



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS

TESE DE DOUTORADO

Avaliação da redução de sílica em pré-tratamento de águas
para sistemas de pequeno porte por osmose inversa

MÁRCIA IZABEL CIRNE FRANÇA

Campina Grande – PB

Março de 2009

Avaliação da redução de sílica em pré-tratamento de águas para sistemas de pequeno porte por osmose inversa

Márcia Izabel Cirne França

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos da Universidade Federal de Campina Grande, como parte dos requisitos necessários para obtenção do Título de Doutor em Engenharia de Processos.

Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos

Prof. Kepler B. França (Ph.D)

Orientador

Prof. Shiva Prasad (Ph.D)

Orientador

Campina Grande – Paraíba

Março de 2009

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

F814a

2009 França, Márcia Izabel Cirne.

Avaliação da redução de sílica em pré-tratamento de águas para sistemas de pequeno porte por osmose inversa / Márcia Izabel Cirne França. — Campina Grande, 2009.

164 f. : il.

Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

Referências.

Orientadores: Prof. Kepler Borges França, PhD, Prof. Shiva Prasad, PhD.

1. Osmose Inversa. 2. Sílica. 3. Incrustações. 4. Pré-tratamento.
5. Água. I. Título.

CDU – 66.081.63(043)

Avaliação da redução de sílica em pré-tratamento de águas para sistemas de pequeno porte por osmose inversa

Tese aprovada em 19 de março de 2009.

Prof. Kepler Borges França (Ph.D)
Orientador (UFMG/UAEQ)

Prof^a Maria Regina Wolf Maciel (Ph.D)
Examinadora externa (UNICAMP/FEQ)

Prof. Cláudio Mudado Silva (Ph.D)
Examinador externo (UFV/DEF)

Prof. Dr. José Avelino Freire
Examinador externo (UFMG/UAMG)

Prof. Dr. Gilmar Trindade de Araújo
Examinador externo (UFMG/UAEQ)

Prof. Dr. Heber Carlos Ferreira
Examinador interno (UFMG/UAEMA)

Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado em Engenharia de Processos defendida por Márcia Izabel Cirne França e aprovada pela banca examinadora em 19 de março de 2009.

Prof. Kepler Borges França (Ph.D)
UFCG/CCT/UAEQ

Dedico este trabalho aos meus queridos filhos, Artur e Elisa, que personificam a razão da minha vida, o sonho do passado, a felicidade do presente e a esperança do futuro.

AGRADECIMENTOS

Ao escrever os “Agradecimentos” tenho a nítida sensação de dever cumprido, de finalização de um longo e exaustivo trabalho, fim de um período de muito estudo, dedicação e renúncia, mesmo sabendo que se trata apenas do começo da minha jornada, de uma pequena contribuição inicial no universo da ciência.

É com grande alegria que demonstro minha gratidão e reconhecimento a todos àqueles que contribuíram e ajudaram para a conclusão dessa etapa tão marcante e importante em minha vida.

Agradeço especialmente ao Prof. Kepler Borges França, por sua incomensurável sabedoria, ética e profissionalismo no decorrer da orientação deste trabalho. Sei que, em muitos momentos, os laços familiares que nos unem o tornaram o mais exigente e rigoroso dos orientadores, mas, hoje posso dizer que você foi brilhante na condução dessa orientação, muito obrigada.

Obrigada aos Professores Heber Ferreira e Avelino Freire pelas excelentes sugestões apresentadas, ao Prof. Gilmar Araújo por suas importantes contribuições, aos professores da pós-graduação pelos ensinamentos transmitidos, à Coordenação de pós-graduação em Engenharia de Processos, ao Programa de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro pelo auxílio na aquisição do metassilicato de sódio nonohidratado.

Agradeço também à Universidade Estadual da Paraíba, por ter possibilitado minha capacitação e a todos os colegas do Departamento de Química, em especial a Profa. Edilane Laranjeira, pelo apoio prestado durante o meu processo de afastamento, e a Profa. Wanda Marsiglia, por sua compreensão quando do meu retorno as minhas atividades acadêmicas.

Agradeço ao LABDES pela excelente infraestrutura, em termos de equipamentos, materiais e reagentes químicos disponibilizados para a plena realização desse trabalho. A todos os colegas e amigos que fazem do Laboratório de Referência em Dessalinização – LABDES uma verdadeira família, em especial aos companheiros de trabalho José Nilton Silva e Sonáli Amaral, pela colaboração na fase de coleta de dados experimentais, à Jorge Pereira por sua

eficiência na confecção do sistema de dessalinização piloto, à Sidinei Silva pelas contribuições nas análises físico-químicas.

Obrigada as minhas sempre amigas Weruska Brasileiro, Márcia Liana Freire e Luciana Veloso, por todo o companheirismo e amizade, forte apoio nos momentos difíceis.

Muito obrigada aos meus pais, Walfredo e Célia Cirne, e a todos os meus familiares, que sempre me incentivaram na busca do conhecimento, oferecendo um apoio incondicional em todos os momentos da minha vida. Um agradecimento mais que especial a minha amada mãe, que foi peça fundamental durante todo o desenvolvimento do meu Doutorado, e acima de tudo foi a mãe dos meus filhos, suprimindo todas as carências deixadas por minha ausência.

Aos meus pequenos filhos, Artur e Elisa, por todos os dias, as noites, os finais de semana, todos os momentos que ficamos longe em prol da realização do meu trabalho de tese. A vocês, que fizeram até contagem regressiva para o fim desse trabalho, todo o meu amor.

Por fim, o maior de todos os agradecimentos, a Deus, por ter me concedido inteligência, sabedoria e paciência, permitindo essa grande realização pessoal e profissional.

RESUMO

A sílica presente nas águas *in natura* representa um dos maiores problemas de incrustações nas superfícies das membranas, durante o processo de dessalinização via osmose inversa. É necessário um pré-tratamento eficaz uma vez que a incrustação de sílica limita a recuperação do processo de dessalinização, compromete a vida útil das membranas e é praticamente impossível de ser removida. Atualmente, não há registros na literatura de anti-incrustantes para a sílica que sejam realmente eficazes, devido à natureza mutável da sílica quando em solução. Visando contribuir na prevenção desse tipo de incrustação, foi estudado e avaliado um pré-tratamento químico à base de hidróxido de sódio e ácido clorídrico aplicado a sistemas de dessalinização de pequeno porte. O trabalho foi realizado em duas fases, bancada e piloto, tendo sido utilizadas soluções sintéticas e águas *in natura* provenientes das localidades de Uruçu, Marinho, Ingá e Galante, todas na Paraíba. Durante a fase de bancada, utilizaram-se soluções sintéticas de metassilicato de sódio nonohidratado, acrescida de sais de cálcio e magnésio, para uma melhor compreensão do processo, tendo sido avaliados vários parâmetros, como a concentração inicial de sílica, a dureza total, a relação entre as concentrações de cálcio e magnésio e o tempo de decantação do precipitado. As águas *in natura* também foram avaliadas em escala de bancada para otimização das melhores condições operacionais, as quais foram usadas na fase piloto. Nessa etapa os parâmetros analisados foram vazões de alimentação do sistema e de introdução do hidróxido de sódio e ácido clorídrico, bem como as concentrações das soluções dosadoras. O sistema de dessalinização piloto (SDP) foi projetado e confeccionado no âmbito do LABDES, possuindo todas as unidades comumente encontradas nos sistemas de dessalinização de pequeno porte. Os resultados obtidos permitem concluir que: i) a dureza total da água e a relação entre o cálcio e magnésio apresentaram-se como os parâmetros de maior influência no processo, ii) o teor de sílica removida aumenta com a concentração de hidróxido de sódio no meio, iii) as características físico-químicas da água de alimentação afetam muito o processo, tendo sido obtidas remoções de 88,7% para a água de Uruçu e 48,5% para Galante, para as mesmas condições operacionais, iv) o processo de remoção da sílica através do hidróxido de sódio mostrou-se efetivo para sistemas de pequeno porte.

Palavras-chave: sílica, incrustações, pré-tratamento, osmose inversa.

ABSTRACT

The presence of silica in natural waters constitutes one of the largest problems in terms of incrustation of the surfaces of membranes during the desalination process by reverse osmosis. There is a need for effective pretreatment since incrustation by silica limits the efficiency of the desalination process, compromises the effective life of the membranes and it is practically impossible to be removed. A survey of the literature reveals no really effective anti-incrustation reagent against silica due to its changeable nature in solution. In order to contributing to the prevention of this type of incrustation, a study and an evaluation were undertaken of chemical pretreatment based on sodium hydroxide and hydrochloric acid applied to a small desalination system. The work was performed in two phases, bench-scale and pilot-scale, using synthetic solutions and also natural waters from the localities of Uruçu, Marinho, Inga and Galante all in the State of Paraíba, Brazil. During the bench-scale, synthetic solutions were prepared of sodium metasilicate nonohydrate, mixed with calcium and magnesium salts with a view to better understanding the silica incrustation processes. With this in mind, various parameters were evaluated such as the initial concentration of silica, total hardness, the relationship between the concentrations of calcium and magnesium and the settling time of the precipitate. Natural waters were also evaluated at bench-scale to optimize operational conditions to be subsequently used at a pilot-scale plant. During this phase the feed-water flow rate to the system and the dosing concentrations of sodium hydroxide and hydrochloric acid were analysed. The pilot-scale desalination system (SDP) was designed and constructed at LABDES, Federal University of Paraíba, Brazil which houses various small-scale desalination systems. From the results obtained the following conclusions could be made: i) The total hardness and relationship between calcium and magnesium had a major influence on the silica incrustation process. ii) The level of silica removal increased with the concentration of sodium hydroxide in the medium. iii) The physico-chemical characteristics of the feed water affected the process such that 88.7% silica removal was obtained with water from Uruçu and 48.5% with water from Galante for the same operational conditions. iv) The silica removal process with sodium hydroxide was shown to be effective for small desalination systems.

Key-words: silica, incrustation, pretreatment, reverse osmosis.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1

1 - Introdução	1
1.1 – Objetivo geral	4
1.2 – Objetivos específicos	4

CAPÍTULO 2

2 – Revisão bibliográfica	6
2.1 – Histórico da osmose inversa	6
2.2 – Classificação de membranas	7
2.2.1 – Membranas de acetato de celulose	8
2.2.2 – Membranas aromáticas poliamida (Aramida).....	8
2.2.3 – Membranas de compósito de filme fino (TFC)	9
2.3 – Processos de separação com membranas	10
2.4 – Dessalinização via osmose inversa	13
2.5 – Principais parâmetros do processo de dessalinização.....	14
2.5.1 – Fluxo do permeado	15
2.5.2 – Pressão osmótica.....	16
2.5.3 – Recuperação.....	16
2.5.4 – Balanço de massa.....	17
2.5.5 – Rejeição de sais	18
2.5.6 – Passagem de sais (PS).....	19
2.6 – O pré-tratamento da osmose inversa	19
2.7 – Indicadores de Incrustações	20
2.7.1 – Índice de densidade de sedimentos (IDS).....	22
2.7.2. - Índice de saturação de Langelier (ISL)	23
2.7.3 – Indicadores de incrustações de sulfatos	26
2.7.4 – Indicadores de incrustações de sílica	27
2.8 – A sílica e suas formas	30

2.9 – Classificação da sílica nas águas naturais.....	31
2.10 – Sílica versus dessalinização	31
2.11 – Polimerização da sílica.....	32
2.12 – Incrustações de sílica.....	33
2.12.1 – Mecanismo de incrustação da sílica	33
2.13 – Métodos de remoção da sílica	34
2.14 – Análise crítica do estado da arte	37
2.15 – Considerações sobre análises químicas	43
2.15.1 – Determinação da sílica.....	43
2.15.2 – Determinação da dureza da água	44

CAPÍTULO 3

3 – Materiais e Métodos.....	45
3.1 – Análises químicas	46
3.1.1 – Determinação da sílica reativa	46
3.1.2. - Determinação da dureza da água.....	46
3.1.3 – Determinação do pH	47
3.2 – Experimentos de bancada.....	47
3.2.1 – 1ª Fase dos experimentos de bancada	47
3.2.2. - 2ª Fase dos experimentos de bancada.....	49
3.2.3 – 3ª Fase dos experimentos de bancada	51
3.2.4 – 4ª Fase dos experimentos de bancada	51
3.3 – Metodologia aplicada nos experimentos de bancada	52
3.4 – Experimentos em escala piloto	54
3.4.1 – Descrição da Fase 1	56
3.4.1.1 – Tanque de alimentação	56
3.4.1.2 – Sistema de dosagem do hidróxido de sódio.....	56
3.4.1.3 – Misturador 1	57
3.4.1.4 – Tanque decantador	58
3.4.2. – Descrição da Fase 2	59
3.4.2.1 – Sistema de dosagem do ácido clorídrico.....	59
3.4.2.2 – Misturador 2	60
3.4.2.3 – Dessalinizador.....	61

4.3.2.2 – 2ª Fase: experimentos com a água de Marinho	122
4.3.2.3 – 2ª Fase: experimentos com a água de Ingá e Galante....	124
4.3.2.4 – Análise do Índice de Saturação de Langelier (ISL).....	126
4.3.3 – Cálculo do potencial de incrustação para a sílica	127

CAPÍTULO 5

5 – Conclusões	131
5.1 – Conclusões parciais	131
5.1.1 - Etapa de bancada.....	131
5.1.2 – Etapa piloto	132
5.2 – Conclusões finais	135

CAPÍTULO 6

6 – Sugestões para estudos futuros.....	137
---	-----

CAPÍTULO 7

7 – Referências Bibliográficas.....	138
-------------------------------------	-----

ANEXO A	144
APÊNDICE A	148
APÊNDICE B	153

SIMBOLOGIA

A	área da membrana (cm^2)
c_i	concentração molar do soluto (mol/L)
C_a	concentração da solução de alimentação (mg/L)
C_c	concentração do concentrado (mg/L)
C_p	concentração do permeado (mg/L)
FC	fator de concentração
I	força iônica da solução
IDS	índice de densidade de sedimentos
I_{pc}	produto iônico da água do concentrado
ISL	índice de Saturação de Langelier
J_p	fluxo do permeado ($\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$)
J_s	fluxo mássico do soluto ($\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$)
K	fator de correção da força iônica da solução
K_a	coeficiente de permeação de água ($\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{kgf}/\text{cm}^2$)
K_s	coeficiente de permeação do soluto (m/s)
K_{s_c}	produto de solubilidade do concentrado
LABDES	Laboratório de Referência em Dessalinização
MF	microfiltração
NF	nanofiltração
OI	osmose inversa
P_a	pressão de alimentação (kgf/cm^2)
P_c	pressão do concentrado (kgf/cm^2)
P_p	pressão do permeado (kgf/cm^2)
pH_c	pH do concentrado
pH_s	pH do concentrado saturado em CaCO_3
PS	taxa de passagem de sais (%)
PSM	processos de separação com membranas
Q_a	vazão de alimentação (m^3/h)
Q_p	vazão do permeado (m^3/h)
Q_c	vazão do concentrado total (m^3/h)

RS	taxa de rejeição de sais (%)
r	recuperação do sistema (%)
R	constante dos gases ideais ($\text{kgf.L/cm}^2\cdot\text{mol.K}$)
S&DSI	índice de estabilidade de Stiff e Davis
STD	sólidos totais dissolvidos
T	temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
UF	ultrafiltração

Letras gregas

ΔC	diferença de concentração de sais (mg/L)
$\Delta \pi$	gradiente de pressão osmótica (kgf/cm^2)
ΔP	gradiente de pressão (kgf/cm^2)
π	pressão osmótica (kgf/cm^2)
π_a	pressão osmótica da alimentação (kgf/cm^2)
π_c	pressão osmótica do concentrado (kgf/cm^2)
π_p	pressão osmótica do permeado (kgf/cm^2)
v_i	nº de íons formados na dissociação do soluto
γ	coeficiente de atividade dos componentes do sal na solução

LISTA DE FIGURAS

2.1	Membranas em poliamida TFC – Fonte: Dow, 2004	10
2.2	Principais características das técnicas de separação com membranas que utilizam diferença de pressão como força motriz (Habert et al., 1997).	11
2.3	Modelo de filtração de fluxo cruzado (Fonte: Sousa, 2001)	13
2.4	Representação do processo de osmose e osmose inversa: (a) duas soluções, uma salina e outra sem sal, separadas por uma membrana semipermeável; (b) a água pura dilui a salgada até que seja atingido o equilíbrio osmótico; (c) a aplicação de uma pressão superior à diferença de pressão hidrostática inverte o processo. (Fonte: Kerr et al., 2001).	14
2.5	Microscopia eletrônica de varredura de sílica (5.000 x).	21
2.6	Microscopia eletrônica de varredura de argila (1.000 x).	21
2.7	Microscopia eletrônica de varredura de cristais de sulfato de cálcio hidratado (1.000 x).	21
2.8	Microscopia eletrônica de varredura de quatro componentes (argila, óxido de ferro, sílica e cristais de sulfato de cálcio em miliporos de filtro (250 x).	21
2.9	Equipamento básico para medida do IDS (Amjad, 1993).	22
3.1	Alíquotas de soluções sintéticas de sílica.	53
3.2	Filtração a vácuo das alíquotas após decantação.	54
3.3	Representação do sistema de dessalinização piloto.	55
3.4	Vista frontal do tanque de alimentação do sistema.	56
3.5	Bomba dosadora e reservatório do hidróxido de sódio.	56
3.6	Vista frontal dos tubos internos apresentando a distribuição das chicanas.	57
3.7	Fechamento do misturador com rosca fina.	57
3.8	Vista do misturador aberto apresentando seus componentes.	58
3.9	Vista frontal do dispersor mostrando os orifícios de entrada e o anel de vedação.	58
3.10	Vista superior do tanque decantador, observando-se o precipitado	58

formado no processo.	
3.11 Vista frontal do ciclone e o tanque decantador.	59
3.12 Bomba dosadora.	60
3.13 Vista frontal do misturador 2.	60
3.14 Vista frontal do dessalinizador e do misturador 2.	61
3.15 Fluxograma do processo apresentando as duas fases.	64
4.1 Formação de precipitado de hidróxido de magnésio e sílica.	67
4.2 Redução (%) de SiO_2 , Ca^{2+} e Mg^{2+} e variação do pH da solução em função da concentração de hidróxido de sódio, (a) para $C^{\circ}_{\text{SiO}_2} = 50$ mg/L; dureza total igual a 50 mg/L de CaCO_3 e $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}] = 0,5$; (b) para $C^{\circ}_{\text{SiO}_2} = 50$ mg/L; dureza total igual a 50 mg/L de CaCO_3 e $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}] = 2$; (c) para $C^{\circ}_{\text{SiO}_2} = 50$ mg/L; dureza total igual a 250 mg/L de CaCO_3 e $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}] = 0,5$; (d) para $C^{\circ}_{\text{SiO}_2} = 50$ mg/L; dureza total igual a 250 mg/L de CaCO_3 e $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}] = 2$.	68
4.3 Redução (%) de SiO_2 , em função da concentração de hidróxido de sódio, variando a relação de $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}]$, (a) para $C^{\circ}_{\text{SiO}_2} = 50$ mg/L; dureza total igual a 50 mg/L de CaCO_3 ; (b) para $C^{\circ}_{\text{SiO}_2} = 50$ mg/L; dureza total igual a 250 mg/L de CaCO_3 .	70
4.4 Redução (%) de SiO_2 , Ca^{2+} e Mg^{2+} e variação do pH da solução em função da concentração de hidróxido de sódio, (a) para $C^{\circ}_{\text{SiO}_2} = 350$ mg/L; dureza total igual a 50 mg/L de CaCO_3 e $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}] = 0,5$; (b) para $C^{\circ}_{\text{SiO}_2} = 350$ mg/L; dureza total igual a 50 mg/L de CaCO_3 e $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}] = 2$; (c) para $C^{\circ}_{\text{SiO}_2} = 350$ mg/L; dureza total igual a 250 mg/L de CaCO_3 e $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}] = 0,5$; (d) para $C^{\circ}_{\text{SiO}_2} = 350$ mg/L; dureza total igual a 250 mg/L de CaCO_3 e $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}] = 2$.	72
4.5 Redução (%) de SiO_2 , Ca^{2+} e Mg^{2+} e variação do pH da solução em função da concentração de hidróxido de sódio, para $C^{\circ}_{\text{SiO}_2} = 200$ mg/L; dureza total igual a 150 mg/L de CaCO_3 e $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}] = 1$.	73
4.6 Gráfico de Pareto para os experimentos realizados sob as seguintes condições: $C^{\circ}_{\text{SiO}_2} = [50,350]$ mg/L, dureza = $[50,250]$ mg/L de CaCO_3 e relação $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}] = [0,5; 2]$.	75
4.7 Superfície de resposta do modelo proposto para a remoção da sílica a 95% de confiança, para os experimentos realizados sob as	76

- seguintes condições: $C^{\circ}_{\text{SiO}_2} = [50,350]$ mg/L, dureza = [50,250] mg/L de CaCO_3 e relação $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}] = [0,5; 2]$.
- 4.8 Redução (%) de SiO_2 , em função da concentração de hidróxido de sódio, variando o tempo de decantação, (a) para dureza total igual a 250 mg/L de CaCO_3 e relação de $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}] = 2$; (b) para dureza total igual a 250 mg/L de CaCO_3 e relação de $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}] = 4$; (c) para dureza total igual a 550 mg/L de CaCO_3 e relação de $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}] = 2$; (d) para dureza total igual a 550 mg/L de CaCO_3 e relação de $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}] = 4$ 78
- 4.9 Redução (%) de SiO_2 , em função da concentração de hidróxido de sódio, variando o tempo de decantação, para dureza total igual a 400 mg/L de CaCO_3 e relação de $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}] = 3$. 80
- 4.10 Redução (%) de SiO_2 , em função da concentração de hidróxido de sódio, variando a relação de $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}]$, (a) para dureza total igual a 250 mg/L de CaCO_3 e tempo de decantação de 2 h; (b) para dureza total igual a 250 mg/L de CaCO_3 e tempo de decantação de 12 h; (c) para dureza total igual a 550 mg/L de CaCO_3 e tempo de decantação de 2 h; (d) para dureza total igual a 550 mg/L de CaCO_3 e tempo de decantação de 12 h. 81
- 4.11 Redução (%) de SiO_2 , em função da concentração de hidróxido de sódio, mantendo a dureza total igual a 400 mg/L de CaCO_3 , tempo de decantação = 7h, variando a relação de $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}]$. 83
- 4.12 Redução (%) de SiO_2 , em função da concentração de hidróxido de sódio, variando a dureza total, o tempo de decantação e a relação de $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}]$, experimentos de 12 à 19. 84
- 4.13 Redução (%) de SiO_2 , em função da concentração de hidróxido de sódio, variando a dureza total, o tempo de decantação e a relação de $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}]$, experimentos 14,18,20,23 e 26. 85
- 4.14 Gráfico de Pareto para os experimentos realizados sob as seguintes condições: $C^{\circ}_{\text{SiO}_2} = 50$ mg/L, dureza = [250,550] mg/L de CaCO_3 , relação $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}] = [2; 4]$ e tempo de decantação = [2,12] h. 87
- 4.15 Superfície de resposta do modelo proposto para a remoção da 88

- sílica a 95% de confiança, para os experimentos realizados sob as seguintes condições: $C^{\circ}_{\text{SiO}_2} = 50$ mg/L, dureza = [250,550] mg/L de CaCO_3 , relação $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}] = [2; 4]$ e tempo de decantação = [2,12] h.
- 4.16 Redução (%) de SiO_2 , em função da concentração de hidróxido de sódio, variando a concentração inicial de sílica e de magnésio. 89
- 4.17 Gráfico de Pareto para os experimentos realizados sob as seguintes condições: $C^{\circ}_{\text{SiO}_2} = [25,75]$ mg/L, $C^{\circ}_{\text{Mg}^{2+}} = [50,150]$ mg/L e tempo de decantação = 2 h. 90
- 4.18 Superfície de resposta do modelo proposto para a remoção da sílica a 95% de confiança, para os experimentos realizados sob as seguintes condições: $C^{\circ}_{\text{SiO}_2} = [25,75]$ mg/L, $C^{\circ}_{\text{Mg}^{2+}} = [50,150]$ mg/L e tempo de decantação = 2 h. 91
- 4.19 Redução (%) de SiO_2 , em função da concentração de hidróxido de sódio, variando a concentração inicial de sílica e de cálcio. 92
- 4.20 Gráfico de Pareto para os experimentos realizados sob as seguintes condições: $C^{\circ}_{\text{SiO}_2} = [25,75]$ mg/L, $C^{\circ}_{\text{Ca}^{2+}} = [50,150]$ mg/L e tempo de decantação = 2 h. 93
- 4.21 Superfície de resposta do modelo proposto para a remoção da sílica a 95% de confiança, para os experimentos realizados sob as seguintes condições: $C^{\circ}_{\text{SiO}_2} = [25,75]$ mg/L, $C^{\circ}_{\text{Mg}^{2+}} = [50,150]$ mg/L e tempo de decantação = 2 h. 94
- 4.22 Principais constituintes da água oriunda da comunidade de Marinho nos pontos de coleta da alimentação, decantador, concentrado e permeado da dessalinização realizada no SDP, para os experimentos Marinho 01, Marinho 02, Marinho 03 e Marinho 04. 100
- 4.23 Principais constituintes da água oriunda da comunidade de Uruçú nos pontos de coleta da alimentação, decantador, concentrado e permeado da dessalinização realizada no SDP, para os experimentos Uruçú01, Uruçú 02 e Uruçú03. 101
- 4.24 Principais constituintes da água oriunda da comunidade de Ingá nos pontos de coleta da alimentação, decantador, concentrado e permeado da dessalinização realizada no SDP, para os 101

- experimentos Ingá 01, Ingá 02 e Ingá 03.
- 4.25 Remoção da sílica, magnésio e cálcio para os experimentos realizados com a água de Uruçu, variando-se a vazão do hidróxido de sódio dosado. 104
- 4.26 Remoção do cálcio (%) durante o pré-tratamento para águas de diferentes localidades. 106
- 4.27 Remoção (%) da sílica e do magnésio para os experimentos realizados com a água do Marinho. 109
- 4.28 Remoção (%) da sílica e do magnésio para os experimentos realizados com a água de Ingá e Galante. 114
- 4.29 Remoção da sílica (%) em função da concentração de hidróxido de sódio introduzido no meio, para a água *in natura* da localidade de Uruçu. 130

LISTA DE TABELAS

2.1	Porosidade de membranas e pressões de operação usuais em PSM (Fonte Schneider e Tsutiya, 2001; Habert et al., 1997).	11
2.2	Concentração típica de sílica dissolvida em águas naturais.	31
3.1	Classificação das águas quanto à dureza total.	48
3.2	Valores das variáveis independentes no planejamento fatorial para a 1ª fase de experimentos de bancada.	49
3.3	Valores das variáveis independentes no planejamento fatorial com configuração estrela para a 2ª fase de experimentos de bancada.	51
3.4	Valores das variáveis independentes no planejamento fatorial para a 3ª fase de experimentos.	51
3.5	Valores das variáveis independentes no planejamento fatorial para a 4ª fase de experimentos.	52
3.6	Variação da concentração de hidróxido de sódio em cada experimento realizado.	53
4.1	Condições iniciais de dureza total e razão entre as concentrações de cálcio e magnésio para os experimentos 01 a 04.	67
4.2	Condições iniciais de dureza total e razão entre as concentrações de cálcio e magnésio para os experimentos 05 a 08.	70
4.3	Concentração inicial de sílica real para os experimentos 05 a 08.	71
4.4	Análise de variância (ANOVA) para análise de variância dos experimentos realizados sob as seguintes condições: $C^{\circ}_{\text{SiO}_2} = [50,350]$ mg/L, dureza = $[50,250]$ mg/L de CaCO_3 e relação $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}] = [0,5;2]$.	75
4.5	Dureza total, relação entre as concentrações de magnésio e cálcio e tempo de decantação do precipitado para a 2ª série de experimentos.	77
4.6	Concentração de magnésio (mg/L) e quantidade de equivalentes-grama de magnésio para os experimentos 03, 12 e 14.	82
4.7	Dureza total, relação entre as concentrações de magnésio e cálcio e tempo de decantação do precipitado para os experimentos 14, 18, 20, 23 e 26.	84

- 4.8 Análise de variância (ANOVA) para análise de variância dos experimentos realizados sob as seguintes condições: $C^{\circ}_{\text{SiO}_2} = 50$ mg/L, dureza = [250,550] mg/L de CaCO_3 , relação $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}] = [2; 4]$ e tempo de decantação = [2,12] h. 86
- 4.9 Análise de variância (ANOVA) para análise de variância dos experimentos realizados sob as seguintes condições: $C^{\circ}_{\text{SiO}_2} = [25,75]$ mg/L, $C^{\circ}_{\text{Mg}^{2+}} = [50,150]$ mg/L e tempo de decantação = 2 h. 90
- 4.10 Análise de variância (ANOVA) para análise de variância dos experimentos realizados sob as seguintes condições: $C^{\circ}_{\text{SiO}_2} = [25,75]$ mg/L, $C^{\circ}_{\text{Ca}^{2+}} = [50,150]$ mg/L e tempo de decantação = 2 h. 93
- 4.11 Condições iniciais dos experimentos de bancada n^{os} 09, 18 e 30. 95
- 4.12 Condições operacionais do sistema de dessalinização piloto na dessalinização de soluções sintéticas. 96
- 4.13 Comparação da remoção da sílica nos experimentos de bancada e para as mesmas condições operacionais. 96
- 4.14 Análises físico-químicas da alimentação, decantador, permeado e concentrado para o experimento 01. 97
- 4.15 Análises físico-químicas da alimentação, decantador, permeado e concentrado para o experimento 02. 97
- 4.16 Análises físico-químicas da alimentação, decantador, permeado e concentrado para o experimento 03. 97
- 4.17 Condutividade elétrica, potencial hidrogeniônico e concentração da sílica para as águas de Uruçu, Marinho Ingá e Galante. 99
- 4.18 Condições operacionais do sistema de dessalinização piloto na dessalinização da água da localidade de Uruçu durante a 1^a fase do processo. 102
- 4.19 Análises dos principais constituintes da água oriunda da comunidade de Uruçu na alimentação e no decantador do SDP, para os experimentos de Uruçu 01, Uruçu 02 e Uruçu 03. 103
- 4.20 Alcalinidade de carbonatos, de bicarbonatos e total para as água de Uruçu, Marinho, Ingá e Galante. 105
- 4.21 Condições operacionais do sistema de dessalinização piloto na dessalinização da água da localidade do Marinho durante a 1^a fase 107

- do processo.
- 4.22 Concentração de hidróxido de sódio na linha (mg/L) e tempo de 108
operação (min) para os experimentos realizados no SDP com a água
oriunda do Marinho.
- 4.23 Análises dos principais constituintes da água oriunda da comunidade 111
de Marinho na alimentação e no decantador do SDP, para os
experimentos de Marinho 01, Marinho 02, Marinho 03 e Marinho 04.
- 4.24 Variação do pH da água de Ingá sob efeito de agitação contínua. 112
- 4.25 Condições operacionais do sistema de dessalinização piloto na 113
dessalinização das águas das localidades de Ingá e Galante durante
a 1ª fase do processo.
- 4.26 Análises dos principais constituintes da água oriunda da comunidade 115
de Ingá na alimentação e no decantador do SDP, para os
experimentos Ingá 01, Ingá 02 e Ingá 03.
- 4.27 Análises dos principais constituintes da água oriunda da comunidade 115
de Galante na alimentação e no decantador do SDP, para o
experimento Galante 01.
- 4.28 Concentração de hidróxido de sódio na linha (mg/L) e tempo de 116
operação (min) para os experimentos realizados no SDP com a água
oriunda do Marinho.
- 4.29 Remoção de sílica e de magnésio para os experimentos Uruçu 02, 117
Marinho 01, Ingá 01 e Galante 01.
- 4.30 Condições operacionais do sistema de dessalinização piloto na 119
dessalinização de águas *in natura* durante a 2ª fase do processo.
- 4.31 Análises dos principais constituintes da água oriunda da comunidade 120
de Uruçu nos pontos de coleta do decantador, concentrado e
permeado da dessalinização realizada no SDP, para os
experimentos Uruçu 01, Uruçu 02 e Uruçu 03.
- 4.32 Análises dos principais constituintes da água oriunda da comunidade 123
de Marinho nos pontos de coleta do decantador, concentrado e
permeado da dessalinização realizada no SDP, para os
experimentos Marinho 01, Marinho 02, Marinho 03 e Marinho 04.
- 4.33 Análises dos principais constituintes da água oriunda da comunidade 125

de Ingá nos pontos de coleta do decantador, concentrado e permeado da dessalinização realizada no SDP, para os experimentos Ingá 01, Ingá 02 e Ingá 03.

- 4.34 Análises dos principais constituintes da água oriunda da comunidade de Ingá nos pontos de coleta do decantador, concentrado e permeado da dessalinização realizada no SDP, para o experimento Galante 01. 125
- 4.35 Índice de saturação de Langelier para as correntes da alimentação, do tanque decantador, concentrado e permeado para os experimentos realizados no SDP com águas *in natura*. 126
- 4.36 Estimativa do potencial de *scaling* de sílica para as águas oriundas das localidades de Uruçu, Marinho, Ingá e Galante. 128
- 4.37 Concentração máxima de sílica permissível para os sistemas de Uruçu, Marinho, Ingá e Galante. 129

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A água é essencial à vida. Todos os organismos vivos, incluindo o homem, dependem da água para sobreviver. A água é uma das substâncias mais comuns e importantes do planeta, porém possui uma distribuição irregular ao longo da Terra o que contribui com sua escassez em algumas regiões.

A problemática da disponibilidade hídrica tem aumentado ao longo dos anos principalmente devido à poluição provocada pelo ser humano. Segundo Tundisi (2003), a complexidade dos usos múltiplos da água pelo homem aumentou e produziu enorme conjunto de degradação e poluição, o que contribui consideravelmente na diminuição da disponibilidade de água e produz inúmeros problemas de escassez hídrica em muitas regiões e países.

No Brasil, a escassez de água ocorre principalmente no chamado polígono das secas, região semi-árida do Nordeste e parte do estado de Minas Gerais. Essa área é constituída por rochas cristalinas e possui potencial hídrico subterrâneo limitado. A faixa de vazão de poços é de 1.000 a 3.000 L/h, a maior parte apresenta uma concentração de sais dissolvidos acima de 1.000 mg/L, tornando-as impróprias para o consumo humano.

Visando minimizar o problema da escassez hídrica no semiárido brasileiro, alguns programas governamentais foram implantados, valorizando-se o atendimento da demanda muito mais pela quantidade oferecida do que pela qualidade necessária. Muitas vezes os interesses políticos prevalecem às necessidades do homem do campo, gerando uma baixa qualidade de vida para a população e uma estagnação do desenvolvimento socioeconômico da região.

Neste contexto, a dessalinização de águas através de processos com membranas surge como uma das alternativas tecnicamente viáveis que visa contribuir com a problemática da seca, produzindo água de boa qualidade para o consumo humano, apresentando resultados bastante satisfatórios no tocante à alimentação e à saúde pública.

O processo de dessalinização de águas via osmose inversa vem se consolidando, nos últimos anos, como uma das alternativas de oferta de água de excelente qualidade físico-química e bacteriológica, em aplicações de pequena, média e grande escala (WOLF et al., 2005).

A osmose inversa vem sendo utilizada para resgatar o uso de águas salobras e salinas, sendo de essencial importância para o desempenho econômico e produtivo do processo a utilização de pré-tratamentos adequados. O pré-tratamento pode ser simples ou complexo em função direta da qualidade física, química e microbiológica da água a ser alimentada nos elementos de membrana (ELGUERA e PÉREZ BÁEZ, 2005).

As águas subterrâneas do semiárido brasileiro apresentam alguns constituintes nocivos para as membranas de osmose inversa, necessitando de pré-tratamentos eficazes para sua remoção e/ou diminuição. Esses constituintes têm sido observados nos laudos de análises físico-químicas dessas águas, realizadas no LABDES da Universidade Federal de Campina Grande.

Observa-se que a presença de carbonato de cálcio, sulfato de cálcio e sílica é predominante nas águas da região, os quais são os principais componentes responsáveis pelas incrustações nos elementos de membrana. Essa afirmação procede com a literatura que mostra que além destes sais, há outros agentes incrustantes como: sulfato de bário, sulfato de estrôncio e fluoreto de cálcio (AMJAD, 1993).

Convém salientar que a incrustação na superfície da membrana de osmose inversa é formada por vários componentes, onde a primeira precipitação de um deles leva, através da nucleação localizada, a formação de outros precipitados (EL-DESSOUUKY e ETTOUNEY, 2002). Outro parâmetro importante é a presença de sólidos suspensos na água. Os exemplos típicos de sólidos suspensos são os seguintes: lodo e sedimentos, colóides orgânicos, produtos corrosivos de ferro, ferro precipitado, algas, bactérias, areia/sílica, magnésio precipitado, dureza precipitada, flocos de hidróxido de alumínio. Esses e outros componentes podem estar presentes na água *in natura*, sugerindo maiores estudos na determinação do tipo de pré-tratamento a ser usado para proteger as membranas contra incrustações precoces.

Os agentes anti-incrustantes, em geral, são soluções aquosas compostas de ácido policarboxílico, ou ácido poliacrílico, ou ácido 2-propenóico. O mercado oferece uma ampla variedade de anti-incrustantes, alguns deles são rotulados como; Flocon 100, Flocon 135, Flocon 260, Kochtreat antiscalants 250, dentre outros, sendo todos de origem estrangeira.

O emprego destes produtos vem sendo muitas vezes irregular e de interesse estritamente comercial. Observa-se que não há nenhum estudo prévio de mercado para facilitar o uso do produto, bem como de lançamento de produtos químicos, através do concentrado, no meio ambiente. Estes e outros fatores vêm sendo um dos gargalos da aquisição dos produtos, em função dos seus altos custos e utilização inadequada à situação do local. Isso vem levando a um maior número de perdas de membranas antes do tempo, devido às incrustações precoces de sais.

O problema se agrava consideravelmente quando a água de alimentação do sistema de dessalinização contém sílica em teores suficientes para acarretar a formação das incrustações. O teor máximo permitido de sílica na corrente do concentrado é baseado na solubilidade da sílica, que depende do pH e da temperatura (FILMTEC, 2008).

Dentre todas as substâncias conhecidas por apresentarem alto potencial de incrustação, a **sílica** se destaca em função de não haver, até o presente momento, um pré-tratamento considerado adequado e seus depósitos são caracterizados por extrema dificuldade de remoção. Segundo Sheikholeslami (2001), a presença das incrustações de sílica limita a recuperação do sistema de dessalinização, diminuindo a taxa de produção de água dessalinizada, compromete a vida útil das membranas e é praticamente impossível de ser removida ou limpa.

Segundo Ning (2002), a sílica presente nas águas pode ser classificada em três formas: (1) dissolvida e reativa, (2) dissolvida e não reativa também conhecida como sílica coloidal e (3) não dissolvida e não reativa ou sílica particulada. O tipo de sílica presente na água é primordial para entender os tipos de *fouling* (incrustações) que podem vir a ser formados.

Existe uma grande necessidade de se conhecer os fenômenos que regem as incrustações por sílica e de como evitá-las, em função dos graves problemas

que causam nas operações via osmose inversa. O que se tem observado nos sistemas instalados na região é o uso indiscriminado de soluções anti-incrustantes comerciais, sem que haja um estudo mais profundo para determinar a real eficácia desses produtos para águas que contenham sílica.

1.1 – Objetivo geral

O presente trabalho tem como objetivo principal, o desenvolvimento de um pré-tratamento químico, com hidróxido de sódio e ácido clorídrico, visando à remoção da sílica dissolvida e reativa e ajuste de pH de águas salobras *in natura* que são utilizadas nos processos de dessalinização via osmose inversa de pequeno porte.

1.2 – Objetivos específicos

Os objetivos específicos foram propostos em função das qualidades das águas de poços tubulares da região, assim como segue:

- 1.2.1 Avaliar a eficácia do hidróxido de sódio como pré-tratamento para a remoção da sílica em escala de bancada, em função da dureza da solução e a razão da concentração de magnésio e cálcio.
- 1.2.2 Estudar o tempo de decantação do precipitado após a injeção de hidróxido de sódio, em escala de bancada.
- 1.2.3 Validar as condições obtidas nos experimentos de bancada fazendo uso de um sistema de dessalinização piloto (SDP) para águas salobras de poços tubulares.
- 1.2.4 Estudar o percentual de remoção da sílica presente no meio em função das concentrações iônicas de magnésio e cálcio e a influência de outros íons nas águas *in natura* no SDP.
- 1.2.5 Estudar o pré-tratamento químico proposto para remoção da sílica em águas *in natura* que possuam características físico-químicas diferentes.

- 1.2.6 Avaliar o potencial de incrustação de sílica na dessalinização de águas *in natura*, correlacionando à eficiência do pré-tratamento químico proposto neste trabalho de tese.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – Histórico da osmose inversa

O fenômeno de osmose foi descoberto por Abbè Nollet a mais de 200 anos quando se observou o transporte de água através de uma bexiga de porco, a qual cobria a boca de uma garrafa de vinho (LONSDALE, 1982). A primeira membrana sintética foi preparada por Moritz Taube em 1867.

O processo de osmose inversa vem oferecendo um campo de pesquisa com membranas de acetato de celulose (CA) desde meados de 1950 na Universidade da Florida (REID E BRETON, 1959) e na Universidade da Califórnia (LOEB AND SOURIRAJAN, 1963). Loeb e Sourirajan desenvolveram as primeiras membranas com alto desempenho, criando uma estrutura de acetato de celulose assimétrica com rejeição de sais e transporte do fluxo de água. A história e conhecimento desses desenvolvimentos se encontram documentados por vários autores (MERTEN, 1966; SOURIRAJAN, 1970; LOEB, 1981).

A era comercial de membranas de osmose inversa teve início na década de 60 pela Gulf General Atomics (mais tarde conhecida como Fluid Systems Division of Universal Oil Products e atualmente Allied-Signal Corporation) e a Aerojet General, usaram o sistema de acetato de celulose de Loeb-Sourirajan para lançar no mercado o permeador espiral enrolado, sob o financiamento do Departamento do Interior dos Estados Unidos da América de Águas Salinas.

As membranas do tipo fibra oca foram desenvolvidas pela Du Pont nos meados de 1960. Na década de 70, a mesma empresa introduziu no mercado a Permasep B-9 e B-10, permeadores contendo milhões de fibras ocas finas de poliamido aromático assimétrico. Esses tipos de membranas foram capazes de produzir água potável a partir da água do mar. Ainda em 1970, foi introduzido pela Dow Chemical Company e a Toyobo do Japão permeadores de fibra oca de triacetato de celulose.

Os permeadores espiral enrolado de membranas formados por um filme fino de compósito de poliamida foi introduzido pela Fluid System Division e a FilmTec (hoje é uma subsidiária da Dow Chemical Company). A partir da década de 80, tem-se investido no desempenho dessas membranas para aumentar o fluxo de água e rejeição de sais para água salobra e água do mar.

Os tipos de material de membranas que predominam no mercado para várias aplicações são poliamidas, acetato de celulose e triacetato nas configurações de espiral enrolada e fibra oca.

As aplicações dos processos de separação com membranas são inúmeras como, por exemplo: produção de água potável, reuso de águas, alimentos, processo de diálise, produção de água para caldeira, água ultra-pura para aplicações na eletrônica e outras.

2.2 - Classificação de Membranas

A membrana ideal deve apresentar as seguintes características:

- alta taxa de fluxo de água;
- alta rejeição aos sais;
- tolerância ao cloro e a outros oxidantes;
- resistência ao ataque biológico;
- resistência à formação de incrustações (*fouling*) coloidais e materiais em suspensão;
- baixo custo;
- fácil para formar em um filme fino ou fibra oca;
- mecanicamente resistente (p.ex.: tolerante a altas pressões);
- quimicamente estável;
- resistente a altas temperaturas.

2.2.1 - Membranas de Acetato de Celulose

As membranas de acetato de celulose (CA) são moldadas a partir da formulação do diacetato de celulose e triacetato de celulose e da mistura de ambos. Com o aumento da concentração de acetil, a rejeição e estabilidade química aumentam e o fluxo diminui. A estrutura assimétrica de Loeb-Sourirajan é desenvolvida pelo molde da solução de CA a partir do álcool ou éter em um substrato poroso (p.ex. um tecido), onde uma camada fina é criada após sua secagem na superfície do tecido. Uma camada de poros em torno de $0,2\mu\text{m}$ é formada podendo atingir uma espessura de $100\ \mu\text{m}$. Esta técnica pode ser usada quando as membranas são moldadas em formas de tubos e fibras ocas.

As membranas CA apresentam pobre estabilidade química e tendem a hidrolisar-se com o tempo sob a dependência da combinação de temperatura e condições de pH. Elas podem operar continuamente na faixa de temperaturas de 0° a $30^\circ\ \text{C}$ e pH na faixa de 4,0 a 6,5. São resistentes a ataques biológicos, mas não resistem à exposição contínua de agentes oxidantes (p.ex.: cloro). Como resultado da baixa estabilidade das membranas CA, ocorre uma tendência de diminuição da rejeição de sais com o tempo. A popularidade deste material é em função das diferentes fontes disponíveis e o baixo custo.

2.2.2 - Membranas Aromáticas Poliamida (Aramida)

As membranas aromática poliamida (RICHTER e HOEHN, 1971) foram as primeiras a serem fabricadas pela Du Pont na forma de fibra oca. As fibras são produzidas por soluções *spinning* (técnica de fiação). Uma camada densa é formada na faixa de $0,1$ a $1,0\ \mu\text{m}$ de espessura, formada a partir de sua superfície externa sob o efeito controlado da evaporação do solvente *spinning*. Esse tipo de membrana é caracterizado por excelente estabilidade química quando comparada com membrana CA. Elas podem operar sob efeito contínuo de temperatura de 0° a 35°C e pH na faixa de 4 a 11, todavia são sensíveis a ataques biológicos e efeitos de agentes oxidantes; nestes casos há necessidade da remoção do cloro da água de alimentação.

2.2.3 - Membranas de Compósito de Filme Fino (TFC)

Em sua estrutura, uma camada ultrafina de aproximadamente 0,2 μm é formada na superfície de uma substância de polisulfona microporosa que foi moldada em uma superfície de um tecido que serve como suporte mecânico. A camada de polisulfona é criada no local pela interface técnica de polimerização com poliamidas.

A vantagem da membrana de compósito de filme fino (TFC) é sua alta estabilidade e habilidade em produzir fluxo de alta vazão e com alta rejeição de sais sob moderadas pressões e ainda apresentar resistência a ataques biológicos. Podem operar na faixa de temperatura de 0° a 40°C e pH na faixa de 2 a 12. Também apresentam baixas resistências ao cloro e outros agentes oxidantes.

Os cartuchos de membranas espirais são os mais utilizados em aplicações de osmose inversa. Normalmente são do tipo TFC (Thin Film Composite) fabricados em poliamida, com rejeição de sais superior a 99%. As membranas em poliamida TFC consistem de uma camada suporte (porosa) e uma camada densa de um filme fino que é uma pele de membrana trançada, formada no local sobre a camada suporte, normalmente feita em polisulfona. Este processo de fabricação das membranas possibilita o aproveitamento das propriedades do suporte e da pele (rejeição de sais).

A membrana de compósito de filme fino é caracterizada pela grande vazão específica de água e maior rejeição de sais que as membranas de acetato de celulose. Cada elemento de membrana consiste de um envelope de filme e um espaçador, enrolado ao redor de um tubo central que é o coletor da água permeada, conforme mostra a Figura 2.1

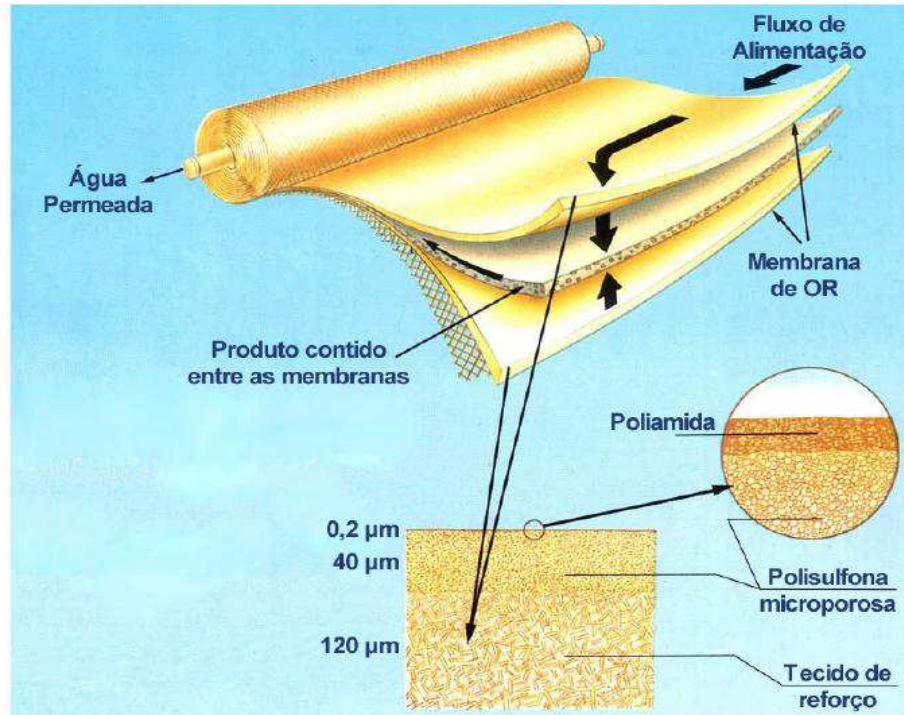


Figura 2.1: Membranas em poliamida TFC – Fonte: Dow (2004)

2.3 - Processos de separação com membranas

Os processos de separação por membranas com transporte de uma dada espécie, ocorrem devido à existência de uma força motriz. Nos processos de separação com membranas como microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose inversa (OI), a força motriz é o gradiente de pressão.

A classificação da porosidade e pressão de operação das membranas citadas anteriormente é apresentada na Tabela 2.1.

Existe outro processo de separação por membrana que utiliza como força motriz o potencial elétrico: denominado eletrodialise (ED). A ED é uma tecnologia de separação por membrana que leva em conta a troca de íons eletricamente conduzida da qual é capaz de separar, concentrar e purificar íons selecionados de misturas aquosas (BUROS, 1990).

Tabela 2.1 – Porosidade de membranas e pressões de operação usuais em PSM (Fonte SCHNEIDER e TSUTIYA, 2001; HABERT et al., 1997).

Membrana	Porosidade	Pressão (kgf/cm ²)
Microfiltração	0,05 µm – 5,0µm	< 2,00
Ultrafiltração	3,0 nm – 50,0 nm	2,00 – 10,00
Nanofiltração	1,0 nm – 4,0 nm	5,00 – 41,00
Osmose inversa	0,1 nm – 1,0 nm	8,00 – 204,00

Na Figura 2.2 são apresentadas as principais características dos processos com membranas que utilizam a diferença de pressão como força motriz.

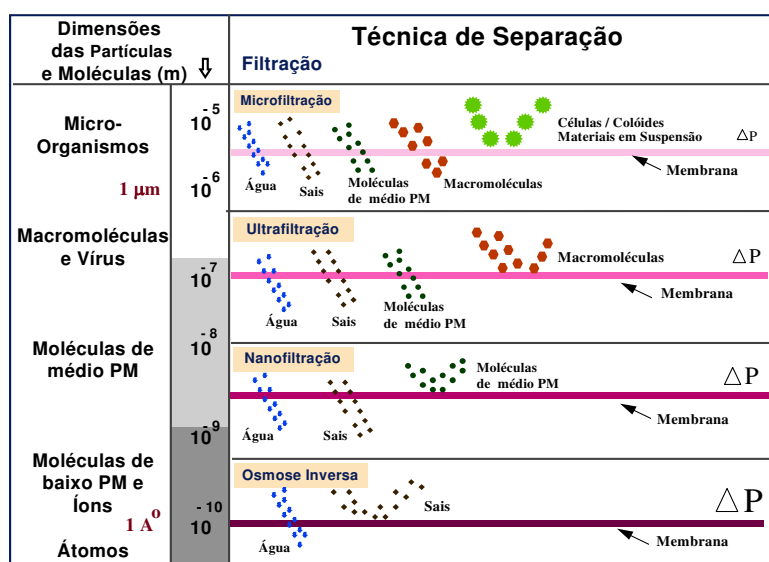


Figura 2.2: Principais características das técnicas de separação com membranas que utilizam diferença de pressão como força motriz (HABERT et al., 1997).

A microfiltração é o processo de separação com membranas mais próximo da filtração clássica. Utiliza membranas com diâmetros médios de poros na faixa entre 0,05 e 5,0 µm, são processos indicados para retenção de materiais em suspensão e emulsão. A pressão aplicada não ultrapassa 2,00 kgf/cm². Uma das aplicações da microfiltração é no pré-tratamento utilizado no processo de OI (SILVEIRA, 1999).

A ultrafiltração (UF) é um processo de separação por membranas utilizado quando se deseja purificar e fracionar soluções contendo macromoléculas. As

membranas de UF apresentam diâmetros médios de poros na faixa de 3,0 a 50,0 nm. Como os poros das membranas de UF são menores, então a diferença de pressão varia na faixa de 2,0 a 10,0 kgf/cm². A UF tem uma relação muito grande com a osmose inversa, pois ambas necessitam de agitação na interface fluido/membrana, limitando a polarização do concentrado. A UF é largamente utilizada na indústria de alimentos, bebidas e laticínios, assim como em aplicações na biotecnologia e na área médica (HABERT et. al.,1997).

A nanofiltração compreende um processo de membranas, no qual as partículas rejeitadas situam-se na faixa de 20 a 1000 Da. Este processo atua no setor entre a UF e a OI. Todas as moléculas orgânicas com elevado peso molecular são rejeitadas. Os sais dissolvidos constituídos por íons monovalentes têm taxas de rejeição de 30 a 85%, muito inferiores aos das membranas de OI, tanto que a NF não é considerada uma tecnologia de dessalinização (SCHNEIDER e TSUTIYA, 2001). A NF é empregada para: redução de dureza, remoção de cor, purificação de enzimas entre outros.

A osmose inversa é uma operação unitária que, através de membranas semipermeáveis e com auxílio de um gradiente de pressão, pode rejeitar sais inorgânicos de baixo peso molecular e também pequenas moléculas orgânica, menores que 200 Da. As moléculas de água, por outro lado, passam livremente através da superfície da membrana, criando uma corrente de água purificada. A parcela restante da água de alimentação que não atravessa a membrana, conhecida como concentrado ou rejeito leva consigo os compostos rejeitados pela mesma. As rejeições típicas de sais dissolvidos atingem a marca de 95 a 99%. (DOW LATIN QUÍMICA, 1996).

Em resumo, pode-se dizer que a MF, a UF, a NF e a OI são processos de separação por membranas, os quais diferem entre si na dimensão física do material retido pela membrana.

Em função da natureza, do tipo de soluto e da presença ou não de partículas em suspensão, membranas com diferentes tamanhos e distribuição de poros ou mesmo densas são empregadas, caracterizando os processos anteriormente descritos.

Os sistemas de separação por membranas ocorrem através de um método denominado de fluxo cruzado e compreende a utilização de uma corrente de alimentação pressurizada fluindo paralelamente à superfície da membrana. Esta corrente de alimentação é dividida em duas correntes de saída; a solução que passou através da superfície da membrana (produto) e a corrente concentrada remanescente (concentrado) (HABERT et al., 1997), como pode-se observar na Figura 2.3.

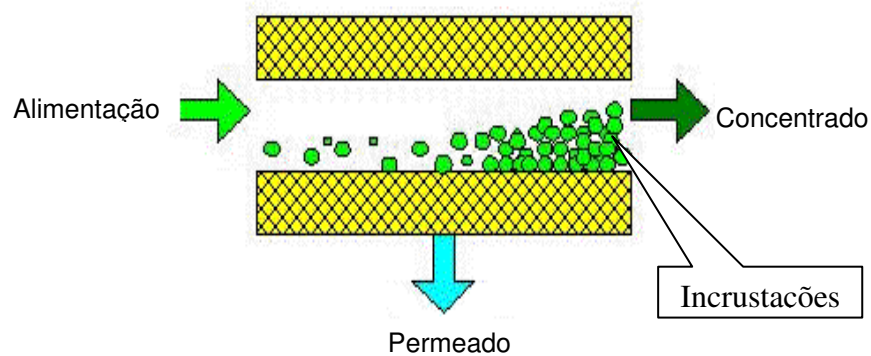


Figura 2.3 - Modelo de filtração de fluxo cruzado (Fonte: SOUSA, 2003).

2.4 - Dessalinização via osmose inversa

A palavra osmose vem do grego (osmós) e significa "impulso". A osmose ocorre quando duas soluções salinas de concentrações diferentes encontram-se separadas por uma membrana semipermeável. Neste caso, a água (solvente) da solução menos concentrada tenderá a passar para o lado da solução de maior salinidade. Com isto, esta solução mais concentrada, ao receber mais solvente se dilui, num processo impulsionado por uma grandeza chamada pressão osmótica, até que as duas soluções atinjam concentrações iguais. Para melhor entender o fenômeno recorre-se à Figura 2.4.

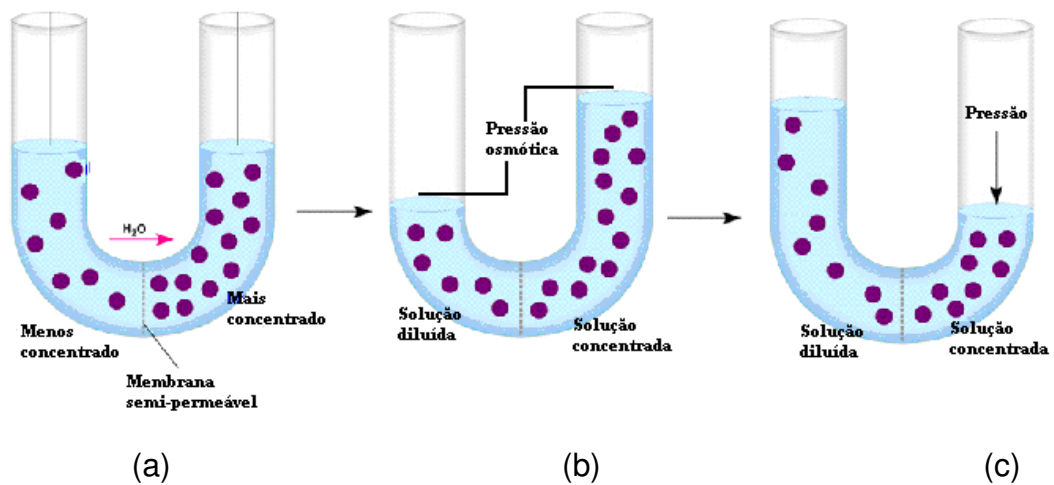


Figura 2.4 - Representação do processo de osmose e osmose inversa: (a) duas soluções, uma salina e outra sem sal, separadas por uma membrana semipermeável; (b) a água pura dilui a salgada até que seja atingido o equilíbrio osmótico; (c) a aplicação de uma pressão superior à diferença de pressão hidrostática inverte o processo. (KERR et al., 2001).

A OI é utilizada para dessalinizar águas salinas e/ou salobras, utilizando membranas semipermeáveis sintéticas. A pressão aplicada deve superar a pressão osmótica da solução para separar os sais da água (Figura 2.4). Na prática, a pressão de operação deve superar também a resistência da membrana, a resistência da zona de polarização de concentração e a resistência interna do equipamento. As pressões de operação reais são, portanto, mais elevadas do que a pressão osmótica da solução. A principal função das membranas é a rejeição de sais, que depende da temperatura, pressão, pH, concentração de sal e rendimento (SCHNEIDER e TSUTIYA, 2001).

2.5 - Principais parâmetros do processo de dessalinização

Os principais parâmetros do processo de dessalinização via OI são aqueles que estão relacionados com a produtividade do sistema, quantidade de sais extraída em função da qualidade da água de alimentação, faixa de pressão de operação e consumo de energia.

2.5.1 - Fluxo do permeado

O fluxo do permeado do processo de dessalinização depende diretamente de vários fatores, como por exemplo, a qualidade da água de alimentação em termos de concentração de sais dissolvidos e outras substâncias de natureza orgânica. A formação dessas substâncias próxima à superfície da membrana impede a permeação durante o processo, conseqüentemente, altera as diferenças de pressões da alimentação e osmótica do sistema.

O fluxo do permeado através de uma membrana de osmose inversa é proporcional à variação de pressão osmótica e hidráulica e pode ser representado pela Equação 2.1 (TAYLOR e JACOBS, 1996).

$$J_p = K_a (\Delta P - \Delta \pi) = \frac{Q_p}{A} \quad (2.1)$$

Onde: J_p : fluxo do permeado ($L/m^2 h$); K_a : coeficiente de permeação de água ($L/m^2 h \text{ kgf/cm}^2$); ΔP : gradiente de pressão hidráulica (kgf/cm^2); $\Delta \pi$: gradiente de pressão osmótica (kgf/cm^2); Q_p : vazão de permeado e A : área ativa da membrana (m^2).

O transporte de sais através da membrana é proporcional à concentração ou diferença de potencial químico; depende da diferença de concentração e independe da pressão aplicada ao sistema, que pode ser representado pela seguinte Equação:

$$J_s = K_s \Delta C \quad (2.2)$$

onde: J_s : fluxo mássico do soluto ($\text{kg/m}^2 h$); K_s coeficiente de permeação do soluto (m/s); ΔC : diferença de concentração de sais (mg/L).

ΔP , $\Delta \pi$ e ΔC são dados por:

$$\Delta P = \left[\frac{(P_a + P_c)}{2} - P_p \right] \quad (2.3)$$

$$\Delta \pi = \left[\frac{\pi_a + \pi_c}{2} - \pi_p \right] \quad (2.4)$$

$$\Delta C = \left[\frac{(C_a + C_c)}{2} - C_p \right] \quad (2.5)$$

Onde, P_a , P_c e P_p são as pressões de alimentação, do concentrado e do permeado, respectivamente (kgf/cm^2). π_a , π_c e π_p são as pressões osmóticas da alimentação, do concentrado e do permeado, respectivamente (kgf/cm^2). C_a , C_c e C_p são as concentrações da alimentação, do concentrado e do permeado, respectivamente (mg/L) (TAYLOR e JACOBS, 1996).

2.5.2 - Pressão Osmótica

A pressão osmótica depende da concentração de solutos, temperatura da solução e do tipo de íons presentes. Quanto maior for a concentração da solução, maior será o valor da pressão osmótica dessa solução. Para soluções diluídas, a pressão osmótica pode ser calculada pela equação de Van't Hoff (Equação 2.6) (BRANDT et al., 1993).

$$\pi = \sum v_i c_i RT \quad (2.6)$$

Onde: π : pressão osmótica da solução iônica (kgf/cm^2); v_i : nº de íons formados na dissociação do soluto; c_i : concentração molar do soluto (mol/L); R : constante universal dos gases ($\text{kgf.L/cm}^2\text{mol.K}$) e T : temperatura absoluta (K).

2.5.3 - Recuperação

A recuperação do sistema refere-se à percentagem da água de alimentação convertida em água permeada e depende de vários fatores, como a

formação de incrustação na superfície das membranas, a pressão osmótica e a qualidade da água de alimentação do sistema.

A recuperação de um sistema pode ser definida de acordo com a Equação 2.7 (TAYLOR e JACOBS, 1996).

$$R(\%) = \frac{Q_p}{Q_a} \times 100 = \frac{Q_p}{Q_p + Q_c} \times 100 \quad (2.7)$$

Onde: R: recuperação do sistema (%); Q_p : vazão de permeado (m^3/h); Q_a : vazão de alimentação (m^3/h) e Q_c : vazão do concentrado (m^3/h).

A recuperação máxima em qualquer instalação de OI, depende dos sais presentes na água de alimentação e de sua tendência a se precipitar na superfície da membrana. Com o aumento do nível de recuperação do sistema, mais água é convertida em produto. Isto reduz o volume da água a ser rejeitada e, conseqüentemente, aumenta o valor da concentração de sais dissolvidos na corrente de rejeito, assim como a possibilidade de sua precipitação na superfície da membrana (DOW LATIN America, 1996).

2.5.4 - Balanço de Massa

A Equação 2.8 apresenta o balanço de massa para um sistema de dessalinização.

$$Q_a C_a = Q_p C_p + Q_c C_c \quad (2.8)$$

Onde: Q_a : vazão de alimentação (m^3/h); C_a : concentração inicial de sais dissolvidos na corrente de alimentação (mg/L); Q_p : vazão do produto (m^3/h); C_p : concentração de sais dissolvidos na corrente de produto (mg/L); Q_c : vazão do concentrado (m^3/h) e C_c : concentração de sais dissolvidos na corrente de concentrado (mg/L)

A concentração de sais dissolvidos na corrente do concentrado é matematicamente estimada, a partir da Equação 2.8:

$$C_c = \frac{Q_a C_a - Q_p C_p}{Q_c} = \frac{C_a - RC_p}{Q_c / Q_a} \quad (2.9)$$

Logo, tem-se a concentração de sais na corrente do concentrado, estimada pela equação a seguir:

$$C_c = \frac{C_a - RC_p}{1 - R} \quad (2.10)$$

Onde: C_c : concentração de sais do concentrado (mg/L); C_a : concentração de sais na alimentação (mg/L); C_p : concentração do permeado (mg/L) e R : recuperação do sistema (%).

2.5.5 - Rejeição de Sais

A rejeição de sais (RS) fornece a capacidade da membrana de rejeitar os sais dissolvidos durante a permeação da água (SILVEIRA, 1999) e pode ser definida como:

$$RS(\%) = \frac{C_a - C_p}{C_a} \times 100 = \left(1 - \frac{C_p}{C_a}\right) \times 100 \quad (2.11)$$

Onde: RS: rejeição de sais (%), C_a : concentração de sais na alimentação (mg/L) e C_p : concentração de sais no permeado (mg/L).

A rejeição de sais indica a efetividade de remoção de sais e outras espécies químicas pela membrana, possuindo valores que variam de 90 a 99,8 % para a maioria dos íons existentes na água (HYDRANAUTICS, 2002).

Vários fatores influenciam na rejeição de solutos por membranas, tais como: dimensões do soluto, morfologia dos componentes retidos pela membrana,

tamanho dos poros da membrana, propriedades químicas da solução a ser filtrada e fatores hidrodinâmicos, que determinam a tensão de arraste e as forças de cisalhamento na superfície da membrana (SCHNEIDER e TSUTIYA, 2001).

2.5.6 - Passagem de sais (PS)

A passagem de sais é oposta à rejeição de sais e representa a porcentagem do sal na água de alimentação que atravessa a membrana. Ela é calculada de acordo com a Equação 2.12 (BRANDT et al., 1993):

$$PS(\%) = \left(\frac{C_p}{C_a} \right) * 100 \quad (2.12)$$

Onde: PS: taxa de passagem de sais (%); C_a : concentração inicial de sais dissolvidos na corrente de alimentação (mg/l); C_p : concentração de soluto na corrente de permeado (mg/L).

2.6 - O Pré-tratamento da osmose inversa

Na dessalinização de águas, a osmose inversa, do ponto de vista técnico e econômico, é um dos processos mais versáteis podendo ser usado numa ampla faixa de concentração de sais dissolvidos. Para que se obtenha um desempenho adequado, visando o aumento da produção de água potável e do tempo de vida das membranas, antes do processo de osmose inversa, a água retirada do subsolo ou da superfície deve ser pré-tratada.

O objetivo do pré-tratamento é proteger o sistema de membranas na remoção de materiais suspensos e colóides, evitar a proliferação biológica e a formação de incrustações de sais em geral.

A ineficiência ou inexistência do pré-tratamento pode levar a uma série de problemas operacionais durante o processo de dessalinização, como por exemplo: altas taxas de incrustações nas membranas, alta frequência de limpeza química de membranas, baixas taxas de recuperação, alta pressão de operação,

diminuição da qualidade da água permeada e redução da vida útil dos elementos de membrana, todos esses fatores afetam diretamente os custos envolvidos no processo. (WOLF et al, 2005)

O pré-tratamento convencionalmente utilizado consiste de uma filtração simples, adição de ácidos e/ou outros componentes que controlem a precipitação de sais parcialmente insolúveis, como carbonato de cálcio, sulfato de cálcio, sílica e sulfato de bário, e adição de reagentes que reduzam o crescimento microbiano (*biofouling*). Além disso, o pH e o teor de agentes redutores deve ser controlado antes da água de alimentação ser introduzida no módulo de permeação.

Uma alternativa para simplificar a operação e prolongar o tempo de vida útil dos permeadores é a utilização de outro processo com membranas, a microfiltração, como uma das etapas do pré-tratamento (BREHANT, 2002; VIAL, 2002 e GABELICH, 2003). Este processo utiliza membrana microporosas, com tamanho máximo de poro de 0,2 μm , que não permitem a passagem de microrganismos, partículas coloidais e sólidos suspensos. A principal vantagem está associada à retenção de microrganismos, os quais tendem a se depositar na superfície da membrana, formando um filme (biofilme) que limita a permeação da água e leva a necessidade de aumento da pressão de operação, ou eventualmente, limpeza ou mesmo substituição dos módulos de membranas.

A superfície da membrana pode incrustar através de materiais coloidais, orgânicos, óxidos de metais ou hidroxilas, desenvolvimento de microorganismos, e por precipitação (*scaling*) de sais solúveis a partir do concentrado. Os materiais coloidais são usualmente argilas muito finas; os orgânicos são do tipo óleos hidrocarbonetos/graxas, ácidos húmico e tânico; os óxidos de metais e as hidroxilas são geralmente de ferro, manganês e alumínio. A presença de sólidos suspensos na água, como lama, sedimentos argilosos e outros, tendem a causar uma obstrução espessa e pegajosa na superfície da membrana (MATSUURA e SOURIRAJAN 1985; AMJAD 1993; PAUL, 1990).

2.7 - Indicadores de Incrustações

O desempenho de um sistema de membranas depende diretamente da forma como foi projetado o sistema em função da qualidade da água de

alimentação. Sabe-se que há uma tendência em função do tempo de operação dos componentes presentes na água de alimentação bloquear as membranas. O desempenho dos sistemas de membranas, custo de operação, exigências de pré-tratamento, freqüência de limpezas são afetados por estes bloqueios nas membranas (TAYLOR, 1996).

A fonte dos sedimentos ou dos colóides nas águas de alimentação de sistemas de OI é variada e incluem freqüentemente bactérias, argila, sílica coloidal, e os produtos da corrosão a partir do ferro. Produtos químicos usados na clarificação de águas como alumínio, cloreto férrico, polieletrólitos catiônicos também podem causar sujeira nas membranas e não são removidos com filtração (FILMTEC, 1995).

As Figuras 2.5 a 2.8 (AMJAD, 1993) ilustram os exemplos de depósitos que se encontram normalmente nas superfícies das membranas.



Figura 2.5 - Microscopia eletrônica de varredura de sílica (5.000X)



Figura 2.6 - Microscopia eletrônica de varredura de argila (1.000X)



Figura 2.7 - Microscopia eletrônica de varredura de cristais de sulfato de cálcio hidratado (1.000X)

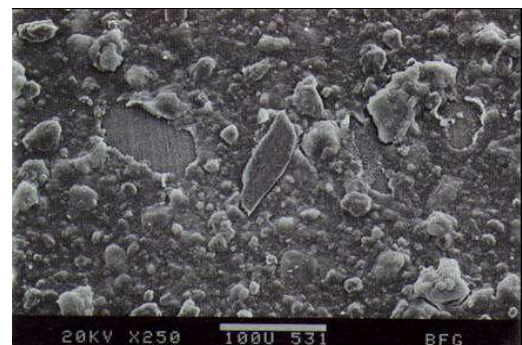


Figura 2.8 - Microscopia eletrônica de varredura de quatro componentes (argila, óxido de ferro, sílica e cristais de sulfato de cálcio) em miliporos de filtro (250X)

2.7.1 - Índice de Densidade de Sedimentos (IDS)

A tendência de bloqueio das membranas pode ser avaliada em testes específicos de determinação de índices de incrustação. O índice mais utilizado é o Índice de Densidade de Sedimentos (IDS).

O equipamento básico, conforme mostra a Figura 2.9 consiste de um sistema de filtração pressurizada equipado com filtros de $0,45\mu\text{m}$ de porosidade e diâmetro de 47mm. A amostra deve ser filtrada a uma pressão de 30 psig ($2,1\text{kgf/cm}^2$) (TAYLOR, 1996).

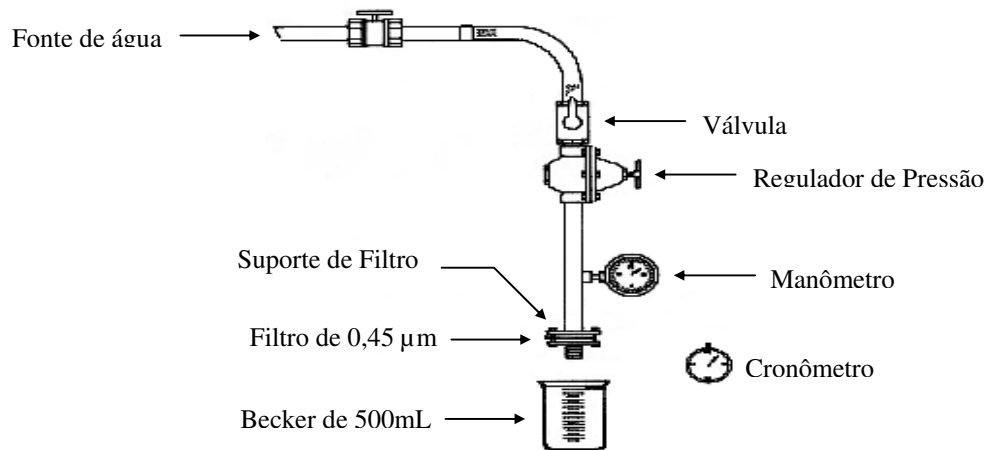


Figura 2.9: Equipamento básico para medida do IDS (AMJAD, 1993).

O IDS é calculado a partir de três intervalos de tempo: o primeiro intervalo (t_i) é o tempo necessário para a coleta dos primeiros 500 mL de permeado, o segundo intervalo (t_f) é o tempo necessário para a coleta dos últimos 500 mL de permeado. O terceiro intervalo de tempo (t_t) varia de 5, 10 ou 15 min, o qual é intervalo de tempo entre o término da coleta dos primeiros 500 mL de permeado e o início da coleta dos próximos 500 mL de permeado. O tempo padrão para o t_t é 15 min. O IDS é determinado através da Equação 2.13 (TAYLOR, 1996):

$$IDS = \frac{100 \left[1 - \left(\frac{t_i}{t_f} \right) \right]}{t_i} \quad (2.13)$$

O teste de IDS é um teste de *fouling* por filtração frontal. Esse teste não reflete com exatidão as condições de acúmulo de material em sistemas operados por filtração tangencial, ou em sistemas de filtração frontal com retrolavagem periódica da membrana (SCHNEIDER e TSUTIYA, 2001).

Em geral, os sistemas de OI que operam com fontes de água de alimentação com valores de IDS menores que 1,0 se encontram funcionando há anos sem problemas, aqueles que operam com fontes que tem valores de IDS menores que 3 funcionam por meses sem necessidade da limpeza da membrana. Entretanto, os sistemas que operam em fontes de água com valores de IDS entre 3,0 e 5,0 são limpos regularmente e considerados sistemas problemáticos. Valores de IDS acima de 5,0 não são aceitáveis (AMJAD, 1993).

A determinação do IDS é essencial em todos os projetos de membranas, mas assume importância especial em sistemas de NF e OI, onde a qualidade da água de alimentação deve atender a valores máximos com respeito aos índices de *fouling* estipulados pelos fabricantes. Águas com índices excessivos de *fouling* podem causar o bloqueio irreversível de módulos espirais, e devem ser submetidas a algum tipo de pré-tratamento que produza um efluente com características adequadas, para processamento por membranas (SCHNEIDER e TSUTIYA, 2001).

Geralmente, os fabricantes de membranas especificam a faixa de operação de IDS para suas membranas. Existem várias técnicas disponíveis para levar o IDS requerido, fazendo uso de sistemas de filtros multi-meios ou combinação com coagulantes.

2.7.2 - Índice de saturação de Langelier (ISL)

Para evitar a formação de incrustações de carbonato de cálcio, comumente se usa a injeção de ácido clorídrico na água de alimentação, que converte o

carbonato para dióxido de carbono. Esse tipo de pré-tratamento leva o Índice de Saturação de Langelier (ISL) ou o Índice de Estabilidade de Stiff e Davis do concentrado do sistema de dessalinização a tornarem-se negativos (STRANTZ, 1982).

Em algumas situações a injeção ácida no pré-tratamento pode ser minimizada ou eliminada por abrandadores para reduzir a dureza (cálcio e magnésio) ou por adição de inibidores poliméricos orgânicos que tem a função de retardar a precipitação. Normalmente, a escala do potencial de incrustação destes materiais pode ser estimado pelas suas constantes de solubilidades na corrente do concentrado e podem ser retardados pela adição de inibidores ou pela redução da recuperação do sistema.

O ISL é um parâmetro usado para prever a estabilidade do carbonato de cálcio da água, isto é, se uma água irá precipitar, dissolver ou ficar em equilíbrio com o carbonato de cálcio (EDSTROM, 2003).

A avaliação do risco de formação de precipitados de carbonato de cálcio em águas salobras com sólidos totais dissolvidos (STD) até 10.000 mg/L é avaliado através do valor do ISL, enquanto que, o Índice de Estabilidade de Stiff e Davis (S&DSI) é utilizado em água de salinidades altas (FILMTEC, 1995; SCHNEIDER e TSUTIYA, 2001). Os dois índices são calculados pela mesma fórmula (Equação 2.14), mas diferem no fator de correção da salinidade, que no ISL é baseado no STD da solução e no S&DSI, no poder iônico da solução (SCHNEIDER e TSUTIYA, 2001).

$$ISL, S \text{ \& } DSI = pH_c - pH_s \quad (2.14)$$

Onde ISL: Índice de Saturação de Langelier; S&DSI: Índice de Estabilidade de Stiff e Davis; pH_c : pH do concentrado; pH_s : pH no qual o concentrado fica saturado com $CaCO_3$.

O pH_s é calculado pelas seguintes equações (SCHNEIDER e TSUTIYA, 2001):

$$ISL: pH_s = pCa + palc + C(STD) \quad (2.15)$$

$$S \text{ \& } DSI: pH_s = pCa + palc + K(I) \quad (2.16)$$

Onde pCa e palc são os logaritmos negativos da concentração de Ca^{2+} e da alcalinidade (na forma de $CaCO_3$), respectivamente. O fator de correção C é calculado a partir da concentração de sólidos totais dissolvidos, enquanto que o fator de correção K é determinado a partir da força iônica da solução. Os fatores de correção C e K podem ser obtidos a partir de gráficos com base no cálculo das concentrações dos componentes no concentrado ou na superfície da membrana.

O pH_s também pode ser calculado através da equação (MINDLER, 1986):

$$pH_s = (9,3 + A + B) - (C + D) \quad (2.17)$$

Onde:

$$A = \frac{(\text{Log}[STD] - 1)}{10} \quad (2.18)$$

$$B = -13,12 * \text{Log}[^{\circ}C + 273] + 34,55 \quad (2.19)$$

$$C = \text{Log}[Ca^{+2} \text{ como } CaCO_3] - 0,4 \quad (2.20)$$

$$D = \text{Log}[Alcalinidade \text{ como } CaCO_3] \quad (2.21)$$

Neste caso, A é um fator que depende da concentração total de sólidos dissolvidos, B depende da temperatura, o fator C depende da concentração de cálcio, e D é um fator que depende da alcalinidade (MINDLER, 1986).

Valores de ISL *negativos* indicam que não há potencial de precipitação de carbonato de cálcio. Se o ISL for *positivo*, indica que a precipitação do carbonato de cálcio poderá ocorrer. Para valores de índice cada vez mais positivos, o potencial de precipitação aumenta (NING, 2002; EDSTROM, 2003).

Para valores de ISL iguais a zero, não haverá potencial de precipitação do carbonato de cálcio, mas pequenas variações de concentração e temperatura podem mudar o índice (EDSTROM, 2003).

Para evitar a precipitação de carbonato de cálcio, os índices ISL e S&DSI da água de alimentação devem ser negativos. Quando é feita correção de pH ou adição de anti-incrustante, os valores de ISL e S&DSI devem ficar abaixo dos valores estipulados para esses tratamentos, geralmente entre 1,0 e 1,5 (SCHNEIDER e TSUTIYA, 2001). O ISL e o S&DSI são usados por alguns fabricantes de membranas de OI para auxiliar o uso de produtos químicos no pré-tratamento da água de alimentação (NING, 2002).

É importante ressaltar que o potencial de formação de precipitado químico na superfície da membrana não é condicionado somente pela composição química da água bruta. O uso de cloreto férrico ou sais de alumínio na etapa de coagulação em processos de pré-tratamento pode comprometer seriamente o fluxo das membranas de OI ou de NF pela formação de precipitados químicos (SCHNEIDER e TSUTIYA, 2001).

2.7.3 - Indicadores de incrustações de sulfatos

Para determinar o potencial de incrustação de sulfato de cálcio, CaSO_4 , tem-se que comparar o valor do produto iônico da água do concentrado, I_{p_c} , com o produto de solubilidade, K_{s_c} , do concentrado nas mesmas condições. Utilizam-se as seguintes equações (FILMTEC, 1995):

$$I_{p_c} = \left[(Ca^{+2})_a * (SO_4^{-2})_a \right] * FC \quad (2.22)$$

$$K_{s_c} = \gamma_{Ca} [Ca^{+2}] * \gamma_{SO_4} [SO_4^{-2}] \quad (2.23)$$

onde: $[Ca^{+2}]$ e $[SO_4^{-2}]$: concentração molar do respectivo componente; γ : coeficiente de atividade dos componentes do sal na solução e Fator de Concentração; ($FC = 1/(1-R)$).

Os coeficientes de atividade γ são unitários para solução com baixas concentrações de sais (água doce). Em águas salobras e salinas, estes coeficientes devem ser corrigidos, por exemplo, através da equação de Debye-Hückel, que determina a relação entre o logaritmo do coeficiente de atividade, as cargas elétricas dos componentes do sal (z,y) e a força iônica da solução (I) (STUMM, 1996; VAN DE LISDONK et al, 2000).

$$\log \gamma_{ab} = -0,509zy\sqrt{I} \quad (2.24)$$

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2 \quad (2.25)$$

Se $l_{pc} \geq K_{sc}$; ocorre formação de incrustação e um ajuste é requerido.

O cálculo do potencial de incrustação de sulfato de bário e sulfato de estrôncio é análogo ao procedimento escrito para o sulfato cálcio. Para o sulfato de estrôncio se o $l_{pc} \geq 0,8K_{sc}$: ocorre formação de incrustação e um ajuste é requerido.

2.7.4- Estimativa do potencial de incrustação da sílica

O potencial de *scaling* de sílica existe quando a concentração da sílica dissolvida excede o limite de solubilidade da sílica para uma dada condição operacional. Uma vez incrustada, é bastante difícil remover a sílica sem provocar danos à membrana (BREMERE, 2000).

A solubilidade da sílica varia largamente com a temperatura e pH do meio, a presença de sais também afeta sua solubilidade. Em soluções de baixas concentrações de sílica, na faixa de 50 mg/L, a solução não se encontra supersaturada, não há polimerização no seio da solução, mas o efeito da concentração de polarização na superfície da membrana existe, podendo ocorrer precipitação de sílica monomérica (SHEIKHOLESLAMI et al, 2001b).

Segundo Semiat (2001) os limites de *scaling* de sílica são difíceis de prever, pois são influenciados por um grande número de parâmetros e, além

disso, o complexo processo de deposição da sílica ainda não é totalmente compreendido.

Ainda segundo Semiat (2001) os dados do “seio” da solução são, na grande maioria das vezes, diferentes das condições na superfície da membrana em função da concentração de polarização. O fenômeno de *scaling* em OI é governado pelas condições de supersaturação que prevalecem na superfície da membrana.

A concentração de polarização se refere ao gradiente de concentração na superfície da membrana criado por uma pequena taxa de re-diluição do sal que fica próximo à superfície após a permeação da água. A extensão da concentração de polarização depende da turbulência no seio da solução. Tem sido estimado, que para um elemento de membrana em *spiral wound*, a concentração de sais na superfície da membrana é de 13 a 20% maior que no seio da solução (BYRNE, 2002, p 158).

De acordo com Byrne (2002, p 168) quando a concentração da sílica na corrente do concentrado é superior a 20 mg/L, seu potencial de formação de *scaling* precisa de avaliado e controlado.

Em FILMTEC (2008) encontra-se uma metodologia proposta para calcular o potencial de *scaling* da sílica, considerando-se os seguintes dados da água de alimentação do sistema:

- concentração de sílica (mg/L);
- temperatura (°C);
- pH;
- alcalinidade total (mg/L de CaCO₃).

Essa metodologia faz uso de três Figuras, que se encontram disponíveis no Anexo A desse trabalho, são as Figuras 1A, 2A e 3A.

Calcula-se a recuperação do sistema através da equação 2.7; em seguida estima-se a concentração na corrente do concentrado.

$$SiO_2c = SiO_2 \cdot \left(\frac{1}{1-R} \right) \quad (2.26)$$

Com os dados de pH e alcalinidade total da solução, estima-se a concentração de CO₂ dissolvida no meio, que é considerada idêntica tanto na alimentação como no concentrado; esta estimativa é realizada utilizando-se a Figura 1A.

Calcula-se a alcalinidade total na corrente do concentrado.

$$Alc_c = Alc \cdot \left(\frac{1}{1-R} \right) \quad (2.27)$$

Através do CO₂ estimado e da alcalinidade do concentrado calculada, estima-se o pH na corrente do concentrado; novamente utiliza-se a Figura 1A.

Em seguida, estima-se a solubilidade da sílica na temperatura de operação do processo, através da Figura 2A.

Como o pH da solução afeta diretamente a solubilidade da sílica, estima-se um fator de correção (FC), através da Figura 3A, com este fator calcula-se a solubilidade da sílica corrigida - (S)SiO₂Corr.

$$(S)SiO_2corr = FC \cdot SSiO_2 \quad (2.28)$$

Realiza-se uma comparação entre a concentração da sílica na corrente do concentrado e a solubilidade da sílica corrigida. Se for maior, o *scaling* de sílica pode ocorrer, e se faz necessário um ajuste nas condições operacionais e/ou um pré-tratamento para remoção da sílica.

Essa metodologia para cálculo do potencial de *scaling* da sílica possui uma séria limitação uma vez que estima ou calcula dados referentes ao seio da solução, desprezando os efeitos da concentração de polarização. Sabe-se que a formação das incrustações durante o processo de OI é regido pela supersaturação na superfície da membrana.

2.8 – A sílica e suas formas

A sílica é um dos principais constituintes da crosta terrestre. Na natureza, a sílica pode ocorrer na forma cristalina, como por exemplo: quartzo, cristobalita e tridimita, bem como na forma amorfa, possui baixa solubilidade na água na ordem de 6,0 mg/L SiO₂. A sílica amorfa é um termo usado para qualquer sílica pobre em estrutura cristalina e apresenta alta solubilidade na faixa de 100 mg/L a 140 mg/L. O silício é um dos elementos mais abundantes na crosta terrestre, sendo excedido apenas pelo oxigênio. Mais de 95% do volume da crosta terrestre é formado por quartzo e outras rochas silicatadas (NING, 2002).

Os óxidos de muitos metais reagem com a água para formar bases e os óxidos de não metais reagem com a água formando ácidos. Assim sendo, a sílica, SiO₂, reage com a água e forma o ácido silícico, H₄SiO₄ (FAURE, 1991).

O ácido silícico, H₄SiO₄ ou Si(OH)₄, também conhecido como ácido ortossilícico, ácido monossilícico ou monômero do ácido silícico é um ácido tetravalente fraco cujos valores de pKa são 9,9, 11,8 e 12. Ele representa a principal forma em que a sílica se encontra nas águas naturais (NING, 2002). Outra forma que se pode encontrar a sílica dissolvida na água é como ácido metossilícico, H₂SiO₃ (SHEIKHOLESLAMI et al, 2001a).

O ácido silícico é comumente formado como resultado da erosão química de rochas comuns formadas de minerais de aluminossilicatos, como feldspato e mica, por dissolução da sílica amorfa ou cristalina. A sílica amorfa, entretanto, é muito mais reativa e geralmente mantém o equilíbrio com o ácido silícico. Com o aumento do pH, há um aumento da dissociação do ácido silícico e, conseqüentemente, também aumenta a solubilidade da sílica amorfa em água (FAURE, 1991).



2.9 – Classificação da sílica nas águas naturais

Encontram-se altas concentrações de sílica em muitos poços devido à percolação da água pelo solo, carreando e dissolvendo a sílica da crosta terrestre. Na Tabela 2.2 é apresentada a concentração média de sílica nas diversas fontes de águas naturais.

Tabela 2.2 – Concentração típica de sílica dissolvida em águas naturais

Fonte Hídrica	Conc SiO ₂ (mg/L)
Lagos	1 – 3
Rios	3 – 15
Água do mar	1 – 10
Poços	2 – 60
Poços em áreas vulcânicas e campos de petróleo	50 – 300

(NING, 2002)

Nas águas naturais, a sílica é comumente classificada como reativa ou não-reativa. A reatividade se refere à formação de compostos coloridos com íons de molibdato, que são mensurados colorimetricamente. Há três tipos de sílica e silicatos nas águas:

- sílica reativa solúvel;
- sílica não-reativa solúvel (coloidal);
- sílica não-reativa insolúvel (particulada).

2.10 – Sílica versus dessalinização

A presença da sílica na água de alimentação torna a produção de água potável através da dessalinização extremamente difícil, sendo um componente de difícil remoção da água bruta e mais difícil quando se encontra incrustada na superfície das membranas de osmose inversa, sendo sua remoção ou limpeza praticamente impossível (SHEIKHOESLAMI, 2002a).

Até o presente momento, não existe nenhum inibidor específico para prevenir as incrustações de sílica. Essa dificuldade em produzir um inibidor efetivo para a sílica se deve a sua natureza mutável. A estrutura superficial das partículas precipitadas difere com o pH e a presença de outros íons na solução, como resultado, os anti-incrustantes poliméricos convencionais podem não adsorver efetivamente nas partículas de sílica para todas as condições (SHEIKHOESLAMI, 2001b).

O desenvolvimento de um anti-incrustante efetivo para a sílica é considerado como a última fronteira no controle das incrustações dos processos com membranas (SEMIAT, 2001).

2.11 – Polimerização da sílica

Segundo NING (2002), o ácido ortosilícico possui grande propensão à polimerizar por desidratação para formar ligações anidras Si-O-Si: $n \text{Si(OH)}_4 \rightarrow (\text{OH})_3\text{Si-O-Si(OH)}_3$ dímeros \rightarrow oligômeros \rightarrow polímeros coloidais $\rightarrow (\text{SiO}_2)_n$.

A taxa de polimerização do ácido silícico é fortemente dependente do pH, sendo muito rápida em soluções neutras ou levemente alcalinas e extremamente lentas a baixos valores de pH, como 2 a 3 (NING, 2002).

Segundo Sheikholeslami (1999), a polimerização provoca depósitos de sílica coloidal nas superfícies das membranas de OI, que são mais porosas, então, o declínio do fluxo é mais lento, ou seja, a recuperação do sistema diminui gradativamente com o tempo. A polimerização ocorre preferencialmente em soluções muito concentradas, devido à alta taxa de supersaturação.

Em situações de baixas concentrações de sílica, não se deve pensar que não ocorrerá problemas de incrustações, pois nesses casos, a incrustação ocorre preferencialmente na forma monomérica, que são ainda mais resistentes ao transporte de massa na superfície da membrana, acarretando num rápido declínio do fluxo do permeado.

Segundo trabalhos desenvolvidos por Sheikholeslami et al (1999, 2001a) a razão entre as concentrações de cálcio e magnésio catalisam o processo de polimerização da sílica em soluções de altos teores de sílica, sendo a influência do magnésio mais pronunciada que a do cálcio.

2.12 – Incrustações de sílica

As incrustações são considerados os problemas mais comuns encontrados em todos os processos de separação por membranas. Usualmente, eles envolvem a deposição de material oriundo da solução ou suspensão na superfície da membrana.

A presença de sílica reativa e não-reativa, bem como de silicatos na água de alimentação da osmose inversa limita a taxa de recuperação do processo. É comum ocorrer *fouling*s em sistemas cuja concentração de sílica na corrente do concentrado atinja a faixa de 120 a 150 mg/L. O *fouling* de sílica coloidal, muitas vezes, reduz severamente o fluxo do permeado durante a OI (NING, 2002).

Segundo Sheikholeslami et al (2000), a incrustação da sílica tem sido descrita como “o maior problema sem solução” nas unidades de dessalinização via OI; reduzindo o rendimento do equipamento, provocando sérios danos as membranas, aumentando a energia e os custos do processo.

Outros custos também são associados ao *fouling* como: a limpeza de equipamentos, material anti-incrustante usado e perda de produção em virtude das paradas de operação para execução dos procedimentos de limpeza.

2.12.1- Mecanismo de incrustação da sílica

O mecanismo de formação da sílica a partir do ácido silícico presente em águas naturais é o inverso da dissolução da sílica amorfa.



Essa reação é catalisada pelos íons hidroxilas e pela presença de sais de cálcio e magnésio, e pode ocorrer de três maneiras (SHEIKHOESLAMI e TAN, 1999):

- como um depósito numa superfície sólida, na qual o H_4SiO_4 reage com grupos OH^- presentes na superfície e condensa, se a superfície for um hidróxido metálico, pode haver a formação do silicato do metal em questão;

- como partículas coloidais que permanecem em suspensão. Isso pode ocorrer se não houver área suficiente ou superfície disponível para deposição e a concentração de sílica estiver acima de 200 mg/L;
- como sílica biogênica amorfa, através de organismos vivos. Essa forma ocorre naturalmente nas águas naturais e não tem relevância para as incrustações dos sistemas de OI.

A deposição das partículas coloidais se dá quando essas partículas colidem e se combinam com alguma superfície sólida. O *fouling* coloidal tem aspecto de um filme poroso, frequentemente branco e opaco quando seco; enquanto que a incrustação monomérica é mais densa e possui aparência de um filme vítreo sob a membrana.

O *fouling* e o *scaling* ocorrem em sistemas de OI quando a concentração de sílica dissolvida excede sua solubilidade e então precipita com outros compostos. A solubilidade da sílica amorfa é na faixa de 100 – 140 mg/L de SiO₂, a 25°C, sendo fortemente afetada por parâmetros como o pH, a temperatura e a presença de sais (ILER, 1979).

A principal diferença entre o *scaling* e o *fouling* é a localização de sua formação. O *scaling* ou incrustação ocorre quando a sílica monomérica deposita na superfície da membrana. O *fouling* ou precipitado coloidal ocorre com a junção de partículas coloidais no seio da solução e posterior deposição na superfície da membrana. É difícil determinar a natureza exata do tipo de incrustação na superfície da membrana, monomérica e/ou coloidal.

O ácido ortosilícico pode formar silicatos na presença de metais, dependendo do pH da solução. Quando os silicatos aderem na superfície da membrana, acarretam em incrustações duras como cimento, de difícil remoção. (SHEIKHOESLAMI et al, 1999).

2.13 – Métodos de remoção da sílica

Segundo Sheikholeslami (1999) há algumas abordagens de tratamento para remoção da sílica em solução.

Para a sílica reativa:

- abrandadores à base de cal com pH elevado;
- processos de abrandamento a quente;
- osmose inversa.

Para a sílica não reativa:

- abrandadores à base de cal;
- processos de abrandamento a quente;
- resina trocadora aniônica;
- ultrafiltração.

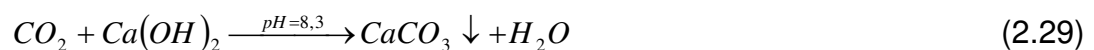
Ainda, de acordo com os trabalhos desenvolvidos por Sheikholeslami et AL (2001, 2002), o método mais comum para remoção da sílica da água bruta é por precipitação com hidróxidos metálicos polivalentes, como por exemplo, os hidróxidos de ferro III, alumínio e magnésio, que são efetivos tanto na remoção da sílica reativa como na sílica coloidal.

Porém, o mecanismo exato através do qual a sílica é removida por esses hidróxidos ainda não é totalmente compreendido. Acredita-se que essa remoção se dá por adsorção na superfície do precipitado de hidróxido ou por reações químicas, formando, por exemplo, silicato dos metais ou ainda por uma combinação das duas opções.

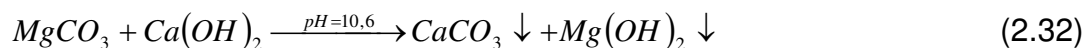
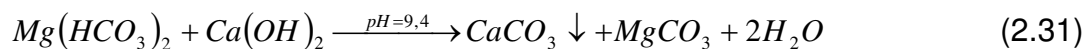
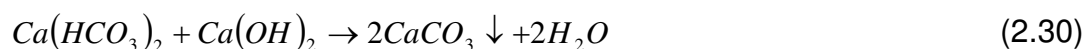
Na prática, utiliza-se o processo de abrandamento de águas com hidróxido de cálcio, Ca(OH)_2 , e carbonato de sódio, Na_2CO_3 , que durante a remoção da dureza ocorre a precipitação do carbonato de cálcio e do hidróxido de magnésio. A sílica é removida da solução através da adsorção no precipitado de magnésio e/ou precipitação do silicato de magnésio.

As reações para esse processo de abrandamento são apresentadas a seguir:

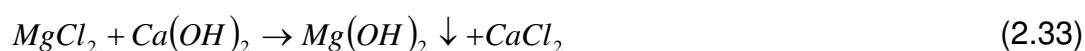
- Remoção de CO_2



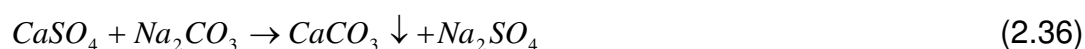
- Remoção da dureza de carbonatos pela cal



- Remoção da dureza de não-carbonatos devido ao magnésio



- Remoção da dureza de não-carbonatos devido ao cálcio



O pH mais adequado para a adsorção da sílica na superfície do precipitado de hidróxido de magnésio é na faixa de 10-11 e coincide com as condições operacionais do processo de abrandamento por cal e carbonato de sódio.

Em trabalhos desenvolvidos por Sheikholeslami et al (2002a), foi feita uma comparação da redução da sílica usando o método de abrandamento convencional e o método de abrandamento com hidróxido de sódio. Observou-se que para a situação operacional analisada, ambos foram efetivos na remoção da sílica, porém, o processo com hidróxido de sódio oferece uma eficiência superior e acarreta na formação de uma menor quantidade de precipitado.

De acordo com Al-Rehaili (2003), o uso do hidróxido de sódio foi considerado uma alternativa viável na redução da sílica em comparação com o processo de abrandamento cal, carbonato de sódio e floculantes, tendo sido comentadas algumas vantagens, dentre elas o fato de se utilizar um único reagente químico, facilitando a operação do processo.

Vale salientar que esses trabalhos já desenvolvidos foram realizados em grandes plantas de dessalinização, nas quais havia uma etapa de pré-tratamento com um misturador/decantador no qual é feita a introdução dos agentes precipitantes e a remoção do precipitado formado, mais conhecido como “lama”.

O método de abrandamento por cal/carbonato de sódio só é considerado economicamente viável para grandes plantas de dessalinização, cuja capacidade de produção seja no mínimo de 200 m³/h de água potável (FILMTEC, 1995). Na vasta revisão bibliográfica que foi realizada neste trabalho de tese, não foi encontrada nenhuma referência ao uso da técnica de remoção da sílica juntamente com a remoção da dureza para sistemas de dessalinização de pequeno porte.

Foram observadas outras técnicas propostas para a remoção da sílica. No trabalho de BREMERE et al (2000) foi feita a remoção da sílica num processo separado, constituído por um leito com pequenas partículas de sílica gel, sob as quais a sílica monomérica é depositada. Outra proposta interessante foi a de Den e Wang (2008) que utiliza um processo de eletrocoagulação como etapa de pré-tratamento na prevenção da incrustação da sílica em processos de dessalinização via OI.

2.14 – Análise crítica do estado da arte

Em 1995 foi estudado o efeito do inibidor Hypersperse SI300 para sílica dissolvida reativa (monomérica) e dispersões de sílica coloidal em sistema de osmose inversa. Segundo Weng (1995), o inibidor de sílica foi usado com concentração de sílica na água de alimentação do sistema níveis acima de 370 mg/L. O mencionado inibidor foi testado para sistemas de membranas de compósito de filme fino (TFC) e acetato de celulose (AC). Com a adição do inibidor, foi observado que não ocorreu a formação de incrustações de sílica dissolvida e coloidal na superfície dos elementos de membranas. Esse trabalho foi realizado em uma indústria dos Estados Unidos da America e as características do inibidor para o tratamento da sílica foi omitida.

Outro inibidor de controle de incrustantes em sistemas de dessalinização com membranas e via destilação foi o metileno-fosfonato poliamino polieter

(PAPEMP). Segundo Gill (1999), é um aditivo ideal para operações de dessalinização de águas que permite controlar a formação de incrustações e deposições de sulfato de cálcio e carbonato de cálcio, reduzindo assim o uso de injeções de ácidos. O PAPEMP também é considerado um inibidor eficiente para depósitos de sílica/silicatos.

De acordo com as análises de sistemas de osmose inversa, o potencial de incrustação para a sílica existe quando a concentração da sílica dissolvida excede o limite do equilíbrio da solubilidade para a sílica amorfa à temperatura e pH da solução. Entretanto, a formação de depósitos de sílica/silicatos é muito mais complexa do que o aumento da solubilidade, devido ao processo da polimerização da sílica, sílica coloidal suspensa, precipitação de silicatos e coprecipitação de sílica. Os íons de magnésio podem interagir com a sílica coloidal a pHs abaixo de 8,0, talvez com auxílio de pontes eletrostáticas de cargas negativas em partículas de sílica.

Segundo Bremere et al. (2000) a incrustação da sílica depende das diferentes formas de sílicas como: monomérica, polimérica e coloidal presentes na água de alimentação e no concentrado do processo de dessalinização. A remoção da sílica monomérica da superfície da membrana é bastante difícil e sua precipitação acontece quando sua solubilidade é excedida. O papel dos anti-incrustantes é fundamental para se evitar a formação de incrustações durante o processo.

Para isso a remoção da sílica separadamente é uma alternativa de sucesso no controle de incrustação se a concentração monomérica de sílica é removida abaixo do nível de solubilidade evitando assim atingir o nível de supersaturação de depósitos nos estágios subseqüentes de membranas. Foi testado com sementes de sílica gel com tamanho de 63 – 200 μm e soluções supersaturadas de sílica (200-700 mg/L) em experimentos de bateladas a um pH igual a 7,0 a 25°C. Os resultados mostraram que os depósitos de sílica monomérica nas sementes formaram sílica polimérica na solução. Esse processo resultou um efeito negativo para remoção da sílica pelas sementes de sílica gel. Ferro (III) foi adicionado ao processo e comparado com o processo da semente de sílica gel. Foi observado que ocorreu a remoção da sílica monomérica e polimérica e a formação de silicatos de ferro solúvel resultando assim uma

solução não saturada de sílica amorfa em solução e a coagulação de sílica polimérica.

De acordo com a solubilidade e a forma da sílica em águas naturais, a sílica dissolvida está relacionada com a idade e o tipo do mineral. O nível da sílica comumente divulgado é a partir de 1,0 mg/L a 40 mg/L (AMJAD, 1999). A sílica cristalina possui baixa solubilidade de 5 mg/L a 6 mg/L enquanto a solubilidade da sílica amorfa fica na faixa de 100 mg/L a 120 mg/L a um pH neutro e temperatura de 20 a 25 °C. A solubilidade da sílica depende diretamente da temperatura e o pH e supersaturação da sílica na água é controlada termodinamicamente pela solubilidade da sílica amorfa nas mesmas condições de temperatura e pH (BREMERE, 2000).

Segundo Sheikholeslami et al (2000), estudos realizados para verificar o desempenho de membranas em termos de produção de água permeada, membranas tipo filme fino é mais fácil incrustar do que membrana poliamida. A recuperação de 80% caiu para 65% para membrana de filme fino. Para ambos os tipos de membranas a média da taxa de rejeição de sílica foi 96,2% e 93,8%. Com a presença de altas concentrações de cálcio e magnésio ocorre uma catalisação mais efetiva da polimerização da sílica com o magnésio do que com o cálcio. Mais incrustações estão sujeita a ocorrer com a presença desses sais uma vez que eles facilitam a formação de sílica coloidal.

Segundo Semiat et al (2001), o aparecimento da supersaturação da sílica na superfície da membrana é um dos indicadores efetivos para a diminuição da vazão do permeado. Valores da diminuição da produção com e sem anti-incrustantes para sílica foram estudados com reciclo do concentrado e do permeado e com reciclo somente do concentrado para o tanque de alimentação.

Observou-se que ocorreu um declínio da produção do permeado para todos os casos estudados. Foi observado que a produção diminuiu em função do aumento da pressão osmótica da solução e a taxa de obstrução de poros da membrana causada pelo depósito da sílica. Para uma concentração de 100 mg/L de sílica dissolvida a permeabilidade diminuiu cerca de 55% com o aumento da recuperação. A supersaturação da sílica foi estimada a partir da relação da concentração da sílica na superfície da membrana e a solubilidade da sílica. Isso

demonstra que a supersaturação pode ocorrer quando a concentração da sílica for maior do que a sua solubilidade.

Esse caso mostra que a concentração de sílica na superfície da membrana aumenta uma vez que o concentrado vai ficando mais rico em sílica à medida que o permeado é coletado em outro recipiente. Tornando o meio no interior da membrana mais propenso para a supersaturação e conseqüentemente a redução de permeado em pouco intervalo de tempo. Nesse modelo e o outro com o reciclo de ambas correntes (permeado e concentrado) as incrustações da sílica ocorrem em tempos diferentes, mesmo com o uso de anti-incrustantes.

Esses modelos fogem da realidade de equipamentos instalados no campo que possuem concentrações de sílicas em suas águas de diferentes níveis de concentrações, e que de uma forma ou de outra estão passando pelo processo de incrustação de sílica nas membranas que para os primeiros três meses de uso não é perceptível observar devido os instrumentos de medidas como rotâmetros e manômetros não serem de precisão, deixando assim, a operacionalidade em risco.

Segundo Semiat e al. (2003), entre vários anti-incrustantes usados para evitar a formação de incrustação de sílica, o declínio da produção diminuiu na faixa de 17% a 57%. Isso significa dizer que os efeitos dos anti-incrustantes de sílica comercial ainda estão sendo inapropriados para minimizar as causas em termos de redução da vida útil das membranas e aumento sucessivos de limpeza química.

Sheikholeslami et al (2002b) tem mostrado que o pré-tratamento em um sistema de osmose inversa varia de uma planta para outra. A vantagem do pré-tratamento é proteger o meio ambiente e reduzir o custo de incrustações de membranas. Comenta que a dosagem ótima está diretamente relacionada com a recuperação do sistema e muitas vezes não se faz necessária a remoção de todos os componentes presentes na água de alimentação do sistema.

Na remoção de hidróxidos de metais como: cálcio, ferro (divalente e trivalente), magnésio e manganês na presença da sílica, foi observado que o NaOH dosado foi consumido na formação dos respectivos hidróxidos, exceto o magnésio que foi removido em forma de silicato de magnésio, o qual foi tomado como o precipitado predominante. Considerando que esse estudo foi realizado

com a dosagem de dois precipitantes como: hidróxido de cálcio - carbonato de sódio e hidróxido de sódio. A melhor dosagem para o uso do hidróxido de sódio ocorreu para 200 mg/L. Para o hidróxido de cálcio – carbonato de sódio seu valores foram de 150 mg/L e 450 mg/L respectivamente. Os resultados mostraram que nenhum dos métodos usados surtiu efeitos significativos na remoção de cálcio e magnésio da forma como surtiu para os outros metais. Outro composto usado nos processos foi o coagulante de cloreto férrico, o qual foi adicionado para cooperar na remoção da sílica e de outros metais. Com 20 mg/L de cloreto férrico aumentou 15% na remoção da sílica. Entretanto, com o aumento da dosagem não foi observado nenhum benefício na remoção da sílica.

Com a presença do ferro no meio a chances de formação de incrustações de compostos ferrosos na superfície das membranas são maiores. Neste tipo de casos recomenda-se o não uso de cloreto férrico para cooperar no processo da remoção da sílica junto com outros compostos.

Ainda em Sheikholeslami (2002b) também foi empregado membrana de microfiltração e ultrafiltração, visando aumentar o desempenho do pré-tratamento antes dos elementos de membranas de osmose inversa. Todavia não foram obtidos resultados satisfatórios para a filtração dos precipitados formados durante o processo.

Segundo Ning (2002), a sílica incrusta as membranas de osmose inversa durante a operação a um pH 10 -11 através de injeções alcalinas. Para se controlar o potencial de incrustações de carbonato de cálcio, hidróxidos de alumínio, ferro, magnésio, cálcio, dentre outros cátions multivalentes se tem usado de resinas trocadoras iônicas e injeções de ácido seguido de degaseificação para remover o dióxido de carbono.

Considerando que o presente trabalho opera dentro da faixa de pH mencionado acima, torna-se inviável economicamente, além do tratamento ácido antes dos elementos de membranas a inclusão de resinas trocadoras de íons.

Ning (2002) relata que a concentração de sílica na corrente do concentrado na faixa de 120 mg/L a 150 mg/L limita a recuperação do sistema. Isso significa dizer que o efeito de polimerização da sílica se inicia caracterizando o processo de incrustação. Em suma os anti-incrustantes e inibidores de polimerização de sílica, parâmetros como sílica reativa, ferro, alumínio, magnésio, cálcio, sólidos

totais dissolvidos, sílica não reativa, concentrações de partículas coloidais, bem como o pH são todos importantes para estudar o controle de incrustações.

De acordo com o pH na faixa de 10 – 11 com injeções de álcalis em sistemas de grande porte a corrente do concentrado chega a atingir concentrações de sílica na faixa de 400 a 450 mg/L (FRITZMANN, 2007).

Sabe-se que de acordo o arranjo de membranas (em serie ou em paralela) esses níveis de concentrações podem afetar severamente os elementos de membranas do sistema em função do potencial de incrustação formado de carbonato de cálcio, hidróxidos de alumínio, ferro, magnésio, cálcio dentre outros. Isso leva a um processo de manutenção mais intenso e conseqüentemente paradas sucessivas do sistema.

Conforme se pode observar com as diferentes descrições metodológicas para minimizar os impactos que a sílica provoca em termos de incrustações na superfície da membrana, ainda se tem muito a pesquisar para o desenvolvimento de inibidores de sílica para sistema de membranas, principalmente em pequena escala, onde envolve balanços de custos que devem ser considerados.

O estado da arte de dessalinização relata que a presença da sílica dificulta o processo de dessalinização, ficando impossível o aumento da recuperação, produção de água permeada (FRITZMANN, 2007), e seu potencial de incrustação é quase impossível ser dimensionado devido à influência de vários parâmetros.

Tem-se observado, em vários trabalhos publicados, que a inclusão de novas técnicas de pré-tratamento como: eletrocoagulação, (DEN, 2007), sistemas híbridos formados com coagulação e membrana de ultrafiltração para dessalinização da água de oceanos (MA et al, 2007), sistemas de desmineralização (GABELICH, 2007) são técnicas que exigem um nível de monitoramento considerando em termos de controle de qualidade permanente, manuseio de conhecimento técnico elevado, manutenção periódica, tornando muito das vezes dispendioso e impróprio para pequenas produções de água potável.

2.15 – Considerações sobre análises químicas

Os principais constituintes da água que possuem relevância para o estudo da sílica são o cálcio e o magnésio, principais íons formadores da dureza de uma água, além do ferro e manganês. Outro fator de grande importância é o pH, haja visto ocorrer um aumento na solubilidade da sílica em função do aumento do pH.

2.15.1 – Determinação da sílica

A sílica em solução é determinada pelo método do molibdato, no qual se adiciona molibdato de amônio a um pH de aproximadamente 1,2 e ácido oxálico, havendo a formação do ácido molibdosilícico, que apresenta uma coloração amarela, cuja intensidade é proporcional à concentração da sílica “molibdato reativa”, mais comumente conhecida como sílica reativa.

Sabe-se que parte da sílica dissolvida na água não reage com o molibdato de amônio, de forma que não pode ser analisada pelo método anteriormente descrito. Essa sílica não-reativa normalmente encontra-se em forma coloidal. A sílica total constitui-se de todas as formas de sílica encontradas em soluções aquosas, ou seja, é a junção das partes reativas e não-reativas.

De acordo com o Standard Methods (APHA/AWWA/WEF, 1998) a sílica total pode ser analisada pelo método de espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente.

O método de espectrometria de absorção atômica, com a chama de óxido nitroso-acetileno não garante a análise da sílica total, devido à distribuição de tamanho, composição e estrutura das partículas.

Alternativa proposta pelo Standard Methods (APHA/AWWA/WEF, 1998) é a conversão da sílica não-reativa em sílica reativa através da digestão da amostra com bicarbonato de sódio, NaHCO_3 , em banho-maria, porém essa conversão pode não ser completa caso a sílica não-reativa esteja na forma de silicatos complexos ou sílica polimerizada com altos teores de sílica. Nesses casos, há necessidade de fundir a amostra com álcalis a elevadas temperaturas.

2.15.2 – Determinação da dureza da água

O cálcio, juntamente com o magnésio, são os principais íons causadores da dureza da água. Constituintes como o ferro, manganês, estrôncio, zinco, entre outros, também podem ser responsáveis pela dureza, porém eles são encontrados com menos frequência e em menores teores.

A dureza da água, bem como a relação entre as concentrações de cálcio e magnésio tem grande importância no estudo da remoção da sílica, uma vez que nos processos de abrandamento de águas, além da diminuição da dureza, é comum ocorrer uma diminuição nos teores de sílica devido a adsorção da mesma nos precipitados de carbonato de cálcio e hidróxido de magnésio, podendo haver também a precipitação de silicato de magnésio (SHEIKHOESLAMI, 2001; AL-REHAILI, 2003).

Para a determinação das concentrações de cálcio e de magnésio o método mais comumente usado é a titulometria de complexação com EDTA (ácido etilenodiaminotetracético).

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

No desenvolvimento desse trabalho de tese, as fases de coletas de dados em escala de bancada e em escala piloto foram realizadas no âmbito do Laboratório de Referência em Dessalinização – LABDES, da Unidade Acadêmica de Engenharia Química – UAEQ, da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG.

Os experimentos em escala piloto foram realizados com soluções sintéticas e também com águas de sistemas de dessalinização que se encontram instalados no campo, e que apresentam índices de concentrações de sílica considerados prejudiciais para membranas de osmose inversa.

Neste capítulo, serão descritos os materiais, reagentes químicos e equipamentos utilizados ao longo do desenvolvimento deste trabalho; bem como as metodologias empregadas nos testes de bancada e em escala piloto.

O presente capítulo encontra-se dividido em duas fases para melhor compreensão dos procedimentos realizados: fases de bancada e piloto. Inicialmente, serão apresentados os métodos de análises químicas utilizados neste trabalho, salientando-se que todos os métodos analíticos para detecção dos teores de sílica, cálcio, magnésio, entre outros, seguem a proposta do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA/AWWA/WEF, 1998).

Será apresentada a metodologia usada nos testes de bancada, com o intuito de se delimitar as melhores faixas de aplicação do método utilizado. Todos esses testes foram realizados em béqueres de plástico.

Em seguida, o sistema de dessalinização piloto (SDP), no qual os experimentos com soluções sintéticas de sílica e com águas naturais oriundas de poços tubulares foram realizados, será descrito e comentado, descrevendo sua montagem e operação.

3.1 – Análises Químicas

3.1.1 – Determinação da sílica reativa

As análises de sílica constituem as mais importantes deste trabalho, todas elas foram efetuadas pelo método do molibdoossilicato, que determina a concentração da sílica “molibdato reativa”, mais comumente conhecida como sílica reativa.

Em um espectrofotômetro, fabricante JENWAY, modelo 6405 uv/visível, foram realizadas as leituras das absorvâncias, correlacionadas à concentração de sílica reativa na solução através de uma curva de calibração. O comprimento de onda usado foi de 410 nm, conforme indicação do Standard Methods (APHA/AWWA/WEF, 1998).

A curva de calibração foi preparada através de soluções padrões de metassilicato de sódio nonohidratado, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ da SIGMA, com pureza de 98%, numa faixa de 0,5 à 20 mg/L, vale salientar que o método do molibdoossilicato possui uma faixa de aplicação entre 0,4 mg/L até 25 mg/L de SiO_2 .

Os reagentes químicos utilizados foram os seguintes:

- molibdato de amônio, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, da QUIMEX;
- ácido oxálico, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, da VETEC;
- ácido clorídrico, HCl, da VETEC.

3.1.2 – Determinação da dureza da água

Para a determinação das concentrações de cálcio e de magnésio foi utilizado o método de titulometria de complexação com EDTA (ácido etilenodiaminotetra- cético). Os reagentes utilizados foram:

- sal dissódico do EDTA, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ da VETEC;
- hidróxido de amônio, NH_4OH , da CHEMCO;
- cloreto de amônio, NH_4Cl , da CHEMCO;
- negro de eriocromo T, $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{NaO}_7\text{S}$, da MERCK;

- murexida, $C_8H_8N_6O_6$, da NUCLEAR;
- hidróxido de sódio, NaOH, da QUIMEX.

As titulações foram feitas com o auxílio de uma bureta digital da HIRSCHMANN LABORGERATE, modelo EM.

3.1.3 – Determinação do pH

Como a solubilidade da sílica é função do pH, seu valor torna-se fundamental para este trabalho. O pH das águas sintéticas e naturais foram medidos pelo método potenciométrico, utilizando um pHmetro digital da GEHAKA, modelo PG 2000.

3.2 – Experimentos de bancada

Os experimentos em escala de bancada foram realizados com o intuito de otimizar as condições operacionais a serem utilizadas no SDP, bem como determinar, dentre diferentes condições iniciais em termos de concentração de sílica, cálcio e magnésio, em que tipo de águas a metodologia proposta neste trabalho pode gerar bons resultados no que diz respeito a redução da sílica.

Foram desenvolvidas quatro séries de experimentos de bancada, em todas elas foram realizados planejamentos fatoriais, como será elucidado nos próximos itens. As bateladas ocorreram à temperatura ambiente e o pH inicial da água foi mantido na faixa de 6,0.

3.2.1 – 1ª Fase dos experimentos de bancada

Neste estudo, foi feito um planejamento fatorial, de dois níveis e com três variáveis independentes: concentração inicial de sílica, dureza total da água e relação entre as concentrações de magnésio e cálcio. As variáveis de saída são: a redução das concentrações de sílica, cálcio e magnésio e também as variações

ocorridas no pH da solução. O tempo de decantação do precipitado formado foi fixado em 30 min.

Inicialmente será comentado a respeito das delimitações das faixas de trabalho para as três variáveis independentes. No apêndice A, encontra-se a matriz do planejamento fatorial para a 1ª fase.

A concentração da sílica dissolvida nas águas naturais varia largamente, podendo se apresentar normalmente na faixa de 1,0 a 100 mg/L de SiO₂. Porém durante a dessalinização via osmose inversa (OI), a concentração de sílica na superfície da membrana, ou seja, na corrente do concentrado, pode atingir valores superiores à concentração da sílica na alimentação, tanto devido ao efeito de concentração dos solutos quanto aos efeitos de polarização (FILMTEC, 2008).

Quando a concentração de sílica encontra-se em baixos níveis (menores que 100 mg/L), a principal forma das incrustações é a monomérica; já em casos de altas concentrações (acima de 300 mg/L) de sílica as incrustações são predominantemente coloidais (SHEIKHOLESAMI et al, 2001).

No intuito de estudar os dois casos distintos, determinou-se, neste primeiro planejamento, o nível -1 da concentração de sílica em 50 mg/L e o nível +1 em 350 mg/L. Dessa forma, o ponto central, fixado em 200 mg/L de SiO₂, representa situações onde a solução pode estar em estado metaestável (SHEIKHOLESAMI et al, 2000).

A variação da dureza foi determinada em função da classificação das águas, mostrada na Tabela 3.1. Sendo que, o nível -1 (50 mg/L de CaCO₃) está localizado na faixa de águas brandas e o nível +1 (250 mg/L de CaCO₃) representa as águas duras. O ponto central (150 mg/L) é uma situação de água moderadamente dura.

Tabela 3.1 – Classificação das águas quanto à dureza total.

TIPO DE ÁGUA	DUREZA (mg/L de CaCO ₃)
Branda	0 – 75
Moderada	75 – 150
Dura	150 – 300
Muito dura	> 300

A variação da proporção entre as concentrações de cálcio e magnésio foi estudada em virtude do magnésio influenciar mais que o cálcio durante o processo de polimerização da sílica; bem como a presença do magnésio ser considerada fundamental durante a remoção da sílica, a qual ocorre por adsorção no precipitado de hidróxido de magnésio e/ou pode ocorrer também a precipitação do silicato de magnésio, $MgSiO_3$.

Para se analisar o efeito da composição dos íons formadores da dureza, foram fixados os seguintes níveis: -1, a concentração de cálcio sendo o dobro da concentração de magnésio (em miliequivalente-gramas/litro); +1, a concentração de magnésio o dobro da de cálcio; e o ponto central concentrações iguais de cálcio e magnésio.

Dessa forma, chega-se à definição dos níveis usados no planejamento fatorial, conforme se observa na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Valores das variáveis independentes no planejamento fatorial para a 1ª fase de experimentos de bancada.

VARIÁVEL	NÍVEL -1	PTO. CENTRAL(0)	NÍVEL +1
[SiO ₂] (mg/L)	50	200	350
Dureza total (mg/L de CaCO ₃)	50	150	250
[Mg ²⁺]/[Ca ²⁺] (meq/L)	0,5	1	2

Esse planejamento fatorial gerou 8 experimentos diferentes e mais 3 repetições do ponto central, totalizando 11 bateladas, que receberam a nomenclatura de experimentos 01 à 11.

3.2.2 – 2ª Fase dos experimentos de bancada

A 2ª fase dos experimentos de bancada foi norteadada face aos resultados observados durante a 1ª fase. No que diz respeito à concentração da sílica, observou-se que para soluções com altos teores de sílica houve formação de sílica coloidal, e, conforme previsto teoricamente, esta não é possível de ser analisada pelo método do molibdo-silicato, usado neste trabalho.

Neste sentido, durante a 2ª fase, optou-se por aprofundar os estudos em soluções com menores teores de sílica, tendo sido fixada a concentração de sílica na solução em 50 mg/L.

A dureza total, bem como a relação entre as concentrações de cálcio e magnésio são variáveis fundamentais para o processo de remoção de sílica utilizado neste trabalho. Para uma melhor compreensão dessa dependência avaliou-se soluções com maiores teores de dureza, bem como soluções com maiores concentrações de magnésio em relação ao cálcio.

Outra variável independente foi introduzida durante a 2ª fase, o tempo de decantação, que até então fora fixado em 30 minutos. Partindo-se da idéia que um maior tempo poderia propiciar uma melhor decantação, estudou-se a influência do aumento do tempo de decantação do precipitado formado no decorrer do processo.

Assim sendo, o planejamento fatorial realizado foi de dois níveis e com três variáveis independentes: dureza total da água, relação entre as concentrações de magnésio e cálcio e o tempo de decantação. As variáveis de resposta são: a redução das concentrações de sílica, cálcio e magnésio e as variações ocorridas no pH da solução.

Além do planejamento fatorial para a 2ª fase, que gerou onze experimentos, optou-se por ampliar a faixa das variáveis estudadas, utilizando-se para isto uma configuração estrela, tendo sido realizados mais seis experimentos.

O total de experimentos realizados na 2ª fase foi dezessete, sendo nomeados de experimentos 12 a 28. No anexo I, encontra-se a matriz do planejamento fatorial para a 2ª fase de experimentos de bancada.

A Tabela 3.3 apresenta os níveis usados no planejamento fatorial e configuração estrela para a 2ª fase de experimentos realizados em escala de bancada.

Tabela 3.3 – Valores das variáveis independentes no planejamento fatorial com configuração estrela para a 2ª fase de experimentos de bancada.

VARIÁVEL	NÍVEL - α	NÍVEL -1	PTO. CENTRAL(0)	NÍVEL +1	NÍVEL + α
Dureza total (mg/LCaCO ₃)	147,7	250	400	550	652,3
[Mg ²⁺]/[Ca ²⁺] (meq/L)	1,32	2	3	4	4,68
Tempo decantação (h)	0*	2	7	12	15,4

* O nível “- α ” calculado para o tempo de decantação resultou em -1,4 h e, para realização do experimento, substitui-se por 0 h.

3.2.3 – 3ª Fase dos experimentos de bancada

A 3ª fase dos experimentos de bancada foi planejada utilizando-se soluções contendo apenas sílica e magnésio, de forma a facilitar a avaliação da influência dos íons de magnésio na ausência do cálcio. O tempo de decantação do precipitado foi fixado em 2 horas para todos os casos.

O planejamento fatorial realizado foi de dois níveis e com duas variáveis independentes: concentração de sílica e concentração de magnésio. No anexo I, encontra-se a matriz do planejamento fatorial para a 3ª fase que consta de sete experimentos, nomeados de 29 a 35.

A Tabela 3.4 apresenta os níveis usados no planejamento fatorial para a 3ª fase de experimentos.

Tabela 3.4 – Valores das variáveis independentes no planejamento fatorial para a 3ª fase de experimentos.

VARIÁVEL	NÍVEL -1	PTO. CENTRAL(0)	NÍVEL +1
[SiO ₂] (mg/L)	25	50	75
[Mg ²⁺] (mg/L)	50	100	150

3.2.4 – 4ª Fase dos experimentos de bancada

O estudo da influência dos íons de cálcio, sem a presença do magnésio foi realizado durante a 4ª fase dos experimentos de bancada, nesta fase as soluções

foram preparadas apenas com metassilicato de sódio e cloreto de cálcio. O tempo de decantação do precipitado foi fixado em 2 horas para todos os casos.

O planejamento fatorial realizado foi de dois níveis e com duas variáveis independentes: concentração de sílica e concentração de cálcio. No anexo I, encontra-se a matriz do planejamento fatorial para a 4ª fase que consta de sete experimentos, nomeados de 36 a 42.

A Tabela 3.5 apresenta os níveis usados no planejamento fatorial para a 4ª fase de experimentos.

Tabela 3.5 – Valores das variáveis independentes no planejamento fatorial para a 4ª fase de experimentos.

VARIÁVEL	NÍVEL -1	PTO. CENTRAL(0)	NÍVEL +1
[SiO ₂] (mg/L)	25	50	75
[Ca ²⁺] (mg/L)	50	100	150

3.3 – Metodologia aplicada nos experimentos de bancada

Considerando as quatro séries de experimentos em escala de bancada, foram realizados um total de quarenta e dois experimentos. Em cada experimento, o volume de água sintética preparado foi de 5L. Os reagentes utilizados foram:

- metassilicato de sódio nonohidratado, Na₂SiO₃·9H₂O da SIGMA;
- cloreto de cálcio anidro, CaCl₂ da VETEC;
- sulfato de magnésio heptahidratado, MgSO₄·7H₂O da VETEC.

Durante o preparo da solução, o primeiro sal adicionado foi o metassilicato de sódio nonohidratado, após a agitação, o pH da solução é ajustado para aproximadamente 6,0 antes da introdução dos sais de cálcio e magnésio, para evitar a precipitação desses hidróxidos metálicos.

Em seguida, adiciona-se cloreto de cálcio e sulfato de magnésio heptahidratado e homogeniza-se a solução por 15 min. Em todos os casos, trabalhou-se com água deionizada com condutividade elétrica entre 1,0 e 2,0

$\mu\text{S}/\text{cm}$. Todos os sais foram pesados, depois de dessecados, em uma balança analítica da AND, modelo HR 200.

Em cada um dos experimentos realizados, o volume total da solução foi dividido em alíquotas de 500 mL, sendo uma dessas alíquotas reservada para determinações das concentrações iniciais de sílica, cálcio, magnésio e o pH da solução.

As nove alíquotas restantes foram acondicionadas em béqueres de plástico, conforme mostra a Figura 3.1, para se evitar qualquer lixiviação da sílica



oriunda de béqueres de vidro. Em cada uma das alíquotas foi introduzido determinado volume de hidróxido de sódio, NaOH à 1,25 M, para verificar seu efeito na redução da sílica.

O hidróxido de sódio foi preparado na concentração de 1,25 M para que cada incremento de 0,5 mL representasse 50 mg/L de NaOH, assim sendo, obtem-se a seguinte variação da concentração de hidróxido de sódio na solução para cada experimento, conforme observa-se na Tabela 3.6.

Tabela 3.6 – Variação da concentração de hidróxido de sódio em cada experimento realizado.

ALÍQUOTA	V NaOH (mL)	Conc. NaOH (mg/L)
01	0,5	50
02	1,0	100
03	1,5	150
04	2,0	200
05	2,5	250
06	3,0	300
07	3,5	350
08	4,0	400
09	4,5	450

Durante essa fase foi utilizado um sistema de agitação do tipo FISATROM, modelo 713D que permitiu controlar a velocidade de agitação. Em cada uma das alíquotas foi realizada uma batelada seguindo a metodologia descrita como segue:

1. medir 500 mL da solução em estudo;
2. transferir para um béquer de plástico;
3. adicionar o volume exato de NaOH à 1,25M;
4. agitar vigorosamente por 3 min, a 200 rpm;
5. agitar lentamente por 15 min, a 40 rpm;
6. deixar decantar;
7. filtrar o sobrenadante;
8. realizar as análises químicas de sílica, cálcio, magnésio e pH na solução filtrada.

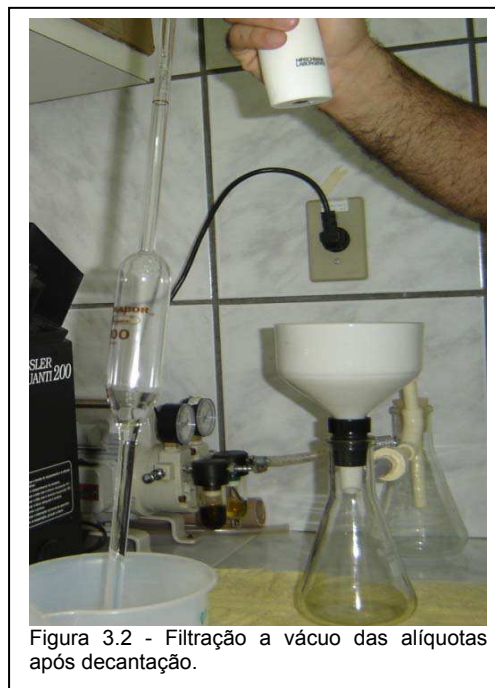


Figura 3.2 - Filtração a vácuo das alíquotas após decantação.

A filtração foi realizada à vácuo, com o auxílio de uma bomba centrífuga FISATROM, modelo 820, acoplada a um Kitasato com funil de Buchner e papel de filtro quantitativo da J.PROLAB, modelo JP40, conforme pode ser visto na Figura 3.2.

3.4 – Experimentos em escala piloto

Para os experimentos em maior escala foi montado um sistema de dessalinização via osmose inversa em escala piloto, cuja principal finalidade foi simular os equipamentos encontrados nas pequenas comunidades da Região Nordeste. O sistema de dessalinização piloto (SDP) permitiu estudar e avaliar a técnica proposta para remoção da sílica durante o pré-tratamento químico do processo de dessalinização com membranas de osmose inversa. O SDP é constituído de todas as unidades comumente encontradas nos sistemas de pequenos portes do campo, com exceção dos sistemas de misturas, inovação proposta neste trabalho.

De acordo com o diagrama apresentado na Figura 3.3 o processo envolve duas Fases:

- Fase 1 – Pré-tratamento químico para redução da sílica presente na água *in natura* do sistema de dessalinização.
- Fase 2 – Redução do pH após a remoção da sílica e o processo de dessalinização.

As fases apresentam os seguintes componentes:

FASE 1 – Tanque da água de alimentação, bomba de auxílio, pré-tratamento químico (reservatório de hidróxido de sódio com uma bomba dosadora), misturador (1) e o tanque do decantador;

FASE 2 – Pré-tratamento químico (reservatório de ácido clorídrico com uma bomba dosadora), sistema de mistura da injeção do ácido – misturador (2) - (copo contendo um agitador magnético, uma serpentina de plástico e um recipiente contendo chicanas no seu interior para efeito de mistura), um elemento de filtro de cartucho de 5µm, e o dessalinizador.

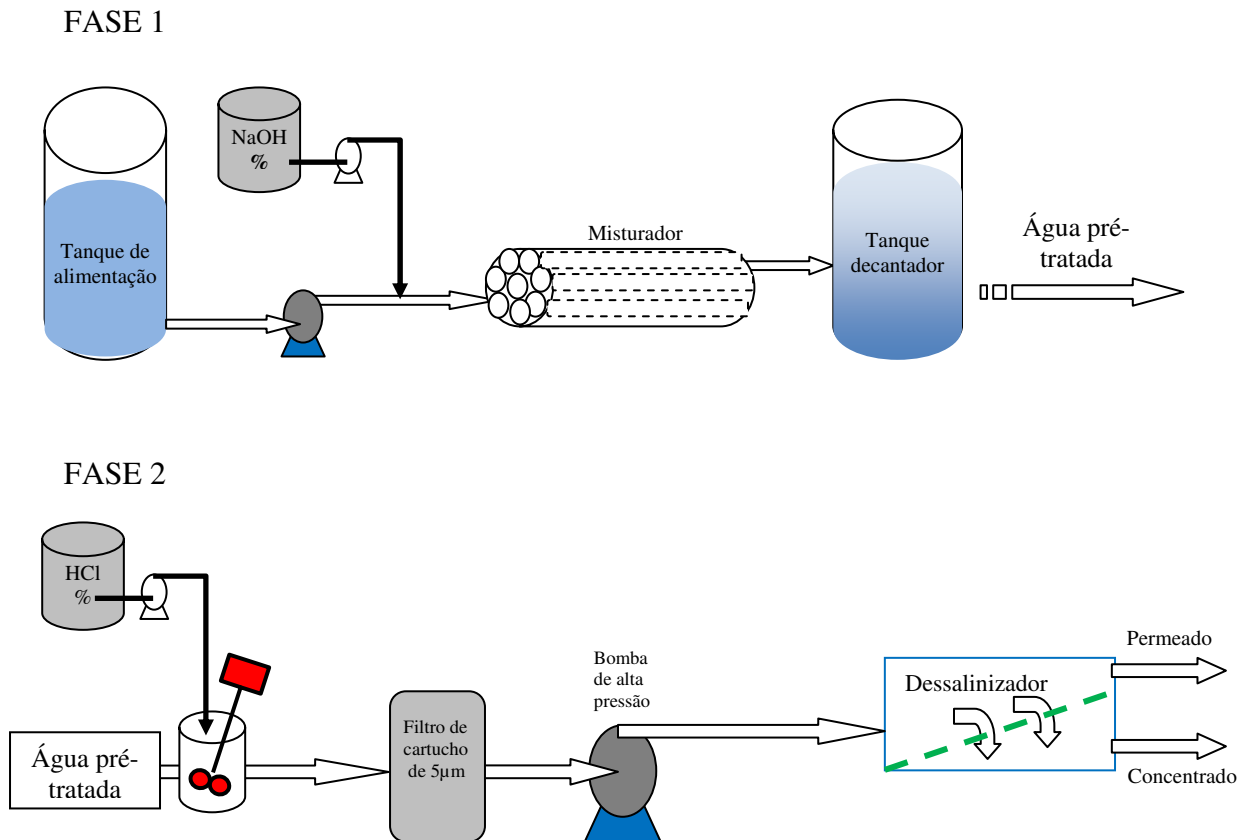


Figura 3.3 – Representação do sistema de dessalinização piloto.

3.4.1 – Descrição da Fase 1

3.4.1.1 – Tanque de alimentação



Figura 3.4 – Vista frontal do tanque de alimentação do sistema.

O tanque de alimentação do sistema de dessalinização piloto é constituído por uma bombona de plástico com capacidade volumétrica de 200 L, conforme pode ser visto na Figura 3.4. Possui uma válvula de saída na parte inferior, que é acoplada em uma bomba auxiliar, responsável por captar a água e enviá-la ao misturador após a dosagem do

hidróxido de sódio efetuada na linha, que possui um “bypass” que é utilizado para recircular a água para o tanque de alimentação do sistema. Na linha do “bypass” existe uma válvula de esfera que controla a vazão que segue para o misturador 1.

3.4.1.2 – Sistema de dosagem do hidróxido de sódio

Nos experimentos com o SDP as dosagens de hidróxido de sódio foram realizadas em função dos pHs dos modelos que resultaram em melhores remoções de sílica nos experimentos de bancada tanto para águas sintéticas como *in naturas*.

A solução dosadora é armazenada em um reservatório com capacidade de 50L que é acoplado a uma bomba dosadora, como pode ser visto na Figura 3.5. O sistema conta também com agitador que propicia a homogeneização da solução de hidróxido de sódio durante o decorrer da batelada, de forma que a solução é injetada sempre com concentração constante. O hidróxido de sódio foi dosado na linha, antes da entrada do misturador.



Figura 3.5 – Bomba dosadora e reservatório do hidróxido de sódio.

3.4.1.3 – Misturador 1

Nos sistemas convencionais do campo a dosagem química, comumente é realizada ao longo da tubulação até chegar os filtros de cartuchos. Muitas vezes a injeção se dá muito próximo dos filtros, não havendo tempo suficiente para que as reações se completem. O misturador de capacidade volumétrica de 3,0 L tem um papel inovador no processo de dessalinização com o propósito de aumentar o tempo de reação entre a injeção química e os componentes presentes no meio da solução e/ou água *in natura*.

O misturador foi construído com tubos de policloreto de vinila (PVC), assim como segue:

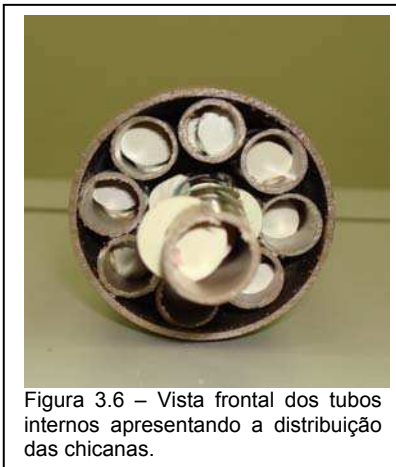


Figura 3.6 – Vista frontal dos tubos internos apresentando a distribuição das chicanas.

- Um tubo externo de PVC de 80 cm de comprimento com 8,0 cm e 7,0 cm de diâmetros externo e interno respectivamente;
- 09 tubos internos (Figura 3.6) de PVC de 70 cm de comprimento (cada) com 2,0 cm e 1,6 cm de diâmetros externo e interno respectivamente;
- 02 dispersores de PVC de 7,0 cm de diâmetro externo com 5,0 cm de comprimento;

- 02 tampas (Figura 3.7) laterais de PVC compostas de rosca fina para fechar o tubo externo do misturador.



Figura 3.7 – Fechamento do misturador com rosca fina.

O misturador tem o papel de homogeneizar a quantidade de hidróxido de sódio injetada na corrente da água de alimentação do sistema de dessalinização. A mistura ocorre sob o efeito das chicanas que se encontram no interior dos tubos internos. Cada chicana se encontra a 2,0 cm uma da outra, totalizando 34 chicanas por tubo, conforme mostra a Figura 3.8.



Figura 3.8 – Vista do misturador aberto apresentando seus componentes.



Figura 3.9 – Vista frontal do dispersor mostrando os orifícios de entrada e o anel de vedação.

processo (Figura 3.9).

A alimentação do misturador dar-se-á na parte inferior da tampa do misturador e sua saída na parte superior da mesma, visando que todos os tubos internos sejam preenchidos durante o processo.

Na entrada e saída do misturador existe um dispersor com 19 orifícios que tem como objetivo criar uma resistência física, visando melhorar o efeito de mistura e aumentar o tempo de residência do “volume da mistura” durante o

3.4.1.4 – Tanque decantador



Figura 3.10 – Vista superior do tanque decantador, observando-se o precipitado formado no processo.

Após a homogeneização da solução ocorrida no misturador, a mistura resultante segue para um ciclone, onde se inicia o processo de separação da fase sólida. Em seguida, segue para o tanque decantador, constituído por um reservatório de capacidade volumétrica de 200L no qual ocorre a sedimentação do precipitado resultante da reação com o hidróxido de sódio, apresentado na Figura 3.10.

A Figura 3.11 mostra o ciclone e o tanque decantador, o qual atua como reservatório de alimentação para o dessalinizador. O ciclone de capacidade volumétrica de 1,6 L foi introduzido antes do tanque decantador visando acelerar a precipitação da sílica, carbonato de cálcio e hidróxido de magnésio com efeito da injeção de hidróxido de sódio. Para ambos existe um purgador no fundo para o serviço de limpeza que foi realizado no final de cada experimento.

A solução após a precipitação foi coletada através de uma tubulação posicionada a aproximadamente 20 cm de distância da base do reservatório que está acima do precipitado decantado, de modo que o arraste do precipitado para a corrente de alimentação do dessalinizador seja o mínimo possível.

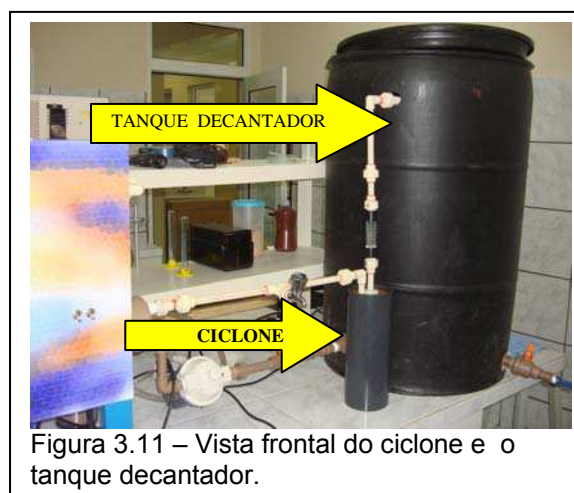


Figura 3.11 – Vista frontal do ciclone e o tanque decantador.

O tempo de decantação, durante o qual a solução permanece em repouso, é função de diversos parâmetros, como a composição físico-química da água, a vazão e concentração do hidróxido de sódio dosado no sistema. Em sistemas de dessalinização instalados no campo, esse período pode representar a parada operacional que normalmente ocorre nos sistemas de pequeno porte, que funcionam em média 8,0 h/dia.

3.4.2 – Descrição da Fase 2

3.4.2.1 – Sistema de dosagem do ácido clorídrico

Considerando que o meio se encontra alcalino com adição de hidróxido de sódio, deve-se diminuir o pH para evitar a formação de incrustações de natureza inorgânica na superfície da membrana. A tendência de incrustação pode ser estimada através do Índice de Saturação de Langelier (ISL), quando seu valor na corrente de alimentação e/ou do concentrado é positivo, sabe-se que há maiores probabilidades de ocorrerem incrustações.

Com objetivo de evitar esses tipos de problemas, é preciso diminuir o pH para uma faixa entre 6,0 e 6,5. Então, após a remoção da sílica durante a Fase (1) do processo, a água isenta do precipitado recebeu uma dosagem de ácido clorídrico na linha. O reservatório de armazenagem do ácido possuía uma capacidade de 50L, similar o apresentado na Figura 3.6, e a bomba dosadora utilizada nessa dosagem possuía capacidade máxima de 0,7 L/min., conforme mostra a Figura 3.12.



Figura 3.12 – Bomba dosadora.

O ácido clorídrico vem sendo o anti-incrustante mais utilizado para esses casos, pois o íon cloreto não se apresenta como um elemento incrustante, como é o caso do íon sulfato, caso a dosagem seja com ácido sulfúrico.

3.4.2.2 – Misturador 2



Figura 3.13 – Vista frontal do misturador 2.

O misturador 2 é composto de três componentes, conforme mostra a Figura 3,13. (a) um recipiente contendo um agitador magnético, que recebe a injeção da solução de ácido clorídrico; (b) uma serpentina formada com tubo de plástico; (c) um recipiente contendo chicanas no seu interior. Totalizando uma capacidade volumétrica de 3 L.

Após o efeito de mistura a corrente de alimentação do dessalinizador passou por um elemento de filtro de cartucho de 5,0 μm de poliéster e em seguida pelos elementos de membranas.

3.4.2.3 – Dessalinizador

O dessalinizador do sistema foi construído no âmbito do LABDES – UFCG (Figura 3.14), sendo composto das seguintes unidades:

- estrutura metálica;
- painel de PVC;
- quatro vasos de alta pressão reforçado da Codeline;
- quatro elementos de membranas em serie do tipo FilmTec – BW30-2514;
- dois rotômetros analógicos (fabricados e aferidos no LABDES);
- dois manômetros analógicos com faixa de leitura de 0 a 20 kgf/cm²;
- um elemento de filtro de cartucho;
- uma chave de comando (liga/desliga);
- uma bomba de alta pressão.

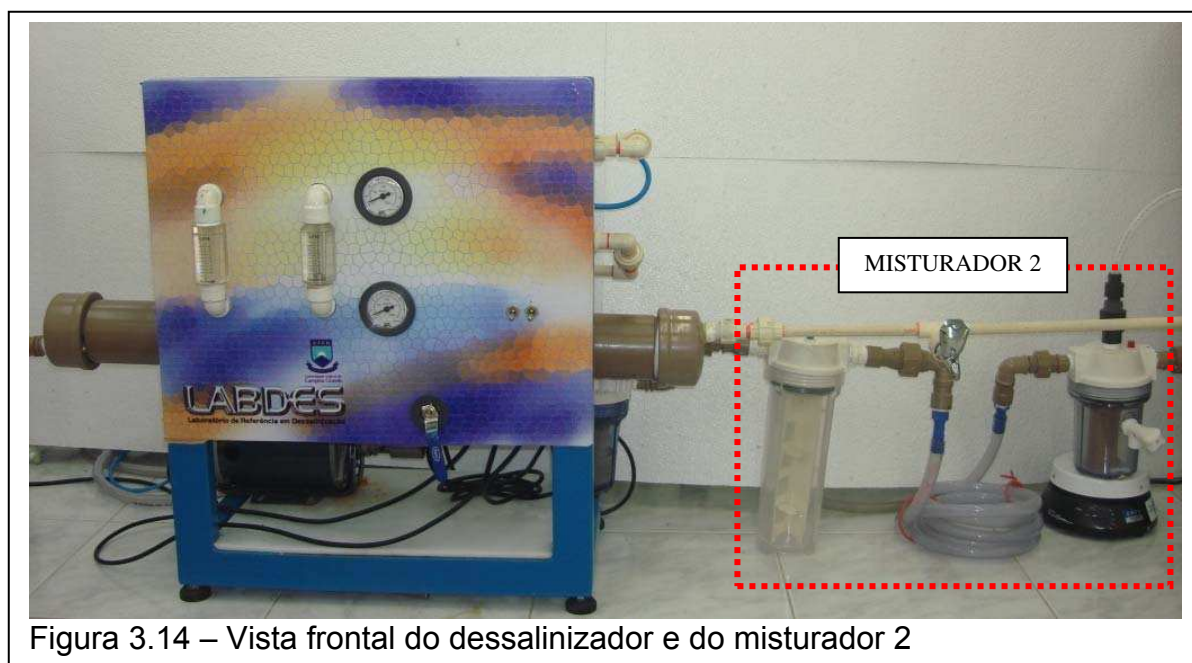


Figura 3.14 – Vista frontal do dessalinizador e do misturador 2

Dois reservatórios plásticos, com capacidade de 100L foram usados para captar as correntes de saída do dessalinizador e simularam os tanques do permeado e concentrado existentes no campo.

Durante os experimentos as coletas de amostras para análises físico-químicas foram realizadas em diversos pontos do SDP: no tanque de alimentação, no tanque decantador, nas correntes do permeado e concentrado.

3.5 – Metodologia aplicada nos experimentos em escala piloto

Inicialmente, utilizou-se o sistema de dessalinização piloto na dessalinização de soluções sintéticas similares as soluções usadas nos experimentos de bancada, com o intuito de averiguar a eficiência da metodologia de remoção da sílica, proposta neste trabalho, em escalas maiores. A título de comparação, o aumento de escala dos experimentos de bancada para o SDP é na faixa de 360 vezes.

Foram realizados três experimentos com soluções sintéticas, que receberam a nomenclatura de experimentos 01, 02 e 03.

Após os experimentos iniciais com soluções sintéticas, o sistema de dessalinização piloto foi testado com águas *in natura* provenientes de poços nos quais há sistemas de dessalinização instalados. Essas águas foram oriundas dos seguintes localidades do Estado de Paraíba:

- Uruçu - São João do Cariri;
- Marinho - Campina Grande;
- Ingá;
- Galante.

As águas foram levadas para o Laboratório de Referência em Dessalinização – LABDES da UFCG, onde os experimentos foram conduzidos, sendo necessário 200L de água em cada experimento, tanto nos experimentos com soluções sintéticas como com águas naturais.

Inicialmente, a água é colocada no reservatório do tanque de alimentação do processo, onde permanece em recirculação por alguns minutos. Essa recirculação é importante para as soluções sintéticas devido ao efeito de mistura.

A primeira fase do processo ocorre com a introdução da água no sistema através de uma bomba de auxílio, passando por uma válvula do tipo esfera o que possibilita controlar a vazão de alimentação do processo.

A solução de hidróxido de sódio foi dosada na linha, a uma vazão já previamente ajustada na bomba dosadora. Em seguida, a mistura constituída por água e hidróxido de sódio percorre o interior do misturador, que foi projetado visando aumentar a turbulência do meio, bem como propiciar um maior tempo de contato dos reagentes.

Após a saída do misturador, a solução resultante segue para o ciclone e o tanque decantador, onde se dá a sedimentação do precipitado gerado no processo. A sílica é transferida da fase líquida para a fase sólida através de sua adsorção na superfície do hidróxido de magnésio, que é um dos constituintes formadores do precipitado. Assim, a solução sobrenadante apresenta significativa redução na concentração da sílica reativa presente no meio.

Em seguida, após a decantação desse precipitado, dá-se início da segunda fase do processo, na qual a solução sobrenadante isenta de precipitado é dessalinizada, gerando os efluentes do concentrado e permeado.

Antes de alimentar o dessalinizador a solução recebe uma dosagem de ácido clorídrico, de concentração 0,1M, passa pelo misturador (2), conforme descrito no item 3.4.2.2, o qual visa favorecer no ajuste do pH da solução para próximo da neutralidade.

Foram realizados estudos dos percentuais de sílica removida do meio após o processo da Fase 1, através de análises físico-químicas no decantador, nas correntes do concentrado e permeado. Obviamente, outros parâmetros pertinentes ao desempenho do sistema também foram analisados, como a dureza e alcalinidade.

Na Figura 3.15 apresenta-se um fluxograma do processo de remoção da sílica para facilitar no entendimento de suas fases.

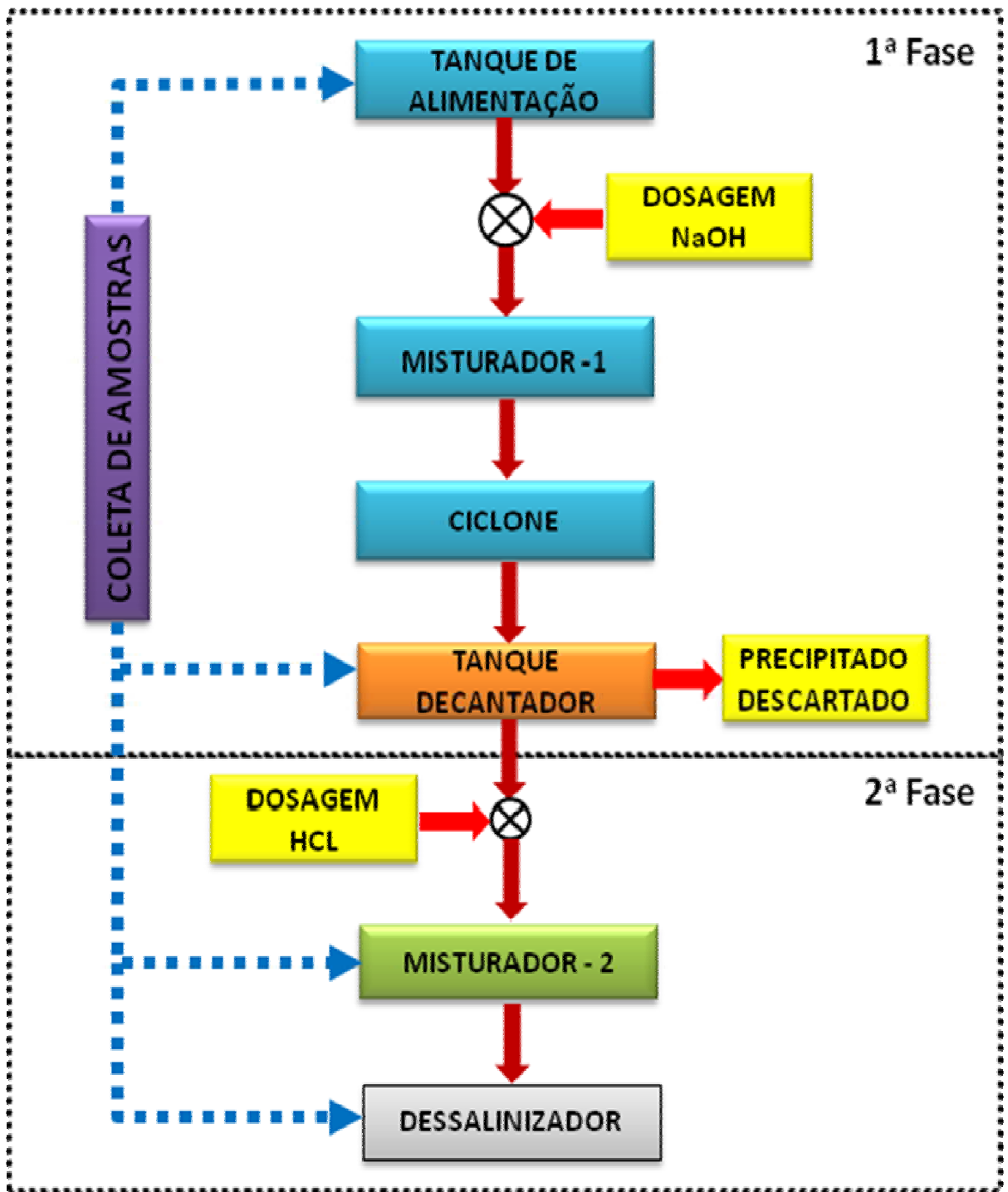


Figura 3.15 – Fluxograma do processo de remoção da sílica apresentando as duas fases.

Todos os experimentos realizados no SDP seguiram a mesma metodologia de operação assim como segue:

1. Colocar 200 L da água *in natura* ou solução sintética no tanque de alimentação do processo;
2. Ligar a bomba de auxílio;
3. Abrir a válvula de alimentação do sistema, ajustando a vazão de alimentação desejada com auxílio de um rotâmetro analógico que fica conectado com o ciclone;
4. Ligar a bomba dosadora de hidróxido de sódio, cuja vazão deve ser previamente estabelecida;
5. Processar toda a água de alimentação;
6. Esperar a sedimentação do precipitado;
7. Abrir a válvula de alimentação do dessalinizador;
8. Ligar a bomba de alta pressão;
9. Ligar a bomba dosadora de ácido clorídrico, cuja vazão deve ser previamente estabelecida;
10. Ajustar as pressões de entrada e saída das membranas através do painel de controle;
11. Realizar as leituras dos instrumentos de medida, como: rotômetros e manômetros;
12. Tomar várias amostras durante o processo, para posterior realização de análises físico-químicas, conforme mostra o fluxograma (Figura 3.16);
13. Após o processo de dessalinização o dessalinizador é desligado e todo sistema passa por um processo de limpeza com água isenta de sais minerais sob o monitoramento da condutividade elétrica e o pH.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesse capítulo serão analisados e discutidos os resultados obtidos para o processo de remoção da sílica através do hidróxido de sódio e sua aplicabilidade a sistemas de dessalinização de pequeno porte via osmose inversa.

O pré-tratamento proposto neste trabalho é constituído por dosagem de hidróxido de sódio, eliminação do precipitado formado e conseqüente diminuição da sílica dissolvida na solução, e posterior dosagem de ácido clorídrico para reajuste do pH do meio.

Inicialmente, serão apresentados os resultados dos experimentos em escala de bancada, realizados à luz do planejamento experimental, tendo como variáveis independentes a concentração de sílica dissolvida, a dureza total da água, a relação entre as concentrações de cálcio e magnésio e o tempo de decantação do precipitado. Foram executadas quatro séries de experimentos de bancada, que serão analisadas separadamente.

Em seguida, discutem-se os resultados obtidos nos experimentos realizados com o sistema de dessalinização piloto, utilizando soluções sintéticas e também águas *in natura*, oriundas de algumas localidades da Paraíba, como Marinho em Campina Grande, Uruçu em São João do Cariri, Ingá e Galante. Essas águas foram captadas de poços nos quais se encontram instalados sistemas de dessalinização via OI.

4.1 – Resultados dos experimentos de bancada

4.1.1 – Discussão da 1ª série de experimentos

Conforme comentado no Capítulo 3, a concentração de sílica variou numa faixa de 50 a 350 mg/L, a influência da dureza total foi analisada entre 50 e 250 mg/L de CaCO₃ e a relação entre as concentrações de magnésio e cálcio foi

estudada considerando-se a concentração do magnésio o dobro, igual e a metade da concentração de cálcio.



Figura 4.1 - Formação de precipitado de hidróxido de magnésio e sílica.

Durante a realização das bateladas, observou-se a formação de um precipitado branco, conforme pode ser visto na Figura 4.1. Esse precipitado é decorrente da reação entre o reagente introduzido ao sistema, hidróxido de sódio, e o magnésio presente na água sintética, formando o hidróxido de magnésio. A remoção da sílica ocorre,

principalmente, por adsorção na superfície desse precipitado, podendo ocorrer também precipitação de silicato de magnésio (SHEIKHOLESLAMI et al, 1999).

4.1.1.1 – Análise dos experimentos com $C^{\circ}_{SiO_2} = 50 \text{ mg/L}$

As soluções sintéticas dos experimentos 01 a 04, foram todas preparadas para concentrações iniciais de sílica de 50 mg/L. A dureza, bem como a relação entre as concentrações de cálcio e magnésio foi variada, conforme se pode verificar na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Condições iniciais de dureza total e razão entre as concentrações de cálcio e magnésio para os experimentos 01 a 04.

Experimento	Dureza total (mg/L CaCO_3)	$[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}]$
01	50	0,5
02	50	2,0
03	250	0,5
04	250	2,0

Pode-se observar através da Figura 4.2(a), onde se avalia o percentual de redução da sílica em função do aumento da concentração de hidróxido de sódio introduzido no meio para o experimento 01, que houve uma redução média de

aproximadamente 20% no teor inicial da sílica. Para o experimento 02, Figura 4.2(b) a redução da sílica também permaneceu nessa faixa.

Os experimentos 03 e 04 são apresentados na Figuras 4.2(c) e 4.2(d), utilizaram águas com maiores teores de dureza e a redução de sílica atingiu os valores máximos de 40,9 e 61,4%, respectivamente. O experimento 04, que propiciou uma remoção de sílica acima de 60%, possui uma concentração de magnésio duas vezes maior que a de cálcio.

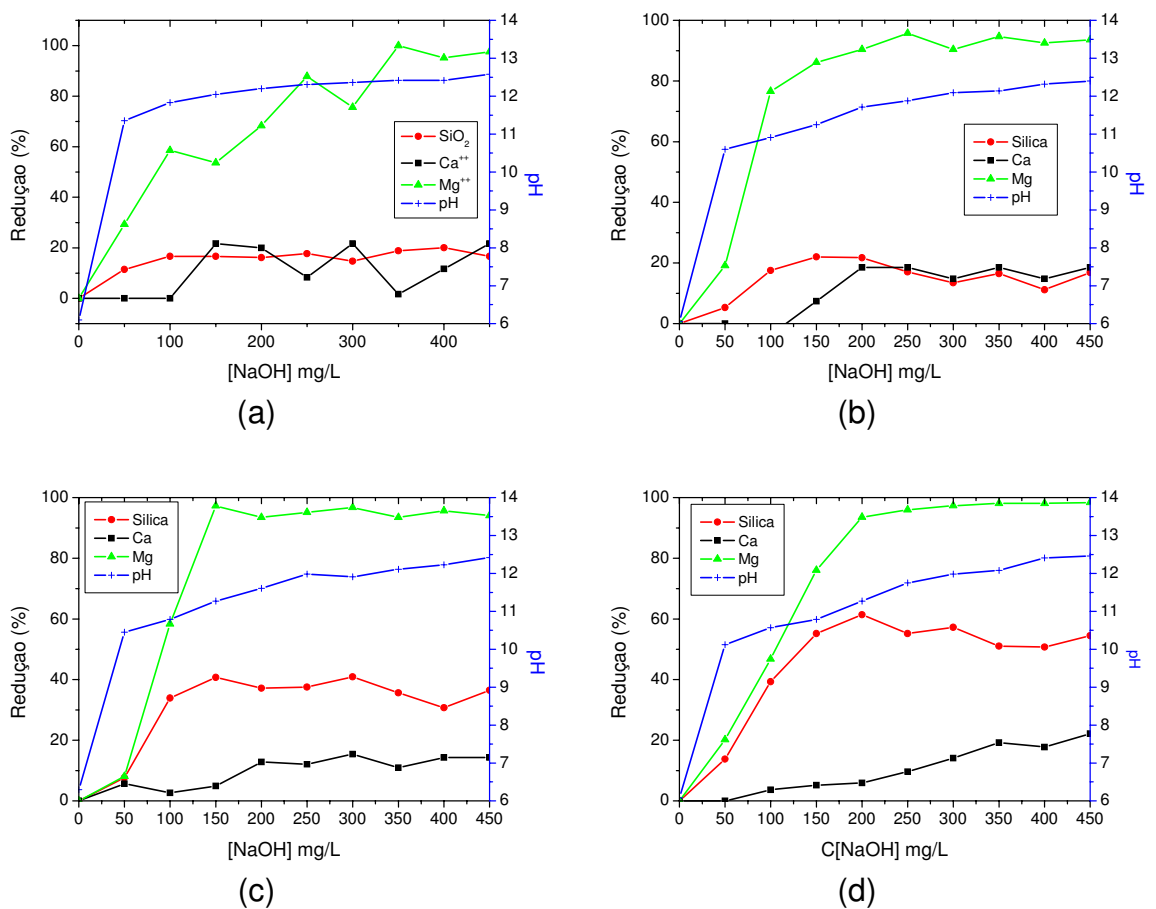


Figura 4.2 – Redução (%) de SiO_2 , Ca^{2+} e Mg^{2+} e variação do pH da solução em função da concentração de hidróxido de sódio, (a) para $C^0_{\text{SiO}_2} = 50 \text{ mg/L}$; dureza total igual a 50 mg/L de CaCO_3 e $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}] = 0,5$; (b) para $C^0_{\text{SiO}_2} = 50 \text{ mg/L}$; dureza total igual a 50 mg/L de CaCO_3 e $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}] = 2$; (c) para $C^0_{\text{SiO}_2} = 50 \text{ mg/L}$; dureza total igual a 250 mg/L de CaCO_3 e $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}] = 0,5$; (d) para $C^0_{\text{SiO}_2} = 50 \text{ mg/L}$; dureza total igual a 250 mg/L de CaCO_3 e $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}] = 2$.

Na Figura 4.2, além de redução percentual da sílica, são apresentadas informações sobre a redução das concentrações do magnésio e do cálcio em função do aumento da concentração de hidróxido de sódio. A variação do pH da solução também foi analisada, e de acordo com o esperado, em todas as situações o pH aumentou.

O sulfato pode ter sido precipitado, juntamente com o cálcio, na forma de sulfato de cálcio, justificando assim um decréscimo na ordem de 20% na concentração do cálcio durante as bateladas dos experimentos 01 a 04, como pode ser observado na Figura 4.2. Esse fato pode ter ocorrido uma vez que, durante o preparo das soluções sintéticas utilizou-se o sal sulfato de magnésio heptahidratado como fonte de magnésio.

Com relação à redução da concentração do magnésio, observa-se que foi atingido percentuais bastantes altos, na faixa de 90 a 100%. É interessante ressaltar que, nos experimentos 03 e 04 (Figuras 4.2(c) e 4.2 (d)), aqueles onde a dureza era de 250 mg/L de CaCO_3 ; no ponto em que a redução do magnésio atinge seu patamar máximo é exatamente o ponto de maior redução da sílica.

Na 2ª fase dos experimentos de bancada são abordados outros estudos que foram realizados com maiores concentrações de magnésio no meio, aumentando-se a dureza e/ou a relação $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}]$.

Segundo Al-Rehaili (2003), a remoção da sílica através dos processos de abrandamento depende da quantidade de hidróxido de magnésio precipitada no processo.

As Figuras 4.3(a) e 4.3(b) apresentam o percentual de redução da sílica reativa em função da introdução de hidróxido de sódio no sistema para uma dureza total de 50 e 250 mg/L de CaCO_3 , respectivamente, variando-se as razões entre as concentrações de magnésio e cálcio.

Observa-se que se atingiram maiores reduções de sílica nos experimentos que continham maiores quantidades de magnésio do que cálcio, o que já era esperado uma vez que a sílica é adsorvida na superfície do precipitado de hidróxido de magnésio.

Resultado similar também pode ser obtido analisando-se apenas as duas curvas vermelhas de cada gráfico, que representam os experimentos com o dobro

da concentração de magnésio em relação à do cálcio. Para durezas mais elevadas (Figura 4.3(b)) atingiu-se, aproximadamente, 60% de redução de sílica.

No caso de durezas menores, representando as águas brandas, como visto na Figura 4.3(a), a redução foi de apenas cerca de 20%. É certo que águas com maior dureza formarão mais precipitado de hidróxido de magnésio, possibilitando maior remoção da sílica.

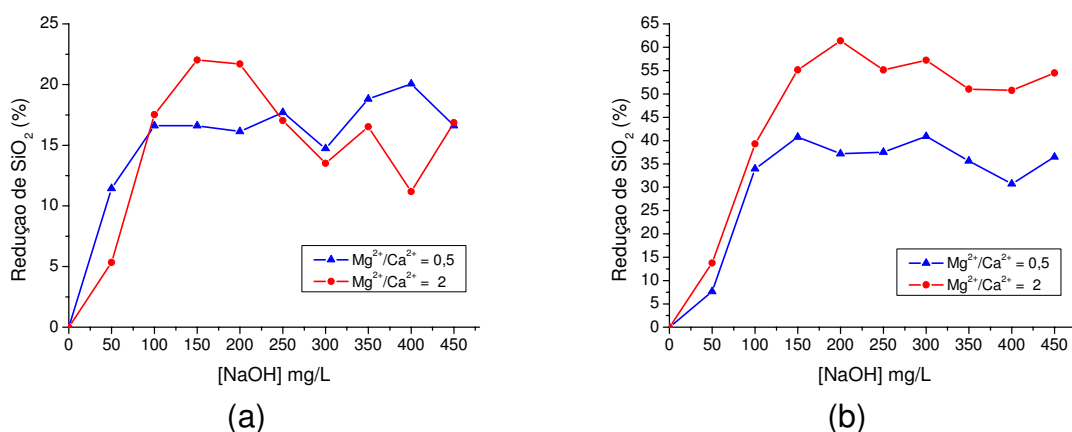


Figura 4.3 – Redução (%) de SiO₂, em função da concentração de hidróxido de sódio, variando a relação de [Mg²⁺]/[Ca²⁺], (a) para C^o_{SiO₂} = 50 mg/L; dureza total igual a 50 mg/L de CaCO₃; (b) para C^o_{SiO₂} = 50 mg/L; dureza total igual a 250 mg/L de CaCO₃.

4.1.1.2 – Análise dos experimentos com C^o_{SiO₂} = 350 mg/L

As soluções sintéticas dos experimentos 05 a 08, foram todas preparadas para concentrações iniciais de sílica de 350 mg/L. A dureza, bem como a relação entre as concentrações de cálcio e magnésio foi variada, conforme se pode verificar na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Condições iniciais de dureza total e razão entre as concentrações de cálcio e magnésio para os experimentos 05 a 08.

Experimento	Dureza total (mg/L CaCO ₃)	[Mg ²⁺]/[Ca ²⁺]
05	50	0,5
06	50	2,0
07	250	0,5
08	250	2,0

Nesses quatro experimentos realizados (05 a 08) com a concentração de sílica total estimada teoricamente de 350 mg/L, a concentração real analisada ficou nas proximidades de apenas metade desse valor. A Tabela 4.3 apresenta os dados das análises de sílica dissolvida e reativa das soluções iniciais de cada experimento.

Tabela 4.3 – Concentração inicial de sílica real para os experimentos 05 a 08.

Experimento	SiO₂ (mg/L)
05	174,8
06	158,1
07	172,3
08	133,7

Considerando que o método de análise utilizado nesse trabalho é o método do molibdo-silicato, a sílica analisada é referente à parte dissolvida e reativa, não sendo possível analisar a sílica total da amostra, o valor estimado teoricamente (350 mg/L) é referente à sílica total.

Os valores encontram-se coerentes, pois para águas com elevados teores de sílica sabe-se que a taxa de polimerização é muito alta, principalmente em soluções alcalinas (NING, 2002), logo uma grande parcela da sílica é dissolvida e não-reativa. No caso do experimento 08, onde a sílica reativa inicial apresentou-se menor que a dos outros experimentos, essa diminuição foi devido ao aumento na taxa de polimerização da sílica provocado pela maior concentração de magnésio presente na solução desse experimento (SHEIKHOESLAMI et al, 1999).

Os experimentos 05 e 06 exemplificam águas com altos teores de sílica para uma baixa dureza e, de acordo com os dados mostrados nas Figuras 4.4(a) e 4.4(b), não será indicada a remoção da sílica com hidróxido de sódio para essas condições. O fato de terem sido obtidos percentuais negativos de remoção de sílica significa que houve um aumento na sílica reativa do meio.

Para explicar esse aumento na concentração de sílica, supõe-se que, para as condições do experimento, a introdução do hidróxido de sódio favoreceu a

conversão da sílica não-reativa, tornando-a reativa e sendo passível de ser analisada pelo método do molibdo-silicato.

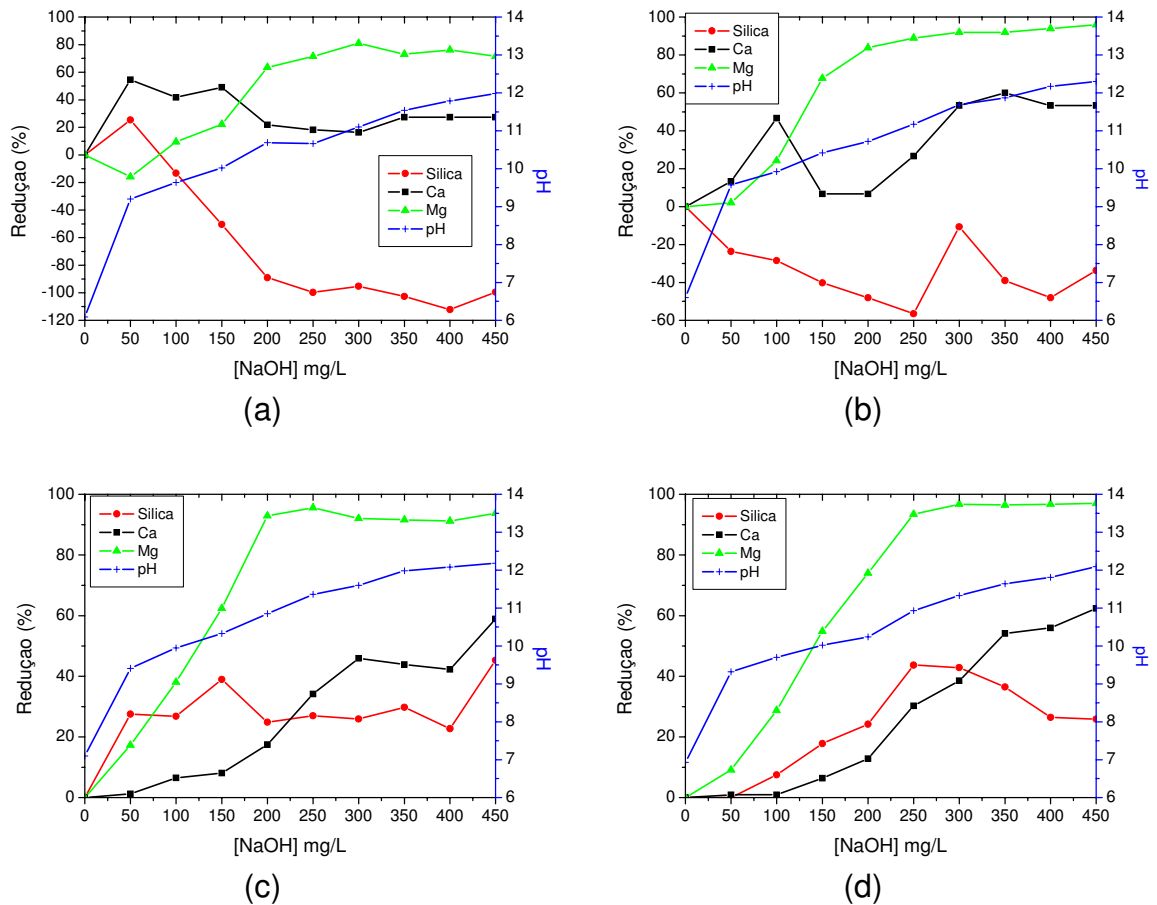


Figura 4.4 – Redução (%) de SiO_2 , Ca^{2+} e Mg^{2+} e variação do pH da solução em função da concentração de hidróxido de sódio, (a) para $C^{\circ}_{\text{SiO}_2} = 350$ mg/L; dureza total igual a 50 mg/L de CaCO_3 e $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}] = 0,5$; (b) para $C^{\circ}_{\text{SiO}_2} = 350$ mg/L; dureza total igual a 50 mg/L de CaCO_3 e $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}] = 2$; (c) para $C^{\circ}_{\text{SiO}_2} = 350$ mg/L; dureza total igual a 250 mg/L de CaCO_3 e $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}] = 0,5$; (d) para $C^{\circ}_{\text{SiO}_2} = 350$ mg/L; dureza total igual a 250 mg/L de CaCO_3 e $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}] = 2$.

Com relação aos experimentos 07 e 08, onde as águas possuíam durezas maiores, 250 mg/L de CaCO_3 , percebe-se que houve uma remoção de sílica, como pode ser observado nas Figuras 4.4(c) e 4.4(d), os percentuais de redução máximos atingidos foram na ordem de 40%.

Na Figura 4.4 verifica-se o crescimento dos valores do pH das soluções em virtude do aumento da concentração de hidróxido de sódio, bem como o aumento na remoção dos íons de magnésio da solução, chegando a valores próximos a 100%, em conformidade com o esperado.

Também pode ser observado que nos experimentos 05 a 08, a redução do cálcio atingiu valores superiores aos obtidos nos experimentos 01 a 04, chegando a valores máximos numa faixa de 50 a 60%, supõe-se que houve precipitação do sulfato de cálcio, conforme já comentado anteriormente.

A hipótese de que a redução do cálcio seja proveniente da precipitação do hidróxido de cálcio torna-se pouco provável uma vez que sua constante do produto de solubilidade, à temperatura ambiente é de $7,9 \times 10^{-6}$, e para a concentração molar de cálcio utilizada, seria necessário um pH maior que 12,8 para que se iniciasse a precipitação do $\text{Ca}(\text{OH})_2$, esse pH não foi atingido em nenhum dos experimentos.

4.1.1.3 – Análise dos experimentos com $\text{C}^{\circ}_{\text{SiO}_2} = 200 \text{ mg/L}$

As soluções sintéticas dos experimentos 09 a 11, foram todas preparadas com concentrações iniciais de sílica de 200 mg/L. A dureza foi de 150 mg/L de CaCO_3 , e as concentrações de cálcio e magnésio foram mantidas iguais. Esses experimentos representam as repetições do ponto central do planejamento fatorial usado e a Figura 4.5 é apresentada com valores médios.

A remoção máxima obtida para a sílica foi de 35%, os dados foram muito similares aos dos experimentos 07 e 08, o comportamento de remoção do cálcio e magnésio ocorreram de forma similar a descrita anteriormente no item 4.1.1.2.

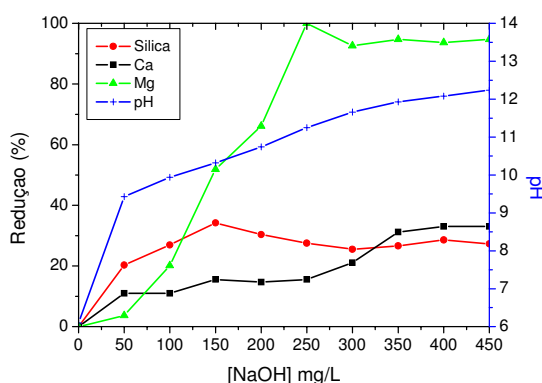


Figura 4.5 – Redução (%) de SiO_2 , Ca^{2+} e Mg^{2+} e variação do pH da solução em função da concentração de hidróxido de sódio, para $\text{C}^{\circ}_{\text{SiO}_2} = 200 \text{ mg/L}$; dureza total igual a 150 mg/L de CaCO_3 e $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}] = 1$.

4.1.1.4 – Análise de significância estatística para a 1ª série de experimentos

Com intuito de validar os resultados obtidos em escala de bancada foram realizadas análises estatísticas para as quatro séries de experimentos. A análise foi realizada considerando a remoção de sílica obtida para uma concentração de hidróxido de sódio de 300 mg/L, como a principal variável resposta.

Para se fixar o valor de concentração de 300 mg/L de NaOH, considerou-se que o processo de remoção de sílica, nos vários experimentos das matrizes de planejamento das várias séries, ocorre em duas etapas.

A primeira etapa, chamada de principal, se caracteriza pela maior remoção de sílica ao longo do experimento, fato caracterizado pela inclinação da curva linearizada.

A segunda etapa é caracterizada pela forte atenuação na inclinação da curva de remoção de sílica, indicando que a remoção atingiu uma quase constância na remoção. Logo, essa concentração de hidróxido de sódio introduzido no sistema (300 mg/L), para a maioria dos 42 experimentos realizados foi fixada em função de que, neste ponto, se atingiu um patamar máximo na remoção da sílica nessa faixa de concentração.

A Tabela 4.4 apresenta a análise de variância (ANOVA) obtida para a 1ª fase de experimentos de bancada. Pode-se observar que os efeitos principais que mais influenciaram a remoção da sílica foram: a dureza total e a concentração inicial de sílica, sendo a dureza total o efeito com maior influência ($p=0,018155$), para um intervalo de confiança de 95%. Esse comportamento também pode ser visualizado quando se analisa o efeito padronizado no diagrama de Pareto (Figura 4.6).

Tabela 4.4 – Análise de variância (ANOVA) para análise de variância dos experimentos realizados sob as seguintes condições: $C^{\circ}_{SiO_2} = [50,350]$ mg/L, dureza = $[50,250]$ mg/L de $CaCO_3$ e relação $[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}] = [0,5; 2]$.

Fator	SS	df	MS	F	p
(1)CSiO ₂	5664,56	1	5664,56	29,93732	0,031818
(2)Dureza	10139,41	1	10139,41	53,58702	0,018155
(3)Mg_Ca	577,58	1	577,58	3,05251	0,222725
1 by 2	3566,62	1	3566,62	18,84964	0,049171
1 by 3	229,85	1	229,85	1,21478	0,385285
2 by 3	8,07	1	8,07	0,04263	0,855536
Lack of Fit	661,84	2	330,92	1,74893	0,363778
Pure Error	378,43	2	189,21		
Total SS	21226,36	10			

ANOVA; Var.:remSiO₂; R-sqr=,95099; Adj:,87748 (1ª série de exp.)
 2**(3-0) design; MS Pure Error=189,214; DV: remSiO₂

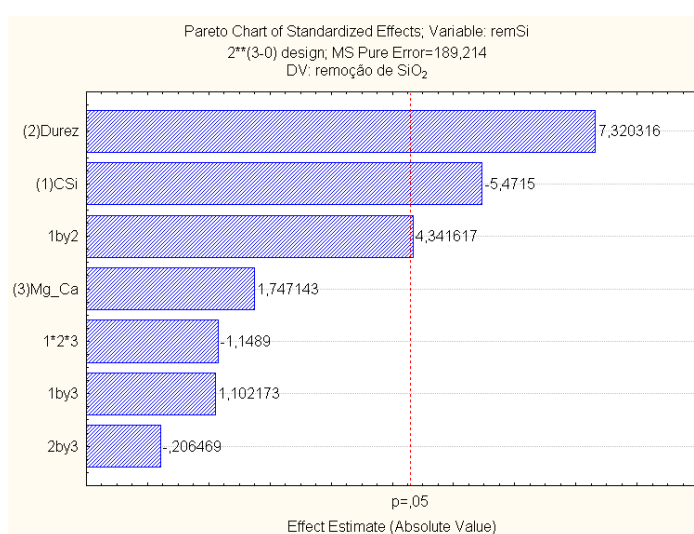


Figura 4.6 - Gráfico de Pareto para os experimentos realizados sob as seguintes condições: $C^{\circ}_{SiO_2} = [50,350]$ mg/L, dureza = $[50,250]$ mg/L de $CaCO_3$ e relação $[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}] = [0,5; 2]$.

Para a 1ª série de experimentos, o modelo matemático codificado para o percentual de remoção de sílica, considerando as variáveis estatisticamente significativas em nível de 95,0% de confiança, e para um $R^2 = 0,95$ é apresentado pela equação 4.1.

$$\%remoçãoSiO_2 = 28,693 - 0,448.[SiO_2] + 0,91.[dureza] + 3,640.(Mg / Ca)$$

(4.1)

Na Figura 4.7 tem-se a superfície de resposta obtida para o modelo proposto. Pode-se observar que a tendência de se ter uma maior de remoção de sílica está relacionada à soluções com baixas concentrações de sílica e elevadas durezas totais, o que corrobora com os resultados obtidos e discutidos anteriormente.

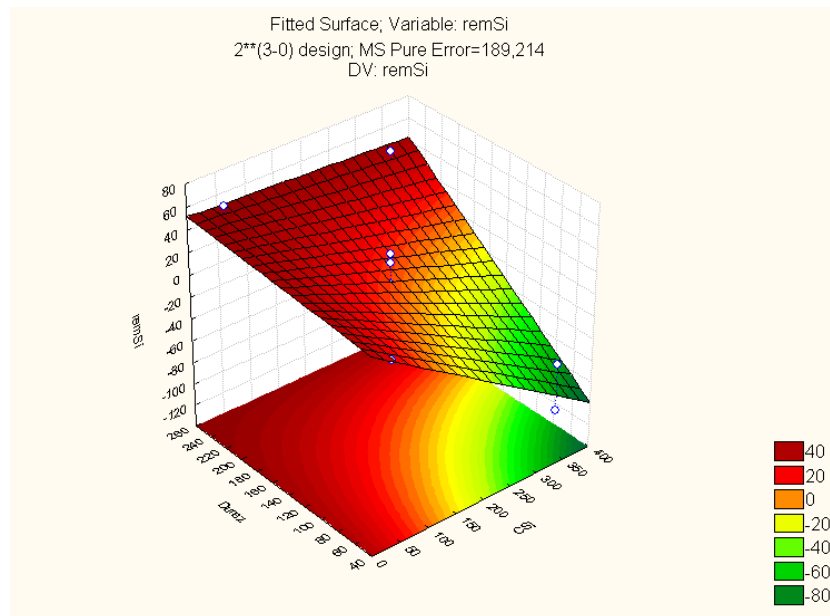


Figura 4.7 – Superfície de resposta do modelo proposto para a remoção da sílica a 95% de confiança, para os experimentos realizados sob as seguintes condições: $C_{SiO_2}^0 = [50,350]$ mg/L, dureza = $[50,250]$ mg/L de $CaCO_3$ e relação $[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}] = [0,5; 2]$.

4.1.2 - Discussão da 2ª série de experimentos

Durante a 2ª série dos experimentos de bancada, os estudos foram focados em menores concentrações de sílica, tendo sido fixada a concentração de sílica na solução em 50 mg/L. Avaliaram-se soluções com maiores teores de dureza, na faixa de 250 a 550 mg/L de $CaCO_3$, a relação entre as concentrações de magnésio e cálcio também foi aumentada para uma faixa de 2 a 4. Um novo

parâmetro foi acrescentado no planejamento experimental: o tempo de decantação do processo.

A Tabela 4.5 apresenta um resumo das condições operacionais de cada batelada. Os resultados serão analisados em função da influência de cada variável independente.

Inicialmente, será discutida a remoção da sílica em função do tempo de decantação, em seguida, será avaliada a influência da relação entre as concentrações de magnésio e cálcio no seio da solução. Por fim, será discutido o efeito da dureza total da solução na remoção da sílica.

Tabela 4.5 – Dureza total, relação entre as concentrações de magnésio e cálcio e tempo de decantação do precipitado para a 2ª série de experimentos.

Experimento	Dureza (mg/L CaCO₃)	[Mg²⁺]/[Ca²⁺]	Tempo decantação(H)
12	250,0	2,00	2,0
13	250,0	2,00	12,0
14	250,0	4,00	2,0
15	250,0	4,00	12,0
16	550,0	2,00	2,0
17	550,0	2,00	12,0
18	550,0	4,00	2,0
19	550,0	4,00	12,0
20	400,0	3,00	7,0
21	400,0	3,00	7,0
22	400,0	3,00	7,0
23	147,7	3,00	7,0
24	400,0	1,32	7,0
25	400,0	3,00	0,0
26	652,3	3,00	7,0
27	400,0	4,68	7,0
28	400,0	3,00	15,4

4.1.2.1 – Influência do tempo de decantação

O tempo de decantação representa o período onde a solução foi mantida em repouso para uma melhor sedimentação do precipitado formado durante o processo, e foi variado de 2 a 12 horas.

A Figura 4.8 mostra o perfil da remoção da sílica em função do aumento da concentração de hidróxido de sódio no meio, variando-se o tempo de decantação, para diferentes condições de dureza e relação de magnésio e cálcio.

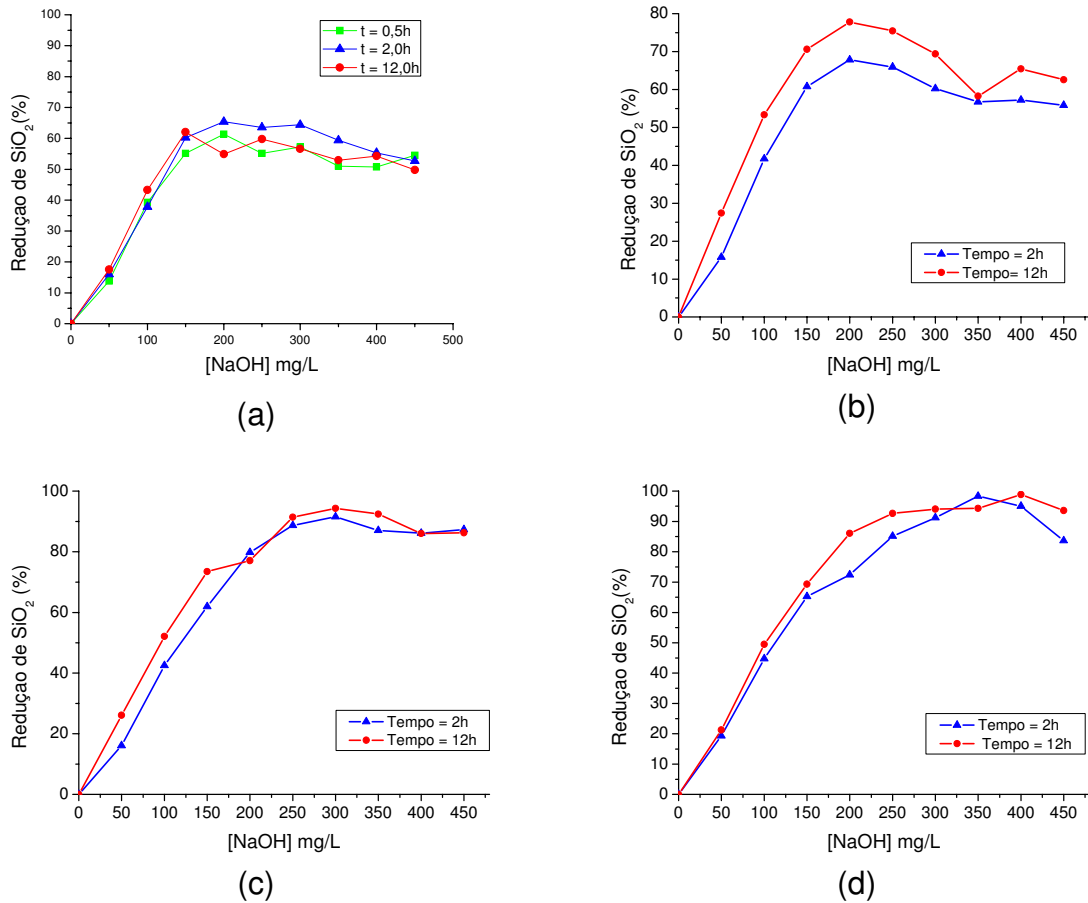


Figura 4.8 – Redução (%) de SiO₂, em função da concentração de hidróxido de sódio, variando o tempo de decantação, (a) para dureza total igual a 250 mg/L de CaCO₃ e relação de [Mg²⁺]/[Ca²⁺] = 2; (b) para dureza total igual a 250 mg/L de CaCO₃ e relação de [Mg²⁺]/[Ca²⁺] = 4; (c) para dureza total igual a 550 mg/L de CaCO₃ e relação de [Mg²⁺]/[Ca²⁺] = 2; (d) para dureza total igual a 550 mg/L de CaCO₃ e relação de [Mg²⁺]/[Ca²⁺] = 4

São observadas variações muito pequenas no percentual de remoção da sílica com o aumento do tempo de decantação do precipitado, o que indica que, para a maioria dos casos em análise, para o menor tempo estudado (2h) a sedimentação do precipitado já havia praticamente sido completa.

A Figura 4.8(a) apresenta o comportamento da remoção da sílica para experimentos 4, 12 e 13, onde o tempo de decantação foi de 0,5, 2 e 12 horas, respectivamente. Para os três experimentos a remoção da sílica aumentou bruscamente até uma introdução de hidróxido de sódio de 150 mg/L, quando atingiu um patamar de aproximadamente 60 % de remoção.

Nas Figuras 4.8(b), 4.8(c) e 4.8(d), observa-se um leve acréscimo na remoção da sílica para o tempo de 12h, porém é um incremento muito pequeno para justificar um aumento de tão longo no tempo operacional do processo.

Foi realizada uma análise considerando os experimentos 20, 21, 22, 25 e 28, onde a dureza é de 400 mg/L de CaCO_3 e a razão $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ é de 3,0, variando-se o tempo de decantação.

A Figura 4.9 apresenta os resultados obtidos, sendo que para os experimentos 20, 21 e 22, que representavam as repetições do ponto central do planejamento experimental, foi utilizado o valor médio obtido para a remoção da sílica.

Em concordância com o exposto anteriormente, não foi observado variações significativas no percentual de remoção da sílica para 7,0 e 15,5 h de decantação. Porém, é essencial observar a baixa remoção de sílica verificada quando o experimento decorreu sem nenhum tempo de decantação, ou seja, a etapa de sedimentação é fundamental, não podendo ser desprezada.

É interessante ressaltar que essas bateladas foram realizadas com soluções sintéticas, e que esse comportamento pode ser diferente em se tratando de águas *in natura*, devido à complexidade de sua composição e aos equilíbrios químicos presentes no meio.

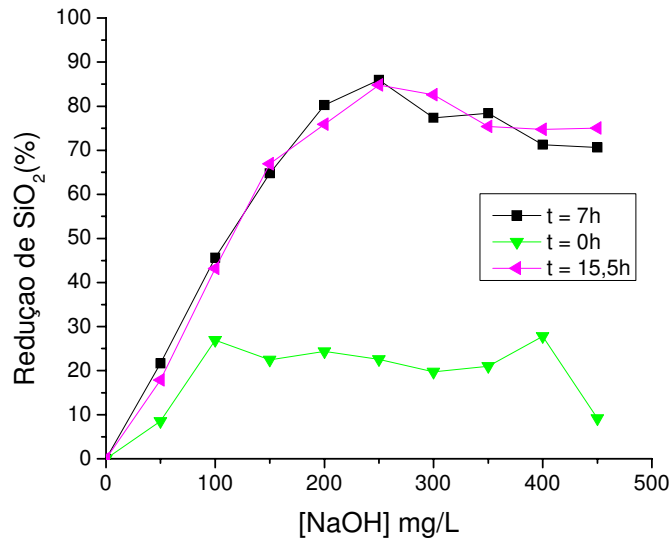


Figura 4.9 – Redução (%) de SiO₂, em função da concentração de hidróxido de sódio, variando o tempo de decantação, para dureza total igual a 400 mg/L de CaCO₃ e relação de $[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}] = 3$.

4.1.2.2 – Influência da relação Mg^{2+}/Ca^{2+}

Na Figura 4.10 são apresentados resultados de remoção da sílica com a adição do hidróxido de sódio em situações onde a concentração de magnésio foi o dobro do cálcio, e o quádruplo do cálcio.

Analisando-se a Figura 4.10(a), que apresenta o comportamento da sílica para os experimentos 3, 12 e 14, observa-se que o aumento da relação entre as concentrações de magnésio e cálcio é favorável ao processo de remoção da sílica, para uma mesma dureza total da água, nesse caso de 250 mg/L de CaCO₃. Porém, essa melhoria observada no processo não é linear com o aumento da razão entre magnésio e cálcio.

No experimento 03, realizado durante a 1ª série de experimentos, a dureza da água era constituída, em sua maior parte, por cálcio, sendo a concentração de magnésio apenas a metade do cálcio. Ao se aumentar essa razão para 2, ou seja a concentração de magnésio o dobro do cálcio, verifica-se um aumento considerável na remoção da sílica. Continuando a aumentar a razão, quando o magnésio tornou-se quatro vezes mais concentrado que o cálcio, não foi verificado nenhum incremento significativo na redução da sílica.

Nos gráficos 4.10(b), 4.10(c) e 4.10(d), onde a concentração de magnésio aumentou do dobro para o quádruplo da concentração de cálcio, para outras condições de dureza e tempo de decantação, o mesmo comportamento também pode ser visto, não havendo aumentos significativos no percentual de sílica removida da solução.

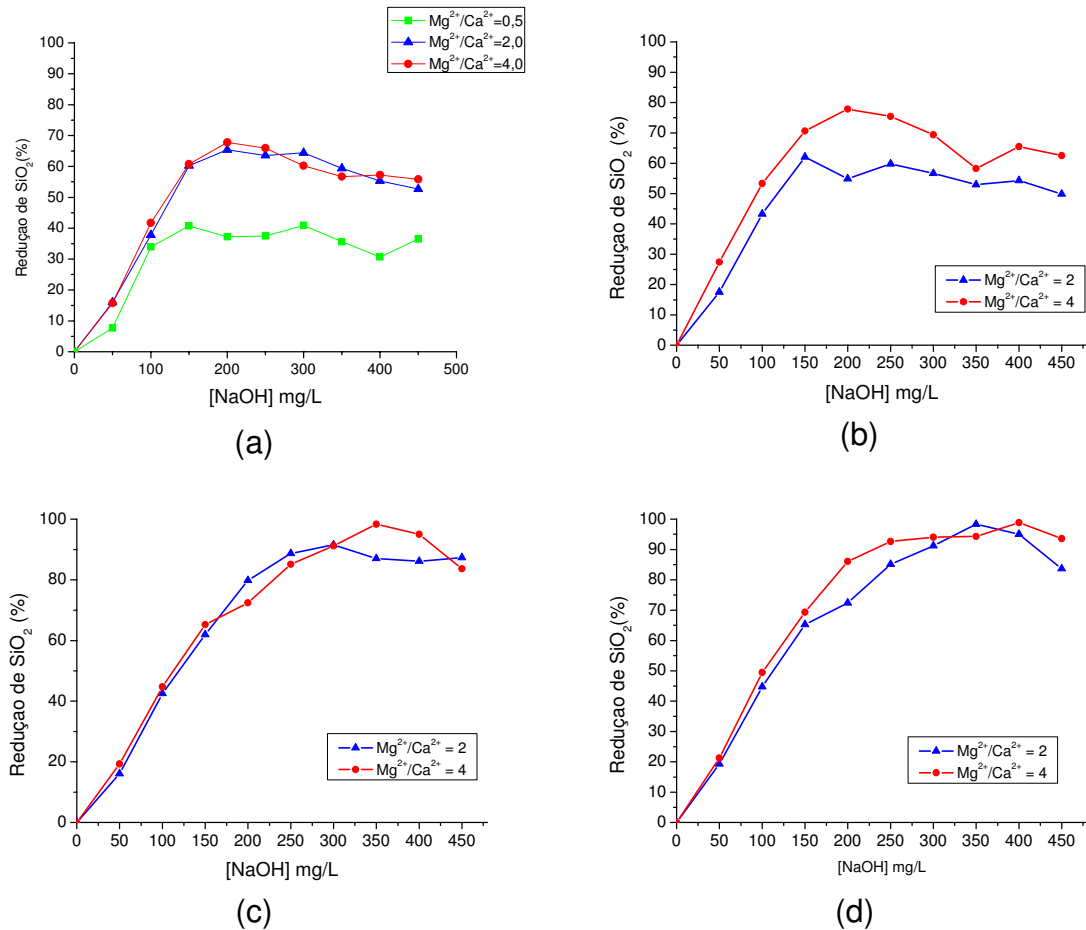


Figura 4.10 – Redução (%) de SiO₂, em função da concentração de hidróxido de sódio, variando a relação de [Mg²⁺]/[Ca²⁺], (a) para dureza total igual a 250 mg/L de CaCO₃ e tempo de decantação de 2 h; (b) para dureza total igual a 250 mg/L de CaCO₃ e tempo de decantação de 12 h; (c) para dureza total igual a 550 mg/L de CaCO₃ e tempo de decantação de 2 h; (d) para dureza total igual a 550 mg/L de CaCO₃ e tempo de decantação de 12 h.

Isso pode ser explicado em função de que, para a mesma dureza de 250 mg/L de CaCO₃, o aumento da razão entre o magnésio e o cálcio não propicia um aumento significativo na concentração de magnésio (em mg/L) na solução, (Tabela 4.6).

Tabela 4.6 – Concentração de magnésio (mg/L) e quantidade de equivalentes-grama de magnésio para os experimentos 03, 12 e 14.

Experimento	Nº Eq-g de Mg²⁺	Conc de Mg²⁺ (mg/L)
03	1,6667	20,26
12	3,3333	40,51
14	4,0000	48,62

Observa-se que quando a razão Mg²⁺/Ca²⁺ aumenta de 2,0 para 4,0, isso corresponde a um aumento na concentração de íons de magnésio de apenas 20%, aproximadamente, logo não seria justificável uma grande melhoria na remoção da sílica, uma vez que a mesma é eliminada do meio principalmente por adsorção no precipitado de hidróxido de magnésio.

Foi feito um estudo comparativo dos experimentos 20, 21, 22, 24, e 27, todos esses foram realizados com soluções de dureza total igual a 400 mg/L de CaCO₃ e com 7 h de tempo de decantação, variando-se a razão Mg²⁺/Ca²⁺.

Os resultados obtidos são apresentados na Figura 4.11, sendo que para os experimentos 20, 21 e 22, que representavam as repetições do ponto central do planejamento experimental, foi utilizado o valor médio obtido para a remoção da sílica.

Observa-se que para os três casos, após introdução de hidróxido de sódio numa faixa de 150 a 200 mg/L, a remoção de sílica atingiu patamares aproximadamente constantes. Nesse caso, onde a dureza total foi de 400 mg/L de CaCO₃, verificou-se uma influência maior da relação Mg²⁺/Ca²⁺, para as razões estudadas de 1,3; 3,0 e 4,7.

É provável que, continuando a aumentar essa razão, atinjam-se valores onde a influência da relação das concentrações de magnésio e cálcio, Mg²⁺/Ca²⁺, não seja mais significativa, como nos casos em que a dureza total era de 250 mg/L de CaCO₃, vistos na Figura 4.10.

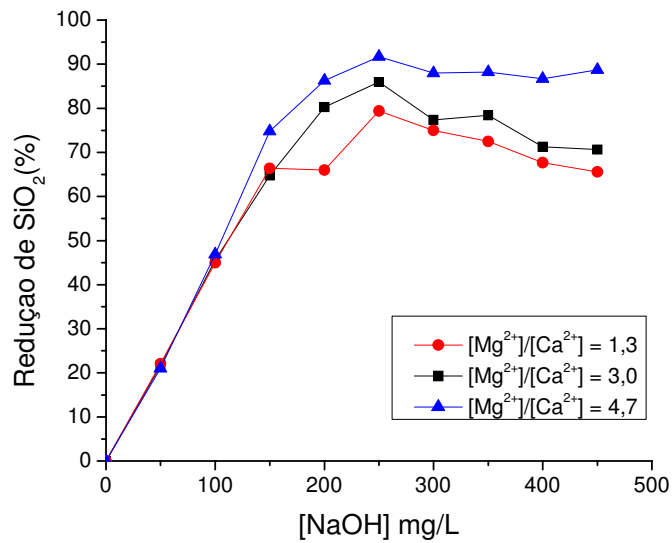


Figura 4.11 – Redução (%) de SiO₂, em função da concentração de hidróxido de sódio, mantendo a dureza total igual a 400 mg/L de CaCO₃, tempo de decantação = 7h, variando a relação de [Mg²⁺]/[Ca²⁺].

4.1.2.3 – Influência da dureza total

A Figura 4.12 apresenta a remoção da sílica em função da concentração de hidróxido de sódio para os experimentos de 12 a 15, cuja dureza total foi de 250 mg/L de CaCO₃, e experimentos 16 a 19, de dureza total de 550 mg/L de CaCO₃.

Todos os experimentos apresentaram comportamento similar. Observa-se que as curvas de dureza igual a 250 mg/L de CaCO₃ apresentaram um patamar aproximadamente constante a partir de 150 mg/L de hidróxido de sódio, atingido reduções de sílica na faixa de 60 a 70%. Para as curvas de 550 mg/L de CaCO₃, a redução ficou na faixa de 85 a 95% e o patamar foi alcançado com 250 mg/L de hidróxido introduzido no meio. Conforme o previsto, a remoção da sílica aumenta com a elevação da dureza da água.

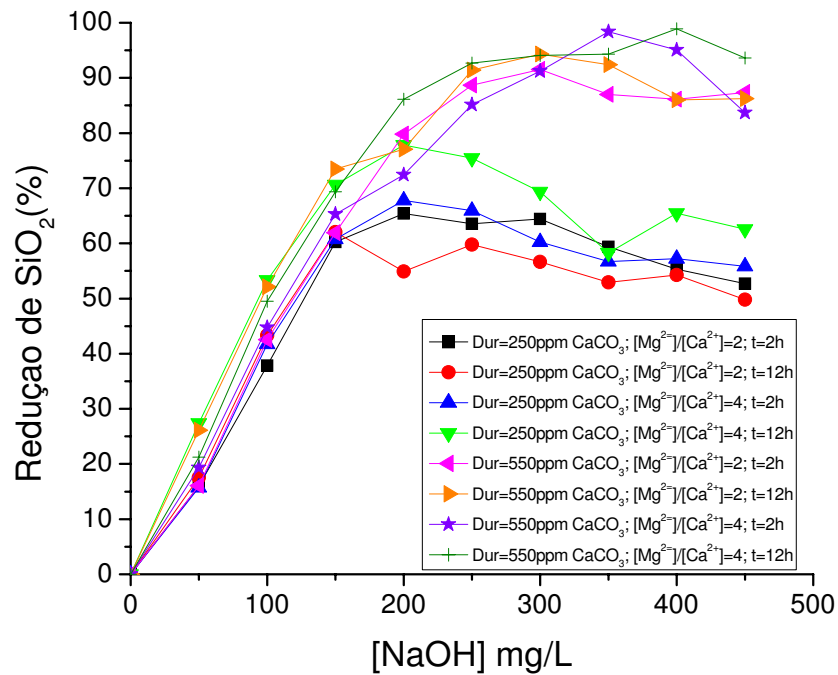


Figura 4.12 – Redução (%) de SiO₂, em função da concentração de hidróxido de sódio, variando a dureza total, o tempo de decantação e a relação de [Mg²⁺]/[Ca²⁺], experimentos de 12 à 19.

A Figura 4.13 mostra curvas de remoção de sílica em função do acréscimo do hidróxido de sódio no meio para os experimentos 14, 18, 20, 23 e 26. As condições operacionais desses experimentos são elucidadas na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 – Dureza total, relação entre as concentrações de magnésio e cálcio e tempo de decantação do precipitado para os experimentos 14, 18, 20, 23 e 26.

Experimento	Dureza (mg/L CaCO ₃)	[Mg ²⁺]/[Ca ²⁺]	Tempo decantação(H)
14	250,0	4,00	2,0
18	550,0	4,00	2,0
20	400,0	3,00	7,0
23	147,7	3,00	7,0
26	652,3	3,00	7,0

Observa-se que a dureza total utilizada nesses experimentos variou numa faixa de 147,7 a 652,3 mg/L de CaCO₃, ocorreram também variações no tempo de

decantação entre 2 e 7h, conforme descrito anteriormente, não afetam significativamente o processo de remoção da sílica.

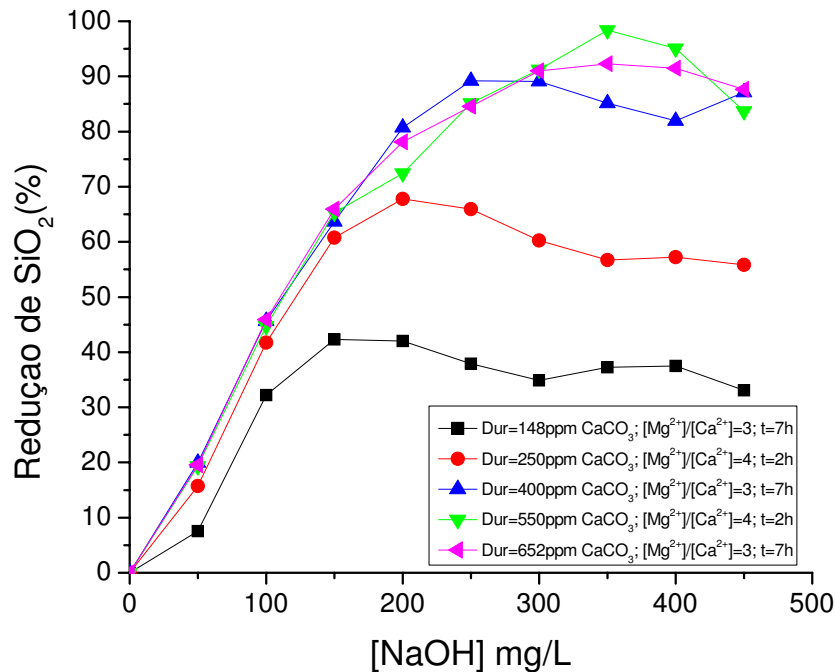


Figura 4.13 – Redução (%) de SiO_2 , em função da concentração de hidróxido de sódio, variando a dureza total, o tempo de decantação e a relação de $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}]$, experimentos 14,18,20,23 e 26.

De uma maneira geral, pode-se confirmar a influência acarretada pelo aumento da dureza total da água em aumentar a remoção da sílica, devido à maior precipitação de hidróxido de magnésio propiciada no meio, pode ter ocorrido também a precipitação de silicato de magnésio. Vale lembrar que, para todos os casos apresentados na Figura 4.13, a concentração inicial da sílica na solução foi de 50 mg/L .

Analisando-se as curvas dos experimentos 18 e 26 (Figura 4.13), que apresentam dureza de 550 e 652 mg/L de CaCO_3 , e constatando que a concentração do magnésio nas soluções iniciais é de 107,0 e 119,0 mg/L , respectivamente, observa-se que as duas curvas estão muito próximas, uma vez que nesses níveis de elevada dureza já foi atingido a máxima remoção de sílica.

4.1.2.4 – Análise de significância estatística para a 2ª série de experimentos

A Tabela 4.8 apresenta a análise de variância (ANOVA) para a 2ª fase de experimentos de bancada. Pode-se observar que nenhuma das interações entre os efeitos se apresentaram significativas e que os efeitos principais tiveram uma influência bastante significativa na remoção da sílica, principalmente a dureza total e tempo de decantação do precipitado, sendo a dureza ($p=0,004187$) a variável que apresentou maior influência na remoção de sílica, para um intervalo de confiança de 95% e, considerando a faixa analisada, ou seja, concentração de hidróxido de sódio no meio de 300 mg/L. O diagrama padronizado de Pareto, vem confirmar esse comportamento (Figura 4.14), onde se pode observar o efeito padronizado da dureza que apresenta maior valor absoluto.

Tabela 4.8 – Análise de variância (ANOVA) para análise de variância dos experimentos realizados sob as seguintes condições: $C^{\circ}_{SiO_2} = 50$ mg/L, dureza = [250,550] mg/L de $CaCO_3$, relação $[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}] = [2;4]$ e tempo de decantação = [2,12] h.

Fatores	SS	df	MS	F	p
(1)Dureza (L)	1941,136	1	1941,136	237,3296	0,004187
Dureza (Q)	373,227	1	373,227	45,6319	0,021219
(2)Mg_Ca (L)	97,577	1	97,577	11,9301	0,074567
Mg_Ca (Q)	171,153	1	171,153	20,9257	0,044614
(3)Tempo (L)	1072,299	1	1072,299	131,1027	0,007541
Tempo (Q)	471,529	1	471,529	57,6506	0,016907
1L by 2L	51,646	1	51,646	6,3144	0,128533
1L by 3L	2,555	1	2,555	0,3123	0,632473
2L by 3L	40,827	1	40,827	4,9916	0,155049
Lack of Fit	1994,917	5	398,983	48,7810	0,020209
Pure Error	16,358	2	8,179		
Total SS	6231,353	16			

ANOVA; Var.:remSiO₂; R-sqr=,67723; Adj.:,26225 (fase 2)
3 factors, 1 Blocks, 17 Runs; MS Pure Error=8,179073
DV: remSiO₂

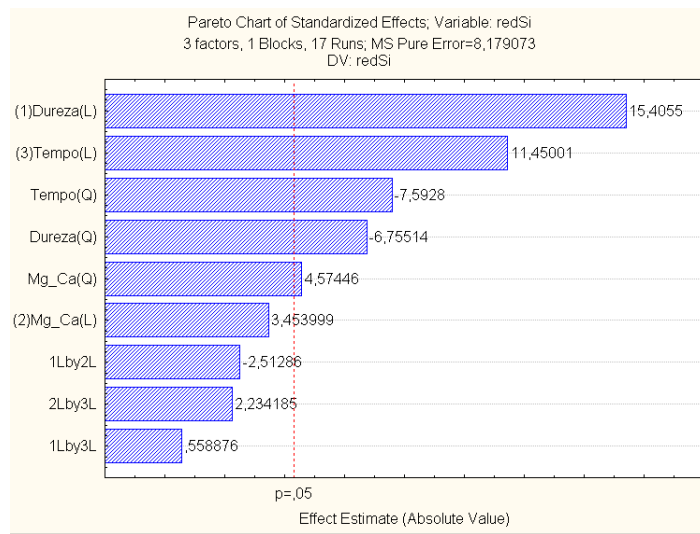


Figura 4.14 - Gráfico de Pareto para os experimentos realizados sob as seguintes condições: $C^{\circ}_{SiO_2} = 50$ mg/L, dureza = [250,550] mg/L de $CaCO_3$, relação $[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}] = [2; 4]$ e tempo de decantação = [2,12] h.

Para a 2^a série de experimentos, o modelo matemático codificado para o percentual de remoção de sílica, considerando as variáveis estatisticamente significativas ao nível de 95,0% de confiança é apresentado pela equação 4.2.

$$\%remoçãoSiO_2 = 0,328 + 0,327.D - 16,876.(Mg / Ca) + 3,849.(Mg / Ca)^2 + 4,259.T - 0,290.T^2 \quad (4.2)$$

Onde: D=dureza; Mg/Ca=relação entre as concentrações de magnésio e o cálcio e T=tempo de decantação

Na Figura 4.15 apresenta-se a superfície de resposta obtida para o modelo proposto, pode-se observar que para situações de maior dureza da solução o processo de remoção da sílica é favorecido.

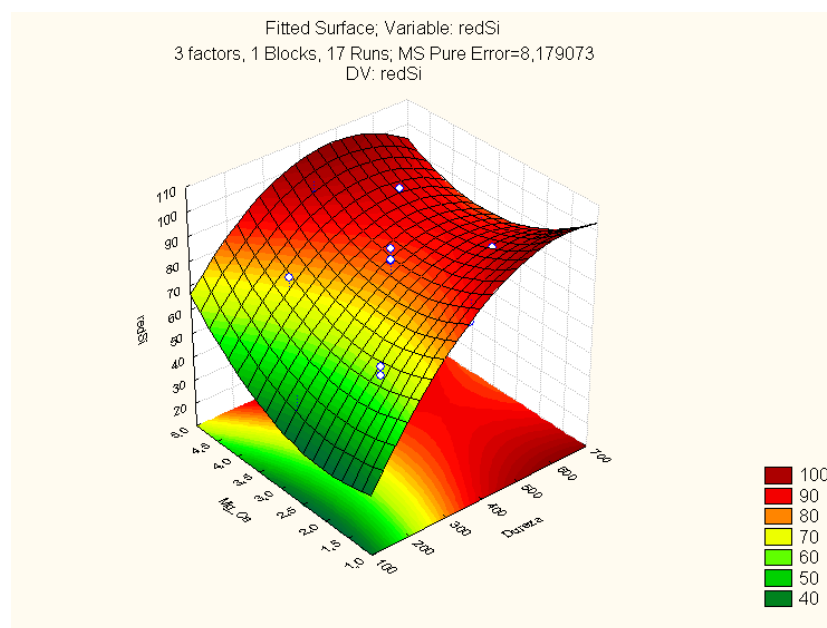


Figura 4.15 – Superfície de resposta do modelo proposto para a remoção da sílica a 95% de confiança, para os experimentos realizados sob as seguintes condições: $C^{\circ}_{SiO_2} = 50$ mg/L, dureza = [250,550] mg/L de $CaCO_3$, relação $[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}] = [2; 4]$ e tempo de decantação = [2,12] h.

4.1.3 - Discussão da 3ª série de experimentos

Durante a 3ª série de experimentos de bancada, as soluções continham apenas sílica e magnésio, de modo que a influência do magnésio pudesse ser avaliada isoladamente. Em todos os casos, o tempo de decantação do precipitado foi fixado em 2 horas, a concentração inicial de sílica na solução variou de 25 a 75 mg/L e a de magnésio variou entre 50 a 150 mg/L.

Os resultados são apresentados na Figura 4.16, observa-se que para uma concentração de magnésio de 50 mg/L e considerando a sílica inicial de 25 e 75 mg/L, representadas pelas curvas preta e azul, respectivamente, obteve-se maior remoção de sílica no experimento com menor concentração de sílica, o que está de acordo com os resultados obtidos na 1ª série de experimentos, item 4.1.1.2, quanto maior o teor de sílica na solução maior a necessidade de magnésio para sua remoção.

Para os experimentos com maiores concentrações de magnésio (100 e 150 mg/L), observa-se maiores percentuais de remoção de sílica já que há a formação

de mais precipitado de hidróxido de magnésio, conseqüentemente, maior área superficial, favorecendo na adsorção da sílica.

Os melhores resultados foram obtidos para o experimento com maior razão entre as concentrações de magnésio e sílica, ou seja, pouco teor de sílica (25 mg/L) para muito magnésio (150 mg/L), representado pela curva em vermelho, onde obteve-se em torno de 95% de remoção.

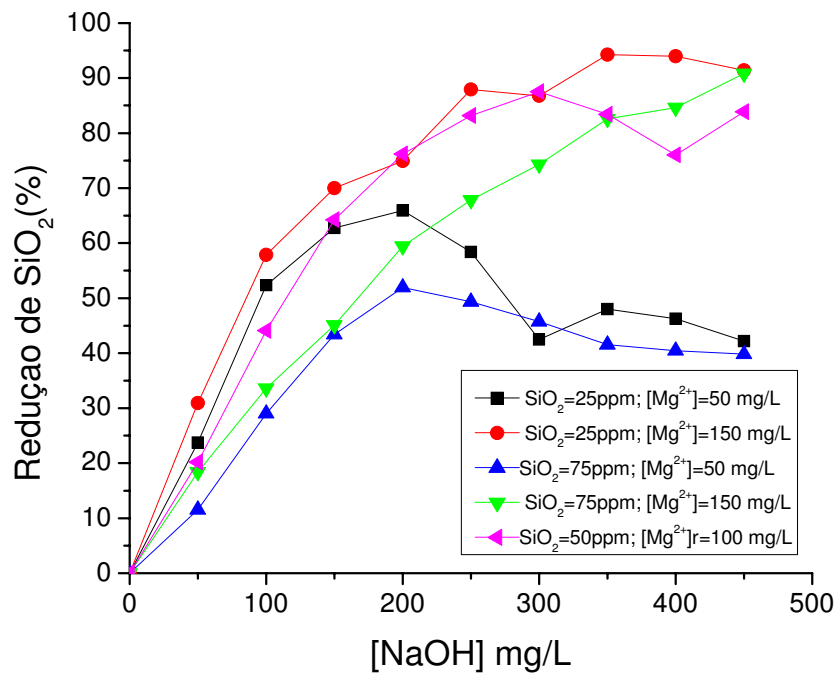


Figura 4.16– Redução (%) de SiO₂, em função da concentração de hidróxido de sódio, variando a concentração inicial de sílica e de magnésio.

4.1.3.1 – Análise de significância estatística para a 3ª série de experimentos

A Tabela 4.9 apresenta a análise de variância (ANOVA) para a 3ª fase de experimentos de bancada. Pode-se observar que o único efeito que apresentou influência significativa na remoção da sílica foi a concentração de magnésio da solução ($p=0,051302$), para um intervalo de confiança de 90% e considerando a faixa analisada, ou seja, concentração de hidróxido de sódio no meio de 300

mg/L. O diagrama padronizado de Pareto, confirma esse comportamento (Figura 4.17).

Tabela 4.9 – Análise de variância (ANOVA) para análise de variância dos experimentos realizados sob as seguintes condições: $C^{\circ}_{SiO_2} = [25,75]$ mg/L, $C^{\circ}_{Mg^{2+}} = [50,150]$ mg/L e tempo de decantação = 2 h.

Fatores	SS	df	MS	F	p
(1)CSi	212,066	1	212,0657	6,61757	0,123692
(2)CMg	577,006	1	577,0060	18,00562	0,051302
1 by 2	29,985	1	29,9852	0,93569	0,435438
Lack of Fit	513,603	1	513,6026	16,02710	0,057102
Pure Error	64,092	2	32,0459		
Total SS	1396,751	6			

ANOVA; Var.:remSiO₂; R-sqr=,5864; Adj.: 1,728 (fase 3)
2**(2-0) design; MS Pure Error=32,04588; DV: remSiO₂

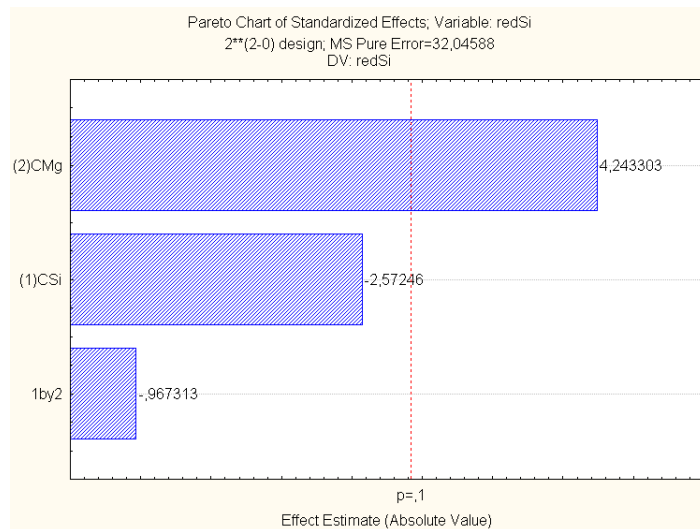


Figura 4.17 - Gráfico de Pareto para os experimentos realizados sob as seguintes condições: $C^{\circ}_{SiO_2} = [25,75]$ mg/L, $C^{\circ}_{Mg^{2+}} = [50,150]$ mg/L e tempo de decantação = 2 h.

Para a 3ª série de experimentos, o modelo matemático codificado para o percentual de remoção de sílica, considerando as variáveis estatisticamente significativas ao nível de 90,0% de intervalo de confiança é apresentado pela equação 4.3.

$$\%remoçãoSiO_2 = 52,890 - 0,072.[SiO_2] + 0,350.[Mg^{2+}] \quad (4.3)$$

Na Figura 4.18 tem-se a superfície de resposta obtida para o modelo proposto. Pode-se observar que o processo de remoção da sílica é favorecido para situações onde a solução tenha baixos teores de sílica e elevadas concentrações de magnésio, e está de acordo com os resultados discutidos anteriormente.

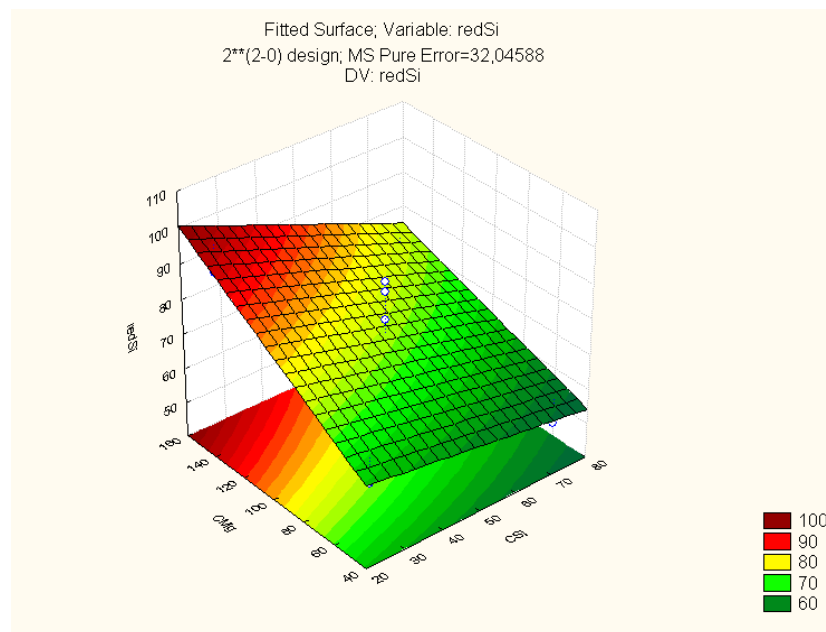


Figura 4.18 – Superfície de resposta do modelo proposto para a remoção da sílica a 95% de confiança, para os experimentos realizados sob as seguintes condições: $C^0_{SiO_2} = [25,75]$ mg/L, $C^0_{Mg^{2+}} = [50,150]$ mg/L e tempo de decantação = 2 h.

4.1.4 - Discussão da 4ª série de experimentos

Durante a 4ª série de experimentos de bancada, as soluções continham apenas sílica e cálcio, de modo que a influência do cálcio pudesse ser avaliada isoladamente. Em todos os casos o tempo de decantação do precipitado foi fixado em 2 horas, a concentração inicial de sílica na solução variou de 25 a 75 mg/L e a de cálcio variou entre 50 a 150 mg/L.

A Figura 4.19 mostra os resultados obtidos para a remoção da sílica em função da concentração de hidróxido de sódio. Para os experimentos realizados com concentrações de sílica maiores (50 e 75 mg/L) verificou-se que, inicialmente não ocorreu nenhuma remoção de sílica. Porém, a partir de 300 mg/l de hidróxido de sódio introduzido na solução, percebe-se um pequeno percentual de redução da concentração de sílica, de 15 a 30%.

Nesses pontos, onde se registrou alguma remoção de sílica, as soluções apresentavam-se bastante alcalinas, com pH maior que 12,0. É possível que tenha ocorrido precipitação do silicato de cálcio, CaSiO_3 , justificando assim, uma leve diminuição da sílica do meio.

Para os experimentos com baixa concentração inicial de sílica (25 mg/L) não foram observadas remoções de sílica em nenhum ponto, a baixa concentração de sílica pode ter sido insuficiente para se atingir o produto de solubilidade do silicato de cálcio.

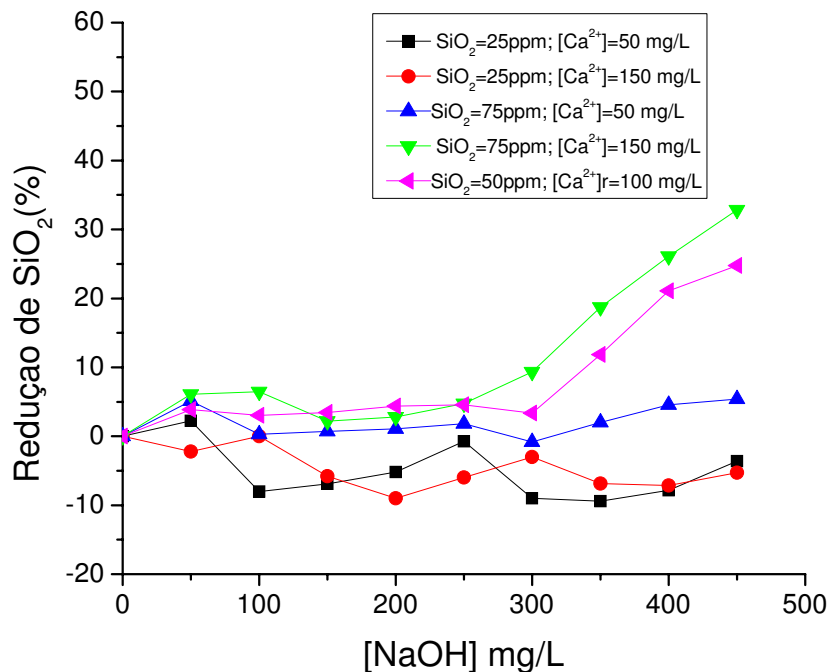


Figura 4.19– Redução (%) de SiO_2 , em função da concentração de hidróxido de sódio, variando a concentração inicial de sílica e de cálcio.

4.1.4.1 – Análise de significância estatística para a 4ª série de experimentos

A Tabela 4.10 apresenta a análise de variância (ANOVA) para a 4ª fase de experimentos de bancada. Pode-se observar que tanto os dois efeitos, a concentração inicial de sílica ($p=0,002244$) e a de cálcio ($p=0,003599$), como a interação entre esses efeitos ($p=0,002763$) foi significativa, para o intervalo de confiança de 95% e, considerando a faixa analisada, ou seja, concentração de hidróxido de sódio no meio de 300 mg/L. No diagrama padronizado de Pareto, pode-se observar esse comportamento (Figura 4.20).

Tabela 4.10 – Análise de variância (ANOVA) para análise de variância dos experimentos realizados sob as seguintes condições: $C^{\circ}_{SiO_2} = [25,75]$ mg/L, $C^{\circ}_{Ca^{2+}} = [50,150]$ mg/L e tempo de decantação = 2 h.

Fator	SS	df	MS	F	p
(1)CSi	670,542	1	670,5424	444,1577	0,002244
(2)CCa	417,205	1	417,2049	276,3506	0,003599
1 by 2	544,145	1	544,1447	360,4337	0,002763
Lack of Fit	347,261	1	347,2605	230,0204	0,004319
Pure Error	3,019	2	1,5097		
Total SS	1982,172	6			

ANOVA; Var.:remSiO₂; R-sqr=,82328; Adj.,64657 (fase 4)
 2**(2-0) design; MS Pure Error=1,509694; DV: remdSiO₂

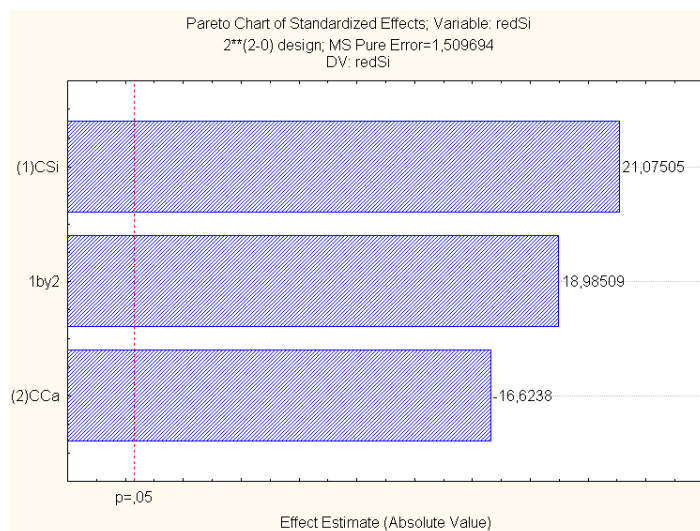


Figura 4.20 - Gráfico de Pareto para os experimentos realizados sob as seguintes condições: $C^{\circ}_{SiO_2} = [25,75]$ mg/L, $C^{\circ}_{Ca^{2+}} = [50,150]$ mg/L e tempo de decantação = 2 h.

Para a 4ª série de experimentos, o modelo matemático codificado para o percentual de remoção de sílica, considerando as variáveis estatisticamente significativas ao nível de 95,0% de confiança é apresentado pela equação 4.4.

$$\%remoçãoSiO_2 = 37,614 - 0,415.[SiO_2] - 0,671.[Ca^{2+}] \quad (4.4)$$

Na Figura 4.21 apresenta-se a superfície de resposta obtida para o modelo proposto, pode-se observar que o processo de remoção da sílica é mais dependente da concentração inicial de sílica que da concentração de cálcio.

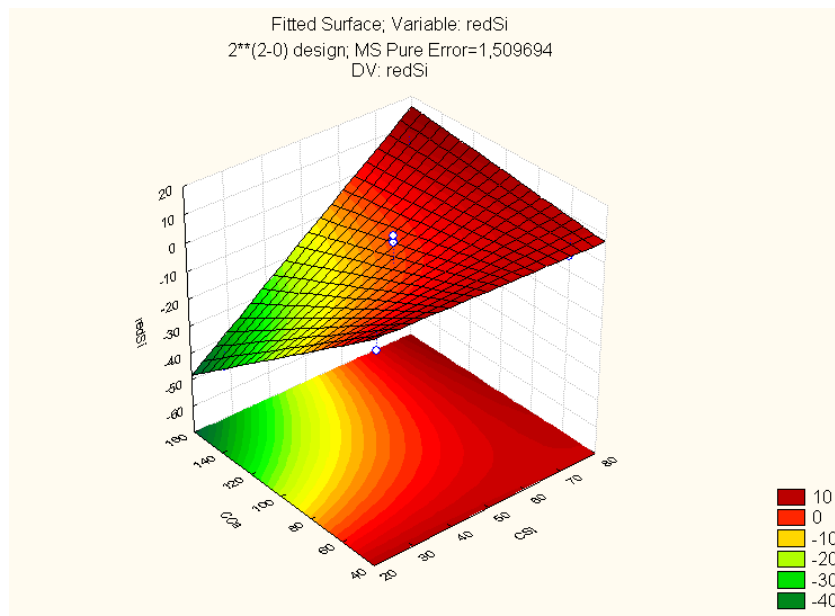


Figura 4.21 – Superfície de resposta do modelo proposto para a remoção da sílica a 95% de confiança, para os experimentos realizados sob as seguintes condições: $C_{SiO_2}^0 = [25,75]$ mg/L, $C_{Mg^{2+}}^0 = [50,150]$ mg/L e tempo de decantação = 2 h.

4.2- Resultados obtidos com o sistema de dessalinização piloto para soluções sintéticas

Os experimentos de bancada n^{os} 09, 18 e 30 foram usados como referência para se fazer o “scale up” para o sistema piloto. As condições iniciais dessas bateladas, bem como a máxima remoção de sílica observada em cada caso são apresentadas na Tabela 4.11.

Tabela 4.11 – Condições iniciais dos experimentos de bancada n^{os} 09, 18 e 30.

Experimento	C° SiO ₂ (mg/L)	Dureza (mg/L CaCO ₃)	[Mg ²⁺]/[Ca ²⁺]	Remoção SiO ₂ (%)
09	200	150	1	34,20
18	50	550	4	98,37
30	25	617	---	94,27

Os experimentos 01, 02 e 03 com solução sintética realizados no SDP foram baseados nos experimentos de bancada 18, 09 e 30, respectivamente.

No experimento 01, manteve-se as mesmas condições iniciais que foram utilizadas no experimento de bancada n^o 18, onde obteve-se uma remoção máxima de sílica de 98,37%. Essa remoção foi atingida ao se introduzir 350 mg/L de hidróxido de sódio na alíquota de 500 mL. Essa mesma concentração de hidróxido de sódio também possibilitou uma máxima remoção de sílica na batelada 30, de 94,27%, nesse experimento a dureza foi devida apenas a presença de magnésio, suas condições foram reproduzidas no SDP no experimento 03.

Considerando a otimização do hidróxido de sódio (350 mg/L) obtida na bancada para os experimentos 18 e 30, a razão entre o volume da alíquota em estudo (500 mL) e o volume de hidróxido adicionado (3,5 mL) foi mantida durante a realização dos experimentos 01, 02 e 03 no SDP, resultando em vazões de 4,2 L/min para a alimentação do sistema e 1,75 L/h para a dosagem do hidróxido de sódio na linha.

O experimento 02 desenvolvido no SDP foi baseado na batelada 09, na qual se utilizava uma solução mais concentrada em sílica, 200 mg/L, porém a

baixa concentração de magnésio e da dureza total impossibilitaram maiores teores de remoção da sílica (34,20%). No sentido de possibilitar uma maior remoção de sílica, no experimento 02 manteve-se a concentração da sílica em 200 mg/L, porém a dureza foi aumentada para 800 mg/L de CaCO₃, a razão entre as concentrações de magnésio e cálcio aumentou para quatro.

A Tabela 4.12 apresenta as condições operacionais utilizadas nos três experimentos de soluções sintéticas realizadas no SDP. Em todos os casos, a solução de hidróxido de sódio foi dosada na linha com concentração de 1,3 M com vazão de 1,75 L/h e a vazão do ácido clorídrico (pH igual a 1,0) foi de 1,8 L/h.

Tabela 4.12 – Condições operacionais do sistema de dessalinização piloto na dessalinização de soluções sintéticas.

Experimento	Qa (L/min)	Qc (L/min)	Qp (L/min)	P ₁ (kgf/cm ²)	P ₂ (kgf/cm ²)
01	4,4	4,25	0,9	11,5	9,7
02	4,2	4,20	0,8	11,2	9,3
03	4,1	4,25	0,8	11,3	9,2

Onde: Qa é a vazão da alimentação do processo; Qc é a vazão do concentrado; Qp é a vazão do permeado; P₁ e P₂ são as pressões na entrada e saída das membranas, respectivamente.

Observa-se que para os três experimentos, a remoção da sílica foi superior a 90% e que houve uma boa reprodutibilidade dos experimentos de bancada, como pode ser verificado na Tabela 4.13, o que fortalece a validação dos resultados obtidos na etapa de bancada.

Tabela 4.13 – Comparação da remoção da sílica nos experimentos de bancada e para as mesmas condições operacionais.

Escala de bancada	% remoção SiO ₂		Escala piloto
Exp 18	98,37	92,69	Exp 01
Exp 09	34,20	94,98	Exp 02
Exp 30	94,97	92,89	Exp 03

Com relação ao experimento 02, houve uma elevação acentuada no percentual de remoção da sílica, comparando-se com o experimento similar de

bancada. Este fato, já esperado, se deve à maior concentração de magnésio utilizada durante o experimento piloto.

As Tabelas 4.14, 4.15 e 4.16 mostram o comportamento de todos os componentes das soluções sintéticas durante as duas etapas do processo, apresentado as concentrações em mg/L para a alimentação do sistema, o tanque de decantação e as correntes do permeado e concentrado.

Tabela 4.14 – Análises físico-químicas da alimentação, decantador, permeado e concentrado para o experimento 01.

	pH	SiO ₂ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	Ca ²⁺ (mg/L)	Na ⁺ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)
Alimentação	6,60	52,0	117,0	41,5	44,4	149,1	448,1
Decantador	11,18	3,8	26,4	38,5	217,6	147,3	376,8
Permeado	6,24	0,1	2,1	4,0	4,9	7,1	37,1
Concentrado	6,73	4,1	29,8	40,0	246,9	161,5	457,0

Tabela 4.15 – Análises físico-químicas da alimentação, decantador, permeado e concentrado para o experimento 02.

	pH	SiO ₂ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	Ca ²⁺ (mg/L)	Na ⁺ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)
Alimentação	6,36	167,4	169,0	57,5	158,1	346,1	590,7
Decantador	10,17	8,4	77,8	55,5	346,3	335,5	510,5
Permeado	6,03	0,9	7,6	11,5	49,6	65,7	94,8
Concentrado	5,96	11,5	97,9	66,0	427,3	434,9	858,0

Tabela 4.16 – Análises físico-químicas da alimentação, decantador, permeado e concentrado para o experimento 03.

	pH	SiO ₂ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	Ca ²⁺ (mg/L)	Na ⁺ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)
Alimentação	6,48	26,1	148,9	0,0	19,9	486,0	0,0
Decantador	10,70	1,9	39,5	0,0	237,9	482,8	0,0
Permeado	4,72	0,0	2,6	0,0	11,6	33,9	0,0
Concentrado	5,41	4,2	68,7	0,0	259,1	601,7	0,0

Para os três casos, observa-se um significativo aumento no pH da solução entre a alimentação e o decantador, haja visto ocorrer uma dosagem com hidróxido de sódio na linha, o que acarreta também na diminuição das concentrações do magnésio e da sílica, já que ocorre a formação de um precipitado composto principalmente por hidróxido de magnésio e sílica adsorvida no mesmo, ou silicato de magnésio. Também se observa uma leve diminuição na concentração do sulfato, o que sugere uma possível presença do sulfato de cálcio no precipitado formado.

Deve ser destacado que, em todos os casos, a concentração da sílica no decantador, cuja solução será alimentada no dessalinizador propriamente dito, encontra-se abaixo de 10 mg/L. A experiência indica que a concentração de sílica na água de alimentação abaixo de 10 mg/L não acarreta problemas de incrustação na superfície das membranas de osmose inversa (Al-Rehaili, 2003).

Após a sedimentação do precipitado, deu-se início à segunda fase do experimento, onde a solução sobrenadante foi alimentada no dessalinizador, após ter seu pH ajustado com uma dosagem de ácido clorídrico, gerando as correntes do concentrado e permeado da dessalinização.

As análises dessas correntes encontram-se nas Tabelas 4.14 a 4.16, e mostram novamente grande variação no pH da solução, o que se deve à segunda dosagem realizada no processo, uma solução de ácido clorídrico com pH igual a 1,0. Esse ajuste de pH é necessário para prevenção de incrustações na superfície da membrana. O processo de dessalinização transcorreu sem problemas, originando permeados de excelente qualidade.

4.3- Resultados obtidos com o sistema de dessalinização piloto para águas *in natura*

Após os experimentos iniciais com soluções sintéticas, o sistema de dessalinização piloto foi testado com águas naturais oriundas de poços artesianos das localidades de Uruçu, Marinho, Ingá e Galante, estado da Paraíba. Alguns parâmetros físico-químicos dessas águas são enfocados na Tabela 4.17.

Tabela 4.17 – Condutividade elétrica, potencial hidrogeniônico e concentração da sílica para as águas de Uruçu, Marinho Ingá e Galante.

Localidade	k ($\mu\text{mho/cm}$)	pH	C _{SiO₂} (mg/L)
Uruçu	14.170,0	7,6	85,6
Marinho	4.000,0	7,9	31,2
Ingá	5.350,0	7,6	61,8
Galante	5.650,0	7,9	76,1

Após a realização do processo de remoção da sílica seguido da dessalinização da água, foram realizadas análises físico-químicas nas soluções de alimentação, do decantador e correntes do concentrado e permeado da dessalinização. As análises físico-químicas completas de todos os experimentos realizados encontram-se no apêndice B.

Os experimentos foram realizados variando-se condições operacionais de processo, como vazões e concentrações, e serão discutidos com maiores detalhes posteriormente. O comportamento geral dos principais constituintes da água encontra-se nas Figuras 4.22, 4.23 e 4.24, para as águas oriundas de Marinho, Uruçu e Ingá, respectivamente.

Observa-se que, **em todos os casos**, houve uma redução na concentração inicial da sílica, bem como do cálcio e magnésio. Isso se deve ao precipitado, composto principalmente por carbonato de cálcio, hidróxido de magnésio e sílica adsorvida, que é originado da reação entre o hidróxido de sódio dosado e a água de alimentação do sistema.

Com a adição do hidróxido de sódio, ocorre um aumento na concentração do íon sódio na solução do decantador, o que já era esperado. O cloreto é outro íon que também possui sua concentração aumentada em função da dosagem do ácido clorídrico realizada durante a 2ª fase do processo. Esses acréscimos nas concentrações do sódio e cloreto não causam problemas em termos da dessalinização propriamente dita, já que eles possuem altas taxas de rejeição pela membrana de osmose inversa e não são potencialmente incrustantes.

O equilíbrio dos íons carbonato/bicarbonato é deslocado em função das variações bruscas de pH que ocorrem durante o processo. Ao se elevar o pH, o bicarbonato se converte em carbonato, e parte deste carbonato é precipitado como carbonato de cálcio. Foi observada, em todos os casos estudados, uma diminuição na concentração do íon bicarbonato na solução do decantador.

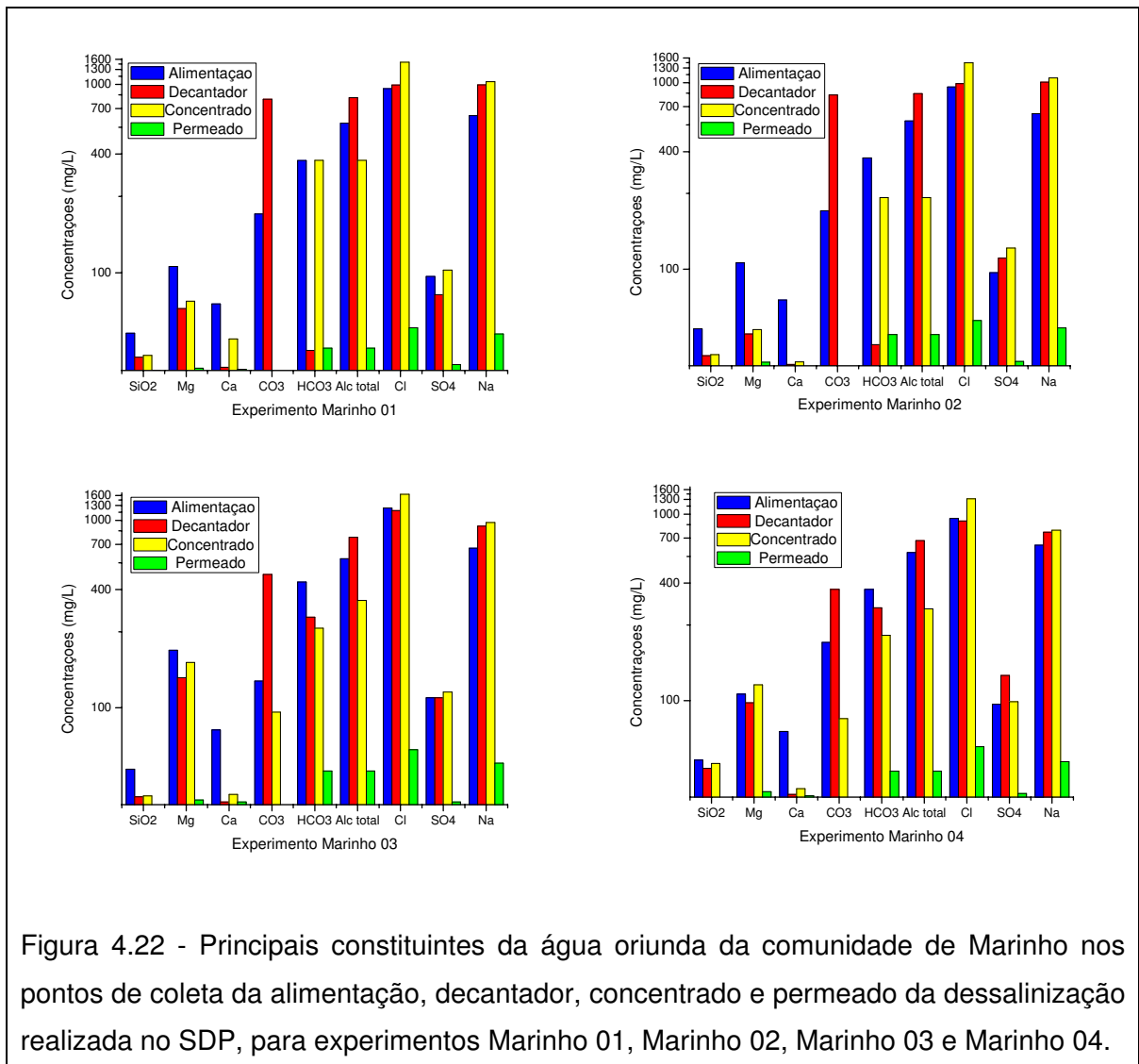
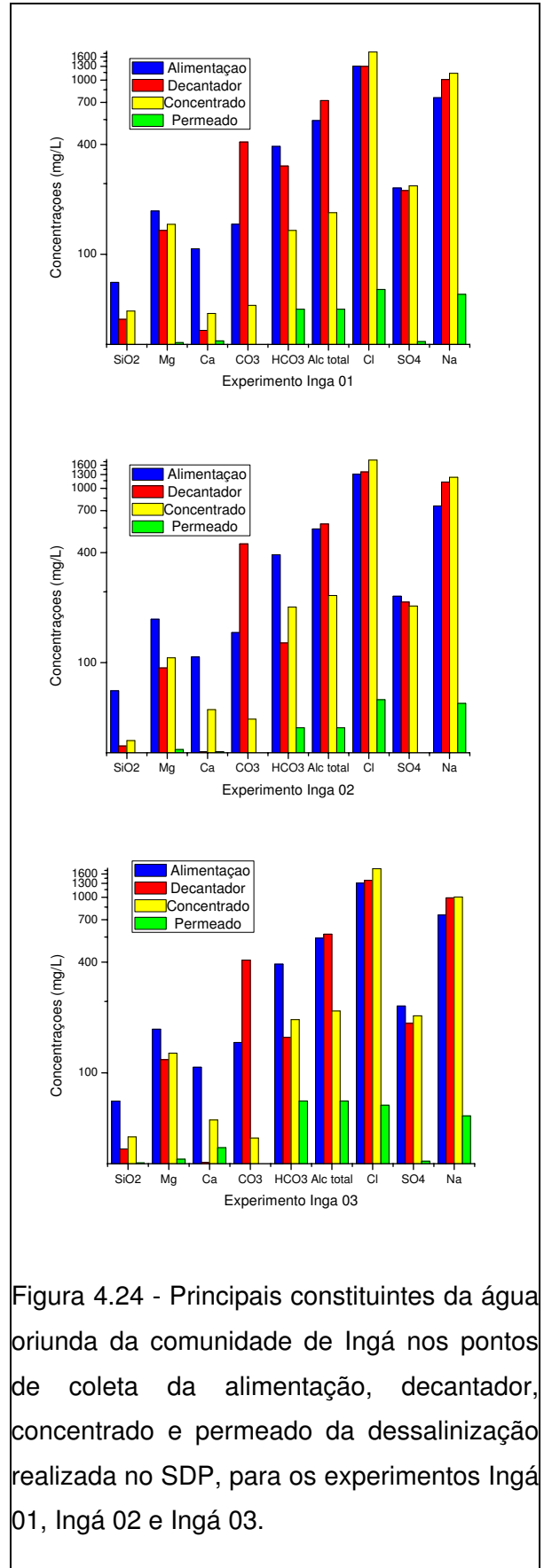
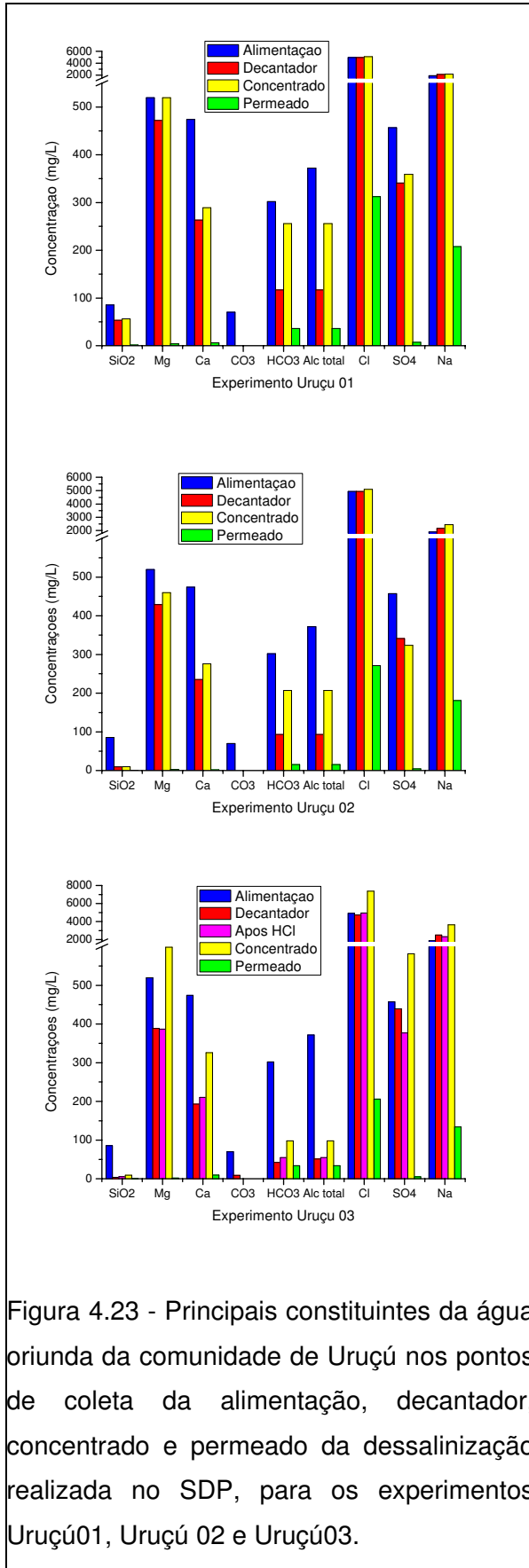


Figura 4.22 - Principais constituintes da água oriunda da comunidade de Marinho nos pontos de coleta da alimentação, decantador, concentrado e permeado da dessalinização realizada no SDP, para experimentos Marinho 01, Marinho 02, Marinho 03 e Marinho 04.



A análise detalhada dos dados obtidos será realizada considerando-se as duas etapas do processo. Inicialmente, serão apresentados os resultados obtidos com a dosagem do hidróxido de sódio (1ª fase do processo) e, em seguida, serão discutidos os resultados referentes ao processo de dessalinização propriamente dito (2ª fase).

4.3.1 – 1ª Fase: Dosagem do hidróxido de sódio

Os experimentos no SDP foram realizados variando-se alguns parâmetros, como a vazão de alimentação do hidróxido dosado na corrente de alimentação e a concentração da solução dosada, foram analisados os experimentos realizados com águas procedentes de Uruçu, Marinho, Ingá e Galante.

4.3.1.1 – Experimentos realizados com a água de Uruçu

Foram realizados três experimentos com a água oriunda da comunidade de Uruçu, distrito da cidade de São João do Cariri, Paraíba. Na Tabela 4.18 apresenta-se um resumo das condições operacionais utilizadas na 1ª fase dos experimentos.

Tabela 4.18 – Condições operacionais do sistema de dessalinização piloto na dessalinização da água da localidade de Uruçu durante a 1ª fase do processo.

Experimento	Qa (L/min)	Q NaOH (L/h)	[NaOH] mol/L
Uruçu 01	4,2	1,75	1,30
Uruçu 02	4,2	3,0	1,30
Uruçu 03	4,4	4,0	1,25

Onde: Qa é a vazão da alimentação do sistema; Q NaOH é a vazão do hidróxido de sódio dosado na 1ª etapa do processo; [NaOH] é a concentração molar da solução de hidróxido de sódio.

Nos três experimentos realizados manteve-se aproximadamente constante a vazão de alimentação do sistema em 4,2 L/min e variou-se a vazão do hidróxido de sódio, dosado no sistema. Os resultados das análises físico-químicas para a água de alimentação e a água após a etapa de decantação do precipitado são apresentados na Tabela 4.19. Nesta tabela, são explicitados apenas os principais elementos que influenciam na remoção da sílica.

Tabela 4.19 – Análises dos principais constituintes da água oriunda da comunidade de Uruçu na alimentação e no decantador do SDP, para os experimentos de Uruçu 01, Uruçu 02 e Uruçu 03.

URUÇU01		pH	k(μmho/cm)	SiO ₂ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	Ca ²⁺ (mg/L)	CO ₃ ⁼ (mg/L CaCO ₃)	HCO ₃ ⁻ (mg/L CaCO ₃)	Alc. Total (mg/L CaCO ₃)
	ALIMENTAÇÃO	7,6	14.170,0	85,6	519,6	474,0	70,0	302,0	372,0
DECANTADOR	8,2	14.120,0	53,4	471,9	263,5	0,0	117,0	117,0	
URUÇU02		pH	k(μmho/cm)	SiO ₂ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	Ca ²⁺ (mg/L)	CO ₃ ⁼ (mg/L CaCO ₃)	HCO ₃ ⁻ (mg/L CaCO ₃)	Alc. Total (mg/L CaCO ₃)
	ALIMENTAÇÃO	7,6	14.170,0	85,6	519,6	474,0	70,0	302,0	372,0
DECANTADOR	8,1	13.690,0	9,7	429,0	235,0	0,0	93,0	93,0	
URUÇU03		pH	k(μmho/cm)	SiO ₂ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	Ca ²⁺ (mg/L)	CO ₃ ⁼ (mg/L CaCO ₃)	HCO ₃ ⁻ (mg/L CaCO ₃)	Alc. Total (mg/L CaCO ₃)
	ALIMENTAÇÃO	7,6	14.170,0	85,6	519,6	474,0	70,0	302,0	372,0
DECANTADOR	9,4	13.850,0	4,0	388,6	192,8	8,8	42,0	50,8	

Aumentando-se a vazão da dosagem do hidróxido, verificado nos experimentos Uruçu 01, 02 e 03, observa-se uma diminuição nas concentrações do cálcio e magnésio no tanque decantador, em função de uma maior precipitação de hidróxido de magnésio e carbonato de cálcio, gerando mais área superficial para a adsorção da sílica no hidróxido de magnésio, que é um dos principais mecanismos de remoção da sílica.

Esse efeito torna-se bastante pronunciado em águas com elevada dureza, como é o caso de Uruçu, onde há grande disponibilidade de íons de cálcio e magnésio no meio, possibilitando a formação de mais precipitado ao se dispor de uma maior concentração de hidroxila. Os percentuais de remoção da sílica, cálcio e magnésio para os experimentos Uruçu 01, 02 e 03 são mostrados na Figura 4.25.

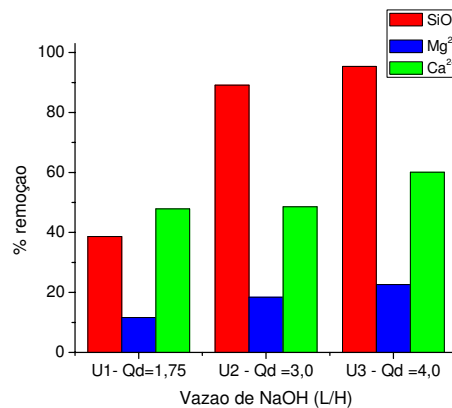
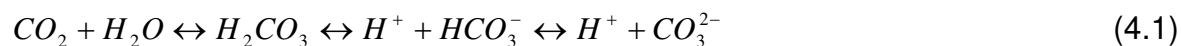


Figura 4.25 – Remoção da sílica, magnésio e cálcio para os experimentos realizados com a água de Uruçu, variando-se a vazão do hidróxido de sódio dosado.

Quanto maior a introdução das hidroxilas no meio, maior a remoção da sílica, porém o incremento na remoção obtido ao se elevar a vazão de 3,0 para 4,0 L/h foi menor quando comparado com o incremento atingido ao se aumentar a vazão de 1,75 para 3,0 L/h, o que se leva a crer na existência de uma vazão otimizada de dosagem do hidróxido de sódio, considerando a relação custo benefício entre a eliminação da sílica e a quantidade dos reagentes químicos usados no processo.

O equilíbrio carbonato, bicarbonato, gás carbônico é afetado durante o processo de dosagem do hidróxido de sódio, uma vez que parte das hidroxilas introduzidas no meio reage com os íons de hidrogênio, deslocando o equilíbrio químico no sentido da formação do carbonato.



Observa-se nos três experimentos (Tabela 4.19) que houve um decréscimo na alcalinidade total da solução do decantador em função da maior quantidade de precipitado formado ao se introduzir o hidróxido em vazões mais elevadas, ou seja, a concentração do bicarbonato diminuiu, tornando-se carbonato, o qual por sua vez, precipitou como carbonato de cálcio.

A diminuição da alcalinidade da água está de acordo com a diminuição da dureza, houve um aumento no percentual de remoção da sílica em virtude de ter ocorrido uma maior precipitação de carbonato de cálcio e hidróxido de magnésio.

A diminuição da alcalinidade total observada no tanque decantador para a água proveniente da comunidade de Uruçu não ocorre com as águas oriundas de Marinho, Ingá e Galante, conforme será explicitado mais adiante. É interessante notar que essas águas possuem mais alcalinidade que a água de Uruçu, esses dados referentes às águas *in natura* são comparados na Tabela 4.20.

Tabela 4.20 – Alcalinidade de carbonatos, de bicarbonatos e total para as água de Uruçu, Marinho, Ingá e Galante.

Localidade	k (µS/cm)	CO ₃ ⁼ (mg/L CaCO ₃)	HCO ₃ ⁻ (mg/L de CaCO ₃)	Alcalin. total (mg/L de CaCO ₃)
Uruçu	14.170,0	70,0	302,0	372,0
Marinho	4.000,0	206,0	372,0	578,0
Ingá	5.350,0	152,0	390,0	542,0
Galante	5.650,0	216,0	516,0	732,0

A água de Uruçu, apesar de ser muito salobra, bem mais do que as outras três, possui uma alcalinidade baixa, o que possibilita que as hidroxilas introduzidas no sistema possam ter sido consumidas preferencialmente na reação

de formação do hidróxido de magnésio. Considerando ainda que essa água tem características de elevada dureza, supõe-se que grande parte do hidróxido de sódio tenha reagido, devido ao abrandamento da água, permanecendo poucas hidroxilas livres no meio, o que justifica o pequeno acréscimo observado no pH da solução do tanque decantador.

Novamente, esse fato não se repete para as águas de Marinho, Ingá e Galante; nesses casos o acréscimo observado no pH da solução decantada é bem maior.

Em virtude da água de Uruçu possuir baixos teores de alcalinidade, sua dureza é predominantemente devido a não-carbonatos, conhecida como dureza permanente, mais precisamente devido aos sais de cloreto de cálcio e cloreto de magnésio, uma vez que sua composição físico-química mostra a presença de elevados teores de cloreto e pouco de sulfato.

A dureza de não-carbonatos devido ao cálcio não é removida pelo hidróxido de sódio, de forma que o carbonato de cálcio presente no precipitado é oriundo do abrandamento da pequena parcela da dureza de carbonatos (dureza temporária) presente na água de Uruçu. Ao se analisar o percentual de remoção do cálcio para as quatro águas estudadas, observa-se que para Uruçu, a remoção de cálcio foi bem menor que nos outros casos, como pode ser visto na Figura 4.26.

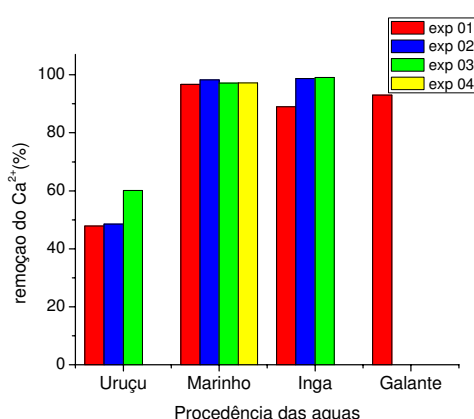


Figura 4.26 – Remoção do cálcio (%) durante o pré-tratamento para águas de diferentes localidades.

4.3.1.2 – Experimentos realizados com a água de Marinho

A Tabela 4.21 apresenta um resumo das condições operacionais utilizadas nos experimentos realizados com a água do Marinho, distrito de Campina Grande, Paraíba.

Tabela 4.21 – Condições operacionais do sistema de dessalinização piloto na dessalinização da água da localidade do Marinho durante a 1ª fase do processo.

Experimento	Qa (L/min)	Q NaOH (L/h)	[NaOH] mol/L	Dureza total (mg/L CaCO ₃)
Marinho 01	4,4	3,0	1,30	607,5
Marinho 02	1,9	1,38	1,30	607,5
Marinho 03	4,4	3,0	1,30	1.025,0
Marinho 04	4,1	3,0	0,65	607,5

Onde: Qa é a vazão da alimentação do sistema; Q NaOH é a vazão do hidróxido de sódio dosado na 1ª etapa do processo; [NaOH] é a concentração molar da solução de hidróxido de sódio.

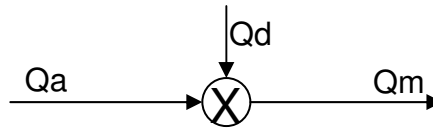
Os experimentos Marinho 01 e 02 foram realizados mantendo-se praticamente constante a razão entre as vazões de alimentação e de dosagem do hidróxido, o que resultou em 1,467 e 1,377, respectivamente; sendo que, em Marinho 02 o experimento ocorreu num maior tempo de operação, ou seja, propiciou um maior tempo de residência durante a etapa de homogeneização das duas correntes dentro do misturador.

O experimento Marinho 03 foi realizado acrescentando-se cloreto de magnésio hexahidratado, MgCl₂·6H₂O, à água bruta, com objetivo de averiguar o efeito da dureza no teor de remoção da sílica, considerando a mesma fonte de água *in natura* e as mesmas condições operacionais usadas em Marinho 01.

Já no experimento Marinho 04, a solução dosadora de hidróxido de sódio foi diluída até que a concentração atingisse metade da original, o que representa 0,65 mol/L, visando estudar seu efeito na eliminação da sílica.

Considerando que houve variações tanto na vazão injetada de hidróxido de sódio como na vazão de alimentação do sistema, e também da concentração da solução de hidróxido introduzida no sistema, torna-se mais interessante para fins comparativos elucidar a concentração do hidróxido de sódio na linha depois de

efetuada a dosagem. Essa concentração pode ser calculada considerando-se o balanço mássico no ponto de introdução do hidróxido.



$$Q_a + Q_d = Q_m \quad (4.2)$$

$$Q_a \cdot C_a + Q_d \cdot C_d = Q_m \cdot C_m \quad (4.3)$$

$$C_m = \frac{Q_d \cdot C_d}{Q_a + Q_d} \quad (4.4)$$

Onde: Q_d é a vazão do hidróxido de sódio dosado, C_d é a concentração de hidróxido de sódio na solução dosadora, Q_a é a vazão da alimentação do sistema e C_m é a concentração do hidróxido de sódio na linha após a dosagem.

A Tabela 4.22 mostra os valores da concentração do hidróxido de sódio na linha, após sua injeção no sistema, os cálculos foram efetuados utilizando-se a equação (4.4). Os tempos operacionais para o processamento da água de alimentação também se encontram apresentados na Tabela 4.22.

Tabela 4.22 – Concentração de hidróxido de sódio na linha (mg/L) e tempo de operação (min) para os experimentos realizados no SDP com a água oriunda do Marinho.

Experimento	C_m NaOH (mg/L)	Tempo de operação (min)
Marinho 01	584,3	37,0
Marinho 02	621,9	93,0
Marinho 03	584,3	39,0
Marinho 04	313,2	42,0

Os percentuais de remoção da sílica obtidos para os quatro experimentos são apresentados na Figura 4.27, observa-se que se obteve maior remoção no experimento Marinho 03.

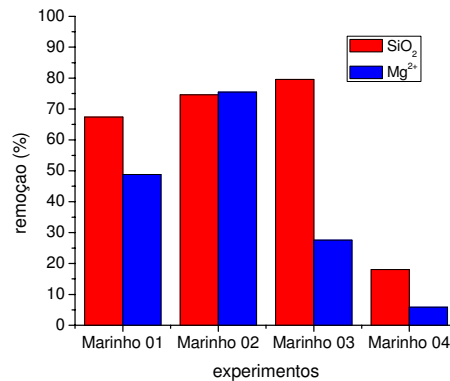


Figura 4.27 – Remoção (%) da sílica e do magnésio para os experimentos realizados com a água do Marinho.

Comparando-se os experimentos Marinho 01 e 02, observa-se que para o experimento Marinho 02 houve um incremento de 7,14% (absoluto) na eliminação da sílica em relação ao Marinho 01. Apesar do experimento Marinho 02 ter apresentado um maior percentual de remoção não se pode afirmar que seja devido ao aumento do tempo de residência, em função da concentração do hidróxido de sódio na linha verificado em Marinho 02 (621,9 mg/L) ser superior ao de Marinho 01 (584,3 mg/L), o que sugere que a maior quantidade de hidroxilas no meio pode ter sido responsável por uma maior precipitação e, conseqüentemente, maior remoção de sílica. Essa hipótese é respaldada em virtude de ter ocorrido uma maior precipitação do magnésio no experimento Marinho 02.

A comparação entre os experimentos Marinho 01 e 03 apresenta um resultado bastante interessante, considerando-se que esses experimentos foram realizados sob condições operacionais rigorosamente iguais, gerando a mesma concentração de hidróxido de sódio na linha (584,3 mg/L). O incremento absoluto na remoção da sílica obtido em Marinho 03 foi de 12,15% devido ao acréscimo de magnésio fornecido à água de alimentação.

Esse fato gera novas perspectivas para este processo de remoção da sílica através do abrandamento da água, principalmente para situações em que haja quantidades insuficientes de magnésio na corrente de alimentação do processo. A dosagem extra de um sal de magnésio pode ser estudada como uma possibilidade de obtenção de melhorias no processo.

Com relação ao magnésio, o menor percentual de remoção obtido em Marinho 03 em relação a Marinho 01 apresentado na Figura 4.27, (27,5% e 48,7%, respectivamente) se deve ao fato que foi introduzido hidróxido de sódio à mesma concentração na linha, logo gerou a mesma quantidade de precipitado.

A concentração do magnésio que precipitou nos dois experimentos, a qual é calculada pela diferença entre a concentração inicial da água e a concentração após a decantação é praticamente a mesma, obteve-se valores de 53,4 e 55,8 mg/L, para Marinho 01 e 03, respectivamente.

Porém, como os dois experimentos ocorreram com condições idênticas e precipitaram quantidades similares de magnésio, o fato do Marinho 03 ter propiciado uma remoção de sílica superior a Marinho 01 pode ser decorrente da maior concentração de magnésio livre no meio existente em Marinho 03, responsável por uma maior velocidade de reação química, o que favoreceu na remoção da sílica. É possível que outro fator seja o aumento da força iônica da solução, devido ao aumento da concentração do magnésio, tendo influenciado no processo de adsorção da sílica.

Com relação ao experimento Marinho 04, que ocorreu com uma dosagem bem menor de hidróxido, cuja concentração na linha foi de 313,2 mg/L, resultou num remoção bastante baixa de remoção de sílica, de 18,05%. A remoção do magnésio também foi muito pequena (Figura 4.27), evidenciando que houve pouco precipitado de magnésio formado, logo a remoção da sílica não foi favorecida.

A Tabela 4.23 apresenta os resultados das análises físico-químicas dos principais constituintes da água de alimentação e da água após a etapa de decantação do precipitado para os experimentos Marinho 01, 02, 03 e 04.

Tabela 4.23 – Análises dos principais constituintes da água oriunda da comunidade de Marinho na alimentação e no decantador do SDP, para os experimentos de Marinho 01, Marinho 02, Marinho 03 e Marinho 04.

MARINHO 01		pH	k(μmho/cm)	SiO ₂ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	Ca ²⁺ (mg/L)	CO ₃ ⁼ (mg/L CaCO ₃)	HCO ₃ ⁻ (mg/L CaCO ₃)	Alc. Total (mg/L CaCO ₃)
	ALIMENTAÇÃO	7,9	4.000,0	31,1	109,2	61,0	206,0	372,0	578,0
DECANTADOR	11,2	4.470,0	10,4	55,8	2,5	798,0	16,0	814,0	
MARINHO 02		pH	k(μmho/cm)	SiO ₂ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	Ca ²⁺ (mg/L)	CO ₃ ⁼ (mg/L CaCO ₃)	HCO ₃ ⁻ (mg/L CaCO ₃)	Alc. Total (mg/L CaCO ₃)
	ALIMENTAÇÃO	7,9	4.000,0	31,1	109,2	61,0	206,0	372,0	578,0
DECANTADOR	11,4	4.400,0	7,8	26,4	1,0	826,0	17,0	843,0	
MARINHO 03		pH	k(μmho/cm)	SiO ₂ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	Ca ²⁺ (mg/L)	CO ₃ ⁼ (mg/L CaCO ₃)	HCO ₃ ⁻ (mg/L CaCO ₃)	Alc. Total (mg/L CaCO ₃)
	ALIMENTAÇÃO	7,9	4.780,0	29,6	203,4	71,0	142,0	437,0	579,0
DECANTADOR	10,7	4.750,0	6,1	147,6	2,0	478,0	294,0	772,0	
MARINHO 04		pH	k(μmho/cm)	SiO ₂ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	Ca ²⁺ (mg/L)	CO ₃ ⁼ (mg/L CaCO ₃)	HCO ₃ ⁻ (mg/L CaCO ₃)	Alc. Total (mg/L CaCO ₃)
	ALIMENTAÇÃO	7,9	4.000,0	31,1	109,2	61,0	206,0	372,0	578,0
DECANTADOR	10,3	4.030,0	23,7	96,9	2,0	372,0	303,0	675,0	

Em se tratando da alcalinidade da água do Marinho, observa-se na Tabela 4.23 que nos quatro experimentos houve um acréscimo na alcalinidade total após a decantação do precipitado, o mesmo foi observado para os experimentos realizados com as águas de Galante e Ingá.

Conforme já foi comentado, esse comportamento é exatamente o oposto ao ocorrido com os experimentos de Uruçu. A água *in natura* oriunda da comunidade do Marinho possui uma alta alcalinidade total e possivelmente tem dióxido de carbono dissolvido. Com a introdução do hidróxido, houve um significativo aumento da concentração de carbonato no tanque decantador, em virtude do deslocamento do equilíbrio $\text{CO}_2 - \text{HCO}_3^- - \text{CO}_3^{=}$.

Nos experimentos Marinho 01 e 02 praticamente todo o bicarbonato tornou-se carbonato, sabe-se que parte do carbonato precipitou como carbonato de cálcio, mas, ainda assim, a concentração resultante de carbonato livre na solução é muito alta indicando o deslocamento do CO_2 para carbonato.

4.3.1.3 – Experimentos realizados com as águas de Ingá e Galante

A água oriunda da comunidade de Ingá, cujo comportamento da alcalinidade foi idêntico a do Marinho, foi testada experimentalmente para comprovação da presença do dióxido de carbono na água *in natura*. Fez-se o seguinte teste de bancada: tomou-se duas alíquotas de 100 mL, uma da água natural e outra da água do tanque decantador, as soluções foram agitadas com agitador magnético durante 10 minutos e o pH foi verificado nesse intervalo. Os dados obtidos são apresentados na Tabela 4.24.

Tabela 4.24 – Variação do pH da água de Ingá sob efeito de agitação contínua.

Tempo (min)	Água <i>in natura</i>	Água após decantação
0	7,39	10,29
2	7,41	10,29
5	7,46	10,29
10	7,54	10,29

A agitação da água *in natura* por 10 min provocou a liberação do dióxido de carbono para a atmosfera devido ao deslocamento do equilíbrio químico do sistema carbonato / bicarbonato / dióxido de carbono, o que acarretou num consumo de íons de hidrogênio, levando a um acréscimo de 0,15 no pH da solução,

A concentração de íons de hidrogênio diminuiu em 1,412 vezes, ou seja, 29,2% dos H⁺ presentes no meio reagiram com os íons de carbonatos e bicarbonatos formando ácido carbônico, o qual se decompõe liberando CO₂ para a atmosfera.

Analisando-se a água após a decantação, verifica-se que o dióxido de carbono não estava presente, pois a introdução do hidróxido de sódio durante o processo já o havia deslocado formando carbonato; logo, a agitação não teve nenhum efeito sobre o pH da solução.

Os experimentos realizados com as águas de Ingá e Galante têm suas condições operacionais descritas na Tabela 4.25.

Tabela 4.25 – Condições operacionais do sistema de dessalinização piloto na dessalinização das águas das localidades de Ingá e Galante durante a 1ª fase do processo.

Experimento	Qa (L/min)	Q NaOH (L/h)	[NaOH] mol/L
Ingá 01	4,3	3,0	1,25
Ingá 02	4,2	4,0	1,25
Ingá 03	6,0	4,0	1,25
Galante 01	4,2	3,0	1,25

Onde: Qa é a vazão da alimentação do sistema; Q NaOH é a vazão do hidróxido de sódio dosado na 1ª etapa do processo; [NaOH] é a concentração molar da solução de hidróxido de sódio.

Os experimentos Ingá 01 e 02 foram realizados para se estudar a influência do aumento da dosagem de hidróxido na remoção da sílica para a água de Ingá. Essa água possui o dobro da concentração de sílica comparando-se com a água de Marinho.

Em Injá 03, realizou-se um aumento das vazões de alimentação e de dosagem, a razão entre essas vazões resultou em 1,500, para Injá 01 essa razão foi semelhante, 1,433. Em Injá 03 o experimento ocorreu num menor tempo de operação, o que significa um menor tempo de residência da solução no misturador, aumentando a turbulência do meio.

As Tabelas 4.26 e 4.27 apresentam os resultados das análises físico-químicas para a alimentação e o tanque decantador dos experimentos realizados com as águas de Injá e Galante.

Para a água oriunda da comunidade de Galante, foi realizado um experimento com condições operacionais similares a Injá 01. A água de Galante possui uma condutividade elétrica similar a água de Injá, assim como a relação entre as concentrações de magnésio e sílica (Mg^{2+}/SiO_2), sendo 3,22 para Galante e 2,91 para Injá. O principal diferencial entre elas se dá na alcalinidade, que é maior para a água oriunda de Galante.

A Figura 4.28 apresenta os resultados obtidos para a remoção da sílica e do magnésio observadas para os quatro experimentos realizados com as águas de Injá e Galante.

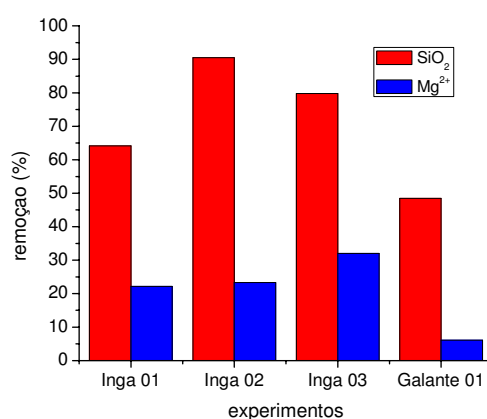


Figura 4.28 – Remoção (%) da sílica e do magnésio para os experimentos realizados com a água de Injá e Galante.

Tabela 4.26 – Análises dos principais constituintes da água oriunda da comunidade de Ingá na alimentação e no decantador do SDP, para os experimentos Ingá 01, Ingá 02 e Ingá 03.

INGÁ 01		pH	k(μmho/cm)	SiO ₂ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	Ca ²⁺ (mg/L)	CO ₃ ⁼ (mg/L CaCO ₃)	HCO ₃ ⁻ (mg/L CaCO ₃)	Alc. Total (mg/L CaCO ₃)
	ALIMENTAÇÃO	7,6	5.350,0	61,8	179,6	108,6	152,0	390,0	542,0
DECANTADOR	10,4	5.320,0	22,1	139,8	12,0	412,0	308,0	720,0	
INGÁ 02		pH	k(μmho/cm)	SiO ₂ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	Ca ²⁺ (mg/L)	CO ₃ ⁼ (mg/L CaCO ₃)	HCO ₃ ⁻ (mg/L CaCO ₃)	Alc. Total (mg/L CaCO ₃)
	ALIMENTAÇÃO	7,6	5.350,0	61,8	179,6	108,6	152,0	390,0	542,0
DECANTADOR	10,4	5.440,0	5,6	92,0	1,0	447,2	132,4	579,6	
INGÁ 03		pH	k(μmho/cm)	SiO ₂ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	Ca ²⁺ (mg/L)	CO ₃ ⁼ (mg/L CaCO ₃)	HCO ₃ ⁻ (mg/L CaCO ₃)	Alc. Total (mg/L CaCO ₃)
	ALIMENTAÇÃO	7,6	5.350,0	61,8	179,6	108,6	152,0	390,0	542,0
DECANTADOR	10,5	5.330,0	12,4	120,9	1,0	410,0	162,0	572,0	

Tabela 4.27 – Análises dos principais constituintes da água oriunda da comunidade de Galante na alimentação e no decantador do SDP, para o experimento Galante 01.

GALANTE 01		pH	k(μmho/cm)	SiO ₂ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	Ca ²⁺ (mg/L)	CO ₃ ⁼ (mg/L CaCO ₃)	HCO ₃ ⁻ (mg/L CaCO ₃)	Alc. Total (mg/L CaCO ₃)
	ALIMENTAÇÃO	7,9	5.650,0	76,1	245,1	121,5	216,0	516,0	732,0
DECANTADOR	9,9	5.560,0	39,2	230,4	8,5	640,0	330,0	970,0	

A maior remoção de sílica foi obtida no experimento Ingá 02, para melhor entendimento da dinâmica do processo será analisada a concentração do hidróxido de sódio na linha, após sua injeção no sistema, os cálculos foram efetuados utilizando-se a equação (4.4)

Assim como para as águas de Uruçu e Marinho, o aumento da concentração de hidróxido de sódio no meio (Tabela 4.28), devido ao aumento da vazão da dosagem no experimento Ingá 02 implica numa maior eliminação da sílica do sistema.

Tabela 4.28 – Concentração de hidróxido de sódio na linha (mg/L) e tempo de operação (min) para os experimentos realizados no SDP com a água oriunda do Marinho.

Experimento	C_m NaOH (mg/L)	Tempo de operação (min)
Ingá 01	574,7	41,0
Ingá 02	781,2	36,0
Ingá 03	554,1	26,0
Galante 01	594,3	37,0

Comparando-se Ingá 01 e 03, os percentuais de remoção de sílica foram respectivamente de 64,1 e 79,8%, como mostra a Figura 4.28, esse incremento de 15,7% ocorreu mesmo com a concentração de hidróxido na linha sendo um pouco menor no experimento Ingá 03.

Esse fato comprova o efeito positivo do aumento da turbulência, ocorrido no experimento Ingá 03 devido ao aumento das vazões, gerando uma melhor homogeneização das soluções e, conseqüentemente, formando mais precipitado e influenciando diretamente numa maior remoção de sílica.

Os experimentos Uruçu 02, Marinho 01, Ingá 01 e Galante 01 foram realizados com as mesmas condições operacionais, vazão de alimentação aproximadamente 4,3 L/min e vazão da dosagem de hidróxido de sódio de 3,0 L/h. A Tabela 4.29 elucida os resultados obtidos nesses experimentos para fins comparativos.

Tabela 4.29 – Remoção de sílica e de magnésio para os experimentos Uruçu 02, Marinho 01, Ingá 01 e Galante 01.

Experimento	SiO ₂ (mg/L)	% SiO ₂	Mg ²⁺ (mg/L)	Mg ²⁺ _{reag} (mg/L)	% Mg ²⁺	CO ₃ ⁼ (mg/LCaCO ₃)	HCO ₃ ⁻ (mg/LCaCO ₃)
Uruçu 02	85,6	88,7	519,6	90,6	17,4	70,0	302,0
Marinho 01	31,1	66,5	109,2	53,4	48,9	206,0	372,0
Ingá 01	61,8	64,2	179,6	39,8	22,2	152,0	390,0
Galante 01	76,1	48,5	245,1	14,7	6,0	216,0	516,0

Onde: SiO₂ é a concentração da sílica na água *in natura*, %SiO₂ é percentagem de sílica removida no processo, Mg²⁺ é a concentração do magnésio na água *in natura*, Mg²⁺_{reag} é a concentração de magnésio que precipitou durante o processo, %Mg²⁺ é percentagem de magnésio removida no processo.

Observa-se que a remoção da sílica varia bastante com as características físico-químicas da água de alimentação do sistema, para a água de Uruçu atingiu-se uma remoção de 88,7% enquanto que, para a água de Galante a remoção foi praticamente a metade desse percentual, isso para as mesmas condições operacionais.

É interessante ressaltar que a concentração de magnésio é fundamental para a eliminação da sílica uma vez que os principais mecanismos de remoção são a adsorção da sílica no precipitado de hidróxido de magnésio e a precipitação do silicato de magnésio.

A concentração do magnésio que reagiu, ou seja, que precipitou, foi calculada em função da diferença entre sua concentração na água de alimentação e na água após decantação do precipitado. Observa-se que o maior teor de remoção de sílica (em Uruçu 02) foi obtido quando houve maior concentração de magnésio reagido (90,6 mg/L), apesar de que em termos percentuais removeu apenas 17,4% do magnésio inicial.

Já para o experimento Galante 01, que apresentou a menor remoção de sílica (48,5%) a concentração de magnésio reagido foi pequena, na faixa de 14,7 g/L. Dentre as quatro água estudadas, a água de Galante possuía a maior alcalinidade total, como pode ser visto na Tabela 4.29, o que pode ter favorecido a um maior consumo de hidroxilas no deslocamento do equilíbrio do CO₂ / HCO₃⁻ / CO₃⁼. Essas reações em paralelo podem resultar num menor rendimento da

reação principal que é a formação do precipitado de hidróxido de magnésio, logo o fato de ter sido baixa a concentração de magnésio que reagiu justifica a menor quantidade de sílica adsorvida no precipitado.

Devido à complexidade e diversidade dos constituintes das águas naturais, onde há algumas situações de equilíbrio químico, bem como a ocorrência de reações adversas, o pré-tratamento para remoção da sílica depende de vários fatores, sendo primordial um estudo das propriedades físico-químicas da água bem como as condições operacionais do sistema. Se faz necessário uma avaliação de cada caso específico, não sendo possível generalizar o estudo.

4.3.2 – 2ª Fase: Dosagem do ácido clorídrico

Depois de concluída a 1ª fase do processo, a solução do tanque decantador apresentou-se com pH bastante elevado em virtude do pré-tratamento prévio realizado com dosagens de hidróxido de sódio. Essa solução, desprezando-se o precipitado formado, atuou como água de alimentação do sistema de dessalinização.

Para evitar as incrustações de origem inorgânicas na superfície da membrana, como carbonato de cálcio, sulfato de cálcio, sulfato de bário, entre outros, foi utilizada uma dosagem de ácido clorídrico na corrente de alimentação do sistema de dessalinização. Propiciou-se uma homogeneização eficiente no misturador 2, conforme mencionado no item 3.4.2.2 do capítulo 3, para, em seguida, a água passar pelo processo de membranas.

A solução de ácido clorídrico foi preparada com pH igual a 1,0, haja visto que para soluções de maiores pH iriam demandar uma maior vazão dosada na corrente de alimentação, sendo necessário aumentar a potência da bomba dosadora do sistema.

A Tabela 4.30 apresenta as condições operacionais para os experimentos realizados no SDP com águas *in natura*, durante a 2ª fase do processo.

Tabela 4.30 – Condições operacionais do sistema de dessalinização piloto na dessalinização de águas *in natura* durante a 2ª fase do processo.

Experimento	Q_{HCl} (L/h)	Q_c (L/min)	Q_p (L/min)	P₁ (kgf/cm²)	P₂ (kgf/cm²)
Uruçu 01	1,8	5,0	0,15	11,5	9,0
Uruçu 02	1,8	5,0	0,10	11,3	9,2
Uruçu 03	4,3	5,7	3,3	14,0	13,5
Ingá 01	27,6	4,3	0,6	11,5	9,5
Ingá 02	27,6	4,3	0,6	11,5	9,5
Ingá 03	27,6	4,3	0,6	11,3	9,2
Marinho 01	34,8	4,2	0,6	11,3	9,3
Marinho 02	34,8	4,3	0,6	11,0	9,0
Marinho 03	34,8	4,3	0,5	11,3	9,0
Marinho 04	25,2	4,2	0,7	11,3	9,0
Galante01	37,8	4,3	0,6	11,5	9,3

Onde: Q HCl é a vazão do ácido clorídrico (pH =1) dosado na 2ª etapa do processo; Q_c é a vazão do concentrado; Q_p é a vazão do permeado; P₁ e P₂ são as pressões na entrada e saída das membranas, respectivamente.

Na determinação da vazão de ácido clorídrico a ser dosada no processo foram feitos ensaios em laboratório com a solução do tanque decantador, nos quais se otimizou a relação entre o volume de solução e o volume de ácido introduzido, visando diminuir o pH da solução para aproximadamente 6,5. Os resultados foram, então, ampliados para o SDP.

4.3.2.1 – 2ª Fase: experimentos com a água de Uruçu

Os resultados obtidos das análises físico-químicas dos principais parâmetros nas correntes da alimentação, permeado e concentrado dos experimentos realizados com a água proveniente de Uruçu encontram-se na Tabela 4.31.

Vale salientar que as análises físico-químicas completas dessas correntes do processo para todos os experimentos realizados no SDP com águas *in natura* estão disponíveis no Apêndice B.

Tabela 4.31 – Análises dos principais constituintes da água oriunda da comunidade de Uruçu nos pontos de coleta do decantador, concentrado e permeado da dessalinização realizada no SDP, para os experimentos Uruçu 01, Uruçu 02 e Uruçu 03.

URUÇU 01		pH	k(μmho/cm)	SiO ₂ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	Ca ²⁺ (mg/L)	CO ₃ ⁼ (mg/L)	HCO ₃ ⁻ (mg/L)	Alc. Total
	DECANTADOR	8,2	14.120,0	53,4	471,9	263,5	0,0	117,0	117,0
	CONCENTRADO	8,0	14.560,0	56,1	519,6	289,0	0,0	256,0	256,0
	PERMEADO	7,3	1.052,0	1,5	3,9	6,0	0,0	36,0	36,0
URUÇU 02		pH	k(μmho/cm)	SiO ₂ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	Ca ²⁺ (mg/L)	CO ₃ ⁼ (mg/L)	HCO ₃ ⁻ (mg/L)	Alc. Total
	DECANTADOR	8,1	13.690,0	9,7	429,0	235,0	0,0	93,0	93,0
	CONCENTRADO	8,1	14.470,0	10,0	459,6	276,0	0,0	207,0	207,0
	PERMEADO	7,3	954,0	0,2	2,8	1,6	0,0	15,2	15,2
URUÇU 03		pH	k(μmho/cm)	SiO ₂ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	Ca ²⁺ (mg/L)	CO ₃ ⁼ (mg/L)	HCO ₃ ⁻ (mg/L)	Alc. Total
	DECANTADOR	9,4	13.850,0	4,0	388,6	192,8	8,8	42,0	50,8
	APÓS HCl	6,3	14.170,0	5,8	387,0	210,0	0,0	55,0	55,0
	CONCENTRADO	6,6	21.800,0	9,2	598,2	325,5	0,0	98,0	98,0
	PERMEADO	5,8	721,0	0,5	1,8	9,5	0,0	34,0	34,0

Observa-se que para os experimentos Uruçu 01 e 02 a condutividade elétrica da água permeada foi muito alta, aliado ao fato de que a vazão da corrente do permeado ter sido muito pequena, na faixa de 0,10 a 0,15 L/min (Tabela 4.30). Essa baixa permeação ocorreu em função da área de membrana ser pequena e a pressão osmótica da água de Uruçu ser elevada, resultando em uma recuperação muito baixa para esses experimentos, 3,0 e 2,0%, respectivamente.

Nos experimentos Uruçu 01 e 02 observa-se, também, que não se conseguiu ajustar o pH da solução na entrada das membranas para o patamar desejado de aproximadamente 6,5, pois os valores do pH no permeado e concentrado permaneceram próximos ao da solução do tanque decantador. Esse fato se deve à baixa vazão de ácido clorídrico dosada nesses experimentos, conforme foi visto na Tabela 4.30.

Os problemas foram solucionados no experimento Uruçu 03, que utilizou uma maior vazão de dosagem do ácido, oferecendo melhores resultados para a água de Uruçu. A análise físico-química após essa dosagem foi realizada e os dados estão dispostos na Tabela 4.31. A coleta dessa amostra de água foi feita após o misturador 2, porém, antes da entrada dos elementos de membrana.

Visando solucionar a problemática da baixa permeação encontrada em Uruçu 01 e 02, utilizou-se outro dessalinizador, de maior porte, contendo três membranas do tipo BW30-4040 da Filmtec para o experimento Uruçu 03, tendo sido alcançada uma recuperação de 36,7% e um permeado de melhor qualidade, condutividade elétrica menor.

Esse experimento foi o único onde foi possível fazer a coleta exatamente antes das membranas, seus resultados são de grande importância para uma melhor compreensão do processo.

Comparando-se as águas do decantador e após a dosagem, observa-se que houve um aumento nas concentrações de sílica, cálcio e bicarbonato, o que indica um possível arraste do precipitado formado durante a 1ª fase para a corrente de alimentação do dessalinizador. Após receber a dosagem ácida as partículas dispersas do precipitado se solubilizaram, em função da alteração do

equilíbrio de carbonatos, bicarbonatos e gás carbônico, aumentando a concentração desses elementos na solução.

A água de Uruçu necessitou de uma menor vazão de ácido clorídrico para ajuste do pH em função de possuir menor alcalinidade comparando-se com as outras águas.

4.3.2.2 – 2ª Fase: experimentos com a água de Marinho

Os resultados obtidos das análises físico-químicas dos principais parâmetros nas correntes da alimentação, permeado e concentrado dos experimentos realizados com a água proveniente de Marinho encontram-se na Tabela 4.32.

Observa-se que para todos os experimentos a dosagem do ácido clorídrico realizada com vazão de 34,8 L/h, como visto na Tabela 4.30, foi bastante eficiente, acarretando em uma diminuição do pH nas corrente do permeado e concentrado para uma média de 6,0. É comum o pH do permeado se apresentar levemente mais ácido que o do concentrado em função da permeação do gás carbônico pela membrana.

No experimento Marinho 4, dosou-se o ácido clorídrico a uma vazão menor, de 25,2 L/h (Tabela 4.30), uma vez que durante a 1ª fase, a concentração de hidróxido de sódio na linha foi menor, em função disso o pH resultante da solução do tanque decantador (Tabela 4.32), para esse experimento (pH =10,3), foi menor quando comparado com os outro três experimentos realizados com a mesma água.

As correntes dos permeados, para os quatro experimentos, apresentaram uma baixa condutividade elétrica, indicando uma boa qualidade desses permeados em termos de total de sólidos dissolvidos (TDS), o qual resultou numa faixa de 100 à 130 mg/L. Esses resultados encontram-se nas análises físico-químicas completas dos experimentos no apêndice B.

Tabela 4.32 – Análises dos principais constituintes da água oriunda da comunidade de Marinho nos pontos de coleta do decantador, concentrado e permeado da dessalinização realizada no SDP, para os experimentos Marinho 01, Marinho 02, Marinho 03 e Marinho 04.

MARIN 01		pH	k(μmho/cm)	SiO ₂ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	Ca ²⁺ (mg/L)	CO ₃ ⁼ (mg/L)	HCO ₃ ⁻ (mg/L)	Alc. Total
	DECANTADOR	11,2	4.470,0	10,4	55,8	2,5	798,0	16,0	814,0
	CONCENTRADO	6,7	5.280,0	11,8	64,2	26,0	0,0	373,0	373,0
	PERMEADO	5,4	156,0	0,1	1,8	1,0	0,0	18,0	18,0
MARIN 02		pH	k(μmho/cm)	SiO ₂ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	Ca ²⁺ (mg/L)	CO ₃ ⁼ (mg/L)	HCO ₃ ⁻ (mg/L)	Alc. Total
	DECANTADOR	11,4	4.400,0	7,8	26,4	1,0	826,0	17,0	843,0
	CONCENTRADO	6,2	5.080,0	8,6	30,6	3,0	0,0	239,0	239,0
	PERMEADO	5,3	166,5	0,0	2,7	0,0	0,0	26,0	26,0
MARIN 03		pH	k(μmho/cm)	SiO ₂ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	Ca ²⁺ (mg/L)	CO ₃ ⁼ (mg/L)	HCO ₃ ⁻ (mg/L)	Alc. Total
	DECANTADOR	10,7	4.750,0	6,1	147,6	2,0	478,0	294,0	772,0
	CONCENTRADO	6,7	5.830,0	6,8	176,7	8,0	94,0	260,0	354,0
	PERMEADO	6,6	185,6	0,0	3,6	2,0	0,0	28,0	28,0
MARIN 04		pH	k(μmho/cm)	SiO ₂ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	Ca ²⁺ (mg/L)	CO ₃ ⁼ (mg/L)	HCO ₃ ⁻ (mg/L)	Alc. Total
	DECANTADOR	10,3	4.030,0	23,7	96,9	2,0	372,0	303,0	675,0
	CONCENTRADO	6,4	4.840,0	28,1	123,9	6,5	76,0	223,0	299,0
	PERMEADO	5,3	154,0	0,0	4,2	1,0	0,0	21,2	21,2

Para os experimentos Marinho 01 e 02, que possuíam altas concentrações de carbonatos na água de alimentação do sistema, foi observada sua conversão total a bicarbonato, evidenciada pelo alto teor do bicarbonato na corrente do concentrado.

Já nos casos de Marinho 03 e 04, onde a concentração de carbonato na alimentação não era tão elevada, houve uma conversão parcial. Com relação aos bicarbonatos, sua concentração diminuiu comparando-se as correntes de alimentação e concentrado o que evidencia que houve liberação de gás carbônico para o meio ambiente. Essa liberação de gás foi observada experimentalmente durante as realizações dos experimentos.

4.3.2.3 – 2ª Fase: experimentos com a água de Ingá e Galante

Os resultados obtidos das análises físico-químicas dos principais parâmetros nas correntes da alimentação, permeado e concentrado dos experimentos realizados com as águas provenientes de Ingá e Galante encontram-se nas Tabelas 4.33 e 4.34.

Foi observada liberação de gás carbônico a partir do concentrado para todos os experimentos de Ingá e Galante, o que pode ser comprovado, observando-se a diminuição da alcalinidade total de todas as correntes do concentrado.

Acredita-se que houve carreamento de partículas do precipitado do tanque decantador, em função de grandes aumentos registrados nas concentrações do cálcio e sílica na corrente do concentrado. Supõe-se que o precipitado carregado foi decomposto pela ação do ácido clorídrico, liberando cálcio, carbonato e sílica na corrente de entrada das membranas.

Esse efeito foi mais pronunciado em Ingá 02 e 03, onde se percebe que o cálcio aumentou de uma concentração de 1,0 mg/L na alimentação, para aproximadamente 40,0 mg/L no concentrado. No experimento realizado com a água de Galante também foi verificado o mesmo problema.

Tabela 4.33 – Análises dos principais constituintes da água oriunda da comunidade de Ingá nos pontos de coleta do decantador, concentrado e permeado da dessalinização realizada no SDP, para os experimentos Ingá 01, Ingá 02 e Ingá 03.

INGÁ 01		pH	k(μmho/cm)	SiO ₂ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	Ca ²⁺ (mg/L)	CO ₃ ⁼ (mg/L)	HCO ₃ ⁻ (mg/L)	Alc. Total
	DECANTADOR	10,4	5.320,0	22,1	139,8	12,0	412,0	308,0	720,0
	CONCENTRADO	6,0	6.260,0	30,0	151,7	27,6	36,0	140,0	176,0
	PERMEADO	5,2	247,0	0,0	1,5	3,0	0,0	32,0	32,0
INGÁ 02		pH	k(μmho/cm)	SiO ₂ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	Ca ²⁺ (mg/L)	CO ₃ ⁼ (mg/L)	HCO ₃ ⁻ (mg/L)	Alc. Total
	DECANTADOR	10,4	5.440,0	5,6	92,0	1,0	447,2	132,4	579,6
	CONCENTRADO	6,3	6.470,0	10,3	107,2	40,2	30,4	208,8	239,2
	PERMEADO	5,3	245,0	0,0	2,7	1,0	0,0	22,0	22,0
INGÁ 03		pH	k(μmho/cm)	SiO ₂ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	Ca ²⁺ (mg/L)	CO ₃ ⁼ (mg/L)	HCO ₃ ⁻ (mg/L)	Alc. Total
	DECANTADOR	10,5	5.330,0	12,4	120,9	1,0	410,0	162,0	572,0
	CONCENTRADO	6,4	6.360,0	23,3	132,1	40,4	22,4	201,6	224,0
	PERMEADO	5,3	240,0	0,7	3,6	13,5	0,0	62,0	62,0

Tabela 4.34 – Análises dos principais constituintes da água oriunda da comunidade de Ingá nos pontos de coleta do decantador, concentrado e permeado da dessalinização realizada no SDP, para o experimento Galante 01.

GALAN 01		pH	k(μmho/cm)	SiO ₂ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	Ca ²⁺ (mg/L)	CO ₃ ⁼ (mg/L)	HCO ₃ ⁻ (mg/L)	Alc. Total
	DECANTADOR	9,9	5.560,0	39,2,1	230,4	8,5	640,0	330,0	970,0
	CONCENTRADO	6,1	6.710,0	47,1	238,6	34,4	69,6	266,8	336,4
	PERMEADO	5,2	244,0	0,3	1,1	0,4	0,0	28,0	28,0

O ácido dosado na linha, além de neutralizar as hidroxilas livres no meio, também é consumido no deslocamento do equilíbrio carbonato-bicarbonato, de forma que alcalinidade de uma água é função dos teores de hidroxilas, carbonatos e bicarbonatos. Logo, quanto maior a alcalinidade total, maior o consumo de ácido em sua neutralização, tendo sido a água de Galante a que necessitou de maior dosagem de ácido clorídrico (37,8 L/h).

4.3.2.4 – Análise do Índice de Saturação de Langelier (ISL)

O Índice de Saturação de Langelier, conforme descrito no item 2.7.2 do Capítulo 2, mede a tendência de haver incrustações devido ao carbonato de cálcio na superfície da membrana, valores positivos no ISL indicam propensão à precipitação do carbonato de cálcio. A Tabela 4.35 mostra os ISL para os experimentos realizados com o SDP.

Tabela 4.35 – Índice de saturação de Langelier para as correntes da alimentação, do tanque decantador, concentrado e permeado para os experimentos realizados no SDP com águas *in natura*.

Experimento	ISL a	ISL d	ISL c	ISL p
Uruçu 01	1,17	0,99	1,24	-1,90
Uruçu 02	1,17	0,76	1,17	-2,81
Uruçu 03	1,17	1,72	-0,62	-3,20
Ingá 01	0,71	2,66	-1,92	-4,28
Ingá 02	0,71	1,53	-1,32	-4,82
Ingá 03	0,71	1,61	-1,32	-3,26
Marinho 01	0,88	2,88	-0,96	-4,78
Marinho 02	0,88	2,70	-2,52	-8,02
Marinho 03	0,91	2,31	-1,47	-3,13
Marinho 04	0,88	1,82	-1,89	-4,86
Galante01	1,18	2,23	-1,44	-5,25

Onde: ISL a, ISL d, ISL c e ISL p são os índices de saturação de Langelier para a alimentação do processo, a solução do tanque decantador, a corrente do concentrado e o permeado, respectivamente.

Quanto às águas de alimentação do processo, que são águas *in natura* é comum ISL positivos, uma vez que o cálcio e a alcalinidade de carbonatos e bicarbonatos são comumente encontrados nos mananciais hídricos.

No que diz respeito aos ISL das águas do tanque decantador, praticamente em todos os experimentos houve um aumento desse índice quando comparado com a alimentação do sistema. Essa ocorrência a se deve a elevação do pH do meio devido a introdução de hidróxido de sódio durante a 1ª fase do processo.

Esse índice é de grande importância para a corrente do concentrado da dessalinização na avaliação da incrustação da membrana. Observa-se que, os experimentos Uruçu 01 e 02 forneceram ISL positivos para a corrente do concentrado. Isso se deve a baixa dosagem de ácido clorídrico nesses experimentos, conforme comentado no item 4.3.2.1, o que favoreceu a uma alta alcalinidade no concentrado.

Todos os demais experimentos apresentaram ISL negativos no concentrado, evidenciando que não há tendência de formação de *scaling* de carbonato de cálcio durante o processo de dessalinização.

4.3.3 – Cálculo do potencial de incrustação para a sílica

Utilizando a metodologia proposta em FILMTEC (2008), que foi descrita no Capítulo 2, item 2.7.4, foram calculados os potenciais de incrustação da sílica para as quatro águas estudadas nesse trabalho.

Os cálculos foram realizados a partir das condições operacionais utilizadas nos sistemas de dessalinização instalados em Uruçu, Marinho, Ingá e Galante e visam determinar as situações onde há tendência de incrustação de sílica em função de sua solubilidade na temperatura e pH de operação.

Após detectar as possíveis situações de risco pode-se calcular o percentual mínimo de sílica que precisa ser removido da água de forma que o sistema opere fora da margem de risco de ocorrência de *scaling* de sílica. Segundo Sheikholeslami et al (1999), o *scaling* de sílica é considerado o maior problema sem solução nas unidades de dessalinização via OI, principalmente a sua natureza mutável em solução.

A metodologia proposta pela FILMTEC (2008) é realizada utilizando-se dados do “seio” da solução. Sabe-se, no entanto, que esses dados podem ser diferentes da superfície da membrana devido ao efeito da concentração de polarização.

Assim sendo, foi realizada uma adaptação na metodologia da FILMTEC (2008) para considerar o efeito da concentração de polarização. O valor calculado para a concentração da sílica na corrente do concentrado foi acrescido de 20%, estimando assim, a concentração na superfície da membrana.

A Tabela 4.36 apresenta os resultados obtidos para a estimativa do potencial de *scaling* para as águas de Uruçu, Marinho, Ingá e Galante. Observa-se que todos os sistemas analisados, com exceção do Marinho, estão operando em condições propícias a formação dos *scaling* de sílica nas superfícies das membranas.

Tabela 4.36 – Estimativa do potencial de *scaling* de sílica para as águas oriundas das localidades de Uruçu, Marinho, Ingá e Galante.

Cálculos / Estimativas	Uruçu	Marinho	Ingá	Galante
Recuperação	0,4	0,5	0,5	0,4
Temperatura (°C)	25,0	25,0	25,0	25,0
SiO₂ c (mg/L)	171,2	74,9	148,3	152,2
pH c	7,81	7,90	7,90	8,00
S-SiO₂ corr (mg/L)	122,2	121,6	121,6	131,6
Comparação	SCALING	NÃO	SCALING	SCALING

Onde: SiO₂ c é a concentração da sílica na superfície da membrana na corrente do concentrado, pH c é o pH na corrente do concentrado e S-SiO₂ corr é a solubilidade da sílica corrigida.

Quando se sabe que o sistema opera sob condições de temperatura variável deve-se realizar os cálculos considerando-se a temperatura mínima, o que favorece uma menor solubilização da sílica (FILMTEC,2008). Para todos os casos estudados, a temperatura de operação foi considerada constante em 25 °C.

As incrustações começam a surgir quando a concentração da sílica na corrente do concentrado ultrapassa o valor de sua solubilidade corrigida. Pode-se,

então, calcular o valor máximo permissível de sílica na água de alimentação do sistema, ou seja, o valor limite para que não ultrapasse essa solubilidade.

Podem ocorrer modificações nas condições do sistema, tanto em termos da composição físico-química da água, que pode sofrer variações em função dos índices pluviométricos da região em cada época do ano, como por alguma eventual alteração de condições operacionais do sistema.

Em função disso, considerou-se uma margem de segurança de 15% na concentração máxima permissível de sílica calculada, ou seja, essa concentração limite equivale a 85% do valor da solubilidade da sílica corrigida apresentada na Tabela 4.36. A Tabela 4.37 apresenta os valores obtidos para a concentração máxima de sílica na água de alimentação para evitar o potencial de *scaling* de sílica.

Tabela 4.37 – Concentração máxima de sílica permissível para os sistemas de Uruçu, Marinho, Ingá e Galante.

	Uruçu	Ingá	Galante
SiO ₂ inicial (mg/L)	85,6	61,8	76,1
SiO ₂ máxima (mg/L)	51,9	43,0	55,9
Remoção SiO ₂ (%)	39,4	30,4	26,6

Onde: SiO₂ inicial é a concentração de sílica na água *in natura* e SiO₂ máxima é a concentração máxima permissível de sílica na água de alimentação.

Em função das diferentes condições operacionais de cada sistema, bem como das características físico-químicas de cada água, foram obtidos diferentes percentuais de remoção mínimos de sílica, para se evitar o *scaling*, tendo sido o maior percentual de remoção na faixa de 40%, no caso da água de Uruçu.

Foi realizado alguns testes de bancada com a água de Uruçu, utilizando a mesma metodologia para experimentos de bancada com águas sintéticas, descrito no capítulo 3, item 3.3. A Figura 4.29 apresenta os resultados obtidos de remoção da sílica em função da concentração de hidróxido de sódio introduzida no meio.

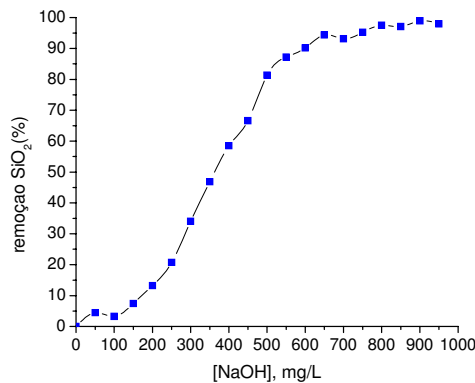


Figura 4.29 – Remoção da sílica (%) em função da concentração de hidróxido de sódio introduzido no meio, para a água *in natura* da localidade de Uruçu.

Observa-se que, nos testes de bancada, para uma concentração de hidróxido de sódio injetada no meio na faixa de 310 mg/L foi obtido a remoção desejada de 40%, o que já garante uma operação sem potencial de *scaling* de sílica.

Esses resultados mostram que, em função do percentual de remoção de sílica desejado, pode-se determinar a concentração de hidróxido de sódio a ser dosada na linha de operação, de forma a minimizar o excesso de reagente nos experimentos onde se obteve maiores remoções de sílica.

O pré-tratamento proposto nesse trabalho, com adição de hidróxido de sódio, tem-se mostrado eficaz em evitar a concentração de polarização e, conseqüentemente, a supersaturação de sílica na superfície da membrana, uma vez que, promove a eliminação da sílica presente na água *in natura* numa fase prévia à alimentação do sistema de dessalinização via osmose inversa.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

Nesse capítulo são apresentadas as principais conclusões verificadas para o processo de remoção da sílica dissolvida em águas naturais através da introdução do hidróxido de sódio para fins de dessalinização via osmose inversa.

Inicialmente, expõem-se as conclusões obtidas para a fase de bancada, onde o processo foi estudado com soluções sintéticas de sílica. Em seguida, serão apresentados os aspectos mais relevantes da remoção da sílica no pré-tratamento de sistemas de dessalinização piloto, considerando-se soluções sintéticas e águas *in natura*.

5.1 – Conclusões parciais

5.1.1 - Etapa de bancada

- 1) A remoção da sílica aumentou com a elevação da dureza total da água. É certo que águas com maiores teores de dureza formarão mais precipitado de hidróxido de magnésio, possibilitando maior remoção da sílica.
- 2) Para uma dada concentração de sílica na água, observou-se que, quando é alcançado um alto percentual em sua remoção, na faixa de 80%, o aumento na dureza propicia apenas pequenos incrementos na remoção da sílica, indicando a existência de uma correlação entre a concentração inicial de sílica e a dureza total presente no meio.
- 3) Maiores reduções de sílica são obtidas com o aumento da razão entre as concentrações de magnésio e cálcio, $[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}]$, ou seja, a dureza de magnésio é mais importante que a dureza de cálcio.

- 4) Para uma dada dureza total da água, atingem-se valores onde a influência do aumento da relação $[Mg^{+2}]/[Ca^{2+}]$ não é mais significativa na remoção da sílica.
- 5) Para águas com elevados teores de sílica e baixas durezas, não é indicada a remoção da sílica pelo tratamento com hidróxido de sódio, devido à baixa concentração de magnésio presente no meio.
- 6) Em casos onde a concentração de sílica é elevada na faixa de 350 mg/L foi observado que houve a polimerização da sílica em função dos baixos valores iniciais da sílica dissolvida.
- 7) Quando a redução do magnésio presente na solução atinge seu patamar máximo é exatamente o ponto de maior redução da sílica, devido à sílica ser removida por adsorção no hidróxido de magnésio e/ou precipitação como silicato de magnésio.
- 8) O percentual máximo de sílica removida na etapa de bancada foi de 98,0%, para concentração inicial de sílica de 50 mg/L e dureza total de 550 mg/L de $CaCO_3$.
- 9) Em águas com dureza apenas devido ao cálcio, observou-se uma pequena remoção de sílica devido a uma possível precipitação de silicato de cálcio. Nesses casos, observou-se que o pH do meio foi maior que 12,0 .

5.1.2 – Etapa piloto

- 1) Houve um significativo aumento no pH da solução entre a alimentação e o decantador, devido à dosagem com hidróxido de sódio na linha do processo. Esse aumento foi na faixa de 2,0 a 3,5 pontos na escala de pH.

- 2) Observou-se que, em todos os casos, houve uma redução na concentração inicial da sílica, bem como do cálcio e magnésio. Isso se deve ao precipitado ser formado principalmente por carbonato de cálcio, hidróxido de magnésio e sílica adsorvida, que é originado da reação entre o hidróxido de sódio dosado e a água de alimentação do sistema. Para a sílica, o percentual de remoção variou numa faixa de 18,0 a 97,0%, em função das condições operacionais de cada caso.
- 3) Durante o processo de remoção da sílica, aumentaram as concentrações dos íons sódio e cloreto, em função das dosagens realizadas com hidróxido de sódio e ácido clorídrico. Esses acréscimos nas concentrações do sódio e cloreto não causaram problemas na dessalinização, já que esses elementos possuem altas taxas de rejeição pela membrana e não são potencialmente incrustantes.
- 4) O equilíbrio carbonato, bicarbonato, gás carbônico é afetado durante o processo de dosagem do hidróxido de sódio, uma vez que parte das hidroxilas introduzidas no meio reage com os íons de hidrônio, deslocando o equilíbrio químico no sentido da formação do carbonato.
- 5) Para a água proveniente de Uruçu foi observada uma diminuição da alcalinidade total no tanque decantador, já para as águas oriundas de Marinho, Ingá e Galante foi observado um aumento dessa alcalinidade.
- 6) Ao se analisar o percentual de remoção do cálcio para as águas estudadas, observou-se que para Uruçu a remoção de cálcio foi bem menor que nos outros casos, pois sua dureza é predominantemente devido a não-carbonatos, não sendo removida pelo hidróxido de sódio.

- 7) Para a água de Marinho observou-se um incremento absoluto na remoção da sílica obtido de 12,15% devido ao acréscimo de magnésio (100 mg/L) fornecido à água de alimentação.
- 8) Para a água de Ingá observou-se que, um menor tempo de residência da solução no misturador 1, provocou um aumento da turbulência no meio gerando uma melhor homogeneização das soluções e, conseqüentemente, formando mais precipitado e influenciando diretamente numa maior remoção de sílica.
- 9) Devido à complexidade e diversidade dos constituintes das águas naturais, onde há algumas situações de equilíbrio químico, bem como a ocorrência de reações adversas, o pré-tratamento para remoção da sílica depende de vários fatores, sendo primordial um estudo dos parâmetros físico-químicos da água, bem como as condições operacionais do sistema. Faz-se necessário uma avaliação de cada caso específico, não sendo possível generalizar o estudo.
- 10) O ácido dosado no sistema, além de neutralizar as hidroxilas livres no meio, também é consumido no deslocamento do equilíbrio carbonato-bicarbonato. Logo quanto maior a alcalinidade total, maior o consumo de ácido em sua neutralização, tendo sido a água de Galante a que necessitou de maior dosagem de ácido clorídrico.
- 11) Para as águas de Ingá e Galante, observou-se carreamento de partículas do precipitado do tanque decantador, em função de aumentos registrados nas concentrações do cálcio e sílica na corrente do concentrado. Supõe-se que o precipitado carregado foi decomposto pela ação do ácido clorídrico, liberando cálcio, carbonato e sílica na corrente de entrada das membranas.
- 12) De uma maneira geral, o ISL das águas do tanque decantador, aumentou quando comparado com a alimentação do sistema. Essa

ocorrência se deve a elevação do pH do meio devido a dosagem do hidróxido de sódio.

- 13) Os experimentos apresentaram ISL negativos no concentrado, evidenciando que não houve tendência de formação de *scaling* de carbonato de cálcio durante o processo de dessalinização.
- 14) Em função das condições operacionais de cada sistema, bem como das características físico-químicas de cada água, pode-se calcular os percentuais de remoção mínimos de sílica, para se evitar o *scaling*, tendo sido o maior percentual de remoção na faixa de 40%, no caso da água de Uruçu.
- 15) O pré-tratamento proposto nesse trabalho, com adição de hidróxido de sódio, tem-se mostrado eficaz em evitar a concentração de polarização e, conseqüentemente, a supersaturação de sílica na superfície da membrana, uma vez que, promove a eliminação da sílica presente na água *in natura* numa fase prévia à alimentação do sistema de dessalinização via osmose inversa.

5.2 – Conclusões finais

- 1) O processo de remoção da sílica, através da introdução do hidróxido de sódio no meio, mostrou-se efetivo. O aumento da dureza da água, bem como da relação entre as concentrações de magnésio e cálcio apresentaram-se como os fatores de maior influência no processo, em escala de bancada. Obteve-se uma faixa de remoção de sílica entre 20,0 a 98,0%, em função dos parâmetros analisados em cada caso.
- 2) O aumento do tempo de decantação do precipitado não provocou variações significativas no percentual de remoção da sílica, porém a etapa de decantação não pode ser eliminada do processo, o que acarretaria considerável diminuição na remoção de sílica.

- 3) Observou-se que o *scale up* do processo para a escala piloto ocorreu com boa reprodutibilidade dos experimentos de bancada, o que valida os resultados obtidos naquela etapa.
- 4) Aumentando-se a concentração de hidróxido de sódio no meio observa-se uma maior remoção do cálcio e magnésio no tanque decantador, e conseqüentemente, da sílica, em função de uma maior precipitação de hidróxido de magnésio e carbonato de cálcio, gerando mais área superficial para a adsorção da sílica no hidróxido de magnésio.
- 5) Observou-se que a remoção da sílica varia bastante com as características físico-químicas da água de alimentação do sistema. Para a água de Uruçu atingiu-se uma remoção de 88,7%, enquanto que, para a água de Galante a remoção foi de 48,5%, isso para as mesmas condições operacionais.
- 6) Analisando-se os sistemas de dessalinização instalados nas comunidades de Uruçu, Marinho, Ingá e Galante, observou-se que, com exceção do Marinho, todos estão operando em condições propícias a formação dos *scaling* de sílica nas superfícies das membranas. A utilização do pré-tratamento químico com hidróxido de sódio e ácido clorídrico, proposto nesse trabalho de tese, faz com que esses sistemas possam vir a operar fora da faixa estimada de potencial de incrustação da sílica.
- 7) O processo de remoção da sílica pela introdução do hidróxido de sódio no sistema, seguido da introdução do ácido clorídrico para ajuste do pH do meio, mostrou-se viável para sistemas de dessalinização via osmose inversa de pequeno porte, que representa a grande maioria dos equipamentos instalados no semiárido brasileiro.

CAPÍTULO 6

SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS

As sugestões para os estudos futuros visam investigar as causas e efeitos que a sílica pode causar no desempenho de processos com membranas.

- 1) Desenvolver um planejamento experimental para estudar as águas salobras da região do Semi-árido do Nordeste, com concentrações na faixa de 1.000 a 10.000 mg/L de sais, visando analisar os potenciais de concentrações de magnésio para a remoção de sílica nos processos de dessalinização via osmose inversa.
- 2) Realizar experimentos com o sistema de dessalinização piloto sob pressão constante, com e sem pré-tratamentos químicos, reciclando o concentrado no sentido de estudar o declínio do fluxo permeado em função do tempo.
- 3) Estudar a faixa de concentração de sílica presente na água versus concentração de hidróxido sódio e recuperação do sistema de membranas.
- 4) Em função do produto de solubilidade da sílica analisar o aquecimento da água *in natura* para minimizar o desenvolvimento de incrustação de sílica na superfície da membrana em sistemas de pequeno porte.
- 5) Estudar e comparar os efeitos da adição de coagulantes no meio para beneficiar a sedimentação do precipitado de sílica.
- 6) Desenvolver um balanço de custo para estudar a viabilidade e sustentabilidade do processo para águas salobras e outros tipos de águas de interesse industrial em termos de remoção de sílica.

CAPÍTULO 7

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AL-REHAILI,A.M., *Comparative chemical clarification for silica removal from RO groundwater feed*, Desalination, vol 159, pp 21-31, 2003.
- AMJAD,Z., *Reverse Osmosis – Membrane technology, water chemistry, and industrial applications*, Ed. Van Nostrand Reinhold, 1993.
- APHA/AWWA/WEF, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20a. edição, 1998.
- BRANDT,D.C., LEITNER,G.F., LEITNER,W.E., *Reverse osmosis membrane states of the art*. In Zahid Amjad (ed), *Reverse Osmosis: Membrane Technology, Water Chemistry & Industrial Applications*, Van Nostrand-Reinold, New York, 1993
- BREHANT,A., BONNELYEB,V., PEREZ,M., *Comparison of MF/UF pretreatment with conventional filtration prior to RO membranes for surface seawater desalination*, Desalination, vol 144, pp 353-360, 2002.
- BREMERE,I. et al, *Prevention of silica scale in membrane system: removal of monomer and polymer silica*, Desalination, vol 132, pp 89-100, 2000.
- BUROS,O.K., *O ABC da Dessalinização*. Associação Internacional de Dessalinização (IDA), Massachusetts, 1990.
- BYRNE,W., *Reverse Osmosis – A practical guide for industrial users*, Tall Oaks Publishing Inc, 2nd edition, 2002.

- DEN,W., WANG,C.J., *Removal of silica from brackish water by electrocoagulation pretreatment to prevent fouling of reverse osmosis membranes*, Separation and Purification Technology, vol 59, pp 318-325, 2008.
- DOW LATIN AMERICA, *A tecnologia de membrana de osmose reversa*. Boletim Técnico, 1996.
- DOW Liquid Separations: 2004. *FILMTEC Reverse osmosis membranes technical manual*. Disponível em: <http://www.dow.com/liquidstep/lit/dow-lit.htm>.
- EDSTROM. http://www.edstrom.com/Resoirces.cfm?doc_id=161, 2003
- EL-DESSOUKY,H.T., ETTOUNEY,H.M., *Fundamental of Salt Water Desalination* – Elsevier, 2002, Cap.8, pp. 449.
- ELGUERA,A.M., PÉREZ BÁEZ,S.O. *Development of the most adequate pre-treatment for high capacity seawater desalination plants with open intake*. Desalination, vol. 184, pp.173-183, 2005.
- FAURE,G., *Principles and applications of inorganic geochemistry. A comprehensive text book for Geologia students*, ed Prentice Hall upper saddle river, New Jersey, 1991.
- FILMTEC, *Filmtec reverse osmosis membranes technical manual*, Dow Chemical Company, 2008.
- FILMTEC, *Tech Manual*, Dow Chemical Company, 1995.
- FRITZMANN,C., LOWENBERG,J., WINTGENS,T., *State of the art of reverse osmosis desalination*, Desalination, vol 216, pp 1-76, 2007.

- GABELICH,C.J. et al, High-recovery reverse osmosis desalination using intermediate chemical demineralization, *Journal of Membrane Science*, vol 301, pp 131-141, 2007.
- GABELICH,C.J., YUN,T.I., COFFEY,B.M., SUFFET,I.H.M., *Pilot-scale testing of reverse osmosis using conventional treatment and microfiltration*, *Desalination*, vol 154, pp 207-223, 2003.
- GILL,J., *A novel inhibitor for scale control in water desalination*, *Desalination*, vol 124, pp 43-50, 1999.
- HABERT, A. C., BORGES, C. P. e NOBREGA, R., *Processos de Separação por Membranas*, Monografia, Escola Piloto de engenharia Química, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 1997; Ed. E-Papers, Rio.
- HUFF,G.F.,*Aquifer composition and the tendency toward scale-deposit formation during reverse osmosis desalination – examples from saline ground water in New Mexico, USA*. *Desalination*, vol. 160, pp. 235 – 242, 2006.
- HYDRANAUTICS. *Technical Servise Bulletin*, 2002.
- ILER,R.K., *The Chemistry of Silica*, Ed Wiley, New York, 1979.
- KERR,T.J., McHALE,B.B., *Application in general microbiology: A laboratory manual*. 6th ed., Hunter Textbooks Inc., Winston-Salem, 2001.
- LOEB,S., SOURIRAJAN,S., *Sea water demineralization by means of an osmotic membrane*. *Advances in Chemistry Series*, pp 38-117, 1963.
- LOEB,S., *The Loeb-Sourirajan membrane and how it came about.*” *Chap. 1 in Synthetic membranes*, edited by A.F.Turbak, vol.1, *Desalination*, ACS Symposium Series 153. Washington, D. C: American Chemical Society, 1981.

- LONSDALE, H.K., *The growth of membrane technology*. Journal of Membrane Science, pp 10-81, 1982.

- MA,W., ZHAO,Y., WANG,L., *The pretreatment with enhanced coagulation and a UF membrane for seawater desalination with reverse osmosis*, Desalination, vol 203, pp 256-259, 2007.

- MATSUURA,T., SOURIRAJAN,S., *Process Technologies In Theory and Practice of Reverse Osmosis*, edited by Bakish, pp 234-236, 1985.

- MERTEN, U., *Desalination by reverse osmosis*. Cambridge, Mass.: MIT Press, 1966.

- MINDLER,A.B., EPSTEIN,A.C., *Measurements and control in reverse osmosis desalinations*. Desalination, vol.59, pp. 343-379, 1986.

- NING,R.Y., *Discussion of silica speciation, fouling, control and maximum reduction*. Desalination, vol.151, pp. 67-73, 2002.

- PAUL,D.H. RAHMAN,A.H., *Membrane fouling – the final frontier?* Ultrapure Water 7(3): 25-36, 1990.

- REID,C.E., BRETON,E.J., *Water and ion flow across cellulosic membranes*. Journal of Applied Polymer Science vol. 1, pp 133-143, 1959.

- RICHTER,J.W., HOEHN,H., *Permselective, aromatic, nitrogen-containing polymeric membranes*. U.S. Patent 3.567.632, 1971

- SCHNEIDER,R.P., TSUTIYA,M.T., *Membranas filtrantes para o tratamento de água, esgoto e água de reuso*. ABES, 1^a ed., São Paulo, 2001.

- SEMIAT,R. SUTZKOVER,I. HASSON,D., *Scaling of RO membranes from silica supersaturated solutions*, Desalination, vol 157, pp 169-191, 2003.

- SEMIAT,R., SUTZKOVER,I., HASSON,D., *Technique for evaluating silica scaling and its inhibition in RO desalting*, Desalination, vol 140, pp 181-193, 2001.
- SHEIKHOLESLAMI,R., AL-MUTAZ,I.S., TAN,S., *Some aspects of silica polymerization and fouling and its pretreatment by sodium aluminate, lime*, Desalination, vol 150, pp 85-92, 2002a.
- SHEIKHOLESLAMI,R., BRIGHT,J., *Silica and metals removal by pretreatment to prevent fouling of reverse osmosis membranes*, Desalination, vol 143, pp 255-267, 2002b.
- SHEIKHOLESLAMI,R., AL-MUTAZ,I.S., KOO,T., YOUNG,A., *Pretreatment and the effect of cations and anions on prevention of silica fouling*, Desalination, vol 139, pp 83-95, 2001a.
- SHEIKHOLESLAMI,R., KOO,T., LEE,R., *Silica fouling and cleaning of reverse osmosis membranes*, Desalination, vol 139, pp 43-56, 2001b.
- SHEIKHOLESLAMI,R., ZHOU,S., *Performance of RO membranes in silica bearing waters*, Desalination, vol 132, pp 337-344, 2000.
- SHEIKHOLESLAMI,R., TAN,S., *Effects of water quality on silica fouling of desalination plants*, Desalination, vol 126, pp 267-280, 1999.
- SILVEIRA, M. C., *Avaliação de sistema híbrido para dessalinização de águas salinas pelo processo de osmose inversa*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), UFPB, Campina Grande – PB, 1999.
- SOURIRANJAN, S., *Reverse osmosis*. London: Logos Press. 1970.

- STRANTZ, J.W., *Predicting CaCO₃ scaling in seawater RO systems*. Technical Proceedings, vol 1, 10th Annual Conference and Trade Fair of the Water Supply Improvement Association, 25-29 July 1982, Hawaii, 1982.

- SOUSA, S.E.H., *Normalização de sistemas de dessalinização via osmose inversa. Dissertação* (Mestrado em Engenharia Química), UFCG, Campina Grande – PB, 2003.

- STUMM, W., MORGAN, J.J., *Aquatic Chemistry*. Wiley-Interscience, New York, 1996.

- TAYLOR, J.S., JACOBS, E.P., *Reverse osmosis and nanofiltration*. In: Joel Mallevalle et al (eds), *Water Treatment Membrane Processes*, pp. 9.1-9.70. McGraw Hill, New York, 1996.

- TUNDISI, J.G., *Água no século XXI: Enfrentando a escassez*, ed. RiMa, São Carlos, 2003.

- VAN DE LISDONK, C.A.C., VAN PAASSEN, J.A.M., SCHIPPERS, J.C., *Monitoring scaling in nanofiltration and reverse osmosis systems*. *Desalination*, vol 132, pp 101-108, 2000.

- VIAL, D., DOUSSAU, G., *The use of microfiltration membranes for seawater pre-treatment prior to reverse osmosis membranes*, *Desalination*, vol 153, pp 141-147, 2002.

- WENG, P., *Silica scale inhibition and colloidal silica dispersion for reverse osmosis systems*, *Desalination*, vol 103, pp 59-67, 1995.

- WOLF, P.H., SIVERNS, S., MONTI, S., *UF membranes for RO desalination pretreatment*. *Desalination*, vol 182, pp 293-300, 2005.

ANEXO A

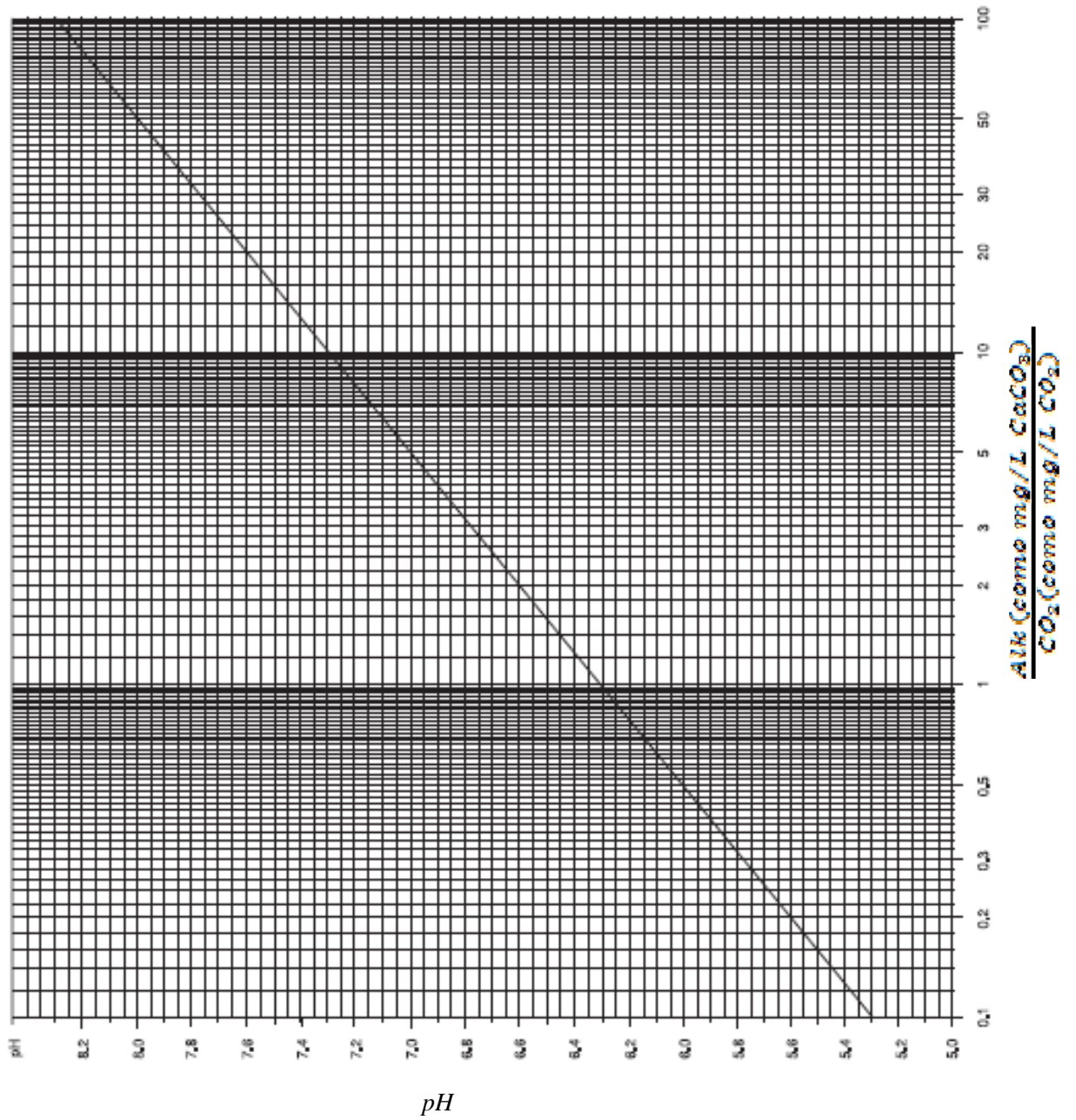


Figura 1A - Variação do pH com a relação da alcalinidade e gás carbônico.

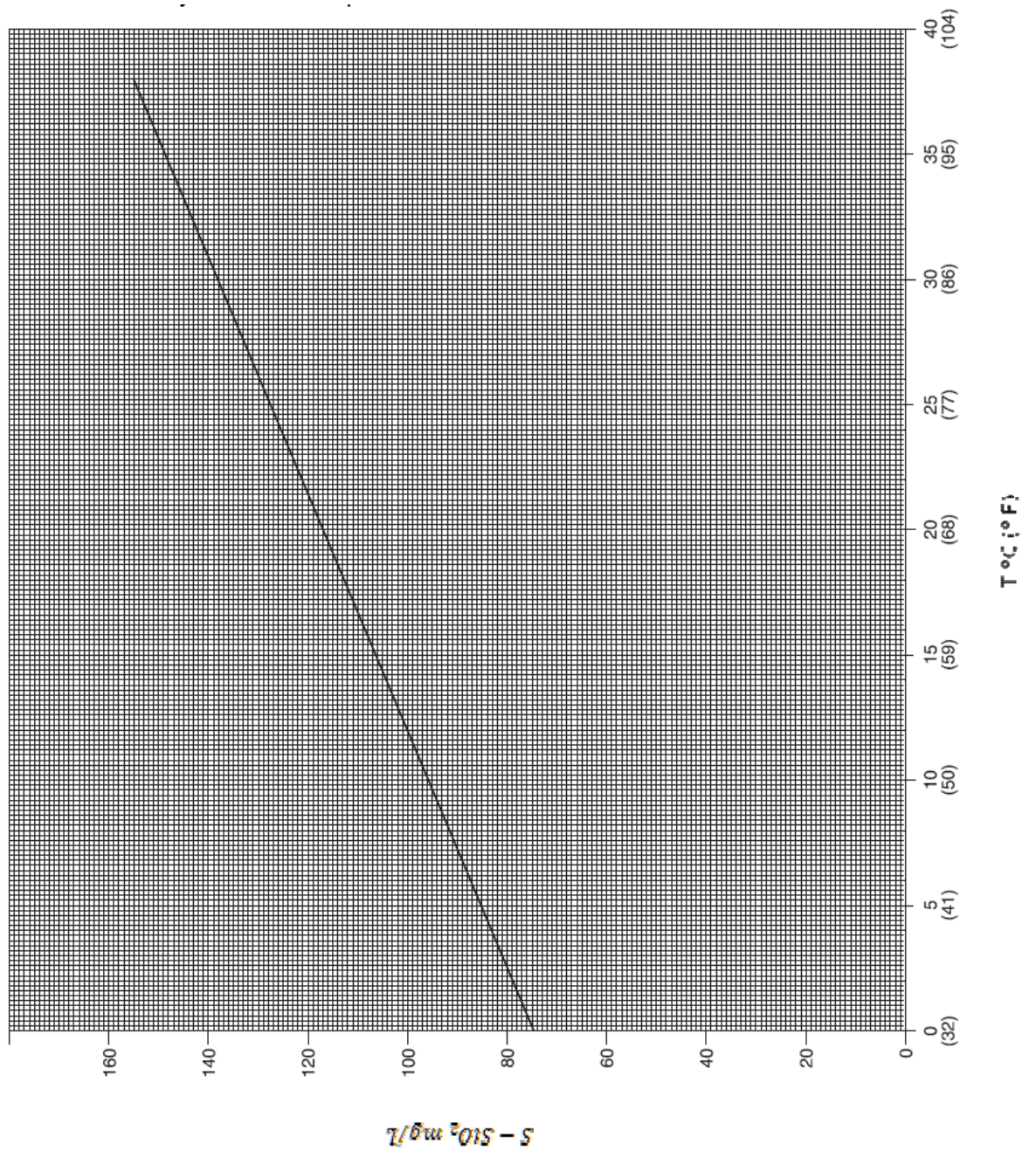


Figura 2A- Solubilidade da sílica em função da temperatura.

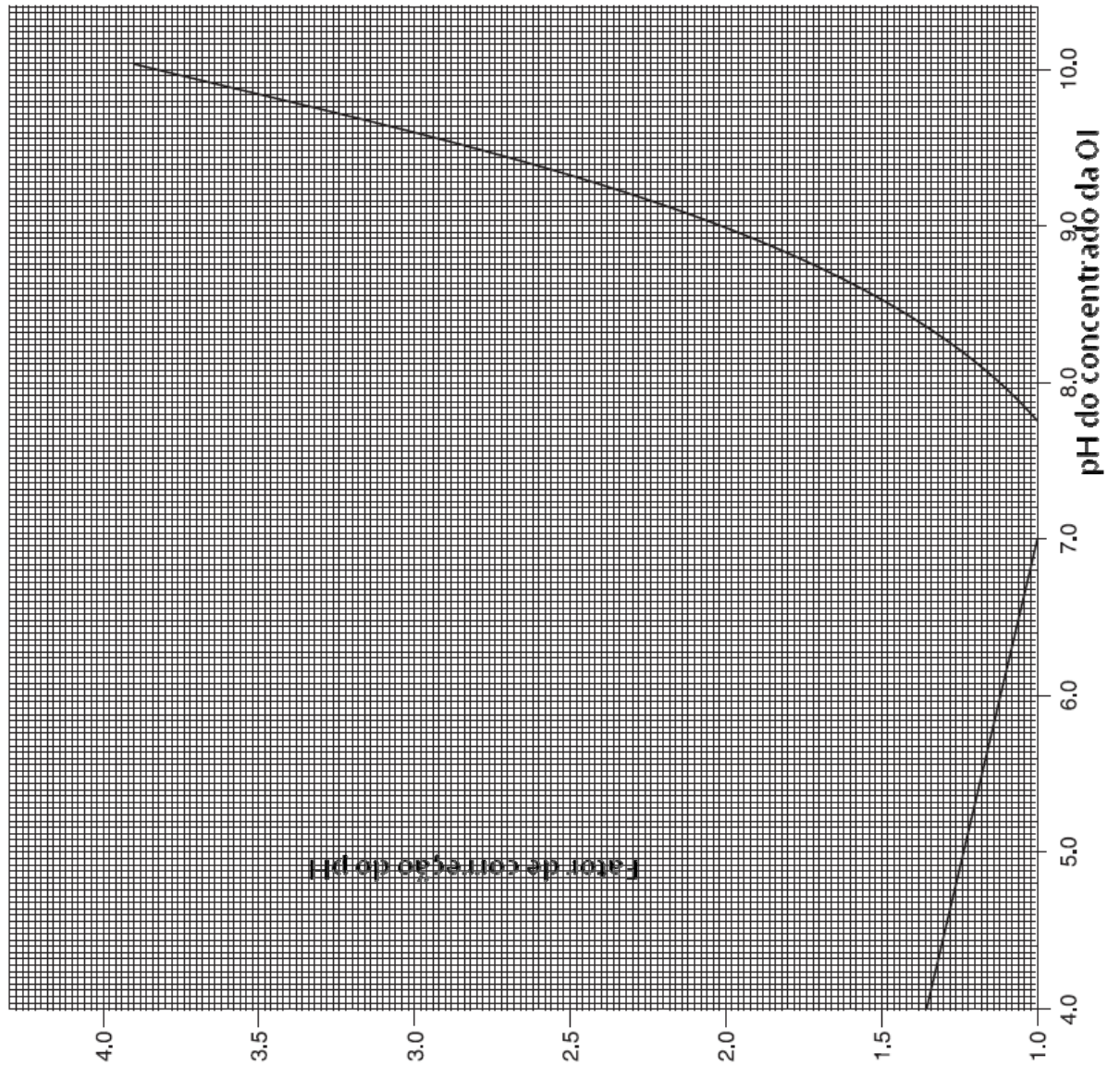


Figura 3A – Fator de correção do pH em função pH do concentrado de OI.

APÊNDICE A

Matrizes dos planejamentos fatoriais

1ª FASE DOS EXPERIMENTOS DE BANCADA

2 níveis e 3 variáveis independentes – 11 experimentos

Apresentação dos níveis do planejamento fatorial.

Experimento	[SiO ₂]	Dureza	[Mg ²⁺]/[Ca ²⁺]
01	-1	-1	-1
02	-1	-1	+1
03	-1	+1	-1
04	-1	+1	+1
05	+1	-1	-1
06	+1	-1	+1
07	+1	+1	-1
08	+1	+1	+1
09	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0

Apresentação das variáveis do planejamento fatorial.

Experimento	[SiO ₂], (mg/L)	Dureza (mg/L CaCO ₃)	[Mg ²⁺]/[Ca ²⁺]
01	50	50	0,5
02	50	50	2,0
03	50	250	0,5
04	50	250	2,0
05	350	50	0,5
06	350	50	2,0
07	350	250	0,5
08	350	250	2,0
09	200	150	1,0
10	200	150	1,0
11	200	150	1,0

2ª FASE DOS EXPERIMENTOS DE BANCADA

2 níveis e 3 variáveis independentes – 17 experimentos

Apresentação dos níveis do planejamento fatorial com configuração estrela.

Experimento	Dureza	[Mg ²⁺]/[Ca ²⁺]	Tempo decantação
12	-1	-1	-1
13	-1	-1	+1
14	-1	+1	-1
15	-1	+1	+1
16	+1	-1	-1
17	+1	-1	+1
18	+1	+1	-1
19	+1	+1	+1
20	0	0	0
21	0	0	0
22	0	0	0
23	- α	0	0
24	0	- α	0
25	0	0	- α
26	+ α	0	0
27	0	+ α	0
28	0	0	+ α

Apresentação das variáveis do planejamento fatorial com configuração estrela.

Experimento	Dureza (mg/L CaCO ₃)	[Mg ²⁺]/[Ca ²⁺]	Tempo decantação(H)
12	250,0	2,00	2,0
13	250,0	2,00	12,0
14	250,0	4,00	2,0
15	250,0	4,00	12,0
16	550,0	2,00	2,0
17	550,0	2,00	12,0
18	550,0	4,00	2,0
19	550,0	4,00	12,0
20	400,0	3,00	7,0
21	400,0	3,00	7,0
22	400,0	3,00	7,0
23	147,7	3,00	7,0
24	400,0	1,32	7,0
25	400,0	3,00	0,0
26	652,3	3,00	7,0
27	400,0	4,68	7,0
28	400,0	3,00	15,4

3ª FASE DOS EXPERIMENTOS DE BANCADA

2 níveis e 2 variáveis independentes – 7 experimentos

Apresentação dos níveis do planejamento fatorial.

Experimento	[SiO ₂]	[Mg ²⁺]
29	-1	-1
30	-1	+1
31	+1	-1
32	+1	+1
33	0	0
34	0	0
35	0	0

Apresentação das variáveis do planejamento fatorial.

Experimento	[SiO ₂], (mg/L)	[Mg ²⁺], (mg/L Mg ²⁺)
29	25	50
30	25	150
31	75	50
32	75	150
33	50	100
34	50	100
35	50	100

4ª FASE DOS EXPERIMENTOS DE BANCADA

2 níveis e 2 variáveis independentes – 7 experimentos

Apresentação dos níveis do planejamento fatorial.

Experimento	[SiO ₂]	[Ca ²⁺]
36	-1	-1
37	-1	+1
38	+1	-1
39	+1	+1
40	0	0
41	0	0
42	0	0

Apresentação das variáveis do planejamento fatorial.

Experimento	[SiO ₂], (mg/L)	[Ca ²⁺], (mg/L Ca ²⁺)
36	25	50
37	25	150
38	75	50
39	75	150
40	50	100
41	50	100
42	50	100

APÊNDICE B

Laudos das análises físico-químicas das águas

Laudo N°.: 01/2008	Data da Coleta:
Interessado: Márcia Izabel Cirne França	Resp. pela Coleta: Interessado
Município: São João do Cariri - PB	Data da Entrega da Amostra:
Localidade: Uruçu	Tipo de Recipiente: Garrafa Plástica
Procedência: Experimento 01	Data da Análise: 20/08/2008

PARÂMETROS	Início	Decant. 6h	Concentrado	Permeado	VMP (*)
Condutividade Elétrica, µmho/cm a 25 °C	14.170,0	14.120,0	14.560,0	1.052,0	---
Potencial Hidrogeniônico, pH	7,6	8,2	8,0	7,3	6,5 a 8,5
Turbidez, (uT)	0,4	1,5	54,7	0,3	1,0 a 5,0
Cor, Unidade Hazen (mg Pt-Co/L).	5,0	5,0	0,0	0,0	15,0
Dureza em Cálcio, mg/L Ca ⁺⁺	474,0	263,5	289,0	6,0	---
Dureza em Magnésio, mg/L Mg ⁺⁺	519,6	471,9	519,6	3,9	---
Dureza Total, mg/L CaCO ₃	3.350,0	2.625,0	2.887,5	31,3	500,0
Sódio, mg/L Na ⁺	1.901,5	2.091,8	2.147,7	207,4	200,0
Potássio, mg/L K ⁺	7,1	4,7	4,7	0,6	---
Alumínio (Al ³⁺), mg/L	0,00	0,00	0,00	0,00	0,2
Ferro Total, mg/L	0,02	0,01	0,01	0,01	0,3
Alcalinidade em Hidróxidos, mg/L CaCO ₃	0,0	0,0	0,0	0,0	---
Alcalinidade em Carbonatos, mg/L CaCO ₃	70,0	0,0	0,0	0,0	---
Alcalinidade em Bicarbonatos, mg/L CaCO ₃	302,0	117,0	256,0	36,0	---
Alcalinidade Total, mg/L CaCO ₃	372,0	117,0	256,0	36,0	---
Sulfato, mg/L SO ₄ ⁻	457,0	341,2	359,0	7,2	250,0
Cloreto, mg/L Cl ⁻	4.934,5	4.952,3	5.094,3	312,4	250,0
Nitrato, mg/L NO ₃ ⁻	0,22	0,09	0,09	1,06	10,0
Nitrito, mg/L NO ₂ ⁻	0,06	0,04	0,04	0,16	1,0
Amônia (NH ₃), mg/L	6,01	5,50	6,34	0,03	1,3
Sílica, mg/L SiO ₂	85,6	53,4	56,1	1,5	---
ISL (Índice de Saturação de Langelier)	1,17	0,99	1,24	-1,90	≤ 0
Total de Sólidos Dissolv. Secos a 180°C, mg/L	8.796,1	8.327,0	8.789,1	584,2	1.000,0

(*)VMP - Valor Máximo Permissível ou recomendável pela Legislação Brasileira (PORTARIA 518/04 MS).

LAUDO:

De acordo com a Legislação Brasileira em vigor, os resultados analíticos das amostras de águas são os seguintes:

- (a) as amostras de água do “início”, do decantador e do concentrado **não** se encontram dentro dos parâmetros permissíveis de potabilidade;
- (b) a água do permeado encontra-se dentro dos padrões de potabilidade;

OBSERVAÇÕES:

- 1- Os resultados se referem única e exclusivamente à amostra de água analisada neste laboratório.
- 2- Os dados de identificação da amostra foram fornecidos pelo interessado.

A divulgação dos resultados desta análise, assim como sua utilização para quaisquer fins, é de exclusiva responsabilidade do interessado.

Eng. Químico Responsável: Profª. Márcia Izabel Cirne França

Data: 27/10/2008

Laudo N°.: 02/2008	Data da Coleta:
Interessado: Márcia Izabel Cirne França	Resp. pela Coleta: Interessado
Município: São João do Cariri - PB	Data da Entrega da Amostra:
Localidade: Uruçu	Tipo de Recipiente: Garrafa Plástica
Procedência: Experimento 02	Data da Análise: 20/08/2008

PARÂMETROS	Início	Decant. 30h	Concentrado	Permeado	VMP (*)
Condutividade Elétrica, µmho/cm a 25 °C	14.170,0	13.690,0	14.470,0	954,0	---
Potencial Hidrogeniônico, pH	7,6	8,1	8,1	7,3	6,5 a 8,5
Turbidez, (uT)	0,4	0,9	54,3	0,3	1,0 a 5,0
Cor, Unidade Hazen (mg Pt-Co/L).	5,0	5,0	0,0	0,0	15,0
Dureza em Cálcio, mg/L Ca ⁺⁺	474,0	235,0	276,0	1,6	---
Dureza em Magnésio, mg/L Mg ⁺⁺	519,6	429,0	459,6	2,8	---
Dureza Total, mg/L CaCO ₃	3.350,0	2.375,0	2.605,0	15,5	500,0
Sódio, mg/L Na ⁺	1.901,5	2.175,9	2.457,0	180,9	200,0
Potássio, mg/L K ⁺	7,1	7,1	4,7	0,6	---
Alumínio (Al ³⁺), mg/L	0,00	0,00	0,00	0,00	0,2
Ferro Total, mg/L	0,02	0,01	0,01	0,02	0,3
Alcalinidade em Hidróxidos, mg/L CaCO ₃	0,0	0,0	0,0	0,0	---
Alcalinidade em Carbonatos, mg/L CaCO ₃	70,0	0,0	0,0	0,0	---
Alcalinidade em Bicarbonatos, mg/L CaCO ₃	302,0	93,0	207,0	15,2	---
Alcalinidade Total, mg/L CaCO ₃	372,0	93,0	207,0	15,2	---
Sulfato, mg/L SO ₄ ⁻	457,0	341,2	323,3	4,3	250,0
Cloreto, mg/L Cl ⁻	4.934,5	4.934,5	5.094,3	271,2	250,0
Nitrato, mg/L NO ₃ ⁻	0,22	0,09	0,09	3,45	10,0
Nitrito, mg/L NO ₂ ⁻	0,06	0,06	0,05	0,02	1,0
Amônia (NH ₃), mg/L	6,01	2,26	2,11	0,06	1,3
Sílica, mg/L SiO ₂	85,6	9,7	10,0	0,2	---
ISL (Índice de Saturação de Langelier)	1,17	0,76	1,17	-2,81	≤ 0
Total de Sólidos Dissolv. Secos a 180°C, mg/L	8.796,1	8.248,2	8.879,7	483,7	1.000,0

(*)VMP - Valor Máximo Permissível ou recomendável pela Legislação Brasileira (PORTARIA 518/04 MS).

LAUDO:

De acordo com a Legislação Brasileira em vigor, os resultados analíticos das amostras de águas são os seguintes:

- (a) as amostras de água do “início”, do decantador e do concentrado **não** se encontram dentro dos parâmetros permissíveis de potabilidade;
- (b) a água do permeado encontra-se dentro dos padrões de potabilidade;

OBSERVAÇÕES:

- 3- Os resultados se referem única e exclusivamente à amostra de água analisada neste laboratório.
- 4- Os dados de identificação da amostra foram fornecidos pelo interessado.

A divulgação dos resultados desta análise, assim como sua utilização para quaisquer fins, é de exclusiva responsabilidade do interessado.

Eng. Químico Responsável: Profa. Márcia Izabel Cirne França

Data: 27/10/2008

Lauda N°.: 03/2008	Data da Coleta:
Interessado: Márcia Izabel Cirne França	Resp. pela Coleta: Interessado
Município: São João do Cariri - PB	Data da Entrega da Amostra:
Localidade: Uruçu	Tipo de Recipiente: Garrafa Plástica
Procedência: Experimento 03	Data da Análise: 26/08/2008

PARÂMETROS	Início	Decant. 6h	Alim. HCl	Concentrado	Permeado	VMP (*)
Condutividade Elétrica, µmho/cm a 25 °C	14.170,0	13.850,0	14.170,0	21.800,0	721,0	---
Potencial Hidrogeniônico, pH	7,6	9,4	6,3	6,6	5,8	6,5 a 8,5
Turbidez, (uT)	0,4	0,4	0,4	1,5	0,9	1,0 a 5,0
Cor, Unidade Hazen (mg Pt-Co/L).	5,0	5,0	5,0	0,0	0,0	15,0
Dureza em Cálcio, mg/L Ca ⁺⁺	474,0	192,8	210,0	325,5	9,5	---
Dureza em Magnésio, mg/L Mg ⁺⁺	519,6	388,6	387,0	598,2	1,8	---
Dureza Total, mg/L CaCO ₃	3.350,0	2.101,0	2.137,5	3.306,3	31,3	500,0
Sódio, mg/L Na ⁺	1.901,5	2.524,3	2.319,9	3.647,3	134,2	200,0
Potássio, mg/L K ⁺	7,1	4,9	4,7	9,5	0,6	---
Alumínio (Al ³⁺), mg/L	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,2
Ferro Total, mg/L	0,02	0,02	0,02	0,03	0,01	0,3
Alcalinidade em Hidróxidos, mg/L CaCO ₃	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	---
Alcalinidade em Carbonatos, mg/L CaCO ₃	70,0	8,8	0,0	0,0	0,0	---
Alcalinidade em Bicarbonatos, mg/L CaCO ₃	302,0	42,0	55,0	98,0	34,0	---
Alcalinidade Total, mg/L CaCO ₃	372,0	50,8	55,0	98,0	34,0	---
Sulfato, mg/L SO ₄ ²⁻	457,0	439,2	376,8	581,7	5,2	250,0
Cloreto, mg/L Cl ⁻	4.934,5	4.748,1	4.952,3	7.376,9	205,9	250,0
Nitrato, mg/L NO ₃ ⁻	0,22	0,22	0,22	0,49	2,83	10,0
Nitrito, mg/L NO ₂ ⁻	0,06	0,09	0,14	0,22	0,04	1,0
Amônia (NH ₃), mg/L	6,01	0,00	1,84	3,23	0,00	1,3
Sílica, mg/L SiO ₂	85,6	4,0	5,8	9,2	0,5	---
ISL (Índice de Saturação de Langelier)	1,17	1,72	-1,28	-0,62	-3,20	≤ 0
Total de Sólidos Dissolv. Secos 180°C, mg/L	8.796,1	9.420,0	9.920,0	14.737,0	402,1	1.000,0

(*)VMP - Valor Máximo Permissível ou recomendável pela Legislação Brasileira (PORTARIA 518/04 MS).

LAUDO:

De acordo com a Legislação Brasileira em vigor, os resultados analíticos das amostras de águas são os seguintes:

- (a) as amostras de água do “início”, do decantador e do concentrado **não** se encontram dentro dos parâmetros permissíveis de potabilidade;
- (b) a água do permeado encontra-se dentro dos padrões de potabilidade;

OBSERVAÇÕES:

5- Os resultados se referem única e exclusivamente à amostra de água analisada neste laboratório.

6- Os dados de identificação da amostra foram fornecidos pelo interessado.

A divulgação dos resultados desta análise, assim como sua utilização para quaisquer fins, é de exclusiva responsabilidade do interessado.

Eng. Químico Responsável: Profa. Márcia Izabel Cirne França

Data: 27/10/2008

Laudo N°.: 04/2008	Data da Coleta:
Interessado: Márcia Izabel Cirne França	Resp. pela Coleta: Interessado
Município: Campina Grande - PB	Data da Entrega da Amostra:
Localidade: Marinho	Tipo de Recipiente: Garrafa Plástica
Procedência: Experimento 01	Data da Análise: 11/09/2008

PARÂMETROS	Início	Decant. 2h	Concentrado	Permeado	VMP (*)
Condutividade Elétrica, $\mu\text{mho/cm}$ a 25 °C	4.000,0	4.470,0	5.280,0	156,0	---
Potencial Hidrogeniônico, pH	7,9	11,2	6,7	5,4	6,5 a 8,5
Turbidez, (uT)	0,6	0,1	0,7	0,1	1,0 a 5,0
Cor, Unidade Hazen (mg Pt-Co/L).	5,0	5,0	5,0	0,0	15,0
Dureza em Cálcio, mg/L Ca^{++}	61,0	2,5	26,0	1,0	---
Dureza em Magnésio, mg/L Mg^{++}	109,2	55,8	64,2	1,8	---
Dureza Total, mg/L CaCO_3	607,5	238,8	332,5	10,0	500,0
Sódio, mg/L Na^+	636,0	991,7	1.046,3	30,4	200,0
Potássio, mg/L K^+	7,5	7,5	9,2	0,2	---
Alumínio (Al^{3+}), mg/L	0,00	0,00	0,00	0,00	0,2
Ferro Total, mg/L	0,03	0,03	0,04	0,02	0,3
Alcalinidade em Hidróxidos, mg/L CaCO_3	0,0	0,0	0,0	0,0	---
Alcalinidade em Carbonatos, mg/L CaCO_3	206,0	798,0	0,0	0,0	---
Alcalinidade em Bicarbonatos, mg/L CaCO_3	372,0	16,0	373,0	18,0	---
Alcalinidade Total, mg/L CaCO_3	578,0	814,0	373,0	18,0	---
Sulfato, mg/L SO_4^-	95,0	71,8	103,9	4,5	250,0
Cloreto, mg/L Cl^-	933,7	990,5	1.505,2	36,2	250,0
Nitrato, mg/L NO_3^-	0,04	0,31	0,27	4,78	10,0
Nitrito, mg/L NO_2^-	0,01	0,08	0,09	0,02	1,0
Amônia (NH_3), mg/L	1,27	0,22	0,48	0,28	1,3
Sílica, mg/L SiO_2	31,16	10,42	11,82	0,05	---
ISL (Índice de Saturação de Langelier)	0,88	2,88	-0,96	-4,78	≤ 0
Total de Sólidos Dissolv. Secos a 180°C, mg/L	2.430,0	2.621,0	3.287,0	101,2	1.000,0

(*)VMP - Valor Máximo Permissível ou recomendável pela Legislação Brasileira (PORTARIA 518/04 MS).

LAUDO:

De acordo com a Legislação Brasileira em vigor, os resultados analíticos das amostras de águas são os seguintes:

- (a) as amostras de água do “início”, do decantador e do concentrado **não** se encontram dentro dos parâmetros permissíveis de potabilidade;
- (b) a água do permeado encontra-se dentro dos padrões de potabilidade;

OBSERVAÇÕES:

7- Os resultados se referem única e exclusivamente à amostra de água analisada neste laboratório.

8- Os dados de identificação da amostra foram fornecidos pelo interessado.

A divulgação dos resultados desta análise, assim como sua utilização para quaisquer fins, é de exclusiva responsabilidade do interessado.

Eng. Químico Responsável: Profa. Márcia Izabel Cirne França

Data: 20/10/2008

Laudo N.º.: 05/2008	Data da Coleta:
Interessado: Márcia Izabel Cirne França	Resp. pela Coleta: Interessado
Município: Campina Grande - PB	Data da Entrega da Amostra:
Localidade: Marinho	Tipo de Recipiente: Garrafa Plástica
Procedência: Experimento 02	Data da Análise: 11/09/2008

PARÂMETROS	Início	Decant. 2h	Concentrado	Permeado	VMP (*)
Condutividade Elétrica, µmho/cm a 25 °C	4.000,0	4.400,0	5.080,0	166,5	---
Potencial Hidrogeniônico, pH	7,9	11,4	6,2	5,3	6,5 a 8,5
Turbidez, (uT)	0,6	34,0	0,2	0,4	1,0 a 5,0
Cor, Unidade Hazen (mg Pt-Co/L).	5,0	5,0	0,0	0,0	15,0
Dureza em Cálcio, mg/L Ca ⁺⁺	61,0	1,0	3,0	0,0	---
Dureza em Magnésio, mg/L Mg ⁺⁺	109,2	26,4	30,6	2,7	---
Dureza Total, mg/L CaCO ₃	607,5	112,5	135,0	11,3	500,0
Sódio, mg/L Na ⁺	636,0	1.009,7	1.083,7	32,1	200,0
Potássio, mg/L K ⁺	7,5	7,5	8,1	0,2	---
Alumínio (Al ³⁺), mg/L	0,00	0,00	0,00	0,00	0,2
Ferro Total, mg/L	0,03	0,01	0,02	0,01	0,3
Alcalinidade em Hidróxidos, mg/L CaCO ₃	0,0	0,0	0,0	0,0	---
Alcalinidade em Carbonatos, mg/L CaCO ₃	206,0	826,0	0,0	0,0	---
Alcalinidade em Bicarbonatos, mg/L CaCO ₃	372,0	17,0	239,0	26,0	---
Alcalinidade Total, mg/L CaCO ₃	578,0	843,0	239,0	26,0	---
Sulfato, mg/L SO ₄ ⁻	95,0	116,3	132,4	3,3	250,0
Cloreto, mg/L Cl ⁻	933,7	985,1	1.441,3	39,1	250,0
Nitrato, mg/L NO ₃ ⁻	0,04	0,18	0,22	3,54	10,0
Nitrito, mg/L NO ₂ ⁻	0,01	0,05	0,05	0,03	1,0
Amônia (NH ₃), mg/L	1,27	0,67	0,08	0,02	1,3
Sílica, mg/L SiO ₂	31,16	7,8	8,6	0,0	---
ISL (Índice de Saturação de Langelier)	0,88	2,70	-2,52	-8,02	≤ 0
Total de Sólidos Dissolv. Secos a 180°C, mg/L	2.430,0	2.671,1	2.999,6	112,7	1.000,0

(*)VMP - Valor Máximo Permissível ou recomendável pela Legislação Brasileira (PORTARIA 518/04 MS).

LAUDO:

De acordo com a Legislação Brasileira em vigor, os resultados analíticos das amostras de águas são os seguintes:

- (a) as amostras de água do “início”, do decantador e do concentrado **não** se encontram dentro dos parâmetros permissíveis de potabilidade;
- (b) a água do permeado encontra-se dentro dos padrões de potabilidade;

OBSERVAÇÕES:

- 9- Os resultados se referem única e exclusivamente à amostra de água analisada neste laboratório.
- 10- Os dados de identificação da amostra foram fornecidos pelo interessado.

A divulgação dos resultados desta análise, assim como sua utilização para quaisquer fins, é de exclusiva responsabilidade do interessado.

Eng. Químico Responsável: Profa. Márcia Izabel Cirne França

Data: 20/10/2008

Laudo N°.: 06/2008	Data da Coleta:
Interessado: Márcia Izabel Cirne França	Resp. pela Coleta: Interessado
Município: Campina Grande - PB	Data da Entrega da Amostra:
Localidade: Marinho	Tipo de Recipiente: Garrafa Plástica
Procedência: Experimento 03	Data da Análise: 15/09/2008

PARÂMETROS	Início	Decant. 22h	Concentrado	Permeado	VMP (*)
Condutividade Elétrica, µmho/cm a 25 °C	4.780,0	4.750,0	5.830,0	185,6	---
Potencial Hidrogeniônico, pH	7,9	10,7	6,7	6,6	6,5 a 8,5
Turbidez, (uT)	0,4	0,2	0,2	0,1	1,0 a 5,0
Cor, Unidade Hazen (mg Pt-Co/L).	5,0	5,0	0,0	0,0	15,0
Dureza em Cálcio, mg/L Ca ⁺⁺	71,0	2,0	8,0	2,0	---
Dureza em Magnésio, mg/L Mg ⁺⁺	203,4	147,6	176,7	3,6	---
Dureza Total, mg/L CaCO ₃	1.025,0	620,0	756,3	20,0	500,0
Sódio, mg/L Na ⁺	664,0	913,1	965,1	35,4	200,0
Potássio, mg/L K ⁺	7,5	7,5	8,1	0,3	---
Alumínio (Al ³⁺), mg/L	0,00	0,00	0,00	0,11	0,2
Ferro Total, mg/L	0,02	0,02	0,02	0,02	0,3
Alcalinidade em Hidróxidos, mg/L CaCO ₃	0,0	0,0	0,0	0,0	---
Alcalinidade em Carbonatos, mg/L CaCO ₃	142,0	478,0	94,0	0,0	---
Alcalinidade em Bicarbonatos, mg/L CaCO ₃	437,0	294,0	260,0	28,0	---
Alcalinidade Total, mg/L CaCO ₃	579,0	772,0	354,0	28,0	---
Sulfato, mg/L SO ₄ ⁻	114,6	114,6	123,5	2,1	250,0
Cloreto, mg/L Cl ⁻	1.242,5	1.185,7	1.641,9	49,0	250,0
Nitrato, mg/L NO ₃ ⁻	0,00	0,00	0,04	4,16	10,0
Nitrito, mg/L NO ₂ ⁻	0,00	0,01	0,03	0,01	1,0
Amônia (NH ₃), mg/L	0,01	0,04	0,01	0,05	1,3
Sílica, mg/L SiO ₂	29,6	6,1	6,8	0,0	---
ISL (Índice de Saturação de Langelier)	0,91	2,31	-1,47	-3,13	≤ 0
Total de Sólidos Dissolv. Secos a 180°C, mg/L	2.951,0	3.022,1	3.338,0	130,9	1.000,0

(*)VMP - Valor Máximo Permissível ou recomendável pela Legislação Brasileira (PORTARIA 518/04 MS).

LAUDO:

De acordo com a Legislação Brasileira em vigor, os resultados analíticos das amostras de águas são os seguintes:

- (a) as amostras de água do “início”, do decantador e do concentrado **não** se encontram dentro dos parâmetros permissíveis de potabilidade;
- (b) a água do permeado encontra-se dentro dos padrões de potabilidade;

OBSERVAÇÕES:

11- Os resultados se referem única e exclusivamente à amostra de água analisada neste laboratório.

12- Os dados de identificação da amostra foram fornecidos pelo interessado.

A divulgação dos resultados desta análise, assim como sua utilização para quaisquer fins, é de exclusiva responsabilidade do interessado.

Eng. Químico Responsável: Profa. Márcia Izabel Cirne França

Data: 20/10/2008

Laudo N°.: 07/2008	Data da Coleta:
Interessado: Márcia Izabel Cirne França	Resp. pela Coleta: Interessado
Município: Campina Grande - PB	Data da Entrega da Amostra:
Localidade: Marinho	Tipo de Recipiente: Garrafa Plástica
Procedência: Experimento 04	Data da Análise: 15/09/2008

PARÂMETROS	Início	Decant. 22h	Concentrado	Permeado	VMP (*)
Condutividade Elétrica, µmho/cm a 25 °C	4.000,0	4,030.0	4.840,0	154,3	---
Potencial Hidrogeniônico, pH	7,9	10.3	6,4	5,3	6,5 a 8,5
Turbidez, (uT)	0,6	1.1	0,3	0,1	1,0 a 5,0
Cor, Unidade Hazen (mg Pt-Co/L).	5,0	5.0	5,0	0,0	15,0
Dureza em Cálcio, mg/L Ca ⁺⁺	61,0	2.0	6,5	1,0	---
Dureza em Magnésio, mg/L Mg ⁺⁺	109,2	96.9	123,9	4,2	---
Dureza Total, mg/L CaCO ₃	607,5	408.8	532,5	20,0	500,0
Sódio, mg/L Na ⁺	636,0	759.7	782,8	29,8	200,0
Potássio, mg/L K ⁺	7,5	7.0	7,5	0,3	---
Alumínio (Al ³⁺), mg/L	0,00	0.00	0,00	0,07	0,2
Ferro Total, mg/L	0,03	0.02	0,03	0,02	0,3
Alcalinidade em Hidróxidos, mg/L CaCO ₃	0,0	0.0	0,0	0,0	---
Alcalinidade em Carbonatos, mg/L CaCO ₃	206,0	372.0	76,0	0,0	---
Alcalinidade em Bicarbonatos, mg/L CaCO ₃	372,0	303.0	223,0	21,2	---
Alcalinidade Total, mg/L CaCO ₃	578,0	675.0	299,0	21,2	---
Sulfato, mg/L SO ₄ ⁻	95,0	139.5	98,5	2,7	250,0
Cloreto, mg/L Cl ⁻	933,7	898.2	1.315,3	44,4	250,0
Nitrato, mg/L NO ₃ ⁻	0,04	0.00	0,04	4,38	10,0
Nitrito, mg/L NO ₂ ⁻	0,01	0.01	0,02	0,01	1,0
Amônia (NH ₃), mg/L	1,27	0.12	0,02	0,03	1,3
Sílica, mg/L SiO ₂	31,16	23.7	28,1	0,0	---
ISL (Índice de Saturação de Langelier)	0,88	1.82	-1,89	-4,86	≤ 0
Total de Sólidos Dissolv. Secos a 180°C, mg/L	2.430,0	2,519.9	2.740,0	112,8	1.000,0

(*)VMP - Valor Máximo Permissível ou recomendável pela Legislação Brasileira (PORTARIA 518/04 MS).

LAUDO:

De acordo com a Legislação Brasileira em vigor, os resultados analíticos das amostras de águas são os seguintes:

- (a) as amostras de água do “início”, do decantador e do concentrado **não** se encontram dentro dos parâmetros permissíveis de potabilidade;
- (b) a água do permeado encontra-se dentro dos padrões de potabilidade;

OBSERVAÇÕES:

13- Os resultados se referem única e exclusivamente à amostra de água analisada neste laboratório.

14- Os dados de identificação da amostra foram fornecidos pelo interessado.

A divulgação dos resultados desta análise, assim como sua utilização para quaisquer fins, é de exclusiva responsabilidade do interessado.

Eng. Químico Responsável: Profa. Márcia Izabel Cirne França

Data: 20/10/2008

Laudo N°.: 08/2008	Data da Coleta:
Interessado: Márcia Izabel Cirne França	Resp. pela Coleta: Interessado
Município: Ingá - PB	Data da Entrega da Amostra:
Localidade: Ingá	Tipo de Recipiente: Garrafa Plástica
Procedência: Experimento 01	Data da Análise: 03/10/2008

PARÂMETROS	Início	Decant. 22h	Concentrado	Permeado	VMP (*)
Condutividade Elétrica, µmho/cm a 25 °C	5.350,0	5.320,0	6.260,0	247,0	---
Potencial Hidrogeniônico, pH	7,6	10,4	6,0	5,2	6,5 a 8,5
Turbidez, (uT)	0,4	1,4	0,3	0,2	1,0 a 5,0
Cor, Unidade Hazen (mg Pt-Co/L).	5,0	5,0	0,0	0,0	15,0
Dureza em Cálcio, mg/L Ca ⁺⁺	108,6	12,0	27,6	3,0	---
Dureza em Magnésio, mg/L Mg ⁺⁺	179,6	139,8	151,7	1,5	---
Dureza Total, mg/L CaCO ₃	1.020,0	612,5	701,0	13,8	500,0
Sódio, mg/L Na ⁺	752,1	1.009,7	1.131,6	47,8	200,0
Potássio, mg/L K ⁺	8,6	8,6	8,6	0,2	---
Alumínio (Al ³⁺), mg/L	0,00	0,00	0,00	0,00	0,2
Ferro Total, mg/L	0,01	0,01	0,02	0,01	0,3
Alcalinidade em Hidróxidos, mg/L CaCO ₃	0,0	0,0	0,0	0,0	---
Alcalinidade em Carbonatos, mg/L CaCO ₃	152,0	412,0	36,0	0,0	---
Alcalinidade em Bicarbonatos, mg/L CaCO ₃	390,0	308,0	140,0	32,0	---
Alcalinidade Total, mg/L CaCO ₃	542,0	720,0	176,0	32,0	---
Sulfato, mg/L SO ₄ ⁻	237,5	230,4	243,4	2,4	250,0
Cloreto, mg/L Cl ⁻	1.310,0	1.299,3	1.810,5	53,3	250,0
Nitrato, mg/L NO ₃ ⁻	0,27	0,35	0,22	8,77	10,0
Nitrito, mg/L NO ₂ ⁻	0,19	0,19	0,21	0,06	1,0
Amônia (NH ₃), mg/L	0,07	0,10	0,08	0,24	1,3
Sílica, mg/L SiO ₂	61,8	22,1	30,0	0,0	---
ISL (Índice de Saturação de Langelier)	0,71	2,66	-1,92	-4,28	≤ 0
Total de Sólidos Dissolv. Secos a 180°C, mg/L	3.225,7	3.345,6	3.596,3	185,0	1.000,0

(*)VMP - Valor Máximo Permissível ou recomendável pela Legislação Brasileira (PORTARIA 518/04 MS).

LAUDO:

De acordo com a Legislação Brasileira em vigor, os resultados analíticos das amostras de águas são os seguintes:

- (a) as amostras de água do “início”, do decantador e do concentrado **não** se encontram dentro dos parâmetros permissíveis de potabilidade;
- (b) a água do permeado encontra-se dentro dos padrões de potabilidade;

OBSERVAÇÕES:

15- Os resultados se referem única e exclusivamente à amostra de água analisada neste laboratório.

16- Os dados de identificação da amostra foram fornecidos pelo interessado.

A divulgação dos resultados desta análise, assim como sua utilização para quaisquer fins, é de exclusiva responsabilidade do interessado.

Eng. Químico Responsável: Profa. Márcia Izabel Cirne França

Data: 25/10/2008

Laudo N°.: 09/2008	Data da Coleta:
Interessado: Márcia Izabel	Resp. pela Coleta: Interessado
Município: Ingá - PB	Data da Entrega da Amostra:
Localidade: Ingá	Tipo de Recipiente: Garrafa Plástica
Procedência: Experimento 02	Data da Análise: 03/10/2008

PARÂMETROS	Início	Decant. 5h	Concentrado	Permeado	VMP (*)
Condutividade Elétrica, µmho/cm a 25 °C	5.350,0	5.440,0	6.470,0	245,0	---
Potencial Hidrogeniônico, pH	7,6	10,4	6,3	5,3	6,5 a 8,5
Turbidez, (uT)	0,4	5,7	0,5	0,2	1,0 a 5,0
Cor, Unidade Hazen (mg Pt-Co/L).	5,0	5,0	0,0	0,0	15,0
Dureza em Cálcio, mg/L Ca ⁺⁺	108,6	1,0	40,2	1,0	---
Dureza em Magnésio, mg/L Mg ⁺⁺	179,6	92,0	107,2	2,7	---
Dureza Total, mg/L CaCO ₃	1.020,0	386,0	547,0	13,8	500,0
Sódio, mg/L Na ⁺	752,1	1.121,9	1.231,3	46,9	200,0
Potássio, mg/L K ⁺	8,6	8,6	8,1	0,3	---
Alumínio (Al ³⁺), mg/L	0,00	0,00	0,00	0,00	0,2
Ferro Total, mg/L	0,01	0,02	0,02	0,02	0,3
Alcalinidade em Hidróxidos, mg/L CaCO ₃	0,0	0,0	0,0	0,0	---
Alcalinidade em Carbonatos, mg/L CaCO ₃	152,0	447,2	30,4	0,0	---
Alcalinidade em Bicarbonatos, mg/L CaCO ₃	390,0	132,4	208,8	22,0	---
Alcalinidade Total, mg/L CaCO ₃	542,0	579,6	239,2	22,0	---
Sulfato, mg/L SO ₄ ⁻	237,5	221,5	211,3	0,0	250,0
Cloreto, mg/L Cl ⁻	1.310,0	1.378,1	1.819,4	51,1	250,0
Nitrato, mg/L NO ₃ ⁻	0,27	1,68	2,92	15,06	10,0
Nitrito, mg/L NO ₂ ⁻	0,19	0,94	0,97	0,17	1,0
Amônia (NH ₃), mg/L	0,07	0,00	0,00	0,00	1,3
Sílica, mg/L SiO ₂	61,8	5,6	10,3	0,0	---
ISL (Índice de Saturação de Langelier)	0,71	1,53	-1,32	-4,82	≤ 0
Total de Sólidos Dissolv. Secos a 180°C, mg/L	3.225,7	3.341,0	3.743,0	144,2	1.000,0

(*)VMP - Valor Máximo Permissível ou recomendável pela Legislação Brasileira (PORTARIA 518/04 MS).

LAUDO:

De acordo com a Legislação Brasileira em vigor, os resultados analíticos das amostras de águas são os seguintes:

- (a) as amostras de água do “início”, do decantador e do concentrado **não** se encontram dentro dos parâmetros permissíveis de potabilidade;
- (b) a água do permeado encontra-se dentro dos padrões de potabilidade;

OBSERVAÇÕES:

17- Os resultados se referem única e exclusivamente à amostra de água analisada neste laboratório.

18- Os dados de identificação da amostra foram fornecidos pelo interessado.

A divulgação dos resultados desta análise, assim como sua utilização para quaisquer fins, é de exclusiva responsabilidade do interessado.

Eng. Químico Responsável: Profa. Márcia Izabel Cirne França

Data: 25/10/2008

Laudo N°.: 10/2008	Data da Coleta:
Interessado: Márcia Izabel Cirne França	Resp. pela Coleta: Interessado
Município: Ingá - PB	Data da Entrega da Amostra:
Localidade: Ingá	Tipo de Recipiente: Garrafa Plástica
Procedência: Experimento 03	Data da Análise: 03/10/2008

PARÂMETROS	Início	Decant. 15h	Concentrado	Permeado	VMP (*)
Condutividade Elétrica, µmho/cm a 25 °C	5.350,0	5.330,0	6.360,0	240,0	---
Potencial Hidrogeniônico, pH	7,6	10,5	6,4	5,3	6,5 a 8,5
Turbidez, (uT)	0,4	3,9	0,2	0,3	1,0 a 5,0
Cor, Unidade Hazen (mg Pt-Co/L).	5,0	5,0	0,0	0,0	15,0
Dureza em Cálcio, mg/L Ca ⁺⁺	108,6	1,0	40,4	13,5	---
Dureza em Magnésio, mg/L Mg ⁺⁺	179,6	120,9	132,1	3,6	---
Dureza Total, mg/L CaCO ₃	1.020,0	506,3	651,5	48,8	500,0
Sódio, mg/L Na ⁺	752,1	991,7	1.004,6	44,8	200,0
Potássio, mg/L K ⁺	8,6	8,6	8,1	0,4	---
Alumínio (Al ³⁺), mg/L	0,00	0,00	0,00	0,00	0,2
Ferro Total, mg/L	0,01	0,02	0,02	0,02	0,3
Alcalinidade em Hidróxidos, mg/L CaCO ₃	0,0	0,0	0,0	0,0	---
Alcalinidade em Carbonatos, mg/L CaCO ₃	152,0	410,0	22,4	0,0	---
Alcalinidade em Bicarbonatos, mg/L CaCO ₃	390,0	162,0	201,6	62,0	---
Alcalinidade Total, mg/L CaCO ₃	542,0	572,0	224,0	62,0	---
Sulfato, mg/L SO ₄ ⁻	237,5	193,0	211,3	2,1	250,0
Cloreto, mg/L Cl ⁻	1.310,0	1.386,3	1.828,3	56,8	250,0
Nitrato, mg/L NO ₃ ⁻	0,27	0,80	1,33	6,11	10,0
Nitrito, mg/L NO ₂ ⁻	0,19	0,42	0,44	0,09	1,0
Amônia (NH ₃), mg/L	0,07	0,00	0,00	0,01	1,3
Sílica, mg/L SiO ₂	61,8	12,4	23,3	0,7	---
ISL (Índice de Saturação de Langelier)	0,71	1,61	-1,32	-3,26	≤ 0
Total de Sólidos Dissolv. Secos a 180°C, mg/L	3.225,7	3.158,7	3.672,0	203,8	1.000,0

(*)VMP - Valor Máximo Permissível ou recomendável pela Legislação Brasileira (PORTARIA 518/04 MS).

LAUDO:

De acordo com a Legislação Brasileira em vigor, os resultados analíticos das amostras de águas são os seguintes:

- (a) as amostras de água do “início”, do decantador e do concentrado **não** se encontram dentro dos parâmetros permissíveis de potabilidade;
- (b) a água do permeado encontra-se dentro dos padrões de potabilidade;

OBSERVAÇÕES:

19- Os resultados se referem única e exclusivamente à amostra de água analisada neste laboratório.

20- Os dados de identificação da amostra foram fornecidos pelo interessado.

A divulgação dos resultados desta análise, assim como sua utilização para quaisquer fins, é de exclusiva responsabilidade do interessado.

Eng. Químico Responsável: Profa. Márcia Izabel Cirne França

Data: 25/10/2008

Lauda N°.: 11/2008	Data da Coleta:
Interessado: Márcia Izabel Cirne França	Resp. pela Coleta: Interessado
Município: Galante - PB	Data da Entrega da Amostra:
Localidade: Galante	Tipo de Recipiente: Garrafa Plástica
Procedência: Experimento 01	Data da Análise: 20/10/2008

PARÂMETROS	Início	Decant. 4h	Concentrado	Permeado	VMP (*)
Condutividade Elétrica, µmho/cm a 25 °C	5.650,0	5.560,0	6.710,0	244,0	---
Potencial Hidrogeniônico, pH	7,9	9,9	6,1	5,2	6,5 a 8,5
Turbidez, (uT)	0,8	0,6	0,3	0,1	1,0 a 5,0
Cor, Unidade Hazen (mg Pt-Co/L).	5,0	5,0	0,0	0,0	15,0
Dureza em Cálcio, mg/L Ca ⁺⁺	121,5	8,5	34,4	0,4	---
Dureza em Magnésio, mg/L Mg ⁺⁺	245,1	230,4	238,6	1,1	---
Dureza Total, mg/L CaCO ₃	1.325,0	981,3	1.080,0	5,5	500,0
Sódio, mg/L Na ⁺	759,7	1.009,7	1.102,7	49,6	200,0
Potássio, mg/L K ⁺	10,3	9,7	9,2	0,5	---
Alumínio (Al ³⁺), mg/L	0,00	0,00	0,00	0,00	0,2
Ferro Total, mg/L	0,01	0,01	0,02	0,01	0,3
Alcalinidade em Hidróxidos, mg/L CaCO ₃	0,0	0,0	0,0	0,0	---
Alcalinidade em Carbonatos, mg/L CaCO ₃	216,0	640,0	69,6	0,0	---
Alcalinidade em Bicarbonatos, mg/L CaCO ₃	516,0	330,0	266,8	28,0	---
Alcalinidade Total, mg/L CaCO ₃	732,0	970,0	336,4	28,0	---
Sulfato, mg/L SO ₄ ⁻	234,0	209,0	254,1	2,7	250,0
Cloreto, mg/L Cl ⁻	1.381,0	1.331,3	1.934,8	56,8	250,0
Nitrato, mg/L NO ₃ ⁻	0,13	0,09	0,31	4,25	10,0
Nitrito, mg/L NO ₂ ⁻	0,03	0,10	0,10	0,03	1,0
Amônia (NH ₃), mg/L	3,17	0,00	0,09	0,24	1,3
Sílica, mg/L SiO ₂	76,1	39,2	47,1	0,3	---
ISL (Índice de Saturação de Langelier)	1,18	2,23	-1,44	-5,25	≤ 0
Total de Sólidos Dissolv. Secos a 180°C, mg/L	3.590,0	3.624,6	3.988,5	150,0	1.000,0

(*)VMP - Valor Máximo Permissível ou recomendável pela Legislação Brasileira (PORTARIA 518/04 MS).

LAUDO:

De acordo com a Legislação Brasileira em vigor, os resultados analíticos das amostras de águas são os seguintes:

- (a) as amostras de água do “início”, do decantador e do concentrado **não** se encontram dentro dos parâmetros permissíveis de potabilidade;
- (b) a água do permeado encontra-se dentro dos padrões de potabilidade;

OBSERVAÇÕES:

21- Os resultados se referem única e exclusivamente à amostra de água analisada neste laboratório.

22- Os dados de identificação da amostra foram fornecidos pelo interessado.

A divulgação dos resultados desta análise, assim como sua utilização para quaisquer fins, é de exclusiva responsabilidade do interessado.

Eng. Químico Responsável: Profa. Márcia Izabel Cirne França

Data: 25/10/2008