



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

**REDUÇÃO DO ÍNDICE DE SATURAÇÃO LANGELIER PARA
PRODUÇÃO DE ÁGUAS DE CONSUMO HUMANO E INDUSTRIAIS**

KAMILA FREITAS PORTO

Campina Grande

2017

Kamila Freitas Porto

**REDUÇÃO DO ÍNDICE DE SATURAÇÃO LANGELIER PARA
PRODUÇÃO DE ÁGUAS DE CONSUMO HUMANO E INDUSTRIAIS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito obrigatório para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Kepler Borges França (Ph.D)

Campina Grande
2017

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

P853r

Porto, Kamila Freitas.

Redução do índice de saturação langelier para produção de águas de consumo humano e industriais / Kamila Freitas Porto. – Campina Grande, 2017.

51 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2017.

"Orientação: Prof. Dr. Kepler Borges França".

Referências.

1. Qualidade Hídrica. 2. Dessalinização de Águas – Processos com Membranas. 3. Carbonato de Cálcio. 4. Índice de Saturação de Langelier I. França, Kepler Borges. II. Título.

CDU 628.165:556(043)

Kamila Freitas Porto

**REDUÇÃO DO ÍNDICE DE SATURAÇÃO LANGELIER PARA
PRODUÇÃO DE ÁGUAS DE CONSUMO HUMANO E INDUSTRIAIS**

Dissertação aprovada em: 30 / 03 / 2017

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

Prof. Dr. Gilmar Araújo Trindade UAEQ / CCT /UFCG
Examinador Interno

Prof. Dr. José Nilton Silva UAEQ / CCT /UFCG
Examinador Interno

Prof.^a Dr.^a Marcia Izabel Cirne França DQ/CCT /UEPB
Examinadora Externa

Campina Grande

2017

RESUMO

Visando a problemática da disponibilidade e da qualidade hídrica, a dessalinização de águas através de processos com membranas é uma das alternativas para amenizar o problema da baixa qualidade e da escassez, produzindo água de boa qualidade. Porém, neste método ainda existem alguns obstáculos a serem vencidos, um deles é a incrustação nas membranas. Para resolver este problema em sistemas de osmose inversa, geralmente utilizam-se antiincrustantes comerciais, os quais são específicos para determinados sais. Dentre os íons comumente presentes em águas estão o bicarbonato (HCO_3^-) e o carbonato (CO_3^{2-}), este último facilmente encontrado na forma de carbonato de cálcio (CaCO_3), que em determinadas condições precipita, baixando a eficiência da membrana e, conseqüentemente, a quantidade de água produzida. Através do Índice de Saturação de Langelier (ISL) é possível detectar o risco de formação de precipitados deste sal nas águas salobras. Esse trabalho descreve os resultados da pesquisa realizada no estudo do pré-tratamento de águas para a diminuição do ISL, comparando o desempenho do ácido clorídrico versus antiincrustante comercial, Flocon 260. Para este fim, neste estudo inicialmente utilizou de águas sintéticas e posteriormente águas de poços, realizando testes em pequena e grande escalas. O HCl se mostrou um bom antiincrustante, uma vez que foi possível obter valores do ISL abaixo de zero para os dois tipos de experimentos, em escala de bancada e de piloto. Para os dois tipos de água foi possível se observar bons resultados e, quando comparado com o antiincrustante comercial observou-se uma melhor relação custo-benefício.

PALAVRAS-CHAVE: Pré-tratamento, Incrustação, Carbonato de Cálcio, Índice de Saturação de Langelier.

ABSTRACT

Aiming at the issue of availability and water quality, the desalination of water through membrane processes is one of the alternatives to alleviate the problem of low quality and scarcity, producing good quality water. However, in this method there are still some obstacles to be overcome, one of them is the incrustation in the membranes. To solve this problem in reverse osmosis systems, commercial antifoulants are generally used, which are specific for particular salts. Among the ions commonly present in water are bicarbonate (HCO_3^-) and carbonate (CO_3^{2-}), the latter easily found in the form of calcium carbonate (CaCO_3), which under certain conditions precipitates, lowering the efficiency of the membrane and, consequently, the amount of water produced. Through the Langelier Saturation Index (ISL) it is possible to detect the risk of precipitation of this salt in brackish waters. This work describes the results of the research carried out in the study of water pretreatment for the reduction of ISL, comparing the performance of hydrochloric acid versus commercial antifoulant, Flocon 260. For this purpose, in this study initially used synthetic waters and later waters of Wells, performing tests on small and large scales. HCl proved to be a good antifouling since it was possible to obtain ISL values below zero for the two types of experiments, bench scale and pilot scale. For both types of water it was possible to observe good results and, when compared with the commercial antifoulant, a better cost-benefit ratio was observed.

KEY WORDS: Pretreatment, Fouling, Calcium Carbonate, Langelier Saturation Index.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me dar saúde, sabedoria, equilíbrio e me conceder a Graça de concluir o meu curso;

À minha mãe, Josilene Dutra de Freitas, que apostou todas as fichas em mim, sempre apoiando minhas decisões e me dando força para eu realizar meus sonhos e que acima de tudo acredita em mim;

Ao professor Kepler Borges França, pela orientação, por todos ensinamentos, e por ter dedicando seu tempo para realização desse trabalho.

À professora Dra. Márcia Izabel Cirne França, pela coorientação, a qual tenho um carinho especial, por todos os ensinamentos compartilhados, por ter confiado em mim desde que eu era sua aluna de pesquisa.

Aos professores Dr José Nilton Silva e Dr. Gilmar Araújo Trindade por aceitarem participar como examinadores desse trabalho;

À toda equipe do LABDES, principalmente a João Utemberg, Tereziana Silva, Mariana Medeiros, Sonáli Amaral, Rodrigo Alvez, Kelly Alves e Maniza Fernandes, pois sempre que precisei estavam dispostos a ajudar.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	1
1.1.	OBJETIVO PRINCIPAL	2
1.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	2
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1.	PROCESSOS DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS	3
2.2.	OSMOSE INVERSA	6
2.3.	EQUAÇÕES DO PROCESSO DE OSMOSE INVERSA	7
2.3.1.	<i>Fluxo do permeado</i>	7
2.3.2.	<i>Pressão osmótica</i>	7
2.3.3.	<i>Recuperação do sistema</i>	8
2.3.4.	<i>Refeição de sais (RS)</i>	8
2.4.	INCRUSTAÇÕES DE MEMBRANAS	8
2.4.1.	<i>Tipos de Incrustações</i>	8
2.4.2.	<i>Indicadores de Incrustação</i>	9
2.4.2.1.	<i>Índice de Densidade de Sedimentos (IDS)</i>	10
2.4.2.2.	<i>Índice de Saturação de Langelier (ISL) e Índice de Estabilidade Stiff & Davis (S & DSI)</i>	10
2.5.	PRÉ-TRATAMENTOS PARA PROCESSOS COM MEMBRANAS	13
2.5.1.	<i>Carbonato de Cálcio</i>	14
2.6.	ESTADO DA ARTE	15
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	17
3.1.	ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS	17
3.1.1.	<i>Determinação da Concentração de Cálcio</i>	17
3.1.2.	<i>Determinação da Alcalinidade</i>	18
3.1.3.	<i>Determinação de Sólidos Totais Dissolvidos (STD)</i>	18
3.1.4.	<i>Determinação do Ph</i>	18
3.2.	ÁGUA USADAS	18

3.2.1. Águas Sintéticas	18
3.2.2. Águas in natura	19
3.3. EXPERIMENTOS EM ESCALA DE BANCADA	19
3.4. EXPERIMENTOS EM ESCALA PILOTO	21
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	25
4.1. EXPERIMENTOS EM ESCALA DE BANCADA	25
4.2. EXPERIMENTOS EM ESCALA PILOTO	33
4.2.1. Utilizando HCl como antiincrustante	33
4.2.2. Utilizando Flocon 260 como antiincrustante	38
4.3. ESTUDO FINANCEIRO: ÁCIDO CLORÍDRICO VERSUS FLOCON 260	42
6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	45
ANEXO A – Resultados de todos os experimentos realizados	48

SIMBOLOGIA

A	área ativa da membrana (m^2)
c_i	concentração molar do soluto (mol/L)
C_a	concentração de sais na alimentação (mg/L)
C_p	concentração de sais no permeado (mg/L)
FC	fator de concentração
IDS	índice de densidade de sedimentos
ISL	Índice de Saturação de Langelier
I_{pc}	produto iônico da água do concentrado
J_p	fluxo de permeado ($L/m^2 h$)
k	condutividade elétrica (mS)
K_a	coeficiente de permeação de água ($L/m^2 h \text{ kgf/cm}^2$)
K_{sc}	produto de solubilidade do concentrado
pH	potencial hidrogeniônico
pH_e	potencial hidrogeniônico no equilíbrio
Q_p	vazão do permeado (m^3/h)
Q_a	vazão da alimentação (m^3/h)
Q_c	vazão do concentrado (m^3/h)
r	recuperação do sistema (%)
R	constante universal dos gases ($\text{kgf.L/cm}^2\text{mol.K}$)
RS	taxa de rejeição de sais
SDP	sistema de dessalinização piloto
STD	sólidos totais dissolvidos
S&DSI	Índice de Estabilidade Stiff & Davis
T	temperatura absoluta (K)
t_i	primeiro intervalo para a coleta dos primeiros 500mL da amostra (min)
t_f	primeiro intervalo necessário para a coleta dos últimos 500mL da amostra (min)
t_t	terceiro intervalo de tempo (min)
v_i	nº de íons formados na dissociação do soluto
ΔP	gradiente de pressão hidráulica (kgf/cm^2)
$\Delta \pi$	gradiente de pressão osmótica (kgf/cm^2)
π	pressão osmótica da solução iônica (kgf/cm^2)
γ	coeficiente de atividade dos componentes do sal na solução

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática de uma membrana na separação de duas fases (adaptado de MULDER, 1991).....	3
Figura 2 - Representação esquemática da seção transversal dos diferentes tipos de morfologia de membranas sintéticas (HABERT et al., 1997).	4
Figura 3 - Representação do processo de osmose e osmose inversa: a) duas soluções, uma mais salina do que a outra, separadas por uma membrana semipermeável; b) a água menos concentrada dissolve a concentrada até atingir o equilíbrio osmótico; c) a aplicação de uma pressão superior a diferença de pressão hidrostática inverte o processo (CARTAXO et al., 2006).	6
Figura 4 - Equipamento básico para medida do IDS (TAYLOR et al., 1996).	10
Figura 5 - Localização de São João do Cariri – PB (GOOGLE MAPS, 2017).	19
Figura 6 - Esquema de separação de alíquotas.	20
Figura 7 - Fluxograma de atividades seguidas nos experimentos de bancada.....	20
Figura 8 - Representação do sistema de pré-tratamento em escala piloto.	22
Figura 9 - Representação do sistema de dessalinização via osmose inversa.	23
Figura 10 - Fluxograma de atividades seguidas nos experimentos de escala piloto.....	24
Figura 11 - Comparação da redução do valor do ISL, em função do incremento de HCl utilizado, para diferentes concentrações de cálcio da água e diferentes valores de pH do HCl, onde a concentração da alcalinidade da água foi fixada no valor de 200mg/L de CaCO ₃	25
Figura 12 - Comparação da redução do valor do ISL, em função do incremento de HCl utilizado, para diferentes concentrações de cálcio da água e diferentes valores de pH do HCl, onde a concentração da alcalinidade da água foi fixada no valor de 500mg/L de CaCO ₃	26
Figura 13 - Comparação da redução do valor do ISL, em função do volume de HCl utilizado, para diferentes concentrações de alcalinidade da água e diferentes valores de pH do HCl, onde a concentração de cálcio da água foi fixada no valor de 50mg/L.	27
Figura 14 - Comparação da redução do valor do ISL, em função do volume de HCl utilizado, para diferentes concentrações de alcalinidade da água e diferentes valores de pH do HCl, onde a concentração de cálcio da água foi fixada no valor de 250mg/L.	28
Figura 15 - Comparação da redução do valor do ISL em função do volume de HCl para diferentes concentrações de cálcio e alcalinidade da água, onde a solução de HCl utilizada foi com o pH = 2,00 para todos os experimentos.	29
Figura 16 - Comparação da redução do valor do ISL em função do volume de HCl para diferentes concentrações de cálcio e alcalinidade da água, onde a solução de HCl utilizada foi com o pH = 4,00 para todos os experimentos.	29
Figura 17 - Gráfico de Pareto.	31
Figura 18 - Experimento nº 15: a) remoção das concentrações de cálcio, alcalinidade e do STD em função do volume de ácido adicionado. b) comportamento do pH e do ISL da água em função do volume de ácido adicionado.....	32
Figura 19 - ISL em função do volume de ácido clorídrico adicionado na água para os experimentos nº 03 e 15.	33
Figura 20 - Pontos escolhidos dos experimentos nº 01, 02 e 03, para ser replicado em escala piloto.	34

Figura 21 - Comportamento da água durante o pré-tratamento, no experimento nº 12.....	35
Figura 22 - pH e ISL na água antes e durante o pré-tratamento. a) experimento nº 12; b) experimento nº 13; c) experimento nº 14.	36
Figura 23 - Pontos escolhidos dos experimentos nº 15 e 17, para ser replicado em escala piloto.	37
Figura 24 - pH e ISL na água antes de durante o pré-tratamento. a) experimento nº 16; b) experimento nº 18.	38
Figura 25 - Recuperação do sistema para cada experimento em escala piloto, quando utilizou HCl como antiincrustante.	38
Figura 26 - Comportamento da água durante o pré-tratamento, no experimento nº 19.....	39
Figura 27 - Comparando o uso de HCl com o Flocon para águas com $[Ca^{2+}] = 50 \text{ mg/L}$ de $CaCO_3$, $[\text{alc.}] = 200 \text{ mg/L}$ de $CaCO_3$	40
Figura 28 - Comportamento da água durante o pré-tratamento, no experimento nº 22.....	41
Figura 29 - Recuperação do sistema para cada experimento em escala piloto, quando utilizou Flocon 260 como antiincrustante.	41
Figura 30 - Comportamento do ISL na água quando utilizado o HCl e quando utilizado o Flocon 260 como antiincrustante.	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Porosidade de membranas e pressões de operação usuais em PSM.....	4
Tabela 2 - Exemplos de Aplicações de Processos com Membranas.....	5
Tabela 3 - Compostos que oferecem risco para a formação de precipitados na superfície de membranas de OI.....	9
Tabela 4 - Interpretação dos resultados obtidos pela aplicação do ISL.....	11
Tabela 5 - Incrustações e respectivos reagentes utilizados na limpeza.....	13
Tabela 6 - Variáveis de experimentos de bancada.....	19
Tabela 7 - Dados dos experimentos em escala de bancada.....	21
Tabela 8 - Dados dos experimentos em escala de piloto.....	24
Tabela 9 - Análise de variância (ANOVA).....	30
Tabela 10 - Vazão da água de alimentação e de ácido clorídrico nos experimentos nº 12, 13, 14.....	34
Tabela 11 - Vazão da água de alimentação e de ácido clorídrico nos experimentos nº 16 e 18.....	37
Tabela 12 - Vazão da água de alimentação e de ácido clorídrico nos experimentos 19, 20, 21 e 22.....	39

1. INTRODUÇÃO

A água é um bem essencial para o desenvolvimento econômico, social e ambiental, e também um recurso cada vez mais escasso. Constata-se uma crescente diminuição na sua disponibilidade e qualidade, além disso, os corpos hídricos superficiais, que correspondem à porção mais acessível a ser explorada, vêm sofrendo constantes degradações devido às atividades antrópicas que lançam poluentes em seus cursos tornando-os impróprios para o consumo humano. A impermeabilização do solo, o aumento do consumo e as alterações do clima são fatores que agravam o estágio de degradação desse recurso natural.

As águas subterrâneas surgem como alternativa para o consumo humano, que são menos susceptíveis aos poluentes antrópicos, mas a qualidade destas dependem das condições climáticas e das características do solo e das rochas da região onde encontra-se o reservatório subterrâneo. Na análise química das águas subterrâneas é notável a constante presença de carbonatos e bicarbonatos nas mesmas (SOUTO et al., 2014).

Os íons carbonato (CO_3^{2-}) e bicarbonato (HCO_3^-) são responsáveis pela alcalinidade da água, definida como a capacidade da água em aceitar H^+ . O carbonato de cálcio, CaCO_3 , presente em águas subterrâneas apresenta uma baixa diluição e em determinadas condições ambientais (temperatura, pH e pressão) e concentrações, este sal precipita, formando as incrustações e conseqüentemente provocando entupimentos de encanações do abastecimento de água, caldeiras e em superfícies de membranas.

Consumo humano e usos múltiplos (sanitários, cozinhas e refeitórios, bebedouros, etc), uso para geração de energia, uso como fluido de aquecimento e/ou resfriamento, uso como fluido auxiliar e matéria-prima, são exemplos de algumas aplicações da água na indústria. Para cada tipo de atividade citada anteriormente pode ser usada águas com diferentes características físico-químicas e microbiológicas, e irá depender do ramo em que a indústria atua.

A dessalinização, que vem como a solução para problemas diversos como a escassez de água própria para o consumo humano e bastante utilizada em indústrias com o objetivo de deixar a água dentro dos padrões necessário para sua aplicabilidade em determinada atividade. Comumente utiliza-se sistemas com membranas de Osmose Inversa para este processo. Porém, a incrustação das superfícies das membranas é um fator limitante ao processo de dessalinização, que muitas vezes é irreversível.

1.1. OBJETIVO GERAL

O presente trabalho teve como objetivo principal realizar um estudo comparativo do uso de soluções de ácido clorídrico versus Flocon 260 na redução de ISL em águas sintéticas e em águas salobras para fins de dessalinização.

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 1) Estudar o efeito de soluções de ácido clorídrico como um antiincrustante para redução do ISL em águas sintéticas com adicionamento de sais versus águas de poços em escala de bancada;
- 2) Estudar os comportamentos do ISL em um sistema piloto de membranas de osmose inversa, para as águas sintéticas e de poço em função da dosagem dos antiincrustantes, ácido clorídrico e Flocon 260;
- 3) Estudo preliminar do custo dos antiincrustantes, soluções de ácidos clorídrico versus Flocon 260 na redução do ISL de uma água de poço salobra.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. PROCESSOS DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS

Os processos de separação por membranas (PSM) permitem o fracionamento de solutos dissolvidos na solução e a separação de gases. A membrana é definida como uma barreira permeável e seletiva, que restringe a transferência de massa. De um modo geral, as membranas podem se classificar de acordo com sua natureza e estrutura ou morfologia. A Figura 1 mostra uma representação esquemática de uma membrana.

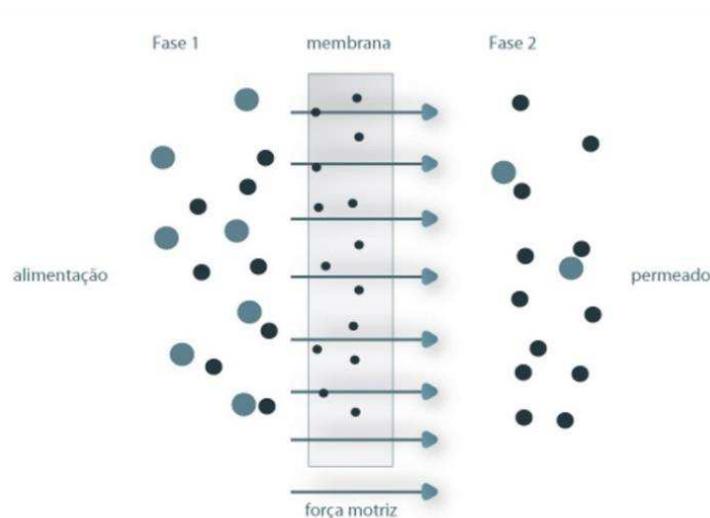


Figura 1 - Representação esquemática de uma membrana na separação de duas fases (adaptado de MULDER, 1991).

Os processos de separação por membranas com transporte de uma dada espécie, ocorrem devido à existência de uma força motriz. Essa força pode ser pressão, sucção ou potencial elétrico. Em todos os processos de separação por membranas são produzidas duas correntes:

- Permeado: fração de líquido que passou através da membrana MF; UF; NF e OI;
- Concentrado: corrente que contém os contaminantes inicialmente presentes na corrente de alimentação;

Morfologicamente, as membranas podem ser classificadas em duas grandes classes: densas e porosas. Ambas podem ser isotrópicas ou anisotrópicas, ou seja, podem ou não apresentar as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura (HABERT et al, 1997). A Figura 2 representa os tipos de morfologia das membranas sintéticas.

MORFOLOGIA DE MEMBRANAS SINTÉTICAS

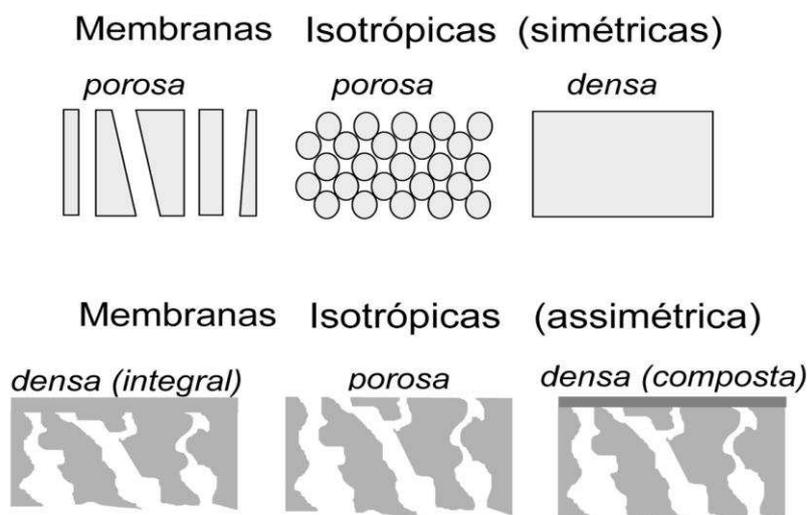


Figura 2 - Representação esquemática da seção transversal dos diferentes tipos de morfologia de membranas sintéticas (HABERT et al., 1997).

Nos processos de separação com membranas como microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa, a força motriz utilizada é o gradiente de pressão. O que difere cada uma delas é o diâmetro dos poros das membranas, o tipo e intensidade da força motriz necessária para separação dos solutos e conseqüentemente o tipo de material retido pela membrana, na Tabela 1 é possível visualizar estes valores para cada tipo.

Tabela 1 - Porosidade de membranas e pressões de operação usuais em PSM.

Membrana	Porosidade	Pressão (kgf/cm²)
Microfiltração	0,05 μ m – 5,0 μ m	< 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

Fonte: SCHNEIDER e TSUTIYA (2001); HABERT et al. (1997).

Microfiltração: remove partículas de diâmetro da ordem de 0.05 a 5 micrômetro. Remove colóides, bactérias. Não remove de forma eficiente sólidos em suspensão e dissolvidos.

Ultrafiltração: tem a capacidade de separar macro moléculas, de diâmetros de até 3,0 nanômetros. Embora apresente uma remoção completa de sólidos em suspensão e colóides, permite a passagem de sais dissolvidos e moléculas menores. A ultrafiltração tem tido um grande desenvolvimento no campo de tratamento de água para o abastecimento público.

Nanofiltração: processo especial de membranas que remove partículas de diâmetros até a ordem de 1 nanômetro. Matéria orgânica e sais com ânions divalentes são eficientemente removidos. É utilizada principalmente para a remoção de cor, carbono orgânico total e sólidos dissolvidos em águas residuárias.

Osmose inversa: é o mais seletivo processo de filtração disponível. A membrana de osmose reversa atua como uma barreira seletiva a todos os sais dissolvidos, moléculas orgânicas e inorgânicas. A rejeição típica de sais no processo de OI vai de 95% a 99% (FILMTEC, 2008).

Os processos de separação por membranas têm sido empregados nos mais diferentes campos de atividade, como na indústria química, na área médica, passando pela biotecnologia, indústria alimentícia, farmacêutica e também tratamentos de águas industriais e municipais, na Tabela 2 temos alguns exemplos de aplicações destes.

Tabela 2 - Exemplos de Aplicações de Processos com Membranas.

Área	Aplicações
<i>Biotecnologia e Farmacêutica</i>	Purificação de enzimas; Desidratação de etanol; Bioreatores a membranas; Esterilização de meios de fermentação;
<i>Tratamento de Águas</i>	Dessalinização de águas; Eliminação de traços orgânicos; Desmineralização de águas para caldeiras; Tratamento de esgotos municipais; Água ultra pura para indústria eletrônica;
<i>Tratamento de Despejos Industriais</i>	Separação água/óleo; Recuperação de íons metálicos – couro; Tratamento de águas – papel e celulose; Recuperação de proteínas – Laticínio; Recuperação de PVA – Têxtil;
<i>Alimentícia e Bebidas</i>	Concentração de leite; Concentração do soro de queijo; Concentração de sucos de fruta; Clarificação de vinhos e cervejas; Desalcoolização de vinhos e cervejas;
<i>Medicina</i>	Rim artificial – Hemodiálise; Esterilização de soluções injetáveis; Pulmão artificial – Oxigenadores; Dosagem controlada de remédios; Ar enriquecido em oxigênio;

Fonte: HABERT et al., (1997).

2.2. OSMOSE INVERSA

A osmose é uma propriedade coligativa, atribuída ao movimento da água entre meios com diferentes concentrações de solutos, separados por uma membrana semipermeável. A água sempre movimenta-se de um meio menos concentrado em soluto (hipotônico) para um meio mais concentrado em soluto (hipertônico) com o objetivo de se atingir o equilíbrio na concentração dos meios.

A osmose inversa é exatamente o processo inverso à osmose. Neste caso, a água (solvente) da solução menos concentrada passará, com ajuda de uma força motriz, para o lado da solução com menor salinidade. Após o processo de osmose inversa uma solução dar-se o nome de solução concentrada, pois ficará com uma alta concentração de soluto, e a outra solução diluída, como é representada pela Figura 3. A força motriz aplicada deve superar a pressão osmótica da solução para que seja possível o transporte de água através da membrana.

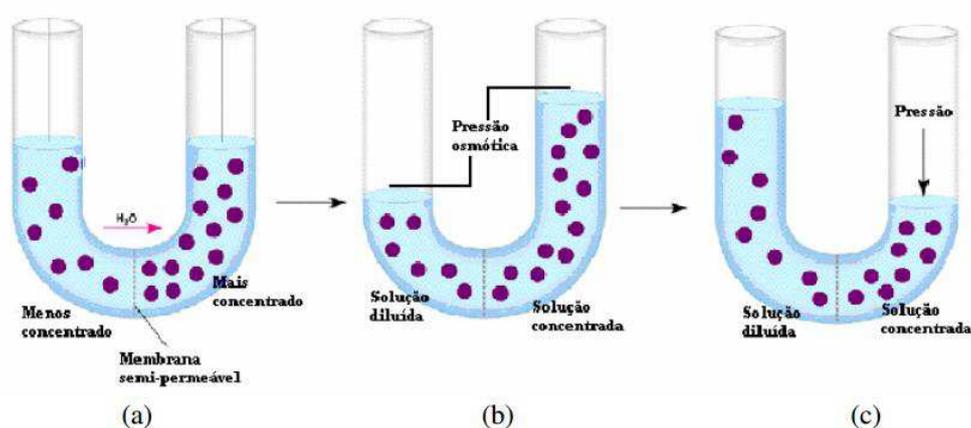


Figura 3- Representação do processo de osmose e osmose inversa: a) duas soluções, uma mais salina do que a outra, separadas por uma membrana semipermeável; b) a água menos concentrada dissolve a concentrada até atingir o equilíbrio osmótico; c) a aplicação de uma pressão superior a diferença de pressão hidrostática inverte o processo (CARTAXO et al., 2006).

A osmose inversa é um processo bastante usado para remover sólidos dissolvidos em soluções, com altas concentrações, podendo ser utilizada na dessalinização de águas salinas e salobras.

Um sistema de dessalinização deve ser constituído por 5 elementos chave, comuns a todo tipos de estações de dessalinização, independentemente da origem da água, nomeadamente:

- Captação de água – os sistemas de dessalinização podem receber água de diversas origens, que definirá a composição e o grau de salinidade da mesma.

- Pré-tratamento – uma das etapas mais importantes para garantir a otimização da linha de tratamento, garante que os compostos presentes na água não reduzam a eficiência e a vida útil das membranas usadas no sistema.
- Dessalinização – processo em que consiste na separação de sais presentes na água recorrendo à utilização de membranas semipermeáveis.
- Pós-tratamento – onde ocorre a adição de produtos químicos à água para fazer alguns ajustes, como evitar corrosão de tubulações e tornar a água potável
- Gestão do concentrado e outros resíduos gerados – consiste na deposição ou a reutilização dos sub-produtos e outros resíduos resultantes do processo.

2.3. EQUAÇÕES DO PROCESSO DE OSMOSE INVERSA

2.3.1. Fluxo do permeado

Ao longo do processo de passagem da água de alimentação pela membrana de osmose inversa, o fluxo do permeado vai sendo reduzido devido ao aumento de pressão osmótica da solução, provocada pelos sais que ficam detidos na superfície, aumentando assim a concentração próxima desta.

O cálculo do fluxo do permeado que atravessa a membrana de OI é proporcional à variação de pressão osmótica e hidráulica e é representada pela Equação 1 (TAYLOR & JACOBS, 1996).

$$J_p = K_a(\Delta P - \Delta\pi) = \frac{Q_p}{A} \quad (1)$$

onde: J_p : fluxo de 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; A : área ativa da membrana (m^2).

2.3.2. Pressão osmótica

Quanto maior for a concentração da solução, maior será o valor da pressão osmótica da mesma. Além disso, a pressão osmótica também depende da temperatura e do tipo de íons presentes na solução. Para soluções diluídas, a pressão osmótica pode ser calculada pela Equação 2, que é a equação de Van't Hoff (BRANDT et al., 1993).

$$\pi = \sum v_i c_i RT \quad (2)$$

onde: π : pressão osmótica da solução iônica (kgf/cm²); ν_i : n° de ions formados na dissociação do soluto; c_i : concentração molar do soluto (mol/L); R: constante universal dos gases (kgf.L/cm²mol.K) e T: temperatura absoluta (K).

2.3.3. *Recuperação do sistema*

A recuperação do sistema consiste na água da alimentação transformada em água permeada, a qual depende da formação de incrustação nas superfícies das membranas, da pressão osmótica e da qualidade da água de alimentação. Esta recuperação é definida pela Equação 3 (TAYLOR & JACOBS, 1996).

$$r(\%) = \frac{Q_P}{Q_A} \times 100 = \frac{Q_P}{Q_P + Q_C} \times 100 \quad (3)$$

onde: r: recuperação do sistema (%); Q_P: vazão do permeado (m³/h); Q_A: vazão da alimentação (m³/h) e Q_C: vazão do concentrado (m³/h).

2.3.4. *Rejeição de sais (RS)*

A rejeição de sais fornece a capacidade da membrana de rejeitar os sais dissolvidos durante a permeação da água (SILVEIRA, 1999) e pode ser representada pela Equação 4. O RS indica a efetividade de remoção de sais e outras espécies químicas pela membrana.

$$RS(\%) = \frac{c_a - c_p}{c_a} \times 100 = \left(1 - \frac{c_p}{c_a}\right) \times 100 \quad (4)$$

onde: C_a: concentração de sais na alimentação (mg/L) e C_p: concentração de sais no permeado (mg/L).

2.4. INCRUSTAÇÕES DE MEMBRANAS

Um dos problemas enfrentados quando se utiliza um sistema de osmose inversa é a presença de certas substancias na água de alimentação, que ocasiona a diminuição da qualidade ou do fluxo de água produzida. Além de aumentar, cada vez mais, a pressão de operação.

2.4.1. *Tipos de Incrustações*

As incrustações podem ser entendidas como todo material em suspensão na água e que se deposita na superfície da membrana. De acordo com AMJAD (1992), podem ser classificadas por quatro categorias:

- Depósitos inorgânicos (*scaling*);
- Coloides (*fouling* coloidal);
- Sólidos em suspensão;
- Material biológico (*biofouling*)

Os depósitos inorgânicos ou *scaling* são os sais que normalmente são solúveis na água e que, em dadas condições de concentração, temperatura e pressão, precipitam e se cristalizam na superfície das membranas. Muitas vezes esse fenômeno é irreversível e reduz ou até anula o fluxo do permeado, podendo assim aumentar o custo de operação e diminuir o tempo de vida da membrana (PENG, 2004). Os componentes que oferecem maior risco para a formação de precipitados na superfície de membranas estão indicados na Tabela 3.

Tabela 3 - Compostos que oferecem risco para a formação de precipitados na superfície de membranas de OI.

Composto	Tipo de precipitado	Controle
Cálcio	Carbonatos, fluoretos, sulfatos e hidróxido	Remoção por pré-tratamento ou controle através de inibidores de cristalização
Magnésio	Silicatos, carbonatos e hidróxido	
Estrôncio	Carbonatos, sulfatos	
Bário	Carbonatos, sulfatos	
Alumínio	Hidróxidos	
Manganês	Hidróxidos e óxidos	
Ferro	Hidróxidos e óxidos	
Sílica	SiO ₂	Remoção por pré-tratamento.
Bicarbonato	Carbonatos	Controle do pH
Carbonato	Sais insolúveis com metais	
Hidróxido	Sais insolúveis com metais	
Fosfato	Sais insolúveis com metais	Remoção de cátions por pré-tratamento
Sulfato	Sais insolúveis com metais	
Gás Sulfídrico	Grânulos de enxofre	Oxidação na etapa de pré-tratamento

Fonte: adaptado de SCHNEIDER e TSUTIYA (2001).

2.4.2. Indicadores de Incrustação

A incrustação por precipitação ocorre devido à precipitação de compostos solúveis presentes na alimentação, quando estes atingem o limite de solubilidade. Como o permeado consiste de água com baixa concentração de sal, a concentração de íons na alimentação aumenta. Devido à polarização de concentração, este efeito se intensifica próximo à superfície da membrana, podendo atingir o limite de solubilidade dos sais e ocorrer a precipitação.

Os agentes de incrustação inorgânica mais comumente encontrados em membranas de NF e OI incluem: carbonatos, sulfatos, fosfatos, hidróxidos metálicos, sulfitos e sílica.

2.4.2.1. Índice de Densidade de Sedimentos (IDS)

É calculado a partir de três intervalos de tempo (em minutos): o primeiro (t_i) é o tempo necessário para a coleta dos primeiros 500 mL da amostra da água; o segundo (t_f) é o tempo necessário para a coleta dos últimos 500 mL da amostra; o terceiro (t_f) varia de 5, 10 ou 15 minutos e é o intervalo de tempo entre o término da coleta dos primeiros 500 mL e o início da coleta dos segundos 500 mL. O tempo padrão para o t_f é 15 minutos. (TAYLOR e JACOBS, 1996). O IDS é determinado através da Equação 5.

$$IDS = \left[\frac{\left(1 - \frac{t_i}{t_f} \right)}{t_i} \right] \times 100 \quad (5)$$

O equipamento, como mostra a Figura 4, consiste de um sistema de filtração sob pressão, na qual a água passará por filtros de $0,45 \mu\text{m}$ de diâmetro. A amostra deve ser filtrada a uma pressão de $2,00 \text{ kgf.cm}^2$ (TAYLOR e JACOBS, 1996).

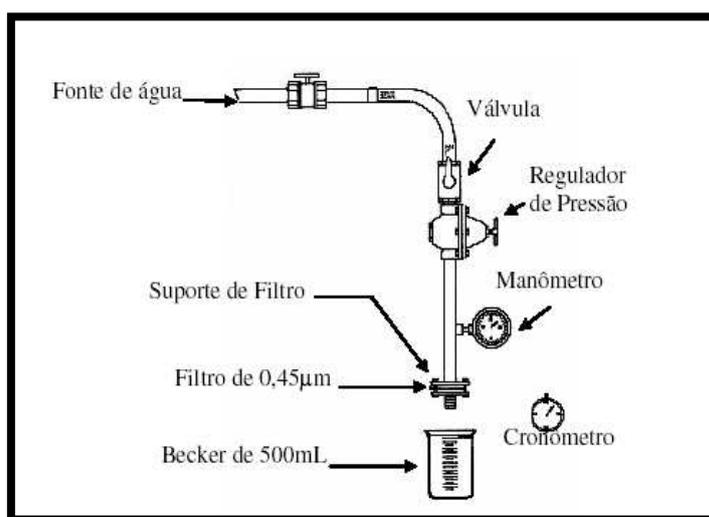


Figura 4 - Equipamento básico para medida do IDS (TAYLOR et al., 1996).

2.4.2.2. Índice de Saturação de Langelier (ISL) e Índice de Estabilidade Stiff & Davis (S & DSI)

O Índice de Saturação de Langelier (ISL) é um modelo de equilíbrio derivado de conceitos teóricos de saturação que indica o grau de saturação do carbonato de cálcio na água, proposto por Langelier no ano de 1946 (FERRAZ, 2007; GRADES, 2004; McNEILL, 2000).

O cálculo é feito através da diferença entre o pH medido da água e o pH calculado quando apresenta-se saturada (pH_s) com CaCO_3 ou em equilíbrio, está representada na Equação

6. Segundo MINDLER (1986) o pH_s pode ser calculado através da Equação 7 o qual depende da concentração total de sólidos dissolvidos (fator A), da temperatura (fator B), da concentração de cálcio (fator C) e da alcalinidade (fator D):

$$ISL = pH - pH_s \quad (6)$$

$$ISL: pH_s = (9,3 + A + B) - (C + D) \quad (7)$$

Onde:

$$A = \frac{(\log[STD]-1)}{10} \quad (8)$$

$$B = -13,12 * \log[^\circ C + 273] + 34,55 \quad (9)$$

$$C = \log[Ca^{+2} \text{ como } CaCO_3] - 0,4 \quad (10)$$

$$D = \log[\text{alcalinidade como } CaCO_3] \quad (11)$$

Na interpretação dos resultados obtidos, conforme a Tabela 4, é possível verificar uma escala de incrustação ou corrosão da água analisada. Para evitar a incrustação é necessário que o ISL assuma valores abaixo de zero, porém não é interessante que este valor fique muito abaixo, já que pode haver a corrosão.

Tabela 4 - Interpretação dos resultados obtidos pela aplicação do ISL.

Valor ISL	Indicação
> 4	Incrustação severa
3 a 4	Incrustação moderada
1 a 3	Incrustação suave
0,5 a 1	Incrustação muito suave
-0,5 a 0,5	Balanceado
-0,5 a -2	Corrosão suave
-2 a -5	Corrosão moderada
< -5	Corrosão severa

Fonte: Adaptado de GRADES (2004).

Através do ISL é possível detectar o risco de formação de precipitados de carbonato de cálcio em águas salobras ou com STD até 10.000 mg/L, já para águas do mar ou com STD maior que 10.000 mg/L. O que diferem os dois índices é o fator de correção da salinidade no pH_s , que no ISL é baseado no STD da solução, já no S&DSI é no poder iônico da solução (SCHNEIDER e TSUTIYA, 2001)

$$S \text{ \& DSI} = pH_c - pH_s \quad (12)$$

$$S \text{ \& DSI: } pH_s = pCa + pacl + K(I) \quad (13)$$

de acordo com a Equação 13 o pH_s do $S \text{ \& DSI}$ depende do pCa , $pacl$ ($-\log [Ca^{2+}]$ e $-\log [alc]$ em $CaCO_3$, respectivamente) e do fator de correção concentração, o qual depende da força iônica da solução.

2.4.2.3. Indicadores de incrustações de sulfatos

Para calcular o potencial de incrustação de sulfato de cálcio, $CaSO_4$, é necessário comparar o valor do produto iônico da água do concentrado, Ip_c , com o produto de solubilidade, Ks_c , do concentrado nas mesmas condições.

$$Ip_c = [(Ca^{+2})_a * (SO_4^{-2})_a] * FC \quad (14)$$

$$Ks_c = \gamma_{Ca} [Ca^{+2}] * \gamma_{SO_4} [SO_4^{-2}] \quad (15)$$

onde γ é o coeficiente de atividade dos componentes do sal na solução e Fator de Concentração; $FC = 1 / (1-R)$. Segundo FILMTEC (1995), o cálculo do potencial de incrustação de sulfato de bário e de estrôncio é paralelo ao de sulfato de cálcio. Interpretando os valores de Ip_c e Ks_c :

- Para sulfato de estrôncio, se $Ip_c \geq 0,8Ks_c$: ocorre formação de incrustação
- Para os demais, se $Ip_c \geq Ks_c$: ocorre formação de incrustação;

2.4.2. Limpeza química dos elementos de membrana

Para qualquer processo em que se trabalhe é necessário a manutenção dos equipamentos que são utilizados, na osmose inversa não é diferente, a manutenção dos sistemas é indispensável mesmo quando as águas de alimentação e do concentrado não apresentem potencial de incrustação pois, de acordo com SILVA (2008), existe o potencial de desenvolvimento de microrganismos que pode incidir nas superfícies das membranas ou o acúmulo de depósitos inorgânicos que com o tempo podem se manter fortemente aderidos aos elementos de membrana.

A análise da água de alimentação é o ponto de partida para estudar e determinar o pré-tratamento do sistema, pois é possível identificar os tipos de depósitos que podem bloquear os poros da membrana. Após identificado o tipo e a magnitude dos depósitos, é possível escolher o produto para limpar as membranas, e assim recuperar o desempenho do sistema.

O tipo de tratamento a ser usado depende também da membrana que está sendo usada, cada fabricante indicam as características e propriedades dos seus produtos bem como a sua fragilidade em determinadas faixas de pH e temperatura. Porém, quando o fabricante não recomenda um produto comercial para a limpeza química das membranas, outros reagentes químicos podem ser usados como antiincrustante. A Tabela 5 apresenta alguns tipos *fouling* e os reagentes utilizados.

Tabela 5 - Incrustações e respectivos reagentes utilizados na limpeza.

Fouling	Reagente
<ul style="list-style-type: none"> • Hidróxido férrico; • Alguns tipos de depósitos de cálcio; • CaCO₃, Bário; • Óxidos metálicos; • CaSO₄, SrSO₄; • Sílica, Organicos, Al(OH)₃ 	<ul style="list-style-type: none"> • Ácido Cítrico; • Ácido Clorídrico; • Ácido Fosfórico; • Bifluoreto de Amônio; • Hidrosulfito de Sódio; • Hidróxido de Sódio.

Fonte: adaptado de SILVA (2008).

De acordo com CARTAXO (2008), os principais fatores que devem ser considerados em um programa de limpeza química são os seguintes:

- Equipamento de limpeza química;
- Produto (s) químico (s) e tipo de membrana compatível;
- Identificação dos depósitos;
- Frequência de limpeza;
- Duração da limpeza;
- Concentração dos produtos químicos utilizados na limpeza;
- Temperatura da limpeza;
- Recuperação e reuso dos produtos químicos;
- Neutralização e descarte dos produtos químicos.

2.5. PRÉ-TRATAMENTOS PARA PROCESSOS COM MEMBRANAS

Logo após a captação da água é necessário realizar um pré-tratamento com o objetivo evitar incrustações de substâncias orgânicas e inorgânicas e de micro poluentes na superfície das membranas durante o processo de dessalinização.

O perfil de pré-tratamento a ser usado dependerá da qualidade da água da alimentação, e esta é definida de acordo com a concentração de partículas suspensas e níveis de saturação de sais solúveis dispersos no meio. Os sais mais comuns de precipitar, em ordem de importância são: carbonato de cálcio, sulfato de cálcio, complexos de sílica, sulfato de bário, sulfato de estrôncio e fosfato de cálcio (VROUWENVELDER et al., 2003).

Existem procedimentos convencionais que incidem na adição de um coagulante, seguindo de floculação, sedimentação das partículas e passagem por filtros de areia, antracito ou granada, para retirar partículas menores. Segundo REDONDO (2001), este método é pouco eficiente na remoção de bactérias e compostos orgânicos ou inorgânicos dissolvidos, mas eficiente na remoção de material coloidal.

Opções mais modernas no pré-tratamento em sistemas de osmose reversa são os sistemas de microfiltração e ultrafiltração, que possuem uma alta eficiência na remoção de sólidos em suspensão e coloides.

O condicionamento químico, utilizado em combinação ou como parte dos sistemas de pré-tratamento citados anteriormente, é uma prática comum no controle dos agentes causadores de depósitos em membranas. Dentre os compostos químicos mais empregados estão os antiincrustante, cujo objetivo é reduzir a colmatção por deposição de sulfatos e carbonatos. Os antiincrustante são substâncias químicas, do grupo dos fosfonatos, dosadas na alimentação da osmose reversa em concentrações muito pequenas (da ordem de 3ppm).

2.5.1. Carbonato de Cálcio

A substância química carbonato de cálcio (CaCO_3) é um produto inorgânico que ocorre na forma de pó fino levemente solúvel em água. Na natureza está presente em grandes quantidades, podendo ser encontrado na argonita, na calcita e na casca do ovo, é o principal componente do calcário e do mármore.

O CaCO_3 é tido como o responsável por manter o pH das águas naturais constante (DUARTE, 2010). Na indústria, é muito usado como uma das principais matérias primas na fabricação do cimento, do aço e do vidro. Apesar de suas qualidades, o CaCO_3 é um dos maiores causadores de incrustação salina em plantas de dessalinização de água, sistemas de aquecimento de água, torres de resfriamento e no escoamento de fluidos aquosos.

Para evitar a incrustação de carbonato de cálcio, este deve se dissolver na corrente do concentrado. Em águas salobras, o Índice de Saturação de Langelier (ISL) irá indicar se este sal tem a tendência de precipitar ou não.

Grande parte das águas naturais são saturadas em relação ao CaCO_3 . A solubilidade deste depende do pH, como pode ser visto através da seguinte equação:



De acordo com a Equação 16, ao adicionar H^+ , será deslocada para o lado esquerdo, para mandar o carbonato de cálcio dissolvido. O ácido sulfúrico é mais fácil de ser encontrado e em muitos países mais disponível do que o ácido clorídrico, mas por outro lado, é adicionado sulfato na alimentação, o que pode ser crítico com relação à incrustação de sulfato (FILMTEC, 1995).

2.6. ESTADO DA ARTE

No que se refere ao uso da Osmose Inversa, um dos problemas enfrentados durante seu uso é a incrustação causada por sais. O qual faz com que a membrana perca sua eficiência e até mesmo deixando-as inúteis, para resolver este problema utiliza-se antiincrustantes químicos. Fabricantes de membranas desenvolvem os antiincrustantes para determinados tipos de incrustações e membranas, porém por tratar-se de um produto importado torna-se o seu uso de alto custo.

Cartaxo et al.(2006) utilizou de um sistema de dessalinização piloto e comparou o flocon 100 com o ácido clorídrico como pré-tratamento de águas in natura e concluiu que ambos são eficientes na incrustação de carbonato de cálcio, porém o flocon, por ser composto de hexafosfato de sódio não é desejável para o sistema em questão.

Lister et al. (2010) adicionou sais na água e utilizou dois antiincrustantes, sendo um deles o Flocon 260. Ele avaliou os dois antiincrustantes utilizando o fator de retardo de nucleação, foi concluído que o flocon é mais útil como antiincrustante de carbonato de cálcio.

Song et al. (2013) utilizou de NF para suavizar a água do mar para fornecer água de alimentação para um sistema de SWRO onde utilizou do ajuste de pH da solução, resultando em S & DSI negativo, indicando que o CaCO_3 não precipitaria.

Salman et al. (2015) compara o método de tratamento magnético (MTM) com quatro antiincrustantes comerciais para evitar incrustações, entre os tipos o de carbonato de cálcio, onde o MTM apresentou resultados parecidos com o um dos antiincrustante que consistia num ácido carboxílico. O MTM depende de diferentes parâmetros, tais como a potência magnética

utilizada, o tipo de escala testada, a velocidade de escoamento, o pH da solução e a temperatura de funcionamento.

Ang et al. (2016) utilizou diversas dosagens de antiincrustantes e estudou a alteração nas características da água e o desempenho das membranas. Concluiu que a seleção e a dosagem de antiincrustante são cruciais para evitar perdas desnecessárias durante o processo.

Tomaszewska et al. (2017), estudou alguns fatores que podem influenciar o pré-tratamento, utilizando NF, como temperatura da água (fez-se uso de 17 e 30°C) e fez-se uso de água bruta e água com antiincrustante. Nos casos examinados, o uso de um anti-incrustante à base de ácido fosfórico resultou na formação de depósitos adicionais, principalmente na forma de fosfato de cálcio.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

No desenvolvimento desse trabalho, as fases de coletas de dados são realizadas no âmbito do Laboratório de Referência em Dessalinização – LABDES, da Unidade Acadêmica de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG.

As águas estudadas apresentavam o Índice de Saturação de Langelier maior que zero e foram de dois tipos, sintéticas e *in natura* e os experimentos foram realizados em duas escalas diferentes, em escala de bancada com um volume de 1L de água e em escala piloto, utilizando o sistema de dessalinização piloto (SDP), com um volume de 200L de água. Nos experimentos realizados utilizou-se dois tipos de antiincrustantes, o ácido clorídrico (HCl) e o antiincrustante comercial Flocon 260.

O Flocon 260 é um antiincrustante comercial, que é vendido em solução aquosa de um ácido policarboxílico especializado, é eficaz no controle de depósitos de sais que formam incrustações inorgânicas.

Nos primeiros experimentos realizados foi estudado o HCl como antiincrustante, inicialmente em escala de bancada, os quais se trabalhou com soluções sintéticas e águas de poço, foi possível verificar o comportamento do HCl no pré-tratamento de águas. Em seguida, o melhor ponto obtido de três experimentos usando águas sintéticas foram repetidos em escala piloto, o mesmo foi feito para todas as águas de poços.

Os experimentos seguintes foram realizados apenas no sistema de dessalinização piloto e o antiincrustante utilizado foi o Flocon 260. Neste momento foram realizados um total de quatro experimentos, sendo três usando águas sintéticas e um com água de poço.

3.1. ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

Para analisar o efeito do pré-tratamento no ISL da água a ser estudada foram feitas análises físico-químicas, nas mesmas, antes e depois do pré-tratamento. Os métodos analíticos usados para detecção da concentração de cálcio, alcalinidade, entre outros, seguiram a proposta do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHOA/AWWA/WEF, 1998).

3.1.1. Determinação da Concentração de Cálcio

Para a determinação de concentrações de cálcio utilizou-se o método de titulação de complexação com EDTA. Os reagentes utilizados foram:

- Sal dissódico do EDTA, $C_{10}H_{12}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$;
- Hidróxido de sódio, NaOH;
- Murexida, $C_8H_8N_6O_6$.

3.1.2. Determinação da Alcalinidade

Para a determinação de concentrações de cálcio utilizou-se o método de titulação de neutralização com ácido sulfúrico (H_2SO_4).

3.1.3. Determinação de Sólidos Totais Dissolvidos (STD)

Sólidos totais dissolvidos determinou-se através da relação empírica proposta (APHA et al., 1992) entre a condutividade (k) e a concentração de sólidos totais dissolvidos (STD).

$$STD = 0,6 k \quad (8)$$

3.1.4. Determinação do Ph

O pH das águas foi medido pelo método potenciométrico, utilizando o pHmetro digital da GEHAKA, modelo PG 2000.

3.2. ÁGUA USADAS

De acordo com a água usada nos experimentos temos dois tipos: águas sintéticas e águas *in natura*. Ambos tipos de água possuíam um Índice de Saturação de Langelier maior que zero para que seja possível o estudo do comportamento desta com a adição do antiincrustante.

3.2.1. Águas Sintéticas

Foram utilizadas com o objetivo de simular água de torneira encontradas na região, com concentrações de cálcio e alcalinidade conhecidas. Em cada experimento em escala de bancada o volume da solução preparada foi de 1L, já nos experimentos em escala piloto o volume da solução preparada foi de 200L. Os reagentes utilizados foram:

- Cloreto de Cálcio anidro, $CaCl_2$;
- Bicarbonato de Sódio, $NaHCO_3$;

Para todos os experimentos, inicialmente mediu-se o volume de água deionizada com condutividade em torno de 1,0 e 2,0 $\mu S/cm$ e após dessecados, pesou-se todos os sais (que variou com cada experimento, de acordo com a concentração inicial escolhida), em uma balança analítica da SHIMADZU, modelo AUY220.

Adicionou-se o primeiro sal, misturando a solução até que a mesma fique totalmente homogênea, em seguida adicionar o segundo sal.

3.2.2. *Águas in natura*

As águas *in natura*, provenientes de poços da comunidade de Uruçú localizado no município de São João do Cariri no estado da Paraíba, foram coletadas e transportadas até o LABDES, onde foram realizados experimentos em escala de bancada e piloto com a mesma.

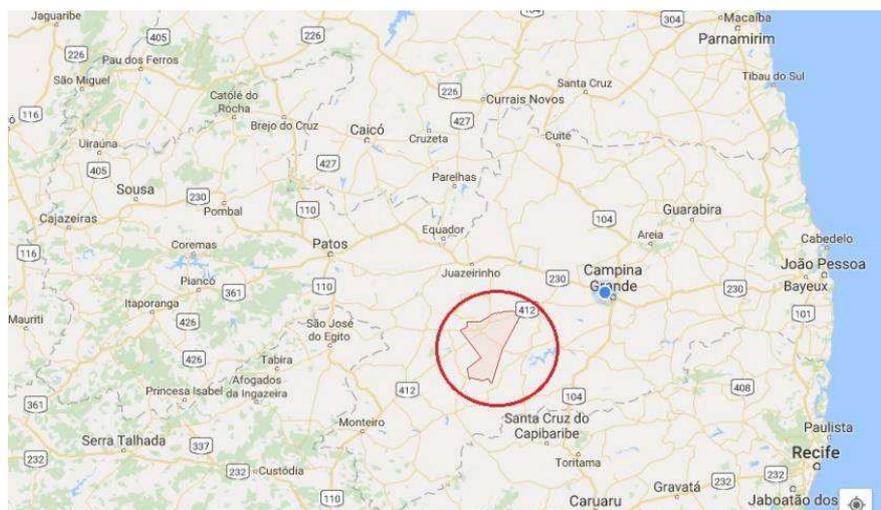


Figura 5 - Localização de São João do Cariri – PB (GOOGLE MAPS, 2017).

3.3. EXPERIMENTOS EM ESCALA DE BANCADA

Em todos os experimentos realizados em escala de bancada utilizou-se o ácido clorídrico (HCl) como antiincrustante.

Nos primeiros experimentos, utilizando águas sintéticas, utilizou-se um planejamento experimental do tipo fatorial 2^3+3 pontos centrais, gerando 8 experimentos diferentes mais 3 repetições do ponto central, totalizando 11 experimentos. Neste planejamento foram estudadas as variáveis: [alcalinidade] e $[Ca^{2+}]$ das águas e pH da solução de HCl usado no pré-tratamento. Os valores escolhidos são de acordo com as características das águas normalmente encontradas em regiões próximas à cidade de Campina Grande, que possuíam o valor de ISL maior que 0. As variáveis escolhidas, seus pontos centrais e níveis (-1) e (+1) podem ser observados na Tabela 6.

Tabela 6 - Variáveis de experimentos de bancada.

Pontos	Nível -1	Central	Nível 1
[alcalinidade] (mg/L de $CaCO_3$)	200	350	500
$[Ca^{2+}]$ (mg/L de $CaCO_3$)	50	150	250

pH da solução de HCl	2	3	4
----------------------	---	---	---

Em cada experimento, após a coleta da água de poço ou preparo de 1L da solução de água sintética, dividiu-se a mesma em alíquotas de 100 mL, sendo a primeira alíquota utilizada para determinação de concentrações iniciais de cálcio, alcalinidade, pH, condutividade e temperatura da solução.

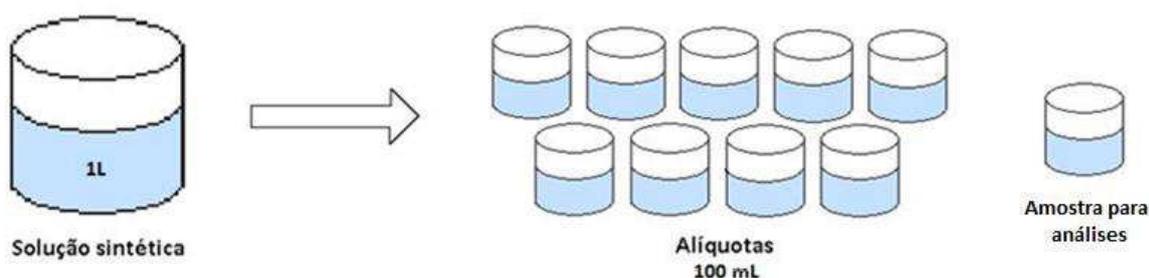


Figura 6 - Esquema de separação de alíquotas.

Em cada alíquota foi adicionado um determinado volume de HCl com determinado pH, para verificar seu efeito no ISL. Na lista de atividades apresentada na Figura 7 é possível visualizar melhor como seguiu os experimentos.

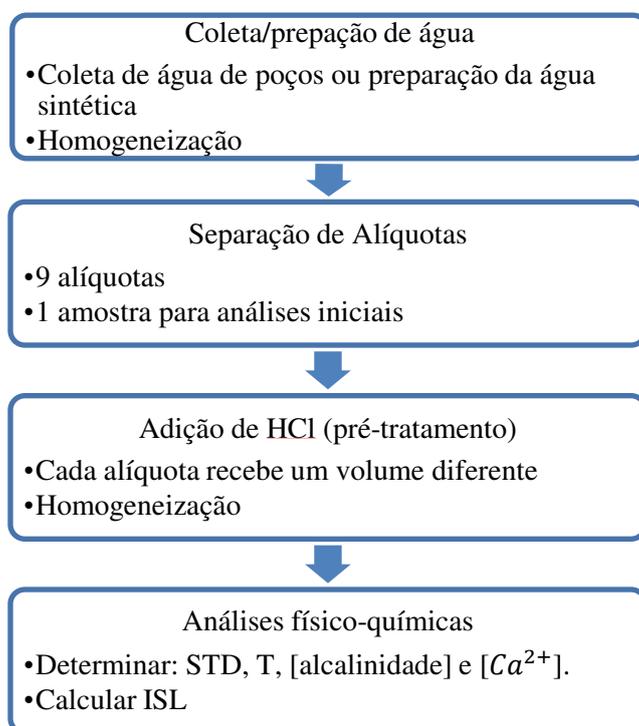


Figura 7- Fluxograma de atividades seguidas nos experimentos de bancada.

Foram realizados um total de 13 experimentos em escala de bancada, sendo 11 com águas sintéticas e 2 com águas *in natura*. A Tabela 7 exibe o número e dados de cada experimento realizado em pequena escala.

Tabela 7 - Dados dos experimentos em escala de bancada.

n° do experimento	Tipo de água	[alc.]	[Ca⁺²]	pH do HCl
1	Sintética	200	50	2,00
2	Sintética	500	50	2,00
3	Sintética	200	250	2,00
4	Sintética	500	250	2,00
5	Sintética	200	50	4,00
6	Sintética	500	50	4,00
7	Sintética	200	250	4,00
8	Sintética	500	250	4,00
9	Sintética	350	150	3,00
10	Sintética	350	150	3,00
11	Sintética	350	150	3,00
15	Poço	142	285	2,00
17	Poço	95	187	2,00

3.4. EXPERIMENTOS EM ESCALA PILOTO

Nos experimentos realizados em escala piloto foi utilizado um SDP via osmose inversa, para simular os equipamentos encontrados em campo. O SDP é constituído de todas as unidades comumente encontradas nos sistemas de pequenos portes do campo, permitindo assim, estudar e avaliar a técnica proposta para diminuição do ISL e conseqüentemente evitar que o sistema seja incrustado pelo CaCO₃.

Foram realizados três experimentos com águas sintéticas, as quais anteriormente já havia obtido resultados significantes em escala de bancada.

Posteriormente o sistema de dessalinização piloto foi testado com águas *in natura* provenientes de poços provenientes de Uruçú – São João do Cariri no estado da Paraíba.

Todos os experimentos de escala piloto foram divididos em duas fases:

- Primeira fase – Pré-tratamento usando antiincrustante para redução do ISL das águas estudadas;
- Segunda fase – Tratamento de dessalinização via osmose inversa.

Primeira fase – Pré-tratamento usando antiincrustante: tem como objetivo a redução do índice de saturação de Langelier da água para que a mesma não prejudique as

membranas quando passar no sistema de dessalinização (segunda fase), constituída de um tanque de alimentação, um sistema de dosagem do antiincrustante, misturador e tanque receptor 1, é representada na Figura 8. Nessa fase é controlada a vazão de alimentação da água, através da abertura da válvula do tanque, e a vazão da dosagem de antiincrustante, através da bomba dosadora.

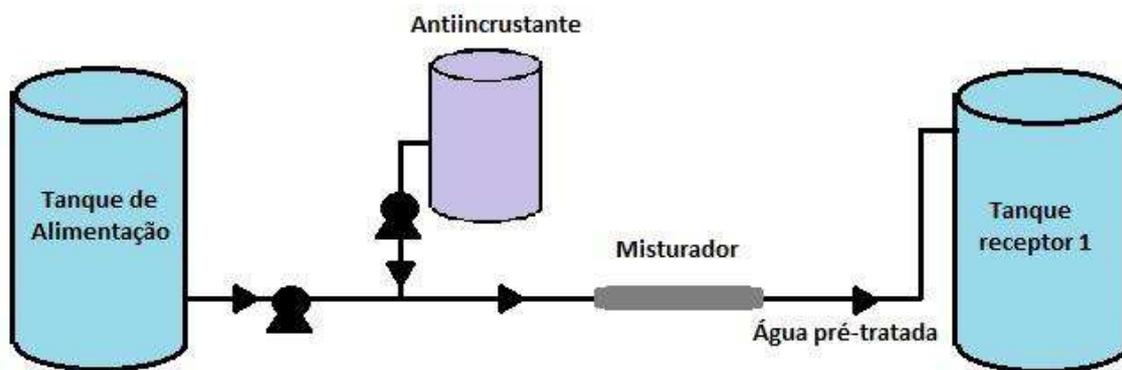


Figura 8 - Representação do sistema de pré-tratamento em escala piloto.

Na primeira fase foram coletadas alíquotas da solução no tanque receptor 01 a cada vinte minutos e realizadas análises físico-químicas de temperatura, pH, condutividade, concentração de cálcio em ppm de carbonato de cálcio e concentração de alcalinidade em ppm de carbonato de cálcio. Com estes dados coletados será possível coletar o ISL em cada ponto.

Tanque de alimentação: é constituído por uma bombona de plástico com capacidade volumétrica de 200L. 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 antiincrustante efetuada na linha.

Sistema de dosagem do antiincrustante: diferente do sistema de bancada, no SDP as dosagens foram realizadas através da bombona dosadora, que tem uma capacidade volumétrica de 50L e possui um agitador interno, propiciando uma homogeneização da solução de antiincrustante durante o decorrer do experimento, de forma que a solução é injetada sempre com concentração constante.

Misturador: com capacidade volumétrica de 3L, tem o propósito de aumentar o tempo de reação e homogeneizar a quantidade de antiincrustante injetada na corrente de água de alimentação.

Tanque receptor 1: após passar pelo misturador a solução homogeneizada segue para o tanque receptor 1, que consiste em um reservatório de capacidade volumétrica de 200L, no qual a solução ficará até que ocorra o tratamento de dessalinização via osmose inversa.

Segunda fase – Tratamento de dessalinização via osmose inversa: tem como objetivo verificar se o pré-tratamento utilizado foi eficiente para não ocorrer a incrustação das membranas e consequentemente, diminuir a produção de água própria para o consumo, constituída de um tanque receptor 01, um dessalinizador via osmose inversa e tanque receptor 2, é representada na Figura 9.

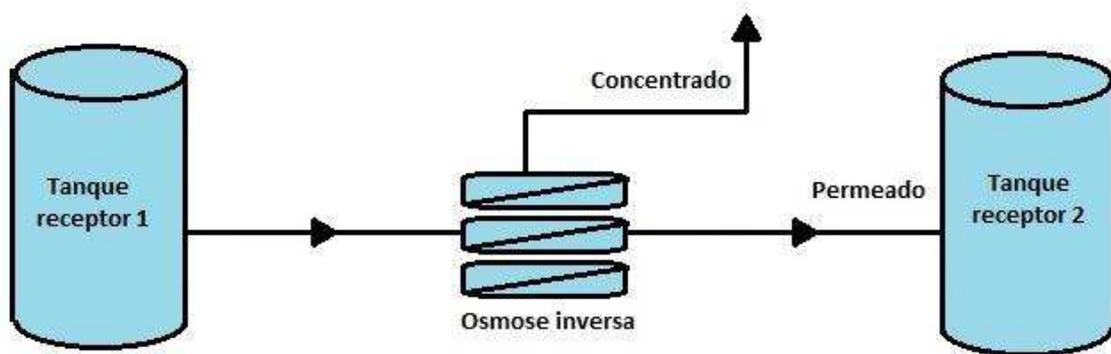


Figura 9 - Representação do sistema de dessalinização via osmose inversa.

Já na segunda fase foram coletadas alíquotas da solução na alimentação, no permeado e no concentrado a cada cinco minutos e realizadas análises físico-químicas de temperatura, pH e condutividade, foram recolhidos os valores de pressão e vazão do sistema de dessalinização.

Dessalinizador via osmose inversa: construído no âmbito do LABDES – UFCG é composto das seguintes unidades:

- Estrutura metálica;
- Painel de PVP;
- Quatro vasos de alta pressão reforçados;
- Quatro elementos de membranas em série do tipo FilmTec – BW30-2514;
- Dois rotômetros analógicos;
- Dois manômetros analógicos;
- Um elemento de filtro de cartucho;
- Uma chave de comando;
- Uma bomba de alta pressão.

Tanque receptor 2: tanque onde irá receber a água tratada.

Na Figura 10, o fluxograma mostra as atividades que seguiram cada experimento realizado em escala piloto.

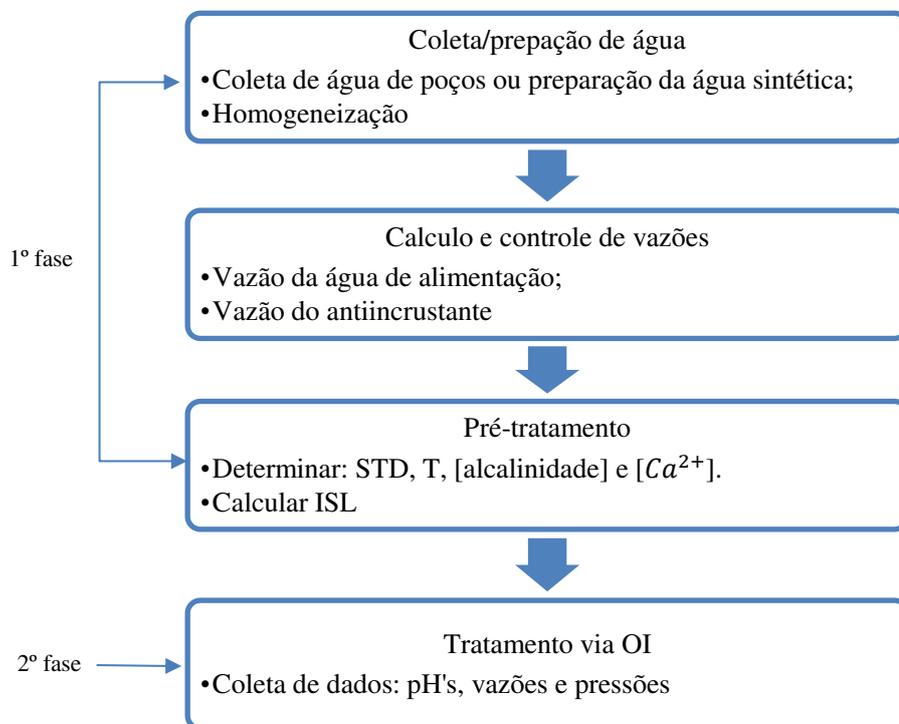


Figura 10 - Fluxograma de atividades seguidas nos experimentos de escala piloto.

Foram realizados 9 experimentos no SDP, 5 com o HCl como antiincrustante e 4 com o Flocon 260. A Tabela 8 exibe o número e dados de cada experimento realizado em escala piloto.

Tabela 8 - Dados dos experimentos em escala de piloto.

nº do experimento	Tipo de água	[alc.]	[Ca ²⁺]	Antiincrustante	pH anti.
12	Sintética	200	50	HCl	2,00
13	Sintética	500	50	HCl	2,00
14	Sintética	200	250	HCl	2,00
16	Poço	142	285	HCl	2,00
18	Poço	95	187	HCl	2,00
19	Sintética	200	50	Flocon 260	1,95
20	Sintética	500	50	Flocon 260	1,95
21	Sintética	200	250	Flocon 260	1,95
22	Poço	107	145	Flocon 260	1,95

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Foram avaliados e discutidos os resultados obtidos no processo da variação do ISL na água, pelo meio da adição dos antiincrustantes, e sua aplicabilidade a um sistema de dessalinização piloto via osmose inversa.

Inicialmente, são discutidos os resultados dos experimentos realizados em escala de bancada, onde se trabalhou apenas com soluções de HCl para o uso do mesmo como pré-tratamento para sistemas de membranas.

Posteriormente, é realizada a discussão dos resultados de experimentos com os mesmos tipos de meios aquosos, porém, realizados em um sistema piloto de membranas com o HCl, como antiincrustante versus o uso de um antiincrustante comercial, denominado Flocon 260.

4.1. EXPERIMENTOS EM ESCALA DE BANCADA

Os onze experimentos iniciais, onde trabalhou-se com águas sintéticas, antiincrustante HCl e em escala de bancada, os quais são intitulados de experimentos de 01 a 11. Para que seja possível uma análise da influência de cada parâmetro, fizeram-se experimentos e os compararam entre si, variando-se apenas um parâmetro por vez.

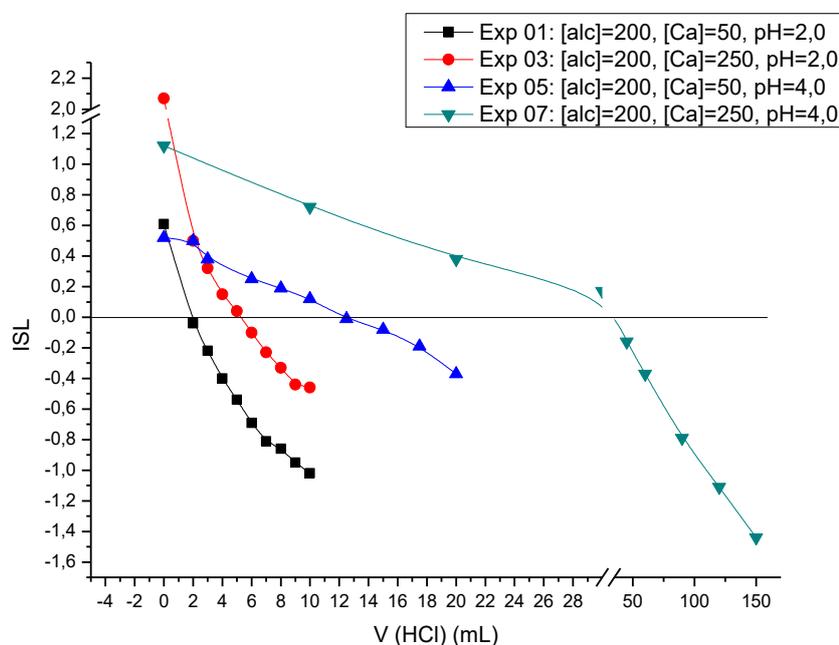


Figura 11 - Comparação da redução do valor do ISL, em função do incremento de HCl utilizado, para diferentes concentrações de cálcio da água e diferentes valores de pH do HCl, onde a concentração da alcalinidade da água foi fixada no valor de 200mg/L de CaCO_3 .

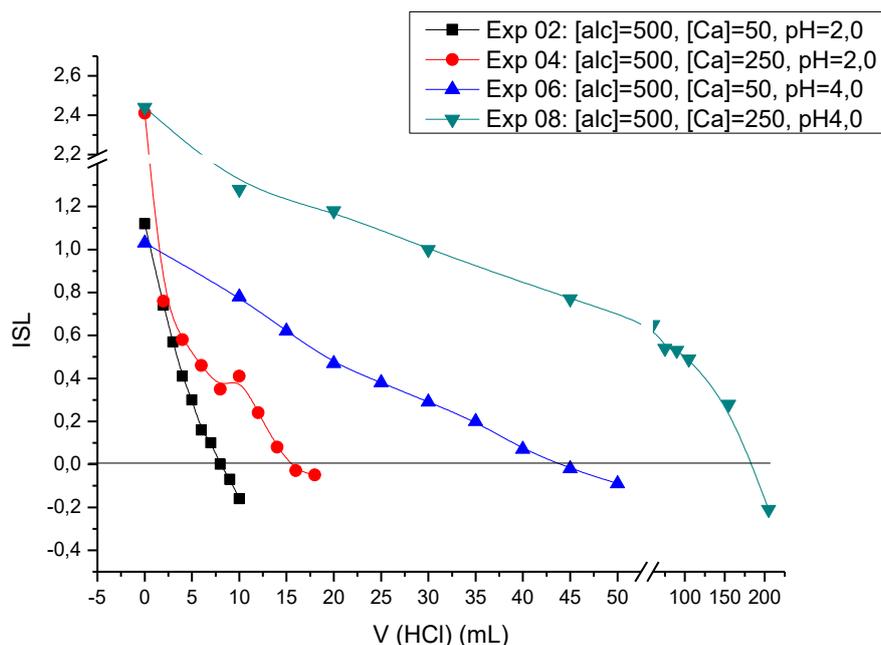


Figura 12 - Comparação da redução do valor do ISL, em função do incremento de HCl utilizado, para diferentes concentrações de cálcio da água e diferentes valores de pH do HCl, onde a concentração da alcalinidade da água foi fixada no valor de 500mg/L de CaCO₃.

Nas Figuras 11 e 12 é possível comparar experimentos e fazer um estudo da influência da concentração de cálcio – [Ca²⁺] da amostra e do pH da solução de Ácido Clorídrico (HCl) a ser utilizado no tratamento químico, para as águas estudadas com concentração de alcalinidade fixa. No primeiro momento, Figura 11, a água em questão tem um perfil menos básica, apresentando 200mg/L de CaCO₃ e no segundo momento, Figura 12, águas com um perfil de alcalinidade mais elevado, 500mg/L de CaCO₃.

Pode-se ver o efeito da [Ca²⁺], quando se compara os experimentos que possuem concentração de cálcio igual a 50 mg/L, percebe-se que é necessário um incremento menor de HCl, para que o Índice de Saturação de Langelier (ISL) alcance valores abaixo de zero, em comparação com os demais experimentos, onde [Ca²⁺] = 250 mg/L. Percebe-se que para águas de maior dureza há um aumento no fator C do ISL, conseqüentemente a necessidade de se utilizar dosagens mais elevadas de HCl.

O efeito do pH da solução de HCl pode-se verificar ao comparar os experimentos n° 01 e n° 03, onde a solução de HCl apresentava um pH = 2,0, com os experimentos n° 05 e 07, dessa vez o HCl com o pH = 4,0, respectivamente. Igualmente, na Figura 12, ao comparar o experimento de n° 02 com o experimento de n° 06, e o experimento de n° 04 com n° 08. É

possível concluir que quanto menor o pH da solução de HCl menor será o volume necessário para que o Índice de Saturação de Langelier chegue a valores abaixo de zero.

Nas Figuras 13 e 14 é possível comparar experimentos e fazer um estudo da influência da variação da concentração da alcalinidade – [Alc] da amostra e do pH da solução de Ácido Clorídrico (HCl) a ser utilizado no tratamento químico para as águas estudadas com concentração de cálcio fixa.

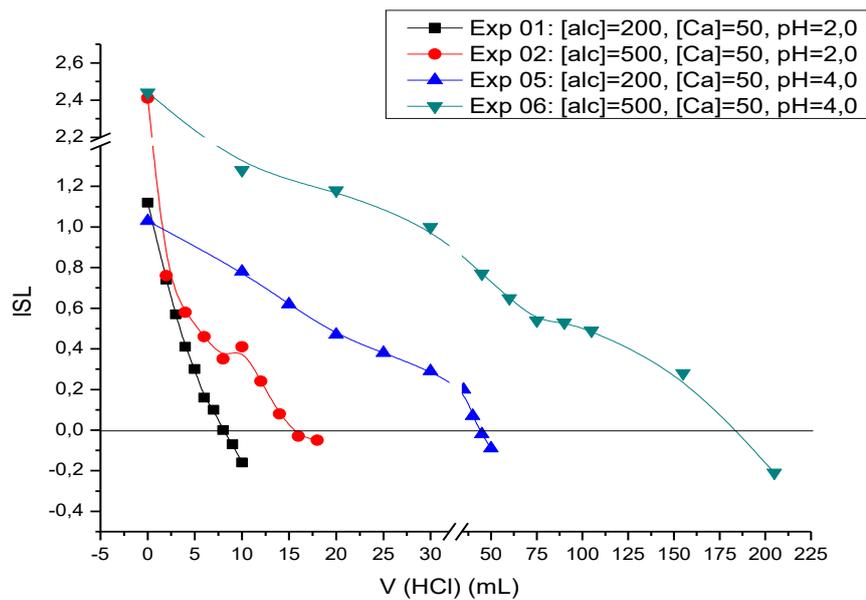


Figura 13 - Comparação da redução do valor do ISL, em função do volume de HCl utilizado, para diferentes concentrações de alcalinidade da água e diferentes valores de pH do HCl, onde a concentração de cálcio da água foi fixada no valor de 50mg/L.

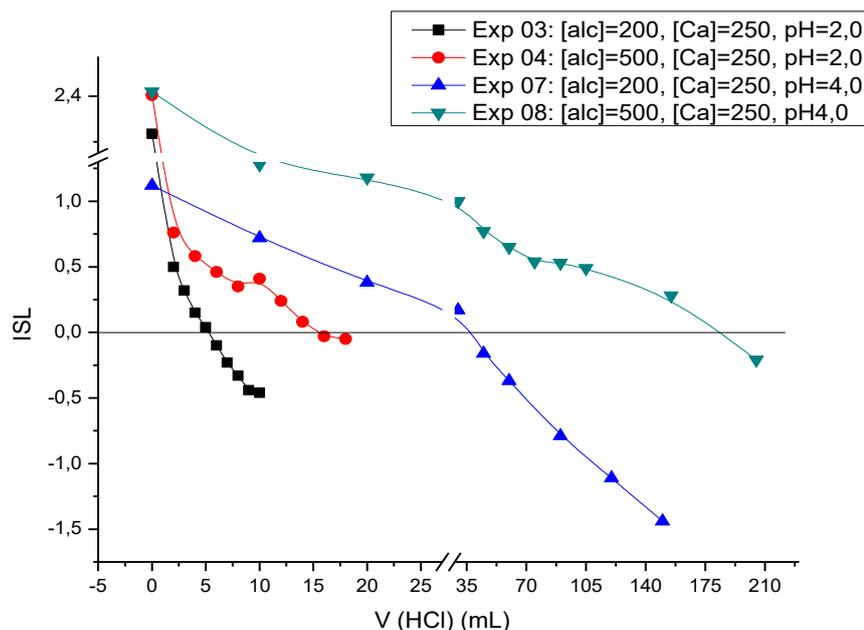


Figura 14 - Comparação da redução do valor do ISL, em função do volume de HCl utilizado, para diferentes concentrações de alcalinidade da água e diferentes valores de pH do HCl, onde a concentração de cálcio da água foi fixada no valor de 250mg/L.

Pode-se ver o efeito da [Alcalinidade] ao comparar os experimentos que possuem concentração de alcalinidade igual a 200 mg/L de CaCO_3 , percebe-se que é necessário um incremento menor de HCl, para que o Índice de Saturação de Langelier (ISL) alcance valores abaixo de zero, em comparação com os demais experimentos, onde [alc.] = 500 mg/L de CaCO_3 . Isto acontece devido ao equilíbrio do $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$:



quanto maior a concentração da alcalinidade, ou seja $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$, maior a quantidade de H^+ para equilibrar a equação.

Nas Figuras 15 e 16 é possível comparar experimentos e fazer um estudo da influência da variação da concentração do cálcio e da alcalinidade das águas. Onde a solução de Ácido Clorídrico utilizada como tratamento químico possuía pH = 2,00 para os quatro primeiros experimentos e para os seguintes pH = 4,00.

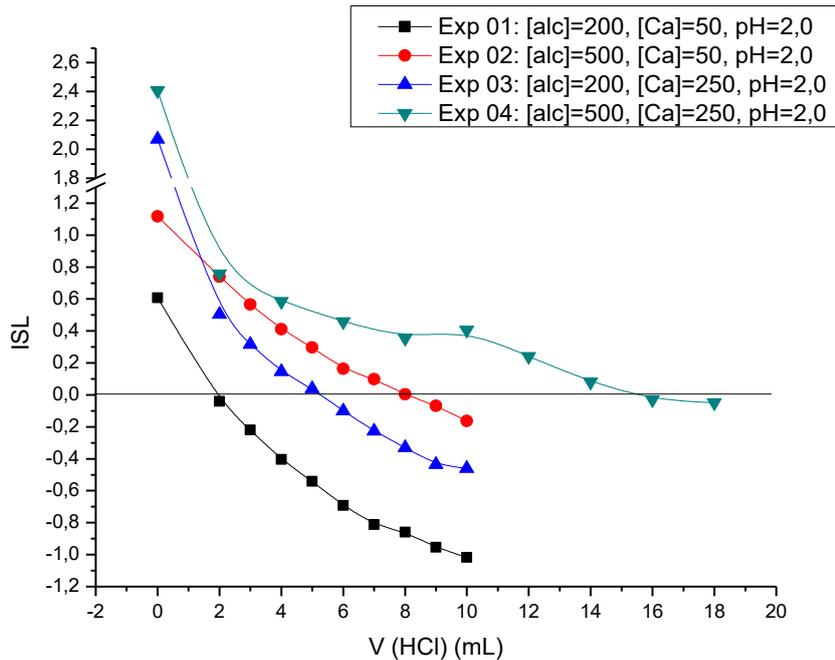


Figura 15 - Comparação da redução do valor do ISL em função do volume de HCl para diferentes concentrações de cálcio e alcalinidade da água, onde a solução de HCl utilizada foi com o pH = 2,00 para todos os experimentos.

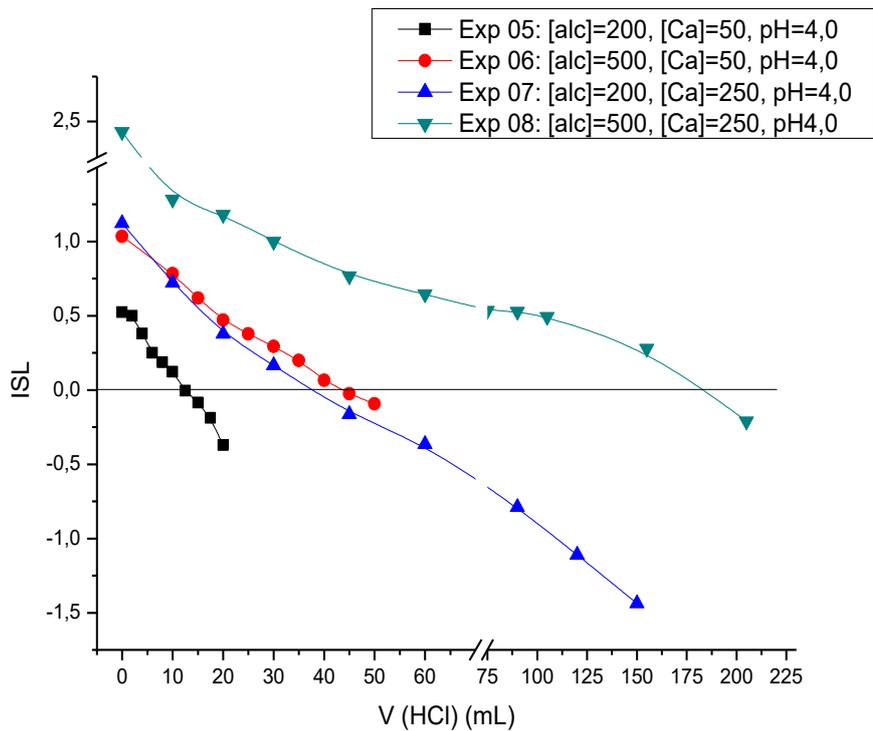


Figura 16 - Comparação da redução do valor do ISL em função do volume de HCl para diferentes concentrações de cálcio e alcalinidade da água, onde a solução de HCl utilizada foi com o pH = 4,00 para todos os experimentos.

O equilíbrio dos íons $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ faz com que quanto maior a concentração de H^+ (menor pH), adicionada na solução, menor o valor do ISL. Ou seja, nos experimentos em que

utilizou-se uma solução de ácido clorídrico com pH maior, menor concentração de H⁺e consequentemente, maior volume a ser adicionado para o que ISL da água caia para valores abaixo de zero.

Destes 11 experimentos, foi realizada uma análise de variância (ANOVA), cujos resultados estão apresentados na Tabela 9. É possível observar que os parâmetros que apresentam influência estatisticamente significativa na diminuição do ISL foram: a alcalinidade, a concentração de cálcio, o pH do HCl e a combinação da alcalinidade com o pH do HCl, para um intervalo de confiança de 95%.

Tabela 9 - Análise de variância (ANOVA).

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F	P
[alc.]	1	1,08781	1,08781	108778,12	0,000
[Ca²⁺]	1	0,62161	0,62161	6216,12	0,000
pH	1	2,13211	2,13211	21321,12	0,000
[alc.]* [Ca²⁺]	1	0,00101	0,00101	10,13	0,086
[alc.]*pH	1	0,03251	0,03251	325,12	0,003
[Ca²⁺]*pH	1	0,00011	0,00011	1,13	0,400
[alc.]*[Ca²⁺]*pH	1	0,00151	0,00151	15,13	0,060
Curvature	1	1,47153	1,47153	14715,31	0,000
Error	2	0,00020	0,00010		
Total	10	5,34842			

Esse comportamento também pode ser visualizado quando se analisa o efeito padronizado no diagrama de Pareto, na Figura 17.

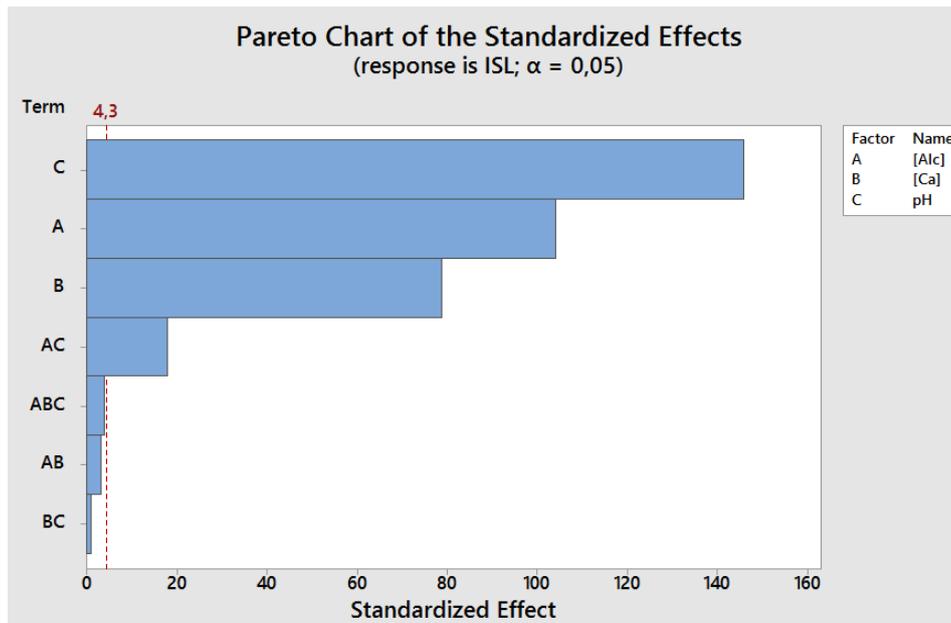


Figura 17 - Gráfico de Pareto.

Para os 11 primeiros experimentos, o modelo matemático codificado para o percentual do ISL, considerando as variáveis estatisticamente significativas em nível de 95% de confiança, e para um $R^2=0,95$ é apresentado pela Equação 20.

$$ISL = - 2,9767 + 0,003433 [Alc] + 0,002200 [Ca^{2+}] + 0,6225 \text{ pH} - 0,000288 + 0,82125 \text{ Ct Pt} \quad (20)$$

Realizou-se mais dois experimentos em escala de bancada onde foi utilizado águas *in natura*, os quais tem nomenclatura de experimento nº 15 e nº 17, no primeiro experimento foi utilizada água proveniente de um poço na comunidade de Uruçú e no segundo foi utilizada a mesma sendo diluída com água da torneira numa proporção de 2:1. A Figura 18 representa os dados do experimento nº 15, onde a água apresentava um pH de 8,54 e as concentrações iniciais de alcalinidade e de cálcio na água era de 142 mg/L de $CaCO_3$ e de 285 mg/L de $CaCO_3$, respectivamente, deixando o ISL em torno de 1,32. É possível verificar o comportamento do ácido clorídrico no pré-tratamento, onde tem-se a remoção das concentrações de cálcio, alcalinidade e do STD em função do volume de ácido adicionado, pode-se observar também o comportamento do pH e do ISL da água em função deste volume. Ainda sobre a Figura 18, é possível ver que, com a adição de 8 mL de ácido clorídrico o pré-tratamento já surtia efeito na água, pois o ISL se encontrava abaixo de zero.

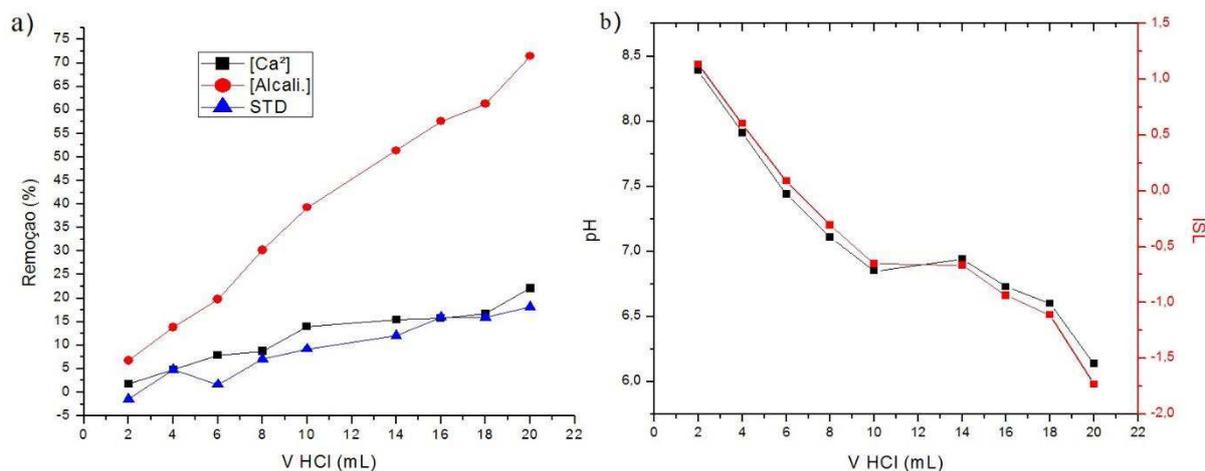


Figura 18 - Experimento n° 15: a) remoção das concentrações de cálcio, alcalinidade e do STD em função do volume de ácido adicionado. b) comportamento do pH e do ISL da água em função do volume de ácido adicionado.

Através da comparação dos experimentos de bancada realizados com os dois tipos de água, é possível verificar que com águas *in natura* houve redução da [Ca²⁺], [alc.] e STD, assim como nos experimentos usando água sintética. A remoção de cálcio pode ser explicada devido à diluição que a água sofre ao adicionar a solução de ácido na mesma.

Ainda sobre os experimentos em escala de bancada, pode-se fazer uma comparação do comportamento do HCl como antiincrustante em uma água sintética, experimento n° 03, e em uma água *in natura*, experimento n° 15, pois as duas águas possuíam condições bastante parecidas entre si: [Ca²⁺] = 250 mg/L de CaCO₃, [alc.] = 250 mg/L de CaCO₃, pH = 9,11, dando um ISL = 2,00 para o experimento n° 03 e [Ca²⁺] = 142 mg/L de CaCO₃, [alc.] = 285 mg/L de CaCO₃, pH = 8,54 dando um ISL = 1,40 para o experimento n° 15. Na Figura 19 é possível ver o comportamento do ISL em função do volume de ácido clorídrico adicionado na água para os experimentos n° 03 e 15.

Para os dois experimentos, podemos concluir que o HCl como antiincrustante funciona bem tanto para águas sintéticas como *in natura*, e que para os dois tipos de água a adição de 8 mL de ácido já era suficiente para o ISL ficasse abaixo de zero. Apesar de que para o experimento em que utilizou de água sintética o ISL ficou abaixo de zero com 6 mL de ácido, já para a água *in natura* foi necessário um volume um pouco maior. Este fato se deu, pois, águas *in natura* apresentam uma série de íons que podem reagir com o do ácido clorídrico, fazendo necessário o uso de um volume maior de HCl para que o objetivo seja atingido e o CaCO₃ seja diluído na água.

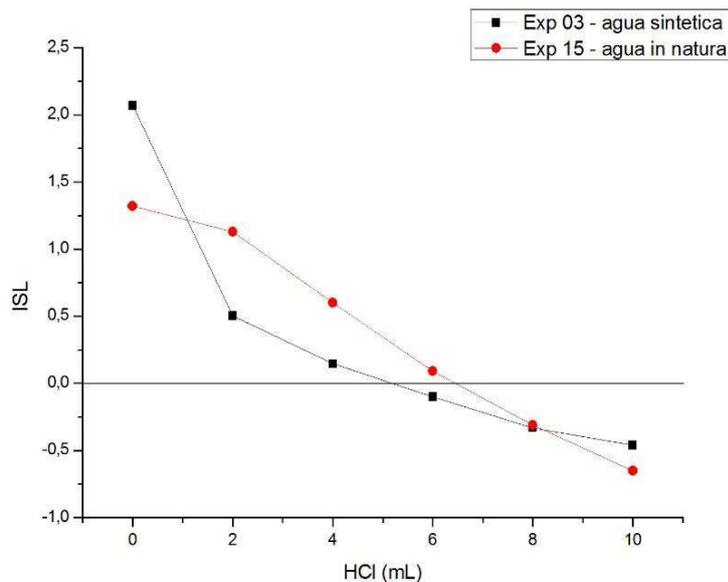


Figura 19 - ISL em função do volume de ácido clorídrico adicionado na água para os experimentos nº 03 e 15.

4.2. EXPERIMENTOS EM ESCALA PILOTO

Para os nove experimentos em escala piloto, onde foi utilizado um volume de 200L de água para cada batelada, cada experimento foi dividido em duas fases, onde a primeira consistia no pré-tratamento para prevenção de incrustação de carbonato de cálcio e a segunda no tratamento da água com osmose inversa. Nestes tipos de experimento utilizou-se dois tipos de antiincrustantes, o ácido clorídrico e o Flocon 260. Inicialmente serão mostrados os resultados dos experimentos que utilizaram o HCl e posteriormente o Flocon 260.

4.2.1. Utilizando HCl como antiincrustante

Avaliando-se os experimentos nº 01 ao 11, que foram realizados em bancada, escolheu-se os experimentos 01, 02 e 03, em seus pontos otimizados, por fornecerem uma melhor relação custo benefício em relação a introdução do HCl versus o ISL. Esses pontos, que estão representados na Figura 20, serviram como base para se aplicar um *scala up* para o sistema piloto, dando origem a três experimentos, os quais foram nomeados de nº 12, 13 e 14 e que foram realizados com o objetivo de verificar sua aplicabilidade em um sistema de dessalinização via osmose inversa de pequena capacidade.

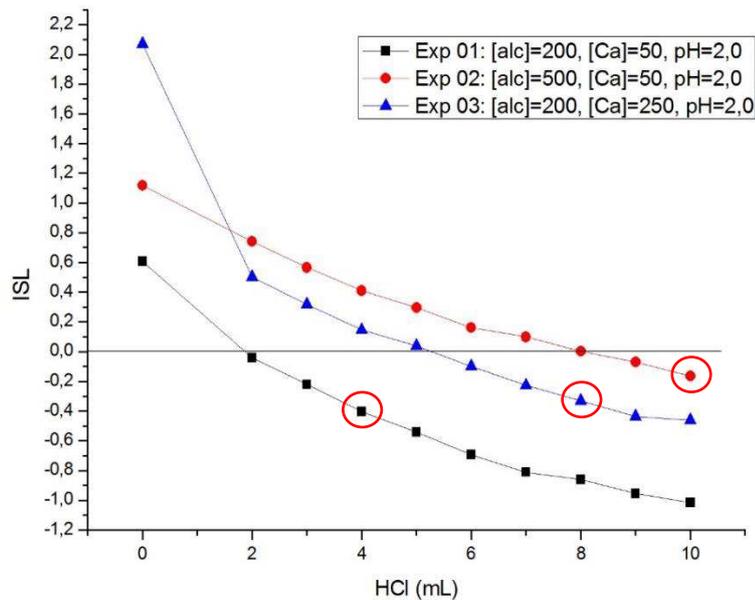


Figura 20 - Pontos escolhidos dos experimentos n° 01, 02 e 03, para ser replicado em escala piloto.

Para cada experimento em escala piloto, no pré-tratamento, foram calculados a vazão da água de alimentação e a vazão de antiincrustante dosado na água.

Tabela 10 - Vazão da água de alimentação e de ácido clorídrico nos experimentos n° 12, 13, 14.

n° do experimento	$Q_{\text{água}} \text{ (mL.s}^{-1}\text{)}$	$Q_{\text{antiinc.}} \text{ (mL.s}^{-1}\text{)}$
12	50	2,00
13	20	2,20
14	25	1,83

Durante todo o pré-tratamento foi monitorado o pH, a concentração de cálcio, concentração de alcalinidade, STD e, conseqüentemente, o ISL das águas para visualizar o efeito da dosagem de ácido clorídrico na água de alimentação. Na Figura 21, é possível visualizar o comportamento destes parâmetros, durante o experimento n°12, medidos ao decorrer da dosagem do HCl.

Já no primeiro momento é possível notar que há uma redução nas concentrações de cálcio e alcalinidade, assim como o pH e no ISL, e um aumento no STD.

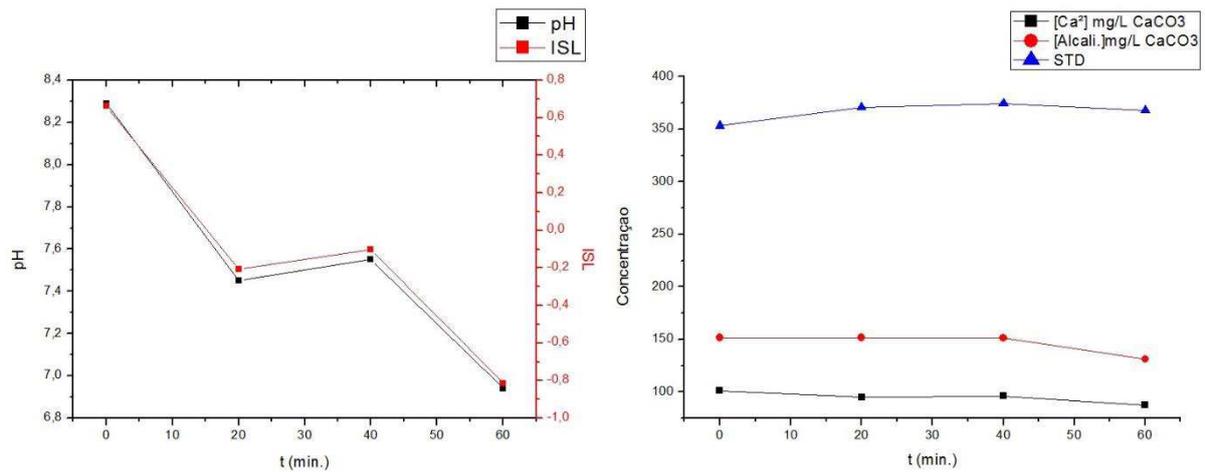


Figura 21 - Comportamento da água durante o pré-tratamento, no experimento nº 12.

A Figura 22 mostra os resultados de dados coletados na primeira fase (pré-tratamento da água) dos experimentos nº 12 ao nº 14 e é possível verificar a relação do pH da água com o ISL da mesma. No experimento nº 12 a dosagem do ácido clorídrico foi o suficiente para que não ocorresse incrustação nas membranas (valores ficaram abaixo de zero), porém, nem em todos os experimentos isto foi possível. No experimento nº 13 o Índice de Saturação de Langelier ficou aproximadamente entre 0,3 e 0,0 e no nº 14 ficou entre 0,1 e -0,2 .

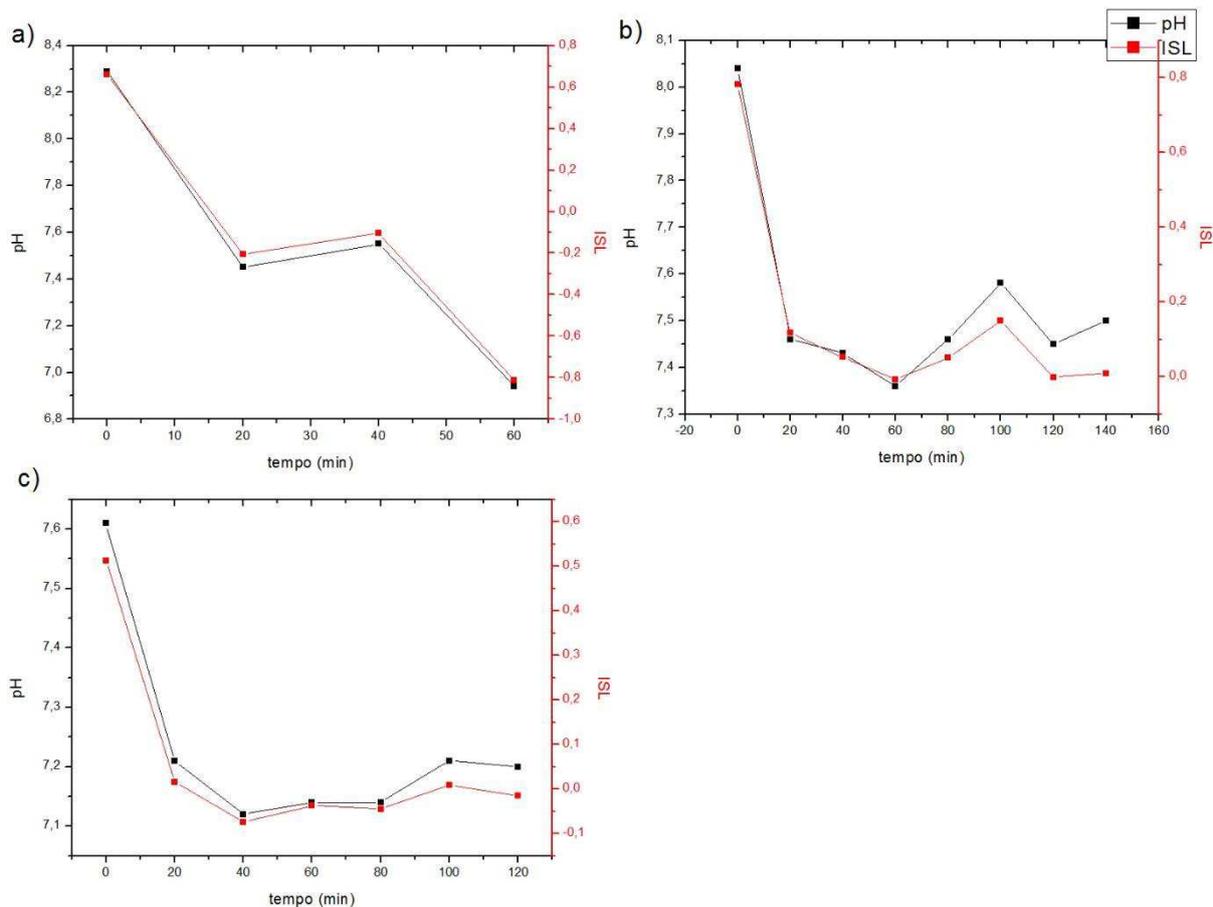


Figura 22 - pH e ISL na água antes e durante o pré-tratamento. a) experimento nº 12; b) experimento nº 13; c) experimento nº 14.

Este fato pode ser explicado pelo grande volume de água trabalhado em escala de piloto faz com que os sais adicionados na água preparada não se dissolvam por completo, deixando a água não tão homogênea o quanto se é desejado ou pelo ponto escolhido em cada experimento de escala de bancada não ter sido tão abaixo quanto se deveria, ou pela água preparada no experimento piloto ter ficado com a concentração de sais pouco maior do que as águas em que foram realizados experimentos em escala de bancada.

O mesmo foi feito para águas *in natura*. Dos dois experimentos realizados em escala de bancada (nº 15 e 17) foi escolhido um ponto de cada e realizado em *scala-up*, os quais foram chamados de experimentos nº 16 e 18. Na Figura 23 é possível visualizar o comportamento do ISL em função de cada volume de ácido adicionado e o ponto escolhido a ser realizado em escala de piloto.

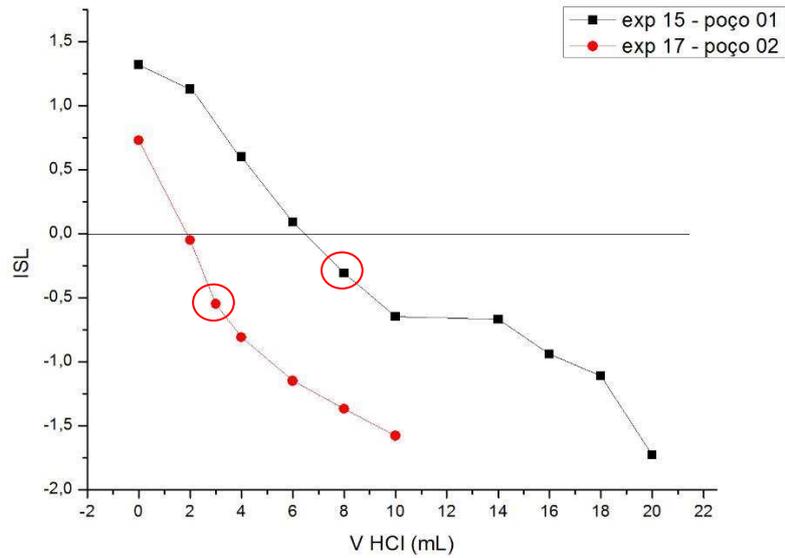


Figura 23 - Pontos escolhidos dos experimentos nº 15 e 17, para ser replicado em escala piloto.

Após calcular vazões da corrente de alimentação e de dosagem do antiincrustante, Tabela 11, foi realizado o pré-tratamento.

Tabela 11 - Vazão da água de alimentação e de ácido clorídrico nos experimentos nº 16 e 18.

nº do experimento	Q _{água} (mL.s ⁻¹)	Q _{antiinc.} (mL.s ⁻¹)
16	25	2,00
18	50	1,50

A Figura 24 mostra como se comportou o ISL e o pH dos dois experimentos, apesar da diminuição pH para os experimentos 16 e 18. Eles não foram significativos na redução dos valores de ISL, comparando-se com os experimentos de bancada para o mesmo tipo de água. Todavia os resultados dos ISL ao longo dos experimentos tendem se aproximar de zero.

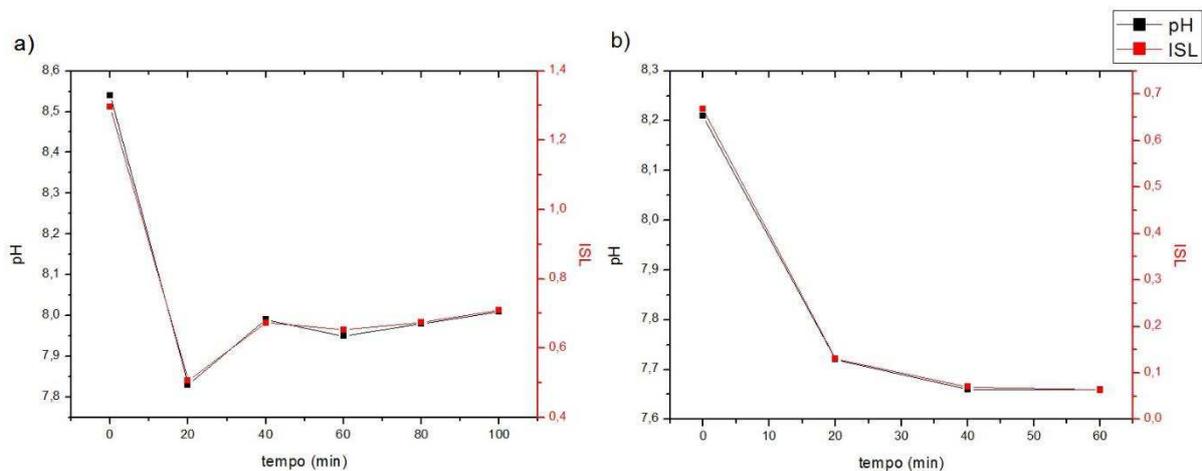


Figura 24 - pH e ISL na água antes de durante o pré-tratamento. a) experimento nº 16; b) experimento nº 18.

Existem parâmetros que podem contribuir para o ISL não se apresentar negativo, os quais são os efeitos de mistura ao longo da linha do sistema de dessalinização e o pH da solução de HCl variar em função da temperatura. Fato este, bastante significativo, considerando que a temperatura da água de alimentação poderá variar com o aquecimento do bombeamento durante o processo.

Durante a segunda fase, em que consiste no tratamento via osmose inversa, dos experimentos em escala piloto foi colhido dados de vazões e pressão de alimentação e então calculado a recuperação de cada experimento ao longo de uma hora.

A Figura 25 mostra os valores da recuperação do sistema em função da pressão de alimentação para experimento. É possível observar que para os experimentos onde se fez uso de água de poço a recuperação foi menor e a pressão de alimentação maior, para os dois tipos de água, in natura e sintética, é possível observar que quando a pressão de alimentação aumentava a recuperação aumentava também, uma vez que a recuperação depende da pressão que se é aplicada ao sistema, porém nas águas in natura a recuperação não era tão boa, o que pode ocorrer devido à presença de outros sais presentes.

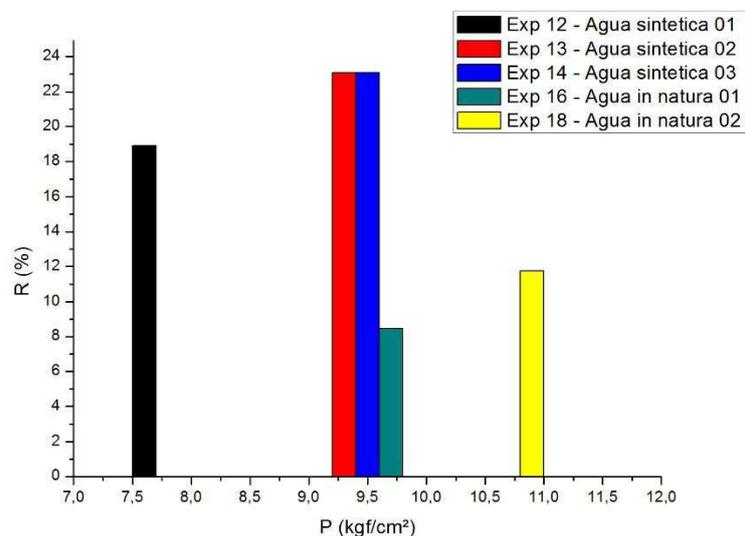


Figura 25 - Recuperação do sistema para cada experimento em escala piloto, quando utilizou HCl como antiincrustante.

4.2.2. Utilizando Flocon 260 como antiincrustante

Inicialmente trabalhou-se com águas sintéticas, onde foram realizados três experimentos, nomeados de experimentos nº 19, nº 20 e nº 21, onde suas condições iniciais,

como concentração de cálcio e concentração de alcalinidade foram iguais aos dos experimentos nº 12, 13 e 14, respectivamente. As vazões das correntes de alimentação e de dosagem do Flocon destes experimentos foram iguais aos do nº 12, 13 e 14 para que fosse possível comparar o uso do ácido clorídrico como antiincrustante com o Flocon 260 nas águas. Posteriormente foi realizado um experimento com água *in natura* o qual foi nomeado de nº 22. As vazões usadas no experimento foram iguais ao do nº18. A Tabela 12 mostra qual o valor das vazões em cada batelada realizada.

Tabela 12 - Vazão da água de alimentação e de ácido clorídrico nos experimentos 19, 20, 21 e 22.

nº do experimento	Q _{água} (mL.s ⁻¹)	Q _{antiinc.} (mL.s ⁻¹)
19	50,00	2,00
20	20,00	2,20
21	22,75	1,83
22	50,00	1,50

Para todos os experimentos realizados com o antiincrustante comercial foi utilizado uma diluição de 10%, pois é o máximo de diluição recomendado pelo fabricante. A solução apresenta um pH de 1,95.

Na Figura 26, é possível visualizar o comportamento do pH, da concentração de cálcio, da concentração de alcalinidade, STD e, conseqüentemente, o ISL das águas para visualizar o efeito da dosagem do Flocon na água de alimentação destes parâmetros, durante todo o experimento nº19, medidos ao decorrer da dosagem do antiincrustante. Já no primeiro momento é possível notar que o há uma redução em todos estes parâmetros ao decorrer do pré-tratamento. O mesmo foi observado nos experimentos nº 20, 21 e 22.

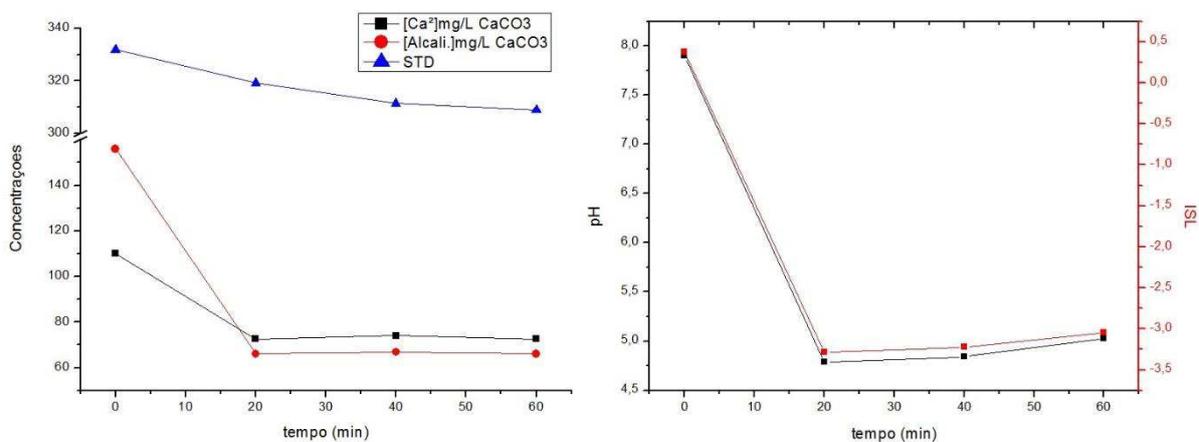


Figura 26 - Comportamento da água durante o pré-tratamento, no experimento nº 19.

Através da comparação dos experimentos nº 19, 20 e 21 com o nº 12, 13 e 14, respectivamente, é possível ver o comportamento do HCl e do Flocon 260 com águas sintéticas, pois nestes experimentos as águas apresentavam condições iguais entre si, onde só foi modificado o tipo de antiincrustante utilizado.

As águas utilizadas nos experimentos nº 12 e 19 possuíam uma concentração inicial de cálcio igual a 50 mg/L de CaCO_3 e alcalinidade igual a 200 mg/L de CaCO_3 , onde o sistema operava com as mesmas condições de vazões da água de alimentação e de dosagem de antiincrustante. A Figura 27 mostra como se comportou o ISL para os dois experimentos.

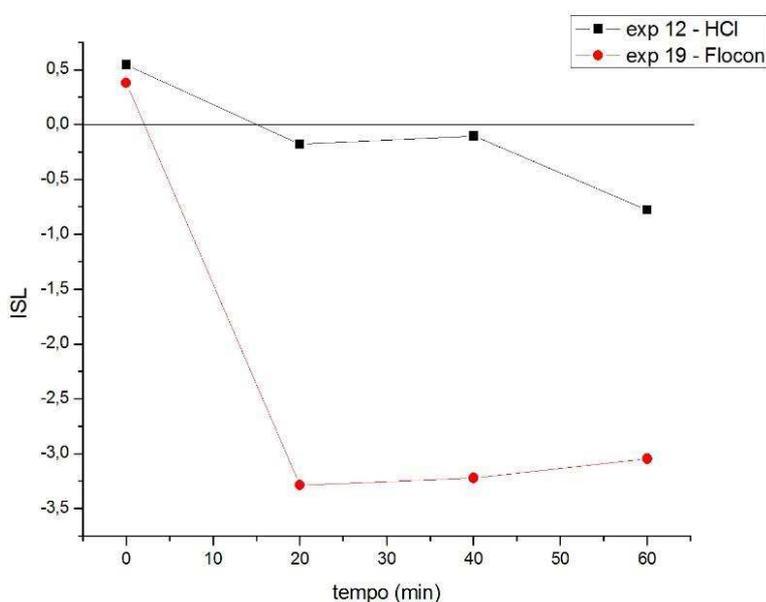


Figura 27 - Comparando o uso de HCl com o Flocon para águas com $[\text{Ca}^{2+}] = 50 \text{ mg/L}$ de CaCO_3 , $[\text{alc.}] = 200 \text{ mg/L}$ de CaCO_3 .

No teste que utilizou o HCl o Índice de Saturação de Langelier atingiu valores abaixo de zero, porém como o antiincrustante comercial esses valores foram bem mais baixos, o que não se é tão desejado, pois águas que possuam ISL entre -2 e -5 pode haver uma corrosão moderada e para valores abaixo de -5 uma corrosão severa. Para um pré-tratamento de antiincrustação de carbonato de cálcio utilizando o Flocon, seria necessário uma dosagem menor do mesmo na água de alimentação, pois estudos de Ang et al. (2016) mostrou que o antiincrustante excessivo pode alterar as propriedades de superfície da membrana. Este mesmo comportamento foi notado para as outras comparações feitas entre os dois antiincrustantes usados, quando utilizou de águas sintéticas.

Com água *in natura* foi realizado apenas um experimento utilizando o antiincrustante comercial, intitulado de nº 22. A Figura 28 representa o comportamento das variáveis durante todo o pré-tratamento da água.

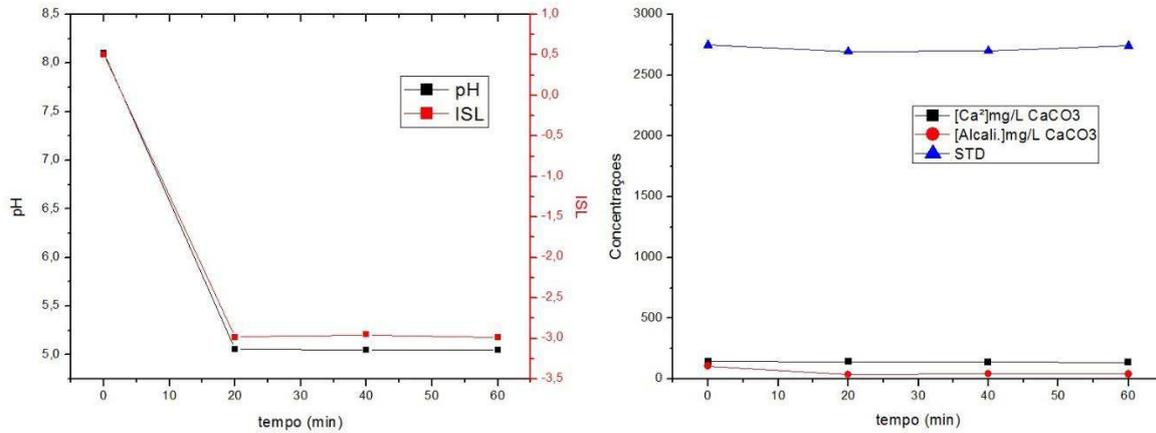


Figura 28 - Comportamento da água durante o pré-tratamento, no experimento nº 22.

Durante a segunda fase, em que consiste no tratamento via osmose inversa, dos experimentos em escala piloto foi coletados valores de vazões e pressões e pH's de cada corrente e então calculado a recuperação de cada experimento ao longo de uma hora.

A Figura 29 mostra os valores da recuperação do sistema em função da pressão de alimentação para experimento. É possível observar que para o experimento onde se fez uso de água de poço a recuperação foi menor e a pressão de alimentação maior, o que pode ocorrer devido à presente de outros sais presentes.

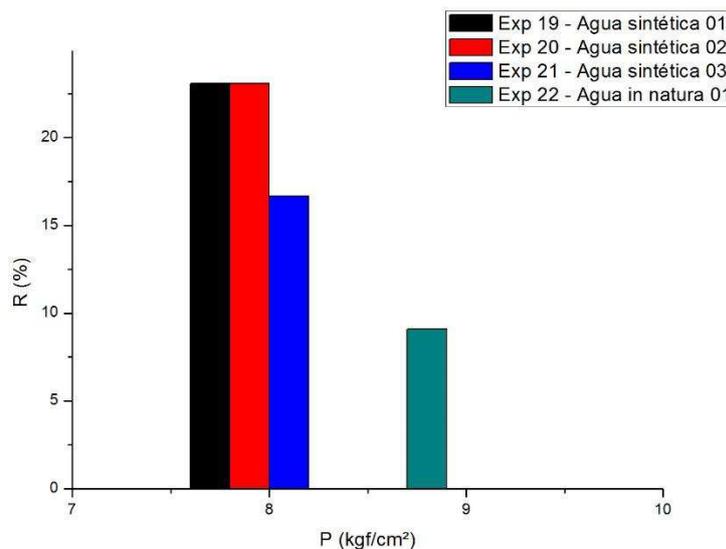


Figura 29 - Recuperação do sistema para cada experimento em escala piloto, quando utilizou Flocon 260 como antiincrustante.

4.3. ESTUDO FINANCEIRO: ÁCIDO CLORÍDRICO VERSUS FLOCON 260

No preparo de 9 L de solução de HCl com pH = 2,00 foi utilizado 10 mL de ácido clorídrico P.A. (para análise), já no preparo do mesmo volume de solução a 10% do Flocon 260 foi necessário um volume de 900 mL do produto comercializado.

A média de preços para os dois produtos no mercado é de R\$36,00 para 1L de HCl P.A. e de R\$94,00 para o Flocon 260.

Assim, o custo para preparar 9 L de cada uma das soluções utilizadas fica:

- Preparação do HCl com pH = 2,00:
 - 10 mL de HCl P.A. = R\$0,36
- Preparação do Flocon 260 a 10%:
 - 900 mL de Flocon 260 comercial = R\$84,6

Para que seja possível um estudo financeiro da viabilidade do ácido clorídrico versus Flocon 260 como antiincrustante de carbonato de cálcio em águas salobras, fez-se um teste utilizando água in natura onde foram separadas alíquotas de 5L de água e em cada uma foi adicionado uma quantidade de ácido clorídrico com pH = 2,00 ou Flocon 260 em solução de 10%. Em cada alíquota de água foi estudado o ISL. A Figura 30 mostra como foi o comportamento do Índice de Saturação de Langelier em função do volume adicionado na água, para os dois antiincrustantes.

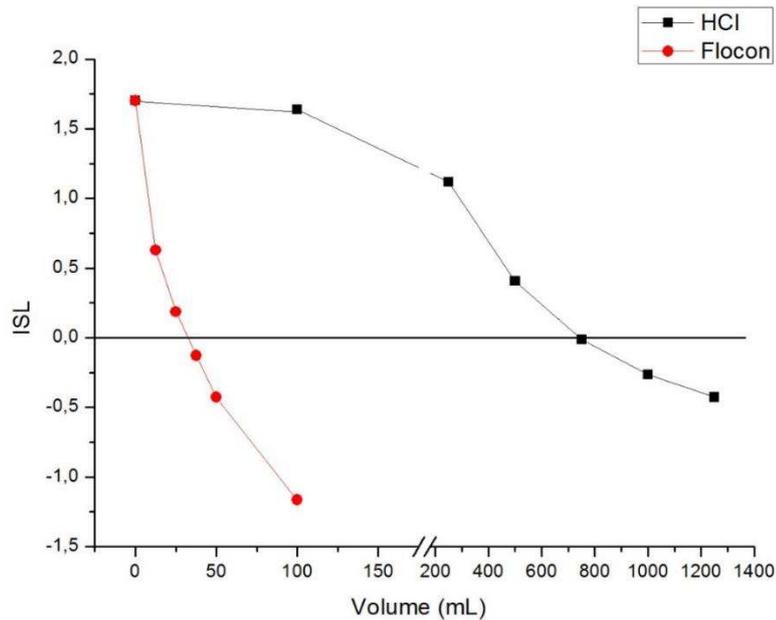


Figura 30 - Comportamento do ISL na água quando utilizado o HCl e quando utilizado o Flocon 260 como antiincrustante.

Quando se utilizou o HCl em solução como antiincrustante foi necessário um volume de 750 mL para o ISL alcançasse valores abaixo de zero, já quando se utilizou do Flocon 260 em solução de 10% foi necessário o volume de apenas 37,5 mL.

Utilizando a regra de três simples é possível chegar a valores que custara o pré-tratamento desta água quando se utiliza os dois tipos de antiincrustantes.

- Uso do HCl = R\$0,03 para a amostra de 5L de água;
- Uso do Flocon = R\$0,37 para a amostra de 5L de água

Sendo assim, o pré-tratamento com o uso de ácido clorídrico fica dez vezes mais barato que com o uso do antiincrustante comercial Flocon 260.

5. CONCLUSÕES

Com relação aos experimentos realizados em escala de bancada, utilizando águas sintéticas e *in natura* é possível concluir que:

- Para as águas que apresentam maior dureza há um aumento no fator C, conseqüentemente a necessidade de se utilizar dosagens mais elevadas de HCl;
- Quanto menor o pH da solução de HCl menor será o volume necessário para que o Índice de Saturação de Langelier chegue a valores abaixo de zero;
- Quanto maior a concentração da alcalinidade, ou seja $\text{CO}_3^{2-} / \text{HCO}_3^-$ em solução, maior a quantidade de H^+ , HCl, para que o ISL fique com valores abaixo de zero;
- Nas águas *in natura* geralmente é necessária uma quantidade maior de ácido clorídrico comparado com águas sintéticas, pois as águas de poços possuem uma série de íons, os quais podem reagir com HCl para equilibrar diversas reações;

Já nos experimentos realizados em escala de piloto, o HCl foi usado como antiincrustante nos dois tipos de água, foi possível concluir que:

- Nos experimentos onde trabalhou-se com águas sintéticas, quando se realizou o *scala-up* dos três experimentos, dois atingiram $\text{ISL} < 0$, apesar de se era esperado valores menores. Este fato pode ser explicado pelo grande volume de água que se é preparado para realização dos experimentos, os sais nela adicionado pode não dissolver por completo, deixando a água não tão homogeneizada como se é desejado para realização do experimento ou até mesmo ter ficado com concentrações pouco maior do que águas anteriormente utilizadas em experimentos de bancada.

Quanto aos experimentos que se fez uso do antiincrustante comercial Flocon 260 em solução de 10% é possível concluir:

- Em todos os experimentos atingiu-se valores de $\text{ISL} < 0$, que ficou bem abaixo do que quando se utilizou do HCl, o que pode causar corrosão em tubulações. Seria necessária uma dosagem menor do antiincrustante na linha, assim chegaria a valores desejáveis.
- Através de um teste utilizando água *in natura* o pré-tratamento com o uso de ácido clorídrico fica dez vezes mais barato que com o uso do antiincrustante comercial Flocon 260.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

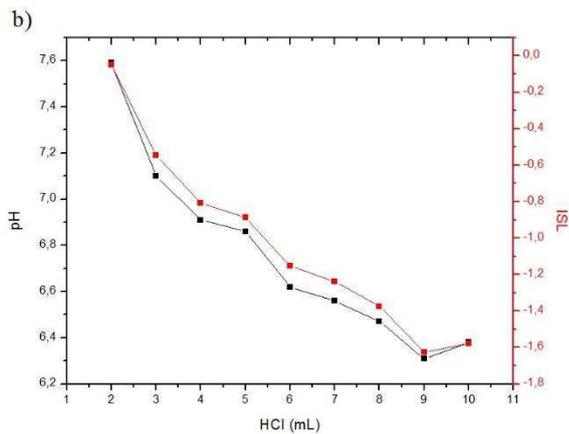
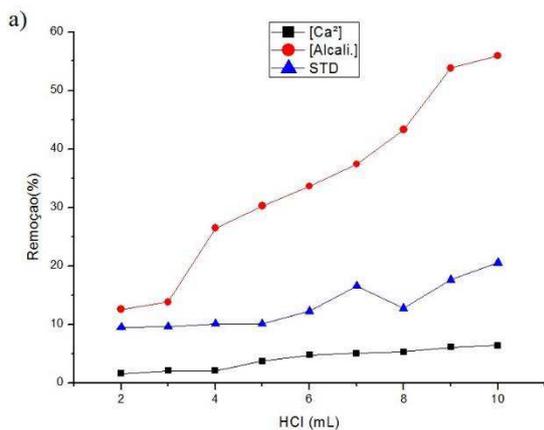
1. AMJAD, Z., Reverse Osmosis: Membrane Technology, Water Chemistry & Industrial Applications, Van Nostrand-Reinold, New York, 1992.
2. ANG, W.L., MOHAMMAD, A.W., BENAMOR, A., HILAL, N., LEO, C.P. **Hybrid coagulation–NF membrane process for brackish water treatment: Effect of antiscalant on water characteristics and membrane fouling.** Revista Desalination, n 393, 2016.
3. APHA, AWWA, WPCF. Standard methods for the examination of water and wastewater, 18 th edition. Washington DC.: American Public Health Association, 1998.
4. 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
5. CARTAXO J. de M. **Monitoramento do Pré-tratamento Químico do Sistema de Dessalinização da Comunidade do Marinho – PB.** 215f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2008.
6. CARTAXO J. de M.; FERREIRA W. B.; SILVA S. K. da S.; PEREIRA M. L. F.; SILVA J. N. da S.; MONTEIRO G. de S.; FRANÇA K. B. **Avaliação de técnicas de pré-tratamentos de águas salobras para fins de dessalinização via osmose inversa.** In: XIV Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas. 2006.
7. DOW CHEMICAL; **Filmtec Reverse Osmosis Technical Manual.** 2005.
8. DUARTE, L. R. **Estudo da Formação de Incrustações Carbonáticas/Ary Arai.** 48 f. Monografia (Curso de Engenharia de Petróleo), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.
9. FERRAZ, R. de C. **Avaliação de sistema alternativo de proteção contra a corrosão em circuito de água de refrigeração.** 92 f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais), Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-graduação e Pesquisa de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2007.
10. FILMTEC, **Tech Manual, Dow Chemical Company,** 1995.
11. GOOGLE MAPS. [http//mapas.google.com](http://mapas.google.com). Consulta realizada em 23/01/2017.
12. GRADES, E. des A. **Modelling and simulation of CO₂ release in multiple-effect distillers for seawater desalination.** Jordanien, 184 f. Dissertation (Doktor-Ingenieur).

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technische Fakultät der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg in Tafilah, 2004.

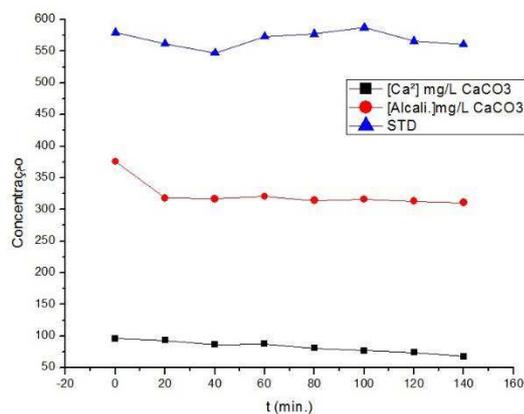
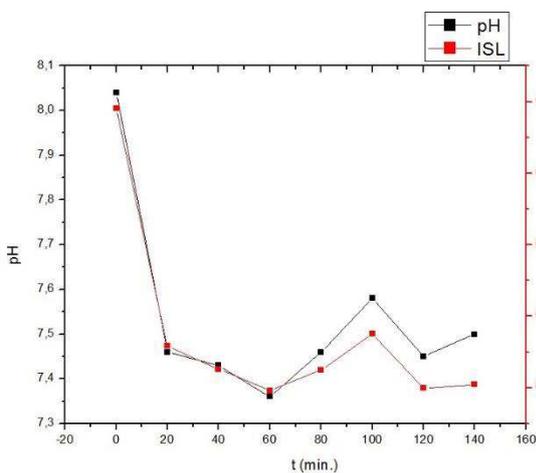
13. HABERT, A. C., BORGES, C. P. e NOBREGA, R., **Processos de Separação por Membranas**, 74 f. Monografia (Engenharia Química), COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 1997.
14. LYSTER, E., KIM, M., AU, J., COHEN, Y. **A method for evaluating antiscalant retardation of crystal nucleation and growth on RO membranes**. Journal of Membrane Science, n 364. 2010.
15. McNEILL, L. S. **Water quality factors influencing iron and lead corrosion in drinking water. Dissertation** 138 f. Tese (Doctor Degree in Civil and Environmental Engineering). Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University. Blacksburg, VA, USA, 2000.
16. MULDER, M., **Basic principle of membrane technology**, Kluwer Academic Publishers, 1991.
17. PENG, W.; ESCOBAR, I. C.; WHITE, D.B.; **Effects of water chemistries and properties of membrane on the performance and fouling – a model development study** Journal of Membrane Science, 238, 33-46, 2004.
18. REDONDO, J. **Brackish - Sea and wastewater desalination**. 2001.
19. SALMAN, M.A., AL-NUWAIBIT, G., SAFAR, M., AL-MESRI, A. **Performance of physical treatment method and different commercial antiscalants to control scaling deposition in desalination plant** . Revista Desalination, n 369, 2015.
20. SCHNEIDER, R.P., TSUTIYA, M.T., **Membranas filtrantes para o tratamento de água, esgoto e água de reuso**. ABES, 1ª ed., São Paulo, 2001.
21. SILVA, S. K. **Sistema de dessalinização da comunidade de Uruçu – São João do Cariri – PB: Análises, monitoramento e avaliação de um misturador para o uso do concentrado**. 122f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Campina Grande. 2008.
22. SILVEIRA, M. C., **Avaliação de sistema híbrido para dessalinização de águas salinas pelo processo de osmose inversa**. 90 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal da Paraíba, 1999.
23. SONG, Y., SU, B., GAO, X., GAO, C. **Investigation on high NF permeate recovery and scaling potential prediction in NF–SWRO integrated membrane operation** Revista Desalination, n 330, 2013.

24. SOUTO R. T., BRANDÃO F. G., MAGDA C. F. P., MARIA A. A. M. **Estudo comparativo de modelos de determinação da alcalinidade em amostras de água subterrânea.** In: Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, XVIII. Belo Horizonte, 2014.
25. 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.
26. TOMASZEWSKA, B., RAJCA, M., KMIĘCIK, E., BODZEK, M., BUJAKOWSKI, W., WATOR, K., TYSZER, M. **The influence of selected factors on the effectiveness of pre-treatment of geothermal water during the nanofiltration process.** Revista Desalination, n 406. 2017.
27. VROUWENVELDER, J.S., KAPPELHOF, J. W. N. M, HEIJMAN, S. G. J. et al. **Tools for fouling diagnostics of NF and RO membranes and assessment of the fouling potential of feed water.** Desalination, v. 157, p. 361-365, 2003.

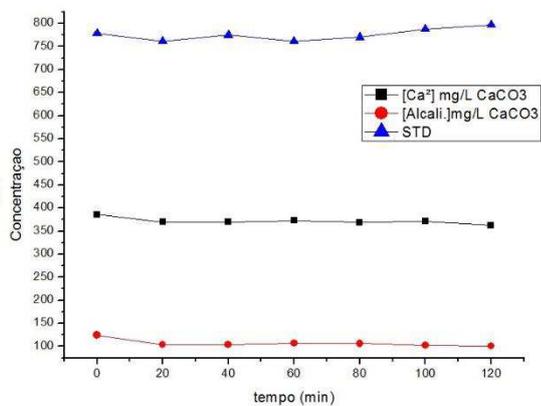
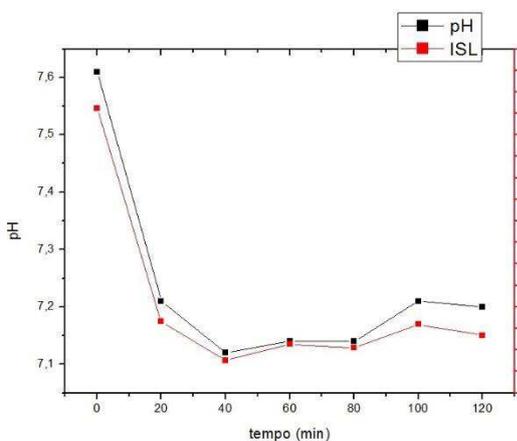
ANEXO A
Resultado de todos os experimentos realizados



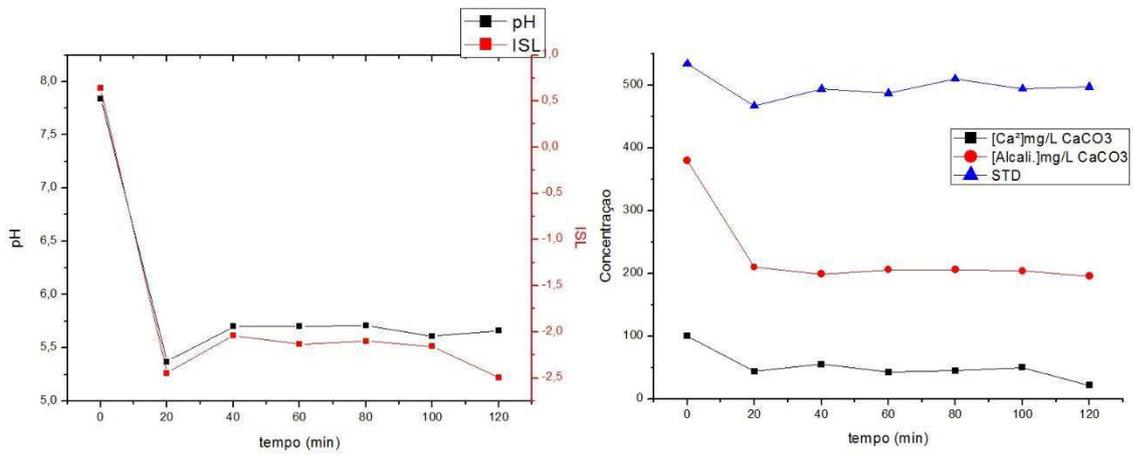
Experimento nº 17: a) remoção das concentrações de cálcio, alcalinidade e do STD em função do volume de ácido adicionado. b) comportamento do pH e do ISL da água em função do volume de ácido adicionado.



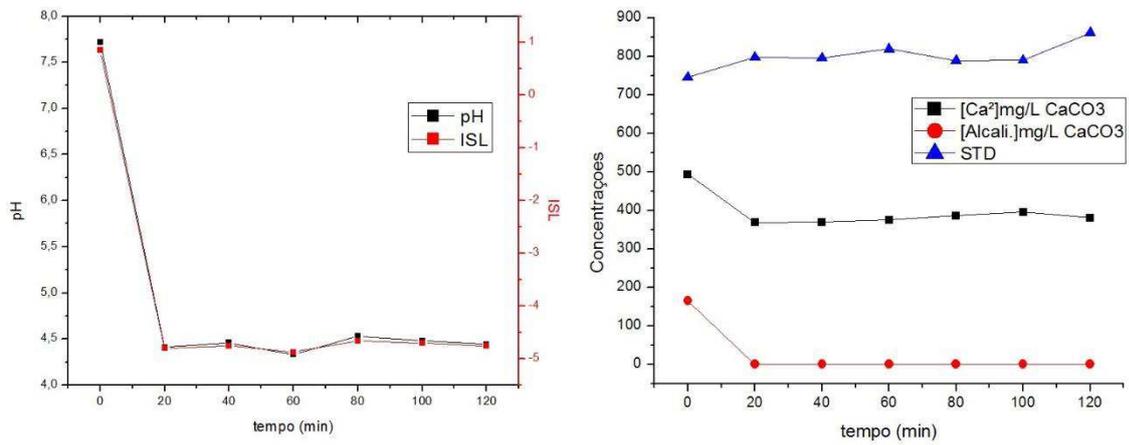
Comportamento da água durante o pré-tratamento, no experimento nº 13.



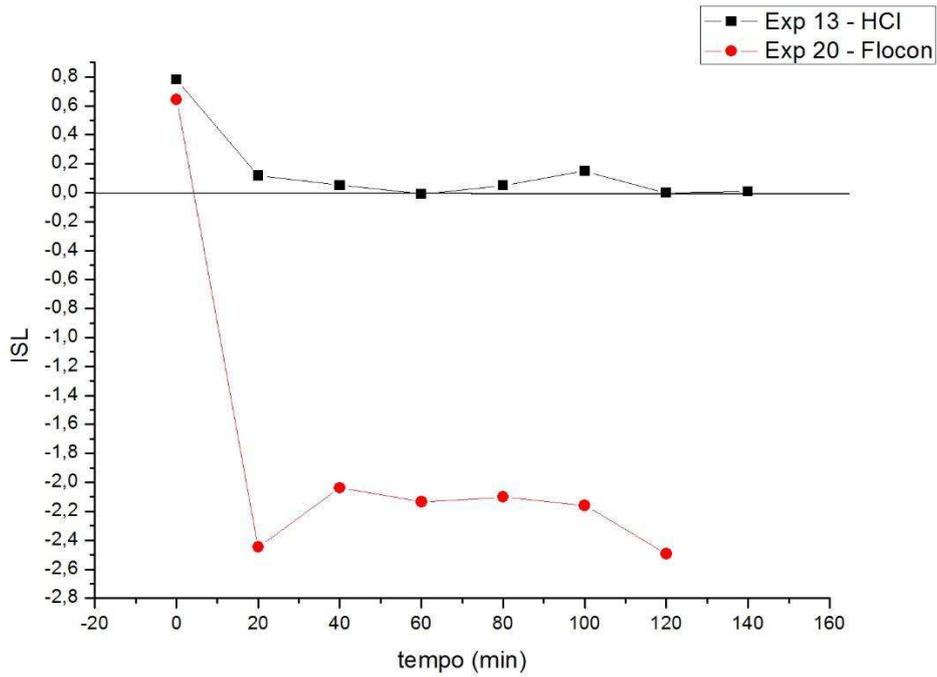
Comportamento da água durante o pré-tratamento, no experimento nº 14.



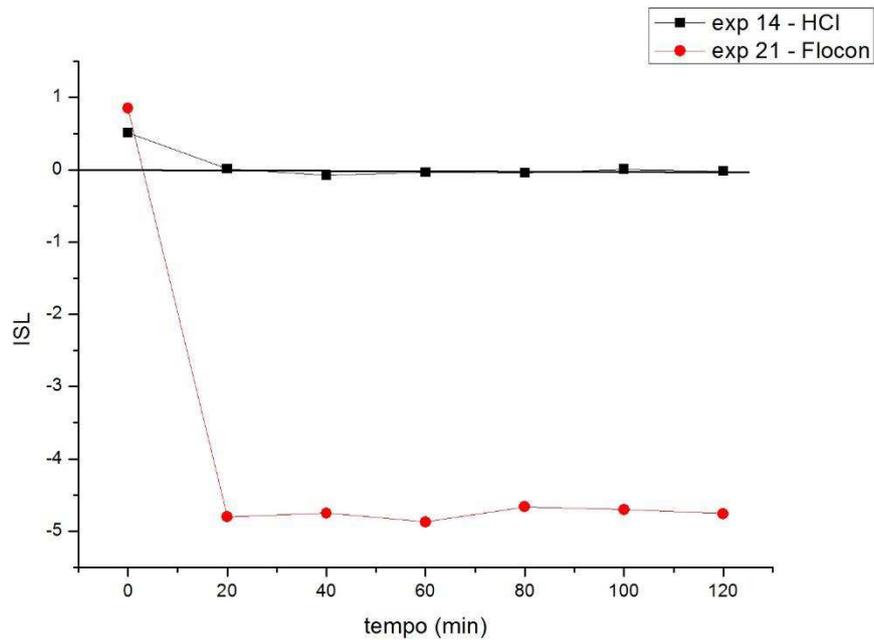
Comportamento da água durante o pré-tratamento, no experimento nº 20.



Comportamento da água durante o pré-tratamento, no experimento nº 21.



Comparando o uso de HCl com o Flocon para águas com $[Ca^{2+}] = 50 \text{ mg/L}$ de $CaCO_3$, $[\text{alc.}] = 500 \text{ mg/L}$ de $CaCO_3$.



Comparando o uso de HCl com o Flocon para águas com $[Ca^{2+}] = 250 \text{ mg/L}$ de $CaCO_3$, $[\text{alc.}] = 200 \text{ mg/L}$ de $CaCO_3$.