

# Osmose reversa: limpeza química em membranas de dessalinizadores do Ceará

**Horst Frischkorn**  
UFC  
cariri@ufc.br

**José Lucena da Rocha Neto**  
Petrobrás  
12jhg@bol.com.br

## Resumo

A superfície das membranas de osmose reversa é sujeita à incrustação de materiais que podem estar presentes na água de alimentação do dessalinizador, como óxidos de metais, compostos de cálcio, material orgânico e biológico. As incrustações da superfície da membrana manifestam-se no declínio da performance, baixa taxa de vazão do permeado e/ou elevada passagem de soluto. Aumento da diferença de pressão entre a alimentação e o lado do rejeito pode ser um efeito da incrustação. Tratamos membranas com soluções químicas para remoção das incrustações. Membranas em que foi efetuada limpeza química sem sucesso foram abertas para diagnóstico da origem do problema através de fotografia eletrônica obtida por microscopia eletrônica por varredura (MEV) e identificação dos elementos presentes por EDX (energy dispersion X-ray analysis).

**Palavras-chave:** Osmose reversa. Incrustações. Limpeza química.

## Abstract

The surface of membranes of reverse osmosis is subject to scaling of substances present in the feed water, such as metal oxides, calcium compounds and organic and biologic material. Deposits on the membrane surface manifest through a decline of performance, low permeate throughput and/or an increase of solute in the permeate. An increase in the difference of feed and concentrate pressures is normally observed. We treated membranes with these symptoms with chemical washings in order to remove incrustations. Membranes treated unsuccessfully were opened for analysis of the problem through electron scanning microscopy (ESM) and energy dispersion of X-rays (EDX) for identification of elements present in the incrustations.

**Keywords:** Reverse osmosis. Scaling. Chemical washings.

## 1 Introdução

No Nordeste brasileiro predomina o clima semi-árido, que causa uma elevada salinidade das águas. Atualmente, com o domínio das tecnologias de dessalinização, especialmente da osmose reversa, tornou-se viável a exploração do potencial de águas subterrâneas para o consumo humano, tornando certas regiões mais competitivas. Porém, a falta de experiência com este tipo de equipamento e as peculiaridades na composição química das águas subterrâneas da região levam a uma redução da vida das membranas, aumentando drasticamente os custos e desacreditando o método. Com exceção de poucos trabalhos acadêmicos (PESSOA, 2000; CAVALCANTE, 2003; DUTRA, 2004; ROCHA NETO, 2005), não foram feitas pesquisas no Ceará para elucidar o problema.

Neste trabalho pretende-se caracterizar os depósitos que reduzem a eficiência da membrana e fazer análises físico-químicas e bacteriológicas dos depósitos que incrustam as membranas de osmose reversa, bem como, divulgar uma metodologia de limpeza e manutenção das membranas para aumentar sua vida útil (expectativa de vida).

### 1.1 Osmose reversa

No processo de osmose o solvente flui, através de uma membrana semipermeável, de uma solução de baixa concentração para uma mais concentrada, até que a elevação da pressão estática (“pressão osmótica”) no lado do concentrado impede o fluxo. A osmose reversa inverte o processo e a direção de fluxo d’água, aplicando, sobre a solução mais concentrada, uma pressão maior que a pressão osmótica. Desta maneira, água de baixa concentração salina é retirada de uma solução salina. Este processo é mostrado na Fig. 1.

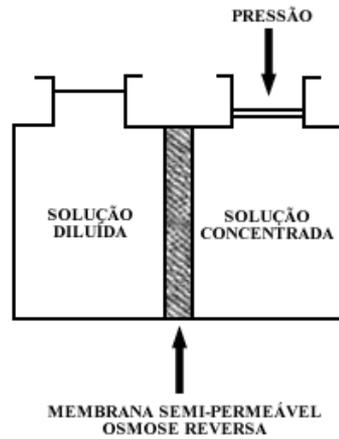


Figura 1 : Osmose reversa

A membrana é permeável para a água, mas não para os sais dissolvidos. Desta maneira, uma separação entre a fração de água pura (o permeado) e uma fração mais concentrada (o rejeito) é obtida. Pressões necessárias para a separação estão normalmente na faixa de 50 bar, para água do mar, e 20 bar, para água salobra. As membranas são usualmente configuradas em módulos espirais, onde a água flui entre duas folhas de membranas enroladas em torno de um tubo central.

A desvantagem da osmose reversa é a sensibilidade das membranas para incrustações, por exemplo, por sólidos suspensos, e pela danificação por compostos oxidantes, como cloro ou óxidos de cloro (SCHNEIDER e TSUTIYA, 2001).

### 1.2 Incrustações em membranas de osmose reversa

Durante operação normal, por um período prolongado de tempo, membranas de osmose reversa são sujeitas à incrustação por material suspenso ou solúvel presente na água de alimentação. Exemplos comuns de incrustações são carbonato de cálcio, sulfato de cálcio, óxidos de metais, sílica, e depósitos orgânicos ou biológicos.

Monitorar o desempenho do dessalinizador em um padrão regular é um passo importante para reconhecer quando as membranas estão tornando-se incrustadas.

Eliminação de incrustações é efetuada pela limpeza e lavagem rápida e, preventivamente, pela mudança das condições de operação. Como uma orientação geral, eliminação de incrustações é exigida quando qualquer uma das seguintes condições ocorre (FILMTEC MEMBRANES, 1993):

- A vazão do permeado tem diminuído de 10-15% abaixo da vazão normal;
- A pressão da água de alimentação tem aumentado 10-15% para manter a vazão da água do permeado;
- A qualidade da água do permeado tem diminuído 10-15%; a passagem de sal tem aumentado 10-15%;
- O diferencial de pressão através de um estágio de osmose reversa tem aumentado.

### 1.3 Incrustação por carbonato de cálcio

Incrustações desta natureza são as mais freqüentes, pois carbonato de cálcio pode ser depositado de quase qualquer água de alimentação.

O LSI (Langelier Saturation Index), também chamado índice de estabilidade de Langelier, é usado para prever a estabilidade do carbonato de cálcio da água.

O LSI é expresso como (EPA, 2004):

$$LSI = pH - pH_s \quad (01)$$

onde  $pH_s$  é o pH de saturação. Se o pH da água estiver abaixo do pH de saturação calculado, o LSI é negativo e a água dissolve  $CaCO_3$ . Se o pH real exceder o pH de saturação, o LSI é positivo e a água é supersaturada e tem tendência de incrustação.

Para calcular o  $pH_s$ , é necessário saber a alcalinidade (mg/L como  $CaCO_3$ ), a dureza de cálcio, os sólidos totais dissolvidos (STD, mg/L), o pH da amostra e a temperatura da água ( $^{\circ}C$ ), de acordo com as equações (02), (03), (04), (05) e (06).

$$pH_s = (9,3 + A + B) - (C + D) \quad (02)$$

em que:

$$A = \frac{(\log_{10}[STD] - 1)}{10} \quad (03)$$

$$B = -13,12 \times \log_{10}(T(^{\circ}C) + 273) + 34,55 \quad (04)$$

$$C = \text{Log}_{10} [Ca^{+2} \text{ como } CaCO_3] - 0,4 \quad (05)$$

$$D = \text{Log}_{10} [\text{Alcalinidade como } CaCO_3] \quad (06)$$

Um exemplo de incrustação por carbonato de cálcio é ilustrado nas Figs. 6 e 7.

Uma breve detecção do resultado de incrustação de carbonato de cálcio é absolutamente essencial para prevenir danos que os cristais podem causar nas camadas ativas da membrana. Acumulações de longo tempo de incrustações de carbonato de cálcio podem ser removidas pela recirculação e deixando de molho a membrana durante a noite com uma solução de ácido cítrico (SCHNEIDER e TSUTIYA, 2001).

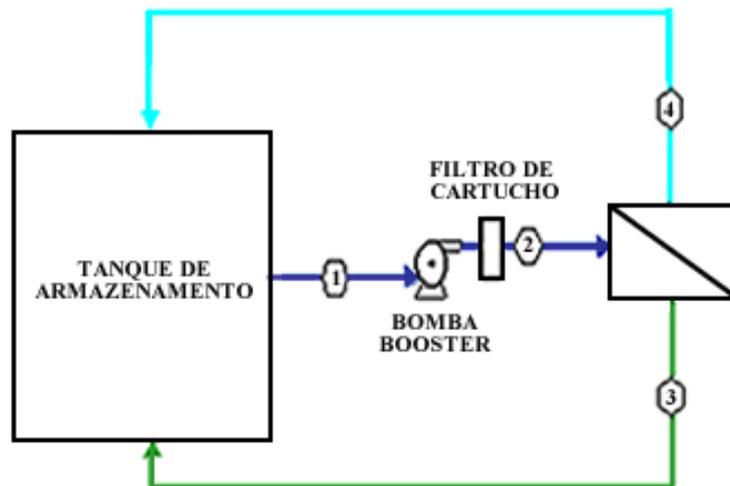
#### 1.4 Limpeza química

Com limpeza atrasada, é difícil de remover completamente a incrustação da superfície da membrana. Algumas vezes, uma escolha errada do tipo de limpeza química pode piorar a situação. Portanto, a natureza da incrustação deve ser determinada antes da limpeza. Há diferentes possibilidades:

- analisar os dados da performance do projeto;
- analisar a água de alimentação do dessalinizador; um futuro problema de incrustação pode ser previsível;
- checar os resultados de limpezas anteriores;
- analisar os depósitos nos filtros de cartucho;
- inspecionar a superfície interior da tubulação de alimentação. Se tiver uma espessura maior que a normal, incrustação por compostos de ferro pode ser considerada. Incrustação biológica ou material orgânico é frequentemente lodosa ou gelatinosa.

##### 1.4.1 Esquema de limpeza em dessalinizadores

A Figura 2 mostra as partes básicas de uma limpeza de osmose reversa. Solução de limpeza é bombeada de um tanque de armazenamento através de um filtro de cartucho e do arranjo de osmose reversa. A solução é então reciclada de volta para o tanque. O volume da solução deve ser adequado para preencher o volume dos vasos, filtros e canos. O diagrama abaixo mostra nenhuma instrumentação, portanto, pode ser aconselhável adicionar um volume excessivo de solução para o tanque para evitar que a bomba esteja trabalhando a seco ou em regime de cavitação.



**Figura 2:** Esquema de dessalinizador para limpeza química. 1 – alimentação, 2 – alimentação, 3 – rejeito e 4 – permeado.

Na Tabela (1), citando recomendações em HYDRANAUTICS MEMBRANES (1994), listamos as soluções de limpeza mais usadas e sua finalidade de aplicação.

**Tabela 1:** Soluções de limpeza. As quantidades listadas são para 380 litros de água.

Solução de limpeza	Ingredientes	Quantidade (kg ou L)	Ajuste de pH	Meta de temperatura
1	Ácido cítrico	7,7 kg	Ajustar para pH 4,0 c/ hidróxido de amônia	40°C
2	Tripolifosfato de sódio + EDTA tetrassódico	7,7 kg + 3,18 kg	Ajustar para pH 10,0 c/ ácido sulfúrico ou ácido hidrolórico	40°C
3	Tripolifosfato de sódio + Ácido Sulfônico	7,7 kg + 0,97 kg	Ajustar para pH 10,0 c/ ácido sulfúrico ou ácido hidrolórico	40°C
4	Ácido muriático (37% HCl)	1,78 L	Ajustar para pH abaixo de 2,5 com ácido clorídrico. Ajustar para pH acima com NaOH.	35°C
5	Hidrossulfito de sódio	3,90 kg	Nenhum ajuste de pH é exigido.	35°C
6	NaOH + Dodecilsulfato de sódio	0,40 kg ou 0,5 L + 0,10 kg	Ajustar para pH acima de 11,5 c/ NaOH. Ajustar para pH abaixo de 11,5 pela adição de HCl.	30°C
7	NaOH	0,40 kg ou 0,50 L	Ajustar para pH acima de 11,5 com NaOH. Ajustar para pH abaixo de 11,5 pela adição de HCl.	30°C

Fonte: (HYDRANAUTICS MEMBRANES, 1994).

Solução 1: De baixo pH (meta: pH 4,0) com 2,0% de ácido cítrico, é útil na remoção de incrustação inorgânica (por exemplo, carbonato de cálcio, sulfato de cálcio, sulfato de bário, sulfato de estrôncio), óxidos de metais (por exemplo, ferro, manganês, níquel, cobre, zinco), e material coloidal inorgânico.

Solução 2: Solução de elevado pH (meta: pH 10,0) com 2,0% de tripolifosfato de sódio e 0,8% de EDTA tetrassódico. É especificamente recomendado para remoção de incrustação de sulfato de cálcio e de níveis leves e moderados de incrustações orgânicas de origem natural. Tripolifosfato de sódio funciona como um agente quelante e detergente. EDTA tetrassódico é um agente de limpeza quelante que auxilia no seqüestro e remoção de cátions divalentes e trivalentes e íons metálicos.

Solução 3: De elevado pH (meta: pH 10,0), com 2,0% de tripolifosfato de sódio e 0,25% de ácido sulfônico, é especificamente recomendada para remoção de níveis pesados de incrustações orgânicas de origem natural. Tripolifosfato de sódio funciona como agente quelante e detergente. Ácido sulfônico age como um detergente aniônico.

Solução 4: Solução de baixo pH (meta: pH 2,5) com 0,5% de HCl (ácido hidrolórico). É útil na remoção de incrustação inorgânica (por exemplo: carbonato de cálcio, sulfato de cálcio, sulfato de bário, sulfato de estrôncio e óxidos metálicos (por exemplo: ferro, manganês, níquel, cobre, zinco) e material coloidal inorgânico. Esta solução de limpeza é considerada mais severa do que a solução 1.

Solução 5: Solução de elevado pH (meta: pH 11,5), com 1,0% de hidrossulfito de sódio. É útil na remoção de óxidos metálicos e hidróxidos e, em menor extensão, de sulfato de cálcio, sulfato de bário e sulfato de estrôncio.

Solução 6: Solução de elevado pH (meta: pH 11,5) com 0,1% de NaOH (hidróxido de sódio) e 0,03% de dodecilsulfato de sódio. É útil na remoção de incrustações orgânicas de origem natural, incrustações coloidais de origem orgânica/inorgânica, e material biológico (fungos e biofilme). Dodecilsulfato de sódio é um detergente que é um surfactante aniônico que causará alguma espuma. Este é considerado um regime de limpeza severa.

Solução 7: Esta solução de limpeza de elevado pH (meta: pH 11,5) com 0,1% de NaOH (hidróxido de sódio), é útil na remoção de sílica polimerizada. Este é considerado um regime de limpeza severa.

Na limpeza é importante seguir um protocolo típico. A limpeza de membranas de osmose reversa consiste das seguintes etapas (SCHNEIDER e TSUTIYA, 2001):

- Lavagem inicial da membrana com permeado durante 10 a 20 minutos;
- Recirculação da solução de limpeza na pressão máxima de filtração, variando de uma a várias horas, a temperaturas elevadas (30°C a 40°C), sendo o material particulado removido por filtração contínua da solução de limpeza;
- Imersão das membranas em solução de limpeza, por períodos que podem variar de uma hora a 12 horas;
- Recirculação final da solução de limpeza durante um período de 20 a 40 minutos;
- Lavagem final com permeado por 10 a 20 minutos;
- Reinício da operação normal do sistema.

### 1.5 Preservação de membranas

Membranas têm de ser preservadas, quando o sistema é fechado por mais do que 48 horas, para prevenir crescimento biológico.

Após limpeza e desinfecção, a preservação deve ser feita como segue (FILMTEC MEMBRANES, 1993):

- Conservação do sistema usando imersão total das membranas dentro de uma solução de 1 até 1,5% de metabisulfito de sódio.
- Controlar o pH uma vez na semana, quando o pH torna-se igual ou menor do que 3, mudar a solução de preservação/conservação;
- Mudar a solução de preservação/conservação no mínimo uma vez no mês.

#### 1.5.1 Peróxido de hidrogênio e ácido peracético

Peróxido de hidrogênio e ácido peracético são soluções que podem ser usadas em concentrações de até 0,2%. A eficácia do biocida de ácido peracético é melhor do que do peróxido de hidrogênio, mas como maior parte das soluções de ácido peracético também contém peróxido de hidrogênio, cuidado deve ser tomado para não exceder a concentração de 0,2%.

Prolongada exposição a esta solução, por mais que 150 horas, pode eventualmente danificar a membrana e a passagem de sal da membrana começa a aumentar dramaticamente. Por isso, uso periódico por curto tempo é recomendado (FILMTEC MEMBRANES, 1993).

## 2 Materiais e método

### 2.1 O dessalinizador usado

A Figura 3 mostra o dessalinizador usado para a avaliação do desempenho de membranas antes e depois da lavagem. O equipamento foi financiado pela FUNCAP (Fundação Cearense de Amparo à Pesquisa) e encontra-se no Laboratório de Hidráulica do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental do Centro de Tecnologia da UFC.



**Figura 3:** Dessalinizador instalado no Laboratório de Hidráulica do Depto. de Eng. Hidráulica e Ambiental (UFC). Destacam-se os seguintes componentes: 3 vasos de membranas; painel de controle com a parte elétrica (no lado esquerdo); medidores de pressão (no centro) e dois rotâmetros para medição de vazão.

Utiliza-se uma bomba booster de alta pressão do tipo DANCOR de 1,5 cv. A tubulação é em PVC de baixa pressão.

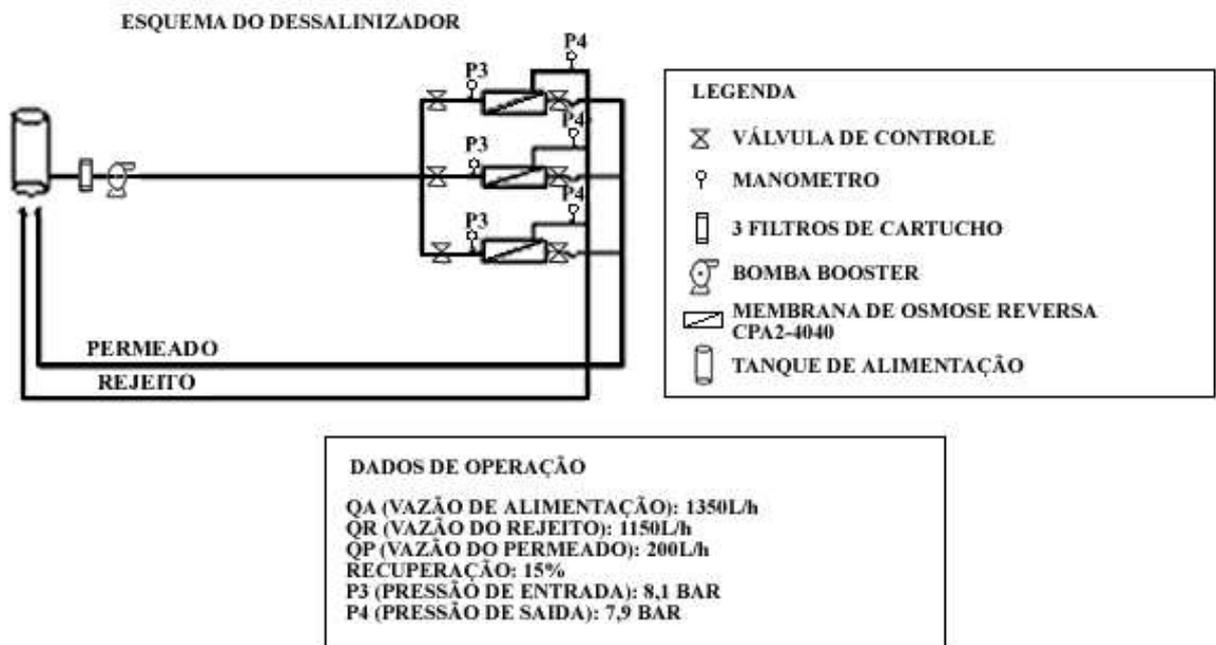
Para mudar facilmente, de um modo controlado, a qualidade da água de alimentação, o dessalinizador opera com retroalimentação; ou seja, o permeado une-se ao rejeito na alimentação, em um ciclo fechado. Este tipo de alimentação é também usado na limpeza química para remoção de incrustações (ver Fig. 2).

Semanalmente, a água do tambor de alimentação é renovada para evitar contaminação microbiológica; pela mesma causa, o tambor de alimentação é mantido fechado.

Semelhante às condições de uso dos dessalinizadores instalados no interior do Estado do Ceará e adaptado às condições de nosso laboratório, a máquina funciona 4 horas diárias em 5 dias na semana.

O nível de água no tambor de alimentação, de 65 litros, é sempre verificado para evitar cavitação ou outras irregularidades operacionais na bomba.

A Figura 4 mostra o desenho esquemático do dessalinizador.



**Figura 4:** Esquema do dessalinizador instalado no Laboratório de Hidráulica/ UFC.

Frisamos que o dessalinizador do laboratório destina-se à avaliação do desempenho de membranas, não necessariamente à simulação das condições encontradas no interior do Estado. Esta simulação é feita por um programa computacional IMS Design (HYDRANAUTICS, 2004).

## 2.2 Características da água utilizada na limpeza química

Optamos, por simplicidade, pelo uso da água fornecida ao Laboratório de Hidráulica, que é, basicamente, água fornecida pela concessionária de serviços do abastecimento.

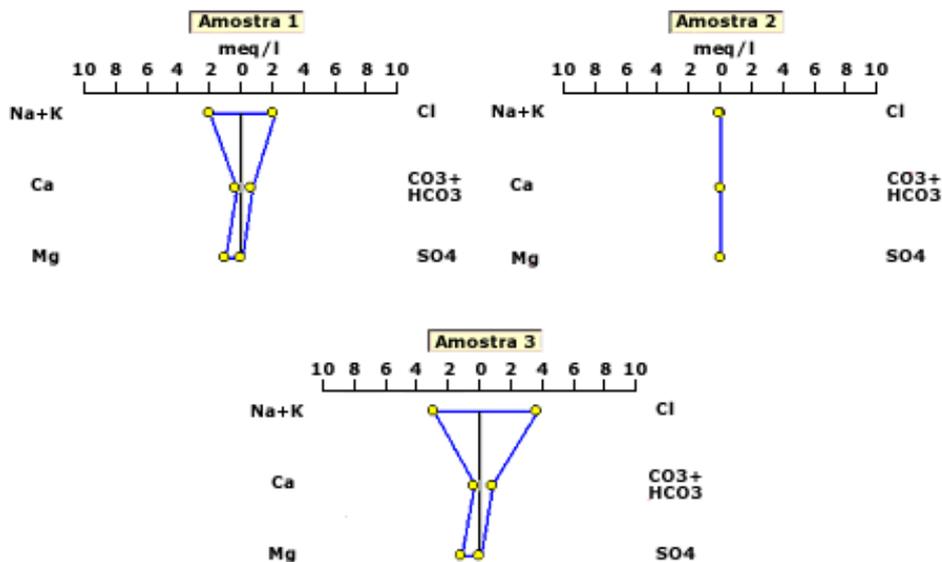
Os resultados das análises físico-químicas da água de alimentação encontram-se na Tab. (2).

Como as membranas de poliamida são muito sensíveis ao cloro residual, que deve ter concentrações menores que 0,1 ppm, um pré-tratamento com carvão ativado tornou-se necessário.

**Tabela 2:** Análise físico-química da água de alimentação (após passagem pelos filtros).

Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor
pH a 25°C	6,82	Potássio (mg/L $K^+$ )	3,93
Condutividade ( $\mu$ S/cm)	328,0	Ferro total (mg/L Fe)	0,05
Turbidez (uT)	0,40	Cloretos (mg/L $Cl^-$ )	75,88
Cor (uH)	7,21	Carbonatos (mg/L $CO_3^{--}$ )	Não detectado
Alcalinidade (mg/L $CaCO_3$ )	36,48	Bicarbonatos (mg/L $HCO_3^-$ )	44,52
Dureza total (mg/L $CaCO_3$ )	63,36	Hidróxidos (mg/L $OH^-$ )	Não detectado
Matéria Orgânica (mg/L $O_2$ cons.)	4,6	Sulfatos (mg/L $SO_4^{--}$ )	2,84
Sólidos totais (mg/L)	188,2	Nitritos (mg/L $NO_2^-$ )	0,01
Cálcio (mg/L $Ca^{++}$ )	5,54	Nitratos (mg/L $NO_3^-$ )	Não detectado
Magnésio (mg/L $Mg^{++}$ )	12,03	Amônia (mg/L $NH_3$ )	Não detectado
Sódio (mg/L $Na^+$ )	43,17	Sílica (mg/L $SiO_2$ )	7,0

Pelo diagrama de Stiff (Fig. 5), obtido pelo programa Qualigraf (FUNCEME, 2004), que usa as concentrações absolutas, observa-se, através da semelhança dos gráficos, que as águas do rejeito (amostra 3) e da alimentação (amostra 1) são da mesma família, porém, com concentrações quase duas vezes maiores, diferentemente da água do permeado (que tem concentrações muito baixas).

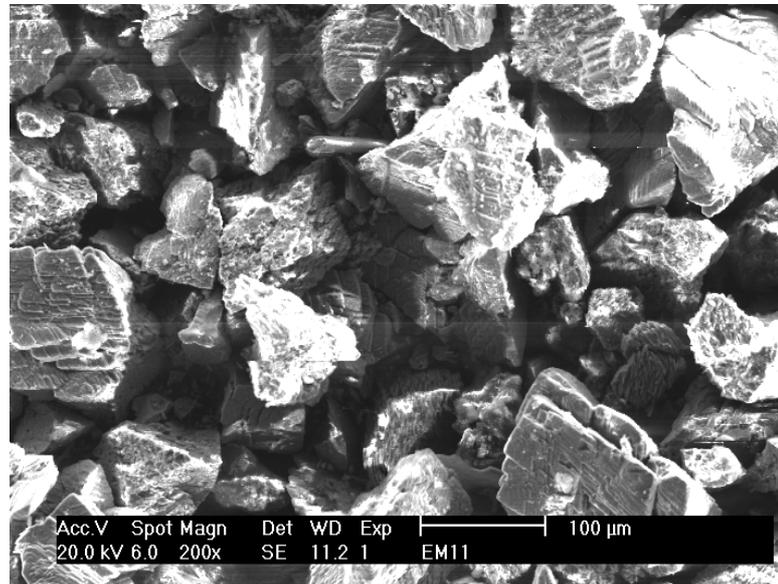
**Figura 5:** Diagrama Stiff para água de alimentação (amostra 1), permeado (amostra 2) e rejeito (amostra 3).

### 2.3 Análises

Pedaços representativos das membranas abertas na entrada e na saída do permeador foram analisados na unidade de microscopia eletrônica do LACAM (Laboratório de Caracterização de Materiais) do Departamento de Engenharia Mecânica da UFC, onde foram fotografados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e os elementos formadores das incrustações identificados por EDX (energy dispersive X-ray analysis).

### 2.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (WIKIPEDIA, 2008) é um processo muito utilizado para análises topográficas de superfícies, podendo ser operada em conjunto com outras análises, como a de EDX (UK SURFACE ANALYSIS FORUM, 2008).



**Figura 6:** Fotografia de incrustação - foto MEV (microscópio eletrônico de varredura) da superfície da membrana, com ampliação de 200x (com barra de escala de 100  $\mu$  m).

Na fotografia MEV da superfície da membrana encontram-se os seguintes dados (Fig. 6):

- Acc V (voltagem de aceleração dos elétrons);
- Spot (diâmetro do feixe em  $\mu$  m);
- Magn (magnificação);
- Det (tipo de detector; SE: elétrons secundários);
- WD (distância de trabalho entre o canhão do feixe e a amostra - em mm);
- Exp (número de exposição ou número de seqüência da foto na análise);
- Barra de escala que identifica um comprimento definido.

O equipamento utilizado possui as seguintes especificações:

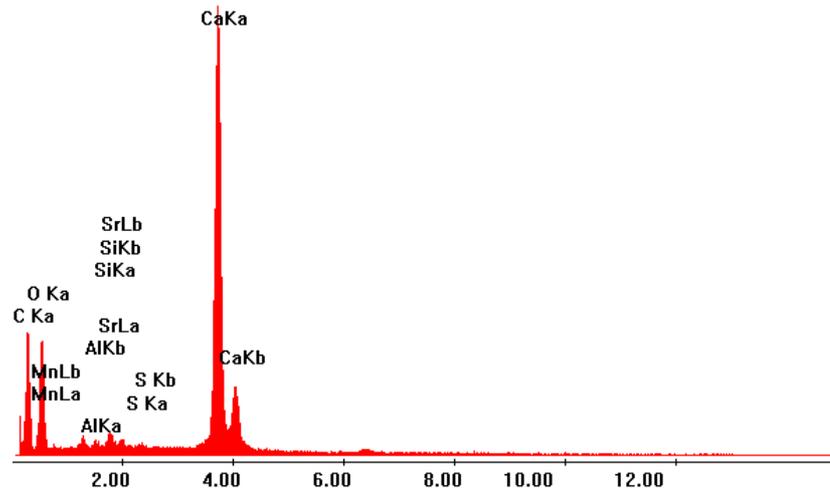
- Tipo: Microscópio eletrônico de varredura EDAX;
- Marca: Philips;
- Modelo: XL 30;
- Série: 7148;
- Amplificação: até 100.000 x.

### 2.3.2 Espectrometria de fluorescência de raios-X através de energia dispersiva – EDX

A análise de espectrometria de raios-X por meio de dispersão energética tem como princípio básico a utilização de raios-X característicos emitidos após excitar os átomos da amostra em análise por bombardeamento com elétrons. A análise da energia destes raios-X característicos (do elemento emissor) permite, então, identificar o elemento.

O equipamento de espectrometria detecta os raios-X através de um detector semi-condutor, à temperatura de nitrogênio líquido (-190,6°C) para redução de ruído.

O processo de dispersão energética fornece espectros (Fig. 7), onde a intensidade (no eixo vertical) dos raios-X é plotada em função de sua energia (em keV, no eixo horizontal).



**Figura 7:** Análise de EDX - (Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios - X) da incrustação na membrana. O espectro mostra a intensidade (no eixo vertical) dos raios-X característica, plotada em função de sua energia (em keV, no eixo horizontal).

Os raios-X característicos dos elementos presentes na amostra destacam-se como picos bem definidos do fundo difuso de raios-X. Nos espectros aqui reproduzidos, os picos são identificados pelo elemento químico e pelo tipo de radiação detectado: CaKa significa que o pico pertence à radiação  $K\alpha$  de cálcio, CaKb identifica a radiação  $K\beta$  de cálcio, provenientes das transições eletrônicas da camada L para camada K e M para K, respectivamente. Em alguns espectros aparecem as radiações La e Lb, i.e.  $L\alpha$  e  $L\beta$ , provenientes de transições M para L e N para L, respectivamente.

O equipamento faz um ajuste de curva de Gauss para cada pico. A integral de cada pico (área sob a curva de Gauss) permite a determinação da concentração relativa de um elemento na amostra, dada em porcentagem de peso e porcentagem de número de átomos, dos elementos analisados.

Foram analisadas amostras retiradas no início da membrana (entrada no vaso) e no final da membrana (saída do vaso). Esta sistemática foi adotada, pois incrustações orgânicas encontram-se, preferencialmente, no início e as inorgânicas no final da membrana (onde a concentração de soluto é máxima).

### 3 Resultados e discussão

Neste trabalho relatamos os procedimentos de limpeza em membranas provenientes de vários locais. As limpezas foram efetuadas de acordo com as análises de água de alimentação.

#### 3.1 Limpeza 1

Esta limpeza foi efetuada no laboratório do Dept. de Engenharia Hidráulica e Ambiental da UFC no dessalinizador mostrado na Fig. 3. Por falta da análise físico-química da água de alimentação, neste caso, optou-se por fazer uma limpeza “no escuro” com solução ácida seguida por limpeza alcalina. As 3 membranas foram usadas para dessalinizar água subterrânea (não se sabe exatamente em que local). Foi utilizada para limpeza a solução “VIT RUST” que é composta de ácidos inorgânicos, quelantes, sequestrantes, inibidores de corrosão e detergente sintético. É um desincrustante para caldeiras, tubos, rede de esgotos, torres de resfriamento e equipamentos oxidados, um produto especialmente formulado com inibidores que permitem a remoção de todo ferro oxidado, não atacando o ferro metálico; ele possui solubilizadores de carbonatos e silicatos, que penetra nas incrustações, combinando e tornando solúvel a ferrugem. Foram efetuados os seguintes procedimentos:

- Adição de 2,50 litros de solução antiincrustante “VIT RUST” em uma bambona de 235 litros com água, onde as membranas ficaram de “molho” por 2 semanas.
- Preparação de solução antiincrustante “VIT RUST”, em bambona de 65 litros com água, até atingir pH= 2.
- Circulação da solução durante 1 hora.
- Remoção do excesso de solução de limpeza com água.
- Preparação, em bambona de 65 litros com água, a solução de tripolifosfato de sódio (2 kg), até atingir pH = 10.
- Adição de EDTA tetrassódico (250 mg).
- Circulação da solução durante 1 hora e 30 minutos.
- Repouso por aproximadamente 2 horas (pH = 10).

i) Remoção do excesso de solução de limpeza com água .

As três membranas, do tipo CPA2-4040 fabricadas pela Hydranautics, foram tratadas simultaneamente, ligadas em paralelo. Dados de operação antes e após a limpeza química estão expostos na Tab. (3).

Por estes dados verifica-se que as membranas foram recuperadas, com diminuição das pressões de entrada, diminuição da diferença de pressão e aumento da vazão do permeado.

**Tabela 3:** Parâmetros de operação das três membranas antes e depois da limpeza efetuada.

Onde: Qperm - Vazão do permeado; Qrej - Vazão do rejeito; P3 - Pressão da alimentação; P4 - Pressão do rejeito; Gpm - Galões por minuto; Lpm - Litros por minuto.

M E M B R A N A	$\Delta P$	$\Delta P$	P3	P3	P4	P4	Qperm	Qperm	Qrej	Qrej
	antes (bar)	depois (bar)	antes (bar)	depois (bar)	antes (bar)	depois (bar)	antes (Gpm)	depois (Lpm)	antes (Lpm)	depois (Lpm)
1	8,0	1,6	12,5	9,6	4,5	8	0,2	0,9	12	8,2
2	1,0	0,1	11,2	9,5	10,2	9,4	0,2	1,8	17,9	10
3	0,1	0,2	7	9,3	6,9	9,1	0,05	1,6	10,6	10,2
Nova	0,1	0,1	3,9	3,9	3,8	3,8	3,8	3,8	19	19

### 3.2 Limpeza 2

As 3 membranas usadas nesta experiência são provenientes de uma indústria de água purificada adicionada de sais para consumo humano, em Fortaleza. As membranas foram removidas da unidade de produção e levadas para nosso laboratório. O dessalinizador usado para a avaliação do desempenho de membranas, antes e depois da lavagem, foi o da Fig. 3.

A água de alimentação é água subterrânea de um poço particular cuja análise é apresentada na Tab. (4). No equipamento de origem, as três membranas estavam ligadas em série em único vaso. São membranas ESPA1-4040 fabricadas pela Hydranautics.

**Tabela 4:** Análise físico-química da água de alimentação

Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor
pH a 25°C	7,17	Sódio (mg/L $Na^+$ )	46,41
Condutividade ( $\mu S/cm$ )	557,0	Potássio (mg/L $K^+$ )	8,44
Turbidez (uT)	1,51	Ferro total (mg/L Fe)	0,03
Cor (uH)	7,21	Cloretos (mg/L $Cl^-$ )	86,29
Alcalinidade (mg/L $CaCO_3$ )	145,80	Carbonatos (mg/L $CO_3^{--}$ )	Não detectado
Dureza total (mg/L $CaCO_3$ )	207,76	Bicarbonatos (mg/L $HCO_3^-$ )	177,93
Matéria Orgânica (mg/L $O_2$ cons.)	7,8	Hidróxidos (mg/L $OH^-$ )	Não detectado
Nitritos (mg/L $NO_2^-$ )	0,02	Sulfatos (mg/L $SO_4^{--}$ )	4,61
Sólidos totais (mg/L)	401,8	Nitratos (mg/L $NO_3^-$ )	11,14
Cálcio (mg/L $Ca^{++}$ )	39,98	Amônia (mg/L $NH_3$ )	0,77
Magnésio (mg/L $Mg^{++}$ )	26,20	Sílica (mg/L $SiO_2$ )	55,0

Com base nestes valores, especificamente, à elevada concentração de sílica (55 mg/L), foram efetuadas limpezas simultaneamente nas 3 membranas com NaOH de acordo com as recomendações da Hydranautics

(solução 7 da Tab. (1)). Antes de começar esta limpeza retirou-se o excesso de solução alcalina, utilizada em tentativas frustradas de lavagens feitas anteriormente.

Os parâmetros de operação, antes e após da limpeza, foram registrados. A Tabela (5) mostra os seus respectivos valores. Os pesos depois da operação da membrana 1 e da 2 não foram registrados pelo fato delas não terem sido submetidas ao processo de autópsia.

**Tabela 5:** Parâmetros de operação. Onde, Qperm - Vazão do permeado; Qrej - Vazão do rejeito; P3 - Pressão de alimentação; P4 - Pressão do rejeito; Lpm - Litros por minuto.

M E M B R A N A	$\Delta P$		P3		P4		Qperm		Qrej		Peso	
	antes (bar)	depois (bar)	antes (bar)	depois (bar)	antes (bar)	depois (bar)	antes (Lpm)	depois (Lpm)	antes (Lpm)	depois (Lpm)	antes (g)	depois (g)
1	0,2	0,2	10	10,1	9,8	9,9	0,05	0,05	3	3	4555	-
2	0,2	0,1	10	10,1	9,8	10	0,05	0,05	2,5	3	4440	-
3	0,2	0,1	10	9,9	9,8	9,8	0,05	0,05	3	3	5600	5025

Foram seguidas as recomendações de limpeza, como enxágüe com permeado para retirar o excesso de solução, dentre outros.

O procedimento de limpeza foi o seguinte:

- Adição de um pouco mais de 70 gramas de soda cáustica (NaOH) e controle do pH (entre 11 e 12);
- Adição de um pouco de detergente neutro, bem misturado com água permeada;
- Circulação durante 1 hora;
- Remoção do excesso de solução de limpeza com água permeada.

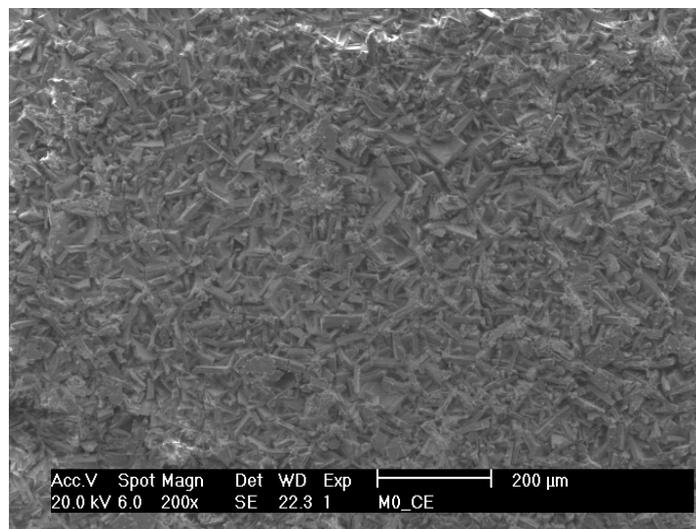
Porém, constata-se na Tab. (5), na comparação das colunas antes e depois dos parâmetros de operação, que as pressões e as vazões não melhoraram pela lavagem, ou seja, o procedimento não surtiu efeito. Foi decidido, então, sacrificar uma membrana para abertura (ver item 2.3) com a finalidade de identificar a natureza das incrustações por MEV e EDX.

A membrana aberta foi a mais pesada (membrana 3 na Tab. (5)), por indicar incrustação mais severa. Pedacos representativos da membrana na entrada e na saída do permeador foram levados para a unidade de microscopia eletrônica do LACAM (Laboratório de Caracterização de Materiais) do Departamento de Engenharia Mecânica da UFC, onde foram fotografados por microscopia eletrônica por varredura (MEV) e os elementos formadores das incrustações identificados por EDX (energy dispersive X-ray analysis).

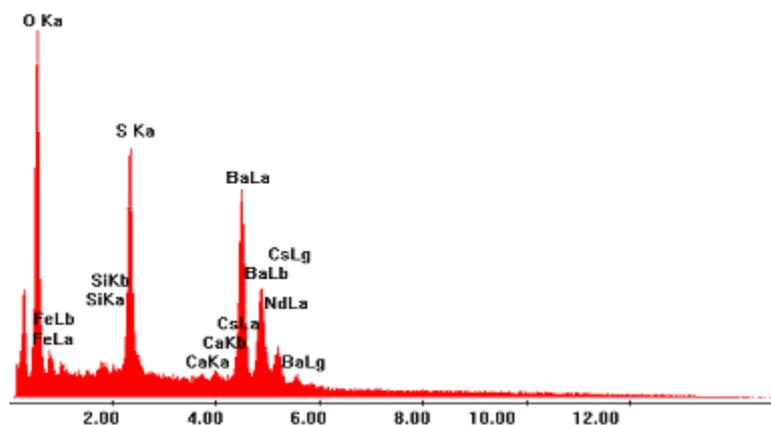
A figura 8 mostra a foto obtida por MEV da incrustação na entrada da membrana. Constata-se incrustação por pequenos cristais bastante uniformes (Fig. 8) em forma de placas.

Os parâmetros indicados na fotografia são explicados no item 2.3.1.

Análise EDX (ver item 2.3.2) revela predominância de bário, oxigênio e enxofre, como visto na Fig. 9.



**Figura 8:** Fotografia de incrustação - foto MEV (microscópio eletrônico de varredura) da superfície na entrada da membrana 3 do dessalinizador, com ampliação de 200x (com barra de escala de 200  $\mu$  m).



**Figura 9:** Análise de EDX - (Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios - X ) da incrustação na entrada da membrana. O espectro mostra a intensidade (no eixo vertical) dos raios-X, característica plotada em função de sua energia (em keV, no eixo horizontal).

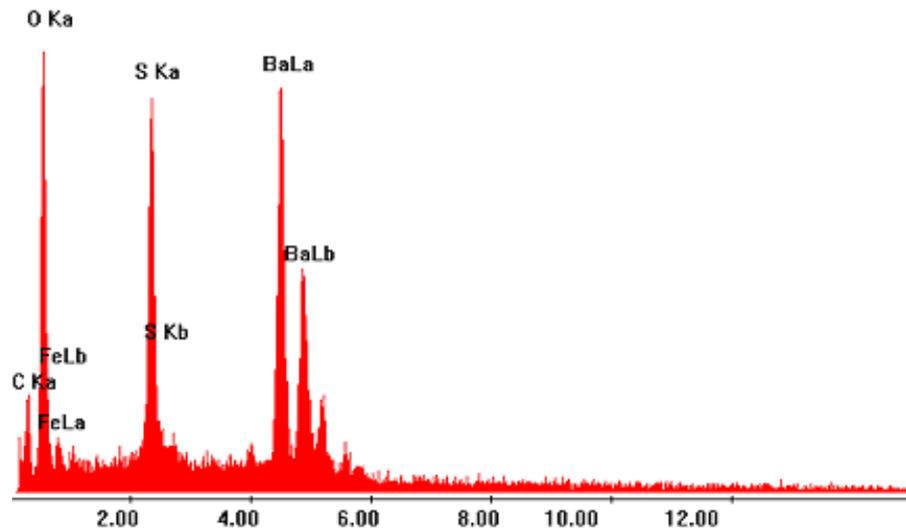
Estes três elementos (bário, oxigênio e enxofre) são responsáveis por mais do que 91% do peso do material analisado. A Tabela (6) mostra também que a abundância relativa, em termos de números de átomos, destes três elementos é, aproximadamente, Ba:S:O = 1:1:4. Esta composição sugere que a incrustação seja, principalmente, de sulfato de bário,  $BaSO_4$ .

Para conseguir uma identificação mais segura, foram feitas análises EDX de  $BaSO_4$  precipitado em laboratório. O EDX deste material é mostrado na Fig. 10 para comparação.

A planilha desta amostra de  $BaSO_4$  dá uma idéia da precisão da análise quantitativa: as porcentagens de átomos (At %) teóricas são respectivamente 16,7%, 16,7% e 66,7%, a máquina achou 18,1%, 15,6% e 64,52%, como explicitado na Tab. (7).

**Tabela 6:** Porcentagens, em peso e em número de átomos, dos elementos químicos (com indicação do tipo de radiação analisada seguindo o símbolo químico) das incrustações na entrada da membrana, medidas por EDX.

Elemento	Peso (%)	% átomos
O K	28,66	67,52
FeL	3,96	2,67
SiK	0,68	0,92
S K	11,40	13,40
CaK	0,49	0,46
CsL	1,73	0,49
BaL	51,22	14,06
NdL	1,87	0,49
Total	100	100



**Figura 10:** Análise EDX - (Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios - X ) do  $BaSO_4$  precipitado em laboratório. O espectro mostra a intensidade (no eixo vertical) dos raios-X, característica plotada em função de sua energia (em keV, no eixo horizontal).

**Tabela 7:** Porcentagens, em peso e em número de átomos, dos elementos químicos (com indicação do tipo de radiação seguindo o símbolo químico) para o  $BaSO_4$  precipitado em laboratório, medidas por EDX.

Elemento	Peso (%)	% átomos
O K	25,08	64,52
FeL	2,40	1,77
S K	12,18	15,63
BaL	60,34	18,08
Total	100	100

De acordo com os resultados das análises anteriormente descritos, foi, então, feita uma nova, específica limpeza química com ácido cítrico (solução 1 da Tab. (1)), e os parâmetros de operação foram novamente determinados. Esta limpeza foi efetuada na própria indústria de água purificada adicionada de sais.

Foram efetuados os seguintes procedimentos em bambona com 150 litros de água permeada (STD=60ppm) :

- Adição de 3 kg de ácido cítrico e medição do pH. (O pH ficou entre 1 e 2).
- Adição de hidróxido de amônia e medição do pH. (O pH ficou entre 2 e 3).
- Circulação da solução por uma hora. (A temperatura da solução atingiu cerca de 30°C).

Dados de operação antes e após a limpeza química estão expostos na Tab. (8) a seguir.

**Tabela 8:** Parâmetros de operação antes e depois da limpeza. STD perm - Sólidos totais dissolvidos do permeado; ppm - Partes por milhão ou mg/L; Qperm - Vazão do permeado; Qrej - Vazão do rejeito; Lpm - Litro por minuto; R(%) - Recuperação (Vazão do permeado/Vazão de alimentação).

	STD perm (ppm)	$\Delta P$ (bar)	Q perm (Lpm)	Q rej (Lpm)	R(%)
Antes da limpeza	60	1,0	72	72	50
Após a limpeza	10	0,3	72	72	50

Desta vez, o tratamento surtiu efeito, como mostram a redução da concentração de sais no permeado e a diminuição da diferença  $\Delta P$  entre as pressões de alimentação e de rejeito, com manutenção das vazões.

O procedimento aqui descrito é um exemplo de que o trabalho para abertura de um exemplar de um conjunto de membranas para identificação mais precisa de incrustações pode valer a pena e justificar as despesas, já que permite uma lavagem adequada e específica das membranas restantes.

### 3.3 Limpeza 3

Esta limpeza foi feita em uma membrana proveniente de Quixadá (Faculdade Católica Rainha do Sertão) e foi efetuada no laboratório do Depto. de Engenharia Hidráulica e Ambiental da UFC no equipamento mostrado na Fig. 3. A membrana estava praticamente totalmente entupida, produzindo somente 3 litros de permeado por hora.

De acordo com a análise físico-química da Tab. (9), há uma presença elevada de formadores de incrustações inorgânicas; a condutividade é de quase 5000  $\mu$  S/cm, com 3456 mg/L STD e dureza total de 980 mg/L  $CaCO_3$ .

**Tabela 9:** Análise físico-química da água de alimentação

Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor
pH a 25°C	8,12	Sódio (mg/L $Na^+$ )	601,0
Condutividade ( $\mu$ S/cm)	4800,0	Potássio (mg/L $K^+$ )	66,8
Turbidez (uT)	0,64	Ferro total (mg/L Fe)	0,01
Cor (uH)	5,0	Cloretos (mg/L $Cl^-$ )	1414,8
Alcalinidade (mg/L $CaCO_3$ )	739,2	Carbonatos (mg/L $CO_3^{--}$ )	Zero
Dureza total (mg/L $CaCO_3$ )	980,0	Hidróxidos (mg/L $OH^-$ )	Zero
Nitritos (mg/L $NO_2^-$ )	Zero	Sulfatos (mg/L $SO_4^{--}$ )	53,9
Sólidos totais (mg/L)	3456,0	Nitratos (mg/L $NO_3^-$ )	2,67
Cálcio (mg/L $Ca^{++}$ )	101,9	Amônia (mg/L $NH_3$ )	0,41
Magnésio (mg/L $Mg^{++}$ )	174,1		

Para o tratamento foram efetuadas limpezas com ácido cítrico (solução 1 da Tab. (1)). Utilizando os seguintes procedimentos repetidamente:

- Adição de aproximadamente 275g de ácido cítrico a 150 litros de água permeada.
- Adição de hidróxido de amônia até o pH tornar-se igual a 4.
- Circulação da solução durante 1 hora.
- Deixar a membrana de “molho” durante 14 horas.
- Retirada do excesso de solução de limpeza com água permeada.
- Limpeza da bambona de alimentação com detergente neutro.

As incrustações mostram-se bastante resistentes e o procedimento praticamente não surtiu efeito; porém, como as mudanças no pH da solução indicaram que reações químicas estavam acontecendo no vaso de membrana, o procedimento foi repetido. Foram necessárias 9 lavagens sucessivas até o sucesso.

Dados de operação antes e após a limpeza química estão expostos na Tab. (10) a seguir.

**Tabela 10:** Parâmetros de operação da limpeza efetuada. Qperm - Vazão do permeado; Qrej - Vazão do rejeito; P3 - Pressão de alimentação; P4 - Pressão do rejeito; Lpm - Litros por minuto.

P3 antes (bar)	P3 depois (bar)	P4 antes (bar)	P4 depois (bar)	Qperm antes (Lpm)	Qperm depois (Lpm)	Qrej antes (Lpm)	Qrej depois (Lpm)	Peso antes (g)
9	8	8,7	7,7	0,05	1,5	4	9,3	6400

O tratamento surtiu efeito, como mostra o aumento da vazão do permeado (por um fator de 30) e da recuperação. A membrana, então, foi devolvida com a recomendação de se utilizar antiincrustantes devido à alta salinidade da água, para evitar entupimento no futuro.

## 4 Conclusões

Na operação de dessalinizadores de osmose reversa, a lavagem química preventiva das membranas é um procedimento necessário; porém, representa também uma agressão à membrana, influenciando na vida útil desta. Normalmente, a escolha da solução de limpeza é feita com base na análise físico-química dos elementos maiores na água de alimentação; elementos mais raros não são analisados. Este procedimento, às vezes, resulta na escolha errada da solução de lavagem e na danificação da membrana. Nos casos de uso de várias membranas em condições semelhantes, vale sacrificar um exemplar para identificar incrustações e facilitar uma limpeza específica adequada (exemplo: limpeza 2). As limpezas aqui descritas mostram que o EDX é um instrumento valioso para identificar as incrustações (melhor dizendo: os elementos formadores deles), remediar a situação e corrigir as lavagens preventivas para evitar problemas futuros.

As membranas aqui pesquisadas foram, na totalidade, casos problemáticos, onde lavagens anteriores não surtiram efeito, mas, possivelmente, modificaram a composição da incrustação. Assim sendo, os depósitos encontrados na abertura da membrana podem não ser idênticos aos que causaram o problema originalmente.

Na prática, muitas vezes, as recomendações para lavagens preventivas não são observadas pelas pessoas às quais os donos dos dessalinizadores recorrem para a manutenção. A prática errada prejudica o método de dessalinização por osmose reversa, pois reduz a vida útil das membranas e desacredita o método em si. É necessário que os órgãos públicos invistam no treinamento dos operadores dos dessalinizadores e do pessoal que oferece serviços de manutenção.

## 5 Agradecimentos

CNPq – pela concessão de bolsa de mestrado para a realização da pesquisa.

FUNCAP – pelo apoio financeiro ao projeto de pesquisa.

Ao professor Luis Flavio do LACAM (Laboratório de Caracterização de Materiais) da UFC pelo apoio à coleta de dados.

Ao Mestre e Engenheiro Fábio Peixoto Cavalcante – pela construção do dessalinizador e instruções na prática de manutenção de dessalinizadores.

Ao professor Dr. Marcelo Prado – pelas sugestões e dúvidas esclarecidas no transcorrer do trabalho.

## 6 Referências

CAVALCANTE, F. P. *Técnicas de diagnóstico de falhas para dessalinizadores de pequeno porte instalados no interior do Ceará e propostas de melhorias*. 2003. 138 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil/Saneamento Ambiental)–Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2003.

DUTRA, J. G. M. C. *Incrustações em membranas de osmose reversa instaladas no Ceará*. 2004. 146 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil/Saneamento Ambiental)–Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2004.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Pipe sizing, pump sizing and langelier saturation index calculation: appendix D*. Disponível em: [http://www.epa.gov/reg3hscd/super/sites/DED041212473/fgdr/Final\\_GW\\_Basis\\_of\\_Design.pdf](http://www.epa.gov/reg3hscd/super/sites/DED041212473/fgdr/Final_GW_Basis_of_Design.pdf) Acesso em: 5 dez. 2008

FILMTEC MEMBRANES. *Membrane elements technical manual FT30*. 1993. Disponível em: [http://www.dow.com/liquidseps/lit/tech\\_inf.htm](http://www.dow.com/liquidseps/lit/tech_inf.htm)Alemanha>. Acesso em: 5 dez. 2008

FUNCEME. *Programa Qualigraf*. Disponível em: <http://www.funceme.br/DEHID/index.htm>>. Acesso em: 29 set. 2004.

HYDRANAUTICS. *Hydranautics technical manual, TSB107.09*. Osaka, 2002. Disponível em: <http://www.hydranautics.com.br>>. Acesso em: 7 out. 2004.

HYDRANAUTICS. *Programa IMS Design*. Osaka, 2002. Disponível em: <http://www.hydranautics.com.br>>. Acesso em: 7 out. 2004.

PESSOA, L. C. C. *Análise do desempenho e do impacto ambiental de dessalinizadores por osmose reversa instalados no interior do Ceará*. 2000. 159 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil/ Saneamento Ambiental)–Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2000.

ROCHA NETO, J. L. *Osmose reversa: limpeza química em membranas*. 2005. 105 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil/Recursos Hídricos)–Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2005.

SCHNEIDER, R. P.; TSUTIYA, M. T. *Membranas filtrantes para o tratamento de água, esgoto e água de reuso*. São Paulo: ABES, 2001. 234 p.

*SCANNING electron microscope (SEM)*. In: WIKIPEDIA. Disponível em: :  
<[http://en.wikipedia.org/wiki/Scanning\\_electron\\_microscope](http://en.wikipedia.org/wiki/Scanning_electron_microscope)>. Acesso em: 20 out. 2008.

UK SURFACE ANALYSIS FÓRUM. *Energy dispersive X-ray analysis (EDX)*. Disponível em:  
<<http://www.uksaf.org/tech/edx.html>>. Acesso em: 20 out. 2008.

## **SOBRE OS AUTORES**

### **José Lucena da Rocha Neto**

Graduado em Engenharia Civil pela Universidade Federal do Ceará em 2001. M. Sc, em Engenharia Civil, Recursos Hídricos, pela Universidade Federal do Ceará em 2005, 2º oficial de náutica da Marinha Mercante formado pelo curso ASON (adaptação a segundo oficial de náutica) do CIAGA (Centro de Instrução Almirante Graça Aranha) no Rio de Janeiro/RJ em 2007. Atualmente é funcionário da Petrobras Transporte S. A. ocupando o cargo de 2º oficial de náutica.

### **Horst Frischkorn**

Graduado em Física pela Philipps Universität Marburg/ Lahn em 1964. M. Sc em Física pela mesma universidade em 1969, Dr.re.nat. em Físico-Química pela Universität Marburg/ Lahn em 1971, Especialização em Hidrogeologia pela Universidade Federal do Ceará em 1988. Atualmente é professor adjunto do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da Universidade Federal do Ceará.

**Recebido em:** 24.10.2008

**Aceito em:** 10.03.2009

**Revisado em:** 23.04.2009