

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

**Estudo da Influência das Monocloraminas
Sobre as Membranas de Poliamida na
Osmose Inversa**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Maurício Kipper da Silva

Porto Alegre

2005

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

**Estudo da Influência das Monocloraminas
Sobre as Membranas de Poliamida na
Osmose Inversa**

Maurício Kipper da Silva

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

Área de concentração: Pesquisa e
Desenvolvimento de Processos.

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

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

Porto Alegre

2005

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

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *Estudo da Influência das Monocloraminas Sobre as Membranas de Poliamida na Osmose Inversa*, elaborada por Maurício Kipper da Silva, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora:

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

Prof. Dr. Luiz Olinto Monteggia

Prof.^a Dr.^a Marla Azário Lansarin

*“Quando nasci todos riram!
Só eu chorei ...*

*Por isso vivo minha vida como se fosse eterna,
E aproveito cada minuto como se fosse o último.*

*Para quando eu morrer,
Quando todos estiverem chorando,
Eu possa rir.”*

Agradecimentos

Às professoras Isabel Cristina Tessaro e Keiko Wada pela orientação, apoio, incentivo e principalmente por sempre acreditarem na minha capacidade.

À Refinaria Alberto Pasqualini – Refap S/A por ter doado membranas para a realização deste trabalho.

À Sirley Secchi pela colaboração em inúmeras tarefas enfrentadas no decorrer da parte experimental.

Ao Departamento de Engenharia Química da UFRGS, que proporcionou recursos humanos e materiais, indispensáveis à minha formação.

À todos amigos do mestrado que, além da ótima companhia, sempre se mostraram dispostos a ajudar quando necessário.

Resumo

A tecnologia de separação por membranas, especialmente a osmose inversa, está sendo usada atualmente como uma alternativa de produção de águas com maior qualidade e, também, como processo de tratamento de águas industriais para reuso. Entretanto, a utilização das membranas é limitada pela sua vida útil e varia conforme a natureza e quantidade de impurezas presentes nos efluentes e a frequência de limpeza. Algumas impurezas também podem propiciar o desenvolvimento de microorganismos nos canais de escoamento e na superfície das membranas que, em maior ou menor grau, irão contribuir para a degradação das membranas, fenômeno este conhecido como *biofouling*.

Para prevenir o *biofouling* é necessário um eficiente processo de desinfecção da corrente de alimentação do sistema de osmose inversa, com o objetivo de promover a morte dos microorganismos e oxidar a matéria orgânica. A cloração é a prática adotada em muitas indústrias, mas o cloro pode causar danos ambientais, perigos à saúde na indústria e também pode trazer prejuízos às membranas de poliamida, amplamente utilizadas na osmose inversa. É necessário encontrar um agente menos agressivo ao ambiente e que possa ser mantido em baixas concentrações na corrente de alimentação da osmose inversa sem danificar as membranas de poliamida.

Neste contexto, o presente trabalho, teve como objetivo estudar o efeito das monocloraminas sobre as membranas de poliamida na osmose inversa e comparar o desempenho das membranas com resultados observado na literatura para outros oxidantes. A cloramina inorgânica é um oxidante mais fraco que o cloro livre, mas é capaz de reduzir a população total das bactérias a um nível aceitável. Diversos experimentos foram realizados em uma unidade de bancada de osmose inversa utilizando soluções de monocloraminas e membranas de poliamida. Também foi estudado o efeito catalítico dos íons ferro e alumínio nas reações que levam à degradação das membranas pelo agente oxidante. Os resultados indicam que houve uma degradação das membranas de poliamida pelas monocloraminas evidenciada pelo aumento do fluxo permeado e redução da retenção salina, porém com um comportamento muito menos agressivo que o observado com o cloro e dióxido de cloro nas mesmas condições experimentais. O efeito catalítico dos metais estudados não pôde ser confirmado já que foi observado um aumento da concentração de ferro durante os experimentos causada pela oxidação das partes metálicas da unidade de osmose inversa devido a alta concentração de monocloraminas.

Abstract

The membrane separation technology, especially reverse osmosis, is used as an alternative to water production with higher quality and also to wastewater treatment in industrial processes for its reuse. However, the use of membranes is limited by its lifetime, which varies according to the species and amount of impurities present in the effluent and the frequency of cleaning. Some impurities also can propitiate the development of microorganisms in the flow channels and on the surface of the membranes that, in some extend, will contribute for the membrane degradation, phenomenon known as *biofouling*.

To prevent *biofouling* is necessary an efficient disinfection process in the feed stream of the reverse osmosis unit, to promote the death of the microorganisms and the oxidation of the organic matter. Chlorination is the practice adopted by many industries, but chlorine can cause environmental damage, health hazards in the industry and degradation of the polyamide membranes, which is a material widely used in the manufacturing of reverse osmosis membranes. It is necessary to find a less aggressive agent to the environment in order to keep it in low concentrations in the feeding of the reverse osmosis system without damaging the polyamide membranes.

In this context, the present work has as objective to study the effect of the monochloramines on the polyamide membranes in the reverse osmosis process and to compare the membrane performances with results observed in literature for other oxidants. The inorganic chloramine is less effective oxidant agent than free chlorine, but is capable to reduce the total population of bacteria to an acceptable level. The experiments were carried out in a laboratory scale reverse osmosis unit using solutions of monochloramines and polyamide membranes. Also the catalytic effect of iron and aluminum ions was studied in the membranes degradation. Polyamide membrane damage was detected by both, the permeate flux augment and saline retention diminishing, but by comparison with aqueous chlorine and chlorine dioxide, monochloramines seems to be less aggressive than those compounds under similarly operating conditions. The catalytic effect of iron and aluminum could not be confirmed since the presence of iron was observed during all the experiments. This iron concentration was caused by oxidation of the metallic parts of the reverse osmosis unit due to high oxidant agents concentration.

Sumário

Introdução	1
Fundamentos Teóricos e Revisão Bibliográfica	4
2.1 Processos de Separação por Membranas.....	4
2.1.1 Membranas.....	6
2.2 Princípios da OI.....	7
2.2.1 Modelo de Transporte no Processo de OI.....	9
2.2.2 Membranas de OI.....	11
2.2.3 Módulos de Membranas.....	13
2.3 Fatores que Afetam a Eficiência dos Processos de OI.....	15
2.3.1 Fouling	16
2.3.2 Biofouling	18
2.3.3 Polarização por Concentração.....	20
2.4 Pré-Tratamento da Corrente de Alimentação da OI.....	22
2.4.1 Uso de Desinfetantes no Pré-Tratamento.....	25
2.5 Efeitos Oxidativos sobre as Membranas de PA.....	27
2.6 Propriedades Físicas e Químicas das Cloraminas.....	31
2.7 Métodos Analíticos de Determinação de Cloraminas.....	33
2.7.1 Determinação de Cloraminas pelo Método DPD.....	34
2.7.2 Determinação das Cloraminas pelo Método UV	35
Materiais e Métodos.....	39
3.1 Reagentes Químicos.....	39
3.2 Membranas.....	41
3.3 Equipamento	41
3.4 Métodos Analíticos	44
3.4.1 Análise de Concentração de Cloraminas – Métodos UV e DPD.....	45
3.4.2 Análise de Concentração de Hipoclorito de Sódio	46
3.4.3 Análise de pH.....	47
3.4.4 Análise de Condutividade Elétrica.....	47
3.4.5 Análise de Concentração de Cloreto de Sódio.....	47
3.4.6 Análise de Concentração de Ferro	48
3.4.7 Análise de Concentração de Alumínio.....	48
3.4.8 Análise da Performance das Membranas	48
3.4.9 Análise das Membranas através de Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva	49
3.5 Limpeza Química	50
3.6 Metodologia Experimental.....	50
3.6.1 Escolha do Método Analítico para a Determinação de Cloraminas	51
3.6.2 Análise do Preparo de Soluções de Monocloraminas.....	51
3.6.3 Exposição das Membranas às Monocloraminas	55
Resultados e Discussão.....	59
4.1 Estudo de Métodos Analíticos para a Determinação de Cloraminas.....	59
4.2 Estudo do Preparo de Soluções de Monocloraminas	63

4.3 Exposição das Membranas às Monocloraminas	71
4.3.1 Concentração e pH das Soluções de Monocloraminas nos Experimentos de Exposição	72
4.3.2 Estudo da Influência das Monocloraminas sobre as Membranas de PA	77
4.3.3 Exposição das Membranas à Soluções de Monocloraminas Contendo Íons Ferro e Alumínio	85
Conclusões e Sugestões	92
5.1 Conclusões	92
5.2 Sugestões	94
Referências Bibliográficas	95
Dados Experimentais	102
Dados dos Fabricantes Sobre as Membranas.....	120
{ RD Capitulo1_mks.doc } { RD Capitulo2_mks.doc } { RD Capitulo3_mks.doc } { RD Capitulo4_mks.doc } { RD Capitulo5_mks.doc } { RD referencias_mks.doc } { RD Ap_A.doc } { RD AnexoA.doc }	

Lista de Figuras

Figura 2.1: Representação Esquemática do Fluxo Osmótico, Equilíbrio Osmótico e OI.....	8
Figura 2.2: Fotomicrografias da Superfície de Membranas de PA; (a) 75x de Magnificação e (b) 5500x de Magnificação.....	13
Figura 2.3: Representação Esquemática do Rearranjo de Orton.....	28
Figura 2.4: Representação Esquemática de Reações de Cloraminas.....	32
Figura 2.5: Espectros das Cloraminas na Região do Ultravioleta, segundo Valentine, Brandt e Jafvert (1986).....	36
Figura 2.6: Espectros de Decomposição de Dicloramina em Tricloramina, segundo Hand e Margerum (1983).....	37
Figura 3.1: Unidade de OI de Bancada.....	42
Figura 3.2: Esquema da Unidade de OI de Bancada.....	42
Figura 3.3: Desenho Esquemático do Módulo de OI.....	44
Figura 3.4: Aparato de Borbulhamento para Promoção de Transferência de Massa.....	54
Figura 4.1: Reprodutibilidade do Método DPD.....	62
Figura 4.2: Reprodutibilidade do Método UV.....	63
Figura 4.3: Concentração de Monocloraminas versus Tempo em Recipientes Abertos e Fechados.....	64
Figura 4.4: Absorbâncias da Amostra Contida no Recipiente Aberto.....	65
Figura 4.5: Espectros de Absorbância da Substância Absorvida na Água.....	66
Figura 4.6: Concentração de Monocloraminas versus Tempo para a Reação de Formação com Excesso de 20% de Cloreto de Amônio.....	67
Figura 4.7: Concentração de Monocloraminas versus Tempo na Reação de Formação com 20% de Excesso de Hipoclorito de Sódio.....	69
Figura 4.8: Concentração de Dicloramina versus Tempo na Reação de Formação de Monocloraminas com 20% de excesso de Hipoclorito de Sódio.....	69
Figura 4.9: Concentração versus Tempo para a Reação de Formação de Monocloraminas, segundo Jafvert e Valentine (1992).....	70
Figura 4.10: Espectro de Absorbância Final na Reação de Formação de Cloraminas com Excesso de Hipoclorito de Sódio.....	71
Figura 4.11: Concentração de Monocloraminas em Função do Tempo para o Experimento 3.1.....	73
Figura 4.12: pH de Monocloraminas em Função do Tempo para o Experimento 3.1.....	74
Figura 4.13: Concentração de Monocloraminas em Função do Tempo para o Experimento 3.2.....	75
Figura 4.14: pH de Monocloraminas em Função do Tempo para o Experimento 3.2.....	75
Figura 4.15: Concentração de Monocloramina Durante os Experimentos com Alta Concentração.....	76
Figura 4.16: pH da Soluções de Monocloraminas Durante os Experimento com Alta Concentração.....	76
Figura 4.17: Retenção Salina do Experimento 3.1.....	78
Figura 4.18: Fluxo Permeado do Experimento 3.1.....	78
Figura 4.19: Retenção Salina do Experimento 3.2.....	79
Figura 4.20: Fluxo Permeado do Experimento 3.2.....	80

Figura 4.21: Resultados de Retenção Salina para Exposições da Membrana a Altas Concentrações de Monocloraminas.	81
Figura 4.22: Resultados de Fluxo Permeado para Exposições da Membrana a Altas Concentrações de Monocloraminas.	81
Figura 4.23: Retenção em Função do Tempo para o Experimento Realizado por Adams (1990).	84
Figura 4.24: Tempo Necessário para Redução da Performance da Membrana PA em 1% para Soluções com uma Concentração de 500ppm de Oxidante.	84
Figura 4.25: Fotomicrografias da Superfície de Membranas de PA Novas com 75x de Magnificação; (a) Membrana CPA; (b) Membrana ACM.	88
Figura 4.26: Fotomicrografias da Superfície de Membranas do Experimento 3.3 com 75x de Magnificação; (a) Membrana ACM; (b) Membrana CPA.	88
Figura 4.27: Resultados de Retenção Salina em Função do Tempo de Exposição do Teste com Alumínio.	89
Figura 4.28: Resultados de Fluxo Permeado em Função do Tempo de Exposição do Teste com Alumínio.	89
Figura 4.29: Fotomicrografias da Superfície de Membranas do Experimento 3.5 com 75x de Magnificação; (a) Membrana do Experimento 3.5-A; (b) Membrana do Experimento 3.5-B.	91

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: PSM Relacionados pelo Tamanho dos Poros das Membranas e Respectivas Pressões de Operação, segundo Mulder (1996).....	7
Tabela 2.2: Distribuição dos Diferentes Tipos de Cloraminas com a Variação de pH, segundo NRC (1979).....	33
Tabela 2.3: Absortividade Molar do Íon Hipoclorito, da Monocloramina e da Dicloramina.....	37
Tabela 3.1: Características Operacionais das Membranas.....	41
Tabela 3.2: Equações para Conversão de Condutividade Elétrica em Concentração de Cloreto de Sódio.....	48
Tabela 4.1: Parâmetros das Curvas de Calibração do Método DPD Colorimétrico.....	60
Tabela 4.2: Comparação de Resultados para a Concentração de Cloraminas para as Diferentes Curvas de Calibração do Método DPD.....	61
Tabela 4.3: Análises de EDS das Membranas do Experimento 3.3.....	87
Tabela 4.4: Análises de EDS das Membranas Novas.....	87
Tabela 4.5: Análises de EDS das Membranas do Experimento 3.5.....	90
Tabela A.1: Experimento 1.1, dados para a obtenção da curva de calibração do método DPD.....	102
Tabela A.2: Experimento 1.2, avaliação da reprodutibilidade do método DPD colorimétrico para amostras preparadas sob mesmas condições.....	102
Tabela A.3: Experimento 1.3, avaliação da reprodutibilidade do método UV para amostras preparadas sob mesmas condições.....	102
Tabela A.4: Experimento 2.1, avaliação da variação da concentração das monocloraminas devido a evaporação.....	103
Tabela A.5: Experimento 2.2, avaliação do tempo necessário para a conversão máxima na reação de formação de monocloraminas com excesso de cloreto de amônio.....	103
Tabela A.6: Experimento 2.3, avaliação do tempo necessário para a conversão máxima na reação de formação de monocloraminas com excesso de hipoclorito de sódio.....	104
Tabela A.7: Experimento 3.1 – R1, avaliação do desempenho da membrana nova utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.....	104
Tabela A.8: Experimento 3.1 – R2, avaliação do desempenho da membrana utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.....	104
Tabela A.9: Experimento 3.1 – R3, avaliação do desempenho da membrana utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.....	105
Tabela A.10: Experimento 3.1 – R4, avaliação do desempenho da membrana utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.....	105
Tabela A.11: Experimento 3.1 – R5, avaliação do desempenho da membrana utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.....	105
Tabela A.12: Experimento 3.2 – R1, avaliação do desempenho da membrana nova utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.....	106
Tabela A.13: Experimento 3.2 – R2, avaliação do desempenho da membrana utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.....	106

Tabela A.14: Experimento 3.2 – R3, avaliação do desempenho da membrana utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.....	106
Tabela A.15: Experimento 3.2 – R4, avaliação do desempenho da membrana utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.....	107
Tabela A.16: Experimento 3.2 – R5, avaliação do desempenho da membrana utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.....	107
Tabela A.17: Experimento 3.3 – membrana ACM – R1, avaliação do desempenho da membrana nova utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.....	107
Tabela A.18: Experimento 3.3 – membrana ACM – R2, avaliação do desempenho da membrana utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.....	108
Tabela A.19: Experimento 3.3 – membrana ACM – R3, avaliação do desempenho da membrana utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.....	108
Tabela A.20: Experimento 3.3 – membrana ACM – R4, avaliação do desempenho da membrana utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.....	108
Tabela A.21: Experimento 3.3 – membrana ACM – R5, avaliação do desempenho da membrana utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.....	109
Tabela A.22: Experimento 3.3 – membrana ACM – R6, avaliação do desempenho da membrana utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.....	109
Tabela A.23: Experimento 3.3 – 2 ^a membrana ACM – R1, avaliação do desempenho da membrana nova utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.....	109
Tabela A.24: Experimento 3.3 – 2 ^a membrana ACM – R2, avaliação do desempenho da membrana utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.....	110
Tabela A.25: Experimento 3.3 – 2 ^a membrana ACM – R3, avaliação do desempenho da membrana utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.....	110
Tabela A.26: Experimento 3.3 – 2 ^a membrana ACM – R4, avaliação do desempenho da membrana utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.....	110
Tabela A.27: Experimento 3.3 – 2 ^a membrana ACM – R5, avaliação do desempenho da membrana utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.....	111
Tabela A.28: Experimento 3.3 – 2 ^a membrana ACM – R6, avaliação do desempenho da membrana utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.....	111
Tabela A.29: Experimento 3.3 – membrana CPA – R1, avaliação do desempenho da membrana utilizando nova solução contendo 2000 ppm de NaCl.....	111
Tabela A.30: Experimento 3.3 – membrana CPA – R2, avaliação do desempenho da membrana utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.....	112
Tabela A.31: Experimento 3.3 – membrana CPA – R3, avaliação do desempenho da membrana utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.....	112
Tabela A.32: Experimento 3.3 – membrana CPA – R4, avaliação do desempenho da membrana utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.....	112
Tabela A.33: Experimento 3.3 – membrana CPA – R5, avaliação do desempenho da membrana utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.....	113
Tabela A.34: Experimento 3.3 – membrana CPA – R6, avaliação do desempenho da membrana utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.....	113
Tabela A.35: Experimento 3.5 – A – R1, avaliação do desempenho da membrana nova utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.....	113
Tabela A.36: Experimento 3.5 – A – R2, avaliação do desempenho da membrana utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.....	114
Tabela A.37: Experimento 3.5 – A – R3, avaliação do desempenho da membrana utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.....	114

Tabela A.38: Experimento 3.5 – A – R4, avaliação do desempenho da membrana utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.....	114
Tabela A.39: Experimento 3.5 – A – R5, avaliação do desempenho da membrana utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.....	115
Tabela A.40: Experimento 3.5 – A – R6, avaliação do desempenho da membrana utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.....	115
Tabela A.41: Experimento 3.5 – B – R1, avaliação do desempenho da membrana nova utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.....	115
Tabela A.42: Experimento 3.5 – B – R2, avaliação do desempenho da membrana utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.....	116
Tabela A.43: Experimento 3.5 – B – R3, avaliação do desempenho da membrana utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.....	116
Tabela A.44: Experimento 3.5 – B – R4, avaliação do desempenho da membrana utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.....	116
Tabela A.45: Experimento 3.5 – B – R5, avaliação do desempenho da membrana utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.....	117
Tabela A.46: Experimento 3.5 – B – R6, avaliação do desempenho da membrana utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.....	117
Tabela A.47: Experimento 3.5 – C – R1, avaliação do desempenho da membrana nova utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.....	117
Tabela A.48: Experimento 3.5 – C – R2, avaliação do desempenho da membrana utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.....	118
Tabela A.49: Experimento 3.5 – C – R3, avaliação do desempenho da membrana utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.....	118
Tabela A.50: Experimento 3.5 – C – R4, avaliação do desempenho da membrana utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.....	118
Tabela A.51: Experimento 3.5 – C – R5, avaliação do desempenho da membrana utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.....	119
Tabela A.52: Experimento 3.5 – C – R6, avaliação do desempenho da membrana utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.....	119

Lista de Símbolos

A	coeficiente fenomenológico
A	absorbância
a	coeficiente angular do modelo linear
A_r	área superficial da membrana (m^2)
b	coeficiente linear do modelo linear
c	caminho óptico (cm)
C	concentração de sais na corrente de alimentação ($kg.m^{-3}$)
C	concentração molar ($mol.L^{-1}$)
C_C	concentração de sais da corrente concentrada ($kg.m^{-3}$)
C_P	concentração de sais da corrente permeada ($kg.m^{-3}$)
d	dicloramina
D	difusividade mássica ($m^2.s^{-1}$)
h	hipoclorito
J	fluxo permeado ($m^3.m^{-2}.s^{-1}$)
K	condutividade elétrica ($\mu S.cm^{-1}$)
k_w	coeficiente de permeabilidade hidráulica da membrana ($m^3.m^{-1}.s^{-1}.Pa^{-1}$)
l	espessura da membrana (m)
L	permeabilidade de água da membrana ($m^3.m^{-2}.s^{-1}.Pa^{-1}$)
m	monocloramina
Q_w	taxa volumétrica de água através da membrana ($m^3.s^{-1}$)
R	resistência elétrica (Ω)
R	retenção (%)
Y	concentração de oxidante (ppm de Cloro)
$\frac{dX}{dz}$	força motriz, expressa como gradiente de X (temperatura, concentração, pressão, potencial elétrico) ao longo da coordenada z
ε	absortividade molar ($mol^{-1}.L.cm^{-1}$)
$\Delta\pi$	diferença de pressão osmótica através da membrana (Pa)
ΔP	diferença de pressão transmembrana (Pa)
λ	difusividade térmica ($m^2.s^{-1}$)
v	difusividade de quantidade de movimento ($m^2.s^{-1}$)

Capítulo 1

Introdução

A aplicação da tecnologia de membranas no tratamento de água permite a produção de água biologicamente segura e estável, removendo microorganismos, compostos inorgânicos e orgânicos.

A qualidade da água de alimentação em uma unidade de membranas é o fator mais importante a ser considerado para assegurar a viabilidade técnica e econômica do processo. A presença de impurezas pode causar acúmulo de substâncias próximo à superfície da membrana (*fouling*) e, dependendo da concentração, até mesmo a precipitação destas substâncias (*scaling*) provocando queda no fluxo permeado e a degradação da membrana. Um tipo particular de *fouling* é o *biofouling*, o qual é caracterizado pelo desenvolvimento de microorganismos nos canais de escoamento e sobre as membranas. O *biofouling* geralmente é detectado quando está em estágio avançado o que o torna difícil de ser removido, muitas vezes inviabilizando a continuidade da operação.

Para prevenir o *biofouling* é necessário um processo eficiente de desinfecção no sistema da alimentação da unidade de membranas, com o objetivo de promover a morte dos microorganismos e oxidação da matéria orgânica.

A desinfecção é uma etapa obrigatória nos tratamentos de água, quer seja para consumo humano ou para uso industrial, e é normalmente utilizada no final do tratamento. Os métodos normalmente utilizados para a desinfecção são a radiação ultravioleta, ozonização ou

adição de agentes oxidantes tais como cloro, dióxido de cloro, peróxido de hidrogênio, cloraminas, entre outros.

A cloração é a alternativa normalmente utilizada nos processos convencionais de tratamento de água, entretanto cloro aquoso apresenta um efeito prejudicial sobre as membranas de poliamida (PA), comuns no processo de osmose inversa (OI). Os fabricantes de membranas de PA normalmente informam como tolerância ao cloro valores inferiores a 0,1ppm de cloro. Além disso o cloro é responsável pela formação de compostos halogenados, em especial os trihalometanos (THM) que são considerados mutagênicos e carcinógenos.

Para evitar problemas de degradação da membrana, o cloro é eliminado antes da água entrar no sistema de OI. Este processo implica no aumento do custo do tratamento pela necessidade de filtros de carvão ativado e adição de produtos químicos, como o bissulfito de sódio. Por outro lado, a água tratada no processo de OI fica susceptível à contaminação por microorganismos nas redes de distribuição.

Neste contexto, surge a necessidade da busca de desinfetantes alternativos que não degradem a membrana de PA, minimizem a geração de subprodutos prejudiciais ao meio ambiente e deixem um efeito residual para garantir uma água microbiologicamente segura. Uma possível alternativa com estas características é o uso de monocloraminas que também demonstram ser uma alternativa mais barata quando comparadas com o dióxido de cloro e o ozônio, especialmente pela facilidade de uso em tratamento de água em grande escala.

O objetivo deste trabalho é estudar os efeitos do uso de monocloraminas como agente oxidante sobre as membranas de PA no processo de OI e comparar o desempenho das membranas quando expostas às soluções de monocloraminas com aquele obtido para dióxido de cloro e para cloro livre, em condições operacionais semelhantes, apresentados na literatura. Também pretende-se estudar o efeito catalítico dos íons ferro e alumínio, principais metais presentes nas etapas de floculação no tratamento de águas, na degradação da membrana de PA pela monocloramina.

O trabalho foi desenvolvido em três fases distintas, descritas brevemente a seguir.

A primeira fase consistiu no estudo dos métodos analíticos para a determinação de cloraminas. Foram selecionados e comparados dois métodos, entre os disponíveis na literatura e possíveis de serem realizados no laboratório, a fim de se escolher o mais simples, rápido e confiável do ponto de vista experimental.

Na segunda fase foi investigado um procedimento para o preparo de soluções estáveis de monocloraminas e isentas de cloro. Foram investigadas diferentes proporções de reagentes iniciais a fim de produzir uma solução rica em monocloraminas.

Finalmente, na terceira fase foram realizados experimentos de exposição das membranas de PA às soluções de monocloraminas. Esta última fase foi subdividida em duas etapas. Na primeira etapa estudou-se a influência das monocloraminas sobre as membranas de PA. Na segunda estudou-se o efeito da presença de residuais de alumínio e/ou de ferro no processo de degradação das membranas de PA causado pela solução de monocloraminas.

No Capítulo 2 são apresentados os fundamentos teóricos dos processos de separação por membranas (PSM), em especial do processo de OI, do pré-tratamento de águas e dos desinfetantes mais utilizados. Uma revisão bibliográfica foi realizada sobre os efeitos produzidos por agentes de desinfecção nas membranas de PA. Também foi realizada uma busca sobre as propriedades físicas e químicas das cloraminas, visto que este conhecimento é de fundamental importância para a produção das soluções de monocloraminas. Por fim, esta revisão discute os dois métodos analíticos de determinação de cloraminas selecionados para estudo neste trabalho.

No Capítulo 3 são apresentados os produtos químicos e equipamentos utilizados no desenvolvimento do trabalho experimental. Também são descritos os métodos de análise e a metodologia experimental adotada em cada etapa. Os resultados dos experimentos da primeira, segunda e terceira fases são apresentados e discutidos no Capítulo 4.

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

Capítulo 2

Fundamentos Teóricos e Revisão Bibliográfica

Neste capítulo são apresentados fundamentos teóricos sobre o PSM, bem como princípios da OI, incluindo mecanismos de transporte, membranas e módulos utilizados. Também são discutidos fatores que afetam o desempenho das membranas, como o *biofouling*, que é um dos principais problemas enfrentados no processo de OI. Por este motivo, foi realizada uma revisão das técnicas de pré-tratamento e do uso de desinfetantes para o controle biológico da corrente de alimentação da OI. Também foi realizada uma revisão de trabalhos publicados sobre a influência destes desinfetantes no desempenho das membranas de PA na OI. A utilização de monocloramidas como desinfetante é o foco deste trabalho, de maneira que uma revisão das propriedades físicas e químicas das cloramidas e dos métodos analíticos para sua determinação é de fundamental importância.

2.1 Processos de Separação por Membranas

Os PSM são operações destinadas a separar, concentrar ou purificar substâncias. Existem vários processos que utilizam membranas, baseados em diferentes princípios ou mecanismos de separação. Aplicações específicas podem cobrir a separação de uma ampla variedade de substâncias, desde partículas até moléculas.

Entre os diversos processos convencionais de separação, os PSM se destacam devido a um baixo consumo energético, sendo inclusive utilizados, segundo Schaefer (2001), como meio alternativo para reaproveitamento de efluentes gerados por processos industriais.

Outras características que favorecem o emprego destes processos de separação são: a simplicidade de operação, a facilidade de ampliação de escala, a possibilidade de operação em sistema contínuo ou em batelada, o pequeno espaço físico ocupado e a possibilidade de combinação com outros processos clássicos de separação.

Cheryan (1986) define filtração como a separação entre dois ou mais componentes de uma corrente fluida, onde estes componentes são partículas sólidas. Os PSM ampliam esta definição da filtração convencional para separações onde os solutos estão dissolvidos na corrente líquida e para separações de misturas de gases.

Apesar de várias diferenças existentes entre os PSM, as membranas representam o centro vital do processo e podem ser consideradas como uma barreira semi-permeável entre duas fases.

De acordo com Ho e Sirkar (1992) a membrana é seletiva em relação a uma ou mais espécies. Algumas espécies passam preferencialmente através da membrana em relação às outras. O PSM é, então, um processo de transferência seletivo e controlado de uma ou mais espécies de uma fase para a outra separadas pela membrana.

O transporte de uma dada espécie, através da membrana, ocorre devido à existência de uma força motriz. Esse transporte depende da morfologia da membrana e da força motriz empregada no processo. Em muitos casos, o fluxo de permeado através da membrana é proporcional à força motriz, isto é, a relação entre o fluxo e a força motriz pode ser escrita por uma equação fenomenológica linear. A proporção entre o fluxo (J) e a força motriz é dada por:

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

onde:

A = coeficiente fenomenológico;

$\frac{dX}{dz}$ = força motriz, expressa como gradiente de X (temperatura, concentração, pressão, potencial elétrico) ao longo da coordenada z, perpendicular à membrana.

Os coeficientes fenomenológicos relativos ao fluxo e à força motriz são a difusividade mássica (D, lei de Fick), permeabilidade (L, lei de Darcy), difusividade térmica (λ , lei de Fourier), difusividade de quantidade de movimento (ν , lei de Newton) e condutividade elétrica (1/R, lei de Ohm, onde R = resistência elétrica). A força motriz pode ser o gradiente de potencial químico ou de potencial elétrico.

2.1.1 Membranas

Vários são os materiais empregados na fabricação das membranas, tais como: polímeros, cerâmicas, carbono, metais, óxidos metálicos, vidros e soluções líquidas. Além disso, podem ser naturais, sintéticas, neutras ou carregadas. As membranas cerâmicas são de grande importância, pois possuem altas resistências química e térmica. As membranas líquidas são muito estudadas, mas sua aplicação industrial ainda é muito restrita. Já as membranas poliméricas dominam o mercado pois possuem uma grande versatilidade, podendo compor uma grande variedade de módulos, além de apresentarem um campo de aplicação muito amplo.

De um modo geral, as membranas poliméricas são classificadas em porosas e densas. As membranas porosas possuem poros de tamanhos variados, dependendo do processo ao qual se destinam. Esses poros, segundo Ho e Sirkar (1992), podem conter um fluido (líquido ou gás) no seu interior. A membrana densa não possui poros. Além disso, a membrana pode ser líquida, com ou sem uma segunda fase ou até mesmo um gel.

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

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

Nos PSM onde a força motriz é o gradiente de pressão as membranas são diferenciadas pelos tamanhos de poros e pelos limites de pressão aplicados em cada processo, conforme apresentado na **Tabela 2.1**.

Tabela 2.1: PSM Relacionados pelo Tamanho dos Poros das Membranas e Respectivas Pressões de Operação, segundo Mulder (1996).

PSM	Tamanho de poros (nm)	Limites de pressão (bar)
Microfiltração	50 – 10000	0,1 - 2
Ultrafiltração	1 – 100	1 – 5
Nanofiltração	< 2	5 – 20
Osmose Inversa	sem poros	10 – 100

2.2 Princípios da OI

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

A osmose é um fenômeno que ocorre naturalmente em vários processos biológicos e, segundo Rautenbach e Albrecht (1989), consiste no transporte do solvente através de uma membrana semipermeável, como o resultado de uma diferença de concentração (potencial

químico) entre as fases líquidas separadas por esta membrana. O solvente é transportado da fase menos concentrada em soluto para a fase mais concentrada em soluto, **Figura 2.1 (a)** e, se o sistema não estiver sujeito a influências externas, uma diferença de pressão hidrostática é estabelecida entre as fases, **Figura 2.1 (b)**. Esta condição é conhecida como equilíbrio osmótico e a correspondente diferença de pressão ($\Delta\pi$) é denominada pressão osmótica.

Se uma pressão maior do que a pressão osmótica ($\Delta P > \Delta\pi$) for aplicada sobre a solução mais concentrada, **Figura 2.1 (c)**, o fluxo de solvente pode ser invertido sendo transportado através da membrana da solução mais concentrada para a menos concentrada e esta condição caracteriza o processo de OI.

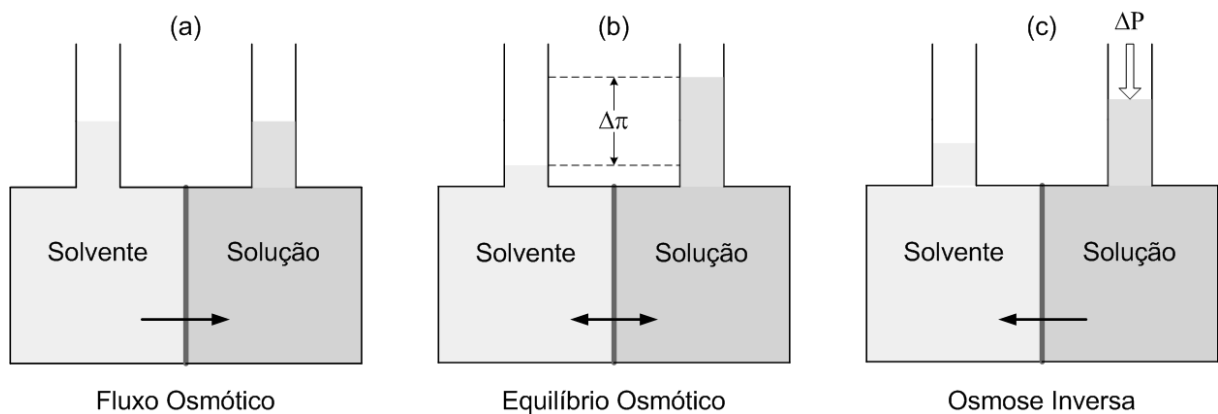


Figura 2.1: Representação Esquemática do Fluxo Osmótico, Equilíbrio Osmótico e OI.

De acordo com Byrne (1995), a OI tornou-se uma tecnologia de tratamento de água de uso comum a muitas indústrias que requerem separação de solutos dissolvidos em um solvente, geralmente água. A aplicação mais comum da OI é a purificação de água, envolvendo a remoção de contaminantes indesejados. Indústrias fazem intenso uso desta aplicação da OI desde produção de água de processo ultrapura, até o tratamento de efluentes industriais.

O processo de OI também é utilizado para produzir água potável pela dessalinização de água do mar e em residências para melhorar o gosto da água e remover contaminantes prejudiciais à saúde. A OI é um componente fundamental em sistemas de tratamento para água utilizada na fabricação de semicondutores, produtos farmacêuticos, aparelhos médicos, assim como na purificação de água utilizada para diálise e para geração de vapor de alta

pressão. Com o passar dos anos, novas aplicações vêm sendo encontradas para os processos de OI.

Byrne (1995) considera que a atual expansão da tecnologia de OI é devido, principalmente, à sua operação econômica e simples. Comparada a outras tecnologias de remoção de sais dissolvidos, a OI não requer energia na forma de calor para mudança de fase, tal como a destilação, e também não requer grandes volumes de reagentes químicos, tal como é necessário em sistemas por troca iônica. Um processo básico de OI utiliza uma bomba de alta pressão, para prover a força motriz, e uma membrana semi-permeável.

2.2.1 Modelo de Transporte no Processo de OI

Byrne (1995) expõe que o processo de OI é diferente da filtração convencional, onde as partículas são retidas por serem maiores do que os poros das membranas. Poros provavelmente não existem em membranas de OI, pois mesmo com a utilização de microscópios de alta resolução nunca foram encontrados. É possível que água e partículas de pequena massa molar sejam capazes de uma difusão através da estrutura do material constituinte da membrana, por meio de ligações e afinidades entre os segmentos de sua estrutura química. Entretanto, sais dissolvidos e moléculas orgânicas de grande massa molar não serão transportadas através da membrana em função dos seus tamanhos e características de carga.

O modelo comumente aceito que descreve o mecanismo de transporte do soluto e do solvente através de uma membrana de OI é conhecido como modelo de solução-difusão. Segundo Ho e Sirkar (1992), este modelo originalmente desenvolvido por Lonsdale, Merten e Riley (1965), assume que tanto o solvente como o soluto se dissolvem na camada superficial densa da membrana de OI e difundem-se separadamente através da mesma devido ao gradiente de potencial químico de cada espécie. Este gradiente é o resultado, principalmente, da diferença de concentração e pressão através da membrana.

As diferenças de solubilidade (coeficiente de partição) e difusividade do soluto e do solvente na membrana são importantes neste modelo, já que estas diferenças influenciam fortemente o fluxo através da membrana e sua seletividade. O processo de

sorção/difusão/dessorção das diferentes espécies, depende do tamanho, da forma e da carga das mesmas e de suas interações com a membrana.

Brandt (1985) ressalta que o fluxo de água transportado através da membrana depende dos seguintes fatores: propriedades da membrana, temperatura da solução, diferença de pressão aplicada através da membrana e diferença de pressão osmótica entre o concentrado e a solução diluída. A pressão osmótica é proporcional à temperatura e à concentração da solução e, também, depende dos tipos das espécies iônicas presentes. O transporte da água através da membrana pode ser descrito pela equação:

$$Q_w = \frac{k_w(\Delta P - \Delta\pi)A_r}{l} \quad (2.2)$$

onde:

Q_w = taxa volumétrica de água através da membrana ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$);

k_w = coeficiente de permeabilidade da membrana para água ($\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$);

ΔP = diferença de pressão através da membrana (Pa);

$\Delta\pi$ = diferença de pressão osmótica através da membrana (Pa);

A_r = área superficial da membrana (m^2);

l = espessura da membrana (m).

O fluxo de soluto através da membrana, de acordo com Henry *et al.* (1997), é devido a um efeito combinado de arraste pelo solvente, geralmente insignificante, e difusão através da membrana. A difusão de solutos através da membrana é uma função da diferença de potencial químico, traduzida principalmente pela diferença de concentração entre as soluções concentrada e permeada. Logo, somente o fluxo de água através da membrana depende da pressão, e desta forma, um aumento da pressão significa um aumento na retenção de sais, pois a concentração de sais no permeado diminui, tendo como consequência, a melhora do desempenho do processo de separação.

Conforme Ho e Sirkar (1992) as variáveis de operação importantes para a OI são a vazão de alimentação, a concentração dos solutos dissolvidos, o tipo de soluto, a pressão transmembrana, a temperatura, o pH e a concentração dos sólidos suspensos (caso estejam presentes).

2.2.2 Membranas de OI

As membranas de OI são usadas, principalmente, para obtenção de água pura, proporcionando a produção de água biologicamente segura e estável removendo os microorganismos e os compostos inorgânicos e orgânicos, segundo Vrouwenvelder e Kooij (2001). O processo de OI também pode ser utilizado para concentrar soluções, como exemplo, pode-se citar a concentração do leite, onde a membrana de OI retém todos os nutrientes.

Para aplicações de purificação de água, de acordo com Byrne (1995), as duas famílias de membranas de OI mais utilizadas são constituídas por polímeros de acetato de celulose (AC) e poliamida (PA). Um terceiro tipo utiliza polissulfona carregada (PS).

Membranas de PA são amplamente utilizadas devido as suas características de elevado fluxo permeado e elevada retenção. Possuem excelente estabilidade química e resistência ao ataque biológico. São capazes de operar numa ampla faixa de pH e temperatura mas são muito sensíveis a agentes oxidantes, tal como o cloro livre.

Membranas de AC possuem uma resistência maior a agentes oxidantes e alta estabilidade química, mas são limitadas a operar num estreito intervalo de pH. Fora dos valores de pH especificados pelos fabricantes essas membranas são facilmente hidrolisadas e degradadas. Além disso, não possuem boa retenção salina, não sendo utilizadas em aplicações que requerem alta pureza. Estas membranas operam em uma faixa estreita de pH, entre 4,0 e 6,5 (BRANDT, LEITNER, G. e LEITNER, W., 1992).

Membranas de PS são carregadas negativamente, possuem alta resistência a agentes oxidantes e podem operar numa ampla faixa de pH, mas devido as suas características de carga, atraem e retêm cátions em sua superfície, reduzindo a sua performance.

O fluxo de solvente através da membrana, de acordo com Mulder (1996), é tão importante quanto a seletividade em relação aos vários tipos de soluto, e é inversamente proporcional à espessura da membrana. Por esta razão, a maioria das membranas de OI possuem uma estrutura assimétrica, isto é, uma fina e densa película de membrana (menor do que $1\mu\text{m}$) é suportada por outra camada porosa de maior espessura (50 - $150\mu\text{m}$). A resistência ao transporte de solvente através da membrana é determinada principalmente pela película fina e densa que também é responsável pelas características de seletividade da membrana. A camada suporte porosa confere resistência mecânica à película. Membranas com estrutura assimétrica podem ter a película seletiva e camada suporte constituídas por materiais poliméricos diferentes, para que cada camada seja otimizada separadamente.

As membranas assimétricas compostas, formadas por uma pele de PA suportada em uma camada de PS, são as mais utilizadas nos sistemas de OI devido à sua alta retenção de sais e produção de permeado.

Brandt, Leitner, G. e Leitner, W. (1992) destacam que membranas compostas de OI em geral apresentam melhores características de estabilidade química, resistência a ataques microbiológicos e possuem a habilidade de produzir altos fluxos de solvente operando com pressões moderadas.

Embora a PA não sofra ataque biológico, ela é suscetível a depósitos. Isto ocorre principalmente devido a duas características de superfície (SCOTT, 1997), que são:

1. carga: as membranas de PA apresentam carga aniônica na superfície. Por isso, a superfície das membranas apresenta uma forte afinidade com compostos orgânicos e bactérias;

2. morfologia: observando com um microscópio eletrônico de varredura (MEV), as membranas de PA têm uma superfície extremamente irregular com fissuras, anzóis e depressões, conforme pode ser verificado na **Figura 2.2**. Bactérias e substratos orgânicos são capturadas na superfície irregular do filme de PA e são difíceis de serem removidos ou requerem limpezas mais freqüentes.

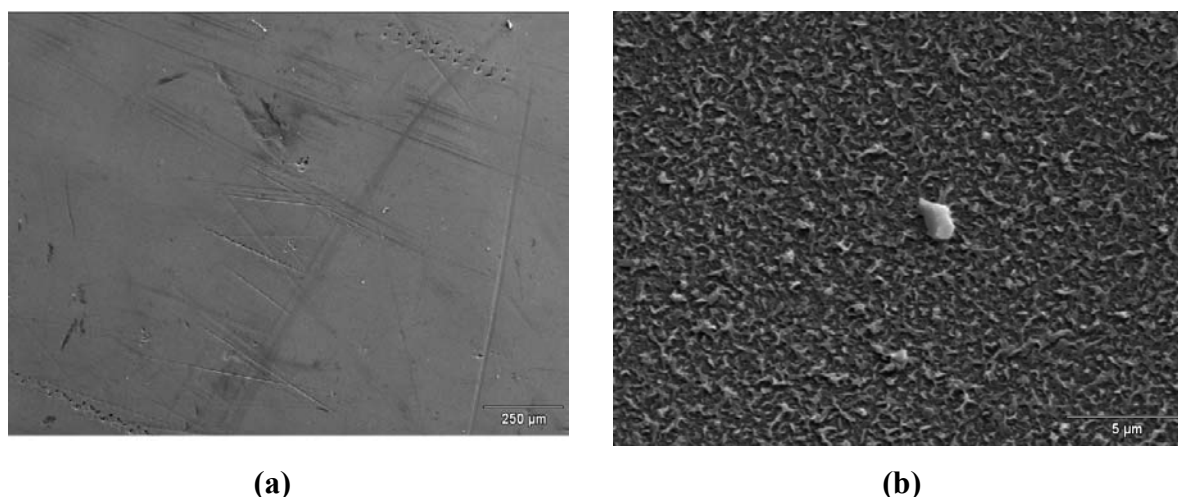


Figura 2.2: Fotomicrografias da Superfície de Membranas de PA; (a) 75x de Magnificação e (b) 5500x de Magnificação.

Membranas de OI, segundo Byrne (1995), são bastante hidrofílicas, o que significa que sua estrutura química atrai as moléculas de água. A habilidade de uma membrana de OI permitir a difusão de certos solutos enquanto rejeita outros não é absoluta, mas geralmente íons de maior valência e de maior tamanho sofrem maior rejeição.

Macêdo (2000) avalia que as membranas de OI em geral retêm a maioria dos contaminantes orgânicos e até 99% de todos os íons. Retêm ainda, até 99,9%, os vírus, as bactérias e os colóides.

2.2.3 Módulos de Membranas

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

Os módulos podem ser de quatro tipos: placa e quadro, tubular, fibra oca e espiral. A escolha para uma determinada separação depende de uma série de fatores, tais como: densidade de empacotamento (m^2/m^3), custo, resistência ao *fouling*, condições operacionais, características da mistura a ser fracionada, facilidade de limpeza e manutenção.

De acordo com Byrne (1995), membranas de OI em configurações tubular e placa e quadro constituíram os primeiros sistemas de OI em larga escala colocados em operação, mas

apresentaram desvantagens como o alto custo e uma baixa área superficial de membranas por volume de módulo. As configurações mais utilizadas nos sistemas de OI são em espiral ou de fibra oca, que possuem, entre outras características, maior área superficial de membranas por volume de módulos utilizados. Membranas em fibras ocas perderam espaço comercial com o surgimento das membranas em espiral, mas ainda são bastante utilizadas em sistemas de dessalinização. Segundo Buecker (2000), módulos com membranas em espiral são atualmente os mais amplamente utilizados em sistemas de OI.

Nos módulos tubulares, a membrana é suportada na superfície de um tubo poroso. Este tubo pode ser de fibra de vidro, cerâmica, carbono, plástico ou aço inoxidável. Os tubos podem ser conectados em série através de suas extremidades de acordo com a taxa de recuperação requerida. Suas principais vantagens são a baixa tendência ao *fouling*, devido à possibilidade de operar com alta velocidade de escoamento tangencial, facilidade de limpeza e podem operar em altas pressões. As desvantagens são: pouca área superficial por unidade de volume, custo elevado e poucas opções de tipos de materiais de membranas (BRANDT; LEITNER, G. e LEITNER, W., 1992).

Os módulos placa e quadro são constituídos por sanduíches de membranas intercaladas por espaçadores de alimentação e permeado. Camadas do conjunto podem ser empilhadas, tal que o concentrado de uma placa alimente a próxima, até atingir a recuperação desejada. Estes módulos são adequados para experimentos em escala laboratorial, e em escala industrial quando a vazão de permeado é baixa, pois estes módulos apresentam uma densidade de empacotamento baixa.

De acordo com Gauwbergen e Baeyens (2001), unidades para membranas planas são preferidas em experimentos laboratoriais para a determinação de propriedades intrínsecas das membranas em relação ao fluxo de permeado e à eficiência de separação. Estas unidades não são caras e, devido à facilidade de substituição de membranas, permitem que diferentes membranas sejam utilizadas. O uso industrial destas unidades é excluído devido a baixa área de membrana por volume da unidade.

O módulo de fibra oca é formado por uma quantidade muito grande de tubos finos ($d < 0,5\text{mm}$) e longos, inseridos em um tubo maior em uma configuração similar a do trocador de calor casco e tubos. A alimentação é bombeada para o interior do tubo e o permeado

coletado na extremidade após percolação pelo interior das fibras (BYRNE, 1995). Segundo Brandt, Leitner, G. e Leitner, W. (1992), as principais vantagens desta configuração são alta superfície de membrana por unidade de volume, alta recuperação por módulo e fácil manutenção. A principal desvantagem é a sensibilidade ao *fouling*. Estes módulos são muito utilizados industrialmente, embora estejam perdendo mercado para os espirais.

Segundo Ho e Sirkar (1992), os módulos espirais apresentam um eficiente empacotamento de membrana em folha plana sob uma forma cilíndrica. Um envelope retangular, com três arestas coladas, é formado por duas membranas com a camada seletiva voltada para a parte externa do envelope. Dentro do envelope, é colocada uma malha fina, espaçador interno, que permite o escoamento do permeado em seu interior, mesmo quando as superfícies externas do envelope estiverem submetidas a altas pressões. A extremidade aberta do envelope é conectada a um tubo coletor através de pequenos furos que permitem o escoamento do permeado de dentro do envelope para o interior do tubo. Dependendo do diâmetro desejado para o módulo a ser construído, vários envelopes podem ser enrolados ao redor do tubo coletor. Entre dois envelopes, uma malha grossa, espaçador externo, é colocada a fim de criar o canal para o escoamento da corrente de alimentação e promover a sua turbulência. A corrente de alimentação percorre longitudinalmente o módulo em espiral, entre os espaçadores dos envelopes de membranas, tangencial às suas superfícies, e o solvente escoar transversalmente através das membranas para dentro dos envelopes e em seguida para o tubo central coletor de permeado.

As principais vantagens dos módulos espirais são boa resistência ao *fouling*, facilidade de limpeza e podem ser confeccionados com uma grande variedade de membranas. Suas principais desvantagens são a maior tendência à polarização por concentração e dificuldade em atingir altas recuperações em sistemas pequenos. Suas vantagens são muito superiores às suas desvantagens e por isso sua grande utilização em escala industrial (BRANDT; LEITNER, G. e LEITNER, W., 1992).

2.3 Fatores que Afetam a Eficiência dos Processos de OI

Vários são os problemas que podem surgir em um sistema de OI em operação, tais como: polarização por concentração, precipitação de sais, *fouling* e *biofouling*.

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

A retenção salina geralmente é medida com soluções padronizadas de NaCl na concentração de 2000ppm, temperatura de 25°C e pressão transmembrana de 8kgf.cm⁻². Valores típicos de retenção salina são superiores a 90% para águas salobras e maiores que 99% para água do mar.

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

$$J = L \cdot \Delta P \quad (2.3)$$

onde:

J = fluxo permeado (m³.m⁻².s⁻¹);

L = permeabilidade hidráulica ou permeabilidade de água da membrana (m³.m⁻².s⁻¹.Pa⁻¹);

ΔP = diferença de pressão transmembrana (Pa).

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

2.3.1 Fouling

De acordo com Brandt, Leitner, G. e Leitner, W. (1992) e Matsuura (1992), a superfície das membranas, ao longo da operação, pode impregnar com materiais coloidais,

orgânicos, óxidos e hidróxidos de metais e crescimento biológico; estas incrustações são denominadas de *fouling*. Precipitação de sais da corrente de alimentação podem causar depósitos na superfície da membrana. Materiais coloidais são geralmente diminutas partículas argilosas; materiais orgânicos podem ser óleos e gorduras, ácidos húmicos e taninos; óxidos e hidróxidos de metais são geralmente formados por ferro, manganês e alumínio. A presença de sólidos suspensos na corrente de alimentação, tal como sedimentos, pode causar entupimento do canal de alimentação dos módulos de membrana, assim como *fouling* em sua superfície. Incrustações minerais, tais como sais, consistem de carbonato de cálcio, sulfato de cálcio, sulfato de bário e silicatos, entre outros.

De acordo com Byrne (1995) os tipos de *fouling* na superfície das membranas dependem das características físico-químicas e da composição da corrente de alimentação, bem como das condições de pressão, temperatura, vazão e taxa de recuperação de permeado na qual opera o sistema de OI. À medida que a água permeia através das membranas, *fouling* se acumula em sua superfície, reduzindo o fluxo de permeado e aumentando a perda de carga da corrente de alimentação nos módulos de membrana, como resultado de uma maior resistência ao transporte dessas correntes.

Amjad (1992) relata que se as substâncias que causam *fouling* forem acumuladas na membrana, sua deterioração gradual, mas séria, irá ocorrer. Eventualmente, o *fouling* pode se tornar irreversível, necessitando a substituição das membranas.

Byrne (1995) considera *fouling* uma ocorrência normal em operações de sistemas de OI e pode ser controlado com um monitoramento adequado e limpezas químicas periódicas. Depósitos de minerais precipitados podem ou não ser controlados, dependendo da natureza de suas formações. Alguns tipos de depósitos, tais como sulfatos ou silicatos, podem ser extremamente difíceis de remover da superfície das membranas. Tais incrustações podem rapidamente levar à perda de desempenho das membranas de OI. No entanto, o potencial de incrustações de uma determinada corrente de alimentação pode ser controlado com um pré-tratamento adequado, condições de operação apropriadas e adição de produtos químicos.

De acordo com Hooley, Pittner e Amjad (1992), análises específicas, tais como a de turbidez e índice de densidade de lodo (SDI), podem ser usadas como indicadores do potencial de *fouling* de correntes de alimentação de sistemas de OI.

O SDI é a medida da tendência das partículas suspensas de bloquear as membranas de OI, isto é, é a medida da taxa na qual a membrana torna-se entupida com a água de alimentação sob condições de operação constantes. Esta medida é utilizada para a avaliação da qualidade do pré-tratamento da água de alimentação. O valor do SDI é derivado do tempo requerido para filtrar um volume padrão (normalmente 500cm³) através de um microfiltro (tamanho de poro nominal de 0,47µm) em uma pressão constante de 2bar. São realizadas duas medidas, uma com o filtro limpo e outra após um período de permeação, usualmente 15 minutos. A correlação empírica entre o SDI e o *fouling* tem mostrado que o SDI deve ser menor que 4 para minimizar a taxa de *fouling* coloidal e para a obtenção de um bom desempenho por um período de 3 anos ou mais, (PUSCH, 1990).

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

2.3.2 Biofouling

Biofouling é um caso particular de *fouling* e é considerado a maior causa de problemas operacionais em plantas de OI. Segundo definição de Vrouwenvelder e Kooij (2001), *biofouling* é o acúmulo e desenvolvimento de microorganismos na superfície da membrana e nos canais de escoamento.

O *biofouling* é o resultado das complexas interações entre o material de que é feita a membrana e os microrganismos contidos na corrente de alimentação, dependendo também dos parâmetros do fluido. A principal fonte de contaminação é a água de alimentação. Em sistemas de OI onde são usadas membranas de PA, este fato se agrava devido à necessidade de eliminar totalmente o cloro livre da corrente de alimentação da OI, para evitar a degradação das membranas.

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

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

- adsorção de espécies orgânicas na superfície da membrana;
- transporte de células microbiológicas para a superfície da membrana;
- fixação dos microorganismos na superfície da membrana;
- desenvolvimento do metabolismo de fixação e crescimento dos microorganismos;
- limitação do desenvolvimento microbiológico, atingindo o estado estacionário.

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

- redução do fluxo permeado, devido à formação de uma barreira, diminuindo a área de contato entre a corrente *bulk* da alimentação e superfície semipermeável da membrana;
- aumento gradual da resistência ao escoamento tangencial na superfície da membrana, resultando no aumento da queda de pressão ao longo do módulo;
- redução da retenção salina, provocada pela diminuição do fluxo convectivo do fluido, próximo à superfície da membrana, resultando no aumento da polarização por concentração e da passagem de soluto através da membrana;
- diminuição da retenção salina devido à aceleração da deterioração da membrana e dos componentes do módulo causada pelo ataque direto das enzimas bacterianas ou de processos indiretos, como mudanças de pH, associados ao metabolismo e ao crescimento do biofilme;
- um aumento dos riscos à saúde devido ao desenvolvimento de microorganismos patogênicos na superfície da membrana.

Whittaker, Ridgway e Olson (1994) consideram que *biofouling* sobre ou através de superfícies por onde a água deve passar tem sido de maior importância, pois a formação de biofilme pode diminuir a velocidade da água, entupir canos, aumentar a utilização de energia e diminuir a eficiência da operação. O *biofouling* é um processo muito lento e, em muitos casos, não percebido até que a situação se torne grave. Os problemas causados pelo *biofouling* são atribuídos a muitas outras causas. O sinal direto de que a membrana apresenta *biofouling* é o desenvolvimento microbiano em partes acessíveis do sistema e um sinal indireto é o aumento da performance após limpeza com bactericida.

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

Membranas formadas por polímeros como PA, poliimida, poli(eter/amida) e poli(eter/uréia) são sensíveis ao cloro. Neste caso, a água de alimentação deve ser desclorada com metabissulfito de sódio antes de entrar no sistema de OI.

Quando ocorre desenvolvimento biológico no sistema de OI, é indicada uma limpeza química com um detergente ou um complexante em pH alcalino. Após, é indicada uma desinfecção do sistema com formaldeído, peróxido de hidrogênio ou ácido peracético.

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

2.3.3 Polarização por Concentração

O termo polarização por concentração é usado para descrever o acúmulo do soluto retido à superfície da membrana, onde a concentração do soluto é muito maior do que a concentração na solução de alimentação. Como a água passa através da membrana, o fluxo convectivo do soluto em direção à superfície da membrana é muito maior que o fluxo difusivo do soluto de volta para a solução de alimentação; como resultado, a concentração do soluto na superfície da membrana aumenta. Com o aumento de acúmulo de soluto na superfície,

umenta-se o gradiente de concentração que favorece a contradifusão do soluto da superfície da membrana para o seio da solução em escoamento, atingindo-se um estado “estacionário”. A esta camada dá-se o nome de camada de polarização por concentração. Este fenômeno pode ocasionar um aumento na passagem de sais através da mesma.

Byrne (1995) destaca que a passagem de água através da membrana é uma função da diferença de pressão através da membrana, enquanto que a passagem de sais não é uma função desta diferença. A passagem de solutos e solvente através da membrana aumenta com o aumento da temperatura da corrente de alimentação, conforme observa Bukay (1992).

Os possíveis efeitos negativos da polarização por concentração são:

- decréscimo no fluxo de água devido ao aumento na pressão osmótica na superfície da membrana;
- aumento da passagem do soluto através da membrana;
- precipitação do soluto se a concentração exceder o limite da solubilidade do sal, diminuindo a área útil da membrana e, portanto, reduzindo o fluxo de permeado;
- mudança nas propriedades de separação da membrana;
- favorecimento de *fouling*.

Segundo Lisdonk *et al.* (2001), a concentração de solutos sobre a superfície da membrana causada pela concentração de polarização proporciona uma maior passagem de sais através da membrana. Polarização de concentração pode ser reduzida pelo aumento da turbulência da corrente de alimentação, ao passo que *fouling* não é reduzido apenas por turbulência, devido à natureza química da sua interação com a superfície da membrana.

Nas equações para predizer o fluxo permeado através das membranas, o aumento da pressão resulta num aumento do fluxo de água por unidade de área de membrana. Embora, em alguns modelos, o transporte de sais através da membrana não seja afetado pela pressão, o aumento da passagem de água dilui a corrente de permeado, aumentando a retenção de sais, (BRANDT; LEITNER, G. e LEITNER, W., 1992).

2.4 Pré-Tratamento da Corrente de Alimentação da OI

Segundo Ho e Sirkar (1992), as águas de alimentação, normalmente, contêm componentes que podem afetar adversamente a performance e o tempo de vida da membrana de OI. Portanto, o desempenho de um sistema de OI será tanto melhor quanto melhor for o sistema de pré-tratamento da água. Todo sistema de OI inclui algum nível de pré-tratamento da água a fim de:

- aumentar o tempo de vida útil das membranas;
- prevenir a formação de *fouling* das membranas;
- manter a performance, isto é, a retenção e a recuperação do sistema.

O sucesso da OI depende da aplicação de métodos adequados para prevenir *fouling*, conforme o tipo de agente que está causando o *fouling*, um tipo de pré-tratamento deverá ser usado. Esforços para controlar o *fouling* nas membranas em sistemas de OI têm se direcionado ao pré-tratamento, incluindo a adição de antiincrustantes. Bradley (1992) ressalta que produtos antiincrustantes e dispersantes podem ser injetados na corrente de alimentação de OI a fim de reduzir a formação de *fouling* e de depósitos. Estes produtos retardam o processo de precipitação, inibindo o crescimento de cristais e mantém as partículas suspensas e dispersas. Diversos tipos de antiincrustantes e dispersantes poliméricos e não poliméricos são utilizados em sistemas de OI. Apesar da eficácia destes compostos, o *fouling* permanece como um problema. Experiências comprovam que apenas o pré-tratamento da água de alimentação não garante que o *fouling* seja eliminado totalmente e, portanto, limpezas regulares devem fazer parte da operação.

Bradley (1992) afirma que águas originárias das mais variadas fontes podem receber tratamento adequado possibilitando alimentar sistemas de OI. A fim de remover partículas e contaminantes de origem orgânica e inorgânica, uma seqüência de operações podem ser requeridas. Clarificação, filtrações, ultrafiltração, ajustes de pH, remoção de agentes oxidantes e injeção de produtos antiincrustantes e dispersantes podem ser utilizadas, entre outras operações.

A etapa de clarificação, que envolve a coagulação e a floculação, tem a finalidade de transformar as impurezas que se encontram em suspensão fina, em estado coloidal; bactérias, protozoários, e/ou plâncton em partículas maiores que possam ser removidas por decantação e filtração. A coagulação e a floculação da água representam uma parte bastante delicada e importante do tratamento e, se falharem, podem causar problemas bastante sérios na decantação, filtração e mesmo na desinfecção.

Sob condições normais, a clarificação é necessária quando a fonte de captação fornece água com turbidez elevada e com grande concentração de contaminantes. Segundo Kim (1995), a operação de clarificação permite que um grande percentual de contaminantes seja precipitado rapidamente. Devido às características de carga das partículas suspensas, muitas estações de tratamento utilizam substâncias que contêm ferro ou alumínio como agentes coagulantes para dissipar as cargas negativas das partículas suspensas na água, permitindo que se aglomerem e precipitem da suspensão. Entretanto uma quantidade destes metais permanece solúvel na água e assim é incorporada na corrente.

Byrne (1995) ressalta que o alumínio e o ferro possuem muitas semelhanças em suas tendências para reagir. Assim como o ferro, o alumínio se combina com oxigênio para formar um óxido insolúvel. Ambos os metais são capazes de complexar com colóides orgânicos carregados negativamente, precipitando prontamente quando silicatos estão presentes. Características de valência e tamanho fazem do alumínio um íon metálico com alta densidade de carga, o que o torna muito reativo.

Após a floculação das partículas são utilizados os processos de decantação ou flotação que são processos dinâmicos de separação de partículas sólidas suspensas na água.

As partículas que não foram retidas pela decantação devem ser removidas por filtração. A filtração é definida como a passagem de um fluido através de um meio poroso para remover matéria em suspensão. Na purificação de água, a matéria a ser removida inclui sólidos suspensos, colóides e microrganismos, incluindo algas, vírus e bactérias.

Após a filtração vem a etapa de desinfecção da água. A desinfecção tem por finalidade a destruição de microrganismos patogênicos presentes na água. O método de desinfecção mais

utilizado pelas estações de tratamento de água é a cloração. O cloro penetra na parede celular dos microrganismos, destruindo ou inativando as enzimas da célula.

Com exceção de algumas novas membranas de polissulfona, que são utilizadas em limitadas aplicações, pelos trabalhos de Khedr (2002) e Lo *et al.* (2005) pode-se constatar que todas as membranas de OI são suscetíveis à degradação por agentes oxidantes, especialmente por cloro livre. Membranas de AC são mais resistentes ao contato com agentes oxidantes que as membranas de PA que são mais facilmente oxidadas. Já que as membranas poliméricas em geral sofrem oxidação em contato com cloro livre este deve ser removido da corrente de alimentação de sistemas de OI. Os dois métodos mais utilizados para remover cloro livre de correntes de águas são: passagem da corrente por leitos de carvão ativado, e a adição de agentes redutores, tais como bissulfito e metabissulfito de sódio.

Segundo Bradley (1992), o bissulfito de sódio reage com o cloro através da reação:



Esta reação se dá em poucos segundos, tanto que o bissulfito de sódio é adicionado na água de alimentação antes dos filtros cartucho que são a etapa final antes do sistema de OI. Segundo White (1972) para uma reação completa, é necessário adicionar, pelo menos, duas vezes a quantidade estequiométrica.

No processo de descloração que usa filtro de leito granular de carvão, cloro reage com carbono inorgânico da mesma maneira como reage com carbono orgânico. O cloro é absorvido no leito de carvão ativado e reage com o carbono e a água para formar dióxido de carbono e ácido clorídrico. A reação é rápida, e pode ser expressa como:



Várias outras alternativas podem ser utilizadas como agentes de descloração, entre elas: peróxido de hidrogênio, amônia, tiosulfato de sódio, sulfito de sódio e metabissulfito de sódio. Novos agentes de descloração ainda vêm sendo estudados por Bedner, MacCrehan e Helz (2004) e MacCrehan, Bedner e Helz (2005), entre eles destaca-se o ferro metálico que demonstra ser o agente mais efetivo entre todas alternativas conhecidas. A desvantagem no uso

do ferro como agente de descloração, segundo Özdemir, e Tüfekci (1997), é que este método produz suspensões de hidróxido de ferro e um odor de terra na água.

2.4.4 Uso de Desinfetantes no Pré-Tratamento

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

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

Tanaka *et al.* (1994) ressaltam que uma das mais importantes considerações para avaliar os desinfetantes é o balanço entre a eficiência como biocida e a capacidade de formação de subprodutos. O cloro tem o maior poder para gerar subprodutos indesejáveis.

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

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

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

A cloração é a alternativa mais utilizada nos processos convencionais de tratamento de água; entretanto, cloro aquoso apresenta um efeito prejudicial sobre membranas de PA, comumente utilizadas nos processos de OI. Esta membrana é sensível ao cloro e necessita de pré-tratamento, como filtros de carvão ativado e adição de bissulfito, para a remoção do cloro livre remanescente na corrente de alimentação.

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

Recentemente cloraminas têm sido estudadas como desinfetantes, mas seu efeito sobre as membranas ainda não é conhecido. As restrições ao seu uso são o seu menor poder de desinfecção e as condições que dificultam o processo de formação das cloraminas.

Butterfield (1948), Brodtmann, Russo, J. e Russo P. (1979), citados no trabalho da USEPA (1994), afirmam que cloraminas inorgânicas são menos eficazes como agentes desinfetantes que o cloro, mas são capazes de reduzir a população total das bactérias a um nível aceitável. Tanaka *et al.* (1994) ainda afirmam que nenhum subproduto halogenado é formado no processo de desinfecção com cloraminas.

Outro fator que deve ser considerado é a atividade biocida após a desinfecção para garantir a qualidade da água nas redes de distribuição. Cloraminas, cloro e dióxido de cloro apresentam um bom efeito residual sendo que ozônio e radiação ultravioleta não apresentam efeito residual. Outra vantagem do cloro, cloraminas e dióxido de cloro é a facilidade de permeação através da membrana devido a sua baixa massa molar.

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

2.5 Efeitos Oxidativos sobre as Membranas de PA

Diversos modelos moleculares e estudos do polímero têm sido realizados para fornecer idéias sobre os possíveis mecanismos químicos que causam a degradação da camada de PA da membrana incluindo a cloração do anel aromático e do grupo amida.

Glater, Hong e Elimelech (1994) sugerem que a halogenação da PA pode ocorrer segundo dois mecanismos. No primeiro ocorre o ataque direto ao anel aromático. O segundo mecanismo, chamado de Rearranjo de Orton, envolve primeiramente a cloração do nitrogênio da amida, seguido do ataque do anel, conforme indicado na **Figura 2.3**. Iborra *et al.* (1996) afirmam que, segundo o mecanismo de Rearranjo de Orton, o nitrogênio da amida é vulnerável ao ataque de cloro devido a um efeito eletrônico do grupo carbonila.

Entretanto, segundo Soice *et al.* (2000a) e Soice *et al.* (2000b), citados por Gabelich *et al.* (2002), nenhuma divisão da ligação da amida acontece, mas outra cloração de N-H ou cloração do anel aromático está acontecendo, resultando em mudanças de morfologia na superfície da membrana. Soice *et al.* (2000a) e Soice *et al.* (2000b) constataram que mesmo em exposição excepcionalmente altas de cloro (maior que 100.000ppmh), em pH 7, nenhuma quebra de ligação amida foi observada.

Singh (1994) observou que o anel aromático ligado a uma amida é sensível ao ataque do cloro devido à uma região rica em elétrons. O autor acredita que a halogenação da PA provoca mudanças no tipo de pontes de hidrogênio, passando de intermolecular para intramolecular. Isto resulta em deformação nas cadeias e alteração no deslocamento médio das cadeias dentro da estrutura da membrana. O dano na membrana de PA pode ser severo, resultando em aumento da permeabilidade e decréscimo da seletividade ou retenção.

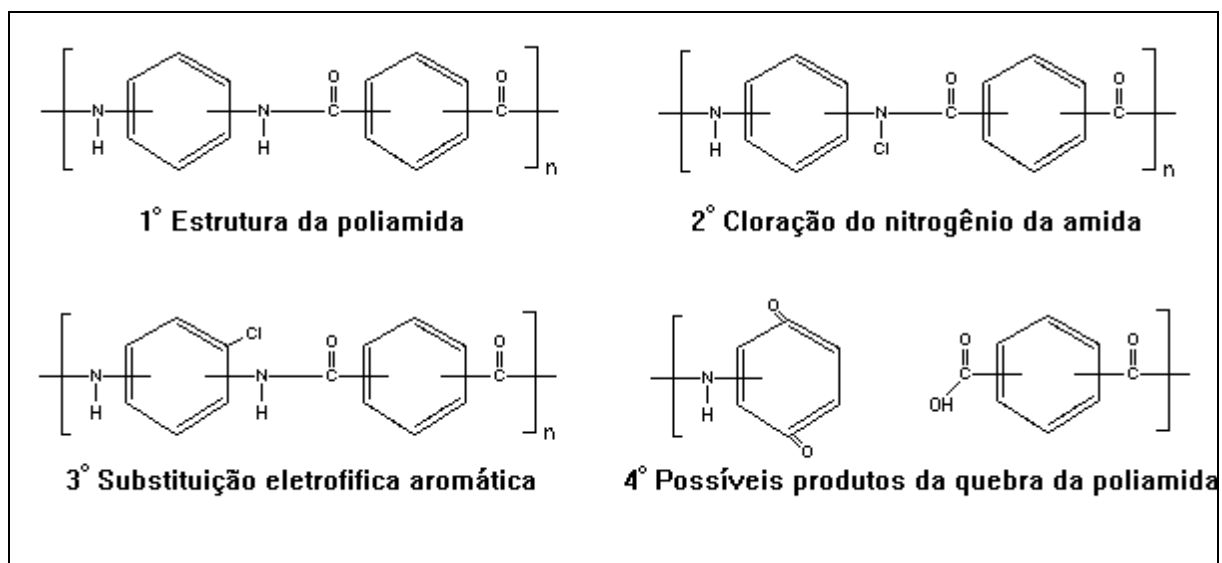


Figura 2.3: Representação Esquemática do Rearranjo de Orton.

Light, Chu e Tran (1987) realizaram testes dinâmicos para avaliar a resistência de uma membrana de PA ao ataque do cloro livre. Foram monitoradas mudanças na retenção como um indicador de danos na camada seletiva da membrana. Os autores mantiveram a concentração de 5 a 15ppm de hipoclorito de sódio, na solução de alimentação do sistema de OI, através de adição de solução concentrada. Os resultados dos experimentos indicaram que após 1000ppm.h iniciou um período pronunciado de queda da retenção salina da membrana.

Segundo Avlonitis, Hanbury e Hodgkiess (1992), em pH 9 e baixas concentrações de cloro livre, houve um aumento da massa molar do polímero, o que sugere etapas intermediárias da degradação da membrana. Os autores acreditam que o mecanismo de degradação ocorra em duas etapas. Primeiramente o cloro transforma as regiões cristalinas do polímero em regiões amorfas, sendo que nesta etapa o desempenho de separação não é influenciado. Numa segunda etapa o cloro ataca as regiões amorfas resultando numa maior passagem de sal.

Apesar de não ser bem definido o mecanismo de degradação das membranas de PA pelo cloro livre, observa-se que a exposição da membrana ao cloro provoca um aumento do fluxo permeado e diminuição da retenção salina (GLATER, HONG e ELIMELECH, 1994; LIGHT, CHU e TRAN, 1987; SILVA, 2001). Estas alterações no fluxo permeado e na retenção salina também são observadas quando dióxido de cloro é utilizado como agente desinfetante.

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

Adams (1990) estudou o efeito do dióxido de cloro sobre membranas de PA em experimentos de longa duração (entre 150 a 200 dias) com baixas concentrações de oxidante (entre 1 a 10ppm). Os resultados demonstraram que o efeito inicial de exposição ao oxidante provoca um aumento na retenção salina até se atingir um valor máximo. Em seguida, a ação do oxidante provoca uma queda da retenção salina, indicando a progressiva degradação da membrana de PA. Bettioli (2004) também estudou efeito do dióxido de cloro em membranas de PA, entretanto utilizou concentrações mais elevadas. Em seus estudos foram observados resultados semelhantes aos encontrados por Adams (1990). Adams (1990) e Bettioli (2004) também concluíram que a degradação da membrana promovida pelo dióxido de cloro é menor que a verificada com cloro livre.

A aparente melhora da retenção salina causada na etapa inicial de exposição do dióxido de cloro sugere que a degradação da membrana ocorra em duas etapas, reforçando as idéias propostas por Avlonitis, Hanbury e Hodgkiess (1992) sobre o mecanismo de degradação da membrana de PA. Glater, Hong e Elimelech (1994) complementam esta teoria, explicando que esta primeira etapa da degradação, promove apenas uma deformação das cadeias poliméricas, que pode não resultar em alterações no desempenho da membrana, ao contrário da segunda etapa, onde ocorre a despolimerização devido à quebra das pontes de amida.

No presente estudo, cloro está presente na forma de cloraminas que, segundo Soice *et al.* (2000a) e Soice *et al.* (2000b), não são oxidantes tão fortes como cloro aquoso e têm-se mostrado compatíveis com membranas de PA em outras aplicações.

Redondo e Lomax (2001) afirmam que a membrana de PA TF30 da FILMTEC tem uma baixa tolerância ao cloro, podendo ocorrer uma degradação após 1000ppm.h (1mg.L⁻¹ de cloro por um período de 200 a 1000 horas). Mas a tolerância da membrana às cloraminas é muito superior ao cloro (300.000ppm.h) não necessitando de um processo de descloração. Entretanto, como as cloraminas são formadas a partir da adição de cloreto de amônio à

soluções de cloro aquoso é possível que cloro livre esteja presente, assim a descloração deve ser considerada.

Vargas (2003) expôs membranas de PA às soluções de monocloramias e verificou que os níveis de degradação apresentados foram menores do que os obtidos quando a membrana foi exposta ao cloro livre em uma concentração equivalente.

Byrne (1995) e Henley (1996) relatam a habilidade de metais de transição, como o ferro, o manganês, o cobre e o zinco, de mudar seus estados de valência catalisando e aumentando o potencial de oxidação de agentes oxidantes sobre a superfície de membranas de OI, especialmente as de PA. Quando estes metais e o oxidante estão presentes ao mesmo tempo sobre a superfície da membrana, elétrons são mais agressivamente retirados da estrutura da membrana. Devido à maior ocorrência em fontes de captação de águas, bem como nos materiais de tubulações e equipamentos, a presença de ferro é comum na corrente de água de alimentação de sistemas de OI. Portanto, a ação catalítica do íon ferro na oxidação de membranas tem sido um assunto digno de atenção.

Gabelich *et al.* (2002) estudaram o efeito de resíduos de coagulação de cloreto férrico e sulfato de alumínio sobre a performance da membrana. Em teste utilizando cloreto férrico e cloramias, os dados de fluxo específicos aumentaram com o passar do tempo e a retenção salina diminuiu, o que sugere uma degradação da membrana e um possível efeito catalítico do ferro. Análises demonstraram que nenhum cloro livre estava presente. Este resultado mostrou-se duvidoso em testes complementares, com a utilização de cloreto férrico na ausência de cloramias, onde também foram observados aumento de fluxo e diminuição da retenção salina.

Silva (2001) estudou o efeito catalítico do ferro e do alumínio na oxidação de membranas de PA expostas ao cloro na concentração de 500ppm. O aumento no fluxo permeado e redução na retenção salina demonstraram uma agressiva degradação da membrana. Também concluiu que um aumento da concentração dos metais em solução causa um aumento na degradação da membrana pelo cloro. A concentração máximo de metais utilizada foi de 0,26ppm.

Muitos autores utilizam a variável combinada concentração x tempo (ppm.h) para avaliar os resultados causados pelos oxidantes, entretanto Adams (1990) estudou o efeito de soluções de dióxido de cloro, na concentrações de 1, 5 e 10ppm, sobre membranas planas em um sistema de OI de bancada e concluiu que não é correto avaliar os resultados em termos da variável combinada (ppm.h), pois esta relação não é diretamente proporcional à oxidação provocada por exposições em baixas concentrações durante longos períodos.

2.6 Propriedades Físicas e Químicas das Cloraminas

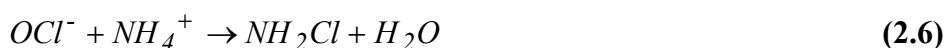
Leung e Valentine (1994) afirmam que o uso de cloraminas é a alternativa mais barata entre os mais importantes desinfetantes de água potável, incluindo dióxido de cloro e ozônio, especialmente pela facilidade de uso em tratamentos de água em grandes escalas. Outra vantagem, quando comparado com o cloro, é que a baixa reatividade das cloraminas permite que o desinfetante fique nos sistemas de distribuição de água por um período de tempo mais longo, tornando as cloraminas um desinfetante secundário muito favorável.

Segundo Vikesland, Ozekin e Valentine (2001) cloraminas incluem monocloraminas, dicloraminas e tricloraminas. Entretanto, a monocloramina é a espécie predominante em condições típicas de tratamento de água potável.

Gash (2002) afirma que o poder desinfetante das monocloraminas é melhor que o das dicloraminas, tricloraminas e cloraminas orgânicas, mas apresentam um poder desinfetante inferior ao do ozônio, do dióxido de cloro e do cloro livre.

Butterfield (1948), Brodtmann, Russo, J. e Russo, P. (1979), citados no trabalho da USEPA (1994), afirmam que as cloraminas inorgânicas apresentam um poder desinfetante 25 vezes menor que cloro livre para obter 100% da morte dos microorganismos, em um mesmo período. Os mesmos autores também concluem que dosagens entre 1,5 e 1,8mg.L⁻¹ são suficientes para matar 100% das espécies patogênicas de bactérias e reduzir a população total de bactérias para limites aceitáveis.

Johnson *et al.* (2002) sugerem a preparação de soluções de cloraminas adicionando NaOCl em uma solução contendo NH₄Cl sobre vigorosa agitação. As monocloraminas são formadas obedecendo a reação da **Equação 2.6**.



As monocloraminas em presença de excesso de hipoclorito podem sofrer uma série de reações de acordo com o demonstrado no esquema da **Figura 2.4**. Por outro lado, a adição de um excesso de cloreto de amônio é necessária para minimizar a concentração de hipoclorito e, por consequência, a formação de dicloraminas, tricloraminas e gás nitrogênio.

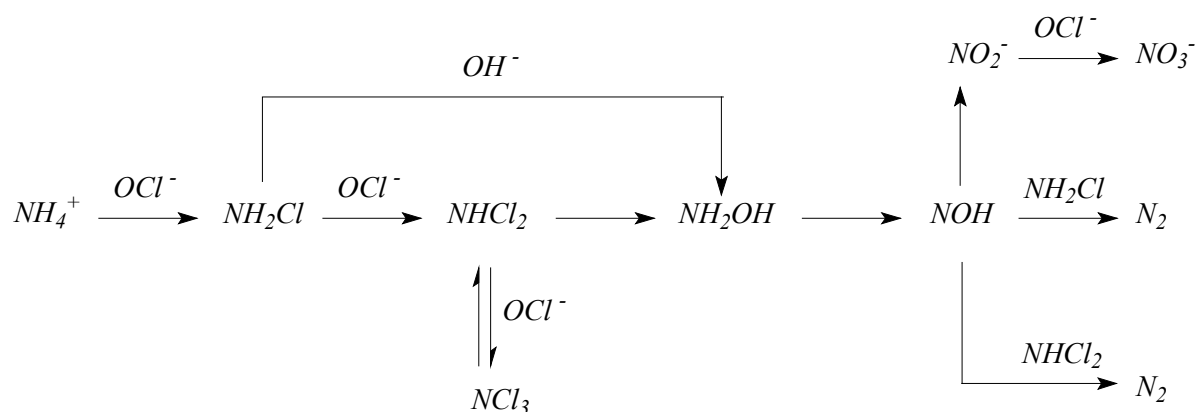


Figura 2.4: Representação Esquemática de Reações de Cloraminas.

Jafvert and Valentine (1992), citados por Vikesland, Ozekin e Valentine (2001), afirmam que as cloraminas são inerentemente instáveis em pH neutro, até mesmo sem a presença de substâncias orgânicas ou inorgânicas, e decompõem-se espontaneamente por um complexo conjunto de reações que resultam, no final, na oxidação da amônia e na redução do cloro ativo.

Segundo o documento da USEPA (1994), a distribuição de mono-, di- e tricloraminas é dependente do pH, temperatura e da razão entre as concentrações de amônia e de hipoclorito de sódio.

Hand e Margerum (1983) concluem que a decomposição da dicloramina é cerca de 5 ordens de magnitude mais lenta em soluções neutras que contenham o íon amônio, pois o íon hipoclorito reage mais rapidamente com amônia e também porque o íon hipoclorito não está disponível para produzir dicloramina.

Weil e Morris (1949) concluíram em seus estudos que a taxa de formação de monocloramias é grande entre os pH 6,5 e 10 e difícil de ser determinada. Em pH 8,5 a taxa de formação apresenta um máximo.

Gray, Margerum e Huffman (1979) ainda afirmam que monocloramias são as únicas cloramias formadas quando o pH for maior que 8 e a razão molar de hipoclorito e amônia for menor que 1. Quando a razão molar entre hipoclorito e amônia for maior que 1 e em pHs baixos, dicloraminas e tricloraminas são formadas. Em pH menor que 5,5 monocloramias são lentamente convertidas em dicloraminas.

A NRC (1979), citada no documento da USEPA (1994), apresenta ainda a distribuição de mono- e dicloraminas com a variação de pH, em diferentes temperaturas, para concentrações equimolares de amônia e cloro adicionadas para sua formação. Conforme é exposto na **Tabela 2.2** há uma conversão de 100% em monocloramias para pHs superiores a 8.

Tabela 2.2: Distribuição dos Diferentes Tipos de Cloramias com a Variação de pH, segundo NRC (1979).

pH	Proporção (%) a 0°C		Proporção (%) a 10°C		Proporção (%) a 25°C	
	NH ₂ Cl	NHCl ₂	NH ₂ Cl	NHCl ₂	NH ₂ Cl	NHCl ₂
4	0	100	0	100	0	100
5	34	66	20	80	13	87
6	77	23	67	33	57	43
7	94	6	81	9	88	12
8	99	1	98	2	97	3
9	100	0	100	0	100	0

2.7 Métodos Analíticos de Determinação de Cloramias

Vários métodos analíticos de determinação de cloramias são citados por Apha, Awwa e Wef (1998), entre eles a titulação amperométrica, método DPD titulométrico e colorimétrico. Entretanto, neste trabalho, a disponibilidade de equipamentos permite apenas a

utilização do método DPD e a determinação da absorvância dos componentes por UV (método UV).

2.7.1 Determinação de Cloraminas pelo Método DPD

O método DPD colorimétrico, segundo a metodologia 4500-Cl F do Standard Method 20th (APHA; AWWA e WEF, 1998), consiste na determinação dos componentes em questão através do auxílio de um indicador, o DPD, que é adicionado na amostra. O indicador é oxidado inicialmente pelo hipoclorito, produzindo um pico de absorvância, na região do visível, no comprimento de onda 515nm. Em seguida, pequenas quantidades de iodo adicionadas catalisam a oxidação do indicador pela monocloramina e grandes quantidades de iodo catalisam a oxidação do indicador pela dicloramina. Apesar da técnica ser simples, o método DPD apresenta uma série de erros experimentais que comprometem a reprodutibilidade dos resultados, entre eles pode-se citar:

- a determinação de concentração do método é restrito à faixa de concentração entre 0,1 a 4ppm, o que implica na realização de várias diluições das amostras para enquadrá-las dentro da faixa de análise;
- a determinação dos componentes segue uma ordem: cloro livre, monocloraminas, dicloraminas. Entretanto, os componentes começam a reagir com o indicador antes do tempo, assim a determinação de cloro livre é comprometida pela presença das monocloraminas, que começam a reagir antes da adição de iodo. Pelo mesmo motivo a determinação da monocloramina é comprometida pela presença da dicloramina;
- devido à impossibilidade de produzir um padrão de cloro, já que este evapora facilmente, utiliza-se como padrão o permanganato de potássio. Como as soluções são preparadas em laboratório estão sujeitas a erros de padronização;
- as amostras analisadas em geral são voláteis, logo o tempo de análise é um fator importantíssimo. Muitos pesquisadores dispõem de equipamentos que permitem uma mistura automática dos reagentes proporcionando leituras com maior precisão.

Moore, Garmendia e Cooper (1984) também confirmam esta interferência da monocloramina na determinação do cloro livre relacionando uma porcentagem de interferência por minuto em diferentes temperaturas, e ainda citam investigações de outros autores.

2.7.2 Determinação das Cloraminas pelo Método UV

A determinação da absorbância das cloraminas é mencionada por muitos autores, entre eles Johnson *et al.* (2002), Delalu, *et al.* (2001), Leung e Valentine (1994), Valentine, Brandt e Jafvert (1986), Hand e Margerum (1983). Os componentes de interesse são as monocloraminas, dicloraminas e o íon hipoclorito.

O método merece principal destaque pela simplicidade de análise, pois não requer reagentes auxiliares, e pela reprodutibilidade de resultados, quando as amostras são corretamente armazenadas.

Segundo Valentine, Brandt e Jafvert (1986), as monocloraminas e dicloraminas apresentam um espectro na região do ultravioleta como é apresentado na **Figura 2.5**. O pico de absorbância da monocloramina está no comprimento de onda de 245nm.

Nas condições experimentais que se deseja trabalhar, pode ocorrer simultaneamente a presença de monocloraminas e dicloraminas na solução. Quando é realizada uma leitura do espectro de uma mistura de cloraminas tem-se como resultado a soma dos espectros individuais de cada componente, já que eles absorvem na mesma região. Assim, conhecendo-se a absorvidade molar de cada componente em determinados comprimentos de onda pode-se montar um sistema de equações para determinar a concentração de cada um.

Um comprimento de onda em especial utilizado para a determinação de cloraminas, e outras misturas de substâncias, é denominado ponto isobéstico. Este termo é normalmente utilizado com referência a um conjunto de espectros de absorção, derivados de um conjunto de espécies químicas, plotados em um mesmo gráfico, no qual a soma das concentrações dos componentes é constante. Assim, o ponto isobéstico corresponde ao comprimento de onda que apresenta uma absorbância constante, quando variadas as concentrações dos componentes químicos, de forma que a soma das concentrações permaneça constante.

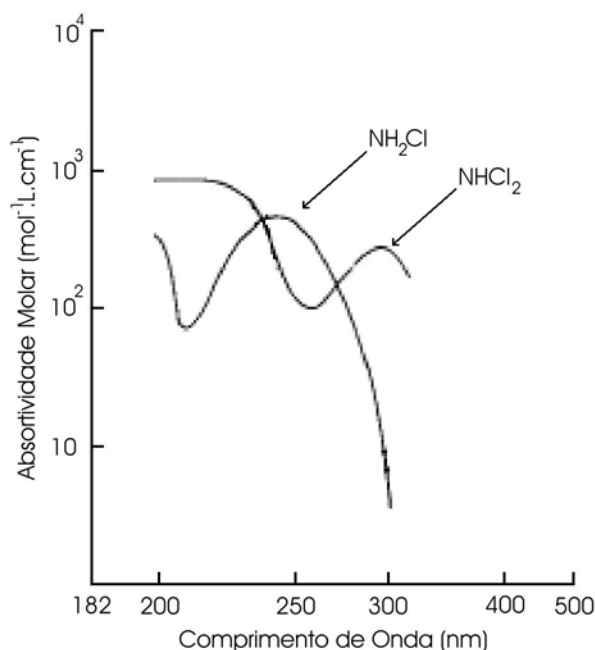


Figura 2.5: Espectros das Cloraminas na Região do Ultravioleta, segundo Valentine, Brandt e Jafvert (1986).

Para melhor elucidar este ponto isobéstico, utiliza-se como exemplo a reação reversível genérica representada pela **Equação 2.7**. Assim, se inicialmente tem-se 10 moles de M e a concentração no equilíbrio for 7 moles de M e 3 moles de D, onde a soma de moles no equilíbrio é de 10 moles, a absorvância na condição inicial e no equilíbrio será a mesma no ponto isobéstico.



Pode-se entender melhor este ponto isobéstico observando a **Figura 2.6**, apresentada por Hand e Margerum (1983), sobre decomposição da dicloramina em tricloramina. Cada curva desta figura corresponde ao espectro em um determinado tempo do experimento, desde a solução pura em dicloramina, curva “a”, até a conversão quase completa de dicloramina em tricloramina, curva “n”. Os comprimentos de onda onde todas as curvas se interceptam representam os pontos isobésticos da mistura dicloramina e tricloramina.

Segundo Valentine, Brandt e Jafvert (1986) os pontos isobésticos entre monocloramina e dicloramina estão nos comprimentos de onda 231nm e 278nm.

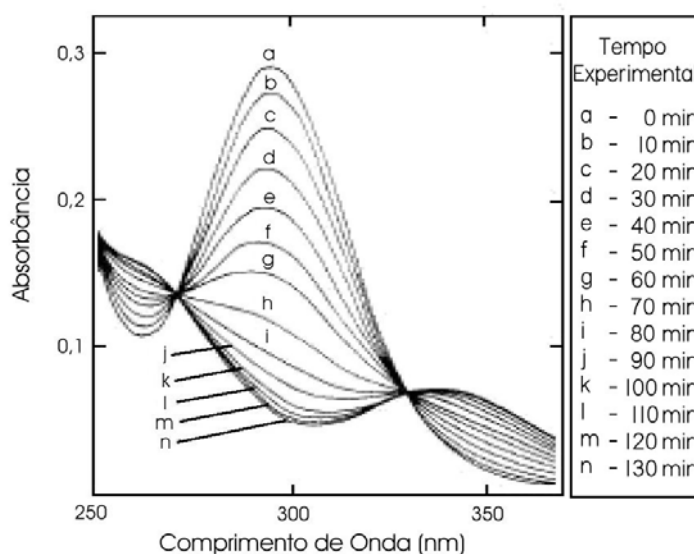


Figura 2.6: Espectros de Decomposição de Dicloramina em Tricloramina, segundo Hand e Margerum (1983).

Na **Tabela: 2.3** são apresentadas as absorvidades molares dos componentes no pico de absorção da monocloramina, 245nm, e no ponto isobéptico, 231nm. Também é apresentada a absorvidade molar do íon hipoclorito no pico de absorção, 293nm.

Tabela: 2.3: Absortividade Molar do Íon Hipoclorito, da Monocloramina e da Dicloramina.

Comprimento de Onda (nm)	Absortividade Molar ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$)		
	OCl^-	NH_2Cl	NHCl_2
245	-	445	208
231	-	320	591
293	350	27	276

2.7.2.1 Formação de um Produto Não-Identificado

Leung e Valentine (1994), Valentine, Brandt e Jafvert (1986) estudaram a formação de um produto não-identificado que, em condições especiais, prejudica a determinação das

cloraminas, já que este produto apresenta uma absorvância na mesma região que as cloraminas.

Segundo Leung e Valentine (1994) a existência deste produto não-identificado foi primeiramente noticiada por Leao (1981) durante determinação de espécies cloro-combinadas. Hand e Margerum (1983) também detectaram um composto, que não estava presente nas soluções de partida, em seus estudos de decomposição de dicloraminas em presença de amônia em pHs baixos.

Leung e Valentine (1994) afirmam que o produto não-identificado pode ser produzido pela lenta decomposição da monocloramina, e pela exaustiva decomposição da dicloramina causada por repetidas oscilações de pH entre 3 e 10. Ainda afirmam que o produto não-identificado contém nitrogênio e cloro e, apesar de sua concentração ser relativamente baixa, apresenta uma absorvância molar aproximada de $5000\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Valentine, Brandt e Jafvert (1986) concluem que a formação do produto não-identificado na decomposição da monocloramina cresce com o decréscimo do pH. Entretanto, como já foi demonstrado, para garantia da formação exclusiva de monocloramina é necessário um pH alto (maior que 8).

Embora a presença deste produto desconhecido seja inevitável, em soluções relativamente novas este interferente pode ser considerado insignificante. Nos estudos de Leung e Valentine (1994), foram utilizadas soluções de monocloraminas preparadas a 2 semanas ou mais para identificação do produto não-identificado. Valentine, Brandt e Jafvert (1986) garantem em seus resultados, em medidas comparadas com o método DPD, uma grande precisão até um período de 50 horas.

Valentine, Brandt e Jafvert (1986) ainda concluem que a utilização do tampão de fosfato, mas soluções de cloraminas, pode catalisar a formação de dicloraminas que atuam como intermediário na formação do produto não-identificado. Já Leung e Valentine (1994) concluem que a formação do produto não-identificado parece não ser afetada pelo tampão de fosfato, mas parece ser inibida pela concentração de amônia.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

Neste capítulo serão apresentados os reagentes químicos e equipamentos utilizados, como também serão descritos os métodos analíticos e a metodologia para a realização dos experimentos.

3.1 Reagentes Químicos

Para a preparação de soluções em laboratório foi utilizada água destilada com pH próximo ao neutro e condutividade elétrica aproximada de $10\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

- Solução de Hidróxido de Sódio

Hidróxido de sódio com pureza analítica, da SYNTH, foi utilizado para a preparação de uma solução na concentração de $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ para ser empregado na correção de pH das soluções de cloraminas. Também foi empregado, este reagente, na preparação das soluções de limpeza.

- Soluções de Monocloraminas

No preparo das soluções de monocloraminas foram utilizados hipoclorito de sódio fornecido, numa concentração volumétrica entre 10 e 12%, pela LABORPEQ e cloreto de amônio com pureza analítica, da NUCLEAR. A reação de formação de monocloraminas está apresentada na **Equação 3.1**.



A concentração da solução de hipoclorito de sódio foi avaliada, antes do início da preparação, através do método UV, utilizando o comprimento de onda de 293nm. A razão molar de cloreto de amônio e hipoclorito de sódio deve ser maior do que 1 para garantir o consumo de todo cloro livre e a formação preferencial de monocloramina. Também o pH foi controlado de forma a permanecer com um valor superior a 8 e, quando necessário, ajustado com solução de hidróxido de sódio.

Soluções tampão e soluções de bissulfito de sódio são normalmente utilizadas em soluções de monocloraminas, respectivamente com a finalidade de manter o pH constante e consumir o cloro livre residual. Entretanto, para diminuir a quantidade de espécies químicas, estas soluções não foram utilizadas, já que o complexo conjunto de reações de decomposição das cloraminas pode ser influenciado e confundir a interpretação dos resultados.

Na preparação das soluções de monocloraminas contendo os metais ferro ou alumínio, para atuarem como catalisadores da reação de degradação das membranas, foram utilizados cloreto férrico hexahidratado com pureza analítica, da NUCLEAR, ou sulfato de alumínio comercial, fornecido pela LABORPEQ.

Uma metodologia para o preparo de soluções estáveis de monocloramina e isentas de cloro é um dos objetivos deste trabalho e será discutida com mais detalhes posteriormente.

- Soluções de Bissulfito de Sódio

Para preservação das membranas foram preparadas soluções de bissulfito de sódio na concentração de 10g.L⁻¹ utilizando-se o reagente comercial, fornecido pela SYNTH.

- Soluções de Limpeza

Soluções ácidas, utilizadas na limpeza das membranas, foram preparadas com ácido cítrico comercial, fornecido pela LABORPEQ, numa concentração suficiente para alcançar um pH próximo de 4. Para a limpeza alcalina, soluções de hidróxido de sódio foram preparadas numa concentração suficiente para alcançar um pH próximo a 10.

3.2 Membranas

Nos experimentos realizados na unidade de OI foram utilizadas membranas compostas de PA suportadas em polissulfona. As membranas foram retiradas de módulos em espiral comerciais, novos, fabricados pela TRISEP ou pela HIDRANAUTICS. A membrana da TRISEP é do modelo ACM1-TSA, denominada ACM, e a da HIDRANAUTICS é do modelo CPA3, denominada CPA.

Todas as membranas foram preservadas em solução de bissulfito de sódio a 1% sob refrigeração, com o objetivo de evitar a proliferação de microrganismos.

Para realização dos experimentos foram consideradas algumas características das membranas; as fornecidas pelos fabricantes estão apresentadas na **Tabela 3.1**. Dados complementares das membranas são apresentados no Anexo A.

Tabela 3.1: Características Operacionais das Membranas.

CARACTERÍSTICAS	ACM	CPA
Pressão Máxima (psi)	600	600
Temperatura Máxima (°C)	45	45
Faixa de pH	3 – 10	40 – 11
Tolerância ao Cloro (ppm)	< 0,1	< 0,1
Retenção Típica de NaCl (%)	99,6	99,5

3.3 Equipamento

Os experimentos de exposição das membranas de PA à soluções concentradas de cloraminas foram realizados em uma unidade de OI de bancada localizada no Laboratório de Separação por Membranas da UFRGS. A fotografia desta unidade está apresentada na **Figura 3.1** e a sua representação esquemática na **Figura 3.2**.

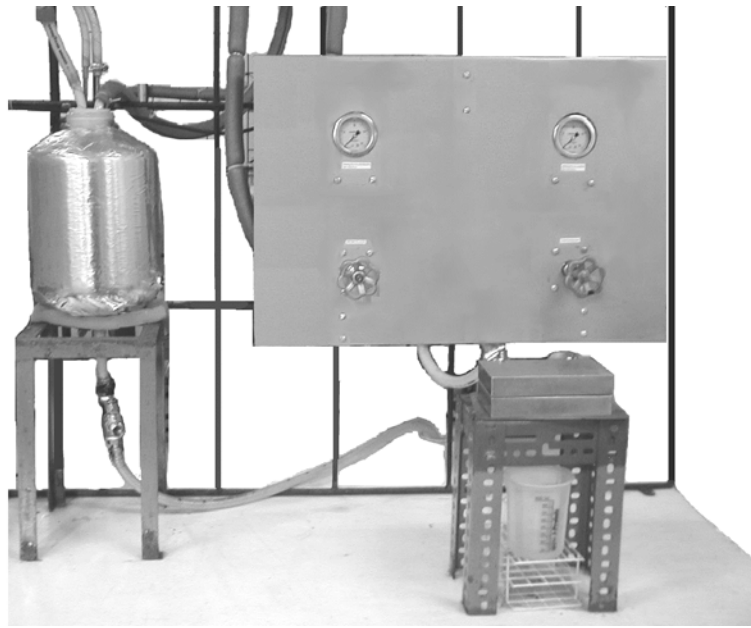
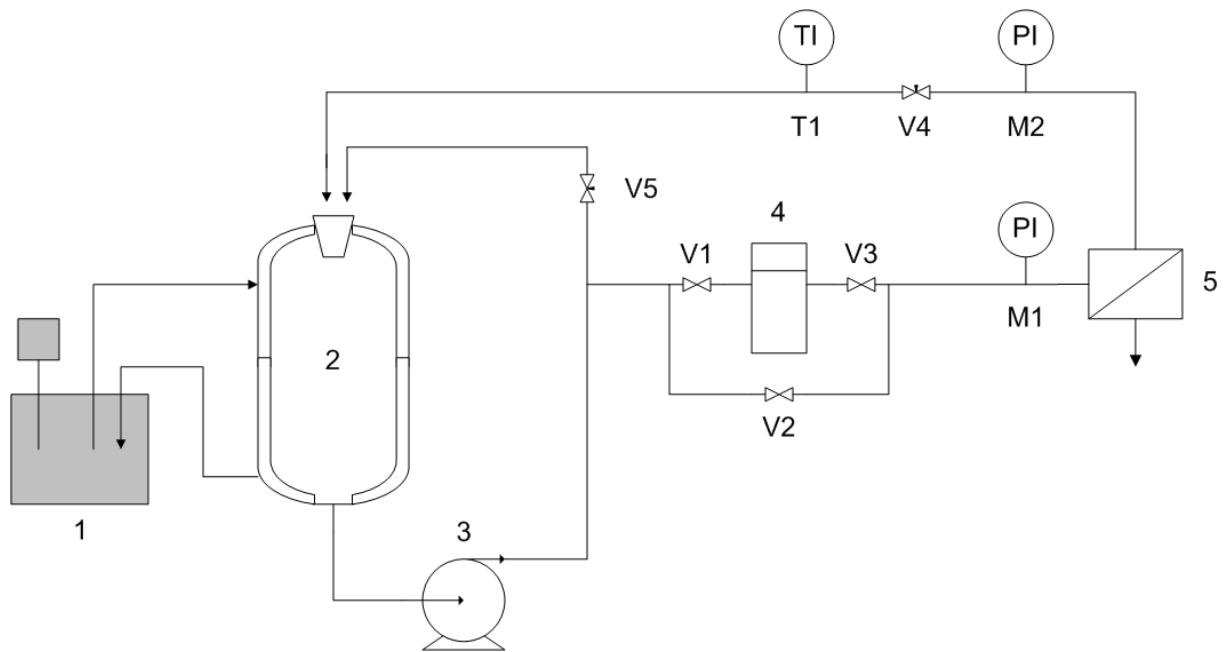


Figura 3.1: Unidade de OI de Bancada.



1 - Banho Termostático
 2 - Tanque de Alimentação
 3 - Bomba de Engrenagens
 4 - Filtro
 5 - Módulo de OI

V1,V2,V3 - Válvulas Tipo Esfera
 V4,V5 - Válvulas Tipo Agulha
 T1 - Termopar
 M1,M2 - Manômetros

Figura 3.2: Esquema da Unidade de OI de Bancada.

A unidade de OI de bancada é composta pelos seguintes elementos, conforme **Figura 3.2**:

- banho termostático (1), modelo MQBTC 99-20 da MICROQUÍMICA, com reservatório de 10L, controle analógico de temperatura com precisão de 2°C. Opera na faixa de temperatura de 5 a 100°C;
- tanque de alimentação de vidro (2), encamisado, com capacidade de 4 litros;
- bomba de engrenagens (3), fabricada pela PROCON, construída em aço inoxidável e grafite; com pressão máxima de operação de 17,23bar e vazão máxima de $7,89 \times 10^{-3} \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$;
- filtro de cartucho (4), fabricado pela CUNO, constituído de uma carcaça de aço inoxidável e elemento filtrante de polipropileno de 1 μm de tamanho de poro;
- módulo de OI para membranas planas (5), fabricado em aço inoxidável;
- válvulas tipo esfera, (V1), (V2) e (V3) fabricadas pela VALSUL, e tipo agulha, (V4) e (V5) série 400 da TRIUNION, de ½ polegada construídas em aço inoxidável 316;
- manômetros (M1) e (M2) de aço inoxidável marca VITEC. Possuem escala de 0 a 20kgf.cm⁻², com graduação de 0,5kgf.cm⁻² e precisão de 1% de fundo de escala;
- termopar do tipo J (T1) que envia um sinal para um indicador de temperatura modelo N480-1 da NOVUS, com graduação decimal em graus Celcius. Este conjunto foi calibrado e apresenta um erro máximo de 0,5°C na faixa de 20 a 30°C;

O módulo de OI para membranas planas, representado na **Figura 3.3**, é composto de duas partes. Na parte superior, a corrente de alimentação é distribuída uniformemente, pela canaleta de alimentação, sobre uma área permeável de 59,89cm². O fluido que não permeou através da membrana é recolhido na canaleta de concentrado. Na parte inferior, a membrana é suportada por uma placa de aço inoxidável perfurada e recoberta por uma fina malha plástica

por onde escoo o permeado até o orifício de saída. Dois anéis de vedação são responsáveis pela vedação entre as partes superior e inferior do módulo.

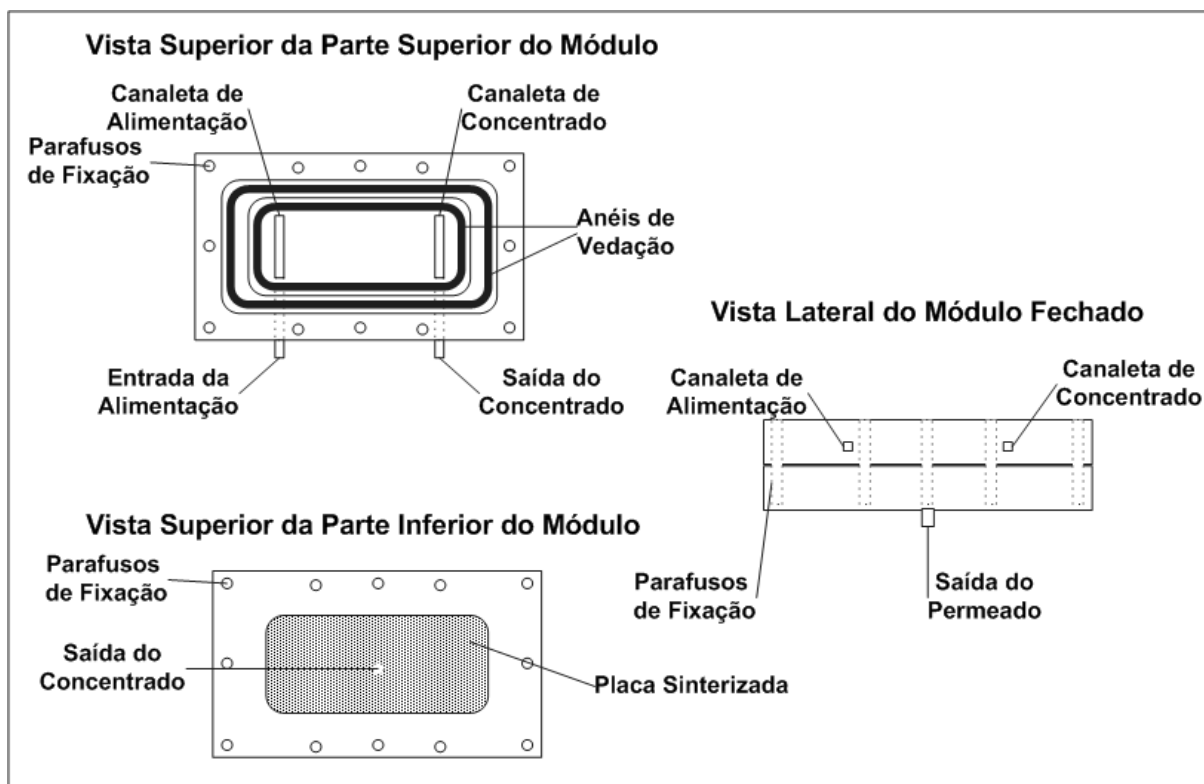


Figura 3.3: Desenho Esquemático do Módulo de OI.

A solução do tanque de alimentação (2) tem a temperatura controlada, pelo banho termostático (1), através da troca térmica pela camisa. Esta solução alimenta o sistema pela ação da bomba (3). As válvulas (V1), (V2) e (V3) permitem a opção do uso do filtro de cartuchos (4), que tem a função de proteger a membrana de eventuais sólidos suspensos presentes na alimentação. A válvula (V5), juntamente com a válvula (V4), são responsáveis pela regulação da vazão e da pressão de alimentação do sistema. Através dos manômetros (M1) e (M2), são medidas as pressões de entrada e saída do módulo (5). O concentrado retorna para o tanque de alimentação e o permeado é recolhido na parte inferior do módulo.

3.4 Métodos Analíticos

As características das amostras analisadas nos experimentos foram realizados conforme descrito nos procedimentos a seguir.

3.4.1 Análise de Concentração de Cloraminas – Métodos UV e DPD

A análise de cloraminas foi realizada utilizando os métodos UV e DPD colorimétrico, já discutidos no Capítulo 2. Para a seleção de um método simples e confiável, inicialmente utilizaram-se os dois métodos e compararam-se os resultados. Posteriormente utilizou-se o método UV no estudo de soluções de monoclорaminas e no acompanhamento dos experimentos com membranas.

O **método UV** consiste na determinação da concentração de monoclорaminas através de medidas de absorvâncias. As soluções de cloraminas foram preparadas de modo a produzir uma maior quantidade de monoclорaminas, mas pequenas quantidades de dicloraminas podem ter sido formadas na preparação ou na decomposição da monoclорamina. Assim foi necessário a utilização de dois pontos de medidas de absorvância a fim de se determinar as quantidades de mono- e dicloraminas. Os pontos utilizados foram o pico de absorvância da monoclорamina em 245nm e um dos pontos isobésticos da mono- e dicloraminas em 231nm.

Assim, conhecendo-se as absorvidades molares dos componentes, nos respectivos comprimentos de onda, foi possível montar o sistema de **Equações 3.2** onde as únicas incógnitas são as concentrações da mono- e dicloraminas.

$$\begin{cases} A_{245} = \epsilon_{245}^m \cdot C^m + \epsilon_{245}^d \cdot C^d \\ A_{231} = \epsilon_{231}^m \cdot C^m + \epsilon_{231}^d \cdot C^d \end{cases} \quad (3.2)$$

onde:

A = absorvância;

ϵ = absorvidade molar ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$);

C = concentração molar ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$);

m = monoclорamina;

d = dicloramina.

Um importante cuidado que se deve ter neste método é a utilização de amostras relativamente novas (tempo menor que 50 horas) para evitar a interferência da análise pelo produto não-identificado já referido no Capítulo 2 item 2.7.2.1.

No **método DPD** colorimétrico, as análises para determinação da concentração de cloraminas foram realizadas segundo o Standard Methods 20th (Apha, Awwa, Wef, 1998). O método consiste na determinação dos componentes em questão através do auxílio de um indicador, o DPD, que é adicionado na amostra. O indicador é oxidado inicialmente pelo hipoclorito, produzindo um pico de absorvância na região do visível, no comprimento de onda 515nm. Em seguida, pequenas quantidades de iodo adicionadas catalisam a oxidação do indicador pela monocloramina e grandes quantidades de iodo catalisam a oxidação do indicador pela dicloramina.

O equipamento utilizado para realizar as mediadas de absorvância foi um espectrofotômetro UV visível modelo CARY 300 da VARIAN. Este equipamento está conectado a um computador, que possui o software CARY WINUV. As medidas foram realizadas em cubetas de vidro de 1cm de caminho óptico.

3.4.2 Análise de Concentração de Hipoclorito de Sódio

A medida de concentração de hipoclorito de sódio foi fundamental para a preparação das soluções de monocloraminas, já que o íon hipoclorito é um dos reagentes de formação. A análise da concentração das soluções de hipoclorito de sódio foi realizada através de medidas de absorvância no comprimento de onda de 293nm. Como se trata de uma substância pura, o cálculo da concentração é feito através da **Equação 3.3**, conhecendo-se a absorvidade molar do hipoclorito no respectivo comprimento de onda.

$$A_{293} = \varepsilon_{293}^h \cdot C^h \cdot c \quad (3.3)$$

onde:

A = absorvância;

ε^h = absorvidade molar do hipoclorito ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$);

C^h = concentração molar de hipoclorito (mol.L^{-1});

c = caminho óptico (cm).

Assim como para as monocloraminas, as medidas de absorvância do hipoclorito foram determinadas com o espectrofotômetro UV visível modelo CARY 300 da VARIAN.

3.4.3 Análise de pH

As medidas de pH foram necessárias em várias etapas do trabalho, tais como preparação das soluções monocloraminas, acompanhamento dos experimento com membranas e preparação de soluções de limpeza. As análises de pH foram realizadas através do pHmetro DIGIMED modelo DM20. O eletrodo utilizado é do tipo DME CV4 com ponte eletrolítica de KCl e é provido de termo compensador DMF-NI. A precisão da medida apresenta incerteza de $\pm 0,1$ e confiança de 95%. O equipamento foi regularmente calibrado com padrões de pH 4 e 6,86.

3.4.4 Análise de Condutividade Elétrica

O teor de compostos com carga elétrica nas soluções foi detectado pela medida de condutividade elétrica. Esta técnica de análise foi utilizada como medição indireta da concentração de sais na solução de alimentação e no permeado, nos experimentos com membranas. O equipamento utilizado para esta análise foi o condutivímetro DIGIMED DM-3, com eletrodo modelo DMC-010M e $K=1 \text{ cm}^{-1}$. A metodologia é a apresentada pelo fabricante do equipamento e a precisão da medida tem uma incerteza de $\pm 3,16\%$, sendo que o equipamento foi calibrado com uma solução padrão de $1413 \mu\text{S}$ a 25°C , fornecida pela OAKTON.

3.4.5 Análise de Concentração de Cloreto de Sódio

A concentração de cloreto de sódio foi determinada indiretamente nas correntes de alimentação e permeado, através de medidas de condutividade elétrica das amostras, as quais foram convertidas em concentração através da curva padrão, previamente construída utilizando-se soluções com concentrações conhecidas. Para melhor ajuste dos dados foram construídas curvas com diferentes faixas de concentração. O intervalo de concentração, o

modelo de ajuste e o coeficiente de correlação estão apresentados na **Tabela 3.2**, onde a condutividade elétrica (K) é expressa em $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ e a concentração de NaCl (C) em ppm.

Tabela 3.2: Equações para Conversão de Condutividade Elétrica em Concentração de Cloreto de Sódio.

Intervalo de concentração (ppm)	Modelo de ajuste	Coefficiente de correlação
0 – 20	$K = 2,1705C + 2,7695$	0,9998
20 – 200	$K = 2,1448C + 4,0613$	0,9999
200 – 2000	$K = 1,9400C + 64,407$	0,9998

3.4.6 Análise de Concentração de Ferro

Ferro foi utilizado como catalisador do processo oxidativo da membrana causado pelas monocloramias. A concentração de ferro total foi determinada utilizando o espectrofotômetro *Spectroquant* NOVA 60, juntamente com um conjunto de reagentes da MERCK, código 14761, segundo as orientações presentes no manual. A faixa de determinação é de 0,04 a 4,0ppm com um erro relativo percentual de 1,02.

3.4.7 Análise de Concentração de Alumínio

O alumínio também foi utilizado como catalisador do processo oxidativo. A concentração de alumínio foi determinada pelo método espectrofotométrico através do equipamento *Spectroquant* NOVA 60, juntamente com o conjunto de reagentes da MERCK, código 14825, segundo as orientações presentes no manual. A faixa de determinação é de 0,05 a 1,5ppm com um erro relativo percentual de 1,3.

3.4.8 Análise da Performance das Membranas

A performance das membranas foi avaliada comparando as medidas de fluxo permeado e retenção de sais, realizados antes e após a exposição da membrana às soluções de monocloramias. O procedimento utilizado para obtenção destes dados é denominado teste de retenção.

O teste de retenção consiste em realizar medidas de fluxo permeado e retenção de sais das membranas na condição de operação de 8kgf.cm^{-2} de pressão, 4L.min^{-1} de vazão de alimentação, 25°C de temperatura e na concentração salina de 2000ppm de NaCl na solução de alimentação.

A retenção é a razão entre as concentrações de NaCl da corrente permeada e da corrente concentrada, calculada segundo a **Equação 3.4**.

$$R = \left(1 - \frac{C_P}{C_C}\right) \cdot 100 \quad (3.4)$$

onde:

R = retenção (%);

C_P = concentração de sais da corrente permeada (kg.m^{-3});

C_C = concentração de sais da corrente concentrada (kg.m^{-3}).

3.4.9 Análise das Membranas através de Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) acoplado a um EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) possibilita a determinação da composição qualitativa e semiquantitativa das amostras, a partir da emissão de raios X característicos. Esta análise foi necessária para a identificação do acúmulo de algum material sobre a superfície das membranas.

Os materiais não condutores de corrente elétrica, para serem analisados no MEV/EDS, devem ser previamente metalizados. A metalização consiste na precipitação, a vácuo, de uma película micrométrica de material condutor (ouro ou carbono) sobre a superfície do material, possibilitando a condução da corrente elétrica. As membranas analisadas foram metalizadas com ouro no dia anterior à análise e previamente secas e armazenadas num dessecador.

As imagens eletrônicas de varredura foram obtidas com o equipamento *Jeol-JSM 5800 Scanning Microscope*, no Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. As seguintes condições analíticas foram utilizadas para as análises: feixe de elétrons com resolução nominal de 0,0035 μm , regulável para tensões de 0,3 a 30 kV; vácuo da análise de 10^{-4}Pa e vácuo da metalização de 10^{-5}bar . O tempo de contagem do EDS foi de 30 segundos por análise. Software do EDS utilizado para interpretação dos dados é o SIX-NORA.

3.5 Limpeza Química

Foram realizados procedimentos de limpeza com a finalidade de remover depósitos sobre as membranas e também a solução oxidante do interior da membrana, pois estes poderiam interferir na análise dos resultados.

A limpeza consiste num enxágüe inicial com água destilada para retirada da solução de exposição do interior do sistema. Posteriormente preenche-se o sistema com a solução de limpeza, a qual é mantida recirculando durante um período de 30 minutos na temperatura entre 35 a 40°C, a uma pressão de 4kgf.cm^{-2} e vazão de alimentação de 4L.min^{-1} . Ao término deste período enxágua-se novamente o sistema com água destilada.

Foram utilizados dois procedimentos de limpeza em fases diferentes do trabalho. Numa fase inicial o procedimento de limpeza era constituído de duas etapas: uma limpeza ácida e outra alcalina. A solução ácida, preparada com ácido cítrico, era inicialmente utilizada por um período de 30 minutos e posteriormente a solução alcalina, preparada com hidróxido de sódio, era utilizada num igual período. Numa segunda fase do trabalho, a limpeza com soluções ácidas e alcalinas foi abandonada e substituída por uma limpeza com água destilada, porém as condições operacionais de limpeza foram mantidas.

3.6 Metodologia Experimental

A seguir serão descritas as metodologias utilizadas para a determinação da concentração de cloraminas, na preparação das soluções concentradas e estáveis de monoclорaminas e nos experimentos de exposição das membranas de PA às soluções de monoclорaminas.

3.6.1 Escolha do Método Analítico para a Determinação de Cloraminas

Os métodos DPD e UV foram selecionados entre os métodos disponíveis para a determinação da concentração de cloraminas. Os resultados de concentração obtidos por cada método foram comparados a fim de se escolher o método mais simples e rápido do ponto de vista experimental e mais confiável em relação as medidas de concentração. A seguir estão descritos os experimentos realizados para este estudo.

Experimento 1.1: Construção da curva de calibração do método DPD colorimétrico.

Inicialmente tentou-se utilizar o método DPD colorimétrico para servir como método analítico de cloraminas. Assim, construiu-se uma curva de calibração, utilizando como padrão o permanganato de potássio, segundo o Standard Methods, (Apha, Awwa, Wef, 1998). Posteriormente esta foi comparada com os resultados obtidos por Vargas (2003) e Bettiol (2004). Os padrões foram preparados na faixa de concentração de cloro de 0,05 a 4ppm.

Experimento 1.2: Estudo da reprodutibilidade do método DPD.

Já de posse da curva, preparou-se algumas amostras de monoclорaminas para verificar a reprodutibilidade dos resultados pelo método DPD. As amostras foram preparadas utilizando 90,7ppm de cloreto de amônio e 100ppm de cloro livre.

Experimento 1.3: Estudo da reprodutibilidade do método UV.

Na determinação da concentração de monoclорaminas pelo método UV preparou-se amostras contendo 90,7ppm de cloreto de amônio e 72,7ppm de hipoclorito de sódio. Também foi verificada a reprodutibilidade do método UV. A relação molar de cloreto de amônio e hipoclorito de sódio na preparação da solução foi de 1,2.

3.6.2 Análise do Preparo de Soluções de Monoclорaminas

O objetivo inicial desta etapa foi produzir soluções estáveis de monoclорaminas sem nenhum residual de cloro livre, logo a reação de formação deve apresentar um consumo total do hipoclorito de sódio.

Conforme relatado no Capítulo 2, a formação de cloraminas é dependente da concentração inicial dos reagentes, pH e temperatura. As condições ideais para garantir o total consumo de cloro livre e a formação preferencial de monoclорaminas são: pH superior a 8 e uma relação de concentração entre cloreto de amônio e hipoclorito de sódio maior do que 1.

Uma metodologia de preparação de monoclорaminas já havia sido proposta por Vargas (2003) baseada nos trabalhos de Tanaka, *et al.* (1994). Entretanto, para simplificar a análise dos resultados experimentais e evitar a interferência nos métodos analíticos foram eliminados alguns procedimentos a fim de diminuir a quantidades de espécies químicas presentes na solução. Desta maneira, devido à importância da metodologia adotada para a preparação das monoclорaminas, os passos seguidos para a sua preparação são apresentados a seguir:

- 1- pesar a quantidade de cloreto de amônio desejada e colocar no balão volumétrico;
- 2- adicionar água e agitar;
- 3- acrescentar o volume desejado de hipoclorito de sódio no balão;
- 4- completar o volume do balão com água;
- 5- ajustar o pH, se necessário, com hidróxido de sódio para 8 e agitar;
- 6- deixar reagir por 30 minutos.
- 7- adicionar os reagentes cloreto férrico hexahidratado ou sulfato de alumínio comercial.

Experimento 2.1: Estudo da evaporação de monoclорaminas.

Já havia sido observado que a concentração de hipoclorito de sódio variava devido a sua evaporação. Assim montou-se o Experimento 2.1 para avaliar a variação da concentração de monoclорaminas pela evaporação.

Este experimento foi subdividido em duas etapas. A primeira etapa teve como objetivo verificar a existência de evaporação de algum composto da solução e a segunda etapa de identificar o composto que estava evaporando.

Preparou-se, então, uma solução de monocloramidas e acondicionou-se metade desta amostra em um recipiente fechado e a outra metade em um recipiente aberto. Após acondicionada a solução realizou-se varreduras de absorvâncias do comprimento de onda de 200 a 300nm a cada meia hora para avaliar a concentração de monocloramidas. A reação de formação de monocloramidas foi realizada com um excesso molar de 20% de cloreto de amônio e pH 8.

Na segunda etapa, montou-se um aparato com dois recipientes conectados entre si, conforme ilustrado na **Figura 3.4**. O primeiro recipiente apresenta uma entrada de ar, na parte inferior, que está conectada a uma placa de vidro sinterizada no interior do recipiente. Na parte superior há uma saída de ar que está ligada à parte inferior do segundo recipiente. Da mesma maneira que no primeiro recipiente, o ar que entra no segundo recipiente é forçado a passar por uma placa de vidro sinterizado. A função da placa de vidro sinterizado é de produzir pequenas bolhas de ar para promover o íntimo contato entre a solução e o ar. O segundo recipiente apresenta uma abertura superior que permite que o ar saia.

Com este aparato deseja-se promover a passagem da substância volátil da solução de monocloramidas para o ar, já que o ar está isento desta substância, e, posteriormente, no segundo recipiente a passagem da substância volátil do ar para água, já que nesta etapa o ar está rico desta substância e a água está pobre.

O primeiro recipiente foi ocupado com uma solução de monocloramidas e o segundo com água destilada. Um fluxo de ar borbulhante entra em contato com a solução de monocloramidas promovendo a troca de massa entre a solução e o ar. Logo após, este ar é forçado a passar por um novo borbulhamento no recipiente com água destilada promovendo a troca de massa entre o ar e a água.

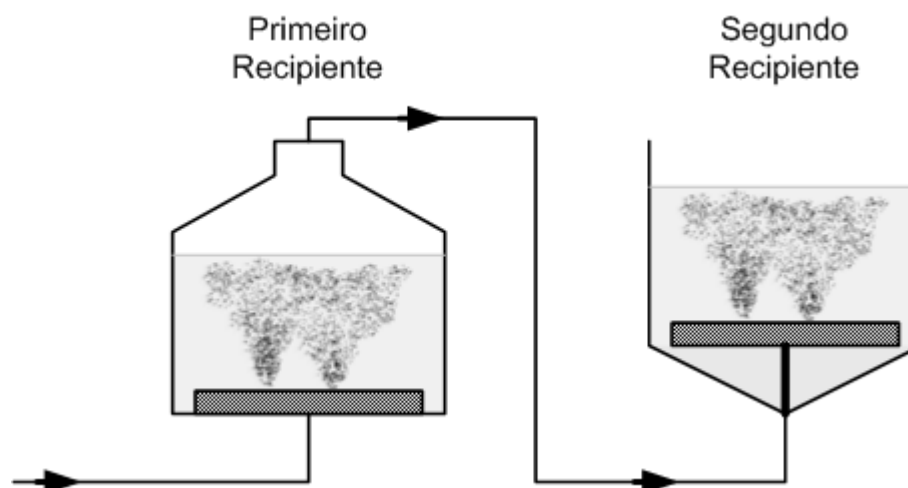


Figura 3.4: Aparato de Borbulhamento para Promoção de Transferência de Massa.

Em tempos pré determinados foram realizadas varreduras de absorvância na faixa de comprimento de onda de 200 a 300nm da amostra coletada do segundo recipiente para verificar qual composto evaporou. Utilizou-se uma solução com uma concentração elevada de monocloraminas (500ppm) para facilitar a identificação da substância que evaporou. A reação de formação de monocloraminas foi realizada com um excesso molar de 20% de cloreto de amônio.

Experimento 2.2: Formação de monocloraminas com excesso de cloreto de amônio.

O Experimento 2.2 foi realizado para verificar se todo o hipoclorito de sódio é consumido na reação de formação de monocloraminas e para avaliar o tempo necessário para que isto aconteça. Neste experimento utilizou-se um excesso molar de 20% de cloreto de amônio e pH superior a 8 e efetuaram-se medidas de concentração de cloraminas a cada minuto até consumo total do hipoclorito. Os reagentes foram adicionados em um frasco que foi mantido fechado e sob temperatura ambiente durante as medidas de concentração.

Como já mencionado no Capítulo 2, a utilização de um excesso de cloreto de amônio tem como finalidade garantir que o hipoclorito de sódio seja totalmente consumido e reduzir a formação de di- e tricloraminas.

Experimento 2.3: Formação de monocloraminas com excesso de hipoclorito de sódio.

Lembrando que o hipoclorito reage com a monocloramina, realizou-se o Experimento 2.3 com um excesso molar de 20% de hipoclorito de sódio e pH superior a 8 e efetuaram-se medidas de concentração de cloraminas a cada 5 minutos. Da mesma maneira que no Experimento 2.2, os reagentes foram adicionados em um frasco que foi mantido fechado e sob temperatura ambiente durante as medidas de concentração. O objetivo deste experimento foi de avaliar a estabilidade desta solução nesta condição experimental e confirmar se todo o excesso de hipoclorito converte monocloraminas em dicloraminas.

3.6.3 Exposição das Membranas às Monocloraminas

Os experimentos de exposição das membranas de PA às monocloraminas podem ser divididos em duas etapas. Na primeira etapa, Experimentos 3.1, 3.2 e 3.3, estudou-se a influência das monocloraminas sobre as membranas de PA. Na segunda, Experimentos 3.4 e 3.5, estudou-se o poder de catálise dos metais, alumínio e ferro, em oxidações causadas pelas monocloraminas sobre as membranas de PA.

Os experimentos foram realizados mantendo-se a solução concentrada de monocloraminas em circulação na unidade de OI sob a seguinte condição de operação: 8kgf.cm^{-2} de pressão, 4L.min^{-1} de vazão de alimentação e 25°C de temperatura.

Para avaliar o efeito das monocloraminas sobre as membranas em um tempo mais curto foram utilizadas elevadas concentrações, tentando simular assim um longo período de exposição.

Todas as soluções de monocloraminas utilizadas nos experimentos foram preparadas segundo a metodologia descrita no Capítulo 3 item 3.6.2 com um excesso de 20% de cloreto de amônio para garantir o consumo total do hipoclorito de sódio. Durante os experimentos foi monitorado o pH e a concentração das soluções de monocloraminas para garantir as condições de pH superior a 8 e concentração o mais constante possível.

Como já foi descrito no Capítulo 2, a concentração de cloraminas varia com o tempo, mesmo na ausência de substâncias orgânicas ou inorgânicas, quando expostas as condições do

ambiente. Logo, baseado nos dados de monitoramento do experimento, para manter a concentração de monocloraminas constante, foi necessário a renovação da solução se o tempo de experimento fosse maior que 6 horas. Todo o sistema de OI também foi mantido fechado para minimizar as perdas por evaporação de monocloraminas.

Experimento 3.1: 4 horas de exposição à solução de monocloraminas.

Este experimento teve como objetivo verificar a influência das monocloraminas sobre as membranas de PA. Também teve como objetivo verificar o comportamento da concentração de monocloraminas durante o experimento e confirmar se o sistema de OI estava adequadamente fechado. Foram realizados experimentos em baixas concentrações de monocloraminas intercalados por limpezas e caracterizações através de testes de retenção. A metodologia adotada está descrita a seguir:

- **R1:** teste de retenção salina (caracterização da membrana nova);
- **E1:** exposição às monocloraminas;
- **R2:** teste de retenção salina;
- limpeza ácida e alcalina;
- **R3:** teste de retenção salina;
- **E2:** exposição às monocloraminas;
- **R4:** teste de retenção salina;
- limpeza ácida e alcalina;
- **R5:** teste de retenção salina;

O tempo total de exposição às monocloraminas foi de 4 horas subdividido em duas etapas, **E1** e **E2**, de 2 horas de duração cada. A concentração inicial foi de 72ppm de monocloraminas e a membrana utilizada foi a ACM.

Experimento 3.2: 12 horas de exposição à solução de monoclóraminas.

Neste experimento executaram-se as mesmas etapas do experimento 3.1, entretanto o tempo total de exposição às monoclóraminas foi de 12 horas, subdividido em duas etapas de 6 horas. A concentração inicial foi de 66ppm de monoclóraminas e, novamente, a membrana utilizada foi a ACM.

Experimento 3.3: 40 horas de exposição à solução de monoclóraminas.

Neste experimento as membranas de PA foram expostas à soluções de monoclóraminas numa concentração de 500ppm. O tempo total de exposição para cada membrana foi de 40 horas. Foram avaliadas duas amostras da membrana ACM e uma da CPA. As exposições foram intercaladas por limpezas e caracterizações através de testes de retenção salina. A metodologia adotada em cada experimento está descrita a seguir:

- **R1:** teste de retenção salina (caracterização da membrana);
- **E1:** exposição de 6 horas às monoclóraminas;
- limpeza com água;
- **R2:** teste de retenção salina;
- **E2:** exposição de 6 horas às monoclóraminas;
- limpeza com água;
- **R3:** teste de retenção salina;
- **E3:** exposição de 6 horas às monoclóraminas;
- limpeza com água;
- **R4:** teste de retenção salina;

- **E4:** exposição de 12 horas às monocloramias;
- limpeza com água;
- **R5:** teste de retenção salina;
- **E5:** exposição de 10 horas às monocloramias;
- limpeza com água;
- **R6:** teste de retenção salina;

Experimento 3.4: Exposição à solução de monocloramias contendo ferro.

O Experimento 3.4 teve como objetivo estudar o efeito catalítico do ferro na degradação da membrana pela monocloramina. Adotou-se neste experimento o mesmo procedimento utilizado no Experimento 3.3. Nas soluções de monocloramias, com uma concentração de 500ppm, foi adicionado cloreto férrico hexahidratado em quantidade suficiente para resultar em uma concentração inicial de ferro igual a 0,05ppm. Esta é a concentração típica remanescente em estações de tratamento de água. A membrana utilizada foi a CPA.

Experimento 3.5: Exposição à solução de monocloramias contendo alumínio.

O Experimento 3.5 teve como objetivo estudar o efeito catalítico do alumínio na degradação da membrana pela monocloramina. Adotou-se neste experimento o mesmo procedimento de exposição utilizado no Experimento 3.3 e a membrana utilizada foi a CPA. Nas soluções de monocloramias com uma concentração de 500ppm foi adicionado sulfato de alumínio para atuar como catalisador da degradação da membrana. Foram realizados experimentos com as seguintes concentrações de alumínio na solução de monocloramias:

- Experimento 3.5-A: 0,05ppm de alumínio.
- Experimento 3.5-B: 0,10ppm de alumínio.
- Experimento 3.5-C: 0,25ppm de alumínio.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados das três fases deste trabalho. A primeira fase consistiu no estudo dos métodos analíticos de cloraminas. Definido o método analítico, na segunda fase foi investigado um procedimento para o preparo de soluções estáveis de monocloraminas e isentas de cloro. Finalmente, na terceira fase foram realizados experimentos de exposição das membranas de PA às soluções de monocloraminas. Esta última fase foi subdividida em duas etapas. Na primeira etapa estudou-se a influência das monocloraminas sobre as membranas de PA. Na segunda estudou-se o efeito da presença de residuais de alumínio e/ou de ferro no processo de degradação das membranas de PA causado pela solução de monocloraminas. Todos os dados experimentais apresentados neste capítulo encontram-se tabelados no Apêndice A.

4.1 Estudo de Métodos Analíticos para a Determinação de Cloraminas

A seleção de um bom método de análise de cloraminas é de fundamental importância para as demais etapas deste trabalho que envolvem o preparo de soluções de monocloraminas com concentrações conhecidas e o estudo do efeito dessas soluções sobre as membranas de PA. Portanto, esta etapa do trabalho teve como objetivo avaliar métodos analíticos de determinação de cloraminas.

Apesar da relativa simplicidade de uma molécula de cloramina inorgânica, muitas informações sobre as características físicas e químicas desta substância ainda são desconhecidas, o que dificulta a caracterização e quantificação das espécies. Os métodos analíticos conhecidos normalmente são complexos e necessitam de equipamentos especiais. A seleção dos métodos DPD e UV como foco do estudo deve-se à simplicidade dos métodos, ao menor custo de análise e à disponibilidade de equipamentos e reagentes no laboratório.

Os experimentos apresentados a seguir foram realizados com o objetivo de selecionar um método rápido e confiável de determinação da concentração de cloraminas em soluções sintéticas preparadas a partir de hipoclorito de sódio e cloreto de amônio.

No Experimento 1.1, foi obtida a curva de calibração do método DPD colorimétrico e esta foi comparada com as curvas obtidas por Vargas (2003) e Bettiol (2004). As curvas foram ajustadas a modelos lineares, conforme a **Equação 4.1**, onde A corresponde à absorbância medida e Y à concentração conhecida em ppm de cloro. A partir dos dados experimentais de absorbância e concentração foram estimados os parâmetros a e b correspondentes ao coeficientes angular e linear do modelo, respectivamente. Na **Tabela 4.1**, são apresentados os parâmetros obtidos neste trabalho, bem como os dos trabalhos de Bettiol (2004) e de Vargas (2003).

$$A = a \cdot Y + b \quad (4.1)$$

Tabela 4.1: Parâmetros das Curvas de Calibração do Método DPD Colorimétrico.

Parâmetros		Coeficiente de correlação	Referência
a	b		
0,2281	0,0079	0,9996	Bettiol (2004)
0,1688	0,0010	0,9987	Vargas (2003)
0,2377	0,0091	0,9985	Presente trabalho

Apesar de todas as curvas da **Tabela 4.1** apresentarem um coeficiente de correlação próximo a 1, os coeficientes angular e linear das equações não coincidem. Como consequência, estas equações produzem resultados muito diferentes para uma mesma medida

de absorvância. Para exemplificar esta situação foram calculados algumas concentrações utilizando os três modelos para o mesmo valor de absorvância, os quais estão apresentados na **Tabela 4.2**. Cabe salientar que os parâmetros foram obtidos pela mesma metodologia e pelo mesmo equipamento, já que foram trabalhos desenvolvidos no mesmo departamento. Observa-se que as equações deste trabalho e de Bettioli apresentam resultados próximos, porém diferentes daquelas calculadas pela equação de Vargas, possivelmente devido ao aprimoramento da técnica de análise onde foi constatado que o tempo necessário para realização da medida de absorvância, após a adição do indicador DPD, influencia no resultado obtido.

Tabela 4.2: Comparação de Resultados para a Concentração de Cloraminas para as Diferentes Curvas de Calibração do Método DPD.

Parâmetros	Absorvância				
	0,025	0,05	0,25	0,5	1
Vargas (2003)	0,14ppm	0,29ppm	1,48ppm	2,96ppm	5,92ppm
Bettioli (2004)	0,07ppm	0,18ppm	1,06ppm	2,16ppm	4,35ppm
Presente trabalho	0,07ppm	0,17ppm	1,01ppm	2,06ppm	4,17ppm

Apesar das diferenças entre as curvas de calibração de Bettioli (2004), Vargas (2003) e do presente trabalho, realizou-se o Experimento 1.2 com a finalidade de avaliar a reprodutibilidade do método DPD colorimétrico para 4 amostras preparadas nas mesmas condições. Os resultados do experimento estão apresentados na **Figura 4.1**, sendo que cada amostra foi avaliada por duas medidas e o resultado é a média aritmética entre elas.

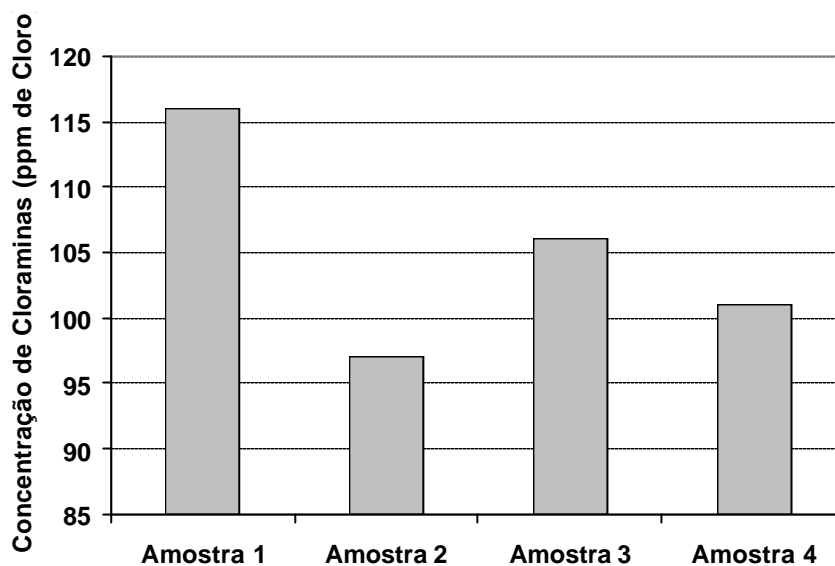


Figura 4.1: Reprodutibilidade do Método DPD.

O experimento 1.2 apresentou resultados distintos para cada amostra, como por exemplo nas amostras 2 e 3 onde a diferença na concentração medida é de aproximadamente 17%. Estes resultados comprovam os erros experimentais, já mencionados no Capítulo 2, que são: altas diluições, curva de calibração e equipamentos inadequados, além de interferência de espécies químicas. O trabalho de Vargas (2003) confirma que no preparo de soluções de cloraminas, utilizando sempre a mesma quantidade de reagentes, a concentração inicial de monoclорaminas obtida pelo método DPD nem sempre é a mesma.

No Experimento 1.3 avaliou-se a reprodutibilidade do método UV para 3 amostras preparadas nas mesmas condições. O reagente limitante foi o hipoclorito de sódio com uma concentração de $1,41 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Pela reação de formação de monoclорaminas, representada pela **Equação 4.2**, a máxima concentração de monoclорaminas será $1,41 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, que corresponde a 72,7ppm. Na **Figura 4.2** são apresentadas as concentrações de monoclорaminas obtidas pelo método UV, onde se pode perceber que a conversão é máxima e com ótima reprodutibilidade.



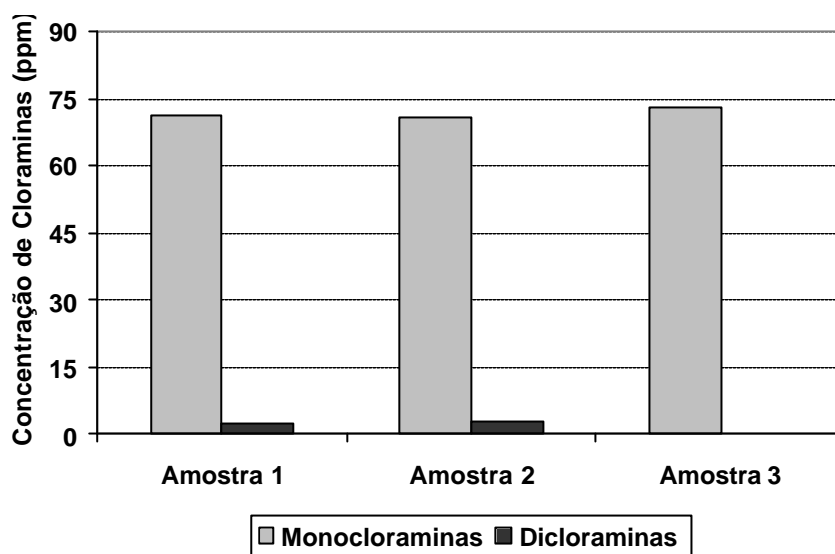


Figura 4.2: Reprodutibilidade do Método UV.

4.2 Estudo do Preparo de Soluções de Monocloraminas

O componente de interesse entre as cloraminas inorgânicas é a monocloramina, pois é a espécie predominante em condições típicas de tratamento de água e a que apresenta o maior poder desinfetante. Hipoclorito de sódio é utilizado na reação de formação de monocloraminas e apresenta um efeito danoso sobre membranas de PA.

A presença de di- e tricloraminas tem pouca importância no estudo da influência das monocloraminas sobre as membranas de PA, já que estes componentes são oxidantes mais fracos que as monocloraminas e suas concentrações são normalmente muito baixas nas condições que se deseja trabalhar.

Com a finalidade de utilizar monocloraminas em experimentos com as membranas de PA, deseja-se obter uma solução de monocloraminas com concentração o mais constante possível, sendo a monocloramina o componente majoritário, e além disso isenta de cloro. Para alcançar este objetivo estudaram-se soluções em pH superior a 8 pois, conforme estudos apresentados no Capítulo 2, este é o pH mais adequado para manutenção da concentração das monocloraminas.

Na busca de soluções com concentração constante, realizou-se o Experimento 2.1, que teve como objetivo avaliar a variação da concentração de monocloraminas pela evaporação de

uma ou mais substâncias presentes em solução. Suspeitava-se que esta variação fosse devida à evaporação das monocloraminas mas buscou-se comprovar esta suposição. Na primeira etapa avaliou-se a existência da evaporação e na segunda etapa buscou-se identificar o composto que estava evaporando.

A evaporação dos compostos é função de variáveis como temperatura, caminho de difusão, área de troca mássica, etc. Entretanto, o objetivo do Experimento 2.1 não foi de quantificar a taxa de evaporação, mas alertar sobre a necessidade de cuidados em relação a este processo.

No Experimento 2.1, o volume de uma amostra de monocloraminas foi dividido e metade colocada em um recipiente fechado e a outra metade em um recipiente aberto. Medidas de concentração foram realizadas durante o experimento em intervalos de 30 minutos. Como pode ser observado na **Figura 4.3**, a concentração de monocloraminas no recipiente fechado manteve-se constante durante todo o experimento. No entanto, observa-se que a concentração de monocloraminas no recipiente aberto decaiu continuamente durante todo o experimento. Estes resultados comprovam que a evaporação de alguma substância em solução está influenciando na variação da concentração de monocloraminas.

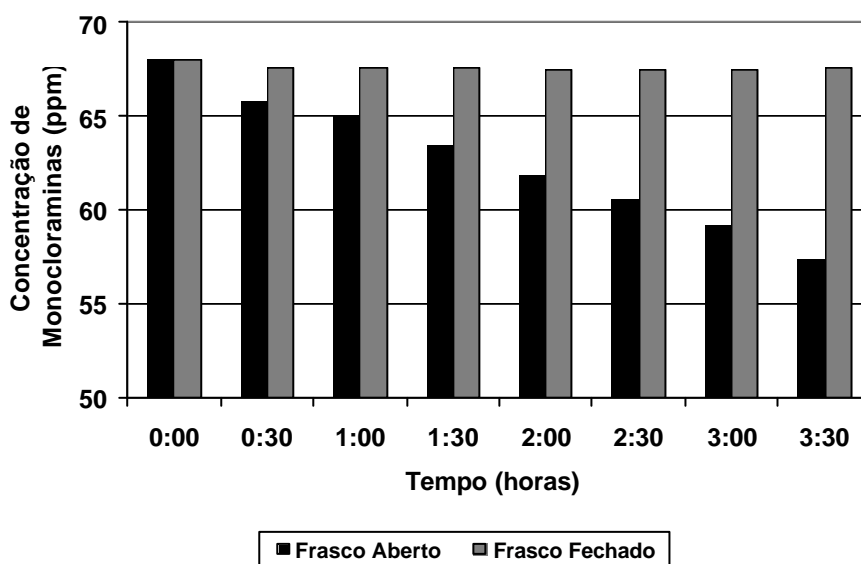


Figura 4.3: Concentração de Monocloraminas versus Tempo em Recipientes Abertos e Fechados.

O resultado observado para a concentração de monocloraminas conservada no frasco fechado também conduz à conclusão que outros fatores externos como luz, temperatura ambiente e a decomposição de monocloraminas não influenciam significativamente para a variação da concentração quando comparados com a evaporação, sob as condições de pH alcalino e com excesso de cloreto de amônio. Cabe salientar que os frascos não foram mantidos ao abrigo da luz, tampouco em ambiente com temperatura constante.

Na **Figura 4.4** são apresentados 8 espectros de absorvância da amostra contida no recipiente aberto. A curva A1 corresponde ao espectro inicial com os maiores valores de absorvância em todo o intervalo. À medida que o tempo cresce, curvas A1 a A8, os espectros apresentaram um decréscimo de absorvância em todo o intervalo correspondente a uma diferença de 16% em relação ao pico de absorvância em 245nm. Os pontos isobésticos de decomposição de monocloraminas em dicloraminas, nos comprimentos de onda 231 e 278nm, não são observados. Logo pode-se concluir que o processo de conversão de monocloraminas em dicloraminas não está ocorrendo. Assim, a variação dos espectros de cloraminas contidas no recipiente aberto deve-se à evaporação das monocloraminas.

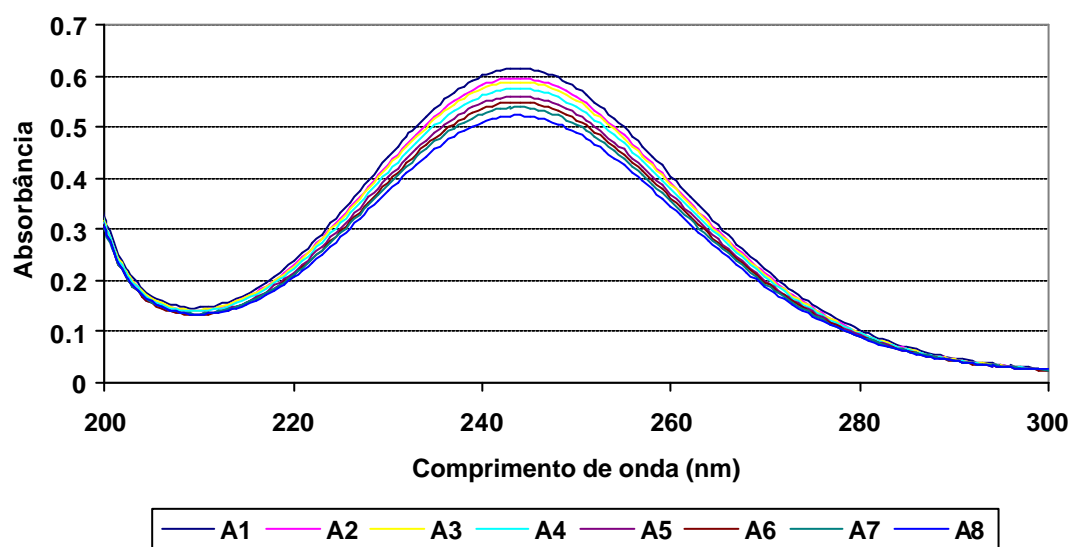


Figura 4.4: Absorvâncias da Amostra Contida no Recipiente Aberto.

Apesar dos resultados da primeira etapa do Experimento 2.1 indicarem que a evaporação de monocloraminas ocorre, outras espécies químicas podem estar evaporando, o que pode resultar no desaparecimento das monocloraminas.

Para confirmar a evaporação de monocloraminas realizou-se a segunda etapa do Experimento 2.1. Neste experimento montou-se um aparato, conforme descrito no Capítulo 3, para promover o transporte da substância volátil da solução de monocloramina para um recipiente com água destilada. Após intervalos de tempo determinados realizaram-se varreduras de absorvância para identificar o composto que evaporou. Utilizou-se uma concentração elevada de monocloraminas (500ppm), para facilitar a identificação da substância absorvida na água.

Na **Figura 4.5** são apresentados dois espectros de absorvância obtidas durante o Experimento 2.1. As curvas demonstram um máximo em 245nm, pico de absorvância da monocloramina, e suas intensidades representam uma concentração de 10,9 e 19,4ppm de monocloramina para cada curva. As absorvâncias molares calculadas para monocloramina nos comprimentos de onda 231, 245 e 278nm são respectivamente 338,8, 451,7 e 70,7 $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ sendo que as absorvâncias molares encontradas por Valentine, Brandt e Jafvert (1986) são respectivamente 320, 445 e 89 $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$. Estes resultados demonstram que a substância absorvida pela água é a monocloramina. Mesmo que cloro ou hipoclorito tivessem sido absorvidos pela água, não haveria condições para a formação de monocloraminas. Logo, estes resultados comprovam a hipótese de evaporação de monocloraminas.

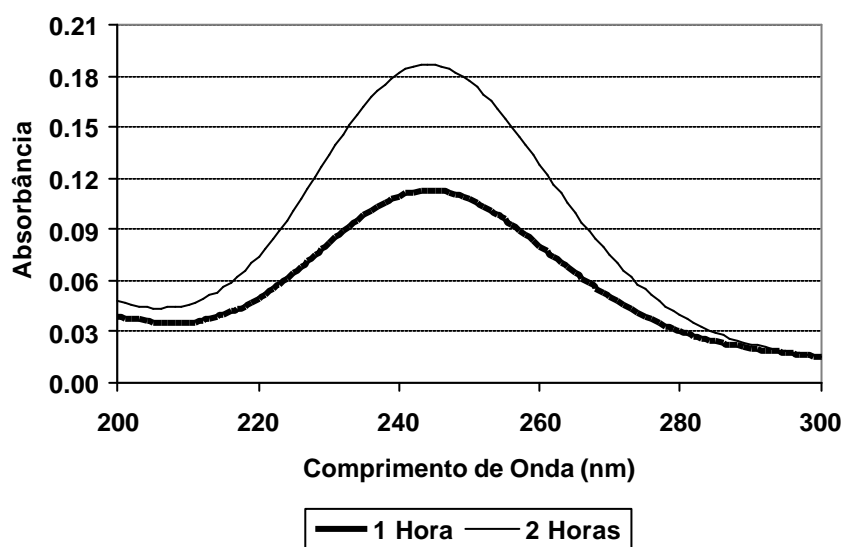


Figura 4.5: Espectros de Absorvância da Substância Absorvida na Água.

Kumar, Shinness e Margerum (1987) afirmam que tricloraminas apresentam uma volatilidade considerável (pressão de vapor de 150mmHg), mas nenhuma referência foi encontrada na literatura a respeito da volatilidade de monocloraminas.

Na busca de soluções de monocloraminas estáveis e isentas de cloro, o Experimento 2.2 teve como objetivo verificar o tempo necessário para o consumo total do hipoclorito de sódio sob a condição de 20% de excesso de cloreto de amônio e pH superior a 8. Pode-se observar, através dos resultados apresentados na **Figura 4.6**, que a concentração de monocloramina mostrou-se constante e igual a 71ppm durante todo o experimento e apresentou uma conversão em produtos de 99% de monocloramina e 1% de dicloramina já nos 5 minutos iniciais. A concentração de hipoclorito de sódio não pode ser avaliada, entretanto, pela estequiometria, sua concentração deve ser nula ou insignificante.

Weil e Morris (1949) concluíram em seus estudos que a taxa de formação de monocloraminas é muito grande entre os pH 6,5 e 10 e difícil de ser determinada. Em pH 8,5 a taxa de formação apresenta um máximo. Estes dados estão de acordo com o resultados obtidos no Experimento 2.2.

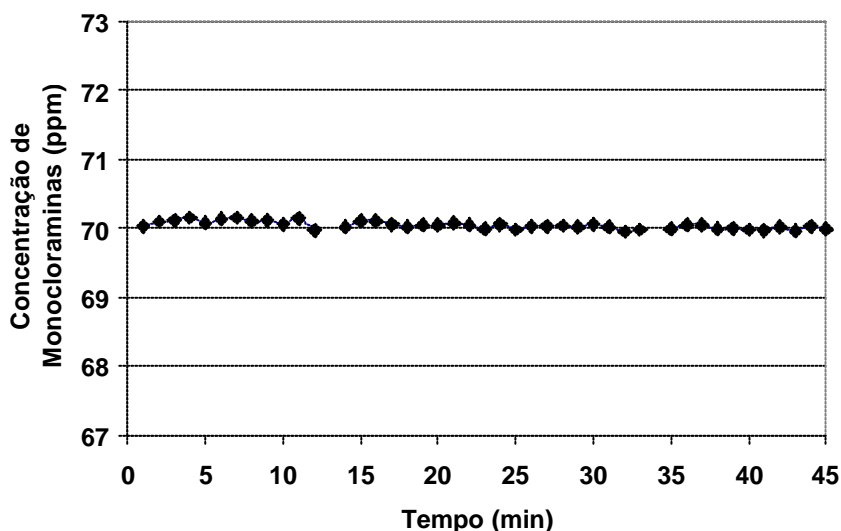


Figura 4.6: Concentração de Monocloraminas versus Tempo para a Reação de Formação com Excesso de 20% de Cloreto de Amônio.

O Experimento 2.3 teve como objetivo verificar a estabilidade de uma solução com excesso de 20% de hipoclorito de sódio. Pode-se observar na **Figura 4.7** que a concentração

inicial de monocloraminas estava próxima ao valor estequiométrico esperado. À medida que o tempo avança, a concentração de monocloraminas apresenta um decréscimo exponencial e alcança um valor mais ou menos constante após 1 hora de experimento. A concentração de dicloraminas, como pode ser observado na **Figura 4.8**, manteve-se praticamente constante durante todo o experimento quando comparado com o consumo de monocloraminas.

Um experimento similar ao Experimento 2.3 também foi realizado por Jafvert e Valentine (1992), e os resultados obtidos neste trabalho estão de acordo com os observados pelos referidos autores. Conforme demonstrado na **Figura 4.9**, os mesmos autores também realizaram medidas de concentração do hipoclorito de sódio durante o experimento e verificaram que a concentração decresce exponencialmente até este ser completamente consumido. Este decaimento do hipoclorito de sódio é acompanhado pelo decréscimo da concentração de monocloramina até atingir um valor constante. Ou seja, o excesso de hipoclorito de sódio reage com as monocloraminas até ser totalmente extinguido e neste processo ocorre o consumo de parte das monocloraminas formadas.

Lembrando que hipoclorito reage com monocloraminas formando di- e tricloraminas, era esperado um aumento maior da concentração de dicloraminas no Experimento 2.3 e no experimento de Jafvert e Valentine (1992). Este resultado pode ter ocorrido devido à condição de pH básico que é desfavorável à formação de di- e tricloraminas. Mas como monocloraminas estão sendo consumidas, o excesso de hipoclorito deve estar causando a degradação completa da monocloramina em gás nitrogênio e cloretos.

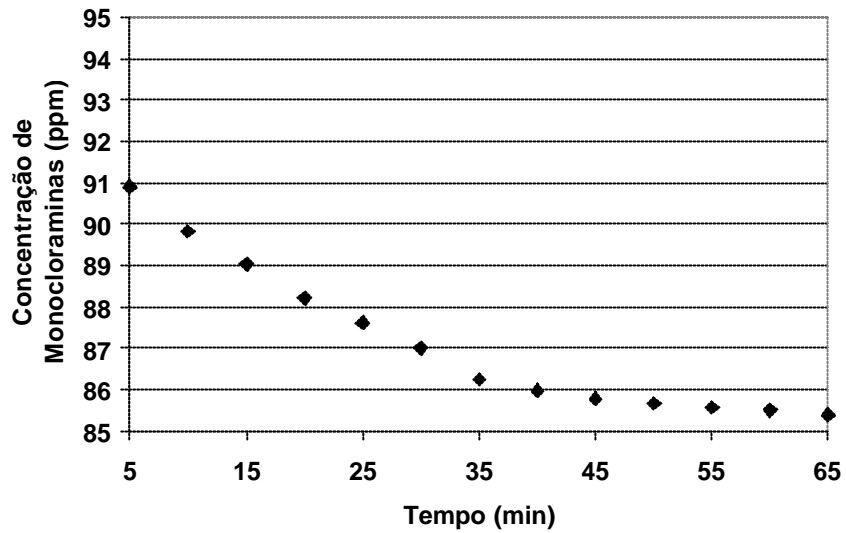


Figura 4.7: Concentração de Monocloraminas versus Tempo na Reação de Formação com 20% de Excesso de Hipoclorito de Sódio.

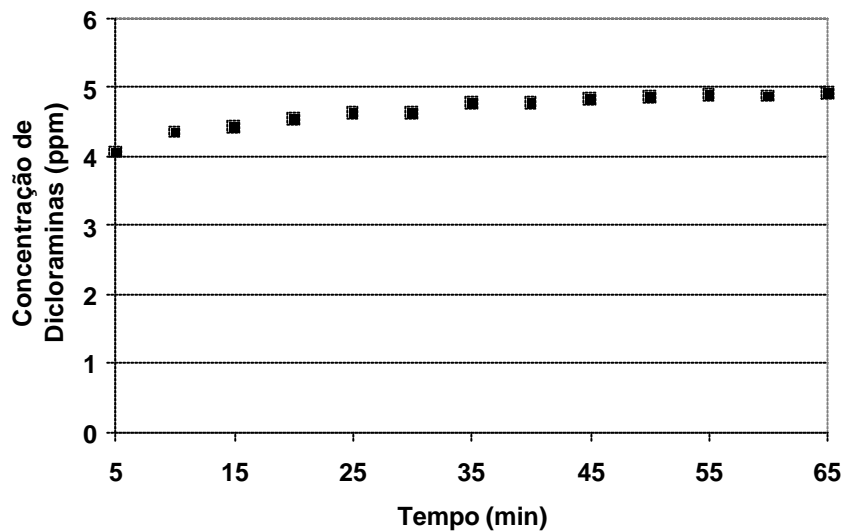


Figura 4.8: Concentração de Dicloramina versus Tempo na Reação de Formação de Monocloraminas com 20% de excesso de Hipoclorito de Sódio.

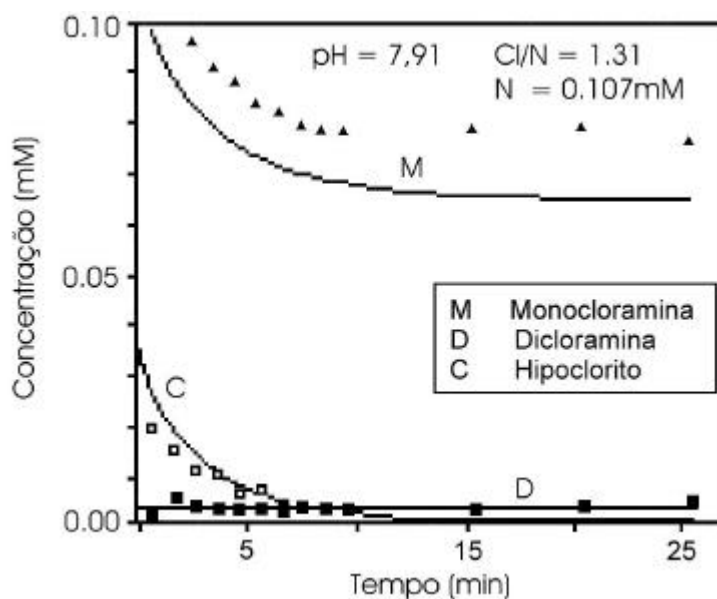


Figura 4.9: Concentração versus Tempo para a Reação de Formação de Monocloraminas, segundo Jafvert e Valentine (1992).

Na **Figura 4.10** é apresentado o espectro de absorvância após 65 minutos de andamento do Experimento 2.3. As absorvidades molares em 231, 245 e 278nm são respectivamente 340,3, 452,1 e 82,0 $\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}$ sendo que as absorvidades molares encontradas por Valentine, Brandt e Jafvert (1986) foram respectivamente 320, 445 e 89 $\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}$. Este resultado é coerente para uma mistura de mono- e dicloraminas quando o componente majoritário é a monocloramina. No comprimento de onda 293nm, pico de absorvância do hipoclorito de sódio, onde mono- e dicloraminas também absorvem, não se observa alteração significativa que indique a presença de hipoclorito de sódio.

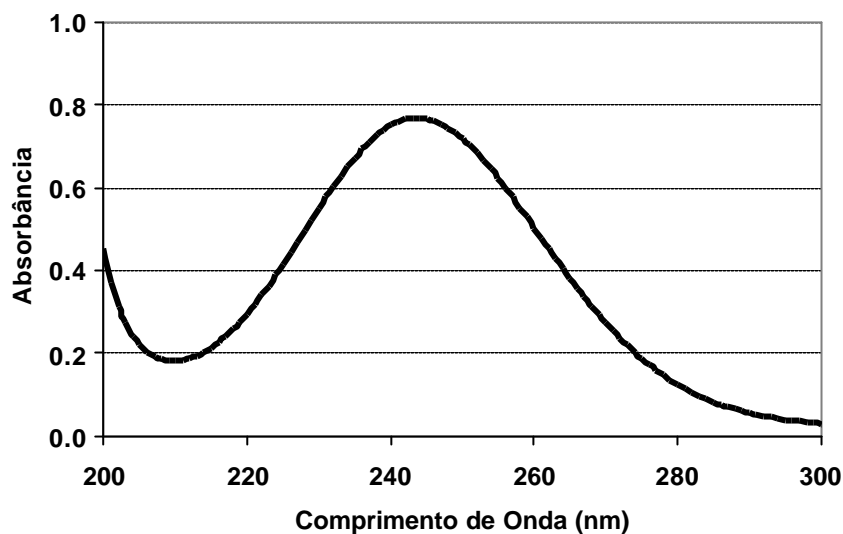


Figura 4.10: Espectro de Absorbância Final na Reação de Formação de Cloraminas com Excesso de Hipoclorito de Sódio.

A partir dos resultados obtidos nos Experimentos 2.2 e 2.3 foi confirmado que para preparação de uma solução rica em monocloraminas e isenta de hipoclorito de sódio é necessário condições de pH igual ou superior a 8 e um excesso de cloreto de amônio.

Uma alternativa para remoção do cloro remanescente na solução de monocloraminas é o uso de bissulfito de sódio, entretanto, isto resulta em um aumento da quantidade de espécies químicas presentes em solução. Este aumento de espécies acarreta um aumento da pressão osmótica, além de poder causar interferências tanto nos métodos analíticos quanto no processo de separação por membranas e, desta forma, mascarar os resultados obtidos.

4.3 Exposição das Membranas às Monocloraminas

Nesta fase foram realizados experimentos de exposição das membranas de PA às soluções de monocloraminas. Estes experimentos foram divididos em duas etapas: 1) estudo da influência das monocloraminas sobre as membranas de PA; 2) estudo do poder de catálise do alumínio e do ferro em oxidações causadas pelas monocloraminas sobre as membranas de PA. Antes da discussão dos resultados obtidos nestes estudos será apresentado o comportamento da concentração e do pH das soluções de monocloraminas utilizadas durante a operação da unidade de OI.

4.3.1 Concentração e pH das Soluções de Monocloraminas nos Experimentos de Exposição

Um dos objetivos principais deste trabalho foi de manter a concentração de monocloraminas constante durante os experimentos de exposição das membranas de PA. Entretanto a concentração das cloraminas diminui com o tempo, mesmo na ausência de substâncias orgânicas ou inorgânicas, quando estas são expostas as condições ambientes. Por este motivo, especial atenção deve ser dada à variação da concentração das monocloraminas durante a operação da unidade de OI.

Todas as soluções de monocloraminas utilizadas nas exposições foram preparadas segundo a metodologia descrita no Capítulo 3 item 3.6.2 com um excesso de 20% de cloreto de amônio para garantir o consumo total do hipoclorito de sódio. Durante os experimentos foram monitorados o pH e a concentração da solução para garantir as condições de pH superior a 8 e concentração praticamente constante.

Também foi demonstrado pelo Experimento 2.1 que as monocloraminas evaporam quando em recipientes abertos ao ambiente. Assim, alguns cuidados foram tomados para minimizar a evaporação durante os experimentos na unidade, tal como tanque de alimentação completamente fechado. Além disso, tomou-se um cuidado especial na coleta e armazenagem de amostras evitando ao máximo a evaporação.

Baseado nos dados de monitoramento dos experimentos de exposição, para minimizar o efeito da variação da concentração de monocloraminas, quando o tempo do experimento fosse maior que 6 horas a renovação da solução foi realizada.

Durante o Experimento 3.1, a concentração de monocloramina teve uma diminuição de aproximadamente 14% com o decorrer do tempo, conforme apresentada na **Figura 4.11**. Esta variação já foi considerada um bom resultado quando comparado com os resultados obtidos por Vargas (2003) que apresentou uma variação de 50% após 2 horas de experimento. A variação acentuada da concentração de monocloraminas nos experimentos de Vargas (2003) certamente foi devido à evaporação, já que o tanque de alimentação, em seus experimentos, estava completamente exposto ao ambiente. Mesmo com o bom desempenho

do Experimento 3.1 foram realizadas modificações na vedação do tanque de alimentação para minimizar ainda mais a evaporação de monocloraminas no Experimento 3.2.

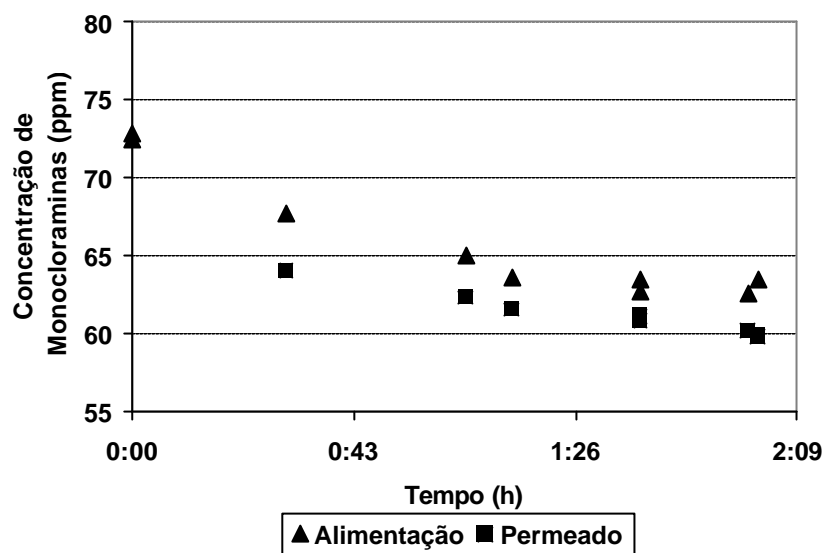


Figura 4.11: Concentração de Monocloraminas em Função do Tempo para o Experimento 3.1.

Devido à possível evaporação das monocloraminas durante a coleta do permeado, há dúvidas se a membrana de OI retém muito pouco as monocloraminas ou não as retém. No entanto, através dos dados mostrados na **Figura 4.11** fica claro que um residual de monocloraminas irá permanecer na corrente permeada. Dependendo da quantidade de monocloraminas e da finalidade deste permeado isto poderá ser um resultado conveniente ou desfavorável. Ou seja, convenientemente quando se observa que as monocloraminas poderão atuar como desinfetantes nas redes de distribuição de água; mas desfavorável em casos que se deseja água ultrapura, onde poderá ser necessário um processo de remoção de monocloraminas.

A permeação de monocloraminas está de acordo com as idéias propostas por Gash (2002) que afirma que cloraminas são dificilmente dissociadas e sugere que, devido a este fato e à baixa massa molar, as cloraminas são compostos difíceis de serem removidos por OI.

Na **Figura 4.12** são apresentados os valores de pH coletados durante o Experimento 3.1. Os dados permaneceram praticamente constantes durante todo o experimento, com um valor médio de 9,3, atendendo o requisito preestabelecido de pH superior a 8.

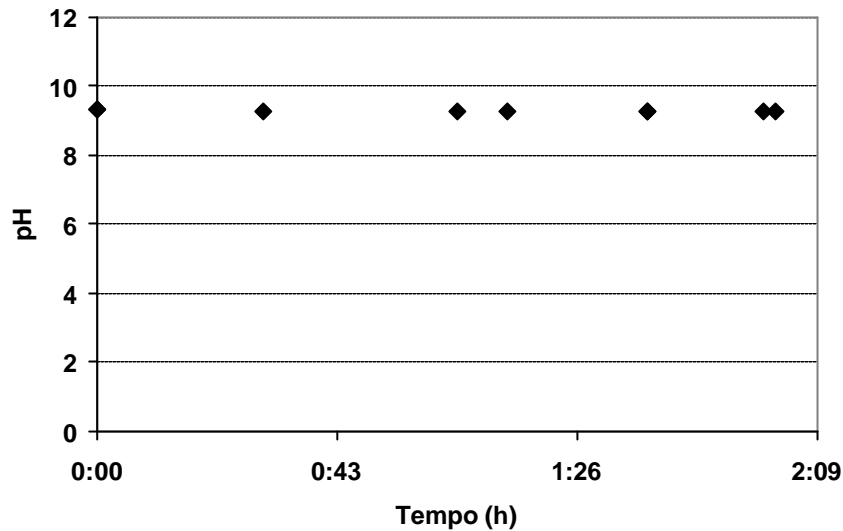


Figura 4.12: pH de Monocloraminas em Função do Tempo para o Experimento 3.1.

Na **Figura 4.13** é apresentada a variação de concentração de monocloraminas durante o Experimento 3.2. Novamente observa-se uma diminuição média de 15% da concentração com o decorrer do tempo. Este resultado demonstra uma melhora significativa na manutenção da concentração pois a duração do Experimento 3.2 foi 3 vezes maior que a do Experimento 3.1. Com a finalidade de reduzir ainda mais esta variação, nos experimentos subsequentes, completou-se totalmente o volume do tanque de alimentação, reduzindo assim o espaço de ar disponível para que ocorra a evaporação. Também, as tubulações de entrada, provenientes da corrente permeada e concentrada, foram modificadas para diminuir a turbulência e o borbulhamento no interior do tanque.

Assim como no Experimento 3.1 os dados de pH coletados no Experimento 3.2 permaneceram praticamente constantes, conforme apresentados na **Figura 4.14**. O valor médio dos dados foi 8,75, novamente atendendo o requisito preestabelecido.

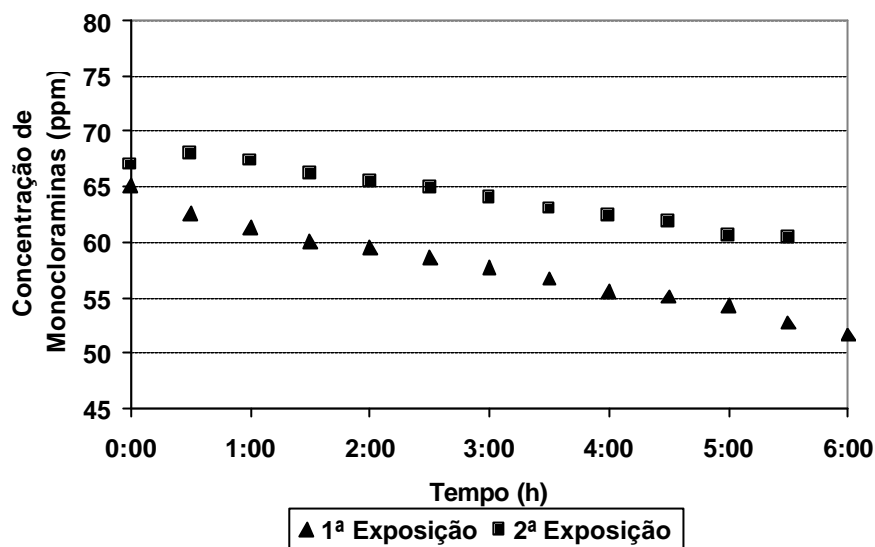


Figura 4.13: Concentração de Monocloraminas em Função do Tempo para o Experimento 3.2.

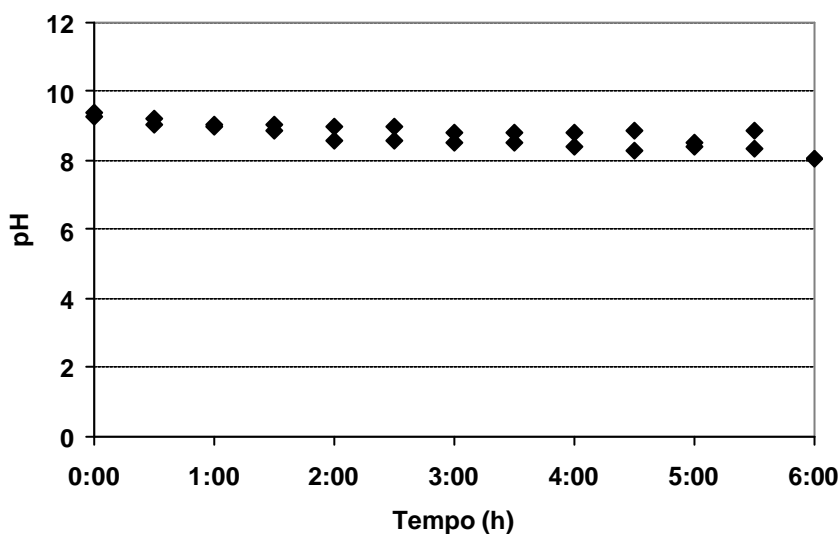


Figura 4.14: pH de Monocloraminas em Função do Tempo para o Experimento 3.2.

No decorrer do tempo dos Experimentos 3.3 e 3.5 foram coletados dados de pH e concentração de monocloraminas das soluções de alimentação para avaliar as condições de exposição da membrana. As soluções foram utilizadas em períodos máximos de 6 horas e avaliadas a cada hora. Nas **Figura 4.15** e **Figura 4.16** são apresentados os valores obtidos para estes experimentos.

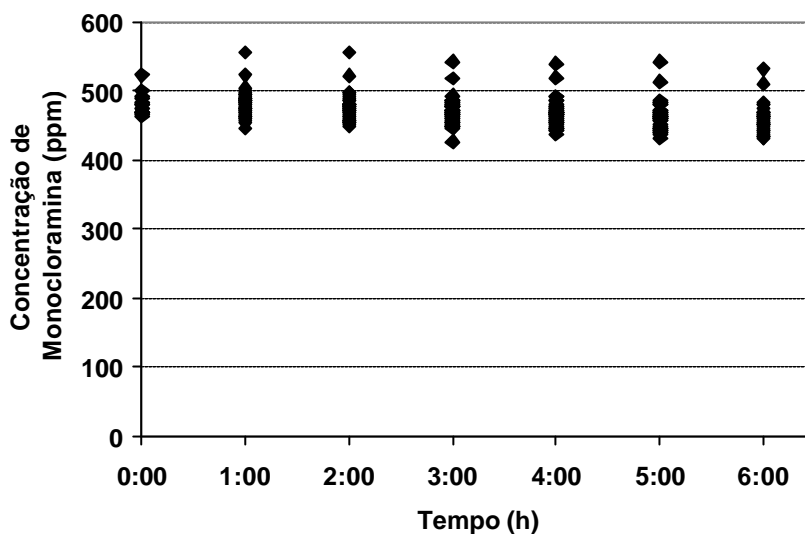


Figura 4.15: Concentração de Monocloramina Durante os Experimentos com Alta Concentração.

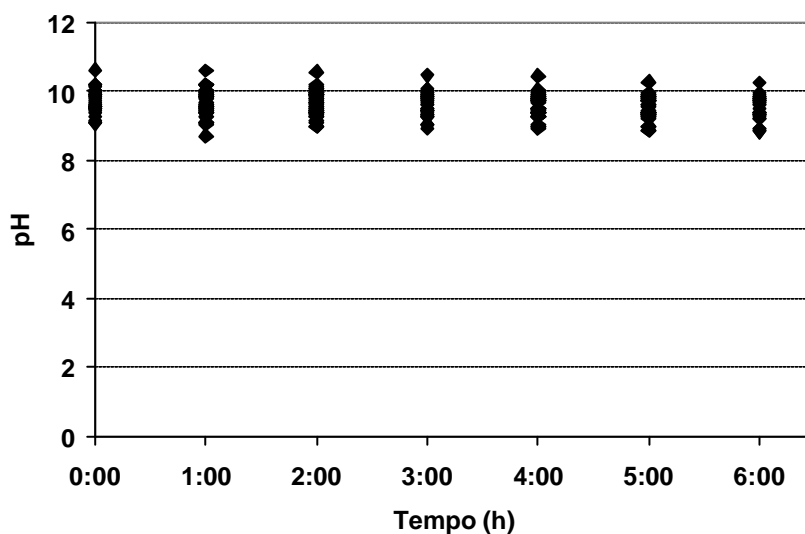


Figura 4.16: pH das Soluções de Monocloramina Durante os Experimentos com Alta Concentração.

A concentração média de monocloraminas durante os experimentos com alta concentração foi de 472ppm, o que demonstra que as modificações realizadas para evitar a evaporação atingiram as expectativas. Desde o princípio deste estudo desejava-se trabalhar com soluções de monocloraminas com pH superior a 8 para evitar a degradação de

monocloraminas em dicloraminas. Este objetivo também foi atingido visto que o pH médio das soluções foi de 9,6 e o pH mínimo observado foi de 8,7.

4.3.2 Estudo da Influência das Monocloraminas sobre as Membranas de PA

Os fabricantes de membranas de PA informam que estas membranas quando expostas ao cloro livre sob condições de operação em um sistema de OI são severamente atacadas por este oxidante, mesmo em baixas concentrações (0,01ppm). Entretanto, Vargas (2003) observou que membranas de PA não foram atacadas quando simplesmente imersas em soluções de cloro livre, mas foram atacadas quando em contato com cloro em condições semelhantes a de operação em um sistema de OI. Acredita-se que a diferença entre as duas situações é o processo de transferência de massa do seio da solução até o interior da membrana. A pressão transmembrana, que é exercida sobre a membrana em um sistema de OI, acelera o processo de difusão do oxidante ao interior da membrana. Já quando a membrana está simplesmente imersa o processo de difusão é muito lento. Devido a esta constatação, o efeito das monocloraminas sobre as membranas de PA foi estudado somente sob condições de operação em uma unidade de OI. Em todos os experimentos as condições operacionais foram mantidas constantes e iguais a: 25°C de temperatura, pressão transmembrana de 8kg.cm⁻² e vazão de alimentação de 4L.s⁻¹.

As concentrações de cloraminas normalmente utilizadas em estações de tratamento de água variam entre 2 a 5ppm. Entretanto para avaliar o efeito das cloraminas sobre as membranas nestas concentrações seriam necessários alguns anos. Utilizando uma concentração elevada do oxidante simula-se, em tempo reduzido, a exposição longa da membrana em uma condição normal de operação.

O Experimento 3.1 teve como objetivo verificar a agressividade das monocloraminas sobre as membranas de PA. Também teve como objetivo verificar comportamento da concentração de monocloraminas durante o experimento e confirmar se o sistema de OI estava adequadamente fechado. Foram realizadas exposições à baixas concentrações intercaladas por caracterizações através de testes de retenção, conforme descrito no Capítulo 3. O tempo total de exposição foi de 4 horas com uma concentração inicial de 72ppm de monocloraminas. Neste experimento não foi possível observar qualquer dano causado à

membrana quando em contato com a solução de monocloramina. Uma possível justificativa para este resultado pode ser o curto tempo de exposição e baixa concentração utilizados.

Os resultados obtidos no Experimento 3.1 para retenção salina e fluxo permeado estão apresentados na **Figura 4.17** e **Figura 4.18**, respectivamente. Observa-se que a retenção manteve-se constante durante todo o experimento, entretanto o fluxo permeado diminuiu após a primeira exposição, teste **R2**, mas foi recuperado após a limpeza, teste **R3**. Essa redução de fluxo pode ter ocorrido devido à deposição de impurezas na superfície da membrana, que, posteriormente, foi removido com a limpeza.

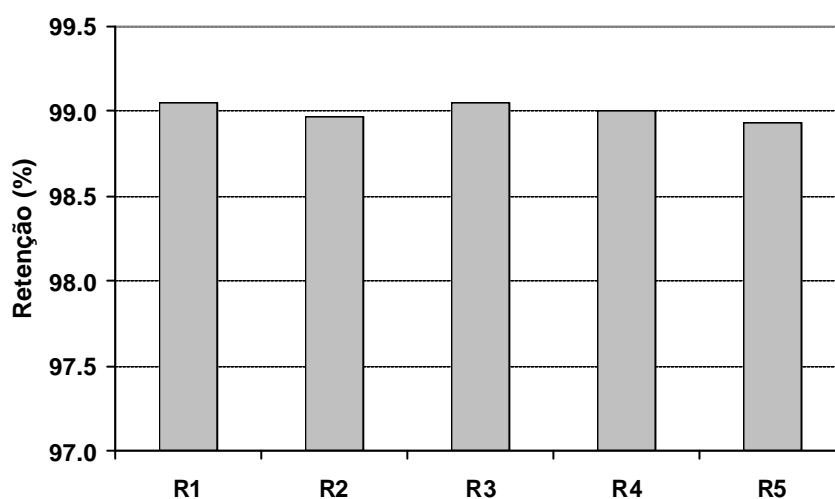


Figura 4.17: Retenção Salina do Experimento 3.1.

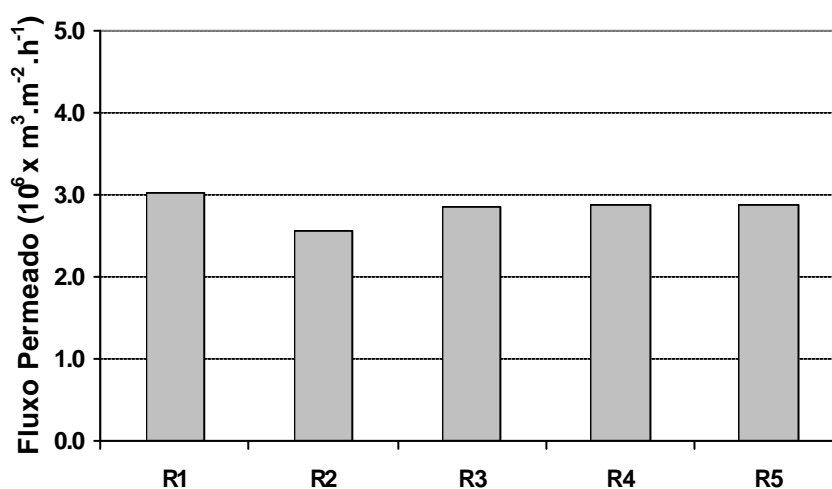


Figura 4.18: Fluxo Permeado do Experimento 3.1.

O Experimento 3.2 foi realizado do mesmo modo que o Experimento 3.1, entretanto o tempo total de exposição foi de 12 horas com uma concentração inicial de 66ppm de monoclóraminas. A **Figura 4.19** e **Figura 4.20** apresentam os resultados de retenção salina e fluxo permeado, respectivamente. Pode-se observar nestas figuras que a retenção salina manteve-se constante durante todo o experimento. Já o fluxo permeado teve um aumento de 30% já nas primeiras 6 horas de exposição, teste **R2**. Este resultado sugere um dano físico causado pelo efeito oxidante das monoclóraminas. Após a limpeza, o fluxo permeado, teste **R3**, não foi recuperado.

Este aumento do fluxo permeado pode ser explicado pela teoria proposta por Avlonitis, Hanbury, e Hodgkiess (1992), já mencionada no Capítulo 2, onde há uma mudança da estrutura da membrana pela transformação das regiões cristalinas do polímero em regiões amorfas. Nesta etapa o desempenho de separação não é influenciado, como foi observado pelos resultados de retenção salina da **Figura 4.19**. Numa segunda etapa o oxidante ataca as regiões amorfas resultando numa maior passagem de sal. Os autores não fazem nenhuma referência sobre a alteração do fluxo permeado, entretanto com a alteração da estrutura da membrana é esperada uma mudança no desempenho.

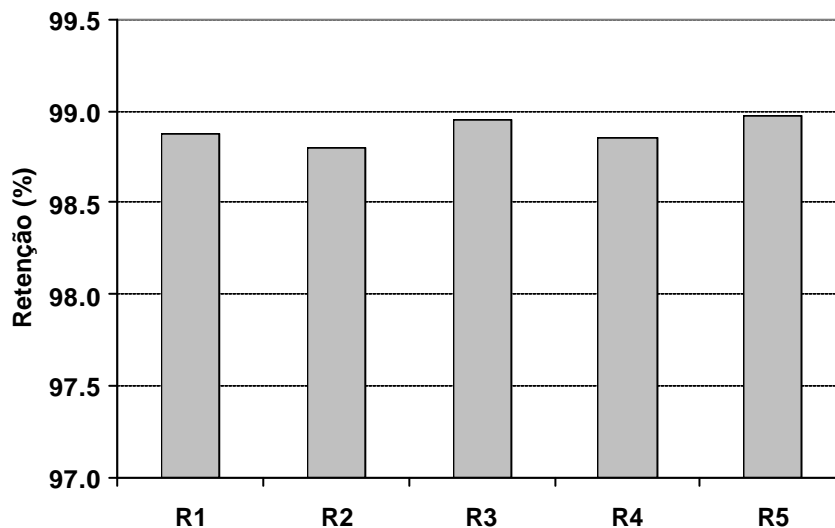


Figura 4.19: Retenção Salina do Experimento 3.2.

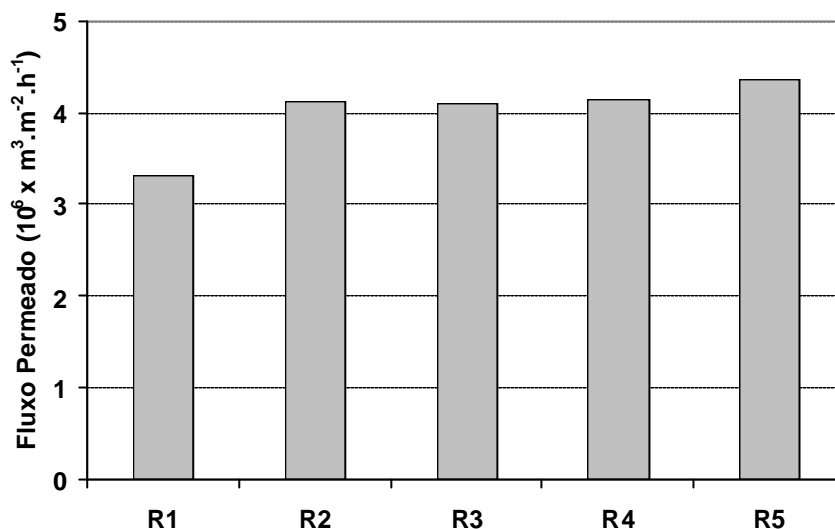


Figura 4.20: Fluxo Permeado do Experimento 3.2.

Imaginava-se inicialmente que o ataque das monocloraminas fosse preferencialmente na superfície da membrana causando alterações facilmente lixiviáveis. Assim a espessura da camada seletiva da membrana diminuiria causando um aumento no fluxo permeado e, dependendo da profundidade, uma diminuição da retenção salina. Entretanto, através dos resultados dos experimentos 3.1 e 3.2, verificou-se que as etapas de limpeza não alteraram significativamente os resultados de performance da membrana. A idéia de ataque das monocloraminas exclusivamente na superfície da membrana também foi descartada pois verificou-se que ocorre permeação de monocloraminas através da membrana.

Como as limpezas ácida e básica não alteraram significativamente os resultados de performance da membrana, optou-se por utilizar apenas uma limpeza com água nos experimentos subsequentes e os testes de retenção salina foram realizados apenas após as limpezas.

Mesmo tendo sido observadas alterações significativas na performance da membrana, durante o Experimento 3.2, optou-se em aumentar a concentração de monocloraminas no Experimento 3.3 para 500ppm, com a finalidade de verificar se nesta condição alguma alteração na retenção salina é observada.

No Experimento 3.3 foram realizadas exposições à altas concentração intercaladas por caracterizações através de testes de retenção, conforme descrito no Capítulo 3. O tempo total

de exposição foi de 40 horas com uma concentração inicial de 500ppm de monocloraminas. Nas **Figura 4.21** e **Figura 4.22** são apresentados os resultados obtidos para retenção salina e fluxo permeado. Cabe salientar que os resultados foram normalizados em relação aos valores iniciais para a membrana nova.

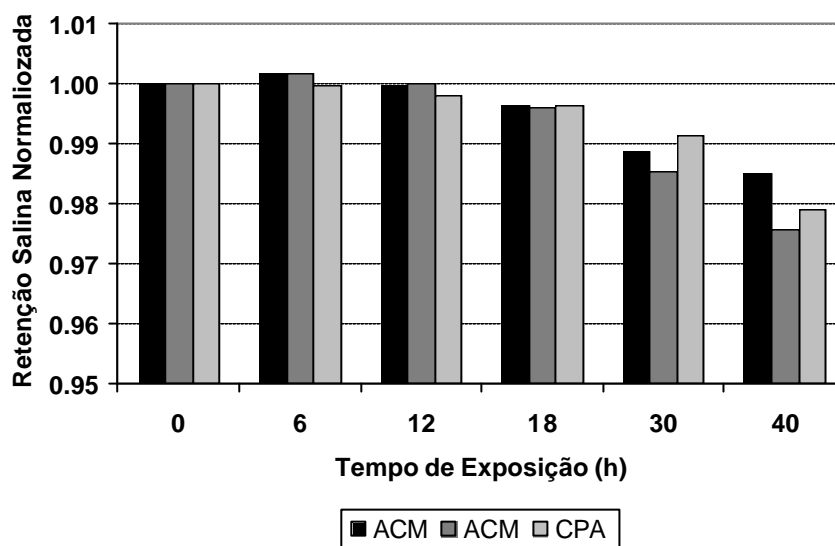


Figura 4.21: Resultados de Retenção Salina para Exposições da Membrana a Altas Concentrações de Monocloraminas.

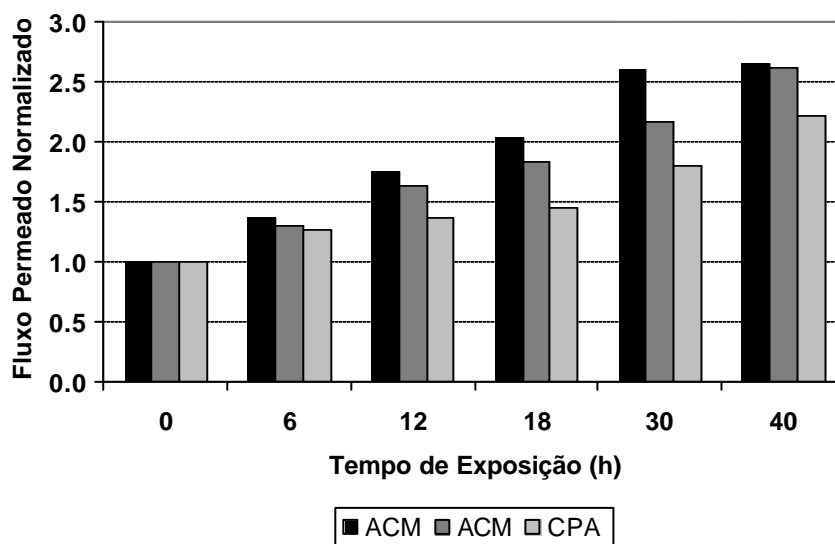


Figura 4.22: Resultados de Fluxo Permeado para Exposições da Membrana a Altas Concentrações de Monocloraminas.

Os resultados do Experimento 3.3 demonstram que, assim como observado nos experimentos com baixa concentração de monocloraminas, o fluxo permeado aumentou com o decorrer do tempo de exposição. Já nas primeiras 6 horas observou-se um aumento médio de 33% do fluxo permeado para as membranas ACM e de 27% para a CPA e atingiu-se no final de 40 horas de exposição um aumento de 163% para as ACM e 121% para a CPA. As duas membranas ACM foram retiradas de um mesmo módulo espiral, entretanto estes pedaços podem apresentar pequenas diferenças na espessura da camada seletiva e na constituição. Logo, as diferenças entre os resultados das duas membranas ACM podem ser desconsiderados, já que não são observadas diferenças na tendência dos resultados. Já as diferenças entre as membranas ACM e CPA certamente estão relacionadas às características de fabricação, tais como espessura da camada seletiva e componentes adicionais na constituição da membrana.

A retenção salina do Experimento 3.3, ao contrário dos experimentos com baixa concentração, apresentou um comportamento ambíguo. Nas primeiras 6 horas de exposição parece haver um aumento da retenção salina. Em seguida, há uma diminuição da retenção salina com o decorrer do tempo de exposição. A aparente melhora da membrana após a exposição trata-se de um fenômeno de degradação inicial já observada por Adams (1990) e Bettiol (2004).

Adams (1990) estudou o efeito do dióxido de cloro sobre membranas de PA em experimentos de longa duração com baixas concentrações de oxidante. Conforme ilustrado na **Figura 4.23**, ele observou inicialmente um aumento na retenção de sais, até atingir um valor máximo. Em seguida, observou a queda da retenção salina, indicando a progressiva degradação da membrana de PA. Bettiol (2004) também estudou o efeito do dióxido de cloro em membranas de PA, entretanto utilizou concentrações mais elevadas. Em seus estudos foram observados resultados semelhantes aos encontrados por Adams (1990).

Nos experimentos realizados por Adams (1990) foram utilizadas membranas com uma retenção salina inicial de 95% sendo observada uma melhora inicial para valores próximos a 98,5% que não deixam dúvida quanto à significância do resultado. Já nos experimentos do presente trabalho foram utilizadas membranas com uma retenção salina inicial entre 98,5 e 99,5%, logo, a melhora inicial da retenção salina não pode ser tão pronunciada quanto a

observada por Adams (1990) deixando em dúvida a significância do resultado. Entretanto, foi avaliado o desvio padrão dos resultados de retenção salina, que são apresentados no Apêndice A, e, tendo em vista estes valores, conclui-se que a melhora inicial da retenção salina é significativa.

Esta melhora inicial sugere que a degradação da membrana ocorra em duas etapas, reforçando as idéias propostas por Avlonitis, Hanbury e Hodgkiess (1992) sobre o mecanismo de degradação da membrana de PA. Glater, Hong e Elimelech (1994) complementam esta teoria, explicando que esta primeira etapa da degradação, promove apenas uma deformação das cadeias poliméricas, que pode não resultar em alterações no desempenho da membrana, ao contrário da segunda etapa, onde ocorre a depolimerização devido a quebra das pontes de amida.

A melhora inicial da retenção salina pode ser explicada pelo fato de que alterações na estrutura da membrana causam um aumento no fluxo permeado implicando na maior passagem de solvente em relação ao soluto, já que soluto e solvente não possuem o mesmo mecanismo de permeação. Ou seja, a membrana sofre um processo oxidativo mas continua mantendo características de seletividade. Posteriormente, a estrutura da membrana é totalmente degenerada demonstrando diminuição da seletividade e aumento do fluxo permeado.

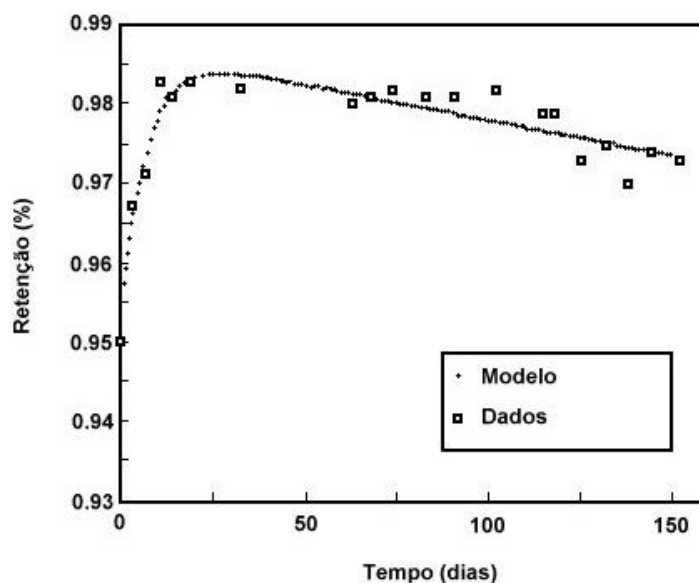


Figura 4.23: Retenção em Função do Tempo para o Experimento Realizado por Adams (1990).

Relacionando as observações feitas por Avlonitis, Hanbury, e Hodgkiess (1992), Adams (1990), Bettiol (2004) e os resultados obtidos nos experimentos do presente trabalho, pode-se concluir que o efeito das monocloraminas sobre as membranas de PA respeita o mesmo mecanismo de degradação observado para o cloro e dióxido de cloro. Entretanto o nível de agressividade observado para a monocloramina parece ser inferior ao do cloro e do dióxido de cloro.

Para avaliar a agressividade dos oxidantes cloro, dióxido de cloro e monocloraminas na degradação da membrana de PA, utilizou-se os dados obtidos por Silva (2001), Bettiol (2004) e os resultados do presente trabalho e comparou-se o tempo necessário para a redução da performance da membrana em 1%, para soluções com uma concentração de 500ppm de oxidante. Na **Figura 4.24** é apresentado esta comparação onde pode-se observar que monocloraminas necessitam um tempo muito maior que cloro e dióxido de cloro para atingir a degradação sugerida. Logo, o efeito oxidativo das monocloraminas sobre as membranas de PA é menor que o do cloro e do dióxido de cloro.

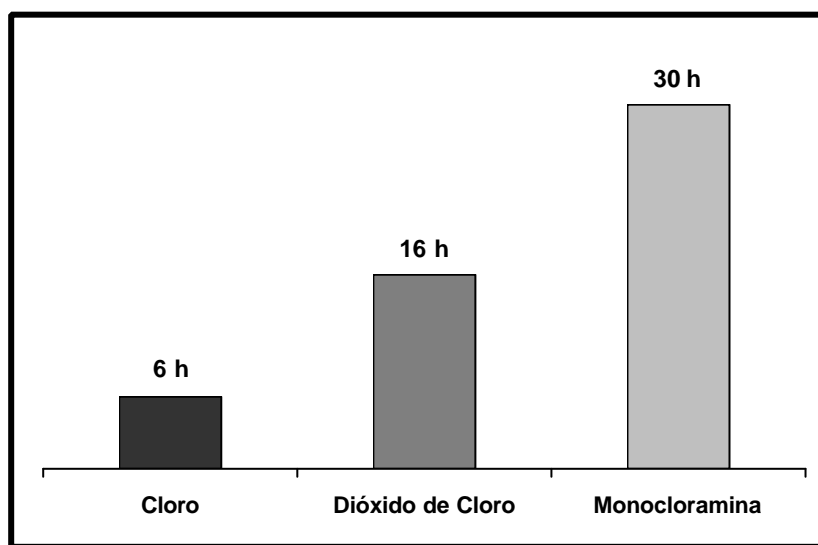


Figura 4.24: Tempo Necessário para Redução da Performance da Membrana PA em 1% para Soluções com uma Concentração de 500ppm de Oxidante.

4.3.3 Exposição das Membranas à Soluções de Monocloraminas Contendo Íons Ferro e Alumínio

Em uma nova etapa deste trabalho investigou-se a existência de algum efeito catalítico na oxidação da membrana causado pela presença de residuais de alumínio e ferro na solução de monocloraminas. Decidiu-se estudar estes metais pois são os principais metais adicionados nas etapas de floculação no tratamento de águas.

O conceito formal de catalisador é qualquer substância que, com pequena quantidade, proporciona notável efeito de aceleração na velocidade de reação sem, ela própria, sofrer alteração química ou ser apreciavelmente consumida, segundo Satterfield (1996).

Silva (2001) estudou o efeito catalítico do ferro e do alumínio na oxidação de membranas de PA expostas ao cloro na concentração de 500ppm. O aumento no fluxo permeado e a redução na retenção salina demonstraram uma agressiva degradação da membrana. Também pode-se concluir que um aumento da concentração dos metais em solução proporciona um aumento na degradação da membrana pelo cloro. A concentração máxima de metais utilizada foi de 0,26ppm.

Gabelich *et al.* (2002) estudaram membranas de OI expostas à soluções contendo cloreto férrico e cloraminas. Os resultados demonstraram aumento no fluxo específico com o decorrer do tempo e diminuição na retenção salina, o que sugere uma degradação da membrana e um possível efeito catalítico do ferro. Este resultado mostrou-se duvidoso em testes complementares, com a utilização de cloreto férrico na ausência de cloraminas, onde também foram observados aumentos de fluxo e diminuição da retenção salina.

Posteriormente Gabelich *et al.* (2005) estudaram a oxidação de membranas de PA usando monocloraminas e Fe(II). Apesar de suas idéias não serem muito claras, ele conclui que um produto da degradação da reação entre monocloramina e Fe(II) acelera a cloração da membrana de PA.

O Experimento 3.4 teve como objetivo estudar o efeito catalítico do ferro na degradação da membrana pela monocloramina. A solução de monocloramina foi preparada com uma concentração de 500ppm e adicionou-se 0,05ppm de ferro. Após exposições de 6

horas de duração realizou-se medidas de concentração de ferro e observou-se valores médios de 0,3ppm, 6 vezes maior que a concentração inicial. Isto inviabilizou o estudo da influência do ferro como catalisador da oxidação da membrana já que, atingida a quantidade necessária para proporcionar o aumento na velocidade da reação, o excesso atua como inerte. Além disso, deseja-se que a concentração de ferro seja constante durante o experimento.

Este aumento da concentração de ferro durante o Experimento 3.4 pode ser explicado pela oxidação das partes metálicas da unidade de OI causada pela alta concentração de monocloramias. Como já foi citado no Capítulo 2, ferro metálico pode ser utilizado como uma alternativa de descloração da água. Entretanto, segundo Özdemir e Tüfekci (1996), este método promove a oxidação do ferro para que o cloro seja reduzido a cloreto.

Eisnor e Gagnon (2004) e Volk *et al.* (2000) estudaram a corrosão do ferro causada pelos desinfetantes cloro livre, monocloramina e dióxido de cloro. Seus resultados indicam que cloro livre e monocloramias aumentam consideravelmente a corrosão quando comparados com testes de controle utilizando somente água ou soluções de cloreto. Os resultados de Eisnor e Gagnon (2004) e Özdemir e Tüfekci (1996) também demonstram aumento da concentração de ferro em solução. Estes resultados justificam o aumento de concentração de ferro observados durante o Experimento 3.4.

Consequentemente as experiências realizadas anteriormente sem adição externa do ferro, Experimento 3.1, 3.2 e 3.3, certamente incorporaram o ferro pela oxidação do equipamento. Assim o efeito catalítico do ferro na degradação da membrana já pode ter ocorrido nestes experimentos.

Análises de EDS das três membranas do Experimento 3.3, apresentadas na **Tabela 4.3**, foram realizadas para identificar o acúmulo de ferro na superfície da membrana. Também foram realizadas análises de EDS de membranas novas, apresentadas na **Tabela 4.4**, para comparação dos resultados. Os dados das análises de EDS mostrados nas tabelas estão apresentados em porcentagem mássica. As **Figura 4.25** e **Figura 4.26** mostram algumas imagens destas membranas.

O resultado da análise de EDS das membranas do Experimento 3.3 demonstrou um alto teor de carbono e enxofre que é proveniente da constituição da membrana de PA.

Pequenas quantidades de alumínio foram identificadas, entretanto este componente pode fazer parte dos aditivos utilizados na fabricação da membrana ou até mesmo erro experimental. Já a presença de ferro e cromo confirmam as suspeitas de oxidação das partes metálicas (aço inoxidável) da unidade de OI pelas monocloraminas e posterior acúmulo na superfície da membrana.

Tabela 4.3: Análises de EDS das Membranas do Experimento 3.3.

Íon	Membranas		
	ACM (% mássica)	ACM (% mássica)	CPA (% mássica)
C	78,30	80,91	78,60
Na	ND	ND	ND
Al	0,05	0,13	0,15
Si	0,09	ND	ND
S	16,36	15,76	16,28
Cl	3,96	1,19	ND
Cr	0,52	0,09	0,21
Fe	0,71	1,92	4,76

ND = Não Identificado

Tabela 4.4: Análises de EDS das Membranas Novas.

Íon	Membranas	
	ACM (% mássica)	CPA (% mássica)
C	83,89	81,85
Na	ND	ND
Al	ND	0,34
Si	ND	ND
S	16,11	16,25
Cl	ND	1,57
Cr	ND	ND
Fe	ND	ND

ND = Não Identificado

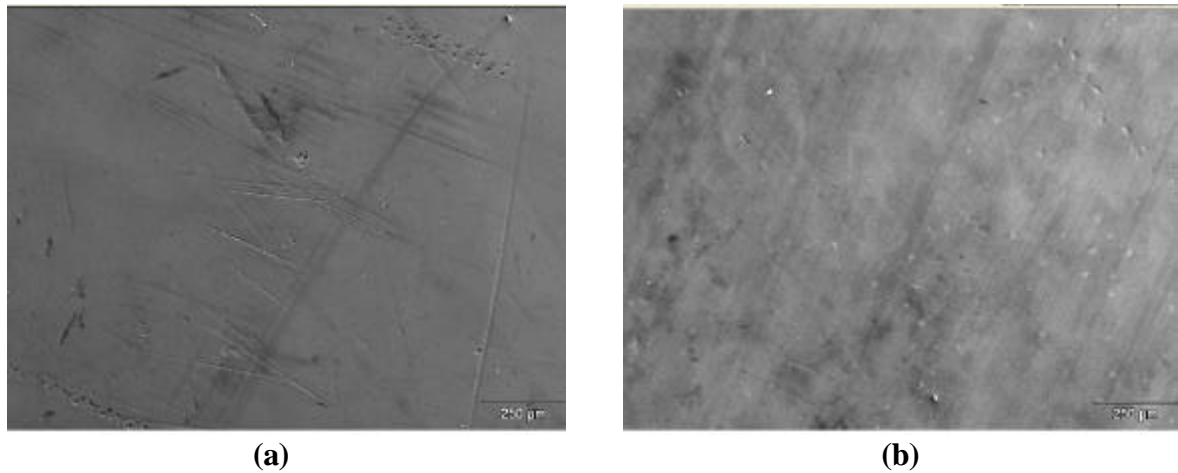


Figura 4.25: Fotomicrografias da Superfície de Membranas de PA Novas com 75x de Magnificação; (a) Membrana CPA; (b) Membrana ACM.

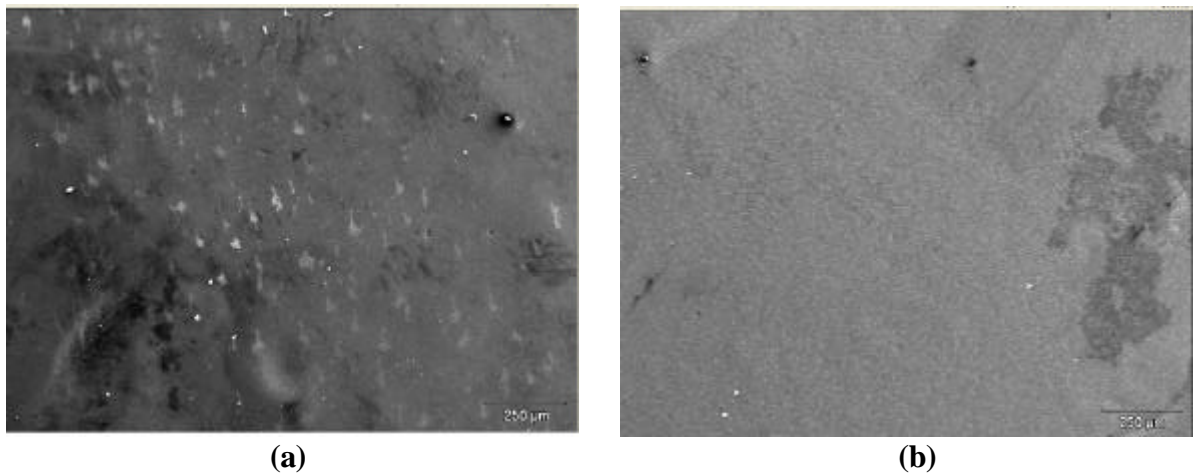


Figura 4.26: Fotomicrografias da Superfície de Membranas do Experimento 3.3 com 75x de Magnificação; (a) Membrana ACM; (b) Membrana CPA.

Devido a este aumento da quantidade de ferro durante os experimentos decidiu-se não concluir o Experimento 3.4, já que o resultados não poderiam ser comparados com aqueles obtidos em experimentos livres de ferro na solução de alimentação do sistema de OI.

Apesar da presença de ferro na solução durante os experimentos, realizou-se o Experimento 3.5 para verificar a influência do alumínio como catalisador da degradação da membrana pela monocloramina. Realizou-se exposições de 40 horas com uma concentração inicial de 500ppm de monocloramina para três membranas. Para cada membrana adicionou-se uma determinada concentração de alumínio correspondente aos valores 0,05, 0,10 e 0,26ppm. As exposições foram intercaladas por caracterizações através de testes de retenção assim como no Experimento 3.3.

Nas **Figura 4.27** e **Figura 4.28** são apresentados os resultados normalizados de retenção salina e fluxo permeado das membranas expostas às monocloraminas na presença de alumínio. As membranas expostas às soluções de monocloramina com concentrações diferentes de alumínio apresentaram comportamento semelhante para o fluxo permeado e a retenção salina, sendo o resultado similar ao observado nas soluções livres de alumínio.

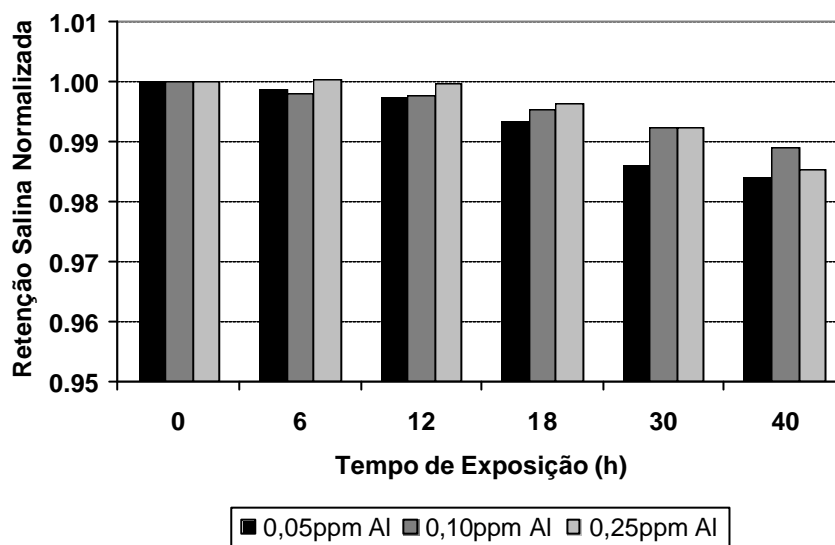


Figura 4.27: Resultados de Retenção Salina em Função do Tempo de Exposição do Teste com Alumínio.

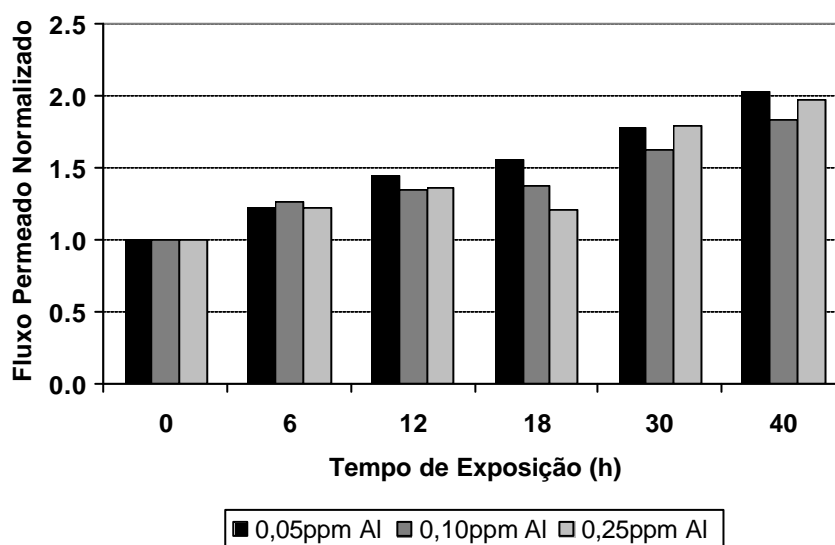


Figura 4.28: Resultados de Fluxo Permeado em Função do Tempo de Exposição do Teste com Alumínio.

Não foram realizadas análises da concentração do ferro presente na solução do Experimento 3.5, mas sabe-se que a concentração é significativa e da ordem de 0,3ppm. Análises de EDS foram realizadas para confirmar a presença de ferro na superfície das membranas. Na **Tabela 4.5** são apresentados os resultados obtidos e na **Figura 4.29** são mostradas algumas imagens das membranas. Assim como no Experimento 3.3 a presença de ferro e cromo confirma as suspeitas de oxidação das partes metálicas da unidade e posterior acúmulo na superfície da membrana. Quantidades maiores de alumínio foram detectadas já que a solução de monocloraminas continha este componente. Estes resultados demonstram que tanto o ferro como o alumínio estão disponíveis na superfície da membrana para promover a catálise na oxidação da membrana.

Tabela 4.5: Análises de EDS das Membranas do Experimento 3.5.

Íon	Membranas		
	Exper. 3.5-A (% mássica)	Exper. 3.5-B (% mássica)	Exper. 3.5-C (% mássica)
C	83,01	78,92	80,64
Na	ND	ND	0,38
Al	0,35	0,63	0,68
Si	1,45	2,35	1,57
S	14,36	14,90	13,59
Cl	ND	0,95	1,50
Cr	0,03	0,47	0,16
Fe	0,81	1,78	1,46

ND = Não Identificado

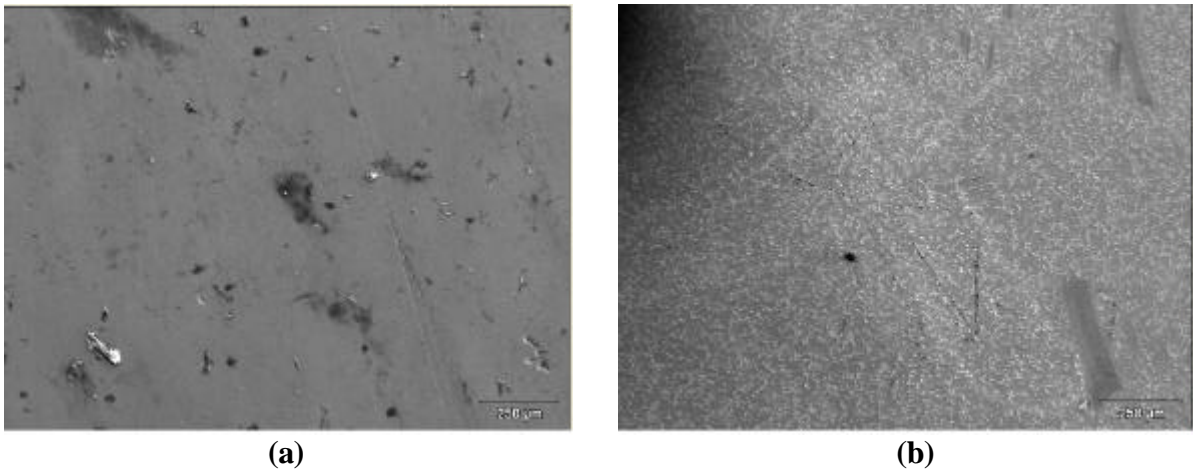


Figura 4.29: Fotomicrografias da Superfície de Membranas do Experimento 3.5 com 75x de Magnificação; (a) Membrana do Experimento 3.5-A; (b) Membrana do Experimento 3.5-B.

Devido a presença de ferro em solução pode-se chegar a duas conclusões: ou o alumínio não atua como catalisador da degradação da membrana ou a quantidade de ferro supre a quantidade necessária para proporcionar a catálise, tornando a presença do alumínio sem efeito.

Capítulo 5

Conclusões e Sugestões

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

5.1 Conclusões

Os resultados obtidos para avaliar os métodos analíticos de cloraminas demonstraram que o método UV, além de ser simples, rápido e não necessitar de reagentes auxiliares, apresenta uma ótima reprodutibilidade.

Para a preparação de uma solução rica em monoclорaminas e sem nenhum residual de cloro livre é necessária a condição de pH igual ou superior a 8 e um excesso de cloreto de amônio. A presença de hipoclorito de sódio em excesso nesta condição de pH causa um consumo de monoclорaminas até este ser completamente consumido.

Na reação de formação de monoclорaminas, o tempo necessário para o completo consumo de hipoclorito é dependente das proporções de reagentes utilizados. Se for utilizado um excesso de 20% de cloreto de amônio, já nos 5 minutos iniciais observa-se um consumo total, entretanto, se for utilizado um excesso de 20% de hipoclorito de sódio, é necessário pelo menos 1 hora.

Foi comprovado que a principal causa da variação da concentração de monoclорamina em solução é devido à evaporação, sendo necessário para sua preservação mantê-las em um

ambiente fechado. Fatores externos como luz e temperatura ambiente e a decomposição de monocloramínicas não influenciam significativamente na variação da concentração quando comparados com a evaporação.

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

O efeito das monocloramínicas no desempenho das membranas de PA pode ser separado em duas etapas. Inicialmente observa-se um aumento na retenção de sais até que um valor máximo seja atingido. Em seguida, inicia a queda da retenção salina, indicando a progressiva degradação da membrana. Uma possível explicação para este fato é que inicialmente as monocloramínicas promovem uma deformação da cadeia polimérica e, em uma segunda etapa, ocorre a depolimerização devido a quebra das pontes de amida pelas monocloramínicas. Uma outra teoria completa esta explicação propondo que inicialmente há uma mudança da estrutura da membrana pela transformação das regiões cristalinas do polímero em regiões amorfas. Numa segunda etapa o oxidante ataca as regiões amorfas resultando numa maior passagem de sal.

Relacionando os dados de tempo de exposição e concentração de outros desinfetantes, em estudos anteriormente citados neste trabalho, e comparando com resultados obtidos nos experimentos com monocloramínicas, pode-se concluir que o efeito das monocloramínicas sobre as membranas de PA respeita o mesmo mecanismo de degradação observado para o cloro e dióxido de cloro. Entretanto o nível de agressividade observado para as monocloramínicas parece ser inferior ao do cloro e do dióxido de cloro.

Soluções de monocloramínicas causam a oxidação de partes metálicas da unidade OI incorporando ferro à solução. Análises de MEV/EDS demonstraram depósitos de ferro sobre a superfície das membranas expostas à estas soluções. Por este motivo não foi possível concluir sobre o efeito dos metais ferro e alumínio como catalisadores da degradação da membrana.

5.2 Sugestões

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

- avaliação da pressão de vapor de monocloraminas com uma maior exatidão;
- repetição dos experimentos de exposição das membranas de PA à soluções de monocloraminas em uma unidade de OI que não apresente partes metálicas sujeitas ao ataque oxidativo das monocloraminas para eliminar a presença de ferro;
- avaliação do efeito oxidativo das monocloraminas sobre plantas industriais de tratamento de água;
- estudo do efeito das monocloraminas sobre as membranas de PA em concentrações mais próximas da utilizada em estações de tratamento de água com um tempo de exposição maior;
- devido a um aumento de aproximadamente 50% do fluxo permeado sem o comprometimento da qualidade, nas etapas iniciais de exposição às monocloraminas, propõem-se realizar um tratamento químico em membranas de PA, com soluções de monocloraminas, até atingir tal qual efeito e posteriormente avaliar a vida útil destas membranas sob condições normais de uma planta industrial de tratamento de água;
- modelar a relação entre a variável combinada concentração x tempo (ppm.h) e a degradação da membrana de poliamida causada pelos oxidantes cloro, dióxido de cloro e cloraminas;
- realizar uma avaliação econômica da utilização das monocloraminas em unidades de osmose inversa.

Referências Bibliográficas

- ABD EL-ALEEM, F. A.; AL-SUGAIR, K. A. e ALAHMAD, M. I., *Biofouling Problems in Membrane Processes for Water Desalination and Reuse in Saudi Arabia*, International Biodeterioration & Biodegradation, v. 41, p. 19-23, 1998.
- ADAMS, W. R., *The Effects of Chlorine Dioxide on Reverse Osmosis Membranes*, Desalination, v. 78, p. 439-453, 1990.
- AMJAD, Z., *Reverse Osmosis – Membrane Technology*, Water Chemistry and Industrial Applications, Chapman & Hall, Chapter 1, 1992.
- APHA, AWWA e WEF, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation, Washington, D. C., 20th edition, 1998.
- AVLONITIS, S., HANBURY, W. T. e HODGKIESS, T., *Chlorine Degradation of Aromatic Polyamides*, Desalination, v. 85, n. 3, p. 321-334, 1992.
- BEDNER M., MACCREHAN, W. A. e HELZ G. R., *Making Chlorine Greener: Investigation of Alternatives to Sulfite for Dechlorination*, Water Research, v. 38, n. 10, p. 2505-2514, 2004.
- BETTIOL, V. R., *Estudo da Influência do ClO₂ Sobre Membranas de Poliamida para Osmose Inversa*, Dissertação de Mestrado, Escola de Engenharia, PPGEQ/UFRGS, 2004.
- BHATTACHARYYA, D. e WILLIAMS, M. E., In: HO, W. S. W. e SIRKAR, K. K., *Membrane Handbook*. New York: Chapman & Hall, Part VI, 1992.
- BRADLEY, R., In: AMJAD Z., *Reverse Osmosis – Membrane Technology, Water Chemistry and Industrial applications*, Chapman & Hall, Chapter 4, Design Considerations for Reverse Osmosis Systems, 1992.
- BRANDT, D. C., LEITNER, G. F. e LEITNER, W. E., In: AMJAD Z., *Reverse Osmosis – Membrane Technology, Water Chemistry and Industrial applications*, Chapman & Hall, Chapter 1, Reverse Osmosis Membranes State of the Art, p. 1-35, 1992.
- BRANDT, D. C., *Seawater Reverse Osmosis – An Economic Alternative to Distillation*, Desalination, v. 52, n. 2, p. 177-185, 1985.

- BRODTMANN, N. V., RUSSO, J. R. e RUSSO, P. J., *The Use of Chloramine for Reduction of Trihalomethanes and Disinfection of Drinking Water*, Journal of the American Water Works Association, v. 79, n. 1, p. 40-42, 1979.
- BUECKER, B., *Fundamental of Steam Generation Chemistry*, Penn Well Corporation, Chapter 3, Makeup Water Treatment, 2000.
- BUKAY, M., MCPHERSON H. e LEET J., *Membranes – The Basics of Monitoring Reverse Osmosis Systems – Part I*, Ultrapure Water, October, p.58-66, 1992.
- BUTTERFIELD, C. T., *Bactericidal Properties of Chloramines and Free Chlorine in Water*, Public Health Reports, v. 63, p. 934-940, 1948.
- BYRNE, W., *Reversis Osmosis – A practical guide for Industrial Users*, Tall Oaks Publishing Inc., 1995.
- CHERYAN, M., *Ultrafiltration Handbook*, Technomic Publishing Inc., p. 1-2, 1986.
- DELALU, H., PEYROT, L., DURICHE, C., ELOMAR F. e ELKHATIB, M., *Synthesis of Enriched Solutions of Chloramine Starting from Hypochlorite at High Chlorometric Degree*, Chemical Engineering Journal, v. 83, n. 3, p. 219-224, 2001.
- EISNOR J. D., e GAGNON, G. A., *Impact of Secondary Disinfection on Corrosion in a Model Water Distribution System*, Journal of Water Supply: Research and Technology, v. 53, p. 441-452, 2004.
- GABELICH, C. J., FRANKIN, J. C., GERRINGER, F. W., ISHIDA, K. P. e SUFFET, I. H. M., *Enhanced Oxidation of Polyamide Membranes Using Monochloramine and Ferrous Iron*, Journal of Membrane Science, 2005.
- GABELICH, C. J., YUN, T. I., COFFEY, B. M. e SUFFET, I. H. M., *Effects of Aluminum Sulfate and Ferric Chloride Coagulant Residuals on Polyamide Membrane Performance*, Desalination, v. 150, n. 1, p. 15-30, 2002.
- GASH, G. J., *Chloramines*. Disponível em: <<http://www.osmonics.com/products/page813.htm>> Acesso em: março de 2002.
- GAUWBERGEN D. e BAEYENS, J., *Modeling and Scale-up of Reverse Osmosis Separation*, Desalination, v. 139, p. 275, 2001.
- GLATER, J., HONG, S. e ELIMELECH, M., *The Search for a Chlorine-Resistant Reverse Osmosis Membrane*, Desalination, v. 95, n. 3, p. 325-345, 1994.

- GLATER, J., ZACHARIAH, M. R., MCCRAY, S. B. e MCCUTCHAN, J. W., *Reverse Osmosis Membrane Sensitivity to Ozone and Halogen Disinfectants*, *Desalination*, v. 48, p. 1-16, 1983.
- GRAY, E. T., MARGERUM, D. W. e HUFFMAN, R. P., *Chloramine Equilibria and the Kinetics of Disproportionation in Aqueous Solution*, *Organometals and Organometalloids*, American Chemical Society, p. 264-277, 1979.
- HAND, V. C. e MARGERUM, D. W., *Kinetics and Mechanisms of the Decomposition of Dichloramine in Aqueous Solution*, *Inorganic Chemistry*, v. 22, n. 10, p. 1449-1456, 1983.
- HENLEY, M., *Membranes – Greater Chlorine Tolerance Can Mean Different Performance Characteristics*, *Ultrapure Water*, March, p. 16-20, 1996.
- HENRY, J. D., PRUDICH, M. E., EYKAMP, W., HATTON, T. A., JONHSTON, K. P., LEMERT, R. M., LEMLICH, R., MOYERS, C. G., NEWMAN, J., POHL, H. A., POLLOCH, K. e THIEN, M. P., In: PERRY, R. H. e GREEN, D. W., *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 7th Edition, Section 22, Alternative Separation Process, p. 22-49, New York: McGraw –Hill, 1997.
- HO, W. S. W. e SIRKAR, K. K., *Membrane Handbook*, Chapman & Hall, Part I e VI, 1992.
- HOOLEY, J. P., PITTNER, G. A. e AMJAD, Z., In: AMJAD Z., *Reverse Osmosis – Membrane Technology, Water Chemistry and Industrial Applications*, Chapman & Hall, Chapter 5, The Importance of Water Analysis for Reverse Osmosis Design and Operation, 1992.
- IBORRA, M. I., LORA, J., ALCAINA, M. I. e ARNAL J. M., *Effect of Oxidation agents on Reverse Osmosis Membrane Performance to Brackish Water Desalination*, *Desalination*, v. 108, p. 83-89, 1996.
- JAFVERT, C. T. e VALENTINE, R. L., *Reaction Scheme for the Chlorination of Ammoniacal Water*, *Environmental Science Technology*, v. 26, n. 3, p. 577-586, 1992.
- JOHNSON, H. D., COOPER, W. J., MEZYK, S. P. e BARTELS, D. M., *Free Radical Reactions of Monochloramine and Hydroxylamine in Aqueous Solution*, *Radiation Physics and Chemistry*, v. 65, p. 317-326, 2002.
- KHEDR, M. G., *Development of Reverse Osmosis Desalination Membranes Composition and Configuration: Future Prospects*, *Desalination*, v. 153, n. 1-3, p. 295-304, 2002.

- KIM, Y. H., *Coagulants and Flocculants – Theory and Practice*, Tall Oaks Publishing Inc. Chapter 2, Coagulation and Flocculation, p. 3-15, 1995.
- KUMAR, K., SHINNESS, R. W. e MARGERUM, D. W., *Kinetics and Mechanisms of the Base Decomposition of Nitrogen Trichloride in Aqueous Solution*, Inorganic Chemistry, v. 26, n. 21, p. 3430-3434, 1987.
- LEAO, S. F., *Kinetics of Combined Chlorine: Reactions of Substitution and Redox*, Ph.D. dissertation, University of California, Berkeley, California, 1981.
- LEUNG, S. W. e VALENTINE, R. L., *An Unidentified Chloramine Decomposition Product - I. Chemistry and Characteristics*, Water Research, v. 28, n. 6, p. 1475-1483, 1994.
- LIGHT, W. G., CHU, H. C. e TRAN, C. N., *Reverse Osmosis TFC Magnum Elements for Chlorinated/Dechlorinated Feedwater Processing*, Desalination, v. 64, p. 411-421, 1987.
- LISDONK, C. A. C., RIETMAN, B. M., HEIJMAN, S. G. J., STERK, G. R. e SCHIPPERS, J. C., *Prediction of Supersaturation and Monitoring of Scaling in Reverse Osmosis and Nanofiltration Membrane Systems*, Desalination, v. 138, p. 259-270, 2001.
- LO, Y. M., CAO, D., ARGIN-SOYSAL, S., WANG, J. e HAHM, T., *Recovery of Protein from Poultry Processing Wastewater Using Membrane Ultrafiltration*, Bioresource Technology, v. 96, n. 6, p. 687-698, 2005.
- LONSDALE, H., MERTEN, U., e RILEY, R., *Transport Properties of Cellulose Acetate Osmotic Membranes*, Journal of Applied Polymer Science, v. 9, p. 1341-1362, 1965.
- MACCREHAN, W. A., BEDNER M. e HELZ G. R., *Making Chlorine Greener: Performance of Alternative Dechlorination Agents in Wastewater*, Chemosphere, 2005.
- MACÊDO, A. B., *Águas & Águas*, Ortofarma – Laboratório de Controle da Qualidade, Juiz de Fora – MG, p. 20, 2000.
- MATSUURA T., In: AMJAD Z., *Reverse Osmosis – Membrane Technology, Water Chemistry and Industrial Applications*, Chapman & Hall, Chapter 2, Future Trends in Reverse Osmosis Membrane Research and Technology, 1992.
- MOHAMMADI, T., *Chemical Cleaning of Polyamide Membrane*, Desalination, v. 139 p. 381, 2001.

- MOORE, H. E., GARMENDIA, M. J. e COOPER, W. J., *Kinetics of Monochloramine Oxidation of N,N-Diethyl-P-Phenylenediamine*, Environmental Science Technology, v. 18, n. 5, p. 348-353, 1984.
- MULDER, M., *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic Publishers Group, 1996.
- NRC (NATIONAL RESEARCH COUNCIL). *Ammonia - Subcommittee for Ammonia*, University Park Press, Baltimore, MD, 1979.
- ÖZDEMİR, M. e TÜFEKCI, M., *Removal of Chlorine Residues in Aqueous Media by Metallic Iron*, Water Research, v. 31, n. 2, p. 343-345, 1997.
- PUSCH, W., *Performance of RO Membranes in Correlation with Membrane Structure, Transport Mechanisms of Matter and Module Design (Fouling). State of the Art*, Desalination, v. 77, p. 35-54, 1990.
- RAUTENBACH, R. e ALBRECHT R., *Membrane Processes*, John Wiley & Sons, Chapter 1, 1989.
- REDONDO, J. A., e LOMAX, I., *Y2K Generation FILMTEC RO Membranes Combined with New Pretreatment Techniques to Treat Raw Water with High Fouling Potential: Summary of Experience*, Desalination, v. 136, p. 287-306, 2001.
- SAAD, A. M., *Biofouling Prevention in RO Polymeric Membrane Systems*, Desalination, v. 88, p. 85-105, 1992.
- SADHWANI, J. J. e VEZA, J. M., *Cleaning Tests for Seawater Reverse Osmosis Membranes*, Desalination, v. 139, p. 177-182, 2001.
- SATTERFIELD, C. N., *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*, 2nd edition, McGraw-Hill, New York, 1996.
- SCHAEFER, J., *Reliable Water Supply by Reusing Wastewater after Membrane Treatment*, Desalination, v. 138, p. 91, 2001.
- SCOTT, K., *Handbook of Industrial Membranes*. Oxford: Elsevier, 1997.
- SILVA, J. B. A., *Estudo do Rejuvenescimento de Membranas de Poliamida de Osmose Reversa Utilizando Ácido Tânico*, Dissertação de Mestrado, Escola de Engenharia, PPGEQ/UFRGS, 2001.
- SINGH, R., *Polyamide Polymer Solution Behaviour under Chlorination Conditions*, Journal of Membrane Science, v. 88, p. 285-297, 1994

- SOICE, N. P., GREENBERG, A. R., KRANTZ, W. B. e NORMAN, A. D., *A Technique for Assessing the Chlorine Degradation Resistance of Interfacially Polymerized Polyamide Films*, Abstract, North American Membrane Society Conference, Boulder, CO, 2000(a).
- SOICE, N. P., NORMAN, A. D., KRANTZ, W. B. e GREENBERG, A. R., *Investigation of Oxidative Degradation of Polyamide Reverse Osmosis Membranes*, Abstract, North American Membrane Society Conference, Boulder, CO, 2000(b).
- TANAKA, S., NUMATA, K., KUZUMOTO, H. e SEKINO, M., *New Disinfection Method in RO Seawater Desalination Systems*, *Desalination*, v. 96, p. 191-199, 1994.
- USEPA (U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY), *EPA Drinking Water Criteria Document for Chloramines*, Health and Ecological Criteria Division, Office of Science and Technology, Office of Water, 1994 Disponível em: <<http://www.epa.gov/ncea/pdfs/water/chloramine/dwchloramine.pdf>> Acesso em: 2004.
- VALENTINE, R. L., BRANDT, K. I. e JAFVERT, C. T., *A Spectrophotometric Study of the Formation of an Unidentified Monochloramine Decomposition Product*, *Water Research*, v. 20, n. 8, p. 1067-1074, 1986.
- VARGAS, G. M. R., *Investigação de Alguns Parâmetros Operacionais e de Rejuvenescimento na Performance do Processo de Osmose Reversa*, Dissertação de Mestrado, Escola de Engenharia, PPGEQ/UFRGS, 2003.
- VIKESLAND, P. J., OZEKIN, K. e VALENTINE, R. L., *Monochloramine Decay in Model and Distribution System Waters*, *Water Research*, v. 35, n. 7, p. 1766-1776, 2001.
- VOLK, C., DUNDORE, E., SCHIERMANN, J. e LECHEVALLIER, M., *Practical Evaluation of Iron Corrosion Control in a Drinking Water Distribution System*, *Water Research*, v. 34, n. 6, p. 1967-1974, 2000.
- VROUWENVELDER, J. S. e KOOLIJ, D., *Diagnosis, Prediction and Prevention of Biofouling of NF and RO Membranes*, *Desalination*, v. 139, p. 65-71, 2001.
- WEIL, I. e MORRIS, J. C., *Kinetic Studies on the Chloramines I. The Rates of Formation of Monochloramine, N-chloromethylamine and N-chlorodimethylamine*, *Journal American Chemical Society*, v. 71, n. 5, p. 1664-1671, 1949.
- WHITE, G. C., *Handbook of Chlorination for Potable Water, Wasterwater, Cooling Water, Industrial Processes, and Swimming Pools*, Van Nostrand Reinhold Company, 1972.

WHITTAKER, C., RIDGWAY, H. F., e OLSON, B. H., *Evaluation of Cleaning Strategies for Removal of Biofilms from Reverse Osmosis Membranes*, Applied and Environmental Microbiology, v. 48, p. 395-403, 1994.

Apêndice A

Dados Experimentais

Tabela A.1: Experimento 1.1, dados para a obtenção da curva de calibração do método DPD.

Concentração de Cl ₂ (ppm)	Absorbância
0,050	0,0100
0,075	0,0190
0,100	0,0260
0,250	0,0678
0,500	0,1318
1,000	0,2616
2,000	0,5005
3,000	0,7365
4,000	0,9375

Tabela A.2: Experimento 1.2, avaliação da reprodutibilidade do método DPD colorimétrico para amostras preparadas sob mesmas condições.

Amostras	Absorbância	Concentração da solução diluída (ppm de cloro)	Concentração real (ppm de cloro)
1	0,2863	1,16	116
2	0,2400	0,97	97
3	0,2623	1,06	106
4	0,2495	1,01	101

Tabela A.3: Experimento 1.3, avaliação da reprodutibilidade do método UV para amostras preparadas sob mesmas condições.

Amostra	Absorbância em 231nm	Absorbância em 245nm	Concetração de monocloramina (ppm)	Concetração de dicloramina (ppm)
1	0,6206	0,4595	71,07	2,58
2	0,6184	0,4588	70,76	2,75
3	0,6306	0,4535	72,95	0,00

Tabela A.4: Experimento 2.1, avaliação da variação da concentração das monocloraminas devido a evaporação.

Tempo (horas)	Concentração de monocloraminas no frasco aberto (ppm)	Concentração de monocloraminas no frasco fechado (ppm)
0:00	67,96	67,96
0:30	65,74	67,59
1:00	64,99	67,57
1:30	63,46	67,62
2:00	61,76	67,49
2:30	60,48	67,52
3:00	59,15	67,50
3:30	57,30	67,54

Tabela A.5: Experimento 2.2, avaliação do tempo necessário para a conversão máxima na reação de formação de monocloraminas com excesso de cloreto de amônio.

Tempo (min)	Concentração de monocloraminas (ppm)	Tempo (min)	Concentração de monocloraminas (ppm)
1	70,03	24	70,06
2	70,09	25	69,98
3	70,12	26	70,03
4	70,15	27	70,03
5	70,07	28	70,04
6	70,13	29	70,01
7	70,15	30	70,06
8	70,10	31	70,01
9	70,11	32	69,95
10	70,06	33	69,98
11	70,14	34	-
12	69,97	35	69,99
13	-	36	70,05
14	70,01	37	70,05
15	70,10	38	69,99
16	70,10	39	70,00
17	70,06	40	69,98
18	70,02	41	69,97
19	70,05	42	70,02
20	70,05	43	69,96
21	70,07	44	70,03
22	70,05	45	69,99
23	69,99		

Tabela A.6: Experimento 2.3, avaliação do tempo necessário para a conversão máxima na reação de formação de monocloramias com excesso de hipoclorito de sódio.

Tempo (min)	Concentração de monocloramias (ppm)	Concentração de dicloraminas (ppm)
5	90,90	4,04
10	89,82	4,33
15	89,02	4,42
20	88,21	4,52
25	87,60	4,61
30	86,99	4,61
35	86,23	4,76
40	85,97	4,76
45	85,77	4,81
50	85,65	4,84
55	85,56	4,86
60	85,49	4,86
65	85,39	4,90

Tabela A.7: Experimento 3.1 – R1, avaliação do desempenho da membrana nova utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.

Fluxo de permeado $10^6(\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$	Condutividade elétrica da alimentação ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
3,0328	3910	1825	33,8	17,7	99,0
3,0053	3910	1825	33,6	17,6	99,0
3,0053	3910	1825	33,5	17,5	99,0
2,9944	3910	1825	32,2	16,9	99,1

Tabela A.8: Experimento 3.1 – R2, avaliação do desempenho da membrana utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.

Fluxo de permeado $10^6(\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$	Condutividade elétrica da alimentação ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
2,4818	4020	1876	40,0	20,5	98,9
2,5786	4050	1890	38,3	19,8	99,0
2,5746	4040	1886	37,1	19,2	99,0
2,5547	4020	1876	35,9	18,6	99,0

Tabela A.9: Experimento 3.1 – R3, avaliação do desempenho da membrana utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.

Fluxo de permeado $10^6(\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$	Condutividade elétrica da alimentação ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
2,8947	3870	1806	34,2	17,8	99,0
2,8597	3850	1797	32,9	17,2	99,0
2,8063	3840	1792	31,5	16,6	99,1
2,8498	3840	1792	31,5	16,6	99,1

Tabela A.10: Experimento 3.1 – R4, avaliação do desempenho da membrana utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.

Fluxo de permeado $10^6(\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$	Condutividade elétrica da alimentação ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
2,9100	3850	1797	36,4	18,9	99,0
2,8158	3890	1816	35,2	18,3	99,0
2,8400	3910	1825	34,2	17,8	99,0
2,9411	3930	1834	34,5	18,0	99,0

Tabela A.11: Experimento 3.1 – R5, avaliação do desempenho da membrana utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.

Fluxo de permeado $10^6(\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$	Condutividade elétrica da alimentação ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
2,8846	3890	1816	41,7	21,3	98,8
2,9203	3890	1816	37,5	19,4	98,9
2,8352	3920	1830	36,6	19,0	99,0
2,8746	3920	1830	35,5	18,4	99,0

Tabela A.12: Experimento 3.2 – R1, avaliação do desempenho da membrana nova utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.

Fluxo de permeado $10^6(\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$	Condutividade elétrica da alimentação ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
3,3058	3850	1797	40,9	21,0	98,8
3,4080	3850	1797	39,5	20,3	98,9
3,2601	3840	1792	38,5	19,8	98,9
3,3058	3870	1806	38,5	19,8	98,9

Tabela A.13: Experimento 3.2 – R2, avaliação do desempenho da membrana utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.

Fluxo de permeado $10^6(\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$	Condutividade elétrica da alimentação ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
4,0913	3850	1797	42,5	21,7	98,8
4,1117	3860	1802	42,8	21,8	98,8
4,1322	3860	1802	41,7	21,3	98,8
4,1530	3860	1802	41,5	21,2	98,8

Tabela A.14: Experimento 3.2 – R3, avaliação do desempenho da membrana utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.

Fluxo de permeado $10^6(\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$	Condutividade elétrica da alimentação ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
4,0812	3880	1811	35,3	18,4	99,0
4,1117	3890	1816	35,6	18,5	99,0
4,0812	3880	1811	37	19,1	98,9
4,1015	3880	1811	37	19,1	98,9

Tabela A.15: Experimento 3.2 – R4, avaliação do desempenho da membrana utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.

Fluxo de permeado $10^6(\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$	Condutividade elétrica da alimentação ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
4,1322	3880	1811	42,3	21,6	98,8
4,1740	3880	1811	41,2	21,1	98,8
4,1322	3880	1811	40,5	20,8	98,9
4,1740	3840	1792	40	20,5	98,9

Tabela A.16: Experimento 3.2 – R5, avaliação do desempenho da membrana utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.

Fluxo de permeado $10^6(\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$	Condutividade elétrica da alimentação ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
4,2710	4090	1909	37,8	19,5	99,0
4,3843	3930	1834	37,3	19,3	98,9
4,3960	4050	1890	37,5	19,4	99,0
4,4433	4070	1900	37,4	19,3	99,0

Tabela A.17: Experimento 3.3 – membrana ACM – R1, avaliação do desempenho da membrana nova utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.

Fluxo de permeado $10^6(\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$	Condutividade elétrica da alimentação ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
3,1971	3860	1802	49,4	24,9	98,6
3,1187	3860	1802	48,1	24,3	98,7
3,1604	3880	1811	47,1	23,9	98,7
3,1909	3880	1811	47,5	24,0	98,7

Tabela A.18: Experimento 3.3 – membrana ACM – R2, avaliação do desempenho da membrana utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.

Fluxo de permeado $10^6(\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$	Condutividade elétrica da alimentação ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
4,4552	4010	1872	42,2	21,6	98,8
4,3383	4040	1886	44,1	22,5	98,8
4,3156	4060	1895	43,3	22,1	98,8
4,2600	4090	1909	46,0	23,3	98,8

Tabela A.19: Experimento 3.3 – membrana ACM – R3, avaliação do desempenho da membrana utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.

Fluxo de permeado $10^6(\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$	Condutividade elétrica da alimentação ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
5,5096	3850	1797	47,4	24,0	98,7
5,5841	3850	1797	49,5	25,0	98,6
5,5653	3870	1806	50,1	25,3	98,6
5,5096	3860	1802	49,3	24,9	98,6

Tabela A.20: Experimento 3.3 – membrana ACM – R4, avaliação do desempenho da membrana utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.

Fluxo de permeado $10^6(\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$	Condutividade elétrica da alimentação ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
6,6381	3880	1811	64,1	31,8	98,2
6,3818	3900	1820	61,3	30,5	98,3
6,3818	3900	1820	62,0	30,8	98,3
6,4066	3900	1820	62,3	30,9	98,3

Tabela A.21: Experimento 3.3 – membrana ACM – R5, avaliação do desempenho da membrana utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.

Fluxo de permeado $10^6(\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$	Condutividade elétrica da alimentação ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
8,3269	4080	1904	99,3	48,2	97,5
8,0433	3770	1760	86,6	42,3	97,6
8,2029	3710	1732	90,0	43,9	97,5
8,3691	3860	1802	90,6	44,1	97,6

Tabela A.22: Experimento 3.3 – membrana ACM – R6, avaliação do desempenho da membrana utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.

Fluxo de permeado $10^6(\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$	Condutividade elétrica da alimentação ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
8,1024	3890	1816	107,6	52,1	97,1
8,1024	3890	1816	106,9	51,7	97,2
8,8390	3890	1816	103,7	50,2	97,2
8,4764	3890	1816	106,1	51,4	97,2

Tabela A.23: Experimento 3.3 – 2ª membrana ACM – R1, avaliação do desempenho da membrana nova utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.

Fluxo de permeado $10^6(\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$	Condutividade elétrica da alimentação ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
3,6731	3880	1811	63,3	31,4	98,3
3,7737	3880	1811	67,3	33,3	98,2
3,8350	3920	1830	65,3	32,3	98,2
3,5932	3910	1825	65,7	32,5	98,2

Tabela A.24: Experimento 3.3 – 2ª membrana ACM – R2, avaliação do desempenho da membrana utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.

Fluxo de permeado $10^6(\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$	Condutividade elétrica da alimentação ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
4,8472	3850	1797	58,3	29,1	98,4
4,7910	3890	1816	58,8	29,3	98,4
4,7910	3890	1816	58,9	29,4	98,4
4,7910	3900	1820	59,8	29,8	98,4

Tabela A.25: Experimento 3.3 – 2ª membrana ACM – R3, avaliação do desempenho da membrana utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.

Fluxo de permeado $10^6(\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$	Condutividade elétrica da alimentação ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
5,9032	3940	1839	64,9	32,2	98,3
6,0105	3960	1848	63,5	31,5	98,3
6,3329	4030	1881	69,6	34,3	98,2
6,1218	4030	1881	68,6	33,9	98,2

Tabela A.26: Experimento 3.3 – 2ª membrana ACM – R4, avaliação do desempenho da membrana utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.

Fluxo de permeado $10^6(\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$	Condutividade elétrica da alimentação ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
6,6649	3840	1792	78,4	38,4	97,9
6,8585	3890	1816	80,6	39,5	97,8
6,8871	3900	1820	82,0	40,1	97,8
6,8301	3950	1844	83,3	40,7	97,8

Tabela A.27: Experimento 3.3 – 2ª membrana ACM – R5, avaliação do desempenho da membrana utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.

Fluxo de permeado $10^6(\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$	Condutividade elétrica da alimentação ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
7,8709	3960	1848	123,7	59,6	96,8
7,8709	4000	1867	124,8	60,1	96,8
8,1423	4040	1886	123,7	59,6	96,8
8,1826	4020	1876	126,3	60,8	96,8

Tabela A.28: Experimento 3.3 – 2ª membrana ACM – R6, avaliação do desempenho da membrana utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.

Fluxo de permeado $10^6(\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$	Condutividade elétrica da alimentação ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
9,7229	3970	1853	160,2	76,6	95,9
9,7804	4020	1876	165,2	78,9	95,8
9,7229	4080	1904	170,1	81,2	95,7
9,7804	3910	1825	154,6	74,0	95,9

Tabela A.29: Experimento 3.3 – membrana CPA – R1, avaliação do desempenho da membrana utilizando nova solução contendo 2000 ppm de NaCl.

Fluxo de permeado $10^6(\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$	Condutividade elétrica da alimentação ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
6,5852	3940	1839	40,6	20,8	98,9
6,5591	3980	1858	40,3	20,7	98,9
6,5332	3970	1853	40,5	20,8	98,9
6,5852	3970	1853	41,0	21,0	98,9

Tabela A.30: Experimento 3.3 – membrana CPA – R2, avaliação do desempenho da membrana utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.

Fluxo de permeado $10^6(\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$	Condutividade elétrica da alimentação ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
8,5642	3910	1825	41,7	21,3	98,8
8,2645	3950	1844	41,7	21,3	98,8
8,3479	4000	1867	41,5	21,2	98,9
8,1826	4010	1872	41,8	21,4	98,9

Tabela A.31: Experimento 3.3 – membrana CPA – R3, avaliação do desempenho da membrana utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.

Fluxo de permeado $10^6(\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$	Condutividade elétrica da alimentação ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
9,1827	3830	1788	47,2	23,9	98,7
9,0818	3920	1830	47,2	23,9	98,7
8,7920	3980	1858	49,0	24,7	98,7
8,7920	3950	1844	48,8	24,6	98,7

Tabela A.32: Experimento 3.3 – membrana CPA – R4, avaliação do desempenho da membrana utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.

Fluxo de permeado $10^6(\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$	Condutividade elétrica da alimentação ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
9,6098	3870	1806	54,5	27,3	98,5
9,5543	3920	1830	54,6	27,4	98,5
9,4451	3940	1839	56,0	28,0	98,5
9,6098	3960	1848	55,0	27,5	98,5

Tabela A.33: Experimento 3.3 – membrana CPA – R5, avaliação do desempenho da membrana utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.

Fluxo de permeado $10^6(\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$	Condutividade elétrica da alimentação ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
11,8913	3890	1816	73,0	35,9	98,0
11,8064	3920	1830	74,0	36,4	98,0
11,8064	3930	1834	73,8	36,3	98,0
11,8913	3940	1839	74,0	36,4	98,0

Tabela A.34: Experimento 3.3 – membrana CPA – R6, avaliação do desempenho da membrana utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.

Fluxo de permeado $10^6(\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$	Condutividade elétrica da alimentação ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
14,3730	3870	1806	128,4	61,8	96,6
14,4991	3940	1839	118,2	57,0	96,9
14,6274	3980	1858	122,3	58,9	96,8
14,6274	3980	1858	120,8	58,2	96,9

Tabela A.35: Experimento 3.5 – A – R1, avaliação do desempenho da membrana nova utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.

Fluxo de permeado $10^6(\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$	Condutividade elétrica da alimentação ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
5,5841	3870	1806	22,6	12,4	99,3
5,6996	3880	1811	22,3	12,3	99,3
5,6996	3900	1820	21,8	12,1	99,3
5,7392	3940	1839	21,8	12,1	99,3

Tabela A.36: Experimento 3.5 – A – R2, avaliação do desempenho da membrana utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.

Fluxo de permeado $10^6(\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$	Condutividade elétrica da alimentação ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
6,8301	3870	1806	26,6	14,3	99,2
7,0038	3940	1839	26,9	14,4	99,2
7,0038	3960	1848	28,4	15,1	99,2
6,8301	3930	1834	28,9	15,4	99,2

Tabela A.37: Experimento 3.5 – A – R3, avaliação do desempenho da membrana utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.

Fluxo de permeado $10^6(\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$	Condutividade elétrica da alimentação ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
8,2233	3800	1774	31,6	16,6	99,1
8,1423	3800	1774	32,4	17,0	99,0
8,2645	3850	1797	32,8	17,2	99,0
8,1826	3890	1816	33,8	17,7	99,0

Tabela A.38: Experimento 3.5 – A – R4, avaliação do desempenho da membrana utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.

Fluxo de permeado $10^6(\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$	Condutividade elétrica da alimentação ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
8,8390	4080	1904	50,1	25,3	98,7
8,8865	3940	1839	48,2	24,4	98,7
8,8865	3940	1839	47,7	24,1	98,7
8,7920	3940	1839	48,7	24,6	98,7

Tabela A.39: Experimento 3.5 – A – R5, avaliação do desempenho da membrana utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.

Fluxo de permeado $10^6(\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$	Condutividade elétrica da alimentação ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
9,9572	4050	1890	78,8	38,6	98,0
10,1404	4100	1913	81,7	40,0	97,9
10,2030	4030	1881	80,8	39,6	97,9
10,1404	4090	1909	77,8	38,2	98,0

Tabela A.40: Experimento 3.5 – A – R6, avaliação do desempenho da membrana utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.

Fluxo de permeado $10^6(\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$	Condutividade elétrica da alimentação ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
11,5587	3850	1797	84,0	41,1	97,7
11,5587	3850	1797	83,8	41,0	97,7
11,3993	3850	1797	83,3	40,7	97,7
11,6401	3850	1797	83,1	40,6	97,7

Tabela A.41: Experimento 3.5 – B – R1, avaliação do desempenho da membrana nova utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.

Fluxo de permeado $10^6(\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$	Condutividade elétrica da alimentação ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
6,4315	3920	1830	32,8	17,2	99,1
6,3573	3950	1844	35,0	18,2	99,0
6,3329	3950	1844	34,8	18,1	99,0
6,3818	3950	1844	35,1	18,3	99,1

Tabela A.42: Experimento 3.5 – B – R2, avaliação do desempenho da membrana utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.

Fluxo de permeado $10^6(\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$	Condutividade elétrica da alimentação ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
8,0238	3890	1816	36,0	18,7	99,0
8,1826	3850	1797	36,0	18,7	99,0
8,0238	3880	1811	35,9	18,6	99,0
7,8709	3920	1830	36,3	18,8	99,0

Tabela A.43: Experimento 3.5 – B – R3, avaliação do desempenho da membrana utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.

Fluxo de permeado $10^6(\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$	Condutividade elétrica da alimentação ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
8,6994	3860	1802	35,2	18,3	99,0
8,5642	3880	1811	37,6	19,4	98,9
8,5642	3890	1816	37,7	19,5	98,9
8,5201	3920	1830	39,0	20,1	98,9

Tabela A.44: Experimento 3.5 – B – R4, avaliação do desempenho da membrana utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.

Fluxo de permeado $10^6(\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$	Condutividade elétrica da alimentação ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
8,6994	3900	1820	46,4	23,5	98,7
8,8390	3940	1839	46,9	23,8	98,7
8,8865	3940	1839	46,1	23,4	98,7
8,7455	3880	1811	47,1	23,9	98,7

Tabela A.45: Experimento 3.5 – B – R5, avaliação do desempenho da membrana utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.

Fluxo de permeado $10^6(\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$	Condutividade elétrica da alimentação ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
10,5280	3900	1820	58,4	29,1	98,4
10,3306	3900	1820	58,4	29,1	98,4
10,2030	3940	1839	59,5	29,6	98,4
10,2030	3910	1825	59,5	29,6	98,4

Tabela A.46: Experimento 3.5 – B – R6, avaliação do desempenho da membrana utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.

Fluxo de permeado $10^6(\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$	Condutividade elétrica da alimentação ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
11,6401	3920	1830	70,6	34,8	98,1
11,8064	3920	1830	73,0	35,9	98,0
11,6401	3920	1830	73,3	36,1	98,0
11,6401	3920	1830	72,0	35,5	98,1

Tabela A.47: Experimento 3.5 – C – R1, avaliação do desempenho da membrana nova utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.

Fluxo de permeado $10^6(\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$	Condutividade elétrica da alimentação ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
6,8020	3890	1816	41,5	21,2	98,8
6,6649	3930	1834	42,7	21,8	98,8
6,8871	3920	1830	42,6	21,8	98,8
6,8871	4020	1876	42,5	21,7	98,8

Tabela A.48: Experimento 3.5 – C – R2, avaliação do desempenho da membrana utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.

Fluxo de permeado $10^6(\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$	Condutividade elétrica da alimentação ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
8,3903	3950	1844	49,3	24,9	98,7
8,3903	3990	1862	41,5	21,2	98,9
8,2645	4000	1867	40,7	20,9	98,9
8,1826	4000	1867	41,5	21,2	98,9

Tabela A.49: Experimento 3.5 – C – R3, avaliação do desempenho da membrana utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.

Fluxo de permeado $10^6(\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$	Condutividade elétrica da alimentação ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
9,1827	3930	1834	42,2	21,6	98,8
9,3914	3990	1862	43,4	22,1	98,8
9,1827	3950	1844	45,0	22,9	98,8
9,1827	3950	1844	43,5	22,2	98,8

Tabela A.50: Experimento 3.5 – C – R4, avaliação do desempenho da membrana utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.

Fluxo de permeado $10^6(\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$	Condutividade elétrica da alimentação ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
8,2233	3960	1848	56,6	28,3	98,5
8,2645	3970	1853	58,3	29,1	98,4
8,1826	3940	1839	57,8	28,8	98,4
8,1826	3990	1862	57,1	28,5	98,5

Tabela A.51: Experimento 3.5 – C – R5, avaliação do desempenho da membrana utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.

Fluxo de permeado $10^6(\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$	Condutividade elétrica da alimentação ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
12,1536	3880	1811	68,2	33,7	98,1
12,1536	3890	1816	72,0	35,5	98,0
12,0649	3880	1811	73,0	35,9	98,0
12,2436	3880	1811	72,2	35,6	98,0

Tabela A.52: Experimento 3.5 – C – R6, avaliação do desempenho da membrana utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.

Fluxo de permeado $10^6(\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$	Condutividade elétrica da alimentação ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
13,4382	3910	1825	99,1	48,1	97,4
13,4382	3920	1830	101,0	49,0	97,3
13,3298	3950	1844	100,0	48,5	97,4
13,3298	3940	1839	100,1	48,6	97,4

Anexo A

Dados dos Fabricantes Sobre as Membranas



PRODUCT SPECIFICATION

8" ACM RO Element Series

Model	Permeate flow GPD (m3/day)*	Average Salt Rejection (%)	Minimum Salt Rejection (%)
8040-ACM1-TSA	8,000 (30.0)	99.50	99.00

Performance is based on the following test conditions: 2,000.0 ppm NaCl, 225.0 psi, 25°C, 15% recovery, pH 8.0, 30 minutes operation.

OPERATIONAL AND DESIGN DATA

Membrane Type.....	ACM Fully Aromatic Polyamide Advanced Composite Membrane
Configuration.....	Spiral Wound, Fiberglass Outer Wrap
Active Membrane Area.....	365 ft ² (33.5 m ²)
Recommended Applied Pressure.....	100 - 300 psi (7 - 21 bar)
Maximum Applied Pressure.....	600 psi (41 bar)
Recommended Operating Temperature.....	35 - 113°F (2 - 45°C)
Feedwater pH Range.....	2 - 11 continuous
Chlorine Tolerance.....	<0.1 ppm
Maximum Feed Flow.....	80 GPM (18 m3/hr)
Minimum Brine Flow/Permeate Flow Ratio....	5:1
Maximum SDI (15 minutes)	5.0
Maximum Turbidity.....	1 NTU



Element Weight : 45 (20)
 Length (A) : 40.0 (1,016) Diameter (B) : 7.9 (200) Permeate Tube (C) : 1.50 (38.1)
 Units in pounds and inches, units in paranthesis in kilograms and millimetes.
 Mechanical Configuration: TriSep Style Core Tube
 Feed Spacer: 0.031" thick diamond spacer

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



Engineered Membrane SOLUTIONS

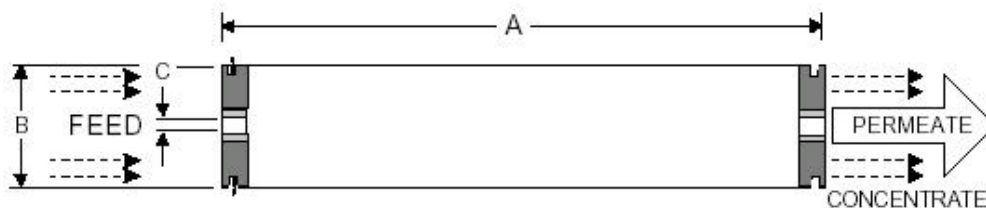


Membrane Element		CPA3
Performance:	Permeate Flow:	11,000 gpd (41.6 m ³ /d)
	Salt Rejection: Minimum	99.6 %
Type	Configuration:	Spiral Wound
	Membrane Polymer:	Composite Polyamide
	Nominal Membrane Area:	400 ft ²
Application Data	Maximum Applied Pressure:	600 psig (4.16 MPa)
	Maximum Chlorine Concentration: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

Test Conditions

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

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



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

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

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

2/25/03