviado para um tanque de armazenamento. Já o permeado é enviado através de um coletor comum para todos os módulos e, em seguida, para o topo de duas torres descarboxatadas operando em paralelo. Estas são torres de separação líquido-gás, que possuem a finalidade de separar e remover o dióxido de carbono dissolvido na água, uma vez que este é prejudicial às caldeiras devido à sua alta corrosividade.

Por fim, esta corrente permeada é tratada por resinas de troca iônica mistas, que têm a função de reter os íons ainda existentes, em geral silício e sódio que tenham porventura permeado a membrana.

Esta corrente é então estocada em tanques de onde segue para desaeradores, que são equipamentos destinados à remoção de O_2 e CO_2 dissolvidos na água pela passagem de vapor em contracorrente. Após esta operação, a água é finalmente enviada às caldeiras para a produção de vapor de super alta pressão. Após esses tratamentos, a água é especificada como água desmineralizada, com condutividade elétrica inferior a $0,3 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Parte da água desmineralizada que alimenta as caldeiras retorna ao início do ciclo sob a forma de condensado. Este é produzido no processo e tratado em filtros de carvão ativado e resinas mistas de troca iônica para, então, retornar ao processo. Esse tratamento é denominado de polimento do condensado, tendo como finalidade garantir que a qualidade final do condensado tenha as mesmas características da água desmineralizada. O reaproveitamento do

condensado visa diminuir a reposição de água desmineralizada, de modo a reduzir os custos na produção de vapor (Pollo, 2004 e Uribe, 2002).

A Figura 3.10 mostra uma representação esquemática do processo de desmineralização de água.

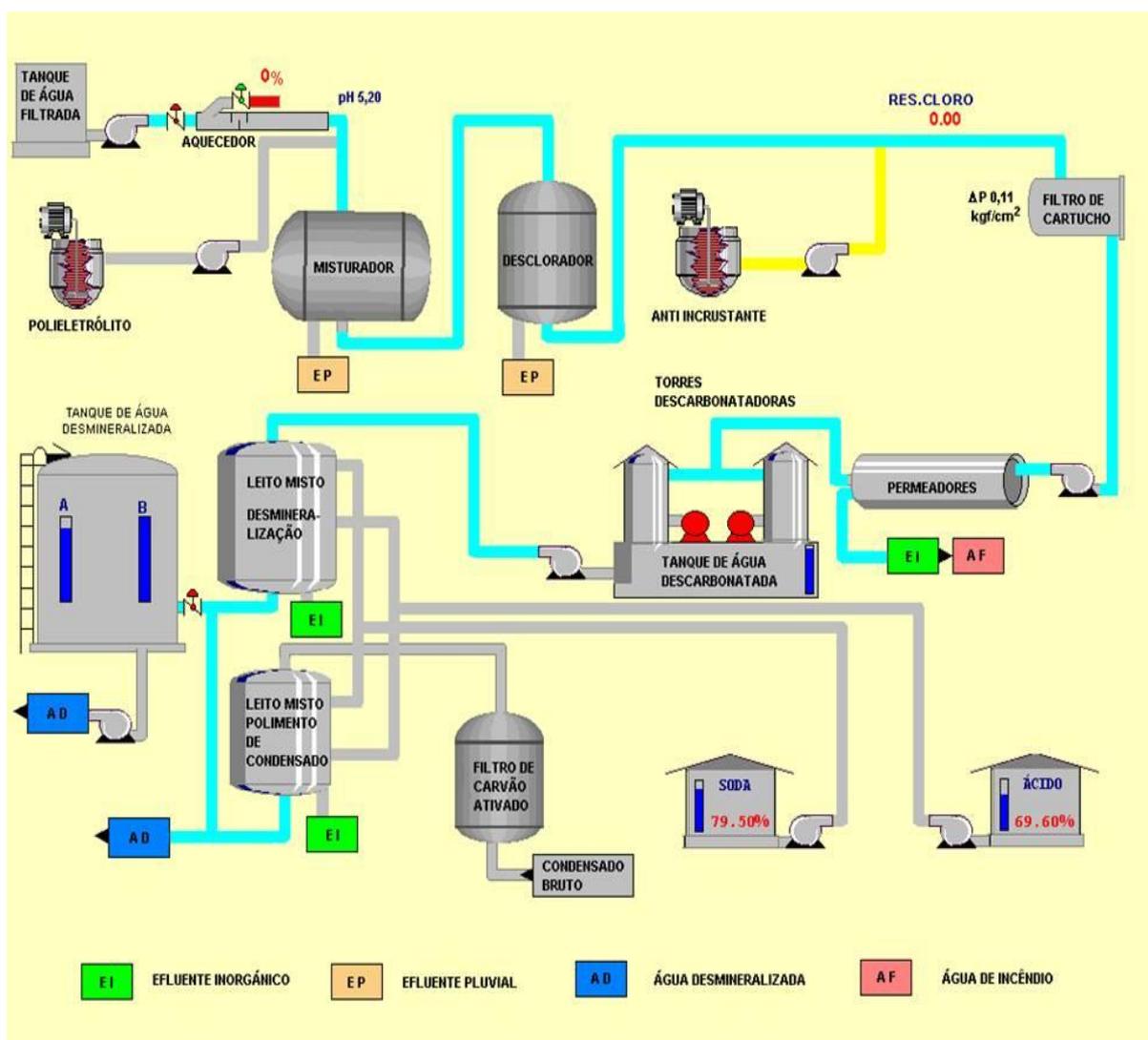


Figura 3.10. Representação esquemática do processo industrial de desmineralização de água.

As membranas descartadas do processo de osmose inversa utilizadas para os testes foram as de número 246942, retirada do 13º vaso de pressão, localizada na 3ª posição deste, e

a 247052, retirada do 15º vaso de pressão, localizada na 5ª posição deste vaso. O 13º e o 15º vasos encontram-se no 1º estágio do sistema de osmose inversa. O conhecimento da localização da membrana a ser utilizada nos testes é importante uma vez que várias características como o grau de incrustação, rejeição e degradação da membrana a ser analisada dependem da posição em que esta se encontra no sistema de osmose inversa e, portanto, este estudo também poderá servir para avaliar a relação existente entre a posição da membrana e o seu grau de incrustação. A escolha destas duas membranas foi feita em função de sua disponibilidade e de forma aleatória, entretanto, procurou-se escolher membranas provenientes de posições intermediárias dentro dos vasos de pressão, a fim de evitar membranas muito degradadas para os testes iniciais, isto é, aquelas provenientes de posições extremas dentro dos vasos de pressão.

Capítulo 4 - Resultados e Discussão

Neste capítulo, são apresentados e discutidos os resultados obtidos neste estudo, estruturados em quatro seções. Primeiramente, são apresentados os resultados dos testes realizados em escala de bancada; em seguida, é realizada uma breve descrição dos principais equipamentos e instrumentos constituintes da planta piloto e o projeto final. A seção três descreve os diferentes modos de pré-operação e operação da unidade piloto, destacando-se os modos de operação normal e *flushing*. Por fim, a seção quatro apresenta os testes realizados na unidade piloto, com todas as etapas, desde a escolha da membrana a ser utilizada, seguindo pelas etapas de caracterização da mesma e passagem do efluente, bem como os problemas enfrentados ao longo da operação da planta, assim como as modificações propostas para melhorar o desempenho da mesma em trabalhos e projetos futuros.

4.1 Testes de Bancada

Nos testes de bancada foram avaliadas as características e a eficiência de limpeza das membranas de poliamida descartadas do processo de desmineralização. Além disso, foram realizados testes com o efluente (purga) da torre de resfriamento industrial, a fim de analisar o fluxo permeado e a retenção salina apresentados pelas membranas. As medidas de fluxo permeado foram feitas com água destilada e as de retenção salina com a água de alimentação da osmose inversa (água filtrada) fornecida pela empresa.

As Figuras 4.1 e 4.2 mostram, respectivamente, os valores de fluxo e de retenção salina obtidos nas pressões de 6 e 8 bar, para todas as etapas do procedimento experimental. Já os valores encontrados podem ser verificados nas Tabelas A.1 e A.2, que se encontram no Apêndice A.

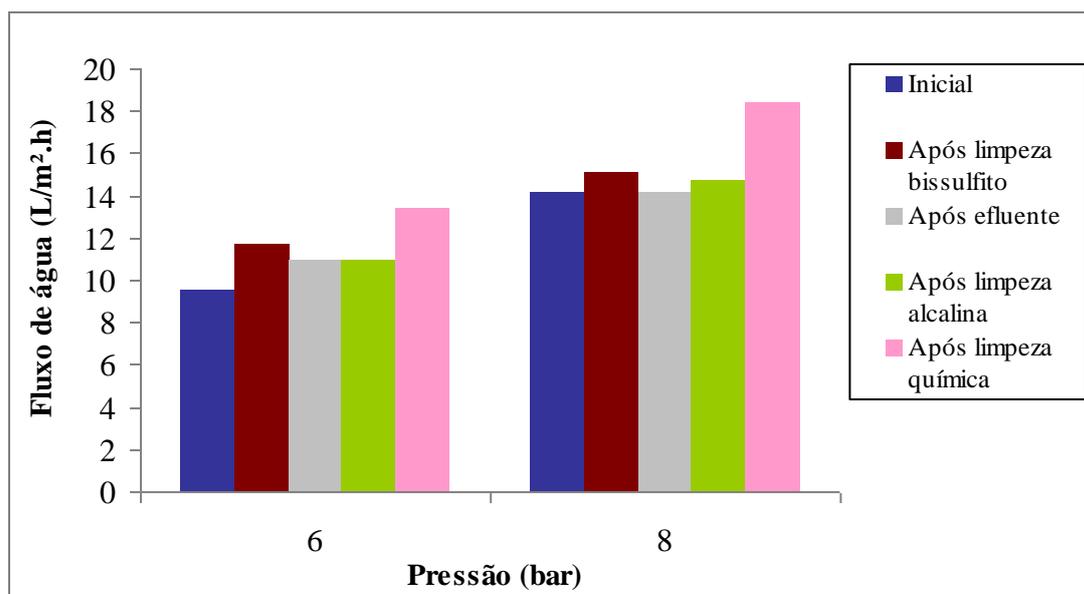


Figura 4.1. Fluxo de água pura de acordo com as etapas do experimento para as pressões de 6 e de 8 bar: inicial, após limpeza com bissulfito de sódio, após limpeza alcalina e após limpeza química.

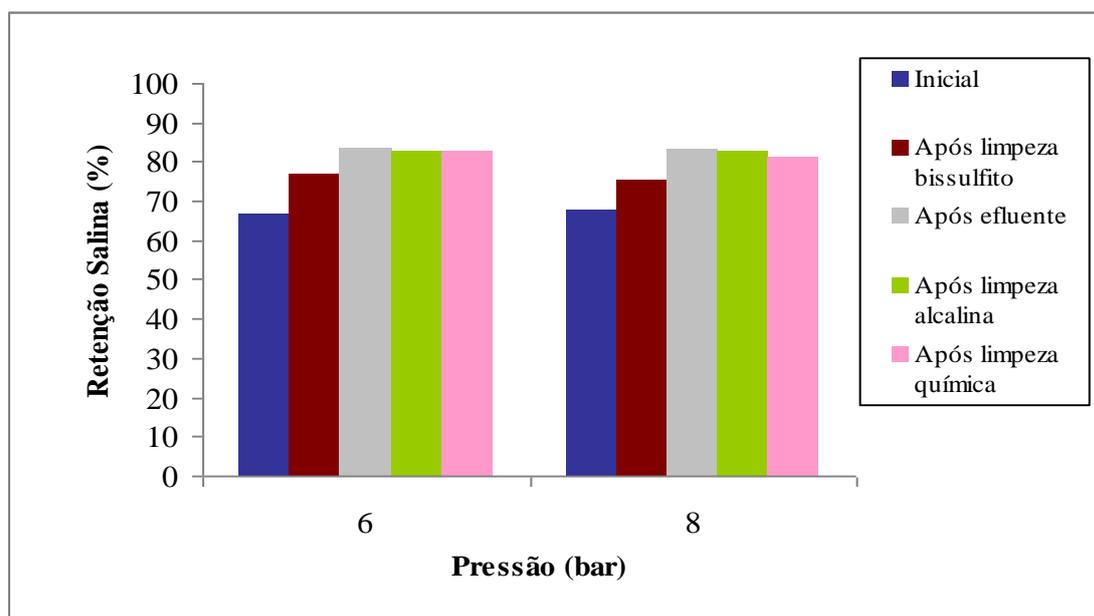


Figura 4.2. Retenção salina de acordo com as etapas do experimento para as pressões de 6 e de 8 bar: inicial, após limpeza com bissulfito de sódio, após limpeza alcalina e após limpeza química.

De acordo com as medidas de fluxo realizadas para a membrana no seu estado inicial e após as limpezas nas duas pressões de operação, verifica-se que o fluxo final aumentou, especialmente após as etapas de limpeza com bissulfito e de limpeza química, o que comprova a eficiência das limpezas realizadas no sistema. O maior aumento de fluxo, para as duas pressões de trabalho, ocorreu após a limpeza química, sobretudo na pressão de 8 bar, conforme mostrado na Figura 4.1.

Pode-se verificar, também, através dos dados da Tabela A.1 (Apêndice A) e da Figura 4.1, que os fluxos de permeado para todas as etapas dos testes realizados são maiores para a pressão de 8 bar do que para a de 6 bar. Esses resultados estão coerentes com o descrito na literatura, uma vez que para processos que utilizam o gradiente de pressão como força motriz, pode ser demonstrado que o fluxo permeado é diretamente proporcional ao gradiente de pressão através da membrana, isto é, quanto maior a pressão aplicada, maior será o fluxo de permeado, até se atingir o fluxo limite.

As medidas de retenção salina, para as duas pressões em estudo, também mostraram um incremento no seu valor final, se comparado aos seus respectivos valores iniciais, antes das limpezas, como mostrado na Tabela A.2 (Apêndice A) e na Figura 4.2. O maior aumento ocorreu após a limpeza com bissulfito de sódio para ambas as pressões de trabalho, assim como observado para o comportamento do fluxo.

Verificou-se ainda, para as duas pressões analisadas, que após a passagem do efluente houve um acréscimo do valor de retenção salina, seguido de um pequeno decréscimo após as limpezas realizadas, sendo que esta diminuição não foi muito significativa. Geralmente este decréscimo ocorre porque, após a limpeza química, a estrutura da membrana fica mais aberta e os solutos podem permear mais facilmente através desta.

Os resultados obtidos para a retenção, em ambas as pressões de análise, podem ser considerados satisfatórios, com um acréscimo final na retenção da membrana de, aproximadamente, 25% para a pressão de 6 bar e 20% para a pressão de 8 bar. Como pode ser observado, ainda através da Tabela A.2 (Apêndice A) e da Figura 4.2, a retenção salina não apresentou uma queda acentuada ao longo das etapas deste experimento, podendo-se inferir, portanto, que não houve degradação da membrana em virtude das limpezas efetuadas.

Verificou-se, também, que as retenções encontradas foram razoavelmente elevadas (>65%) em todas as etapas dos testes e para as duas pressões de operação, indicando o potencial desta membrana para retirada de impurezas do efluente em estudo. Esses resultados comprovam, ainda, que se trata de uma membrana já utilizada em outro processo que sofreu degradação, e não de uma membrana nova, uma vez que os dados de retenção são menores que aqueles especificados pelo fabricante da membrana, que prevê uma taxa de rejeição média de NaCl acima de 99,5% e uma taxa de rejeição mínima de 98,5%.

Vale ressaltar que os valores de rejeição especificados pelo fabricante da membrana foram obtidos com soluções contendo um único constituinte (NaCl) e utilizando membranas novas, diferentemente da água filtrada utilizada nestes testes para as medidas de retenção

salina, que contém várias outras substâncias e espécies químicas e em cujos testes foi utilizada uma membrana usada.

Com os resultados encontrados, considera-se que as membranas com estas condições de fluxo permeado e retenção salina apresentam uma aplicação potencial como membranas de nanofiltração.

Além disso, verificou-se que a membrana nova apresentava uma permeabilidade hidráulica de $1,54 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$, enquanto a membrana usada nos testes apresentava uma permeabilidade de $2,3 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$, o que está de acordo com o esperado, uma vez que se tratava de uma membrana usada e não nova, por isso o aumento observado da permeabilidade da mesma.

4.2 Equipamentos e instrumentos constituintes da planta piloto

Após a análise das características da água de purga e da água de reposição da torre de resfriamento optou-se por um pré-tratamento que consiste de um filtro de areia pressurizado e um filtro de cartuchos de polipropileno, no qual eventualmente poderia ser utilizado um filtro de *carbon block*. Este sistema de pré-tratamento justifica-se por ser o mais parecido com as condições já existentes no sistema de OI da empresa, o que, portanto, facilitaria seu controle e operação. Além disso, sua escolha também foi baseada na diferença da qualidade existente entre a água de *make-up* e a água de purga, correntes a serem analisadas neste estudo. A utilização do filtro de areia, dimensionado de acordo com a vazão e taxa de filtração desejada na unidade, justifica-se pela possível presença de sólidos suspensos na corrente de alimentação e que, portanto, devem ser eliminados. O filtro de cartucho, por sua vez, dimensionado de acordo com a vazão do sistema, serve como uma barreira final às partículas remanescentes na água após a passagem pelo filtro de areia.

Acredita-se que o sistema de pré-tratamento adotado possibilitará reduzir a turbidez da água de resfriamento, através da filtração, de 9 NTU para valores abaixo de 1 NTU. O agente

reductor permitirá minimizar o teor de cloro livre da água, enquanto o agente anti-incrustante ajudará a diminuir a formação de sais insolúveis que precipitariam sobre a membrana. A partir dessa nova planta piloto, espera-se obter como produto uma água de qualidade igual ou melhor do que a água clarificada, para que esta possa ser reutilizada na torre de resfriamento como água de *make-up*.

Após a definição do pré-tratamento, procedeu-se com o estudo do restante da planta piloto, isto é, equipamentos como bomba, módulo de osmose inversa e demais instrumentos necessários para a perfeita operação da planta. Concluída a avaliação de todos os equipamentos e instrumentos essenciais ao sistema foi efetuada a compra dos mesmos e a montagem da planta piloto. A aquisição dos equipamentos foi realizada em parceria com a empresa.

Para a montagem da unidade piloto foi realizado um estudo a fim de garantir a melhor disposição dos equipamentos e instrumentos, bem como das tubulações e acessórios utilizados. A Figura 4.3 ilustra o isométrico da planta piloto.

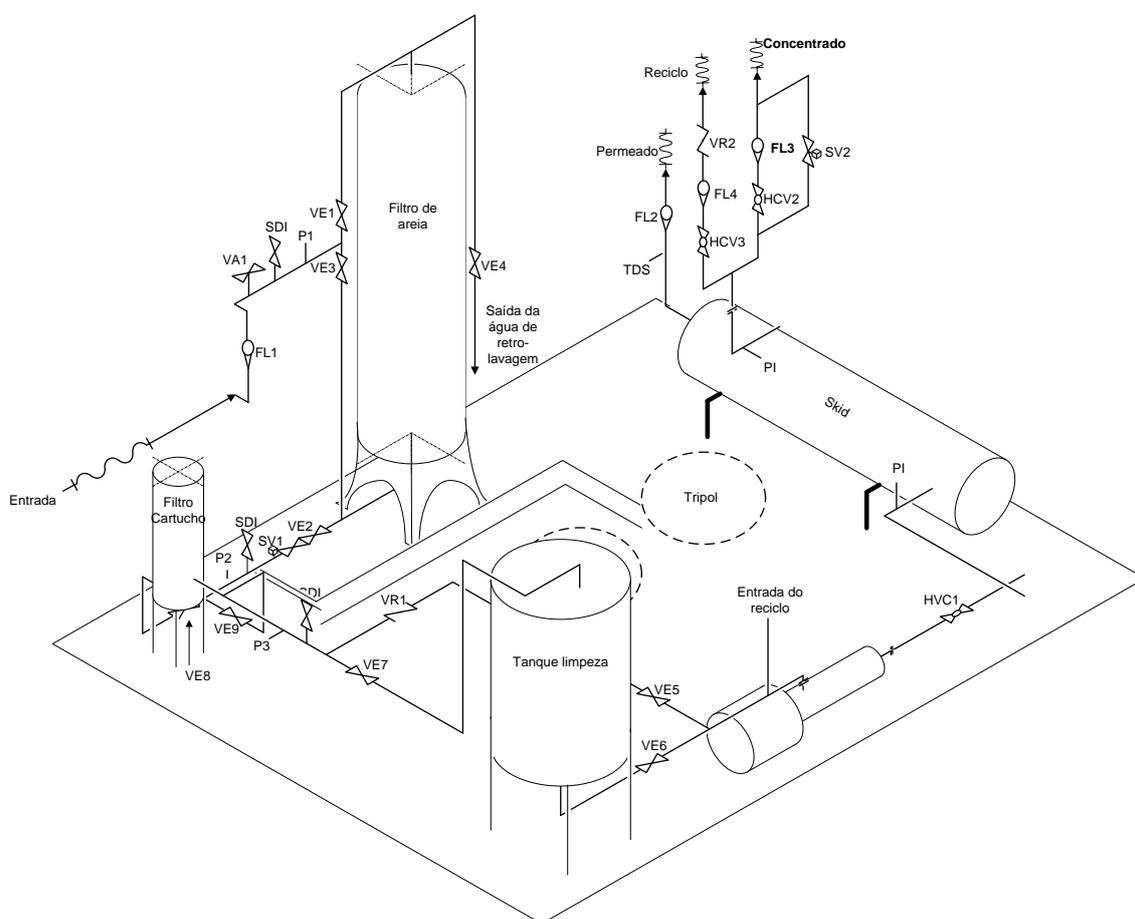


Figura 4.3. Isométrico da planta piloto que inclui os seguintes equipamentos: tanque de limpeza, filtro de areia, filtro cartucho, módulo de membrana, bomba, válvulas, manômetros (PI), medidores de SDI.

A construção de uma estrutura metálica para servir de base aos elementos da planta foi realizada a fim de permitir a mobilidade do sistema, isto é, para que este pudesse ser deslocado para qualquer ponto da empresa onde se desejasse realizar os testes. A estrutura metálica e a planta piloto ainda em fase de montagem podem se visualizadas na Figura 4.4.

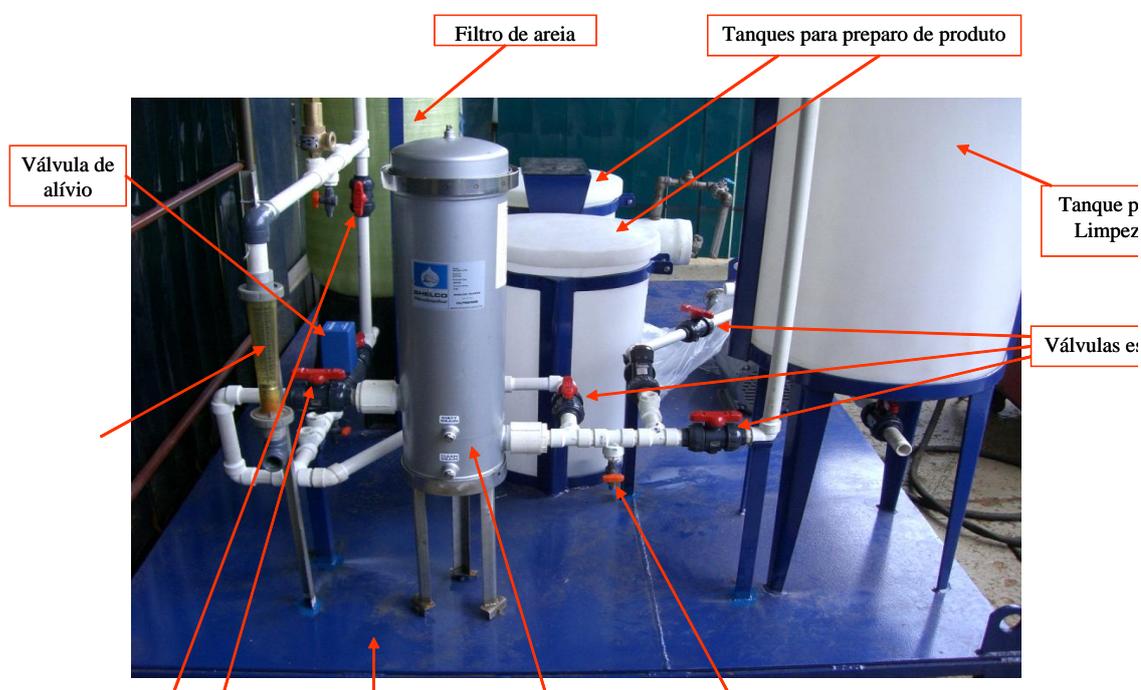


Figura 4.4. Planta piloto em fase de montagem, destacando-se a estrutura metálica onde se apóiam os equipamentos e instrumentos constituintes.

O fluxograma detalhado está apresentado na Figura 4.5; a simbologia a ser utilizada para cada equipamento e instrumento da unidade foi definida juntamente com a empresa, de acordo com a nomenclatura utilizada pela mesma. Os equipamentos e instrumentos constituintes da unidade piloto são descritos a seguir.

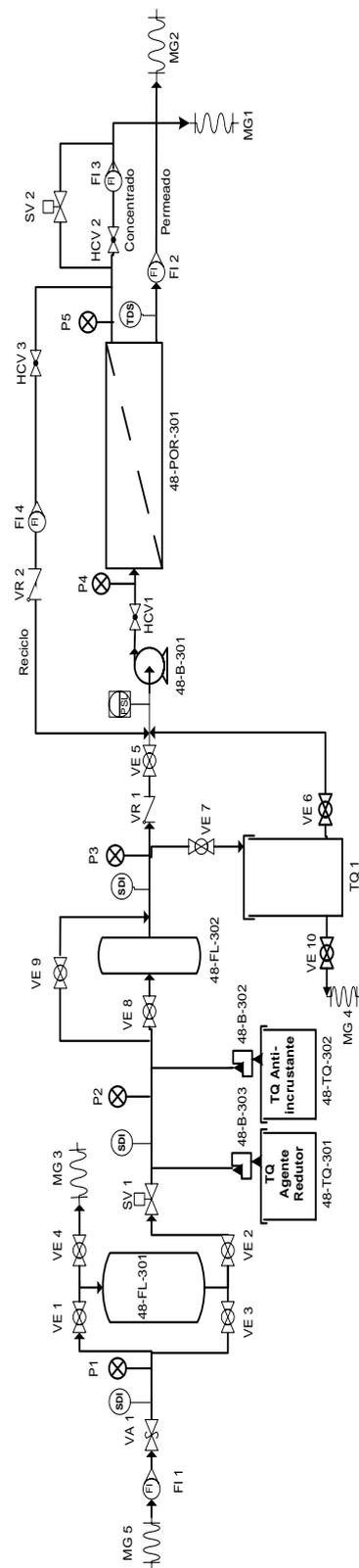


Figura 4.5. Fluxograma esquemático da planta piloto de OI.

Filtro de Areia (48-FL-301)

O filtro de areia modelo 30948 da marca *Structural* localiza-se na entrada do sistema, cuja filtração se processa com a água penetrando no filtro pela tubulação superior interna, distribuindo-se uniformemente e atravessando o manto filtrante no sentido descendente.

O manto filtrante é constituído de areia fina (granulometria igual a 0,5 mm), visando a remoção de sólidos em suspensão e impurezas mais grosseiras. O fundo do filtro possui crepinas que têm por função coletar a água já filtrada.

Este filtro necessita ser lavado, com água filtrada, sempre que o diferencial de pressão entre os manômetros instalados a montante e a jusante do filtro atingir a faixa de pressão de 0,2 a 0,3 bar.

Como visto anteriormente, o filtro de areia tem como função remover sólidos suspensos e impurezas mais grosseiras da corrente que alimenta o sistema.

Filtro de Cartucho (48-FL-302)

O filtro de cartucho modelo 4FOS2316, da marca *Shelco*, utilizado na unidade, contém quatro filtros de polipropileno em seu interior, com tamanho de poro nominal de 5 μm cada um, modelo GX-0520, marca *Hytrex* e fabricante *Delta Pure*. Este filtro é construído de aço carbono e utilizado antes da bomba centrífuga para remoção de partículas não retidas no filtro de areia. O filtro utilizado na unidade opera a uma pressão máxima de 6 bar. A água entra no casco e permeia pelos filtros, o permeado é recolhido pelo centro dos filtros e enviado para o vaso de pressão que contém a membrana. Uma fotografia do filtro utilizado na unidade piloto pode ser visualizada na Figura 4.6.



Figura 4.6. Filtro de cartucho da unidade piloto de OI.

Bomba Dosadora de Agente Redutor (48-B-303)

A bomba dosadora de agente redutor, modelo LB02SA-PTC1 (115V – 60 Hz), da marca *Pulsatron* série A Plus, fabricante *Pulsafeeder*, é utilizada para a dosagem de bissulfito de sódio (NaHSO_3), que é o agente redutor responsável pela eliminação, através da conversão química, dos agentes que podem incrustar e oxidar as membranas de poliamida, como microrganismos e cloro presentes na corrente de alimentação. A injeção do produto é feita no trecho de tubulação existente entre o filtro de areia e o filtro de cartucho.

Bomba Dosadora de Agente Anti-incrustante (48-B-302)

A bomba dosadora de agente anti-incrustante, modelo LB02SA-PTC1 (115V – 60 Hz), da marca *Pulsatron* série A Plus, fabricante *Pulsafeeder*, é utilizada para a dosagem de anti-incrustante, a fim de garantir o melhor desempenho da unidade, ou seja, preservar as membranas contra incrustações. A injeção do produto é feita junto à dosagem de bissulfito de sódio, isto é, no trecho de tubulação existente entre o filtro de areia e o filtro de cartucho. O anti-incrustante utilizado é o *Tripol*, fornecido na concentração de 35% de produto ativo pela empresa.

Tanque para limpeza (TQ 1)

O tanque cilíndrico com capacidade de 55 galões americanos (208 L), da marca *Chemtainer*, modelo TC2236AA/AB, é utilizado para o preparo das soluções de limpeza, realizada com o objetivo de prolongar a vida útil e manter um bom desempenho da membrana. Também pode ser utilizado durante a etapa de caracterização das membranas e durante a passagem do efluente, funcionando como um tanque pulmão da unidade.

Tanques para preparo de produtos (48-TQ-301 – agente redutor e 48-TQ-302 – agente anti-incrustante)

Os dois tanques cilíndricos com capacidade de 30 galões americanos cada (114 L), da marca *Chemtainer*, modelo TC1829AA/AB, localizados entre o tanque de limpeza e a bomba centrífuga são utilizados para o preparo das soluções contendo o agente redutor e o agente anti-incrustante, os quais serão dosados no sistema durante a passagem do efluente.

Válvulas

As válvulas são dispositivos destinados a estabelecer, controlar e interromper o fluxo em uma tubulação. Elas são os acessórios mais importantes existentes nas tubulações, por isso deve-se ter bastante cuidado em sua especificação, escolha e localização.

No sistema piloto foram utilizadas as válvulas listadas a seguir.

- a) Válvulas esfera (VE): o sistema piloto contém dez válvulas esfera, modelo 1601010, marca *Asahi*, de 1 polegada de diâmetro, cuja função é o bloqueio em linhas de uso geral. Este tipo de válvula pode operar de forma completamente aberta ou fechada, ou ainda em uma posição intermediária determinada pelo operador, sendo caracterizada pela forma esférica do elemento de vedação. As válvulas esfera estão identificadas na Figura 4.6 por VE1, VE2, VE3, VE4, VE5, VE6, VE7, VE8, VE9 e VE10.
- b) Válvulas de retenção (VR) são instrumentos de proteção, que visam proteger as instalações hidráulicas do refluxo de água quando da paralisação das bombas, pois permitem o deslocamento de água somente em um único sentido. Como função

- secundária, estas válvulas são importantes para a manutenção da coluna da água durante a paralisação. O sistema piloto apresenta duas válvulas deste tipo, da marca *Ipex*, modelo VRUV105, que estão localizadas junto à descarga da bomba de alimentação (VR1) e na linha de reciclo da corrente de concentrado da osmose inversa (VR2).
- c) Válvula de alívio (VA) é um dispositivo de segurança, utilizada quando ocorre um aumento grande de pressão em tanques, reservatórios e máquinas. Quando ocorrer uma sobrepessão que ultrapasse a pressão de calibração da válvula, esta irá atuar imediatamente, aliviando a sobrepessão interna excedente, preservando assim a integridade física dos equipamentos. Após o alívio da pressão, a válvula retorna à posição original automaticamente. O sistema piloto apresenta uma válvula deste tipo (VA1), modelo KUN912BDCM01 de ½ polegada, da marca *North American Safety*, localizada na entrada do sistema, após o rotâmetro que mede a vazão da corrente de alimentação.
- d) Válvulas solenóides (SV): o sistema piloto contém duas válvulas solenóides, sendo uma de entrada (SV1), localizada após o filtro de areia, da marca *Asahi Electronmi*, modelo 2016020 de 2 polegadas e outra de *flushing* (SV2), da marca *Asco*, modelo 2W NC BR-120 de ¾ polegada, localizada na linha de *by-pass* do concentrado. Essa válvula é formada por duas partes básicas: o corpo e a bobina solenóide. A bobina solenóide constitui-se de um fio enrolado em volta de uma superfície cilíndrica, fazendo com que a corrente elétrica circule através do fio, gerando assim uma força eletromagnética no centro da bobina. Esta força aciona o êmbolo e faz a válvula abrir e fechar, permitindo ou bloqueando a passagem de fluido.
- e) Válvulas de controle manual (HCV): o sistema apresenta três válvulas deste tipo, localizadas nas linhas da alimentação (HCV1), da marca *Triac*, modelo SS-SWE de 1 polegada, do rejeito (HCV2), da marca *Triac*, modelo SS-SWE de ½ polegada e do reciclo (HCV3), da marca *Triac*, modelo SS-SWE de ½ polegada. A finalidade dessa válvula é controlar a vazão, podendo trabalhar em qualquer posição de fechamento parcial.
- f) Válvula de regulagem de pressão (VRP): esta será utilizada para os testes de SDI, a fim de reduzir a pressão da linha para 2 bar, que é a pressão especificada para este

teste. A válvula possui, também, um manômetro de leitura de pressão. Esta válvula não ficará fixa em um ponto específico do sistema, será utilizada junto aos pontos de medidas de SDI.

Rotâmetros (FI)

A unidade piloto é constituída de quatro rotâmetros, localizados nas linhas de alimentação/retrolavagem do filtro de areia (FI 1), permeado (FI 2), rejeito (FI 3) e reciclo (FI 4), todos da marca *Blue White* e modelos F451004LHNE, para os rotâmetros do permeado e do reciclo e modelo F45500 LHN-6 para o do rejeito. O rotâmetro localizado à montante do filtro de areia foi providenciado no estoque da empresa onde foi realizado este estudo.

Estes equipamentos são medidores de vazão do tipo indireto, baseado no princípio de área variável. Eles são constituídos por um tubo cônico transparente com escala, com diâmetro menor na parte de baixo, dentro do qual um flutuador se move livremente. O fluido entra através desta parte menor, deslocando-se de baixo para cima. O equilíbrio é atingido quando a diferença de pressão e o empuxo compensam a força gravitacional, assim, a posição do flutuador indica a vazão; a leitura é feita em gpm (galões por minuto).

Manômetros (P)

Os manômetros são instrumentos de medição e indicação local de pressão, que também auxiliam no acompanhamento da perda de carga que pode ocorrer durante a operação do sistema piloto. Eles são constituídos de um tubo de vidro com área seccional uniforme, escala graduada, um líquido de enchimento que serve para amortecer as vibrações e são suportados por uma estrutura de sustentação.

A unidade é composta por cinco manômetros localizados à montante do filtro de areia (P1); entre o filtro de areia e o filtro de cartucho (P2); após o filtro de cartucho e antes do tanque de limpeza (P3); após a bomba centrífuga (P4) e na saída do vaso de pressão, na linha do concentrado (P5).

Equipamento de SDI (Silt Density Index)

O sistema piloto apresenta três pontos de engate rápido de SDI ao longo da tubulação, sendo o primeiro após a válvula de alívio, na entrada do sistema; o segundo entre o filtro de areia e cartucho e o último à jusante do filtro de cartucho.

O sistema de medição do SDI consiste dos seguintes dispositivos:

- ✓ um suporte Millipore modelo XX43 04700, provido de um filtro de 0,45 µm, modelo HAWP 04700, tipo HA 47 mm, branco;
- ✓ uma válvula reguladora de pressão com manômetro, conexão 1/4" NPT, com pressão ajustada para 30 psig (~2 bar);
- ✓ um conjunto de conectores para ligar as partes do aparelho à tubulação da corrente em que se deseja medir o SDI.

Bomba Centrífuga (48-B-301)

O sistema apresenta uma bomba centrífuga, com um motor de 10 hp de potência e dez estágios, modelo 45HB11135, da marca *Itt Goulds* localizada à montante do vaso de pressão.

A bomba centrífuga tem como base de funcionamento a criação de duas zonas de pressão diferenciadas, uma de baixa pressão (sucção) e outra de alta pressão (recalque). Para que ocorra a formação dessas duas zonas, é necessário existir, no interior da bomba, a transformação de energia mecânica (de potência), que é fornecida pela máquina motriz (motor ou turbina), primeiramente em energia cinética, a qual irá deslocar o fluido e, posteriormente, em maior escala, em energia de pressão, a qual irá adicionar “carga” ao fluido para que ele vença as alturas de deslocamento.

Pressostato (PSL)

O sistema apresenta um pressostato de baixa pressão, modelo 02L, da marca *Ashcroft*, de ¼ polegada, localizado à montante da bomba centrífuga. O pressostato é um instrumento

de medição de pressão utilizado como componente de sistemas de proteção de equipamentos ou processos industriais. Sua função básica é proteger a integridade dos equipamentos contra a sobrepressão ou subpressão aplicada aos mesmos durante seu funcionamento. É constituído de um sensor, um mecanismo de ajuste *set-point* e uma chave de duas posições (aberta ou fechada).

Microprocessador

A planta piloto possui um microprocessador modelo Rotrol série 150, da marca RDSPEC, que monitora a temperatura, a condutividade elétrica do permeado, o tempo de operação, entre outras funções a serem programadas pelo operador da planta. Este equipamento está programado para disparar um alarme sonoro e visual quando algumas condições do sistema não forem satisfeitas, o que pode prejudicar a adequada operação da planta, tais como: sobre ou subpressão, baixo ou elevado nível de efluente no sistema, elevada condutividade elétrica do permeado.

Condutivímetro (TDS)

O condutivímetro localiza-se na saída do vaso da membrana, na corrente do permeado, estando conectado ao microprocessador. Sua função é realizar medidas de condutividade elétrica do permeado, sendo que sua leitura é digital, com seus valores mostrados constantemente no *display* do microprocessador.

Vaso de pressão para um módulo industrial (48-POR-301)

Este vaso está localizado após a bomba centrífuga, contendo em seu interior a membrana de osmose inversa a ser utilizada para os testes na unidade piloto. O vaso é da empresa *Codeline*, modelo 80A30, de fibra de vidro. Ele é utilizado para operar em pressões superiores a 300 psi (~ 20 bar), com membranas de osmose inversa de módulo espiral, com 1 metro de comprimento e 8 in de diâmetro.

Os equipamentos e instrumentos descritos anteriormente podem ser visualizados nas Figuras 4.7 e 4.8, que apresentam duas fotografias mostrando diferentes ângulos da unidade piloto.

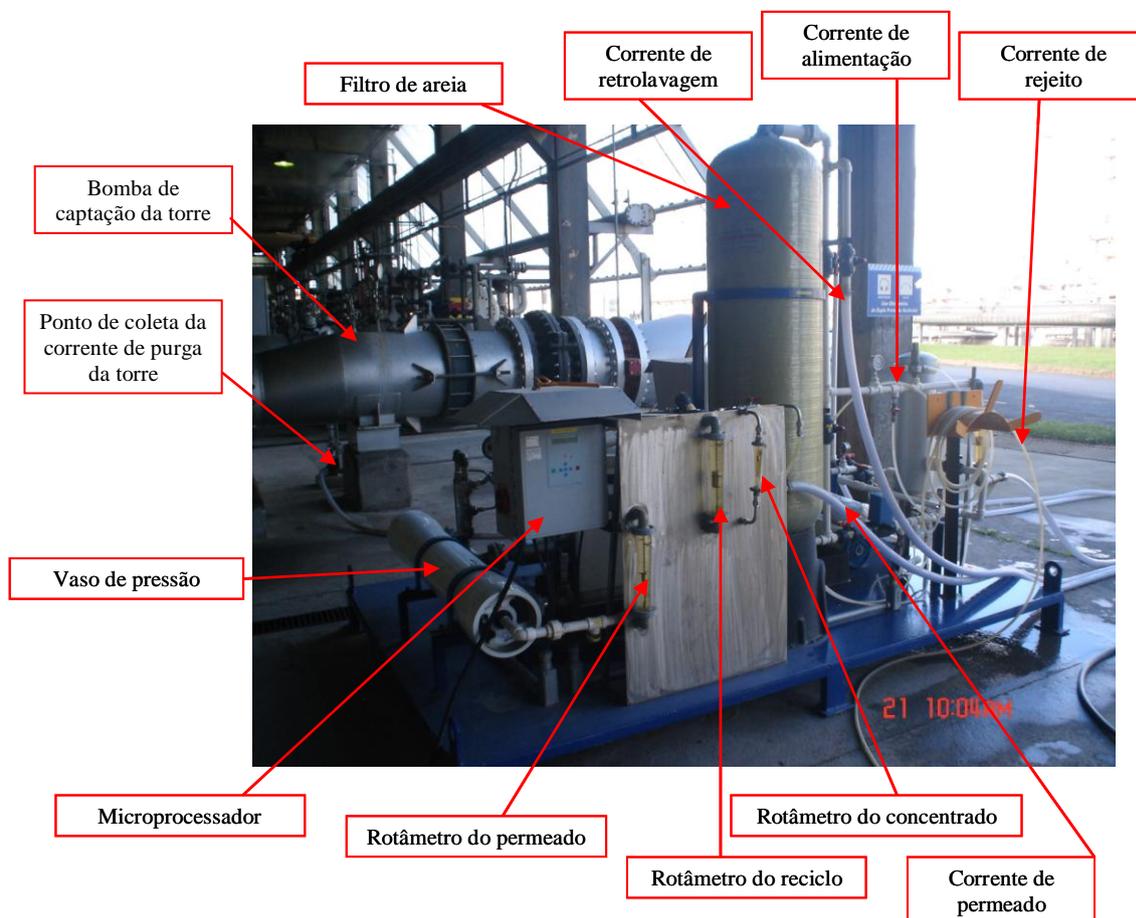


Figura 4.7. Unidade Piloto de OI - vista frontal.

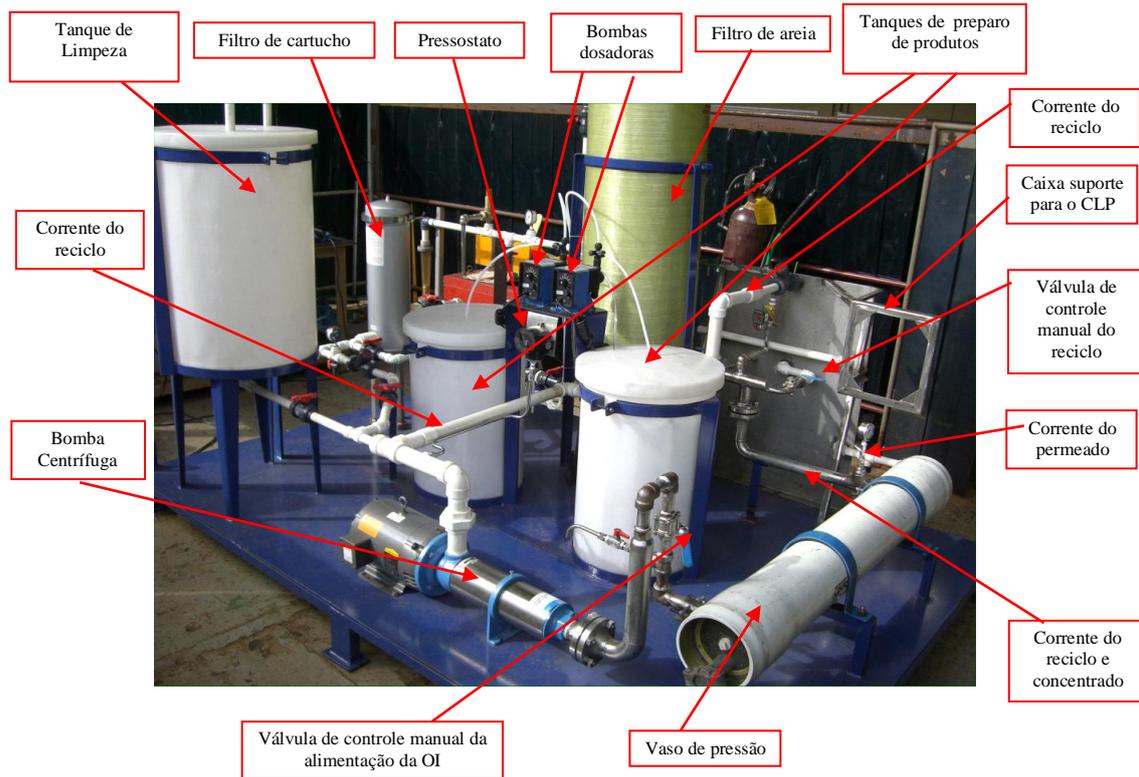


Figura 4.8. Unidade Piloto de OI – vista posterior.

4.3 Operação da Unidade Piloto

4.3.1 Pré-Operação da Unidade Piloto

Após a conclusão de todos os trabalhos de montagem do sistema, inclusive a parte elétrica e de instrumentação, inicia-se a fase de pré-operação da unidade para testar se todos os equipamentos estão funcionando adequadamente.

Esta fase destina-se, essencialmente, a verificação de eventuais falhas de montagem, testes dos equipamentos e preparo para operação inicial, consistindo das seguintes etapas: limpeza das áreas internas e externas dos equipamentos; lavagem das linhas e vasos; calibrações e ajustes de instrumentos e controles; e carregamento dos filtros com areia e com

cartuchos. A condição final desta fase é o sistema completamente acabado e limpo para o início da fase de operação.

Limpeza das áreas internas e externas dos equipamentos

Na etapa de limpeza, todas as linhas devem ser limpas com água filtrada até o ponto de sucção da bomba centrífuga, sendo que os filtros de areia e cartucho devem estar descarregados.

As válvulas esferas da planta devem estar nas seguintes posições durante esta fase:

- ✓ válvulas abertas - VE 1, VE 2, VE 7, VE 8 e VE 10;
- ✓ válvulas fechadas - VE 3, VE 4, VE 5, VE 6 e VE 9.

Já a mangueira MG 4 (mangueira na saída do tanque de limpeza) deve ser direcionada para a canaleta pluvial.

Após a limpeza completa dessas linhas, efetua-se a limpeza das linhas de recalque. Durante esta etapa, as válvulas esferas devem ser mantidas nas posições indicadas a seguir:

- ✓ válvulas fechadas - VE 6 e VE 7;
- ✓ válvulas abertas - todas as demais.

Limpeza inicial e lavagem do filtro de areia

Depois do carregamento do filtro com areia, admite-se água pela parte inferior do mesmo, com baixa vazão até que a água saia pelo topo. Durante esta operação, as válvulas esferas devem permanecer nas seguintes posições:

- ✓ válvulas fechadas - VE 1 e VE 2;
- ✓ válvulas abertas - todas as demais.

A seguir, a entrada do sistema é conectada ao ponto de coleta de água filtrada. A mangueira MG 3, da saída da retrolavagem do filtro de areia, é direcionada para a canaleta de efluente inorgânico. O controle de vazão é realizado com a válvula do ponto de coleta e a leitura é feita no manômetro P1.

Quando o filtro estiver cheio de água, fecham-se as válvulas VE3 e VE4, permanecendo o leito filtrante submerso por um período de doze a vinte e quatro horas. Terminada a lavagem, o filtro estará pronto para entrar em operação.

O filtro de areia deve produzir água filtrada e livre de partículas sólidas, apresentando um SDI inferior a cinco. Esta etapa é executada com o fluxo de água entrando pelo topo e saindo ao fundo do filtro.

Além disso, segundo recomendações fornecidas pela empresa, a pressão de operação deve ser mantida em torno de 6 bar, sendo que o tempo de operação desta etapa é de, aproximadamente, 24 horas. O filtro deve ser lavado quando a pressão diferencial entre os manômetros instalados à montante e à jusante deste for de 0,4 bar.

Devido à retenção das partículas suspensas no meio filtrante, os filtros sujam com o passar do tempo, causando aumento na perda de carga, sendo necessário, portanto, proceder à limpeza para retirar todas as impurezas retidas e retornar a eficiência de limpeza à condição original.

Esta limpeza, que é realizada mediante a mudança na direção do escoamento, a partir da tubulação de saída, é denominada de retrolavagem. Assim, tanto a tubulação de entrada deve possuir uma derivação para eliminar a água suja, como o sistema deve permitir essa mudança de direção de forma manual ou automática (Testezlaf, 2009).

De acordo com Nakayama e Bucks (1986) *apud* Testezlaf (2008), não existe uma regra universal para prever com precisão o momento da limpeza do filtro ou da retrolavagem. A maioria dos filtros são retrolavados manualmente a intervalos de tempo pré-definidos ou utilizando sistemas automáticos baseados em valores de perda de pressão desenvolvida a partir do entupimento da camada filtrante.

Vermerein e Jobling (1984) *apud* Testezlaf (2008) afirmam que a frequência de retrolavagem pode variar de algumas horas até vários dias, dependendo do material filtrante e da concentração de materiais em suspensão na água. A vazão de retrolavagem tem de ser suficiente para originar a fluidização do leito filtrante, ou seja, a passagem inversa da água pela camada de areia deve determinar um estado de suspensão das partículas de areia na água, com expansão progressiva do leito até certo limite, que possibilite a manutenção da areia dentro do filtro e remova as partículas contaminantes. A vazão de retrolavagem varia com o diâmetro efetivo médio da areia, com a altura da camada filtrante e com o modelo construtivo de filtro.

Para o projeto em estudo, a retrolavagem é feita utilizando-se água filtrada, ou de qualidade similar, de algum ponto da área onde a planta piloto estiver instalada, com fluxo entrando pelo fundo do filtro e saindo pelo bocal superior, no topo do mesmo. O efluente deve ser direcionado para a canaleta de efluente inorgânico, através da mangueira MG 3.

De acordo com os procedimentos da empresa, sabe-se que o filtro está compactado e, portanto, necessitando ser lavado, pela leitura dos manômetros instalados à montante e à jusante do equipamento (P1 e P2 respectivamente), quando a diferença de pressão entre estes dois instrumentos estiver entre 0,2 a 0,4 bar. Durante a retrolavagem, ainda segundo recomendações da empresa, o tempo de operação deve ser de dez a vinte minutos. O controle de vazão é realizado com a válvula do ponto de coleta e a leitura é feita no manômetro P1. Além disso, as válvulas esferas devem estar nas seguintes posições:

- ✓ válvulas fechadas - VE 1, VE 2;
- ✓ válvulas abertas - todas as demais.

4.3.2 Operação da Unidade Piloto

Durante o modo de operação do sistema, isto é, durante a passagem do efluente, as válvulas esferas devem permanecer nas seguintes posições:

- ✓ válvulas fechadas - VE 3, VE 4, VE 5, VE 9 e VE 10;

- ✓ válvulas abertas - todas as demais.

As válvulas de controle do sistema devem ser reguladas manualmente, de maneira a garantir uma boa vazão de permeado, uma adequada pressão transmembrana e, conseqüentemente, o melhor desempenho operacional da unidade.

As mangueiras devem ser direcionadas como descrito a seguir.

- ✓ MG 1 (na saída do concentrado) - deve ser direcionada para a bacia da torre.
- ✓ MG 2 (na saída do permeado) - deve ser direcionada para a bacia da torre de resfriamento, ou para o tanque de permeado, se possível. Caso contrário, deve ser direcionada para a canaleta de efluente inorgânico.
- ✓ MG 5 (alimentação da unidade piloto) - deve ser conectada ao dreno da bomba de captação da torre.
- ✓ MG 3 e MG 4 não serão utilizadas durante esta etapa.

A alimentação elétrica e o acionamento da bomba centrífuga da unidade piloto só poderão ocorrer quando o tanque TQ 1 estiver com uma quantidade mínima de água de boa qualidade que garanta a operação adequada do sistema e quando a bomba estiver “escovada”, isto é, molhada com água em seu interior, a fim de evitar danos durante a operação.

4.3.3 Operação de *Flushing* da Unidade Piloto

A operação de *flushing* no sistema pode ser feita de acordo com a necessidade de limpeza. O microprocessador apresenta nove diferentes *setpoints* disponíveis para o ajuste de *flushing*, sendo que o tipo zero corresponde à ausência de *flushing* durante a operação.

O sistema opera de forma automática durante o *flushing*. Quando a bomba de alimentação é desligada, abre-se automaticamente a válvula solenóide SV2. Também param automaticamente as bombas dosadoras de bissulfito e de agente anti-incrustante. Após dez minutos de *flushing*, a solenóide SV2 fecha-se automaticamente.

4.4 Testes na Unidade Piloto

4.4.1 Escolha da membrana a ser utilizada nos testes da Unidade Piloto

Como descrito no Capítulo 3, foram utilizadas duas membranas descartadas do processo de osmose inversa durante os testes na planta piloto, que foram as de número 246942, retirada do 13º vaso de pressão, localizada na 3ª posição deste e a de número 247052, retirada do 15º vaso de pressão, localizada na 5ª posição deste vaso. O 13º e o 15º vasos encontram-se no 1º estágio do sistema de osmose inversa.

A primeira membrana a ser testada na unidade piloto foi a de número 247052. Porém, esta membrana teve que ser retirada do vaso de pressão da planta piloto, uma vez que após a realização da etapa de caracterização e início dos testes com o efluente da torre, observou-se uma queda acentuada da vazão de permeado, além de uma condutividade elétrica muito alta do mesmo em pouco tempo de operação.

Por conseguinte, para que se mantivesse a unidade em funcionamento, era necessário elevar muito a pressão transmembrana, o que tecnicamente inviabilizava a operação segura e correta do sistema. Provavelmente, a membrana já se encontrava em mau estado ao ser descartada do sistema de osmose inversa, incrustando ainda mais ao longo das operações na unidade piloto. Por isso, esta foi trocada pela outra membrana anteriormente citada (246942), iniciando-se novamente as etapas de caracterização e passagem do efluente.

4.4.2 Caracterização da membrana

A caracterização das membranas foi efetuada com água filtrada, uma vez que, neste ponto da área industrial, esta foi a água mais limpa a que se teve acesso. É importante ressaltar que a água filtrada passava pelo sistema de pré-tratamento da unidade piloto.

A escolha das condições operacionais desta etapa já foi apresentada na seção 3.3, sendo que os parâmetros mantidos constantes e seus respectivos valores podem ser

verificados na Tabela 4.1. Já os resultados encontrados durante este teste, podem ser visualizados na Tabela 4.2.

Tabela 4.1. Parâmetros mantidos constantes ao longo da caracterização da membrana: vazão de alimentação, vazão de reciclo e pressão transmembrana, sendo que a temperatura era a ambiente.

Horário	Vazão _{alimentação}	Vazão _{reciclo}	T Ambiente	P _{montante membrana}	P _{jusante membrana}
17/jun	(gpm)	(gpm)	(°C)	(bar)	(bar)
09:30	9	16	16	12	12
10:00	9,5	16	16	12	12
10:30	9,5	16	16	12	12
11:00	9	16	16	12	12
11:30	9,5	16	16	12	12
13:00	9,7	16	16	12	12
13:30	9,5	16	16	12	12
14:00	9,5	16	16	12	12

Tabela 4.2. Dados de vazão de concentrado, vazão de permeado, condutividades elétricas das correntes de alimentação, concentrado e permeado obtidos durante a caracterização da membrana.

Horário	Vazão _{concentrado}	Vazão _{permeado}	Cond _{montante membrana}	Cond _{concentrado}	Cond _{permeado}
17/jun	(gpm)	(gpm)	($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)
09:30	4,8	4,4	319	328	16
10:00	5	4,5	306	317	16
10:30	5	4,5	304	314	16
11:00	5	4,5	306	320	16
11:30	5	4,5	286	314	15
13:00	5	4,7	306	330	16
13:30	5,3	4,7	309	331	16
14:00	5	4,6	292	326	16

A partir desses resultados, foi possível determinar o fluxo de permeado e a retenção salina da membrana. As Figuras 4.9 e 4.10 apresentam, respectivamente, os resultados encontrados para o fluxo de permeado e retenção salina durante esta etapa do estudo.

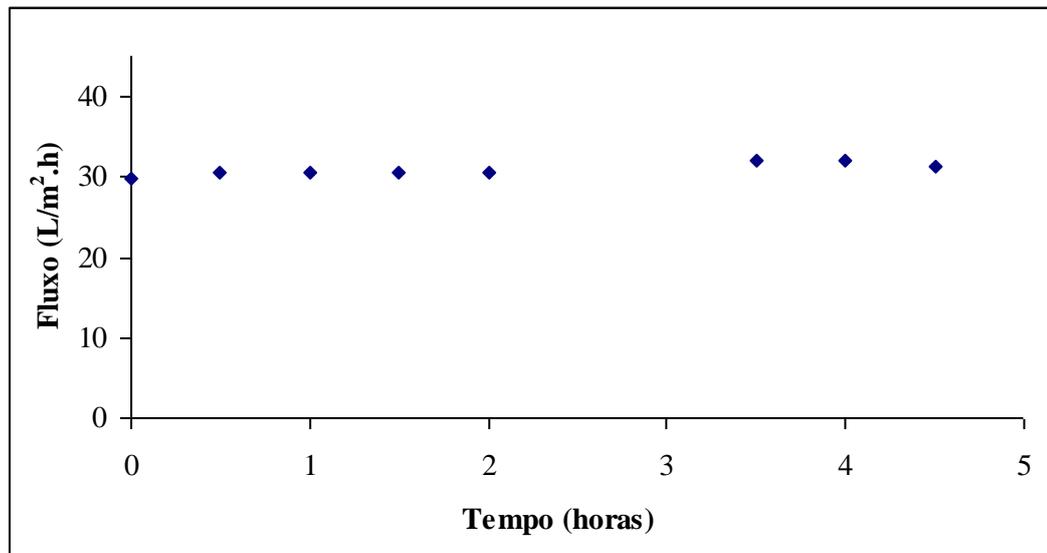


Figura 4.9. Fluxo de permeado em função do tempo de operação na etapa de caracterização da membrana, utilizando água filtrada (temperatura ambiente = 16°C e pressão transmembrana = 12 bar).

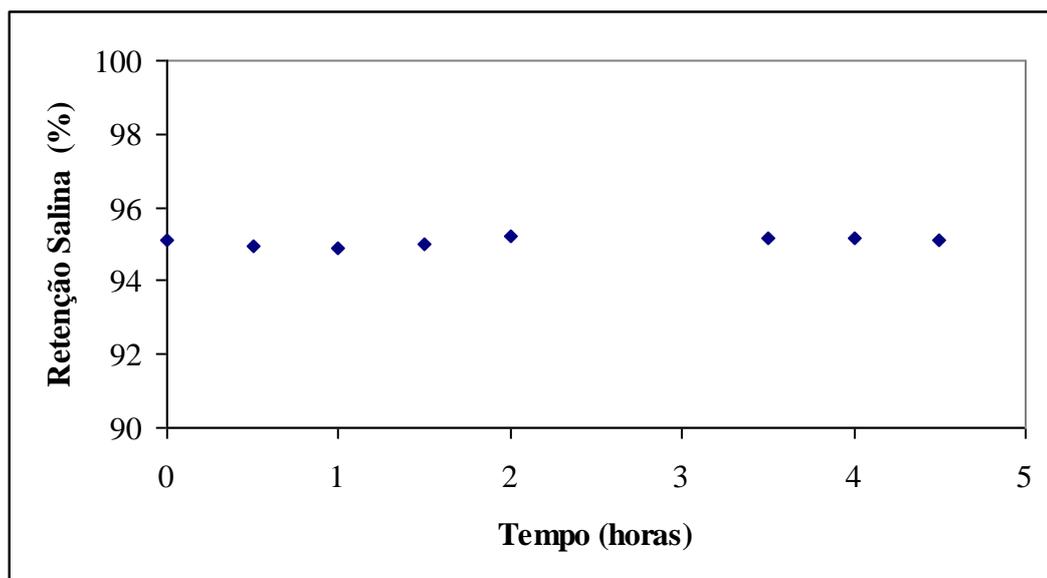


Figura 4.10. Retenção Salina em função do tempo de operação na etapa de caracterização da membrana, utilizando água filtrada (temperatura ambiente = 16°C e pressão transmembrana = 12 bar).

Como pode ser verificado através dos resultados apresentados na Figura 4.9, o fluxo de permeado permaneceu praticamente o mesmo ao longo desta etapa, para uma pressão transmembrana constante de 12 bar, o que está de acordo com o esperado, uma vez que se

supôs que a membrana escolhida para os testes estivesse em boas condições de conservação. A partir dos resultados obtidos, pode-se verificar que a independência do fluxo permeado em função do tempo é uma clara indicação da estabilidade mecânica da membrana, da pureza do solvente e da sua baixa interação com o material da membrana. Sempre que se tratar de solvente puro – água filtrada para este caso, o fluxo permeado, para uma dada pressão de operação, deve ser constante com o tempo, o que está de acordo com o observado durante esta etapa de caracterização da membrana.

Além disso, a permeabilidade hidráulica da membrana durante esta etapa ficou em torno de $2,5 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$, enquanto a da membrana nova era de $1,54 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$. Este aumento na permeabilidade da membrana está de acordo com o esperado, uma vez que se tratava de uma membrana usada e não nova (membrana degradada).

Os resultados obtidos para a retenção salina da membrana são semelhantes aos discutidos para o fluxo de permeado, sendo que as condições operacionais são as mesmas que as verificadas para as medidas do fluxo, com pressão transmembrana sendo mantida constante em 12 bar. Como pode ser verificado através da Figura 4.10, a retenção também se manteve praticamente inalterada ao longo do teste, com valores em torno de 95%. Esses resultados foram satisfatórios, indicando que a membrana encontrava-se em bom estado de conservação. Assim como já discutido para os testes em escala bancada, a retenção obtida foi inferior ao indicado pelo fabricante, uma vez que se tratava de membranas usadas e não novas, além do fato do fabricante considerar somente o NaCl em solução, sendo que para os testes foi usada a água filtrada, na qual também estavam presentes outras substâncias.

4.4.3 Testes com o efluente

Assim como para a etapa de caracterização, as justificativas para a determinação das condições operacionais desta etapa já foram explicitadas na seção 3.3. As condições operacionais e os resultados obtidos para esta etapa encontram-se no Apêndice B.

Durante a passagem do efluente, foi necessária a utilização do tanque de limpeza no processo, funcionando como um tanque pulmão, visto que, como a água do sistema era

captada de uma bomba, sem este tanque, haveria duas bombas consecutivas operando em série (a bomba de captação da torre de resfriamento e a bomba centrífuga da planta piloto), o que incapacitaria a perfeita operação do sistema.

Inicialmente, procurou-se manter condições semelhantes àquelas observadas durante a etapa de caracterização, isto é, os parâmetros que eram mantidos constantes ao longo daquela operação permaneceram os mesmos (vazões de alimentação e de reciclo e pressão transmembrana) e a temperatura foi a ambiente.

Porém, após 22 horas e meia de operação, as vazões de alimentação e de permeado caíram bastante, indicando que o sistema, em poucas horas, iria passar do *set point* definido para se auto desligar. Então, as vazões de alimentação e de reciclo e a pressão transmembrana foram alteradas, atentando, entretanto, para que a escolha não provocasse o desarme do sistema e que fossem mantidas as condições seguras de trabalho.

Com o intuito de manter a unidade piloto em operação, com uma baixa perda de carga no sistema, a vazão de reciclo foi mantida em um valor inferior ao da etapa anterior (em torno de 8 gpm ou $1,82 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$), enquanto que a vazão de alimentação teve um incremento (18 gpm ou $4,09 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$). Para que se garantissem essas condições operacionais, a pressão transmembrana sofreu um leve incremento (de 12 para 13 bar), ainda dentro da faixa segura de operação.

Estas modificações realizadas em relação à etapa de caracterização da membrana foram necessárias uma vez que o efluente era bombeado à planta piloto com aproximadamente o dobro de pressão da água filtrada (isto é, 6 bar de pressão do efluente contra 3 bar da água filtrada), alterando, assim, as características dos parâmetros do sistema.

O sistema operou com estas novas condições durante, aproximadamente, 23 horas, desarmando logo em seguida, provavelmente por perda de carga na linha de sucção da bomba centrífuga.

A planta, então, permaneceu desligada por alguns dias, para que se pudesse estudar a alternativa que permitisse operar o sistema nas melhores condições. Após estes estudos,

optou-se por novos valores para as vazões de alimentação e de reciclo, intermediários aos já testados anteriormente.

No entanto, mesmo com essas modificações, o sistema operou por apenas uma hora e meia, sendo desligado logo em seguida antes que o mesmo desarmasse, provavelmente devido a uma perda de carga elevada no sistema, que gerava uma diminuição brusca na vazão de alimentação da unidade.

A fim de identificar a fonte do problema, procurou-se operar a unidade sem o filtro de areia, através do fechamento da válvula VE 1 e da abertura da válvula VE 3, uma vez que se imaginava que a origem da perda de carga elevada poderia estar localizada neste equipamento. Sem o filtro na operação, verificou-se uma diminuição na perda de carga do sistema, permanecendo praticamente constante a vazão de alimentação da unidade. Entretanto, a ausência do filtro de areia provocou um aumento da pressão transmembrana, acima dos valores considerados seguros e recomendados pela empresa, fato que não era desejado, uma vez que incapacitava a operação segura da unidade.

Então, após estas três tentativas, optou-se por desligar a unidade piloto e estudar as alterações necessárias para o bom funcionamento da mesma. Os problemas operacionais da unidade, suas prováveis causas e modificações sugeridas serão discutidas na seção seguinte. Os resultados obtidos com os testes realizados serão discutidos a seguir.

As Figuras 4.11 e 4.12 mostram os resultados encontrados para o fluxo de permeado e a retenção salina durante esta etapa dos testes, respectivamente. Porém, deve-se ressaltar que o sistema não operou de forma contínua, devido a problemas operacionais que fizeram com que o sistema desarmasse algumas vezes, como explicitado anteriormente. Para a geração dos gráficos, no entanto, optou-se por reproduzir todos os dados obtidos em função do tempo total de análise, independentemente da parada ou não da unidade entre cada coleta e da alteração dos parâmetros fixos do sistema.

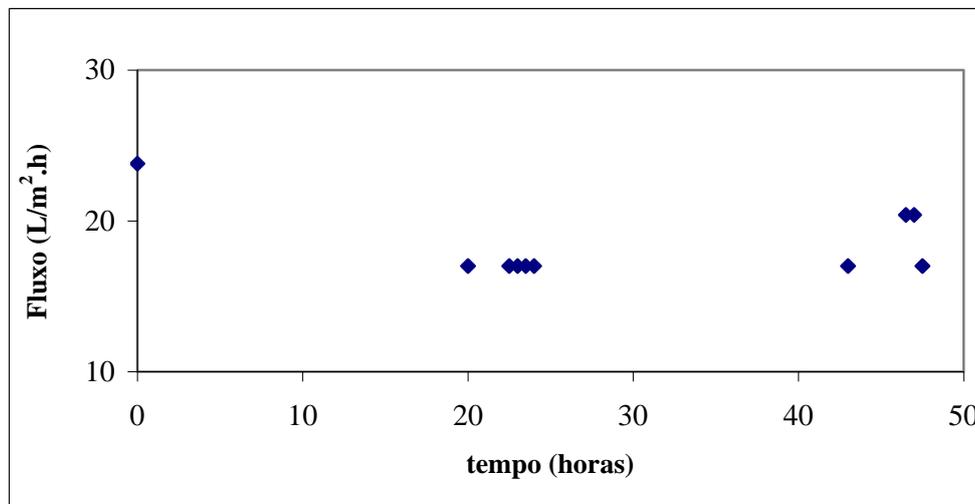


Figura 4.11. Fluxo de permeado versus tempo de operação para os testes com o efluente (temperatura ambiente e pressão transmembrana média = 12,5 bar).

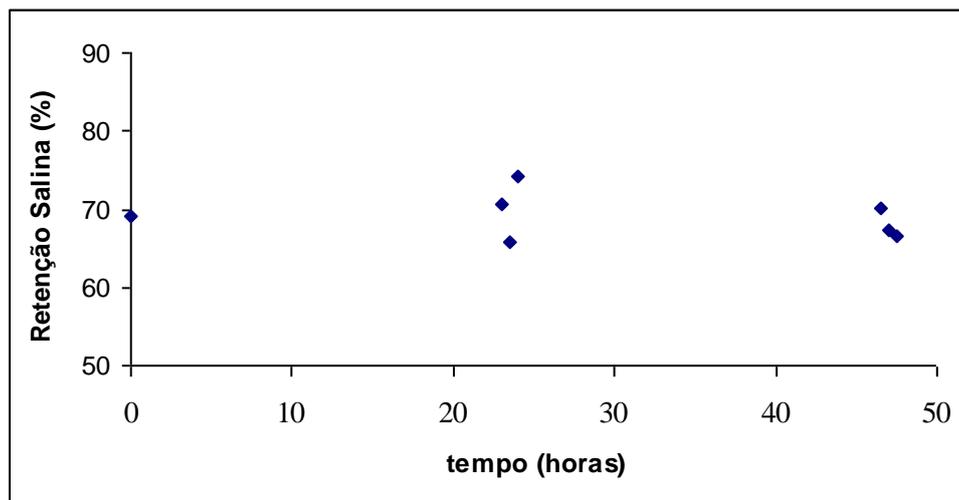


Figura 4.12. Retenção Salina versus tempo de operação para os testes com o efluente (temperatura ambiente e pressão transmembrana média = 12,5 bar).

Inicialmente, procurou-se reproduzir condições operacionais semelhantes à etapa de caracterização da membrana, como visto anteriormente; isto é, a vazão de alimentação foi mantida em 9 gpm ($2,04 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$), a vazão de reciclo em 16 gpm ($3,63 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$), a pressão transmembrana em 12 bar e a temperatura foi a ambiente.

Como pode ser observado na Figura 4.11, nas primeiras 22,5 horas de operação da unidade (que representam os três primeiros pontos da Figura 4.11), o fluxo de permeado

decaiu, provavelmente devido a uma perda de carga no sistema e problemas de polarização por concentração. Devido a isso, a unidade foi desligada, sendo alterados seus parâmetros de operação, com o intuito de garantir a operação do sistema. As novas condições de operação foram: vazão de alimentação de 18 gpm ($4,09 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$), vazão de reciclo de 8 gpm ($1,82 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$), pressão transmembrana de 13 bar e temperatura ambiente.

Durante as 23 horas de operação subsequentes, o fluxo permeado permaneceu constante (na Figura 4.11 representa os quatro pontos subsequentes aos anteriormente citados), após este período, no entanto, o sistema desarmou, provavelmente devido a uma perda de carga elevada na linha de sucção da bomba centrífuga ou a variações na pressão de descarga da água de purga. Esse e outros possíveis problemas operacionais, por sua vez, podem ter provocado a queda acentuada da vazão de alimentação durante essas horas de operação, o que, por conseguinte, originou uma vazão insuficiente para alimentar o sistema, provocando o desarme do mesmo.

Após estes problemas que culminaram com o desarme da unidade piloto, procurou-se testar novas condições operacionais, com valores de vazões de reciclo e de alimentação intermediários aos aplicados anteriormente, isto é, 12 gpm ($2,72 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) para cada parâmetro, sendo que a pressão transmembrana foi mantida em 13 bar e a temperatura era a ambiente. Entretanto, como pode ser verificado na Figura 4.11, o fluxo permeado apresentou uma queda após somente uma hora e meia de operação (na Figura 4.11, esta etapa representa as últimas horas de operação contando o tempo total – três últimos pontos indicados), o que novamente pode ser um indício de algum problema operacional que será analisado posteriormente, por isso, optou-se por desligar novamente a unidade piloto, antes que a mesma desarmasse.

Como citado anteriormente, uma das prováveis causas para este desarme da unidade piloto, com poucas horas de operação pode ser devido a uma crescente perda de carga no sistema, provavelmente devido a causas operacionais, já que a membrana, como observado na etapa de caracterização, apresentava-se em boas condições de trabalho. Portanto, infere-se a partir dos resultados obtidos na etapa de caracterização, que a membrana não se encontrava em condições de *fouling* ou incrustações que pudessem prejudicar a operação do sistema. Os

problemas operacionais da unidade, bem como as modificações sugeridas serão discutidos na próxima seção.

Na Figura 4.12, por sua vez, é possível observar o comportamento da retenção salina ao longo da operação. Como pode ser verificado, os valores de retenção permaneceram numa faixa entre 65 e 75%, não caindo muito ao longo do teste, o que comprova que a membrana apresentava-se ainda em um bom estado de conservação. Esses resultados mostram uma queda em relação aos valores encontrados durante a etapa de caracterização, quando as taxas encontradas permaneceram em torno de 95%. Essa diminuição pode ser explicada uma vez que o efluente apresenta uma concentração de sais maior que a água filtrada, além disso, possui outras substâncias que podem apresentar interações diferentes com a membrana.

Durante a passagem do efluente também foram analisados os resultados encontrados para as condutividades elétricas de diferentes correntes da unidade piloto. A Figura 4.13 mostra as condutividades elétricas encontradas para o efluente ao entrar no tanque pulmão (E4), na entrada do vaso de pressão (E6), assim como as condutividades elétricas do concentrado e do permeado ao longo do tempo, sendo ressaltado, novamente, que o sistema não operou de forma contínua, devido aos problemas operacionais explicitados anteriormente. Porém, na Figura 4.13 são reproduzidos e analisados todos os pontos de coleta em função do tempo total dos testes realizados, entre paradas e partidas da unidade piloto. Além disso, as condutividades elétricas no tanque pulmão foram medidas apenas nas últimas tentativas de operação da planta, por isso só aparecem nos três tempos finais da Figura 4.13.

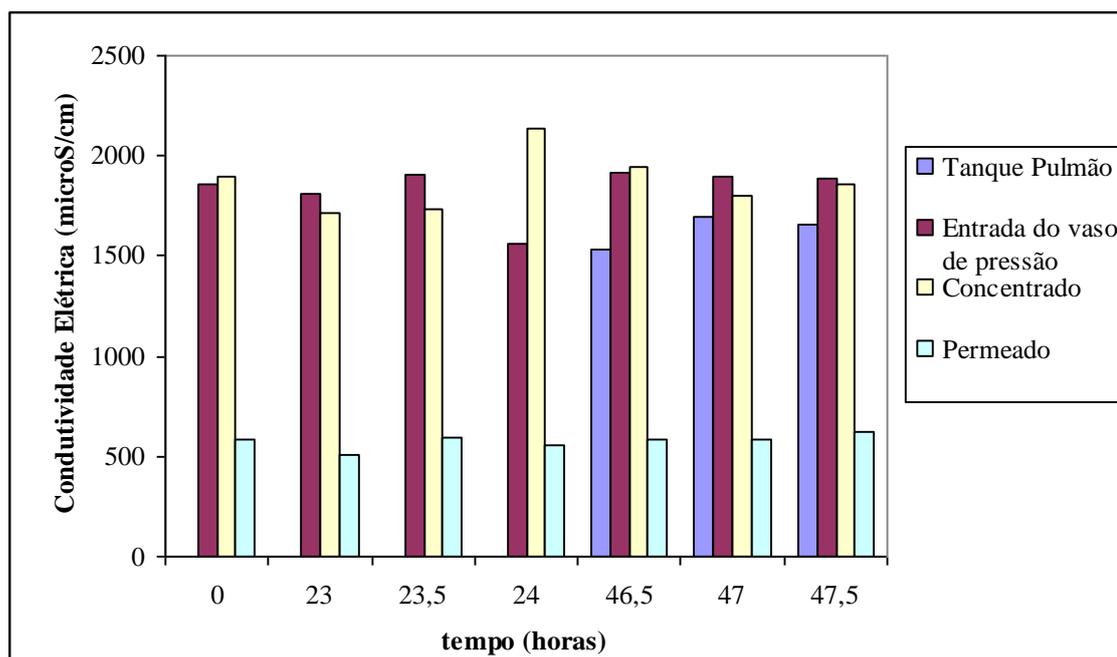


Figura 4.13. Condutividade elétrica de várias correntes em função do tempo total de operação da unidade.

Através da Figura 4.13, é possível observar que a condutividade elétrica do permeado, ao longo do tempo, manteve-se praticamente constante, na faixa de 500 a 600 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, o que ainda é considerado uma condutividade elevada para a água de reposição, segundo os dados fornecidos pela empresa e que podem ser visualizados na Tabela 3.4. Como observado nesta tabela, os valores ideais de condutividade para a água de reposição situam-se na faixa de 180 – 220 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

A partir das análises das condutividades elétricas no tanque pulmão (TQ 1) e na entrada do vaso de pressão (48-POR-301), pode-se inferir, pela Figura 4.13, que a condutividade elétrica do efluente aumenta ao passar do tanque pulmão para o ponto de coleta na entrada do vaso de pressão. Isto ocorre porque, um pouco antes da entrada do vaso, a corrente de alimentação é misturada com a corrente do reciclo, provocando, dessa maneira, um aumento da concentração e, por conseguinte, da condutividade elétrica da corrente do efluente que chega à membrana.

Ainda pela análise da Figura 4.13, pode-se verificar a influência dos parâmetros fixos do sistema sobre as condutividades elétricas de alguns pontos da unidade. Como pode ser acompanhado através da Tabela B.1, do Apêndice B, ao alterar-se a vazão de reciclo para seu menor valor durante a operação, isto é, 8 gpm ($1,82 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$), no tempo de 24 horas, observa-se que a condutividade elétrica na entrada do vaso de pressão também atinge seu menor valor ao longo do teste. Isto ocorre porque com a diminuição da vazão de reciclo, ocorre um decréscimo na concentração da corrente que chega junto à entrada do vaso, provocando, assim, um declínio na condutividade elétrica medida neste ponto.

A condutividade elétrica do concentrado tem seu pico no ponto onde a vazão de reciclo é menor, isto é, no tempo de 24 horas de operação. Isto é explicado pelo fato da corrente de reciclo ser uma porção da corrente do concentrado, por isso, quanto menor for a vazão do reciclo, maior será esta vazão e, logo, maior a quantidade de sais da corrente concentrada, isto é, esta corrente fica menos diluída. Além disso, neste ponto do teste, a planta encontra-se operando sob as mesmas condições durante mais de uma hora de experimento, contribuindo, assim, para o acréscimo da concentração e, por consequência, da condutividade elétrica do concentrado.

É possível verificar, ainda, através da Figura 4.13 e da Tabela B.1, do Apêndice B, que os melhores valores para a condutividade elétrica do permeado, isto é, os menores valores, ainda que elevados, foram encontrados para os pontos em que se tinha uma combinação dos maiores valores da vazão de alimentação do sistema (18 gpm ou $4,09 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) e os menores valores da vazão de reciclo (8 gpm ou $1,82 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$). Isto se deve, provavelmente, ao fato de que esta combinação de valores tenha provocado uma menor concentração de sais na corrente do efluente que circula pela planta (efluente mais diluído) gerando, portanto, uma menor condutividade elétrica do permeado. Além disso, quanto maior a vazão da corrente de alimentação do módulo de membrana, menor o efeito de polarização por concentração e, portanto, menor a concentração de sais próximo à superfície da membrana.

Após os testes com o efluente, também foram analisadas as razões de recuperações obtidas nesta etapa, cujos resultados podem ser visualizados na Figura 4.14. Esta figura apresenta um comparativo entre as vazões na entrada do vaso de pressão e as razões de

recuperação ao longo do tempo. É importante ressaltar, como mostrado na seção 2.4.1, do Capítulo 2, que a razão de recuperação é definida como o quociente entre a vazão permeada e a vazão que alimenta a membrana. Neste estudo, como existe uma corrente de reciclo localizada à montante do vaso de pressão, a vazão que chega à entrada deste será a soma das vazões de alimentação e de reciclo. Por isso, esta vazão é diferente da vazão que alimenta a unidade piloto, dependendo da combinação das duas parcelas que compõem esta corrente.

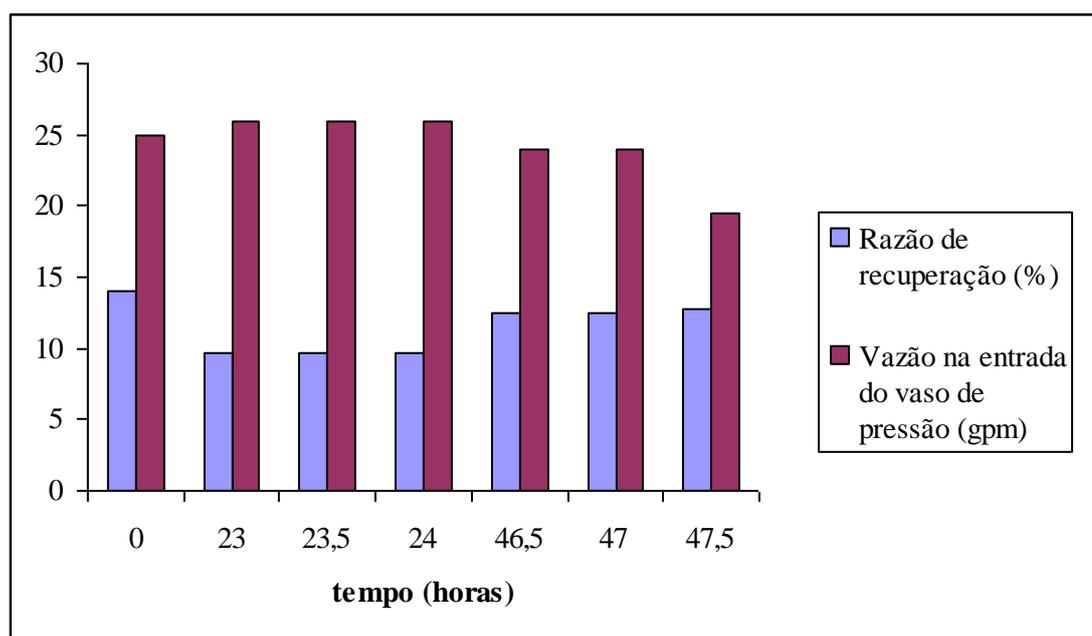


Figura 4.14. Comparativo entre as razões de recuperação e as vazões na entrada do vaso de pressão ao longo do teste com o efluente.

Através da Figura 4.14 é possível verificar que quanto maior for a vazão que alimenta a membrana, menor será o valor da razão de recuperação do sistema, o que está de acordo com o encontrado na literatura. Segundo Byrne (1995), quanto maiores as razões de recuperação, menores serão as vazões de alimentação e de concentrado, influenciando também na vazão do permeado de maneira indireta. Elevadas razões de recuperação de permeado resultam em menores consumos de energia por parte da bomba, além da diminuição da necessidade de pré-tratamentos químicos e de equipamentos no sistema.

Ainda de acordo com Byrne (1995), quanto maior a razão de recuperação, maior será a concentração de sais que irá permear através da membrana, ou seja, maior o potencial para a

formação de *scaling*. Por isso, em algumas aplicações, a qualidade do permeado pode ser o parâmetro crítico que define o limite dos valores admissíveis para as razões de recuperação. Ainda segundo o mesmo autor, para pequenas unidades de OI, é comum operar o sistema com uma recuperação de até 30%, pois para estes sistemas pequenos é mais viável perder um pouco de água tratada do que instalar equipamentos para prevenir a formação de *scaling*. Em baixíssimas razões de recuperação, a unidade pode operar seguramente sem alguns instrumentos para controle da solubilidade de sais dissolvidos, reduzindo com isso, o custo da operação. Além disso, elevadas razões de recuperação em unidades pequenas de OI, podem requerer o reciclo de alguma parte do concentrado, o que provocará, por sua vez, um aumento da concentração de sais no sistema e, conseqüentemente, reduzirá a qualidade do permeado.

Como pode ser observado na Figura 4.14, a unidade operou, durante todo o teste com o efluente, com razões de recuperação inferiores a 15%, o que está de acordo com o explicitado anteriormente e com o recomendado pela literatura para unidades pequenas de osmose inversa, que operam com apenas um elemento de membrana no vaso de pressão. Para esses casos, é admissível uma recuperação máxima em torno de 15-20% ou abaixo deste valor, segundo dados encontrados na literatura.

4.4.4 Análise qualitativa dos problemas operacionais, suas possíveis causas e modificações sugeridas

Como explicitado na seção anterior, durante a passagem do efluente, surgiram alguns problemas operacionais, que dificultaram o andamento dos testes, bem como a obtenção dos resultados, sendo necessário, muitas vezes, desligar a planta e reiniciar a operação.

A seguir será feita uma análise a respeito dos principais problemas operacionais encontrados durante os testes, suas possíveis causas, além das modificações sugeridas para sanar estes problemas, a fim de garantir o adequado funcionamento da planta em testes futuros.

Perda de carga

Durante a passagem do efluente, verificou-se que após algumas horas de operação, o sistema desarmava, representando, provavelmente, um indício da elevada perda de carga existente na unidade, especialmente nos equipamentos constituintes do pré-tratamento. Outras vezes, observou-se que ocorria uma sobrepressão na linha de sucção da bomba centrífuga da unidade, provavelmente devido a variações na vazão de entrada do efluente na planta piloto ou a algum outro problema operacional.

Mesmo alterando-se os parâmetros fixos da planta (vazões de alimentação, de reciclo e a pressão transmembrana), a perda de carga aumentava muito durante a realização dos testes, o que era perceptível através da queda acentuada da vazão de alimentação da unidade em função do tempo. Este decréscimo era tão acentuado, que era necessário abrir quase que totalmente a válvula na saída da bomba da torre de resfriamento, a fim de manter a vazão de alimentação da planta piloto em níveis adequados e que garantissem a operação do sistema.

No entanto, este procedimento provocava um grande aumento da pressão na entrada do filtro de areia e também da pressão transmembrana, sendo necessário, dessa forma, alterar os parâmetros fixos do sistema para que este se mantivesse em funcionamento. Além disso, mesmo com a válvula que alimentava a unidade trabalhando totalmente aberta, em pouco tempo de operação, a vazão de alimentação caía tanto que era necessário desligar o sistema, evitando, assim, que este desligasse automaticamente.

Como consequência do que foi discutido, a unidade não operou de forma contínua, tendo que ser desligada ou mesmo desarmando, em curtos períodos de tempo, devido, entre outros fatores, à elevada perda de carga observada ao longo da operação.

As possíveis causas dessa elevada perda de carga na unidade podem ser:

- ✓ dimensionamento do filtro de areia, o que poderia provocar o rápido esvaziamento de água neste equipamento e, com isso, gerar uma elevada perda de carga no sistema, uma vez que não era possível manter uma vazão de alimentação adequada;

- ✓ funcionamento do filtro de cartucho, pois quando este foi aberto para a troca periódica dos filtros, verificou-se que o mesmo se encontrava transbordando de água, sendo por isso, questionado se sua montagem havia sido efetuada de forma correta;
- ✓ existência de perdas de carga localizadas na unidade, em virtude dos acessórios presentes na planta piloto, tais como válvulas esferas e de retenção localizadas na linha, joelhos e curvas da tubulação;
- ✓ funcionamento e/ou dimensionamento da bomba centrífuga, o que poderia gerar um contra-fluxo do efluente no sentido contrário ao esperado pela operação normal, bem como uma sobre ou subpressão no sistema, prejudicando, dessa maneira, o funcionamento adequado da unidade.

Além desses fatores, uma elevada perda de carga no sistema, combinada com uma elevada condutividade elétrica do permeado, pode ser um indicativo de que as condições de operação não são adequadas, podendo provocar a incrustação da membrana ou o *fouling* coloidal nesta, mostrando que membranas já usadas para outros fins, ainda que em bom estado de conservação, devem ser operadas de modo adequado a fim de garantir um tempo de vida que justifique o seu reuso.

Uma das alternativas encontradas para procurar identificar a verdadeira causa dessa perda de carga elevada no sistema, como já discutido anteriormente, foi passar o efluente, através dos *by-passes* presentes na unidade, primeiramente somente pelo filtro de cartuchos e, posteriormente, apenas pelo filtro de areia, com o objetivo de verificar se a principal causa deste problema era devido a um desses equipamentos.

Para o primeiro caso, observou-se que não houve alteração significativa na perda de carga do sistema, além disso, a qualidade do permeado piorou de forma acentuada, provavelmente devido à retirada do filtro de areia no sistema de pré-tratamento.

Já no segundo caso, ao eliminar o filtro de areia dos testes, verificou-se que a vazão de alimentação da planta manteve-se praticamente constante ao longo do tempo, porém, neste

caso, a pressão transmembrana aumentou rapidamente, sendo que o sistema iria desarmar rapidamente.

Portanto, as duas tentativas mostraram-se ineficientes para sanar o problema, uma vez que ao retirar um dos filtros da unidade, mesmo resolvendo a questão da perda de carga acentuada, surgiam novos fatores preocupantes ao sistema, tais como a elevada condutividade do permeado e o incremento da pressão transmembrana.

Algumas modificações sugeridas para evitar esta perda de carga elevada seriam:

- ✓ testar o funcionamento do filtro de cartucho, verificando se este se encontra operando de forma adequada;
- ✓ calcular novamente a perda de carga existente no filtro de areia, a fim de analisar se esta é relevante no somatório da perda de carga total da unidade;
- ✓ avaliar a perda de carga total do sistema – localizada e distribuída, com o intuito de sugerir possíveis modificações em pontos críticos da unidade;
- ✓ realizar testes de SDI a fim de analisar a eficiência do pré-tratamento, bem como da membrana utilizada, verificando a possibilidade da existência de *fouling* ou ainda de incrustações na membrana;
- ✓ colocar um dispositivo na entrada da planta que garanta sempre a mesma condição de entrada;
- ✓ atentar para a escolha do melhor valor de operação para a pressão transmembrana, a fim de garantir uma adequada operação e assim, uma baixa perda de carga no sistema.

Pressão transmembrana

Durante alguns testes com o efluente, foi observado um grande aumento da pressão transmembrana - acima de um valor considerado admissível e seguro, ainda nos primeiros minutos de operação. Esse incremento continuava ao longo do tempo, independentemente da

modificação aplicada nos valores dos parâmetros fixos do sistema, provocando, com isso, o desarme da planta.

Após algumas discussões e estudos a respeito do fato, chegou-se à conclusão da necessidade de utilização do tanque de limpeza (TQ 1) funcionando como um tanque pulmão durante a passagem do efluente. Isto se fez indispensável visto que, como a água do sistema era captada de uma bomba, sem este tanque, haveria duas bombas consecutivas operando em série (a bomba de captação da torre de resfriamento e a bomba centrífuga da planta piloto), o que incapacitaria o perfeito funcionamento do sistema. Para isto, foram abertas as válvulas VE 6 e VE 10, anteriormente mantidas fechadas durante a operação e fechada a válvula VE 5.

Na etapa de caracterização da membrana este procedimento não foi necessário, uma vez que a pressão em que a água filtrada chegava à planta piloto era, aproximadamente, a metade da pressão com que a água de purga alimentava o sistema. Além disso, a água filtrada não era captada de uma bomba e sim, de um ponto de coleta convencional, como uma tubulação.

No entanto, a utilização deste tanque como tanque pulmão, inicialmente projetado apenas para operações de limpeza, foi complicada, visto que era necessário um controle de nível do mesmo, bem como uma adequada regulagem das válvulas VE 6 e VE 10, a fim de evitar o transbordamento ou esvaziamento do tanque. Somado a isto, tem-se o fato de que qualquer variação dos parâmetros do sistema provocava uma modificação no nível de água existente no tanque, logo, como não havia um controlador de nível neste tanque, era necessário alterar o posicionamento das válvulas VE 6 e VE 10 manualmente, impossibilitando, assim, a operação de forma contínua, sem a presença de algum operador durante o período dos testes. Conclui-se, portanto, que a utilização deste tanque como tanque pulmão sem a presença de um controlador de nível sanou apenas parcialmente o problema.

Além do fato do tanque pulmão, outras possíveis causas da elevada pressão transmembrana existente durante os testes com o efluente são apresentadas a seguir.

Um fator determinante para o aumento da pressão poderia ser o dimensionamento da bomba centrífuga para as condições operacionais da água de purga, isto é, para uma pressão

de entrada desta no sistema de 6 bar, uma vez que para a pressão de entrada da água filtrada (~ 3 bar) aparentemente não houve problemas.

Por outro lado, um aumento no valor da vazão de alimentação também poderia provocar um incremento na pressão transmembrana, já que quanto maior for a vazão de alimentação, maior será o valor da pressão transmembrana. Essa alteração para maiores valores da vazão de alimentação, durante os testes, poderia ser justificada em virtude da tentativa em manter-se uma menor perda de carga no sistema, já que maiores vazões culminariam em menores perdas de carga na planta.

Algumas modificações sugeridas para sanar este problema da elevada pressão transmembrana, além da utilização do tanque de limpeza como pulmão, com a presença indispensável de um controlador de nível junto a este tanque, seria alterar a localização da tubulação de reciclo na planta piloto, a fim de aliviar a pressão na entrada da bomba. Ou seja, esta tubulação seria deslocada da entrada da sucção da bomba centrífuga para dentro do tanque de limpeza, adaptando, para isso, uma mangueira para o interior do tanque.

Outro cuidado que deve ser tomado em testes futuros, a fim de evitar o aumento excessivo da pressão transmembrana, durante a operação, é a estimação dos valores dos parâmetros fixos do sistema, a fim de se obter a condição ótima de operação.

Sugere-se, ainda, a colocação de válvulas para o controle da vazão à montante da entrada da unidade, a fim de atenuar o problema de elevada pressão de entrada.

Condutividades elétricas das correntes

A condutividade elétrica das correntes é um parâmetro de resposta, que pode ser utilizado para detectar possíveis problemas na unidade. Os resultados encontrados para as condutividades elétricas de todas as correntes analisadas foram considerados ruins, quando comparados às condutividades desejadas para a água de reposição (parâmetros de água clarificada), segundo os dados fornecidos pela empresa e também para a água de purga, nos pontos analisados da unidade.

As possíveis causas para estas elevadas condutividades elétricas foram:

- ✓ possível ineficiência do pré-tratamento aplicado, o que pode ter contribuído para a não diminuição das condutividades elétricas das correntes analisadas, uma vez que estas poderiam conter muitas impurezas e material dissolvido em função do pré-tratamento ineficaz;
- ✓ inadequada escolha dos valores de operação para os parâmetros fixos do sistema, o que poderia provocar uma maior concentração das correntes e, conseqüentemente, elevar a condutividade elétrica das mesmas;
- ✓ condições de operação não constantes e com desligamentos do sistema, o que poderia provocar uma degradação da membrana e também uma dificuldade de remoção das impurezas presentes no efluente testado, uma vez que em poucas horas de operação, o sistema era desligado e alterado seus parâmetros, prejudicando, assim, a regularidade de operação da unidade;
- ✓ elevada vazão de reciclo aplicada, o que poderia provocar o aumento da concentração da corrente que entra no vaso de pressão, piorando a qualidade não só desta, mas também das correntes de permeado e concentrado.

Algumas modificações sugeridas para tentar diminuir os valores das condutividades elétricas das correntes analisadas seriam:

- ✓ procurar o ponto ótimo do sistema, isto é, procurar maximizar as condições operacionais da planta com testes preliminares à passagem do efluente;
- ✓ testes de SDI, a fim de verificar as condições do pré-tratamento aplicado e também da membrana testada;
- ✓ procurar operar a unidade de forma contínua e ininterrupta, com os parâmetros mantidos fixos e inalterados ao longo de toda a operação.

Fluxo permeado

Apesar do fluxo permeado também ser uma variável de resposta aos problemas enfrentados, decidiu-se abordar alguns aspectos relacionados a este a fim de tentar elucidar prováveis causas para o surgimento das dificuldades enfrentadas ao longo dos testes.

Através dos valores encontrados durante os testes com o efluente, os quais podem ser verificados na Tabela B.1, do Apêndice B e dos resultados discutidos na seção 4.4.3 para o fluxo de permeado, observou-se que, devido aos problemas operacionais enfrentados ao longo dos testes, tais como perda de carga elevada e sobrepressão na linha de sucção da bomba centrífuga, a vazão de permeado encontrada, e por consequência, o fluxo obtido, decaía rapidamente, dificultando a obtenção de resultados satisfatórios e a operabilidade adequada da unidade piloto.

Ainda que a planta não conseguisse funcionar de forma contínua por mais de um dia, este declínio nos valores de vazão de permeado provavelmente impediriam um longo tempo de operação, pois logo o sistema desarmaria, além de tornar-se um processo economicamente inviável. Como se sabe, a operação econômica de sistemas de membranas depende da capacidade de garantir um fluxo de permeado alto na pressão de operação mais baixa possível, durante longos períodos de tempo, sem perda de eficiência (Schneider e Tsutiya, 2001), o que, como discutido anteriormente, não era observado durante os testes com o efluente.

As possíveis causas para estes problemas enfrentados na manutenção do fluxo permeado são:

- ✓ incrustação da membrana - apesar de a membrana usada estar, aparentemente, em boas condições de operação, o que foi comprovado pelos resultados obtidos na etapa de caracterização da mesma, a alta condutividade elétrica das correntes, somada às elevadas perdas de carga e pressão transmembrana durante a operação, podem ter contribuído para a rápida incrustação da membrana. Além disso, um pré-tratamento

ineficiente agregado a uma água de purga com muitos contaminantes, pode também ter provocado a incrustação da mesma;

- ✓ *fouling* - a diminuição do fluxo permeado também pode ser um forte indício de um fenômeno muito comum em processos de separação utilizando membranas, o *fouling*;
- ✓ elevadas condutividades elétricas das correntes analisadas, o que pode provocar uma maior concentração de sais em solução, dificultando assim, o processo de separação, provocando ainda, como visto, fenômenos indesejáveis como polarização por concentração e incrustações;
- ✓ dosagem de produtos químicos, que pode não estar funcionando de forma adequada para eliminar os contaminantes da água;
- ✓ elevada perda de carga e pressão transmembrana, o que prejudica o bom desempenho do sistema e, por conseguinte, da membrana, diminuindo assim, o fluxo de permeado gerado.

Algumas modificações sugeridas para solucionar este problema são discutidas a seguir.

Uma das alternativas seria a troca da membrana por outra usada, pois estes valores de vazões de permeado observados, como analisado anteriormente, podem ser um indício de incrustação ou *fouling*, indicando que o tempo de vida útil da membrana encontra-se em seu período final. Porém, antes desta troca ser efetivada, seria prudente caracterizar a membrana, realizar medidas de SDI no sistema, a fim de comprovar se existem incrustações na membrana ou se esta se encontra degradada em relação à condição inicial, e caso o resultado for positivo, determinar a necessidade de troca da mesma.

Após o SDI ser realizado, se os resultados indicarem incrustação, poderão ser realizadas limpezas químicas no sistema, a fim de diminuir ou eliminar este efeito e, desse modo, recuperar fluxo permeado da membrana.

Além disso, seria importante determinar, como medida preventiva ao surgimento dos fenômenos citados (*fouling* e incrustação), a condição ótima de operação dos parâmetros fixos do sistema. Para tanto, seriam necessárias análises e testes preliminares à passagem do efluente, além de estudos e discussões baseados em plantas similares e que utilizam tal tecnologia de separação.

Aplicação de limpezas químicas no sistema

Apesar de não terem sido realizadas limpezas químicas durante os testes com o efluente, em virtude das dificuldades encontradas, outro problema verificado após estudos e discussões sobre as modificações necessárias na unidade foi a questão de como manter uma pressão máxima de 3,5 bar na bomba centrífuga, durante a etapa das limpezas químicas, sem desarmar o sistema.

Após a passagem do efluente e da água filtrada na unidade, foi possível verificar o quanto é complicado manter uma pressão tão baixa na bomba, sem que o sistema desarme ou opere de forma inadequada. O ideal seria que houvesse outra bomba no sistema, para limpeza, de menor potência, o que poderia ser uma sugestão de equipamento a ser adquirido para futuras operações da planta, a fim de viabilizar as limpezas químicas.

Capítulo 5 - Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

Neste capítulo são apresentadas as conclusões obtidas durante o desenvolvimento deste trabalho, além de sugestões para futuros estudos nesta área e para a continuidade deste projeto.

5.1 Conclusões

Com base nos resultados apresentados e discutidos ao longo deste trabalho, podem-se obter as conclusões listadas a seguir. Cabe ressaltar que o objetivo primordial deste estudo foi obter subsídios que pudessem servir como ponto de partida para futuros testes na unidade piloto, bem como a comprovação da possibilidade de reúso de determinadas correntes de água do processo, como a água de purga, e das membranas de osmose inversa descartadas.

Especificamente para os testes realizados em escala de bancada, foram obtidas as conclusões apresentadas a seguir.

- Os resultados encontrados para o fluxo permeado foram bons, o que pode ser confirmado pelos resultados obtidos para a permeabilidade hidráulica da membrana após os testes de bancada. A membrana nova apresentava uma permeabilidade de $1,54 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$, enquanto a membrana usada nos testes apresentava uma permeabilidade de $2,3 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$, o que está de acordo com o esperado, uma vez que se tratava de uma membrana usada e não nova, por isso o aumento observado da permeabilidade da mesma. Além disso, observou-se um aumento expressivo do fluxo permeado após o término dos experimentos, o que confirma a eficiência das limpezas

realizadas no sistema, sobretudo para a pressão de 8 bar, já que o fluxo permeado é diretamente proporcional ao gradiente de pressão através da membrana.

- Assim como para o fluxo permeado, os resultados encontrados para a retenção salina também foram satisfatórios, com um incremento final nos valores da retenção salina para as duas pressões de trabalho, com valores acima de 80%.
- Devido aos resultados encontrados para a retenção salina, concluiu-se que a membrana em estudo não sofreu degradações em virtude das limpezas realizadas ao longo dos testes.
- A diferença observada nos valores de retenção salina obtidos neste estudo e os indicados pelo fabricante são justificados em virtude da membrana utilizada neste teste não ser nova, além de ser utilizada água filtrada para as medidas deste parâmetro, que por sua vez é composta de várias substâncias e espécies químicas, diferentemente das soluções onde eram realizadas as medidas de retenção efetuadas pelo fabricante da membrana, que continham um único elemento constituinte (NaCl).
- Em virtude dos resultados obtidos nesta etapa para o fluxo permeado e a retenção salina, também foi possível concluir que estas membranas já usadas para outras finalidades apresentam uma aplicação potencial como membranas de nanofiltração.

Como estes resultados se mostraram promissores, permitiram a continuação do projeto para a realização dos testes em escala piloto.

Durante as etapas de projeto, aquisição, montagem e estudos dos diferentes modos de operação da unidade piloto foram obtidas as conclusões citadas a seguir.

- Após a análise das características da água de purga e da água de reposição da torre de resfriamento em estudo, bem como das condições de pré-tratamento já existentes no sistema de OI da empresa, chegou-se à definição do sistema de pré-tratamento a ser aplicado na unidade piloto. Optou-se por um pré-tratamento convencional, isto é, aquele composto por um filtro de areia pressurizado, dimensionado de acordo com a vazão e a taxa de filtração desejada, um filtro de cartuchos de polipropileno, para proteção da membrana contra eventuais partículas remanescentes na corrente e um

sistema de dosagem de agente redutor e anti-incrustante, a fim de reduzir, respectivamente, o teor de cloro livre da água e a formação de depósitos sobre a membrana.

- Após a determinação do pré-tratamento procedeu-se com o estudo do restante da planta piloto, isto é, equipamentos como bomba, módulo de osmose inversa e demais instrumentos necessários para a perfeita operação da planta. Concluída a avaliação de todos os equipamentos e instrumentos essenciais ao sistema foi efetuada a compra dos mesmos e a montagem da planta piloto. A aquisição dos equipamentos foi realizada em parceria com a empresa.
- Para a montagem da unidade piloto foi realizado um estudo a fim de garantir a melhor disposição dos equipamentos e instrumentos, bem como das tubulações e acessórios utilizados, o que originou a estrutura da unidade piloto final.

As principais conclusões obtidas com os testes realizados na unidade piloto, bem como os problemas encontrados, suas causas e sugestões de melhorias são descritos a seguir.

- Durante a etapa de caracterização da membrana em estudo, foram obtidos resultados satisfatórios para o fluxo permeado e para a retenção salina. O fluxo permeado permaneceu praticamente o mesmo ao longo desta etapa, para uma pressão transmembrana constante de 12 bar, o que está de acordo com o esperado, mostrando que a membrana escolhida para os testes encontrava-se em boas condições de conservação. Além disso, a permeabilidade hidráulica da membrana durante esta etapa ficou em torno de $2,5 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$, semelhante ao observado e já discutido para os testes de bancada.
- A retenção salina também se manteve praticamente inalterada ao longo do teste, com valores em torno de 95%. Assim como já discutido para os testes em escala bancada, a retenção obtida foi inferior ao indicado pelo fabricante, uma vez que se tratava de membranas usadas e não novas, além do fato do fabricante considerar somente o NaCl em solução, sendo que para os testes foi usada a água filtrada, na qual também estavam presentes outras substâncias.

- Durante a passagem do efluente, foi necessária a utilização do tanque de limpeza no processo, funcionando como um tanque pulmão, visto que, como a água do sistema era captada de uma bomba, sem este tanque, haveria duas bombas consecutivas operando em série, o que incapacitaria a perfeita operação do sistema.
- Nesta etapa da passagem do efluente pela unidade piloto, observou-se que o sistema apresentava problemas operacionais, visto que não foi possível operá-lo de maneira contínua, mesmo alterando-se determinados parâmetros e as condições de operação.
- Os resultados encontrados para o fluxo permeado e a retenção salina, portanto, foram pouco conclusivos, visto que o sistema permanecia operando com condições fixas por um curto intervalo de tempo. Procurou-se, então, determinar os principais problemas enfrentados, bem como suas causas e modificações necessárias para garantir a operabilidade da unidade.
- Os principais problemas enfrentados ao longo da operação foram: a elevada perda de carga, a sobrepressão transmembrana e as elevadas condutividades elétricas das correntes, o que também resultava em fluxos permeados inadequados à continuidade de operação do sistema. Além disso, em virtude das dificuldades encontradas, outro problema verificado foi a questão de como manter uma pressão máxima de 3,5 bar na bomba centrífuga, durante a etapa das limpezas químicas, sem desarmar o sistema. O ideal seria que houvesse outra bomba no sistema, para limpeza, de menor potência.
- A condutividade elétrica do permeado, ao longo do tempo, manteve-se praticamente constante, na faixa de 500 a 600 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, o que ainda é considerado uma condutividade elevada para a água de reposição, segundo os dados fornecidos pela empresa.
- A condutividade elétrica da água de purga, de uma maneira geral, diminuiu após a passagem pelo filtro de cartucho, demonstrando dessa forma, a eficiência deste equipamento de tratamento na remoção de sais dissolvidos.
- A unidade piloto operou, durante todo o teste com o efluente, com razões de recuperação inferiores a 15%, o que está de acordo com o recomendado pela literatura para unidades pequenas de osmose inversa, que operam com apenas um elemento de membrana no vaso de pressão.

- As principais causas para a elevada perda de carga no sistema poderiam ser devido ao dimensionamento do filtro de areia; ao funcionamento incorreto do filtro de cartucho; à existência de perdas de carga localizadas na unidade, em virtude dos acessórios presentes na planta piloto e ao funcionamento e/ou dimensionamento incorreto da bomba centrífuga.
- Algumas modificações sugeridas para evitar este problema foram: testar o funcionamento do filtro de cartucho; calcular novamente a perda de carga existente no filtro de areia; avaliar a perda de carga total do sistema; realizar testes de SDI; instalar um regulador de pressão na entrada da planta, de forma a garantir sempre a mesma condição de entrada; atentar para a escolha do melhor valor de operação para a pressão transmembrana, a fim de garantir a adequada operação da unidade piloto.
- As principais causas para a elevada pressão transmembrana durante a realização de alguns testes foram: especificação da bomba centrífuga para as condições operacionais da água de purga; aumento no valor da vazão de alimentação. As principais modificações sugeridas para sanar este problema foram: alteração da localização da tubulação de reciclo na planta piloto; a estimação dos valores dos parâmetros fixos do sistema e a colocação de válvulas para o controle da vazão à montante da entrada da unidade.
- As principais causas para as elevadas condutividades elétricas das correntes analisadas foram: possível ineficiência do pré-tratamento aplicado; inadequada escolha dos valores de operação para os parâmetros fixos do sistema; condições de operação não constantes e com desligamentos do sistema e elevada vazão de reciclo aplicada. E as modificações sugeridas foram: testes de SDI; determinação do ponto ótimo de operação e operação da unidade de forma contínua e ininterrupta.

5.2 Sugestões para Trabalhos Futuros

A partir dos resultados e conclusões obtidas no presente trabalho, apresentam-se algumas sugestões para a continuidade deste estudo:

- estudo da melhor condição de conservação das membranas usadas;

-
- caracterização da água filtrada a ser utilizada nos testes;
 - testes com membranas originárias de diferentes posições dentro dos vasos de pressão do sistema de osmose inversa industrial;
 - testes com diferentes dosagens de produtos químicos;
 - testes com diferentes produtos químicos para comparação com o tratamento convencional;
 - estudos de diferentes limpezas químicas a serem aplicadas às membranas de OI;
 - testes verificando a viabilidade ambiental e econômica do reúso da corrente de purga e das membranas de OI;
 - testes com diferentes configurações de pré-tratamento, utilizando os *by-passes* existentes no sistema, bem como com filtros de carvão ativado;
 - aquisição de uma bomba para limpezas, com menor potência, para que a unidade opere em pressões em torno de 3 bar;
 - determinação das condições ótimas de operação da unidade;
 - testes em diferentes torres de resfriamento da empresa;
 - testes de SDI, a fim de identificar as condições da membrana a ser testada.

Referências Bibliográficas

ANA. *Manual GEO Brasil Recursos Hídricos*, 264 p., ANA, Brasília, 2007.

ADEODATO, S. *Onde ela falta, nascem as disputas*. Revista Horizonte Geográfico, 116, ano 21, 30-43, 2008.

AL-JESHI, S.; NEVILLE, A. *An experimental evaluation of reverse osmosis membrana performance in oily water*. Desalination, 228, 287-294, 2008.

AMJAD, Z. *Reverse Osmosis – Membrane Technology, water chemistry, and industrial applications*. 1ªed. New York: Chapman & Hall, 1993.

ANGELAKIS, A.N.; DURHAM, B. *Water recycling and reuse in EUREAU countries: trends and challenges*. Desalination, 218, 3-12, 2008.

AVLONITIS, S.A.; KOUROUMBAS, K.; VLACHAKIS, N. *Energy consumption and membrane replacement cost for seawater RO desalination plants*. Desalination, 157, 151-158, 2003.

BAKER, R. W., *Membrane Technology Applications*, 2ª Edição, John Wiley & Sons, Ltda., 2004.

BAYAT, O.; ARSLAN, V.; BAYAT, B.; POOLE, C. *Application of a flocculation – ultrafiltration process for bacteria (*Desulfovibrio desulfuricans*) removal from industrial plant process water*. Biochemical Engineering Journal, 18, 105-110, 2004.

BETZ. *Handbook of industrial water conditioning*. 9ª ed. Treviso: Betz Laboratories, 1991.

BINNIE, C.; KIMBER, M.; SMETHURST, G. *Basic water treatment*. 3ª ed. London: Thomas Telford Publishing, 2002.

BÓDALO-SANTOYO, A.; GÓMEZ-CARRASCO, J.L.; GÓMEZ-GÓMEZ, E.; MÁXIMO-MARTÍN, F.; HIDALGO-MONTESINOS, A.M. *Application of reverse osmosis to reduce pollutants present in industrial wastewater*. Desalination, 155, 101-108, 2003.

BYRNE, W. *Reverse Osmosis – a practical guide for industrial users*. 1ªed. Littleton: Tall Oaks Publishing, Inc, 1995.

CASTRO, V.G. *Utilização da água na indústria de alimentos*. Trabalho monográfico do curso de pós graduação em Higiene e Inspeção de Produtos de Origem Animal e Vigilância Sanitária. Universidade Castelo Branco. São Paulo, 2006.

CLEVER, M.; JORDT, F.; KNAUF, R.; RÄBINGER, N.; RÜDEBUSCH, M.; HILKER-SCHEIBEL, R. *Process water production from river water by ultrafiltration and reverse osmosis*. Desalination, 131, 325-336, 2000.

CROOK, J. *Critérios de qualidade da água para reúso*. Revista Dae-Sabesp, 174, 1993.

- DANTAS, E. *Tratamento de água de refrigeração e caldeiras*. Editora ECOLAB, 1988.
- DEGRÉMONT. *Water Treatment Handbook*. 6th. ed., France, Degremont, 1991.
- DI LUCCIO, M. *Membranas microporosas planas e do tipo fibra-oca a partir de sistemas contendo policarbonato como polímero base*. Dissertação de mestrado, COPPE, UFRJ, 1997.
- DREW, C.C. *Principles of industrial water treatment*. 9ª ed., New Jersey: Drew Chemical Corporation, 1988.
- EBLE, K.S; FEATHERS, J. *Water reuse optimization requires knowledge of Cleanup methods*. Oil & Gas Journal, p. 83 – 85, 1992.
- FÉRIS, L.A. *Tratamento eficiente de efluentes e reúso da água na indústria: uma meta a ser atingida*. Revista do CREA-RS, 44, p. 31, 2008.
- FERRAZ, R.C. *Avaliação de sistema alternativo de proteção contra a corrosão em circuito de água de refrigeração*. Dissertação de mestrado, Programa de Pós- Graduação em Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2007.
- FILHO, D.F.S. *Tecnologia de tratamento de água: água para indústria*. 3ª ed., São Paulo: Nobel, 1987.
- FILHO, A.M.; BRANCO, Z.C. *Água tratamento e qualidade*. 1ª ed., Rio de Janeiro: Ao Livro Técnico S.A., 1964.
- GHAYENI, S.; MADAENI, S.; FANE, A.; SCHNEIDER, R. *Aspects of microfiltration and reverse osmosis in municipal wastewater reuse*. Desalination, 106, 25-29, 1996.
- HABERT, A.; BORGES, C.; NOBREGA R.; COSTA, A.; OLIVEIRA, D.; RAMOS, G M.; BERTOLDO, C. *Fundamentos e Operação dos Processos de Osmose Inversa e Nanofiltração*. Apostila do curso ministrado para CENPES/PETROBRÁS, 2005.
- HAFSI, M.; KHAOUA, A.; ABDELLAH, S.; TABIB, M. *Effects of the chemical injection points in pre-treatment on reverse osmosis (RO) plant performance*. Desalination, 167, 209-216, 2004.
- HESPANHOL, I. *Potencial de reúso de água no Brasil: agricultura, indústria, municípios, recarga de aquíferos*. Bahia Análises e Dados, 13, 411-437, 2003.
- HESPANHOL, I.; MIERZWA, J.C.; RODRIGUES, L.D.B.; SILVA, M.C.C. *Manual de conservação e reúso de água nas indústrias*. 1ªed., Federação das Indústrias do estado do Rio de Janeiro e SEBRAE, Rio de Janeiro, 2006.
- HO, W.S.W.; SIRKAR, K.K. *Membrane Handbook*, Chapman & Hall, 1992.

HUERTAS, E.; SALGOT, M.; HOLLENDER, J.; WEBER, S.; DOTT, W.; KHAN, S.; SCHÄFER, A.; MESSALEM, R.; BIS, B.; AHARONI, A.; CHIKUREL, H. *Key objectives for water reuse concepts*. *Desalination*, 218, 120-131, 2008.

HYDRANAUTICS. *Pretreatment – membrane fouling consideration*, 2001.

INTO, M.; JÖNSSON, A.S.; LENGDÉN, G. *Reuse of industrial wastewater following treatment with reverse osmosis*. *Journal of Membrane Science*, 242, 21-25, 2004.

ISAIAS, N. *Experience in reverse osmosis pretreatment*. *Desalination*, 139, 57-64, 2001.

JUNIOR, A.O.; *Avaliação de tecnologias avançadas para o reúso de água em indústria metal-mecânica*. Dissertação de mestrado, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, 2006.

KARAKULSKI, K.; GRYTA, M.; MORAWSKI, A.W. *Pilot plant studies on the removal of trihalomethanes by composite reverse osmosis membranes*. *Desalination*, 140, 227-234, 2001.

KIM, S.H.; LEE, S.H.; YOON, J.S.; MOON, S.Y.; YOON, C.H. *Pilot plant demonstration of energy reduction for RO seawater desalination through a recovery increase*. *Desalination*, 203, 153-159, 2007.

KONING, J.; BIXIO, D.; KARABELAS, A.; SALGOT, M.; SCHÄFER, A. *Characterisation and assessment of water treatment technologies for reuse*. *Desalination*, 218, 92-104, 2008.

KURITA DO BRASIL. *Noções sobre tratamento de água de resfriamento*, 2004.

LAUTENSCHLAGER, S.R.; FILHO, S.S.F.; PEREIRA, O. *Modelagem Matemática e otimização operacional de processos de membrana de ultrafiltração*. Artigo técnico. Engenharia sanitária e ambiental, vol 14, nº 2. Rio de Janeiro, 2009. Retirado de: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-1522009000200009&lng=es&nrm=i. Acesso em: agosto, 2009.

LLAGOSTERA, A. *Implicações Ambientais na implantação de UTE's*. Resenha do relatório técnico de Ferreira, A.L. Expansão termelétrica: a emergência de novos condicionantes ambientais na geração de eletricidade no Brasil e WALTHER, A. C. S.; BAJAY, S. V. Integração entre as regulações técnico-econômica e ambiental do setor elétrico brasileiro. Campinas, Núcleo Interdisciplinar de Planejamento Energético - NIPE, UNICAMP, 2000.

LEME, F.P. *Teoria e técnicas de tratamento de água*. 18ª ed., São Paulo: CETESB, 1979.

LOPES, C.L.J; *Gerenciamento de recursos hídricos e o processo de internalização da variável água nas indústrias*. Dissertação de mestrado, Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, 2006.

MADAENI, S.; MOHAMAMDI, T.; MOGHADAM, M. *Chemical cleaning of reverse osmosis membranes*. *Desalination*, 134, 77-82, 2001.

- MATSUMURA, E.M.; MIERZWA, J.C. *Water conservation and reuse in poultry processing plant – A case study*. Resources, Conservation and Recycling, 52, 835-842, 2008.
- MATTIO, J.A. *Reúso de água industrial*. Revista Meio Ambiente Industrial, ano IV, edição 20, nº 19, p.130-134, 1999.
- MEDEIROS, A.M. *Bases metodológicas para a incorporação da variável ambiental no planejamento da expansão termelétrica no Brasil*. Dissertação de mestrado, Programa de Pós-graduação de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2003.
- MILLER, G.W. *Integrated concepts in water reuse: managing global water needs*. Desalination, 187, 65-75, 2006.
- MIERZWA, J.C.; SILVA, M.C.C.; RODRIGUES, L.D.B.; HESPANHOL, I. *Tratamento de água para abastecimento público por ultrafiltração: avaliação comparativa através dos custos diretos de implantação e operação com os sistemas convencionais e convencionais com carvão ativado*. Artigo Técnico, Engenharia Sanitária e Ambiental, 13, 78-87, 2008.
- MOSSET, A.; BONNELYE, V.; PETRY, M.; SANZ, M. *The sensitivity of SDI analysis: from RO feed water to raw water*. Desalination, 222, 17-23, 2008.
- MULDER, M., *Basic Principle of Membrane Technology*, 1ª Edição Kluwer Academic Publishers Group, Bontou, 1991.
- NASCIMENTO, J.F.; *Avaliação de membranas de osmose inversa no tratamento de águas de purga de torres de refrigeração de indústria petrolífera com finalidade de reúso*. Dissertação de mestrado, Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, 2004.
- OSMONICS. *Pure Water Handbook*. Osmonics, 2001.
- PEARCE, G. *The case for UF/MF pretreatment to RO in seawater applications*. Desalination, 203, 286-295, 2007.
- POLLO, L.D. *Reaproveitamento de águas e efluentes inorgânicos de uma indústria petroquímica*. Dissertação de mestrado, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2004.
- RICHTER, C.A.; NETTO, J.M.A. *Tratamento de água*. 1ª ed., São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 1991.
- RODRIGUEZ, J.J.; JIMÉNEZ, V.; TRUJILLO, O.; VEZA, J.M. *Reuse of reverse osmosis membranes in advanced wastewater treatment*. Desalination, 150, 219-225, 2002.
- SANDERS, F.E.; LOZIER, J.C. *Pilot testing of reverse osmosis for salinity and organics control in a coastal supply source*. Desalination, 103, 133-145, 1995.

SCHENEIDER, R.P.; TSUTIYA, M.T. *Membranas filtrantes para o tratamento de água, esgoto e água de reúso*. 1ª edição, ABES (Associação Brasileira de Eng. Sanitária e Ambiental), São Paulo, 2001.

SHAH, V.; DEVMURARI, C.; JOSHI, S.; TRIVEDI, J.; RAO, A.; GHOSH, P. *A case study of long-term RO plant operation without chemical pretreatment*. *Desalination*, 161, 137-144, 2004.

SONUNE, A.; GHATE, R. *Developments in wastewater treatments methods*. *Desalination*, 167, 55-63, 2004.

SUTHERLAND, K. *Developments in filtration: what is nanofiltration?* *Filtration & Separation*, 45, 32-35, 2008.

TESTEZLAF, R. *Filtros de areia aplicados à irrigação localizada: teoria e prática*. Artigo de revisão. *Revista Engenharia Agrícola*, 28, 604 – 613, 2008.

TOMAR, M. *Quality assessment of water and wastewater*. Boca Raton, Florida: CRC Press, 1999.

URIBE, G.P. *Acompanhamento de uma planta de osmose reversa*. Relatório de estágio supervisionado. Departamento de Engenharia Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2002.

VEZA, J.M.; RODRIGUEZ-GONZALEZ, J.J. *Second use for old reverse osmosis membranes: wastewater treatment*. *Desalination*, 157, 65-72, 2003.

VIAL, D.; DOUSSAU, G.; GALINDO, R. *Comparison of three pilot studies using Microza membranes for Mediterranean seawater pre-treatment*. *Desalination*, 156, 43-50, 2003.

WANG, X.; SHANG, W.; WANG, D.; WU, L.; TU, C. *Characterization and applications of nanofiltration membranes: state of the art*. *Desalination*, 236, 316-326, 2009.

WITHERS, A. *Options for recarbonation, remineralisation and disinfection for desalination plants*. *Desalination*, 179, 11-24, 2005.

WOLF, P.H.; SIVERNS, S.; MONTI, S. *UF membranes for RO desalination pretreatment*. *Desalination*, 182, 293–300, 2005.

YACUBOWICZ, H.; YACUBOWICZ, J. *Nanofiltration: properties and uses*. *Filtration & Separation*, 42, 16-21, 2005.

ZIGLIO, L. *A convenção de Basiléia e o destino dos resíduos industriais no Brasil*. Dissertação de mestrado, Programa de Pós-graduação em Geografia, Universidade de São Paulo, 2005.

www.ana.gov.br, 2003. Agência Nacional de Águas. Acesso em julho de 2008.

<http://www.tratamentodeagua.com.br/a1/informativos/acervo.php?chave=150&cp=>, Fonte:
Revista Petro & Química - Edição nº 236 - Abril de 2002
<http://www.petroequimica.com.br> Acesso em: janeiro de 2009.

<http://www.tratamentodeagua.com.br/a1/noticias/index.php?id=15776>, 2008. cesso em:
janeiro de 2009.

Apêndice A

Condições Operacionais e resultados obtidos durante os testes de bancada

A Tabela A.1 mostra os valores de fluxo permeado obtidos nas pressões de 6 e 8 bar, para todas as etapas do procedimento experimental. A tabela A.2, por sua vez, mostra os valores de retenção salina obtidos nas mesmas pressões de 6 e 8 bar, durante todo o procedimento experimental.

Tabela A.1. Medidas do fluxo permeado de água inicial (membrana usada) e após limpeza com bissulfito de sódio, efluente (purga), limpeza alcalina e limpeza química.

Pressão (bar)	Fluxo Permeado de Água ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)				
	Inicial	Após limpeza bissulfito	Após efluente	Após limpeza alcalina	Após limpeza química
6	9,6	11,7	11,0	11,0	13,4
8	14,1	15,1	14,1	14,8	18,4

Tabela A.2. Medidas de retenção salina inicial (membrana usada) e após limpeza com bissulfito de sódio, efluente (purga), limpeza alcalina e limpeza química.

Pressão (bar)	Retenção Salina (%)				
	Inicial	Após limpeza bissulfito	Após efluente	Após limpeza alcalina	Após limpeza química
6	66,5	76,7	83,8	82,8	82,8
8	67,6	75,6	83,0	82,7	81,0

Apêndice B

Condições Operacionais e resultados obtidos durante os testes com o efluente

A Tabela B.1 mostra as condições operacionais e os resultados obtidos durante os testes com o efluente. Ela também destaca os períodos em que a unidade permaneceu desligada devido aos problemas operacionais discutidos anteriormente.

Tabela B.1. Condições operacionais e os resultados obtidos durante os testes com o efluente.

Data	Hora	Vazão _{alim} (gpm)	Vazão _{conc} (gpm)	Vazão _{reciclo} (gpm)	Vazão _{perm} (gpm)	T _{ambiente} (°C)	P _{entrada do sistema} (psi)	P _{entrada memb} (bar)	P _{saída memb} (bar)	P _{saída_purga} (bar)	Cond _{antes filtro cart} ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Cond _{após filtro cart} ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Cond _{tanque} ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Cond _{entrada vaso} ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Cond _{conc} ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Cond _{perm} ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)
24/jun	16:30	9	5,5	16	3,5	25	11	12	12	6	1650	1636	-	1858	1897	587
25/jun	13:30	-	-	-	2,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
25/jun	15:00	6	-	-	2,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
25/jun	15:00	Unidade foi desligada.														
25/jun	15:30	18	6	8	2,5	26	64	13	13	6	1677	1579	-	1812	1719	504
25/jun	16:00	18	6	8	2,5	26	64	13	13	6	1717	1633	-	1902	1734	592
25/jun	16:30	18	6	8	2,5	26	64,5	13	13	6	1569	1376	-	1566	2140	552
26/jun	11:30	-	-	-	2,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
26/jun	14:30	A unidade desarmou.														
30/jun	14:30	A unidade entrou em operação novamente.														
30/jun	15:00	12	5,75	12	3	24	60	13	13	6	1496	1693	1531	1913	1949	581
30/jun	15:30	12	5,75	12	3	25	74	13	13	6	1765	1551	1691	1895	1805	589
30/jun	16:00	7,5	5,5	12	2,5	25	80	13	13	6	1663	1509	1661	1890	1855	619
30/jun	16:30	Unidade foi desligada.														