



Cátia Sofia Silva Gaspar

# Dessalinização da Água através de um Processo Híbrido Permuta Iónica-Nanofiltração

Dissertação na área científica de Engenharia Química, orientada pelo Doutor Licínio Manuel Gando de Azevedo Ferreira e pela Doutora Maria João da Anunciação Moreira e apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

Setembro 2014



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Cátia Sofia Silva Gaspar

# Dessalinização da Água através de um Processo Híbrido Permuta Iónica-Nanofiltração

Dissertação apresentada à Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de  
Coimbra com vista à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

## **Orientadores**

Professor Doutor Licínio Manuel Gando de Azevedo Ferreira  
Professora Doutora Maria João da Anunciação Moreira

Setembro 2014



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

“Water is the driving force of all nature.”

[Leonardo Da Vinci]

## Agradecimentos

O trabalho que aqui se apresenta só foi possível graças à colaboração e apoio de algumas pessoas, a quem não posso deixar de prestar o meu reconhecimento.

Ao Professor Doutor Licínio e à Professora Doutora Maria João, meus orientadores, pelo constante apoio, pelo tempo que generosamente dedicaram e pelos ensinamentos prestados durante a realização desta dissertação, sem os quais não seria possível a existência deste trabalho.

Aos funcionários do Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra e a todos os colegas de laboratório, agradeço o apoio prestado nas tarefas laboratoriais.

Pela partilha de momentos bons e menos bons, um especial obrigado às “amigas de Engenharia Química”.

À minha família e amigos que me encorajaram ao longo deste tempo e em especial à Gracy, agradeço a amizade e ajuda prestada.

Ao Miguel, meu namorado pela partilha de todos estes anos de Coimbra e em especial, pelo constante apoio e paciência nesta última fase que foi a realização desta dissertação. Sem ti teria sido mais difícil ultrapassar esta etapa.

Aos meus pais e ao meu irmão, Bruno por estarem sempre comigo, pela coragem que sempre me transmitiram para continuar a ir mais além e pela compreensão demonstrada em todos os momentos. Obrigado por me terem proporcionado esta experiência fantástica que foi a vida universitária.

## Resumo

A dessalinização da água do mar e de água salobra tem sido considerada uma opção atrativa para a crescente procura mundial de água potável. Os diversos processos de dessalinização existentes atualmente (processos térmicos e tecnologia de membranas) apresentam como principal desvantagem o elevado consumo de energia. Neste contexto, estudou-se a aplicação de um sistema de tratamento baseado nos processos de permuta iónica e nanofiltração para produzir água potável. A nível experimental, o presente trabalho envolveu, numa primeira fase a realização de ensaios de equilíbrio de permuta iónica e de dinâmica do regime ciclo de saturação/regeneração em coluna de leito fixo com o objetivo de avaliar o sistema  $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ , utilizando a resina aniónica, Purolite A850 na forma  $\text{SO}_4^{2-}$ . Numa segunda fase, estudou-se a separação seletiva de iões  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{Na}^+$  por nanofiltração.

Os resultados experimentais dos ensaios de equilíbrio de permuta iónica, em que se testaram várias concentrações de NaCl, permitiram concluir que o sistema se torna favorável à adsorção de  $\text{Cl}^-$ , pela resina de permuta aniónica para elevadas concentrações de NaCl (0,5 mol/L). Com base no fator de separação, verificou-se que o comportamento do sistema em estudo não é ideal. Dos ensaios de saturação em coluna de leito fixo verificou-se para a concentração de NaCl na solução de alimentação 0,2 mol/L um tempo de ruptura de 44 minutos, passando a ser de 20 e 24 minutos nos ensaios em que se usou como alimentação 0,5 mol/L de NaCl e água do mar, respetivamente. Em relação aos ensaios de regeneração em coluna de leito fixo verificou-se que ao fim de 40 minutos a resina atingiu a saturação em iões sulfato.

Ao nível do estudo do processo de nanofiltração, verificou-se uma percentagem de rejeição de iões cloreto na ordem dos 30-36%; na ordem dos 90-98% para rejeição de iões sulfato e na ordem de 85-97% para iões de sódio. Em relação ao ensaio em que se tratou água do mar, combinando os processos de permuta iónica e nanofiltração, obteve-se um resultado de eficiência de remoção acima de 95% para iões cloreto, sódio e potássio, próximo de 100% para iões de cálcio e magnésio e na ordem dos 77% para iões sulfato.

Globalmente, a integração do processo de permuta iónica com a nanofiltração abre boas perspectivas ao desenvolvimento desta tecnologia como método de dessalinização da água.

## Abstract

The desalination of seawater and brackish water has been considered as an attractive option for the growing global demand for drinking water. The main disadvantage of the existent desalination technologies (thermal and membrane processes) is the high energy consumption. Given this context, this study approached the use of an integrated treatment to produce drinking water, based on the ion exchange and nanofiltration processes. In the first stage, the experimental procedure consisted of evaluating the ion exchange equilibrium and the dynamics of the fixed-bed saturation/regeneration in cyclic regime, for the system  $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ , using an anionic resin, Purolite A850 in the form  $\text{SO}_4^{2-}$ . In the second stage, the selective separation of the  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  ions through nanofiltration was assessed.

The experimental results from the equilibrium tests, in which several NaCl concentrations were tested, showed that the ion-exchange isotherm becomes more favorable for the uptake of  $\text{Cl}^-$  ions at high concentrations of NaCl (0.5 mol/L). Considering that the separation factor is not constant, it is possible to conclude that the behavior of the equilibrium system ( $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ / Purolite A850) is not ideal. The saturation tests in fixed-bed showed that the breakpoint time of the breakthrough curves depends on the sodium chloride concentration in the feed solution. Breakpoint times of 44, 20 and 24 minutes were achieved for NaCl concentrations of 0.2, 0.5 and 0.59 (seawater) mol/L, respectively. Regarding the regeneration tests, the results showed that the time required for completely removing  $\text{Cl}^-$  ions from the resin, being the resin converted to the  $\text{SO}_4^{2-}$  form, was approximately 40 minutes.

The nanofiltration experiments using synthetic solutions enabled to obtain rejection values in the range of 30-36% for  $\text{Cl}^-$ , 90-98% for  $\text{SO}_4^{2-}$  and 85-97% for  $\text{Na}^+$ . The combination of the ion-exchange and nanofiltration processes for treating seawater led to the following removal efficiencies: > 95 % for  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$  and  $\text{K}^+$ ,  $\approx$  100% for  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$ , and 77% for  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Overall, the integration of the both separation technologies (ion exchange and nanofiltration) offers good perspectives as an approach for water desalination.

# Índice

Índice de Figuras .....	vi
Índice de Tabelas.....	viii
Nomenclatura .....	ix
1. Introdução .....	1
1.1 Importância e Motivação .....	1
1.2 Objetivos.....	2
1.3 Organização da Tese.....	3
2. Dessalinização enquanto Técnica de Produção de Água Potável .....	4
3. Caracterização da Água do mar .....	6
4. Fundamentos Teóricos .....	8
4.1 Permuta Iônica.....	8
4.1.1 As Resinas de Permuta Iônica e suas Propriedades.....	9
4.1.2 Caracterização do Equilíbrio de Permuta Iônica .....	12
4.1.3 Transferência de massa intra-particular e inter-particular.....	14
4.1.4 Operação em Coluna de Leito Fixo.....	15
4.2 Processos de Separação por Membranas .....	16
4.2.1 Definição e Classificação de Membranas.....	17
4.2.2 Caracterização dos Processos de Separação por Membranas.....	18
5. Estado da Arte.....	21
6. Parte Experimental.....	26
6.1 Permuta Iônica.....	26
6.2 Nanofiltração .....	31

6.3 Técnicas Analíticas.....	33
6.3.1 Determinação da concentração de cloreto, $\text{Cl}^-$ - Método de Mohr.....	33
6.3.2 Determinação da concentração de sulfato, $\text{SO}_4^{2-}$ .....	34
6.3.3 Determinação da concentração de sódio, potássio, cálcio e magnésio – Absorção atômica	35
6.3.4 Determinação do pH.....	35
6.3.5 Determinação de sólidos dissolvidos e sólidos suspensos totais.....	35
7. Apresentação e Discussão de Resultados.....	36
7.1 Caracterização da Água do Mar .....	36
7.2 Permuta Iônica.....	37
7.2.1 Propriedades da Resina Purolite A850 .....	37
7.2.2 Equilíbrio de Permuta Iônica do Sistema $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ .....	39
7.2.3 Saturações e Regenerações em Leito Fixo .....	45
7.3 Nanofiltração .....	50
8. Conclusões e Trabalho Futuro .....	60
8.1 Conclusões.....	60
8.2 Trabalho Futuro .....	62
Bibliografia.....	63
Anexo I.....	67

## Índice de Figuras

Figura 4.1 - Permuta catiónica entre um sólido na forma $A^+$ e uma solução contendo catiões $B^+$ (Helfferich, 1962).....	9
Figura 4.2 - Modelo estrutural de uma resina de permuta iónica (Quimicos, 2014).....	10
Figura 4.3 - Formas de isotérmicas de equilíbrio.....	13
Figura 4.4 - Esquema de uma partícula de adsorvedor, destacando-se os locais de transferência de massa e mecanismos de dispersão. 1-difusão no macroporo; 2-difusão no sólido; 3-reacção cinética na fronteira; 4-transferencia externa de massa; 5-fluido (Perry & Green, 1999).....	14
Figura 4.5 - Curva de saturação de adsorvente em leito fixo (Quimicos, 2014).....	15
Figura 4.6 - Membrana permeável e seletiva com escoamento em escoamento tangencial (Wong, <i>et al.</i> , 2011).....	17
Figura 6.1 - Resina de permuta aniónica Purolite A850. ....	26
Figura 6.2 - Instalação experimental para os ensaios de saturação e regeneração em leito fixo. ....	30
Figura 6.3 - Esquema da unidade de nanofiltração. 1-Reservatório de alimentação; 2-Válvula de controlo <i>bypass</i> ; 3-Bomba de alimentação; 4-Medidor de pressão; 5-Célula da membrana; 6-Rotâmetro.....	31
Figura 6.4 – Membrana utilizada nos ensaios de nanofiltração. ....	32
Figura 7.1 - Quantidade de $Cl^-$ adsorvido por unidade de massa de resina em função da massa de resina húmida para cada ensaio. ....	40
Figura 7.2 – Percentagem de remoção de $Cl^-$ em função da massa de resina húmida para cada ensaio.....	40
Figura 7.3 - Quantidade de $Cl^-$ adsorvido por unidade de massa de resina em função da concentração de $Cl^-$ em equilíbrio: (a) $[NaCl]$ 0,02 mol/L, (b) $[NaCl]$ 0,05 mol/L, (c) $[NaCl]$ 0,2 mol/L e (d) $[NaCl]$ 0,5 mol/L. ....	41

Figura 7.4 - Comparação da quantidade de $\text{Cl}^-$ adsorvido em função da concentração de $\text{Cl}^-$ em equilíbrio para cada ensaio. ....	42
Figura 7.5 - Fator de separação (a) em função da concentração de $\text{Cl}^-$ em equilíbrio e (b) em função da concentração de $\text{SO}_4^{2-}$ em equilíbrio para cada ensaio. ....	43
Figura 7.6 - Dados de equilíbrio de permuta iônica do sistema $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ para cada ensaio. ....	44
Figura 7.7 - Perfis de concentração de $\text{Cl}^-$ e $\text{SO}_4^{2-}$ para o ensaio (a) S1 em que $[\text{NaCl}]$ 0,2mol/L e (b) R1. ....	46
Figura 7.8 - Perfis de concentração de $\text{Cl}^-$ e $\text{SO}_4^{2-}$ para o ensaio (a) S2 em que $[\text{NaCl}]$ 0,2mol/L e (b) R2. ....	47
Figura 7.9 - Perfis de concentração de $\text{Cl}^-$ e $\text{SO}_4^{2-}$ para o ensaio (a) S3 em que $[\text{NaCl}]$ 0,5mol/L e (b) R3. ....	47
Figura 7.10 - Perfis de concentração de $\text{Cl}^-$ e $\text{SO}_4^{2-}$ para o ensaio (a) S4 em que se usou água do mar e (b) R4. ....	48
Figura 7.11 – Perfis de concentração de (a) $\text{Cl}^-$ e (b) $\text{SO}_4^{2-}$ para os ensaios S2, S3 e S4. ....	48
Figura 7.12 - Perfis de concentração de (a) $\text{Cl}^-$ e (b) $\text{SO}_4^{2-}$ para os ensaios R2, R3 e R4. ....	48
Figura 7.13 - Fluxo de permeado em função da pressão transmembranar para o ensaio com água destilada. ....	50
Figura 7.14 - Fluxo de permeado em função da pressão transmembranar para cada ensaio de nanofiltração. ....	53
Figura 7.15 – Percentagem de rejeição de $\text{Cl}^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ e $\text{Na}^+$ para o ensaio (a) N1, (b) N2 e (c) N3. ....	55
Figura 7.16 – Esquema do procedimento efetuado com as respectivas concentrações iônicas na alimentação e no permeado. ....	57
Figura A.1 - Perfis de concentração de $\text{Cl}^-$ e $\text{SO}_4^{2-}$ para o ensaio S2 em que $[\text{NaCl}]$ 0,2mol/L. ....	67
Figura A.2 - Perfis de concentração de $\text{Cl}^-$ e $\text{SO}_4^{2-}$ para o ensaio S3 em que $[\text{NaCl}]$ 0,5mol/L. ....	67
Figura A.3 - Perfis de concentração de $\text{Cl}^-$ e $\text{SO}_4^{2-}$ para o ensaio (a) S1 em que se usou água do mar. ....	68

## Índice de Tabelas

Tabela 3.1 – Composições iônicas de constituintes da água do mar (Cipollina, <i>et al.</i> , 2009). .....	6
Tabela 3.2 - Propriedades termodinâmicas da água do mar (Cipollina, <i>et al.</i> , 2009). .....	7
Tabela 4.1 - Características dos processos de separação por membranas em que a força motriz é a pressão (Quimicos, 2014; Scott, 2006). .....	18
Tabela 5.1 – Técnicas de tratamento de água por intermédio de PSM. ....	23
Tabela 5.2 – Outras técnicas presentes na literatura para tratamento da água. ....	24
Tabela 7.1 - Características da água do mar usada nos ensaios experimentais e da água do mar padrão. ....	36
Tabela 7.2 - Propriedades físicas da resina de permuta aniônica Purolite A850, na forma $\text{SO}_4^{2-}$ . ....	38
Tabela 7.3 - Capacidade de permuta iônica da resina Purolite A850 para diferentes condições. ....	38
Tabela 7.4 - Condições experimentais dos ensaios de saturação e regeneração em coluna de leito fixo e valores dos tempos estequiométricos calculados. ....	45
Tabela 7.5 – Concentrações iônicas das soluções de alimentação usadas nos ensaios de nanofiltração. ....	51
Tabela 7.6 – Concentração de $\text{Cl}^-$ e $\text{SO}_4^{2-}$ da amostra recolhida ao minuto 24 e da solução recolhida em cada ensaio de saturação. ....	52
Tabela 7.7 – Concentração de iões $\text{Cl}^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ e $\text{Na}^+$ na corrente de permeado e respectivas percentagens de rejeição. ....	54
Tabela 7.8 - Concentração da água do mar inicial e final (depois do processo de permuta iônica e nanofiltração) e eficiência de remoção. ....	58

## Nomenclatura

A	Área da secção reta, em $m^2$
$A^{ZA}$	Contra ião A da resina
$B^{ZB}$	Contra ião B da resina
$C_E$	Concentração total do soluto na solução de alimentação, em mg/L
$C_F$	Concentração do soluto na alimentação
$C_i$	Concentração do ião i na fase líquida
$C_p$	Concentração do soluto no permeado
H	Teor de humidade, em %
$J_v$	Fluxo de permeado através da membrana
L	Comprimento do leito, em m
M	Massa molar do soluto
n	Número de moles dissociados
Q	Caudal volumétrico, em $m^3/s$
$q_0$	Capacidade total, em meq/massa de resina
$q_E$	Concentração do soluto no equilíbrio e na fase sólida, em mg/L
$q_i$	Concentração do ião i na fase sólida (matriz da resina), em mg/L
$R_h$	Resina húmida
$R_s$	Resina seca
$R_{Z_i}$	Grupo fixo da resina
R	Coefficiente de rejeição
$R_T$	Resistência total, em $m^{-1}$
$R_m$	Resistência intrínseca da membrana, em $m^{-1}$
$R_a$	Resistência causada pela adsorção, em $m^{-1}$
$R_p$	Resistência causada pelo entupimento dos poros, em $m^{-1}$
$R_g$	Resistência da camada gel
$R_{pc}$	Resistência devido à polarização da concentração
$R_u$	Constante universal dos gases
$t_{Bp}$	Tempo de rutura ou <i>breakpoint</i>

$t_E$	Tempo de exaustão
$t_{ST}$	Tempo estequiométrico
$T$	Temperatura absoluta
$x_i$	Fração iónica do ião $i$ na fase líquida
$y_i$	Fração iónica do ião $i$ na fase sólida
$z_i$	Carga da espécie $i$ da resina

### Símbolos gregos

$\alpha$	Fator de separação
$\varepsilon$	Porosidade do leito
$\varepsilon_p$	Porosidade interna da resina húmida
$\Delta P$	Diferença de pressão na membrana, em Pa
$\Delta \pi$	Variação da pressão osmótica, em Pa
$\Delta c$	Variação da concentração do soluto
$\mu$	Viscosidade da solução, em Pa.s
$\xi$	Fator de capacidade
$\tau$	Tempo de passagem, em s

### Acrónimos

BV	Volume de leito
DVB	Divinilbenzeno
IDA	<i>International Desalination Association</i>
IEX	Processo de permuta iónica
MF	Microfiltração
NF	Nanofiltração
OI	Osmose inversa
UF	Ultrafiltração

# 1. Introdução

## 1.1 Importância e Motivação

A água é um bem essencial para o desenvolvimento económico, social e ambiental do planeta. Apesar da maioria das sociedades ocidentais considerar o acesso à água como garantido, atualmente constata-se uma crescente diminuição da disponibilidade e qualidade deste recurso.

Uma estimativa da quantidade total de água indica que 75% da superfície do nosso planeta é coberta por água. Da totalidade de água existente 97,5% é água salgada, restando apenas 2,5% de água doce. De toda a água doce existente, apenas 0,4% é superficial, cerca de 30,1% é água subterrânea e cerca de 68,7% da água existente encontra-se no estado sólido na forma de calotes polares, icebergues, etc. (Cipollina, *et al.*, 2009).

Os três maiores consumidores de água são o sector agrícola (70%), a indústria (19%) e o sector doméstico (11%), constatando-se facilmente que, cada vez mais, a água doce existente é insuficiente para responder à acentuada procura dos diversos sectores (Aquastat, 2013).

De forma genérica, a escassez de água corresponde ao ponto em que a procura por este recurso excede a oferta num determinado domínio, ou seja a procura não é satisfeita plenamente tanto em termos de fornecimento como em termos de qualidade de água (UN-Water, 2007).

Nos últimos anos o crescimento da população mundial, a crescente exploração dos recursos naturais, o desenvolvimento industrial e a poluição deram origem a um grave problema de escassez de água. Além disso, as mudanças climáticas e o aumento da desertificação de grandes áreas de terra têm tornado a água um produto de luxo.

Segundo a UN-Water a procura global de água (em termos de captação) tem tendência a aumentar cerca de 55% até 2050. Segundo a mesma fonte, mais de 40% da população global viverá em áreas de grave stresse hídrico até 2050, uma vez que há evidências claras de que os lençóis freáticos estão a diminuir, consequência da sua sobre-exploração (UN-Water, 2014).

Os recursos de água doce não são uniformemente distribuídos ao longo do planeta, pois dependem do clima e das estruturas geológicas de cada região. Desta forma, a distribuição e disponibilidade de água doce nalguns locais torna-se difícil e escasso. A disponibilidade de água

doce determina, para muitas regiões, o modo de vida, de saúde pública e até de economia local (Morrison, *et al.*, 2009).

O combate à escassez de água é de extrema importância de forma a sustentar a população mundial em rápido crescimento e assegurar a sua prosperidade futura. A investigação de novas técnicas e a busca por alternativas de qualidade tornam-se fundamentais e um desafio para a sociedade atual.

Como resposta a este problema atual, tem surgido a dessalinização enquanto técnica de tratamento de água. A dessalinização da água refere-se a vários processos físico-químicos de remoção de excesso de sal e outros minerais da água salgada. Esta tecnologia é atualmente aceite, em todo o mundo, como uma técnica viável para responder de forma ampla, ao fornecimento de água potável para fins domésticos, municipais e industriais (Cooley, *et al.*, 2006).

A dessalinização da água é um desafio humano, tecnológico e económico de grande interesse, que apresenta ainda aspetos que condicionam a proliferação desta técnica de tratamento de água (impactes ambientais e económicos negativos). De maneira a melhorar a qualidade e acima de tudo, a viabilidade económica da dessalinização, existe a necessidade de encontrar métodos alternativos que sejam eficientes e ao mesmo tempo competitivos e sustentáveis ambientalmente.

## **1.2 Objetivos**

As tecnologias de dessalinização da água atuais não são eficientes em termos energéticos, e é neste sentido que o presente estudo pretende dar uma contribuição positiva, estudando um processo alternativo para a dessalinização da água.

Este estudo apresenta uma proposta para a dessalinização da água utilizando a integração do processo de permuta iónica com a nanofiltração. O conceito deste processo em estudo é permutar cloreto, anião monovalente predominante na água salobra e água do mar, em sulfato bivalente, por meio de um processo de permuta iónica. Alterada assim a química da água de alimentação, esta solução irá sofrer um processo de nanofiltração, do qual resultará uma corrente de permeado que fornecerá a água potável. O fluxo do processo de nanofiltração rejeitado, rico em sulfato, é utilizado para regenerar a resina de permuta iónica, não havendo necessidade de qualquer regenerante externo.

O objetivo deste trabalho, numa primeira fase, consistiu na realização de estudos de equilíbrio de permuta iónica e de dinâmica do regime ciclo de adsorção/dessorção em coluna de leito fixo para avaliar o sistema binário  $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ , utilizando uma resina de permuta aniónica, Purolite A850. Numa segunda fase, pretendeu-se estudar a separação seletiva de iões  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{Na}^+$  por nanofiltração e avaliar a integração do processo de permuta iónica com a nanofiltração.

### **1.3 Organização da Tese**

Para além da introdução, o presente trabalho contempla mais sete capítulos. Neste primeiro capítulo, introdução, define-se a importância e motivação do trabalho, abordando-se a problemática da escassez de água e a necessidade emergente de combater este problema. Ainda no capítulo da introdução definem-se os objetivos e o modo como o trabalho está organizado.

No segundo capítulo, encontra-se um enquadramento da técnica de dessalinização para produção de água potável, definindo-se a técnica e as suas principais etapas.

No terceiro capítulo, reúne-se informação de base acerca das características da água do mar, definindo-se a sua composição iónica e as suas principais propriedades termodinâmicas.

No quarto capítulo, apresenta-se um resumo dos fundamentos teóricos inerentes ao processo de permuta iónica e aos processos de separação por membranas, destacando-se a nanofiltração.

No quinto capítulo, estado da arte, encontra-se uma revisão das diversas técnicas usadas ou em fase de estudo no tratamento de água.

No sexto capítulo, segue-se uma explicação dos procedimentos experimentais aplicados no decorrer do estudo realizado.

No sétimo capítulo, encontra-se a apresentação e discussão de resultados e por fim, no oitavo capítulo encontra-se a conclusão e propostas de trabalho futuro.

## 2. Dessalinização enquanto Técnica de Produção de Água Potável

À medida que se intensifica o problema da escassez de água torna-se essencial a procura de origens, meios e tecnologias alternativas que permitam responder de forma eficiente à procura crescente de água potável. Sendo a superfície da Terra coberta essencialmente por água salgada encontra-se aqui uma origem alternativa que pode tornar-se viável para o fornecimento de água doce.

Para que a água salgada ou salobra possa ser utilizada como água potável, é necessário recorrer a um processo que remova a excessiva concentração de sais presentes, isto é, a uma tecnologia de dessalinização.

A dessalinização consiste na remoção ou redução da concentração de sais e sólidos dissolvidos da água salgada para obter água doce. Para além da remoção de minerais, este processo remove ainda outros componentes químicos, orgânicos e biológicos (Cooley, *et al.*, 2006).

Segundo a *International Desalination Association* (IDA), atualmente existem cerca de 17000 instalações de dessalinização em cerca de 150 países com uma capacidade global de dessalinização que ronda os 80 milhões de m<sup>3</sup>/dia. Apesar de globalmente apenas 0,3% do consumo total mundial de água doce ser proveniente de unidades de dessalinização este é um mercado em crescimento exponencial, esperando-se que de 2006 a 2015 seja duplicada a capacidade de produção instalada (IDA, 2014).

O processo de dessalinização tem sido utilizado predominantemente nas regiões mais áridas do Médio Oriente, no entanto, há cada vez mais países como a Austrália, China e Califórnia que estão a explorar o uso da dessalinização como uma fonte potencial de fornecimento de água, uma vez que os custos inerentes a esta tecnologia têm diminuído tornando-a cada vez mais competitiva em relação às alternativas tradicionais (Council, 2008).

Em Portugal, um dos exemplos de aplicação é a Central Dessalinizadora do Porto Santo, ilha do Arquipélago da Madeira, onde os recursos hídricos são muito escassos. Esta central dessalinizadora é a única origem de água potável com qualidade utilizada para o abastecimento

público, sendo produzida a partir da água do mar por intermédio de um processo de separação por membranas (osmose inversa). A Central Dessalinizadora do Porto Santo foi a primeira instalação europeia a usar a osmose inversa para dessalinizar água do mar e atualmente está dimensionada para produzir até um caudal máximo de cerca de 6900 m<sup>3</sup>/dia (IGA, 2014).

Dependendo da origem da água, as etapas e a tecnologia de dessalinização pode variar e alterar todo o sistema de tratamento, contudo existem cinco elementos chave em comum em qualquer sistema de dessalinização (Cipollina, *et al.*, 2009; Peinemann & Nunes, 2010):

✓ Captação de água: estruturas que extraem água da fonte e a introduzem no sistema. Deve garantir o fornecimento de água em quantidade suficiente, com a melhor qualidade possível e com o mínimo de perturbação nos ecossistemas adjacentes;

✓ Pré-tratamento: remoção de sólidos suspensos e controlo do crescimento biológico. O pré-tratamento deve garantir que os compostos presentes na água não reduzam o rendimento das unidades de dessalinização, tornando-se numa das etapas mais importantes para garantir a otimização da linha de tratamento;

✓ Dessalinização: remove sólidos dissolvidos, principalmente sais e outros constituintes inorgânicos. Podem ser utilizados processos térmicos ou processos de tecnologia de membranas;

✓ Pós-tratamento: adição de produtos químicos e outros ajustes necessários de forma a tornar a água potável. As operações selecionadas para esta etapa divergem fundamentalmente em função da qualidade da água. Normalmente, as operações unitárias de pós-tratamento mais frequentes relacionam-se com a eliminação de micro-organismos e a diminuição do potencial corrosivo da água e podem envolver recuperação de alcalinidade, arejamento, desinfecção e estabilização;

✓ Gestão do concentrado e de outros resíduos gerados: deposição ou reutilização dos subprodutos e outros resíduos gerados.

### 3. Caracterização da Água do mar

A água doce difere da água do mar essencialmente na quantidade relativa de sais. A água doce apresenta salinidade até 1500 mg/L, água salobra apresenta salinidade na gama de 3000-10000 mg/L, enquanto a salinidade da água do mar varia tipicamente de 10000 mg/L até 45000 mg/L, dependendo da região do globo. A salinidade média de referência da água do mar é de 35000 mg/L (Cipollina, *et al.*, 2009). As composições mássicas dos principais iões constituintes da água do mar apresentam-se na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Composições iónicas de constituintes da água do mar (Cipollina, *et al.*, 2009).

<b>Ião</b>	<b>Concentração (mg/L)</b>	<b>Percentagem mássica (%)</b>
<b>Cloreto, Cl<sup>-</sup></b>	19 345	55,0
<b>Sódio, Na<sup>+</sup></b>	10 752	30,6
<b>Sulfato, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	2 701	7,6
<b>Magnésio, Mg<sup>2+</sup></b>	1 295	3,7
<b>Cálcio, Ca<sup>2+</sup></b>	416	1,2
<b>Potássio, K<sup>+</sup></b>	390	1,1
<b>Hidrogenocarbonato, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	145	0,4
<b>Brometo, Br<sup>-</sup></b>	66	0,2
<b>Borato, BO<sub>3</sub><sup>3-</sup></b>	27	0,08
<b>Estrôncio, Sr<sup>2+</sup></b>	13	0,04
<b>Fluoreto, F<sup>-</sup></b>	1	0,003

Para além dos iões dissolvidos, a água do mar é constituída por gases dissolvidos (O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, Ar, Ne, He, etc.), por nutrientes, compostos orgânicos e elementos residuais (tipicamente metais) com composições inferiores a 1ppb.

A Tabela 3.2 apresenta as principais propriedades termodinâmicas para a água do mar típica com salinidade de 35000 mg/L e 20°C.

Tabela 3.2 - Propriedades termodinâmicas da água do mar (Cipollina, *et al.*, 2009).

<b>Massa volúmica (kg/m<sup>3</sup>)</b>	1024
<b>Viscosidade (Pa.s)</b>	1,074×10 <sup>-3</sup>
<b>Calor específico (kJ/kg.°C)</b>	3,998
<b>Pressão osmótica (bar)</b>	27

A pressão osmótica é a propriedade fundamental no projeto e operação de um processo de dessalinização com tecnologia de membranas. A pressão osmótica está relacionada com a quantidade de iões dissolvidos na água e influencia fortemente a tendência da água passar através de membranas semipermeáveis.

## 4. Fundamentos Teóricos

No presente capítulo aborda-se os princípios fundamentais do processo de permuta iónica e dos processos de separação por membranas, mais concretamente a nanofiltração. Na primeira parte do capítulo é descrito o fenómeno de permuta iónica, a estrutura básica e as principais propriedades das resinas de permuta iónica, o equilíbrio de permuta iónica, bem como a cinética e operação em leito fixo. Numa segunda parte procede-se primeiramente à definição e classificação de membranas e posteriormente, aborda-se em particular o caso da nanofiltração.

### 4.1 Permuta Iónica

A permuta iónica é um processo particularmente difusivo, seletivo e reversível, no qual, iões com determinada carga presentes numa solução são permutados por outros iões de um material sólido. Neste processo, a eletroneutralidade nas fases sólida e líquida mantém-se constante, de tal forma que catiões permutam com catiões e aniões permutam com outros aniões. Mais especificamente, a permuta iónica é um processo estequiométrico, pois cada ião removido da solução é substituído por igual quantidade de iões de carga equivalente e do mesmo sinal (Helfferich, 1962).

Os materiais com propriedades de permuta iónica, designados permutadores iónicos, são estruturas sólidas e insolúveis que contêm cargas elétricas fixas de um dado sinal, compensadas por iões móveis de sinal oposto, os contra iões. Quando os contra iões são positivos e os grupos fixos negativos, o permutador designa-se catiónico, pois tem a capacidade de permutar catiões. Por outro lado, o material com capacidade de permutar aniões designa-se permutador aniónico sendo os seus contra iões negativos e os grupos fixos positivos. Designam-se ainda de permutadores mistos aqueles que possuem grupos fixos positivos e negativos.

A Figura 4.1 representa esquematicamente um permutador catiónico contendo contra-iões A que são permutados com os contra-iões B presentes na solução até ao equilíbrio.

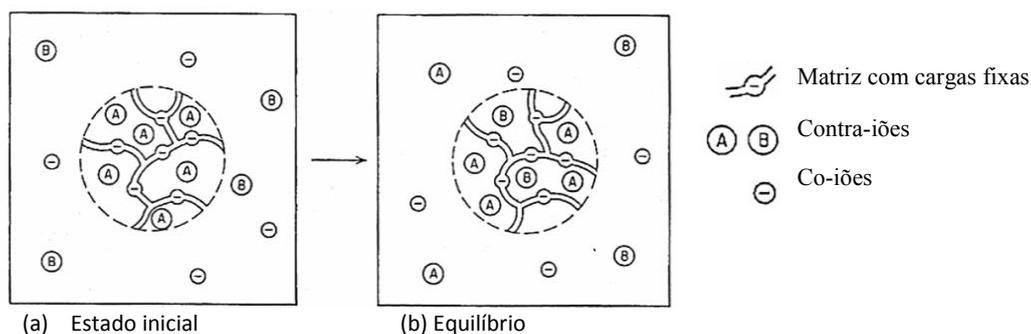


Figura 4.1 - Permuta catiónica entre um sólido na forma  $A^+$  e uma solução contendo cátions  $B^+$  (Helfferich, 1962).

Atualmente, as principais aplicações práticas da permuta iônica são a desmineralização da água, aplicações hidrometalúrgicas, separação de produtos biológicos, tratamento de resíduos efluentes, descoloração do licor carbonatado na indústria de refinação de açúcar e a purificação de químicos (Químicos, 2014).

#### 4.1.1 As Resinas de Permuta Iônica e suas Propriedades

Existe uma grande diversidade de materiais com capacidade de permuta iônica, entre eles, os permutadores iônicos minerais, sintéticos inorgânicos, carvões e resinas. Atualmente, os permutadores iônicos são utilizados quase exclusivamente sob a forma de resinas orgânicas sintéticas.

As resinas orgânicas sintéticas são constituídas por cadeias de hidrocarbonetos que formam uma rede tridimensional onde se encontram os grupos iônicos que conferem ao material a capacidade de permutar íons.

Existem duas categorias principais de resinas de permuta iônica: as resinas do tipo gel e as resinas do tipo macroporoso. A estrutura básica é idêntica sendo a estrutura molecular obtida, em ambos os casos por copolimerização. A diferença entre estes dois tipos de resinas reside na sua porosidade. As resinas do tipo gel apresentam uma porosidade natural limitada a distâncias intermoleculares, sendo uma estrutura microporosa, enquanto as resinas do tipo macroporoso têm uma porosidade artificial adicional obtida por adição de uma substância concebida para esse fim (Lenntech, 2014).

Um modelo estrutural de uma resina de permuta iónica é representado na Figura 4.2. Esta é formada por uma matriz polimérica constituída por estireno reticulado com divinilbenzeno (DVB) e um grupo funcional do tipo ácido (resina de permuta catiónica).

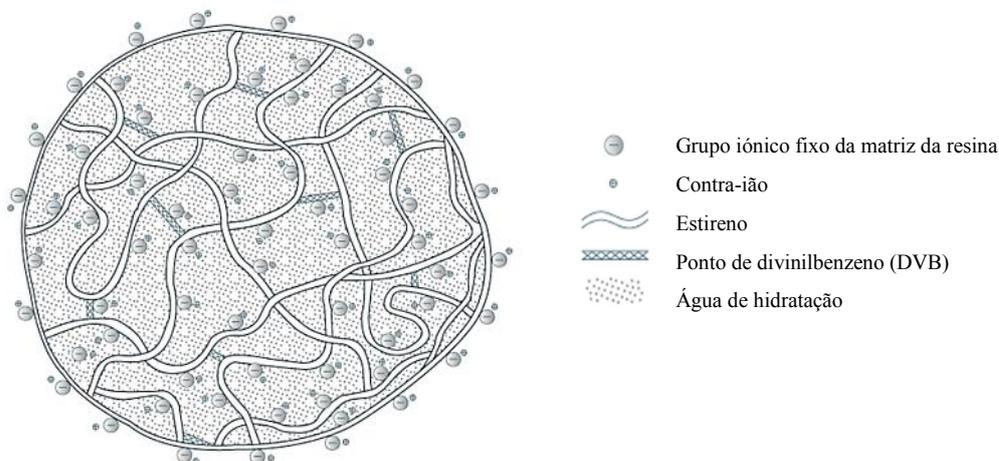


Figura 4.2 - Modelo estrutural de uma resina de permuta iónica (Quimicos, 2014).

O agente reticulante DVB tem a função de tornar o material insolúvel e estabelece a porosidade da matriz, o grau de inchamento (*swelling*) e a mobilidade de iões na resina. As ligações cruzadas são responsáveis pelas propriedades mecânicas e pela dureza de uma resina de permuta iónica. O número de grupos iónicos fixos presentes está relacionado com a capacidade de permuta iónica da resina, sendo designados por grupos ionogénicos, isto é, são grupos que estão ionizados ou são ionizáveis, originando iões fixos e contra-iões móveis.

De seguida, descrevem-se as principais propriedades das resinas de permuta iónica, nomeadamente o teor de humidade, a massa específica, a porosidade interna e a capacidade de permuta iónica.

### Teor de humidade

O teor de humidade define-se pela razão entre a massa total de água existente nos poros da resina e a massa de resina húmida.

$$\text{Teor de humidade} = \frac{\text{massa } R_h - \text{massa } R_s}{\text{massa } R_h} \quad (4.1)$$

onde,  $R_h$  é relativo à resina húmida e  $R_s$  é relativo à resina seca.

### Massa específica

A massa específica de uma resina de permuta iónica pode ser definida de diferentes formas, uma vez que a massa e o volume de uma resina são função do seu estado de hidratação.

$$\rho_{\text{resina húmida}} = \frac{\text{massa } R_h}{\text{Volume } R_h} \quad (4.2)$$

$$\rho_{\text{aparente}} = \frac{\text{massa } R_s}{\text{Volume } R_h} \quad (4.3)$$

$$\rho_{\text{real}} = \frac{\text{massa } R_s}{\text{Volume } R_s} \quad (4.4)$$

onde,  $\rho_{\text{resina húmida}}$  é a massa específica da resina húmida ( $\text{g}_{R_h}/\text{mL}_{R_h}$ ),  $\rho_{\text{aparente}}$  é a massa específica aparente ( $\text{g}_{R_s}/\text{mL}_{R_h}$ ) e  $\rho_{\text{real}}$  é a massa específica real ( $\text{g}_{R_s}/\text{mL}_{R_s}$ ).

### Porosidade interna da resina húmida

A porosidade interna da resina húmida,  $\varepsilon_p$ , é definida como a razão entre o volume total ocupado pelos poros e o volume ocupado pela resina húmida, que é equivalente a ter:

$$\varepsilon_p = 1 - \frac{\rho_{\text{aparente}}}{\rho_{\text{real}}} \quad (4.5)$$

### Capacidade de permuta iónica

A capacidade de permuta iónica de uma resina é a razão entre a quantidade de grupos de permuta iónica e a quantidade de resina. Assim, a capacidade de permuta caracteriza quantitativamente os contra iões permutáveis, sendo esta uma característica fixa de determinada resina.

As resinas aniónicas do tipo base forte, como é o caso da resina usada neste trabalho, têm a capacidade de dividir os sais neutros e de permutar os seus iões, por isso diz-se que têm uma *salt-splitting capacity*. Esta *salt-splitting capacity* pode ser medida determinando a quantidade de ácido clorídrico libertado quando a resina é regenerada na presença de um excesso de sal.

A capacidade total,  $q_0$ , é assim dada pela equação:

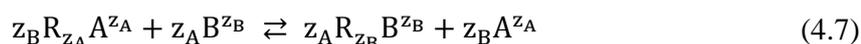
$$q_0 = \frac{\text{meq de grupos funcionais}}{\text{massa de resina}} \quad (4.6)$$

onde, meq é o número de miliequivalentes de grupos fixos na resina.

#### **4.1.2 Caracterização do Equilíbrio de Permuta Iónica**

Uma das formas mais comuns de caracterizar o equilíbrio de permuta iónica é a partir de isotérmicas de equilíbrio. Estas descrevem, para uma temperatura constante, a dependência da concentração de equilíbrio do soluto no adsorvedor (neste caso, na resina), com a concentração do soluto na solução externa (Helfferich, 1962).

Uma equação geral que representa de forma simples o equilíbrio de permuta iónica é:



onde, A e B dizem respeito aos contra iões,  $z_i$  é à carga da espécie i e  $R_{z_i}$  representa o grupo fixo da resina ao qual os contra iões se associam.

Uma outra forma de caracterizar o equilíbrio de permuta iônica é a partir de quantidades como o fator de separação. O fator de separação,  $\alpha_{i,j}$  é dado por:

$$\alpha_{i,j} = \frac{q_i C_j}{q_j C_i} = \frac{y_i x_j}{y_j x_i} \quad (4.8)$$

onde,  $C_i$  e  $C_j$  representam as concentrações do íon  $i$  e  $j$  na fase líquida,  $q_i$  e  $q_j$  as concentrações do íon  $i$  e  $j$  na fase sólida (matriz da resina) e  $y_i$ ,  $x_j$ ,  $y_j$  e  $x_i$  dizem respeito às frações iônicas do íon  $i$  e  $j$  na fase sólida e líquida, respetivamente.

As frações iônicas relativas de  $i$  na fase líquida (solução) e na fase sólida (matriz da resina) são definidas, respetivamente, por:

$$x_i = \frac{z_i C_i}{\sum z_j C_j} \quad (\text{Fase líquida}) \quad (4.9)$$

$$y_i = \frac{z_i q_i}{q_0} \quad (\text{Fase sólida}) \quad (4.10)$$

onde,  $z_i$  é a carga da espécie  $i$  e  $q_0$  a capacidade da resina.

A representação das frações iônicas relativas permite obter informação de extrema importância relativamente ao processo de permuta iônica e pode apresentar várias formas, conforme ilustrado na Figura 4.3.

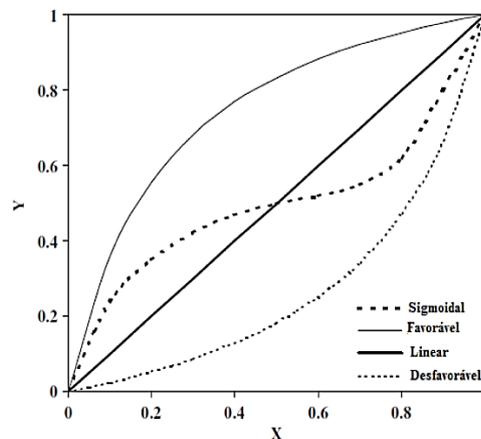


Figura 4.3 - Formas de isotérmicas de equilíbrio.

### 4.1.3 Transferência de massa intra-particular e inter-particular

Considere-se um sistema constituído por partículas esféricas de uma resina de permuta iónica, contendo contra-íões A em contacto com uma solução BY, sendo B outro contra-ião. À medida que se estabelece o equilíbrio, ocorre difusão dos íões A das partículas para a solução, e difusão dos íões B da solução para as partículas. É a esta inter-difusão que se chama permuta iónica e podem assim distinguir-se as seguintes etapas principais (Moreira, 2010; Quimicos, 2014):

- ✓ Transferência do seio da solução para o filme ao redor da partícula;
- ✓ Transferência da camada limite que constitui a interface resina/solução (difusão no filme);
- ✓ Transferência através da estrutura de poros da partícula (difusão interna) e que, pode combinar a difusão molecular através do fluido contido no interior dos poros e a difusão ao longo da superfície da partícula;
- ✓ Adsorção sobre a superfície interna intra-particular envolvendo diferentes mecanismos, neste caso, a permuta iónica.

Na Figura 4.4, identificam-se a natureza e a localização dos diferentes tipos de transporte de matéria num sistema constituído por uma solução e uma partícula de adsorvente.

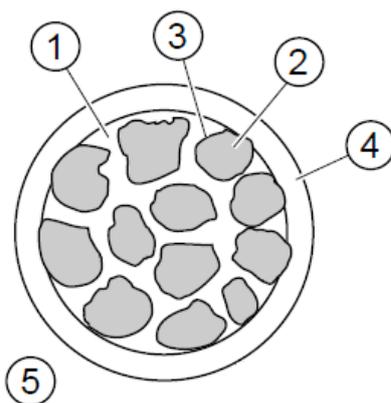


Figura 4.4 - Esquema de uma partícula de adsorvedor, destacando-se os locais de transferência de massa e mecanismos de dispersão. 1-difusão no macroporo; 2-difusão no sólido; 3-reação cinética na fronteira; 4-transferencia externa de massa; 5-fluido (Perry & Green, 1999).

#### 4.1.4 Operação em Coluna de Leito Fixo

A operação em coluna de leito fixo tem como objetivo estudar a dinâmica da adsorção e da dessorção do soluto numa coluna de leito fixo. Um leito fixo é constituído por partículas esféricas de resina de permuta iónica, através do qual uma solução de alimentação passa ocupando os espaços vazios entre as partículas de resina e promovendo assim o contacto entre a fase fluida e sólida.

O estudo da operação em coluna de leito fixo permite caracterizar o comportamento do sistema em regime transiente, ou seja, em condições de não equilíbrio, permitindo desenvolver perfis de concentração do soluto em função do tempo.

A análise da operação em leito fixo baseia-se na curva de saturação (*breakthrough curve*) do adsorvente, representada na Figura 4.5.

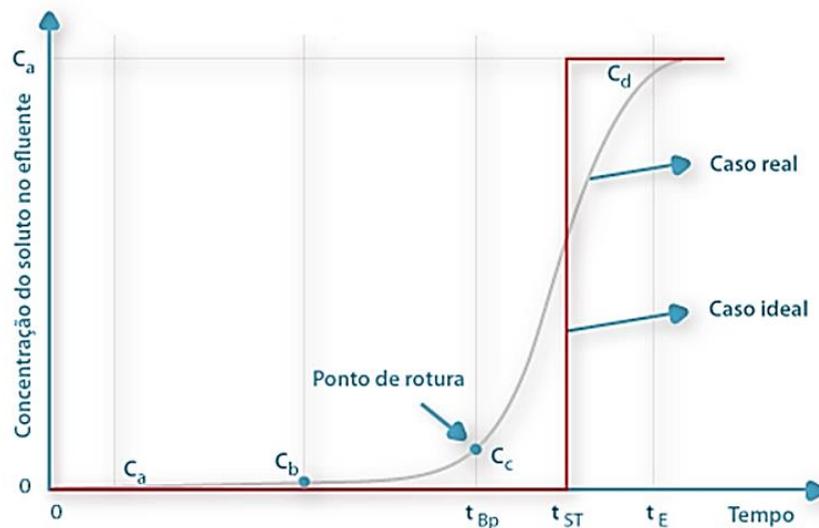


Figura 4.5 - Curva de saturação de adsorvente em leito fixo (Quimicos, 2014).

O tempo de rutura ou *breakpoint* ( $t_{Bp}$ ) é definido como o instante em que o soluto é detectado à saída da coluna ( $C_c \approx 5\% C_o$ ) e corresponde ao instante a partir do qual a resina começa a saturar. O tempo de exaustão ( $t_E$ ) ocorre quando a concentração  $C_d$  corresponde a 95% da concentração inicial ( $C_o$ ).

Na situação ideal, isto é, na ausência de resistências à transferência de massa, a resposta da coluna seria um degrau posicionado em  $t=t_{ST}$  (tempo de saturação).

De um balanço mássico global à coluna de leito fixo, resulta a equação para o tempo estequiométrico,  $t_{ST}$ :

$$t_{ST} = \tau \times (1 + \xi) \quad (4.11)$$

onde,  $\tau$  é o tempo de passagem (s) e  $\xi$  o fator de capacidade, definidos por:

$$\tau = \frac{\varepsilon \times L}{Q/A} \quad (4.12)$$

$$\xi = \frac{(1 - \varepsilon) q_E}{\varepsilon C_E} \quad (4.13)$$

Nas equações anteriores,  $\varepsilon$  é a porosidade do leito,  $L$  é o comprimento do leito (m),  $Q$  é o caudal volumétrico ( $\text{m}^3/\text{s}$ ),  $A$  é a área da secção reta ( $\text{m}^2$ ),  $C_E$  é a concentração total de soluto presente na solução de alimentação ( $\text{mg/L}$ ) e  $q_E$  é a concentração do soluto, no equilíbrio, na fase sólida ( $\text{mg/L}$ ).

O valor do tempo estequiométrico pode ser determinado experimentalmente a partir da expressão:

$$t_{ST} = t_f - \frac{1}{C_E} \int_0^{t_f} C(t) dt \quad (4.14)$$

onde  $t_f$  é o tempo final de saturação.

## 4.2 Processos de Separação por Membranas

Atualmente encaram-se as tecnologias de separação por membranas muito promissoras para uma enorme gama de aplicações. A nível industrial, quando se pretende separar, concentrar ou purificar espécies presentes numa corrente os processo de separação por membranas destacam-se como uma alternativa bastante viável, dado que estes oferecem

vantagens relativamente aos processos clássicos no que se refere ao consumo energético, especificidade e facilidades de *scale-up*. A desvantagem destes processos é o facto de a sua eficiência ir diminuindo ao longo do tempo devido ao *fouling* (acumulação de solutos). (Mulder, 1996).

#### 4.2.1 Definição e Classificação de Membranas

Uma membrana é uma película fina que separa duas fases e que atua como uma barreira de separação permeável e seletiva ao transporte de matéria.

Na filtração convencional promove-se a separação de partículas sólidas em suspensão de correntes líquidas ou gasosas a partir do escoamento frontal, enquanto os processos de separação por membranas são operados em escoamento tangencial em que a solução flui paralelamente à superfície da membrana enquanto o permeado é transportado transversalmente à mesma, como se mostra na Figura 4.6.

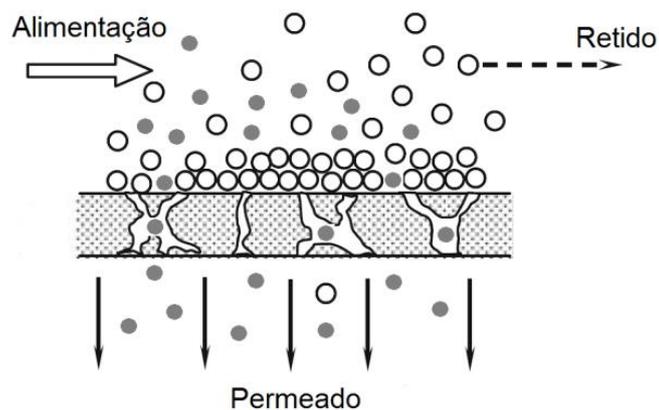


Figura 4.6 - Membrana permeável e seletiva com escoamento em escoamento tangencial (Wong, *et al.*, 2011).

Uma membrana apresenta assim, a capacidade de transportar certos componentes com maior eficácia, retendo outros que fazem parte da mistura de alimentação.

Para que a separação ocorra é necessário que haja uma diferença de potencial químico entre as duas fases que, através da atuação de uma força (força motriz), promova o transporte de partículas pela membrana. Esta força pode ser de diferentes tipos: gradiente de

concentração/pressão parcial, gradiente de pressão, gradiente de potencial elétrico. A força motriz mais comum e a estudada neste trabalho é a diferença de pressão.

As membranas podem ser classificadas de acordo com a sua natureza e estrutura ou morfologia. Relativamente à sua natureza, as membranas dividem-se em biológicas (vivas ou não vivas) e sintéticas (orgânicas ou inorgânicas) e relativamente à sua estrutura, podem ser simétricas (porosas ou não porosas) e assimétricas.

#### 4.2.2 Caracterização dos Processos de Separação por Membranas

Todos os processos de separação por membranas são caracterizados pelo facto da corrente de alimentação ser dividida em duas correntes, a de concentrado ou retido e a de permeado. A corrente de retido é principalmente constituída por partículas e solutos rejeitados pela membrana, enquanto a corrente de permeado é constituída pela solução clarificada.

Distinguem-se quatro processos de separação por membranas em que a força motriz é a pressão: microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose inversa (OI). Estes processos distinguem-se pelo tipo de partículas dispersas e conseqüentemente pela estrutura da membrana. As diferentes características destes processos encontram-se na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Características dos processos de separação por membranas em que a força motriz é a pressão (Quimicos, 2014; Scott, 2006).

<b>Processo de Separação</b>	<b>Tipo de membrana</b>	<b>Pressão de operação (bar)</b>	<b>Mecanismo de ação</b>	<b>Partículas a serem separadas</b>
<b>MF</b>	Microporosa	0,1 - 1	Exclusão	Partículas finas, bactérias e vírus
<b>UF</b>	Assimétrica	0,5 – 5	Exclusão	Partículas coloidais, moléculas orgânicas e vírus
<b>NF</b>	Assimétrica	1,5 – 40	Exclusão/ Difusão	Iões divalentes e moléculas orgânicas
<b>OI</b>	Assimétrica, Filme denso	20 -100	Difusão	Iões monovalentes

Genericamente, o tamanho das partículas dispersas ou solutos dissolvidos diminui da microfiltração até à osmose inversa e, conseqüentemente a resistência das membranas à transferência de massa aumenta e assim a pressão aplicada também aumenta.

O desempenho ou eficiência de uma membrana são caracterizados pelo fluxo e pela seletividade. O fluxo define-se como o volume de solução que atravessa a membrana por unidade de área e por unidade de tempo. A seletividade é expressa pelo coeficiente de rejeição,  $R$  e determinado através da seguinte expressão:

$$R = 1 - \frac{C_P}{C_F} \quad (4.15)$$

em que  $C_P$  representa a concentração do soluto no permeado e  $C_F$  a concentração do soluto na alimentação.

Como referido, uma das desvantagens dos processos de separação por membranas é o facto de durante a operação o fluxo de permeado diminuir ao longo do tempo, consequência de uma serie de fenómenos que criam condições favoráveis à ocorrência de *fouling* na membrana. Para além disso, e uma vez que a membrana é seletiva (permite a passagem de apenas alguns solutos) haverá uma acumulação dos solutos que são largamente rejeitados pela membrana e como consequência, formar-se-á uma camada concentrada na interface da mesma que oferecerá uma resistência adicional à transferência de massa. Este fenómeno designa-se por polarização da concentração.

#### 4.2.2.1 Nanofiltração

A nanofiltração, como mencionado anteriormente é um processo governado pelo gradiente de pressão, em que o solvente e outros constituintes da alimentação são forçados a passar aleatoriamente através da membrana por difusão.

As membranas de nanofiltração situam-se naturalmente entre a UF e a OI, quer nas pressões de operação, quer nos diâmetros dos poros das membranas e conseqüentemente no tamanho das moléculas retidas. Estas membranas são mais eficazes na separação de solutos pequenos, neutros e carregados, uma vez que permitem a passagem de iões monovalentes e a retenção de iões multivalentes devido à sua carga.

A nanofiltração é geralmente utilizada para separar a água de iões multivalentes e compostos orgânicos com pesos moleculares relativamente baixos (200-1000g/mol). São caracterizadas por removerem cerca de 50% de NaCl e 90% de CaSO<sub>4</sub>.

Como referido anteriormente, o transporte através da membrana deve-se à força motriz que atua sobre os componentes da alimentação. Quando a força motriz é a pressão, caso da nanofiltração, a pressão osmótica da solução deve ser menor que a pressão externa aplicada, para que ocorra fluxo de permeado. Desta forma, e para casos em que o gradiente de pressão osmótica deve ser tido em conta o fluxo de permeado através da membrana,  $J_v$  vem expresso por:

$$J_v = \frac{1}{\mu R_T} (\Delta P - \Delta\pi) \quad (4.16)$$

onde  $\mu$  é a viscosidade da solução (Pa.s),  $R_T$  é a resistência total (m<sup>-1</sup>) em que se considera a resistência intrínseca da membrana ( $R_m$ ), a resistência causada pela adsorção ( $R_a$ ), a resistência causada pelo entupimento dos poros ( $R_p$ ), a resistência da camada gel ( $R_g$ ) e a resistência devido à polarização da concentração ( $R_{pc}$ ),  $\Delta P$  é a diferença de pressão na membrana (Pa) e  $\Delta\pi$  é a variação da pressão osmótica (Pa) e pode ser avaliada segundo a equação de Van't Hoff:

$$\Delta\pi = \frac{R T \Delta c n}{M} \quad (4.17)$$

em que,  $R$  é a constante universal dos gases,  $T$  é a temperatura absoluta,  $\Delta c$  é a variação da concentração do soluto,  $n$  o número de moles dissociados e  $M$  a massa molar do soluto.

Para soluções macromoleculares a equação não é aplicável, e passa a considerar-se uma dependência do tipo polinomial entre a pressão osmótica e a concentração do soluto na interface da membrana.

Para concentrações baixas de soluto, a diferença de pressão osmótica aproxima-se de zero e o fluxo de permeado através da membrana pode ser expresso pela equação seguinte, que é a equação típica para membranas, quando o fluxo é proporcional à diferença de pressão.

$$J_v = \frac{1}{\mu R_T} \Delta P \quad (4.18)$$

## 5. Estado da Arte

Neste capítulo são referidos os principais trabalhos sobre os processos aplicados ou em fase de estudo na dessalinização da água. Uma síntese dos objetivos, condições de operação e conclusões são apresentados na Tabela 5.1, respeitante a processos de separação por membranas (PSM) e na Tabela 5.2, relativo a outras técnicas, como permuta iónica (IEX) e adsorção.

De acordo com estudos realizados por Schaep *et al.* (1998), a nanofiltração reduz a dureza da água subterrânea de forma bastante eficaz. Segundo este estudo, a rejeição de iões multivalentes como cálcio e magnésio (principais responsáveis pela dureza da água) atinge os 90% e a rejeição de iões monovalentes ronda os 60-70%. Hilal *et al.* (2005) avalia também o processo de nanofiltração, mas com o principal objetivo de reduzir a elevada salinidade da água do mar. Foram estudados três tipos de membranas de nanofiltração, tendo-se obtido para a membrana com melhor desempenho e para uma solução de alimentação com concentração de NaCl 25000 ppm (solução simulada da água do mar) uma percentagem de rejeição de 41%. Com este mesmo objetivo, Drioli *et al.* (2002) propuseram um sistema de integração do processo de nanofiltração e osmose inversa. A nanofiltração serviu como um pré tratamento à unidade de osmose inversa, sendo que esta proposta visava aumentar a recuperação de água na unidade de osmose inversa até 50%.

Relativamente à utilização do processo de permuta iónica, o conceito é este servir como um pré-tratamento a um determinado processo de separação por membranas. Neste sentido, vários tipos de resinas de permuta iónica têm sido objeto de estudo. No estudo de Sarkar and SenGupta (2008), em que se avaliou a integração de um processo de permuta iónica e nanofiltração, concluiu-se que o uso desta estratégia reduz significativamente os gastos energéticos de dessalinização da água do mar e/ou salobra, uma vez que a pressão aplicada no processo de nanofiltração é significativamente menor quando comparado com a pressão aplicada num processo de osmose inversa. A simulação computacional da aplicação de um processo de permuta iónica como pré-tratamento ao processo de osmose inversa foi realizada por Venkatesan and Wankat (2011). Segundo a simulação efetuada com água salobra, o

processo integrado de permuta iônica e osmose inversa permitiu obter recuperações superiores a 90%, enquanto da simulação do processo de osmose inversa sem pré-tratamento se obteve recuperações de apenas 36%.

Kabsch-Korbutowicz *et al.* (2008) avaliaram a eficácia de um pré-tratamento por permuta iônica na remoção de matéria orgânica natural usando água superficial. Segundo este estudo, a eficácia de separação de matéria orgânica aumenta significativamente quando utilizado um pré-tratamento com recurso à permuta iônica antes do processo de ultrafiltração, tendo-se obtido percentagens de remoção que rondam os 95-98% para o processo integrado. Também com o objetivo de reduzir a matéria orgânica da água, avaliou-se no trabalho publicado por Humbert *et al.* (2007) a integração de um processo de permuta iônica e coagulação. Foram estudadas duas resinas de permuta iônica, tendo-se obtido um melhor desempenho da resina MIEX, a qual reduziu a concentração de matéria orgânica de 6,2 para 2 mg/L.

O boro é um dos constituintes da água que tem sido objeto de vários estudos reportados na literatura, dada à dificuldade da sua remoção e por constituir um problema sério que afeta a qualidade da água para consumo humano. No trabalho publicado por Bryjak *et al.* (2007) avaliou-se a integração do processo de adsorção e de microfiltração com o objetivo de remover o boro da água. Foi avaliado o efeito do diâmetro das partículas de adsorvente Dowex XUS, tendo-se obtido para os ensaios com as partículas de menor diâmetro (20  $\mu\text{m}$ ), a remoção total de boro, mostrando que o tamanho das partículas de adsorvente é um parâmetro chave na remoção do boro da água. Também com o objetivo de remover o boro da água, Yilmaz *et al.* (2006) propuseram um processo que integra permuta iônica e microfiltração. Foram estudadas duas resinas de permuta iônica, tendo-se verificado para a resina com melhor desempenho uma remoção de cerca de 80% do boro constituinte da água subterrânea em estudo.

Tabela 5.1 – Técnicas de tratamento de água por intermédio de PSM.

Objetivos	Tecnologias	Condições de operação	Conclusões	Ref.
Estudo da eficiência de três membranas comerciais de nanofiltração na redução da dureza da água subterrânea. Avalia o recurso a um pré-tratamento de ultrafiltração e estuda a influência da temperatura no fluxo de permeado e na rejeição de iões.	UF e NF	Fluxo: 4,5m/s (elevado para minimizar efeitos de polarização da concentração). Gama de pressões estudadas: 0-30bar. Gama de temperaturas estudadas: 10-30°C. Gama de concentrações dos iões da água subterrânea em estudo: [Ca <sup>2+</sup> ]=130-158mg/L; [Mg <sup>2+</sup> ]=9,1-10,3mg/L; [Na <sup>+</sup> ]=77,7-91,1mg/L; [SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]=152-167mg/L; [Cl <sup>-</sup> ]=116-130mg/L	Rejeições de mais de 90% para iões multivalentes e para iões monovalentes a rejeição ronda os 60-70%. Para iões monovalentes verifica-se uma redução na % de rejeição para temperaturas elevadas enquanto para iões divalentes a temperatura não tem influência. Das membranas testadas a mais eficiente é a UTC 20. O <i>fouling</i> na membrana é reduzido com o pré-tratamento com ultrafiltração conseguindo-se para esse caso um fluxo estável a partir das 2h de funcionamento até, pelo menos 70h.	(Schaep, <i>et al.</i> , 1998)
Estudo do desempenho de três membranas de nanofiltração na remoção de elevadas concentrações de salinidade na água do mar.	NF	Membranas comerciais NF90 (poliamida), NF270 (poliamida) e N30F (poliétersulfona). A porosidade das membranas é de 17, 16 e 12%, respetivamente. Área das membranas: 12,6 cm <sup>2</sup> . Gama de pressões estudadas: 2 a 9 bar. Gama de concentrações de NaCl na solução de alimentação: 5000 a 25000 ppm.	Para concentração de NaCl de 5000 ppm e pressão de 9 bar a rejeição de NaCl foi de 95% para a membrana NF90. Para concentração de NaCl de 25000 ppm e pressão de 9 bar a rejeição foi de 41% para a NF90, na ordem de 11-29% para a NF270 e na ordem de 3-6% para a N30F.	(Hilal, <i>et al.</i> , 2005)
Dessalinização da água do mar a partir de um processo que integra NF e OI. A NF servirá como um pré tratamento à unidade de OI.	NF e OI	Utilizada água do mar de composição [HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]=140mg/L, [Na <sup>+</sup> ]=10500mg/L, [Cl <sup>-</sup> ]=19100mg/L, [SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]=2650mg/L, [Ca <sup>2+</sup> ]=400mg/L e [Mg <sup>2+</sup> ]=1270mg/L. Membrana de NF: NF300 PA, área de 6,8 cm <sup>2</sup> . Membrana de OI: SW1 PA, área de 7,3 cm <sup>2</sup> . Pressão de 9bar para NF e 50bar para OI.	Composição do permeado da NF: [HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]=53,2mg/L, [Na <sup>+</sup> ]=8190mg/L, [Cl <sup>-</sup> ]=16660mg/L, [SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]=265mg/L, [Ca <sup>2+</sup> ]=46,4mg/L e [Mg <sup>2+</sup> ]=140mg/L. Composição do permeado da OI: [HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]=2,2mg/L, [Na <sup>+</sup> ]=114mg/L, [Cl <sup>-</sup> ]=200mg/L, [SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]=9,8mg/L, [Ca <sup>2+</sup> ]=1,3mg/L e [Mg <sup>2+</sup> ]=5,6mg/L. A presença da NF como pré-tratamento permite aumentar a recuperação de água da unidade de OI até 50%.	(Drioli, <i>et al.</i> , 2002)

Tabela 5.2 – Outras técnicas presentes na literatura para tratamento da água.

Objetivos	Tecnologias	Condições de operação	Conclusões	Ref.
Estudo de um processo híbrido permuta iónica-nanofiltração para dessalinização de água salobra e/ou água do mar. Avalia a diferença entre o uso de OI e NF.	IEX e NF	NF: Membrana: SRNF. Gama de pressões estudadas: 2 a 60bar. Solução de alimentação de 280mM de sulfato de sódio. IEX: Resinas: Purolite A850, IRA-68 e Kastel A-102/812. Ensaio em coluna de leito fixo com solução de alimentação de NaCl 560mM. Isotérmicas de equilíbrio obtidas para 10, 100 e 400meq/L.	O sulfato de sódio pode ser separado com membranas de NF com uma pressão transmembrana muito menor do que com as membranas de OI. Com a permuta iónica a pressão osmótica da solução baixou de 24 para 15bar.	(Sarkar & SenGupta, 2008)
Simulação computacional de um processo de permuta iónica como pré-tratamento ao processo de osmose inversa para dessalinização de águas salobras. No processo de IEX pretende-se remover o ião Ca <sup>2+</sup> .	IEX e OI	Simulador comercial usado para simular o processo de permuta iónica: ASPEN Chromatography 2006. Resina de permuta catiónica Dowex Marathon C10. Estudadas águas com 5000, 10000 e 15000 ppm de SDT. Modelação do processo de OI tem por base um módulo Filmtec SW30HR-380.	Com água salobra, a OI sem qualquer pré-tratamento obteve recuperação de 36%, enquanto as simulações de OI após pré-tratamento por IEX obteve recuperações superiores a 90%.	(Venkatesan & Wankat, 2011)
Avaliar a influência de um pré tratamento antes do processo de UF. O pré tratamento estudado consiste num processo de permuta iónica com resinas MIEX. Estuda-se a eficácia deste pré tratamento na remoção de matéria orgânica natural a partir de uma água superficial do rio.	IEX e UF	Membrana de UF feita de celulose regenerada. Ensaio realizados a uma pressão de 0,1MPa. Estudo do processo integrado: uma dose apropriada de resina MIEX é colocada em contacto com a água durante 10min. Depois de 30min a sedimentar o sobrenadante é alimentado a uma célula de UF a uma pressão de 0,1MPa.	A remoção de substâncias orgânicas aumenta com o aumento da dose e resina MIEX. O aumento da dose de resina de 2,5 para 15mL/L resultou num aumento da remoção de cor de 30,5 para 77,0%. 10min de mistura foi o tempo de mistura escolhido como ideal. Para o processo integrado a eficiência de remoção ronda os 95-98%.	(Kabsch-Korbutowicz, <i>et al.</i> , 2008)
Estudo de um processo de permuta iónica como pré tratamento a processo de coagulação. A permuta iónica tem como objetivo reduzir a concentração de matéria orgânica natural da água.	IEX e coagulação	Resinas utilizadas: MIEX e Amberlite IRA958, ambas de poliacrílico e macroporosas). Estudos de cinética em que se usou 8 mL de resina por litro de solução.	Pelo estudo da cinética verificou-se uma diminuição rápida do teor de matéria orgânica com o tempo, variando de 6,2 para 2mg/L após 45min de contacto entre a resina e a solução. A resina MIEX é entre as duas a que exerce a remoção mais rápida, provavelmente devido ao menor tamanho das partículas.	(Humbert, <i>et al.</i> , 2007)

---

<p>Avaliação de um sistema que compreende um tanque de adsorção e um módulo de microfiltração. O objetivo é remover o boro da água.</p>	<p>Adsorção e MF</p>	<p>Adsorvente Dowex XUS testado para dois diâmetros de partículas: 50 <math>\mu\text{m}</math> e 20 <math>\mu\text{m}</math>. Um módulo de MF com micróporos de polipropileno, diâmetro dos poros de 0,4 <math>\mu\text{m}</math>, espessura da membrana de 200 <math>\mu\text{m}</math> e área da membrana de 25 <math>\text{cm}^2</math>. Avaliada a concentração da suspensão de adsorvente: 0,5, 1 e 2 g/L para os ensaios com as partículas de maior diâmetro e 0,25, 0,50 e 1,0g/L para os ensaios com as partículas de menor diâmetro.</p>	<p>Com as partículas de maior diâmetro a concentração de boro no permeado diminui com o aumento da concentração da suspensão de adsorvente, mas não se atingiu remoções de boro completas. Para os ensaios com as partículas de menor diâmetro a remoção total de boro foi atingida após 4min de operação para todas as concentrações de suspensão. Os dados mostram uma influência do tamanho das partículas de adsorvente e um elevado potencial do sistema híbrido adsorção-microfiltração para remoção de boro da água.</p>	<p>(Bryjak, <i>et al.</i>, 2007)</p>
<p>Estudo de um processo em que se integra o processo de permuta iônica com uma unidade de membranas de fibras ocas de polipropileno, com o objetivo de remover o boro da água subterrânea.</p>	<p>IEX e MF</p>	<p>Resinas seletivas de boro: Diaion CRB 02 e Dowex XUS 43594,00 com tamanho de partículas de 50<math>\mu\text{m}</math>. Utilizou-se água subterrânea para os ensaios com 20mg Boro/L. Membranas de fibras ocas de polipropileno com diâmetro dos poros de 0,4<math>\mu\text{m}</math>. No estudo de cinética utilizou-se 500mL de solução para 1g de resina.</p>	<p>Dos estudos de cinética tem-se que a concentração de boro diminuiu até 50% durante 5min de operação com a resina Diaion CRB 02 e durante 30min com a Dowex XUS. A Dowex removeu cerca de 80% de boro e a Diaion apenas 72%. Nos estudos de integração dos processos obteve-se uma solução de permeado com 10mg Boro/L com a resina Dowex e com 6-7mg boro/L com a resina Diaion.</p>	<p>(Yilmaz, <i>et al.</i>, 2006)</p>

---

## 6. Parte Experimental

Neste capítulo são abordados os procedimentos utilizados nos ensaios de permuta iónica e de nanofiltração. Descrevem-se ainda as técnicas analíticas utilizadas na determinação da concentração das espécies químicas presentes nas diversas amostras recolhidas.

### 6.1 Permuta Iónica

A resina estudada, Purolite A850, é uma resina de permuta aniónica do tipo I base forte, com matriz de gel acrílico reticulado com DVB e grupo funcional amino com estrutura quaternária ( $R-N^+(CH_3)_3$ ). A resina apresenta a forma de partículas esféricas (Figura 6.1) e é comercializada na forma  $Cl^-$ . Estas e outras características encontram-se descritas na Tabela 6.1.



Figura 6.1 - Resina de permuta aniónica Purolite A850.

Tabela 6.1. - Características da resina de permuta aniónica Purolite A850 (Purolite, 2013).

<b>Estrutura da matriz polimérica</b>	Gel acrílico reticulado com DVB
<b>Forma física</b>	Grânulos esféricos brancos transparentes
<b>Grupo funcional</b>	Amino com estrutura quaternária
<b>Forma iónica</b>	$Cl^-$
<b>Massa volúmica</b>	720 g/L
<b>Gama de tamanho das partículas</b>	0,3 – 1,2 mm
<b>Teor de humidade, forma <math>Cl^-</math></b>	57 – 62%
<b>Swelling irreversível</b>	10% (máx.)
<b>Swelling reversível, <math>Cl^- \rightarrow OH^-</math></b>	15% (máx.)
<b>Densidade relativa, forma <math>Cl^-</math> húmida</b>	1,08
<b>Capacidade total de permuta, forma <math>Cl^-</math></b>	1,25 eq/L (mín.)
<b>Temperatura de operação, forma <math>Cl^-</math></b>	40°C (máx.)
<b>Gama operacional de pH</b>	Sem limitações

### Condicionamento da resina

Antes de proceder a qualquer aplicação com a resina, foi necessário condicioná-la e convertê-la à forma iônica desejada. O condicionamento tem por objetivo eliminar substâncias orgânicas solúveis e substâncias inorgânicas da resina e, uma vez que o objetivo de utilização da resina é de permutar iões  $\text{Cl}^-$  presentes na solução de alimentação com iões  $\text{SO}_4^{2-}$ , a resina terá de ser convertida à forma  $\text{SO}_4^{2-}$ .

A fase de condicionamento e conversão da resina foi realizada numa coluna cromatográfica da *Sigma Aldrich* com uma altura de leito de 30 cm e um diâmetro interno de 2,5 cm, resultando num volume de leito (BV) de 147 mL. A resina foi empacotada na coluna e através da qual se fez passar, com o auxílio de uma bomba peristáltica, uma solução de HCl 1M, seguida de água destilada e posteriormente uma solução de NaOH 1M seguida novamente de água destilada. As passagens alternadas das soluções realizaram-se por um período de meia hora a um caudal de 8 mL/min, sendo este ciclo realizado duas vezes. Após esta primeira fase, em que se removeu impurezas da resina, procedeu-se de seguida à conversão da resina à forma pretendida ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) por intermédio da passagem de uma solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1,5M durante uma hora a um caudal de 8 mL/min.

### Determinação das propriedades da resina

Qualquer projeto que envolva a utilização de resinas de permuta iônica pressupõe a caracterização da resina, uma vez que as suas propriedades são determinantes para avaliar a mobilidade de iões na matriz da resina, a capacidade de permuta iônica e a seletividade das resinas para algumas espécies químicas. Desta forma, determinou-se experimentalmente as propriedades (teor de humidade, massa específica da resina húmida, massa específica aparente, massa específica real, porosidade interna da resina húmida e capacidade de permuta iônica) da resina Purolite A850 na forma  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Uma amostra de resina previamente tratada e condicionada na forma  $\text{SO}_4^{2-}$  foi filtrada por vácuo num funil de Buchner, com o objetivo de remover a água sobrenadante. O teor de humidade foi então calculado através da determinação da perda de peso a 100°C de uma amostra de resina. A determinação do teor de humidade foi efetuada sempre que se filtrou uma nova amostra de resina, uma vez que o teor de humidade depende das condições de filtração. Para a determinação experimental das restantes propriedades começou por se medir numa balança de precisão a massa de seis picnómetros. Desses picnómetros, três encheram-se com

água destilada, os restantes com n-heptano e registou-se a massa de cada picnómetro cheio. Com os picnómetros novamente vazios e secos, colocou-se uma amostra de resina ( $\approx 1$  g) em cada e registou-se a sua massa, de seguida encheram-se três dos picnómetros com água e os restantes com n-heptano e registou-se a massa dos picnómetros com a resina e com a água ou n-heptano. Por último, colocaram-se os picnómetros na estufa a  $100^{\circ}\text{C}$  durante o tempo necessário para a resina secar completamente ( $\pm 24$  h). Utilizou-se n-heptano para se poder determinar o volume ocupado pela resina húmida, necessário ao cálculo da massa específica da resina húmida e da massa específica aparente pelas equações 4.2 e 4.3, respetivamente. Usou-se n-heptano por este ser um solvente cujas moléculas têm uma dimensão superior à dos poros da resina. Uma vez tendo o peso dos picnómetros vazios, dos picnómetros com água destilada e com n-heptano, dos picnómetros com uma amostra de resina húmida e dos picnómetros com a amostra de resina e com água e com n-heptano tem-se os valores necessários para o cálculo de todas as propriedades da resina, pelas equações 4.1 a 4.5.

A capacidade de permuta iónica de uma resina de permuta aniónica, expressa em equivalentes por unidade de massa ou de volume, representa o número de locais ativos disponíveis e pode ser avaliada experimentalmente determinando a quantidade de ácido clorídrico libertado quando a resina é regenerada na presença de um excesso de sal. Para avaliar a necessidade efetiva da presença do excesso de sal realizaram-se dois ensaios a diferentes condições, para posterior comparação de resultados. Num primeiro ensaio (q1), foi colocada uma amostra de resina húmida ( $\approx 1$  g) previamente filtrada em contacto com uma solução de HCl 0,1M (50 mL) e num segundo ensaio (q2), a amostra de resina húmida foi colocada em contacto com uma solução de HCl 0,1M contendo  $50\text{ g/dm}^3$  de NaCl (50 mL). As misturas foram colocadas num banho à temperatura de  $25 \pm 1^{\circ}\text{C}$ , sob agitação durante 24 h, de forma a atingir o equilíbrio. Após atingido o equilíbrio, a solução sobrenadante foi analisada com o objetivo de determinar a quantidade de iões  $\text{SO}_4^{2-}$  presentes. Após estes dois ensaios, realizou-se um terceiro ensaio (q3), com o objetivo de confirmar o valor da capacidade de permuta iónica obtido. Neste ensaio, a amostra de resina húmida ( $\approx 1$  g) foi colocada em contacto com 100 mL de uma solução de HCl 0,1M contendo  $50\text{ g/dm}^3$  de NaCl.

### Experiências de equilíbrio

As isotérmicas de equilíbrio de permuta iónica do sistema  $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$  foram obtidas para concentrações constantes de iões cloreto, com o objetivo de estudar a influência da concentração no equilíbrio de permuta iónica com a resina Purolite A850.

Diferentes quantidades de resina na forma  $\text{SO}_4^{2-}$  previamente filtrada por vácuo em funil de Buchner (0,1 – 40 g) foram colocadas em balões *erlenmeyer* em contacto com soluções (40 ou 80 mL) de NaCl de diferentes concentrações (0,02, 0,05, 0,2 e 0,5 mol/L). Os *erlenmeyers* foram selados e colocados num banho sob agitação (150 rpm) à temperatura de  $25 \pm 1^\circ\text{C}$  durante o tempo necessário para se atingirem as condições de equilíbrio (24 h). Após este período, a solução sobrenadante foi recolhida para posterior determinação das concentrações de cloreto e sulfato e ainda determinação do pH. A concentração de cloreto na resina, ou seja a quantidade de cloreto adsorvido por unidade de massa de resina foi determinada por um balanço mássico, segundo a expressão:

$$q_{\text{Cl}^-} = \frac{(C_{\text{Cl}^-}^0 - C_{\text{Cl}^-}^{\text{eq}}) \times V_{\text{solução}}}{m_{\text{RS}}} \quad (6.1)$$

E a percentagem de remoção de cloreto foi determinada segundo a expressão:

$$\% \text{ Remoção } \text{Cl}^- = \frac{C_{\text{Cl}^-}^0 - C_{\text{Cl}^-}^{\text{eq}}}{C_{\text{Cl}^-}^0} \times 100 \quad (6.2)$$

onde,  $C_{\text{Cl}^-}^0$  (mmol/L) é a concentração inicial de cloreto,  $C_{\text{Cl}^-}^{\text{eq}}$  (mmol/L) é a concentração de cloreto em solução nas condições de equilíbrio,  $V_{\text{solução}}$  (L) é o volume inicial de solução e  $m_{\text{RS}}$  (g) é a massa de resina seca e determinada a partir do teor de humidade de uma amostra da resina húmida filtrada, ou seja  $m_{\text{RS}} = m_{\text{Rh}} \times (1 - H)$ .

#### Experiências de saturação e regeneração em leito fixo

As experiências de saturação e regeneração foram efetuadas numa instalação experimental que compreende: uma coluna XK 16/20 com um BV de 30 mL ou uma coluna cromatográfica da *Sigma Aldrich* com um BV de 147 mL empacotada com partículas de resina Purolite A850 previamente convertida à forma  $\text{SO}_4^{2-}$ ; uma bomba peristáltica para fazer circular a solução através do leito de partículas; um recipiente com a solução de alimentação; uma placa de aquecimento e um termómetro com o objetivo de manter a solução de alimentação à temperatura pretendida. A Figura 6.2 mostra a instalação experimental usada com a coluna que compreende um BV de 147 mL.

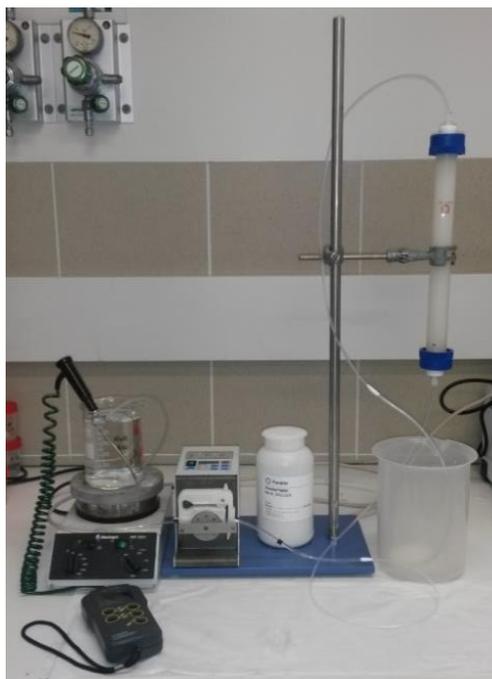


Figura 6.2 - Instalação experimental para os ensaios de saturação e regeneração em leito fixo.

Um ensaio de saturação em leito fixo é um processo contínuo onde uma solução é continuamente alimentada à coluna fluindo através do enchimento de resina, sendo o soluto retido pela mesma. A resina torna-se saturada, inicialmente na zona de alimentação e gradualmente até ao topo da coluna. Nas experiências de saturação efetuadas estudou-se o efeito da variação da concentração de cloreto na solução de alimentação. Para isso usou-se soluções de NaCl de diferentes concentrações (0,2 e 0,5 mol/L) e água do mar (0,59 mol/L) como alimentação ao leito de resina. Nos ensaios experimentais efetuados o caudal de alimentação foi imposto no início de cada experiência e medido ao longo desta, com proveta e cronómetro. O sentido de escoamento foi o ascendente e a temperatura da solução de alimentação foi de  $25 \pm 2^\circ\text{C}$ . Acompanhou-se a evolução da concentração dos iões  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  à saída da coluna ao longo do tempo, retirando-se amostras em determinados instantes para posterior análise. Um ensaio de saturação termina quando a concentração de cloreto na corrente de saída iguala o valor da concentração da solução de alimentação e com o objetivo de conhecer, mesmo que teoricamente, o tempo necessário para se atingir a saturação da resina (término da experiência) procedeu-se ao cálculo prévio do tempo estequiométrico e a esse somou-se um intervalo de tempo estimado. O cálculo do tempo estequiométrico foi feito com base nos resultados das experiências de equilíbrio considerando uma porosidade do leito de 0,5 (Ferreira, 2007).

Cada ensaio de saturação foi seguido pela regeneração da resina, em que o objetivo era converter-la novamente à forma  $\text{SO}_4^{2-}$  para nova saturação. Nestes ensaios foi alimentada ao leito de resina uma solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1,5M durante uma hora, com o objetivo de garantir que toda a amostra de resina empacotada era convertida à forma desejada. O procedimento experimental para os ensaios de regeneração foi similar ao descrito anteriormente, à exceção de que a resina se encontrava agora saturada de íons cloreto e a solução de alimentação era uma solução concentrada de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Nestes ensaios acompanhou-se também a evolução da concentração  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  à saída da coluna ao longo do tempo.

De notar que a coluna utilizada para o primeiro ciclo de saturação/regeneração era diferente da coluna utilizada nos restantes ensaios, motivo pelo qual o valor do BV difere. Ao fim do primeiro ciclo de saturação/regeneração verificou-se que o tempo de rutura era demasiado pequeno ( $\approx 14$  min), optando-se por nos ensaios seguintes usar uma coluna com um BV maior, permitindo assim aumentar a capacidade de permuta da resina e consequentemente aumentar o tempo de rutura.

## 6.2 Nanofiltração

As experiências de nanofiltração foram efetuadas numa unidade de nanofiltração *SEPA CF* comercializada pela *Sterlitech Corporation*, em modo descontínuo, na qual o permeado e o retido retornam ao reservatório de alimentação. Uma representação esquemática desta unidade é mostrada na Figura 6.3. A membrana utilizada foi a TS80 comercializada pela *TriSep®* e apresentada na Figura 6.4. Esta membrana de poliamida apresenta configuração planar, uma área de filtração de  $140\text{ cm}^2$  e um *Cut Off* de  $150\text{ g/mol}$ .

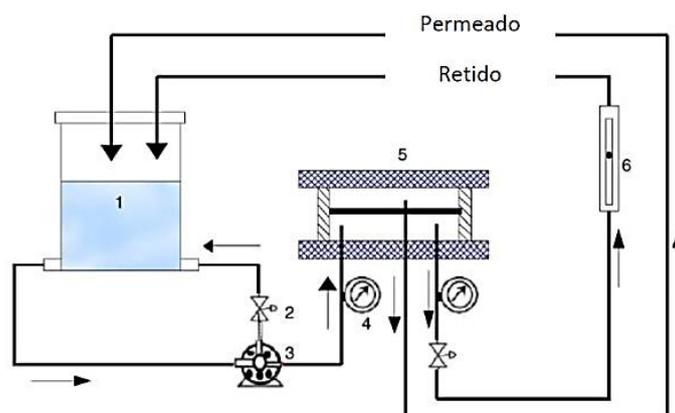


Figura 6.3 - Esquema da unidade de nanofiltração. 1-Reservatório de alimentação; 2-Válvula de controlo *bypass*; 3-Bomba de alimentação; 4-Medidor de pressão; 5-Célula da membrana; 6-Rotâmetro.



Figura 6.4 – Membrana utilizada nos ensaios de nanofiltração.

Com o objetivo de determinar a resistência intrínseca da membrana,  $R_m$ , e o coeficiente de permeabilidade da membrana,  $L_p$ , avaliou-se o comportamento do fluxo de permeado em função da pressão transmembranar aplicada (3, 4, 6, 8, 12, 16 e 18 bar), usando como alimentação água destilada.

Após o ajuste da pressão, a unidade de nanofiltração deve operar durante, aproximadamente 15 min antes de recolher a amostra de permeado. Este período é respeitante ao tempo que o sistema demora a atingir as condições de estado estacionário (Gomes, *et al.*, 2009).

A avaliação da separação seletiva de iões foi realizada por intermédio da alteração da concentração da solução de alimentação que é feita passar pela membrana. Foram preparadas soluções simuladas resultantes dos ensaios de saturação em leito fixo, em que o objetivo era simular a solução recolhida até ao ponto de rutura. Para isso, com base na regra dos trapézios procedeu-se ao cálculo da área das curvas de concentrações de iões sulfato e cloreto até ao tempo pretendido. O quociente entre a área e o intervalo de tempo considerado possibilitou a obtenção das concentrações médias de iões sulfato e cloreto na solução à saída da coluna. Com esta informação foi preparada uma solução que serviu de alimentação à unidade de nanofiltração. Para o ensaio em que se utilizou água do mar, uma vez que não era possível preparar a solução simulada da mesma forma, foram realizadas saturações sucessivas até atingir o volume necessário à alimentação da unidade de nanofiltração. Para cada ensaio foram retiradas amostras aplicando pressões transmembranares entre 6 e 18 bar. Não foram retiradas amostras a pressões transmembranares inferiores pois abaixo de 6 bar não se verificou qualquer fluxo de permeado. A inexistência de fluxo de permeado a pressões transmembranares reduzidas será explicada pela elevada pressão osmótica da solução de alimentação.

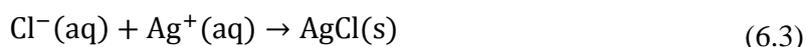
Após cada ensaio procedeu-se à lavagem da membrana com água destilada que é feita passar pela membrana a uma pressão de 10 bar durante 30 min.

## 6.3 Técnicas Analíticas

### 6.3.1 Determinação da concentração de cloreto, $\text{Cl}^-$ - Método de Mohr

O método de Mohr é um método argentométrico que utiliza o nitrato de prata,  $\text{AgNO}_3$  como titulante. Este método requer também a utilização de água destilada e de uma solução indicadora de cromato de potássio,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  0,25M.

Os iões  $\text{Cl}^-$  em solução reagem com os iões  $\text{Ag}^+$  formando um precipitado de cloreto de prata ( $\text{AgCl}$ ):



Após a reação completa dos iões  $\text{Cl}^-$  o aparecimento de um precipitado laranja de  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  assinala o ponto final da titulação:



Existem fatores importantes a serem considerados no método de Mohr: o pH da solução e a concentração do indicador. A titulação deve ser conduzida em meio neutro ou levemente básico, a pH entre 6,5 e 9. Em soluções ácidas o cromato reage com os iões hidrogénio formando o hidrogenocromato, ( $\text{HCrO}_4^-$ ) e dicromato ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ). Por outro lado, a pH superior a 9, ocorrerá a precipitação do hidróxido de prata, que posteriormente se decompõe em  $\text{Ag}_2\text{O}$  e água. No que diz respeito à concentração do indicador, recomenda-se usar uma solução de cromato de potássio mais diluída que a solução de cloreto a ser titulada, uma vez que em elevada concentração dá à solução a ser titulada uma cor vermelha muito forte, tornando difícil observar o início da precipitação do cromato de prata.

Experimentalmente, utilizou-se uma solução de  $\text{AgNO}_3$  com concentração que variou entre 0,001M para o caso de amostras pouco concentradas e 0,1M para amostras com concentração elevada de  $\text{Cl}^-$ , uma solução indicadora de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  0,25M, um volume de água destilada de 50 ou 25 mL e um volume de amostra de 10 ou 5 mL. Em casos em que existiu a necessidade de correção do pH para valores na gama desejada procedeu-se à utilização de uma solução de hidróxido de sódio.

A concentração de íons cloreto é assim determinada pela equação:

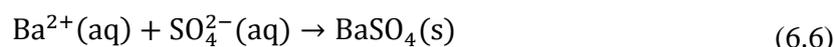
$$[Cl^-](g/L) = \frac{[AgNO_3](M) \times V_{AgNO_3}(mL) \times MM_{Cl^-}}{V_{amostra}(mL)} \quad (6.5)$$

onde,  $MM_{Cl^-}$  é a massa atômica do cloreto, de valor 35,45 g/mol.

### 6.3.2 Determinação da concentração de sulfato, $SO_4^{2-}$

A determinação da concentração de sulfato é feita por titulação utilizando como titulante uma solução de cloreto de bário,  $BaCl_2$ . Utiliza-se também etanol e a solução indicadora torina 0,2%.

Os íons de bário reagem com os íons sulfato formando um precipitado insolúvel, o sulfato de bário, segundo a equação:



O ponto final da titulação é identificado pela mudança de cor para laranja, no caso de soluções com baixa concentração ou rosa quando a solução apresenta elevada concentração.

Experimentalmente, utilizou-se uma solução de  $BaCl_2$  com concentração que variou entre 0,005M para o caso de amostras pouco concentradas e 0,1M para amostras com concentração elevada de  $SO_4^{2-}$ , uma solução indicadora de torina 0,2%, um volume de etanol de 20 ou 10 mL e um volume de amostra de 12,5 ou 6,25 mL.

A concentração de íons sulfato é assim determinada pela equação:

$$[SO_4^{2-}](g/L) = \frac{[BaCl_2](M) \times V_{BaCl_2}(mL) \times MM_{SO_4^{2-}}}{V_{amostra}(mL)} \quad (6.7)$$

onde,  $MM_{SO_4^{2-}}$  é a massa molar do sulfato, de valor 96,06 g/mol.

### **6.3.3 Determinação da concentração de sódio, potássio, cálcio e magnésio – Absorção atômica**

A determinação da concentração de íons de sódio ( $\text{Na}^+$ ), potássio ( $\text{K}^+$ ), cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) e magnésio ( $\text{Mg}^{2+}$ ) efetuou-se com recurso à técnica de espectrometria de absorção atômica com chama, Perkin Elmer – 3300.

Nesta técnica, a amostra é atomizada na chama, através da qual passa radiação com comprimento de onda característico do elemento em estudo. A quantidade de radiação absorvida pelos átomos do elemento em estudo é uma medida quantitativa a partir da qual é determinada a concentração do elemento a ser analisado na amostra em estudo (Boss & Fredeen, 1997).

### **6.3.4 Determinação do pH**

O pH foi determinado utilizando um medidor *Metrohm 827 pH lab*. Para calibração, foram utilizadas soluções tampão pH 4,0 e 7,0. Após cada leitura, o eletrodo foi lavado, limpo e mergulhado numa solução de KCl (3M).

### **6.3.5 Determinação de sólidos dissolvidos e sólidos suspensos totais**

Um volume conhecido de amostra é filtrado por vácuo num funil de Buchner utilizando um filtro de fibra de vidro que retém partículas até 0,45  $\mu\text{m}$ . O filtrado é colocado num cadinho, pesado e colocado na estufa a 100°C até a massa se tornar constante. Pesado o cadinho seco e por diferença da massa inicial e final determina-se a concentração de sólidos dissolvidos totais (SDT). O filtro é também pesado, colocado na estufa até massa constante, pesado novamente e por diferença de massas determina-se a concentração de sólidos suspensos totais (SST).

## 7. Apresentação e Discussão de Resultados

Neste capítulo apresenta-se a caracterização da água do mar usada nos ensaios experimentais, seguindo-se a apresentação e discussão dos resultados obtidos através da aplicação das técnicas de permuta iônica e nanofiltração.

### 7.1 Caracterização da Água do Mar

Para além de soluções preparadas com recurso aos reagentes NaCl e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, utilizou-se também água do mar para a realização de ensaios em coluna de leito fixo, e numa segunda fase para ensaios de integração entre permuta iônica e nanofiltração. Antes da utilização da mesma, realizou-se uma filtração com filtro de fibra de vidro que retém partículas até 0,45 µm, com o objetivo de remover sólidos suspensos presentes. Na Tabela 7.1 resumem-se as principais características físicas e químicas da água do mar usada nos ensaios experimentais, referindo-se a concentração dos principais iões e a concentração de sólidos suspensos totais (SST) e de sólidos dissolvidos totais (SDT). Na mesma tabela apresenta-se também a caracterização da água do mar padrão para efeitos comparativos (Cipollina, *et al.*, 2009).

Tabela 7.1 - Características da água do mar usada nos ensaios experimentais e da água do mar padrão.

Parâmetro	Concentração (mg/L)	Concentração <i>standard</i> (mg/L)
[Cl <sup>-</sup> ]	20 994,4	19 345,0
[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]	3 027,67	2 701,0
[Na <sup>+</sup> ]	9 000,0	10 752,0
[K <sup>+</sup> ]	453,1	390,0
[Ca <sup>2+</sup> ]	356,8	416,0
[Mg <sup>2+</sup> ]	1 373,0	1 295,0
SST	76,0	---
SDT	39 586,0	35 000,0

A dureza de uma água é causada pela presença de sais minerais dissolvidos, nomeadamente catiões bivalentes incluindo cálcio, magnésio, ferro, estrôncio, zinco e manganésio. Os iões de cálcio e magnésio são normalmente os únicos presentes em quantidades significativas, portanto a dureza é geralmente considerada como uma medida do teor em cálcio e magnésio na água. A dureza exprime-se em termos de massa de  $\text{CaCO}_3$  por unidade de volume, uma vez que a fonte mais habitual de dureza da água são as rochas de carbonatos (calcário), que são sobretudo  $\text{CaCO}_3$  (Peixoto, 2007). A dureza total da água do mar em estudo, determinada com base na concentração dos iões  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  apresentada na Tabela 7.1 é de 6613 mg  $\text{CaCO}_3/\text{L}$ .

O pH mede a atividade do ião hidrogénio, ou seja, a acidez do meio. Pode-se, genericamente, definir pH como a relação numérica que expressa o equilíbrio entre os iões  $\text{H}^+$  e  $\text{OH}^-$ . A escala de pH varia entre 0 e 14, sendo que um pH de 7,0 indica neutralidade, pH superior a 7,0 denota aumento da alcalinidade, águas básicas e pH inferior a 7,0 indica aumento da acidez, águas ácidas. Quando o pH é baixo, a corrosividade da água aumenta o que confere à água um gosto desagradável. Valores de pH altos também podem atacar os metais. O pH da água do mar em estudo é de 7,85.

É possível notar, pela Tabela 7.1 que as concentrações dos vários iões da água do mar usada são bastante próximas dos valores apresentados para a água do mar padrão. Este facto já era esperado uma vez que, as composições mássicas dos vários iões constituintes da água do mar são praticamente constantes e independentes da localização de colheita.

## 7.2 Permuta Iónica

Para estudar o processo de permuta iónica do sistema  $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$  com a resina Purolite A850 na forma  $\text{SO}_4^{2-}$ , procedeu-se primeiramente à caracterização experimental das propriedades da resina. De seguida, estudou-se o equilíbrio de permuta iónica do sistema e por fim a dinâmica do processo em coluna de leito fixo através das curvas de saturação e regeneração.

### 7.2.1 Propriedades da Resina Purolite A850

As propriedades físicas (teor de humidade, massa específica da resina húmida, massa específica aparente, massa específica real e porosidade interna da resina húmida) da resina de

permuta aniónica Purolite A850, na forma  $\text{SO}_4^{2-}$  foram determinadas experimentalmente segundo os procedimentos descritos na secção anterior. A Tabela 7.2 apresenta os valores experimentais destas propriedades.

Tabela 7.2 - Propriedades físicas da resina de permuta aniónica Purolite A850, na forma  $\text{SO}_4^{2-}$ .

<b>Teor de humidade (%)</b>	64,5
$\rho_{\text{resina húmida}} (\text{g}_{\text{Rh}}/\text{mL}_{\text{Rh}})$	1,075
$\rho_{\text{aparente}} (\text{g}_{\text{Rs}}/\text{mL}_{\text{Rh}})$	0,387
$\rho_{\text{real}} (\text{g}_{\text{Rs}}/\text{mL}_{\text{Rs}})$	1,310
$\epsilon_p$	0,705

As condições de filtração influenciam o teor de humidade, motivo pelo qual se procedeu à determinação deste sempre que novas amostras de resina foram filtradas. O teor de humidade obtido experimentalmente aquando da determinação das propriedades físicas da resina foi de 64,5%, e para as amostras utilizadas nos ensaios de equilíbrio este variou entre 59,5% e 62,9%. O teor de humidade obtido experimentalmente aproxima-se do valor referido na ficha técnica da resina em estudo, 57-62%.

A Tabela 7.3 apresenta os valores da capacidade de permuta iónica da resina de permuta aniónica Purolite A850, na forma  $\text{SO}_4^{2-}$ , para os três ensaios experimentais realizados. Num primeiro ensaio, q1, o equilíbrio foi atingido com uma solução de HCl 0,1M (50 mL), num segundo ensaio, q2, foi usada uma solução de HCl 0,1M contendo 50 g/dm<sup>3</sup> de NaCl (50 mL) e num terceiro ensaio, q3, foi também usada uma solução de HCl 0,1M contendo 50 g/dm<sup>3</sup> de NaCl mas num volume de 100 mL. Os resultados são apresentados numa base de resina húmida e numa base de resina seca.

Tabela 7.3 - Capacidade de permuta iónica da resina Purolite A850 para diferentes condições.

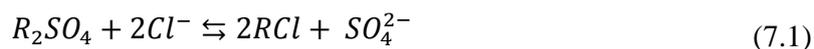
<b>Ensaio</b>	<b>q<sub>0</sub></b>			
	<b>(meq/g<sub>Rh</sub>)</b>	<b>(meq/g<sub>Rs</sub>)</b>	<b>(eq/L<sub>Rh</sub>)</b>	<b>(eq/L<sub>Rs</sub>)</b>
<b>q1</b>	0,80	2,20	0,86	2,89
<b>q2</b>	1,53	4,08	1,65	5,34
<b>q3</b>	1,64	4,33	1,77	5,68

Constata-se que, de facto a determinação experimental da capacidade de permuta iónica exige a presença de um excesso de sal, NaCl. A capacidade de permuta do ensaio em que se utilizou HCl 0,1M (q1) é significativamente inferior à capacidade dos ensaios em que se utilizou HCl 0,1M contendo um excesso de sal (q2 e q3), ou seja, no primeiro caso não terá sido atingido a saturação da resina em iões  $Cl^-$ , não sendo garantido que nesse ensaio toda a quantidade de iões  $SO_4^{2-}$  presentes na resina foi removida, condição base para a determinação da capacidade de permuta de uma resina. Em relação à comparação dos ensaios em que se aumentou o volume de solução de 50 mL para 100 mL constatou-se que, de facto, no ensaio com o menor volume de solução (q2) a saturação da resina em iões  $Cl^-$  tinha de facto acontecido, uma vez que o valor dos dois ensaios se aproxima.

De referir ainda que, os valores obtidos nos ensaios q2 e q3 vão de encontro com o valor da ficha técnica da resina, que aponta 1,25 eq/L<sub>Rh</sub> como o valor mínimo. Este facto já era esperado, e comprova que a capacidade de permuta iónica é uma propriedade fixa da resina, não dependendo da forma iónica em que a resina se encontra. Para efeitos de cálculos posteriores, nomeadamente na secção do equilíbrio de permuta iónica, utiliza-se os valores obtidos no ensaio q3.

### 7.2.2 Equilíbrio de Permuta Iónica do Sistema $Cl^-/SO_4^{2-}$

Na presente secção avaliam-se os dados de equilíbrio do sistema de permuta iónica  $Cl^-/SO_4^{2-}$  com a resina Purolite A850 na forma  $SO_4^{2-}$ . A equação geral de equilíbrio que define o sistema em estudo é:



Tal como descrito no procedimento experimental, utilizou-se uma massa de resina húmida compreendida entre 0,1 e 40 g para um volume de solução de 80 ou 40 mL. A amostra de resina foi colocada em contacto com soluções de NaCl de concentrações 0,02, 0,05, 0,2 e 0,5 mol/L.

Nas Figuras 7.1 e 7.2 encontra-se representado o efeito da massa de resina húmida na concentração total de cloreto adsorvido pela resina,  $q_{Cl^-}$ , determinado pela equação 6.1 e o efeito da variação da massa de resina húmida na percentagem de remoção de cloreto pela resina de permuta iónica, determinada pela equação 6.2.

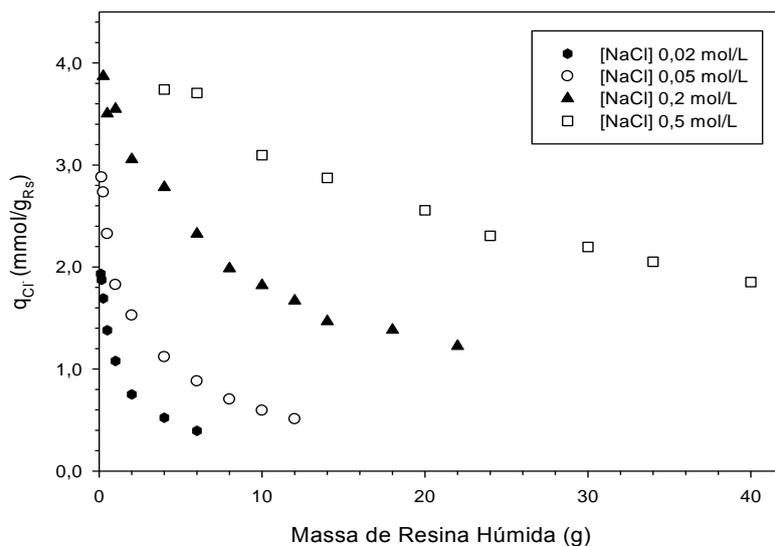


Figura 7.1 - Quantidade de Cl<sup>-</sup> adsorvido por unidade de massa de resina em função da massa de resina húmida para cada ensaio.

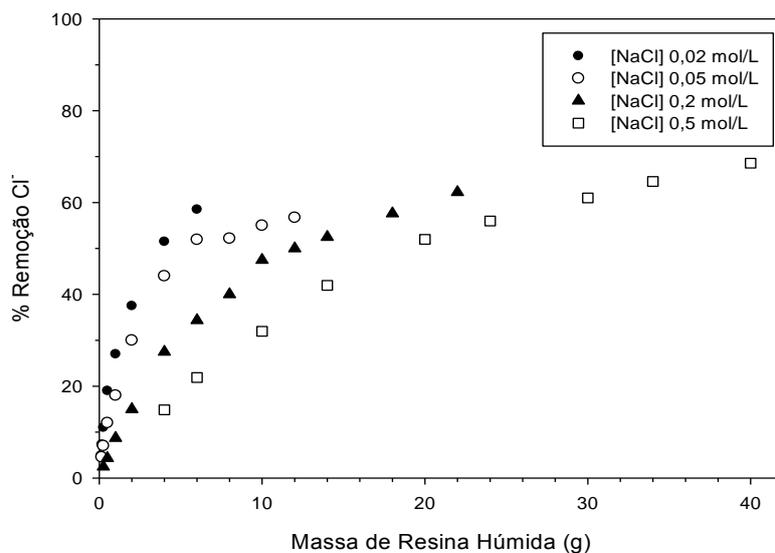


Figura 7.2 – Percentagem de remoção de Cl<sup>-</sup> em função da massa de resina húmida para cada ensaio.

Através da representação gráfica da Figura 7.1 é possível visualizar que, para uma concentração inicial fixa, a concentração total de cloreto adsorvido por unidade de massa diminui com o aumento da massa de resina húmida. Por outro lado, o aumento da concentração da solução inicial proporciona um aumento da quantidade de cloreto adsorvido, uma vez que a quantidade de iões disponíveis para permuta na solução aumenta.

Por observação da Figura 7.2 verifica-se que o aumento da massa de resina conduz ao aumento da percentagem de remoção de cloreto da solução pela resina de permuta iónica. Este resultado vai de encontro ao esperado uma vez que, para uma concentração inicial de soluto fixa, o aumento da quantidade de adsorvente proporciona um maior número de sítios ativos de permuta iónica. É possível notar que, para a mesma massa de resina húmida a percentagem de remoção de cloreto diminui com o aumento da concentração da solução inicial. Estes resultados vão de encontro ao reportado em Lv *et al.* (2009), onde se demonstra experimentalmente que o aumento da massa de resina proporciona um aumento da percentagem de remoção e, por outro lado, uma diminuição da quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa.

De seguida, a Figura 7.3 representa a quantidade de cloreto adsorvido por unidade de massa,  $q_{Cl^-}$ , em função da concentração de cloreto em solução nas condições de equilíbrio,  $[Cl^-]_{eq}$ , para concentrações iniciais de NaCl de (a) 0,02 mol/L, (b) 0,05 mol/L, (c) 0,2 mol/L e (d) 0,5 mol/L. Apresenta-se também os valores de pH das soluções de equilíbrio. Na Figura 7.4 é apresentada uma comparação de todos os ensaios.

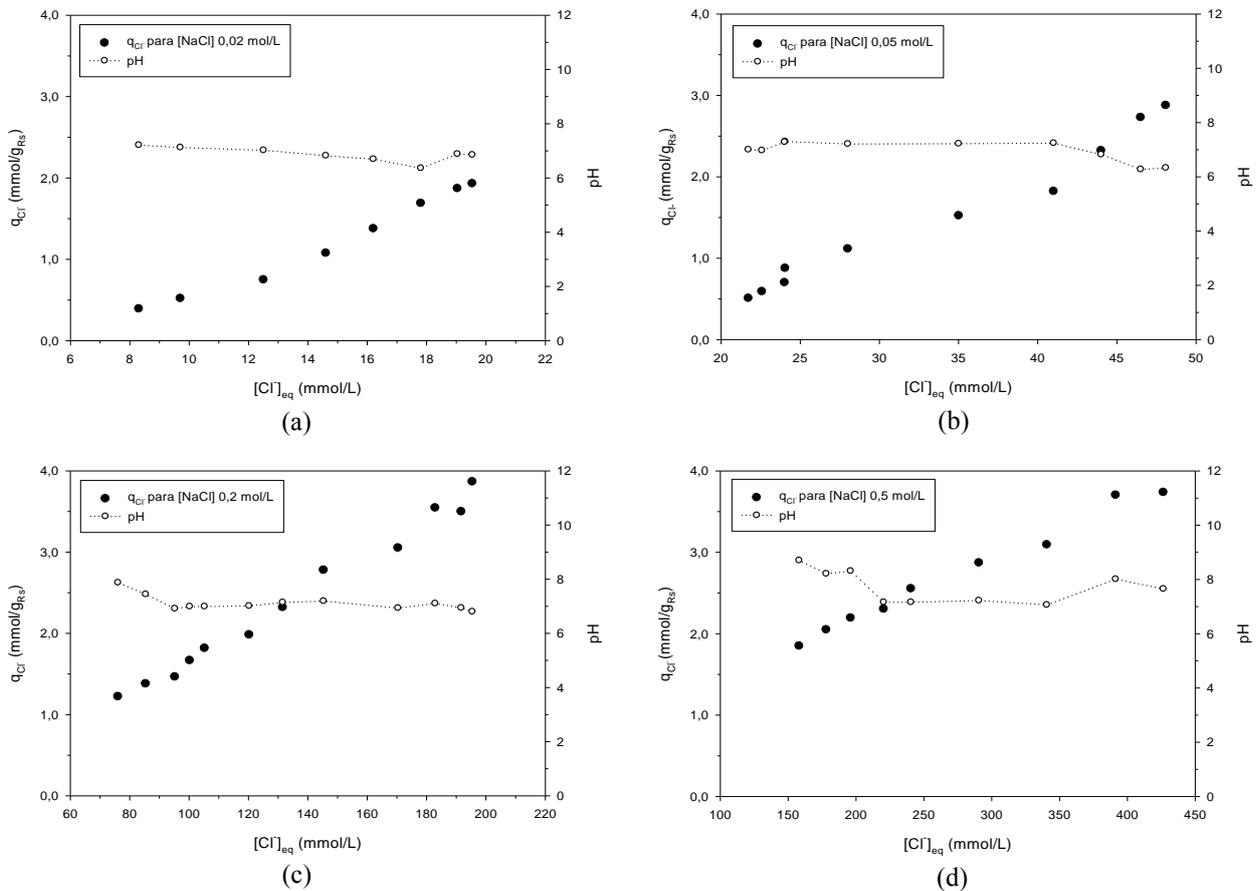


Figura 7.3 - Quantidade de  $Cl^-$  adsorvido por unidade de massa de resina em função da concentração de  $Cl^-$  em equilíbrio: (a) [NaCl] 0,02 mol/L, (b) [NaCl] 0,05 mol/L, (c) [NaCl] 0,2 mol/L e (d) [NaCl] 0,5 mol/L.

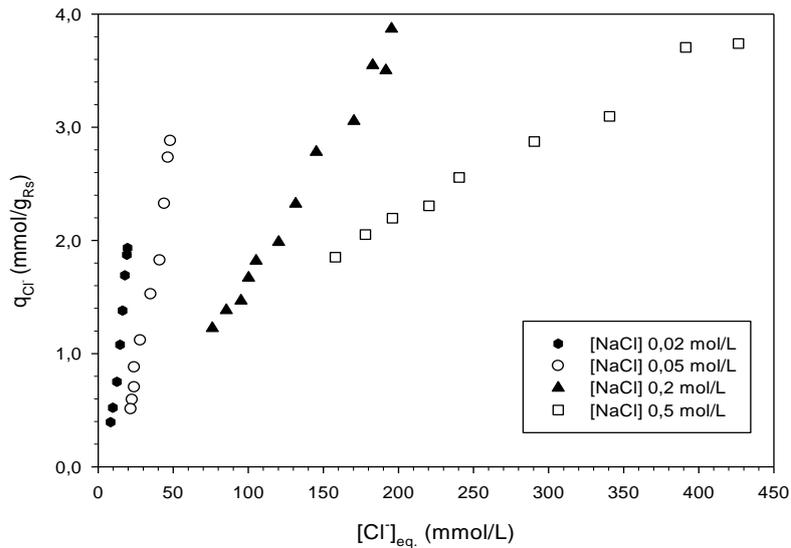


Figura 7.4 - Comparação da quantidade de Cl<sup>-</sup> adsorvido em função da concentração de Cl<sup>-</sup> em equilíbrio para cada ensaio.

Da Figura 7.3 verifica-se que o pH das soluções de equilíbrio se mantém praticamente constante, situando-se na gama 6-7 para concentrações de solução inicial 0,02 e 0,05 mol/L, e na gama 7-8 para as concentrações de solução inicial 0,2 e 0,5 mol/L. Estes resultados sugerem que não existe praticamente competição entre iões OH<sup>-</sup> e Cl<sup>-</sup> presentes na solução pelos sítios ativos da resina de permuta iónica, demonstrando uma maior afinidade dos iões cloreto pela resina. Observa-se ainda que, para qualquer ensaio, a quantidade de cloreto adsorvido por unidade de massa de resina aumenta com o aumento da concentração de cloreto na solução de equilíbrio. Comparando todos os ensaios, por análise da Figura 7.4, verifica-se que quanto mais elevada a concentração de cloreto na solução inicial, maior a quantidade de cloreto adsorvido por unidade de massa de resina. O aumento da concentração de cloreto na solução inicial aumenta a quantidade de iões disponíveis para permuta na solução e, conseqüentemente, a quantidade de cloreto adsorvido por unidade de massa de resina aumenta. O maior valor de q<sub>Cl<sup>-</sup></sub> é de aproximadamente, 4,0 mmol/g<sub>Rs</sub> e obtido para uma concentração inicial de 0,2 e 0,5 mol/L.

Na Figura 7.5 encontra-se representado o fator de separação,  $\alpha_{Cl^-/SO_4^{2-}}$ , determinado pela equação 4.8, em (a) função da concentração de Cl<sup>-</sup> na solução de equilíbrio, em (b) função da concentração de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> na solução de equilíbrio e (c) em função da concentração de Cl<sup>-</sup> e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> na solução de equilíbrio. Estas representações permitem compreender a afinidade da resina para com o ião cloreto e para com o ião sulfato. Se a resina tem maior preferência pelo

ião  $\text{Cl}^-$ , então o fator de separação é superior a 1, se por outro lado for o ião  $\text{SO}_4^{2-}$  então o fator de separação virá inferior a 1.

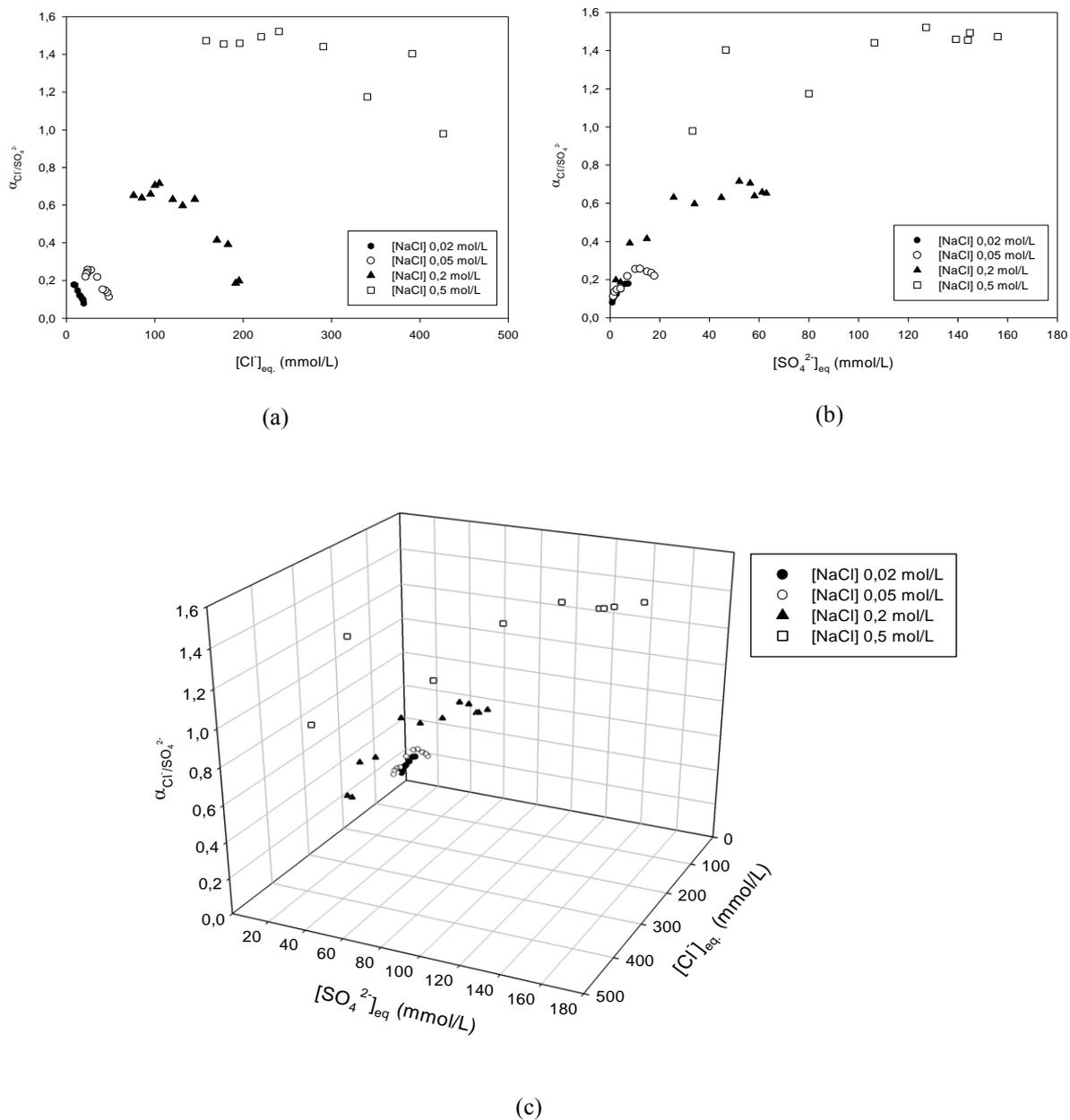


Figura 7.5 - Fator de separação (a) em função da concentração de  $\text{Cl}^-$  em equilíbrio, (b) em função da concentração de  $\text{SO}_4^{2-}$  em equilíbrio e (c) em função da concentração de  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Analisando a Figura 7.5 verifica-se que para as concentrações iniciais de NaCl 0,02, 0,05 e 0,2 mol/L o fator de separação é inferior a 1, o que indica que o ião sulfato é preferencialmente adsorvido pela resina em detrimento do ião cloreto. Por outro lado, para a

concentração inicial de NaCl 0,5 mol/L o fator de separação é superior a 1, atingindo valores de 1,5, o que sugere que para concentrações elevadas de NaCl na solução inicial o ião cloreto torna-se preferencialmente adsorvido pela resina em detrimento do ião sulfato, revelando um comportamento favorável à adsorção de  $Cl^-$  pela resina de permuta aniônica, Purolite A850. Pode também inferir-se que o fator de separação não é constante, logo o comportamento do sistema de permuta iônica em estudo não é ideal.

Na Figura 7.6, estão representados os dados de equilíbrio de permuta iônica do sistema  $Cl^-/SO_4^{2-}$  em termos de frações iônicas relativas, determinadas a partir das equações 4.9 e 4.10. Nesta figura representa-se também as isotérmicas obtidas por ajuste de um modelo de equilíbrio aos pontos experimentais. Este modelo, de primeira aproximação aos dados experimentais, baseou-se no fator de separação médio de cada ensaio. A partir da relação entre o fator de separação e as frações iônicas relativas, representada pela equação 4.8 e sabendo que  $y_i + y_j = 1$ , tem-se:

$$y_i = \frac{-\bar{\alpha} x_i}{-\bar{\alpha} x_i - 1 + x_i} \quad (i = Cl^-) \quad (7.1)$$

$$y_j = \frac{x_j}{\bar{\alpha} - \bar{\alpha} x_j + x_j} \quad (j = SO_4^{2-}) \quad (7.2)$$

onde,  $\bar{\alpha}$  representa o fator de separação médio de cada ensaio.

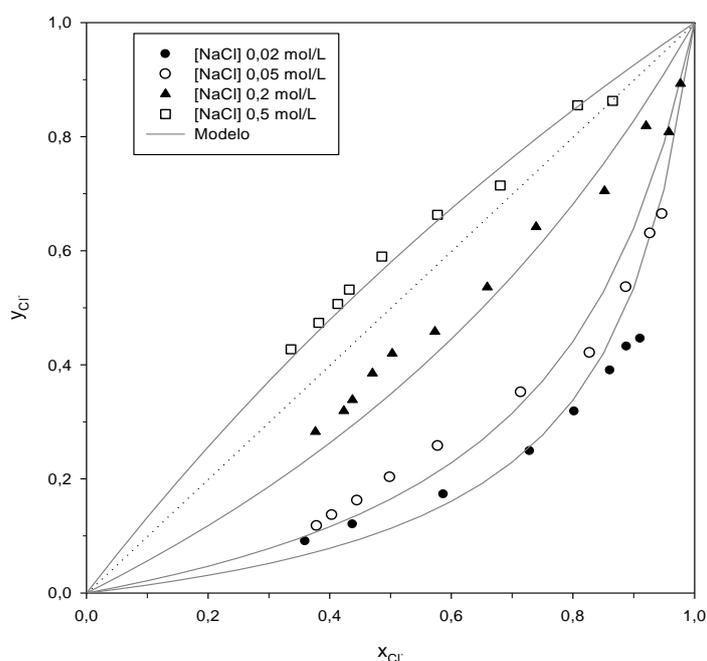


Figura 7.6 - Dados de equilíbrio de permuta iônica do sistema  $Cl^-/SO_4^{2-}$  para cada ensaio.

De acordo com a classificação da Figura 4.3, verifica-se que, para as curvas de concentração inicial de 0,02, 0,05 e 0,2 mol/L de NaCl, se obtêm isotérmicas do tipo desfavorável e, por outro lado, para a concentração inicial de 0,5 mol/L a curva obtida apresenta uma isotérmica favorável à adsorção de  $\text{Cl}^-$  pela resina de permuta aniônica Purolite A850. Estes resultados vão de encontro ao verificado aquando da análise do fator de separação, ou seja, é evidente que o sistema de permuta iónica  $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$  se torna favorável à adsorção de iões cloreto para concentrações iniciais de NaCl elevadas (0,5 mol/L). Em relação ao ajuste do modelo obtido, verifica-se um ajuste razoável deste aos dados experimentais.

### 7.2.3 Saturações e Regenerações em Leito Fixo

As condições experimentais usadas nas experiências de saturação e regeneração em coluna de leito fixo com a resina Purolite A850 na forma  $\text{SO}_4^{2-}$  encontram-se na Tabela 7.4, referindo-se a concentração de NaCl ou  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  da solução de alimentação (conforme se refira a um ensaio de saturação ou um ensaio de regeneração), o volume do leito e o caudal volumétrico da solução de alimentação. Na mesma tabela apresenta-se ainda o tempo estequiométrico,  $t_{\text{ST}}$ , calculado por intermédio da equação 4.14 aplicada às curvas de saturação obtidas experimentalmente.

Tabela 7.4 - Condições experimentais dos ensaios de saturação e regeneração em coluna de leito fixo e valores dos tempos estequiométricos calculados.

<b>Ensaio</b>	<b>NaCl (mol/L)</b>	<b>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (mol/L)</b>	<b>BV (mL)</b>	<b>Caudal (mL/min)</b>	<b>t<sub>ST</sub> (min)</b>
<b>S1</b>	0,2	0,0	30	8	23,34
<b>R1</b>	0,0	1,5	30	8	---
<b>S2</b>	0,2	0,0	147	15	60,00
<b>R2</b>	0,0	1,5	147	15	---
<b>S3</b>	0,5	0,0	147	15	26,87
<b>R3</b>	0,0	1,5	147	15	---
<b>S4</b>	0,59 (água do mar)	0,0	147	15	28,09
<b>R4</b>	0,0	1,5	147	15	---

Cada ensaio de saturação é seguido da regeneração do leito (R1, R2, R3 e R4) utilizando uma solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1,5M que é alimentada ao leito de partículas de resina. Na Figura 7.7 apresenta-se a (a) curva de saturação e a (b) curva de regeneração para a conversão da resina à forma  $\text{SO}_4^{2-}$ , onde se observa a variação da concentração de íons cloreto e sulfato à saída da coluna de leito fixo em função do tempo.

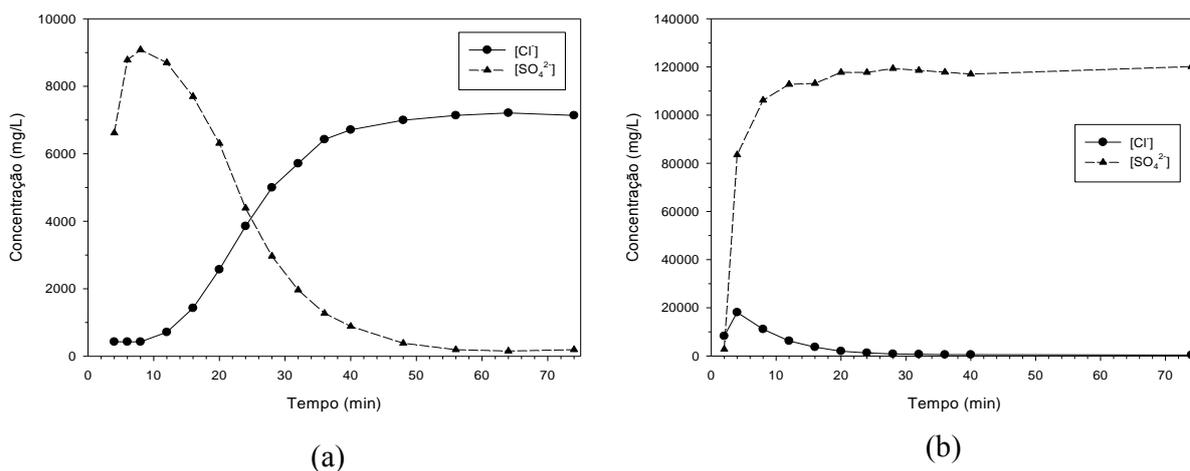


Figura 7.7 - Perfis de concentração de  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  para o ensaio (a) S1 em que  $[\text{NaCl}]$  0,2mol/L e (b) R1.

Num ensaio de saturação, em que se alimenta a coluna de leito fixo contendo a resina Purolite A850 na forma  $\text{SO}_4^{2-}$ , os íons sulfato permutam com os íons cloreto presentes na solução de alimentação. Desta forma e, tal como previsto, verifica-se pela Figura 7.7 (a) a existência de um período de tempo inicial (10 min) em que a solução à saída da coluna apresenta uma elevada concentração de íons sulfato e uma baixa concentração de íons cloreto. Depois deste período de tempo, a resina começa a saturar de íons cloreto e estes começam a emergir da coluna, verificando-se um aumento da concentração de cloreto ao longo do tempo, tendendo a sua concentração a igualar a concentração da solução de alimentação. No caso dos íons sulfato, depois do período de tempo inicial verifica-se o declínio da sua concentração até valores próximos de zero. O tempo estequiométrico determinado por intermédio de equações e de dados de equilíbrio experimentais (16 min) apresenta-se abaixo do tempo estequiométrico obtido experimentalmente a partir das curvas de saturação (23,34 min).

Em relação ao ensaio de regeneração, em que o objetivo foi converter a resina à forma  $\text{SO}_4^{2-}$  para nova saturação, verifica-se pela Figura 7.7 (b) que esta atingiu a saturação em íons sulfato após 20 minutos de operação.

Com o objetivo de aumentar o número de sítios ativos de permuta iônica, optou-se por usar nos ensaios seguintes uma coluna de leito fixo que compreende um maior volume de leito. Com o aumento da massa de resina no leito pretendeu-se obter curvas de saturação em que o tempo de rutura seja maior em comparação com o verificado para o ensaio S1. Assim, nas Figura 7.8 a 7.10 apresentam-se as (a) curvas de saturação para a adsorção de  $\text{Cl}^-$  e as (b) curvas de regeneração para a conversão da resina à forma  $\text{SO}_4^{2-}$ . Nas Figuras 7.11 e 7.12 é possível comparar os resultados de todos os ensaios de saturação e regeneração, respetivamente.

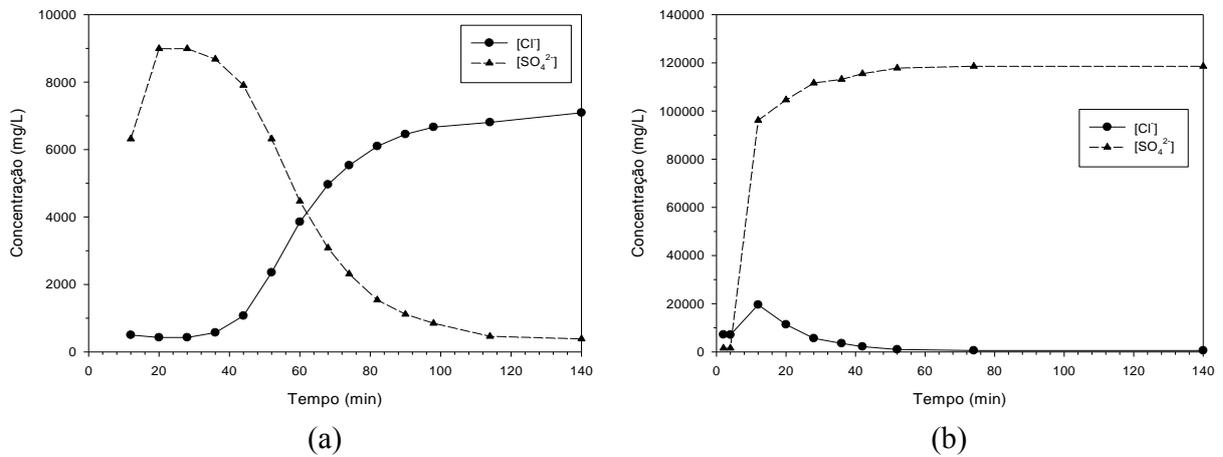


Figura 7.8 - Perfis de concentração de  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  para o ensaio (a) S2 em que  $[\text{NaCl}]$  0,2mol/L e (b) R2.

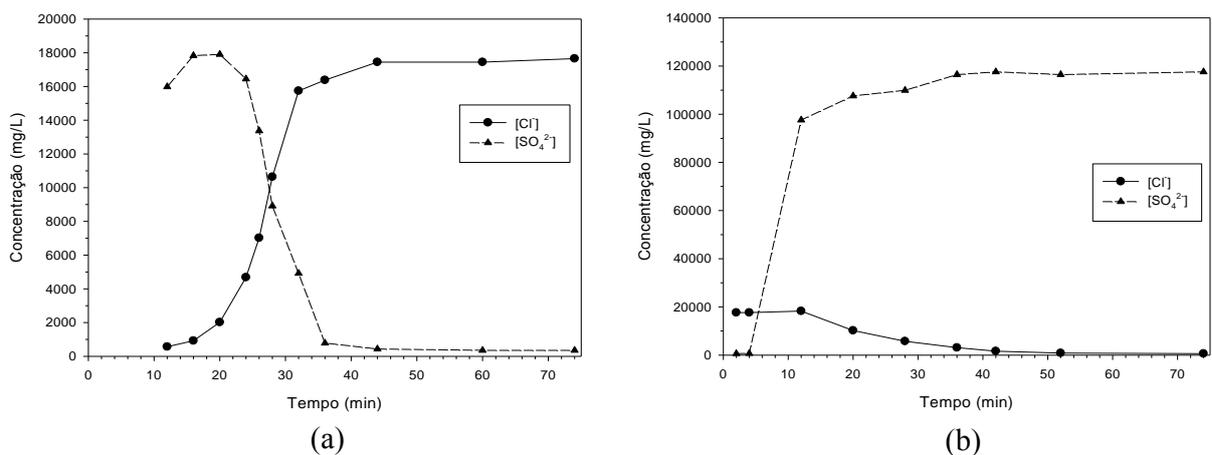
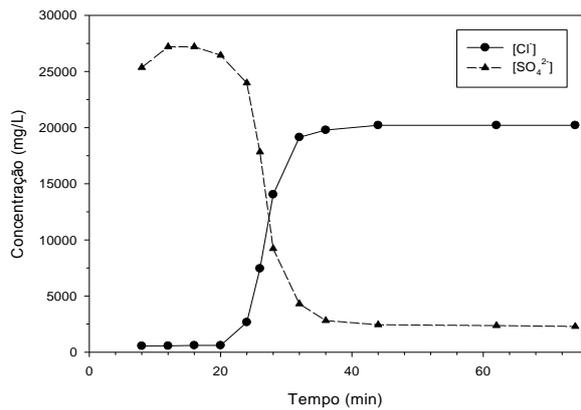
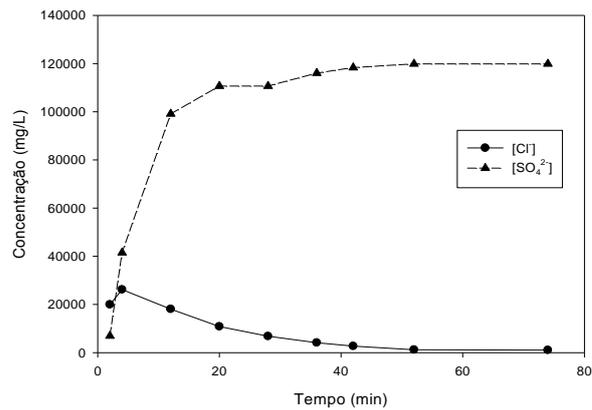


Figura 7.9 - Perfis de concentração de  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  para o ensaio (a) S3 em que  $[\text{NaCl}]$  0,5mol/L e (b) R3.

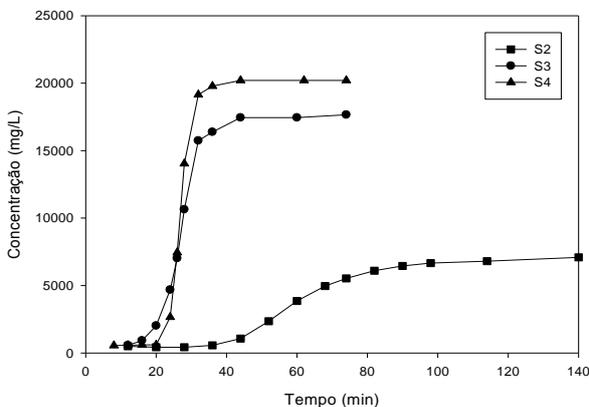


(a)

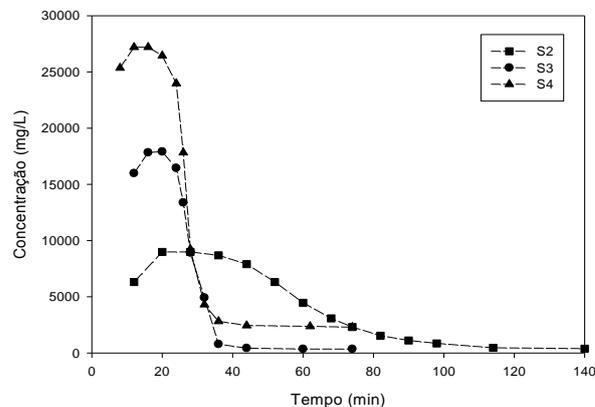


(b)

Figura 7.10 - Perfis de concentração de  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  para o ensaio (a) S4 em que se usou água do mar e (b) R4.

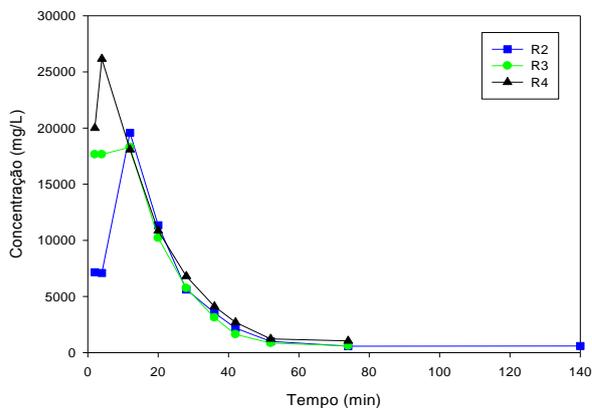


(a)

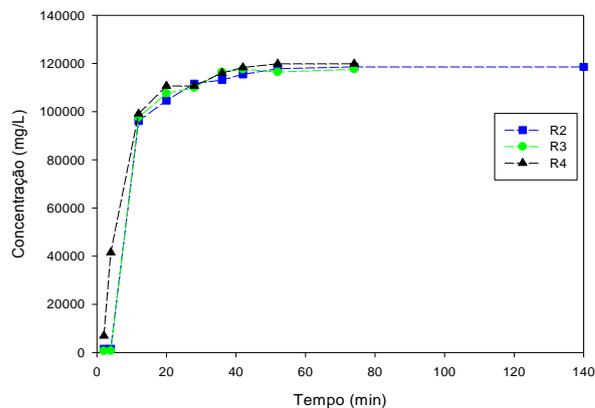


(b)

Figura 7.11 – Perfis de concentração de (a)  $\text{Cl}^-$  e (b)  $\text{SO}_4^{2-}$  para os ensaios S2, S3 e S4.



(a)



(b)

Figura 7.12 - Perfis de concentração de (a)  $\text{Cl}^-$  e (b)  $\text{SO}_4^{2-}$  para os ensaios R2, R3 e R4.

Pela análise das curvas de saturação das Figuras 7.8 a 7.10 (a) verifica-se que um aumento da concentração do soluto na alimentação diminui o tempo de rutura, correspondente ao instante a partir do qual a resina começa a saturar, diminuindo também o tempo final da saturação. Quando a concentração de NaCl na solução de alimentação é de 0,2 mol/L o tempo de rutura é de 44 minutos, passando a ser de 20 e 24 minutos nos ensaios de 0,5 mol/L e água do mar, respetivamente. Também a quantidade de soluto na corrente de saída no tempo final de saturação altera, sendo tanto maior quanto maior a concentração deste na solução de alimentação, confirmando-se para todos os ensaios que um ensaio de saturação termina quando a concentração de soluto na solução de saída iguala a concentração da solução de alimentação. Em relação à concentração de iões sulfato, verifica-se para qualquer ensaio, e em semelhança com o verificado anteriormente para o ensaio S1, um declínio da concentração de iões sulfato que atinge valores próximos de zero depois de um período inicial em que a concentração aumenta (respeitante ao tempo de permuta entre iões cloreto e sulfato). Estes resultados vão de encontro ao reportado por Abdulgader *et al.*, em que um aumento da concentração de NaCl na solução de alimentação diminuiu o tempo de rutura da resina de permuta aniónica Purolite A850.

Comparando a curva de saturação do ensaio S4, em que se usou como alimentação água do mar, com o ensaio S3, em que se usou uma solução de NaCl 0,5 mol/L, por análise da Figura 7.11 (a), constata-se um comportamento muito similar entre estas curvas, o que sugere que não existe praticamente efeito de competição entre outros iões presentes na água do mar que é alimentada à coluna de leito fixo, ou seja haverá uma maior afinidade dos iões cloreto pela resina de permuta aniónica, Purolite A850.

No Anexo I, apresentam-se as curvas de saturação completas, ou seja com o ponto da amostra retirada aos quatro minutos de operação. Nos ensaios de saturação, a concentração inicial de  $\text{SO}_4^{2-}$  na corrente efluente mostrou-se muito elevada para qualquer dos ensaios, concluindo-se ser proveniente do ensaio de regeneração anterior (fluido intersticial) e não do processo de permuta iónica, motivo pelo qual nos resultados aqui apresentados se optou por não apresentar esse ponto.

Em relação aos ensaios de regeneração, pela análise da Figura 7.12 verifica-se que, para qualquer ensaio a resina atingiu a saturação em iões sulfato ao fim de aproximadamente 40min. Concluiu-se assim que, independentemente da concentração de alimentação usada no ensaio de saturação realizado à prior, o comportamento da curva de regeneração será sempre o mesmo.

### 7.3 Nanofiltração

No estudo do processo de nanofiltração, procedeu-se primeiramente à caracterização da membrana TS80 utilizada nos ensaios experimentais. De seguida, estudou-se o efeito da concentração da alimentação para diferentes pressões transmembranares, por intermédio do cálculo do fluxo de permeado e do coeficiente de rejeição para as diferentes espécies envolvidas ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{Na}^+$ ).

Para a caracterização da membrana TS80 comercializada pela TriSep®, procedeu-se à determinação experimental da resistência intrínseca da membrana por intermédio da medição do fluxo de permeado de água destilada em função da pressão transmembranar aplicada. Na Figura 7.13 apresentam-se os resultados dos dois ensaios experimentais realizados para a membrana TS80 utilizada nos ensaios de nanofiltração.

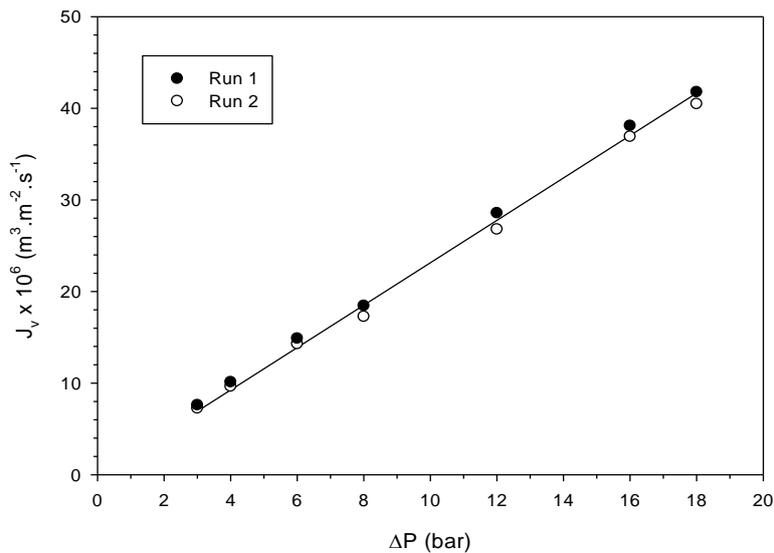


Figura 7.13 - Fluxo de permeado em função da pressão transmembranar para o ensaio com água destilada.

Por observação da Figura 7.13 constata-se que o fluxo de permeado aumenta linearmente com a pressão transmembranar aplicada. Foi então aplicada uma regressão linear aos dados experimentais obtidos, resultando a seguinte equação:

$$J_v = 2,314 \times 10^{-6} \Delta P, \text{ com } R^2 = 0,996 \quad (7.3)$$

A resistência intrínseca da membrana foi determinada recorrendo à equação 4.18, considerando a resistência total,  $R_T$ , igual à resistência intrínseca da membrana,  $R_m$ , e o valor da viscosidade da água pura de  $9,567 \times 10^{-9}$  bar.s. Assim, obteve-se uma resistência da membrana,  $R_m$ , de  $4,52 \times 10^{13} \text{ m}^{-1}$ . O valor da  $R_m$  reportado em Marques *et al.* (2013) para uma membrana TS80 semelhante foi de  $6,024 \times 10^{13} \text{ m}^{-1}$ . A razão para a diferença entre este valor e o obtido experimentalmente, deve-se essencialmente ao facto da membrana utilizada neste estudo ser virgem, e a utilizada no estudo reportado poder ter sido utilizada em outras aplicações, o que terá tido influência no seu desempenho e daí a obtenção de resistências intrínsecas maiores. A permeabilidade da membrana,  $L_p$ , correspondente ao inverso da  $R_m$ , tem o valor de  $2,21 \times 10^{-14} \text{ m}$ .

De seguida, estudar-se-á o efeito da concentração da alimentação na separação seletiva de iões  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{Na}^+$ . Na Tabela 7.5 apresentam-se as concentrações das espécies iónicas presentes nas soluções de alimentação usadas nas experiências de nanofiltração.

Tabela 7.5 – Concentrações iónicas das soluções de alimentação usadas nos ensaios de nanofiltração.

Ensaio	Cl <sup>-</sup>		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		Na <sup>+</sup>	
	(mol/L)	(mg/L)	(mol/L)	(mg/L)	(mol/L)	(mg/L)
N1	0,016	551,6	0,131	12 563,1	0,277	6 371,0
N2	0,022	783,5	0,201	19 326,9	0,425	9 759,0
N3	0,031	1 099,0	0,285	27 357,9	---	---

A determinação das composições para os ensaios N1 e N2 foi feita aplicando a regra dos trapézios às curvas de saturação apresentadas no Anexo I. O objetivo foi simular laboratorialmente as soluções recolhidas nos ensaios de saturação em coluna de leito fixo até ao ponto de rutura (cerca de 40 minutos para o ensaio S2 e 20 minutos para o ensaio S3). O ensaio N1 corresponde à solução simulada do ensaio de saturação S2 (0,2 mol/L) e o ensaio N2 corresponde à solução simulada do ensaio de saturação S3 (0,5 mol/L).

Para o ensaio N3, em que se utilizou água do mar, uma vez que não era possível preparar uma solução simulada, realizaram-se saturações em coluna de leito fixo sucessivas até atingir o volume necessário à unidade de nanofiltração (mínimo 2L). O tempo de cada ensaio de saturação foi de 24 minutos, respeitante ao tempo de rutura observado por análise da Figura

7.10 (a). Com o objetivo de avaliar o comportamento da resina ao longo dos ciclos saturação/regeneração realizados, procedeu-se à recolha de uma amostra no momento final de cada saturação (minuto 24), resultando as concentrações de iões cloreto e sulfato apresentadas na Tabela 7.6. Na mesma tabela apresenta-se também as concentrações de iões cloreto e sulfato das várias soluções recolhidas e que tiveram como objetivo preparar a solução de alimentação à unidade de nanofiltração.

Tabela 7.6 – Concentração de  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  da amostra recolhida ao minuto 24 e da solução recolhida em cada ensaio de saturação.

Saturação	Amostra recolhida ao minuto 24		Solução recolhida	
	$\text{Cl}^-$ (mg/L)	$\text{SO}_4^{2-}$ (mg/L)	$\text{Cl}^-$ (mg/L)	$\text{SO}_4^{2-}$ (mg/L)
1	---	---	553,1	29 817,0
2	3 119,9	25 820,9	538,9	26 128,3
3	3 970,7	23 054,4	659,4	25 513,5
4	4 254,4	22 132,2	730,3	26 128,3
5	5 034,3	22 132,2	1 382,7	26 128,3
6	5 176,1	22 747,0	1 361,4	28 280,1
7	5 034,3	23 976,6	1 318,9	25 513,5

Analisando a Tabela 7.6 verifica-se um aumento da concentração de iões cloreto entre cada ciclo de saturação/regeneração, o que sugere que a resina de permuta aniónica Purolite A850 pode ter perdido capacidade de permuta iónica, uma vez que o tempo de rutura deverá ter diminuído ao longo dos ensaios.

Das várias soluções recolhidas resultou então a solução que serviu de alimentação à unidade de nanofiltração a qual apresenta uma concentração de SDT de 18 468,0 mg/L. A concentração de SDT presentes na água do mar alimentada à coluna de leito fixo foi de 39 586,0 mg/L, o que representa uma redução de SDT de 53%.

Analisando a concentração de íons cloreto das soluções que alimentam a coluna de leito fixo e das soluções recolhidas até ao ponto de rutura determina-se a percentagem de remoção de íons cloreto no tratamento de permuta iónica. Assim, obtiveram-se percentagens de remoção de cloreto até ao ponto de rutura de 92% para o ensaio S2 (0,2 mol/L) correspondente a N1 e 95,6% para os ensaios S3 (0,5 mol/L) e S4 (água do mar) correspondentes a N2 e N3, respetivamente.

Alimentando então a unidade de nanofiltração com as soluções descritas anteriormente, e segundo o procedimento experimental apresentado na secção anterior, mediu-se o fluxo de permeado aplicando diferentes pressões transmembranares. Na Figura 7.14 representa-se o fluxo de permeado em função da pressão transmembranar aplicada para cada ensaio de nanofiltração. O transporte através da membrana de nanofiltração deve-se à pressão que atua sobre os componentes da alimentação. Para que ocorra fluxo de permeado é necessário que a pressão externa seja maior que a pressão osmótica da solução. Desta forma, e não se verificando qualquer fluxo de permeado para pressões transmembranares abaixo de 6, 10 e 14 bar para os ensaios N1, N2 e N3, respetivamente, considera-se a pressão osmótica de cada solução aproximadamente igual à pressão transmembranar a que foi possível retirar a primeira amostra de permeado. Ou seja, a pressão transmembranar das soluções N1, N2 e N3 serão aproximadamente iguais ou ligeiramente inferiores a 6, 10 e 14 bar.

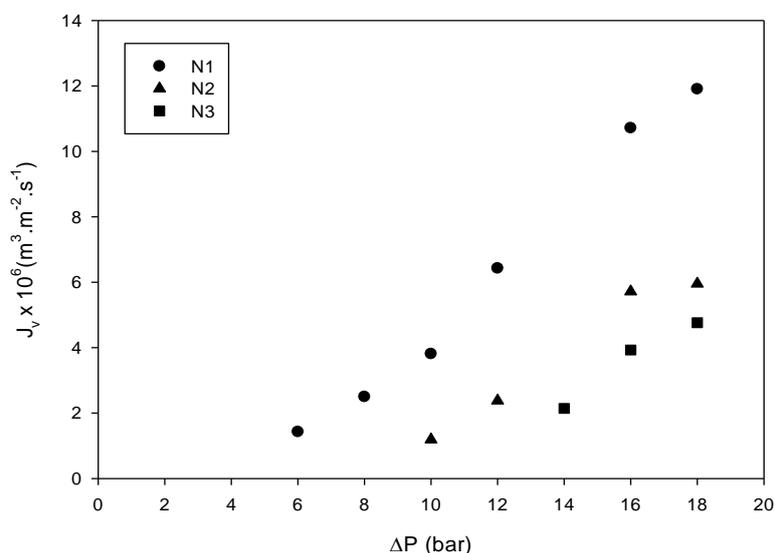


Figura 7.14 - Fluxo de permeado em função da pressão transmembranar para cada ensaio de nanofiltração.

É visível a partir da Figura 7.14 que, tal como era esperado, a concentração da solução de alimentação possui uma grande influência no fluxo de permeado, sendo que à medida que a

concentração da alimentação aumenta, o fluxo de permeado diminui para a mesma pressão transmembranar. O aumento da concentração da solução de alimentação aumenta a concentração dos vários iões nas proximidades da membrana, o que leva a uma maior resistência ao fluxo de permeado e conseqüentemente uma diminuição do fluxo deste.

A recolha de amostras de permeado para análise das concentrações de iões  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{Na}^+$  e posterior determinação das percentagens de rejeição foi realizada para várias pressões transmembranares. De seguida, na Tabela 7.7, apresentam-se as concentrações de iões  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{Na}^+$  na corrente de permeado e a percentagem de rejeição para cada ensaio de nanofiltração e para cada pressão transmembranar aplicada ao sistema. Na mesma vertente é apresentada a Figura 7.15 na qual se representa a percentagem de rejeição na membrana dos vários iões em estudo para cada ensaio de nanofiltração.

Tabela 7.7 – Concentração de iões  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{Na}^+$  na corrente de permeado e respetivas percentagens de rejeição.

Ensaio	Permeado						% Rejeição			
	$\text{Cl}^-$		$\text{SO}_4^{2-}$		$\text{Na}^+$		$\text{Cl}^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Na}^+$	
	mmol/L	mg/L	mmol/L	mg/L	mmol/L	mg/L				
N1	10	14,0	496,3	4,8	461,1	14,6	335,8	10,0	96,3	94,7
	12	13,0	460,9	3,4	322,8	10,6	242,7	16,5	97,4	96,2
	16	12,0	425,4	2,5	238,2	8,0	185,0	22,9	98,1	97,1
	18	11,0	390,0	2,2	207,5	7,2	165,8	29,3	98,4	97,4
N2	10	20,0	709,1	24,2	2320,8	62,0	1425,0	9,5	88,0	85,4
	12	19,0	673,6	13,9	1337,2	42,0	966,7	14,0	93,1	90,1
	16	16,0	567,2	6,6	630,2	21,5	495,1	27,6	96,7	94,9
	18	14,0	496,3	8,0	768,5	22,6	520,5	36,7	96,0	94,7
N3	14	29,0	1028,1	15,2	1460,1	---	---	6,5	94,7	---
	16	22,0	780,0	8,8	845,3	---	---	29,0	96,9	---
	18	21,0	744,5	7,2	691,6	---	---	32,3	97,5	---

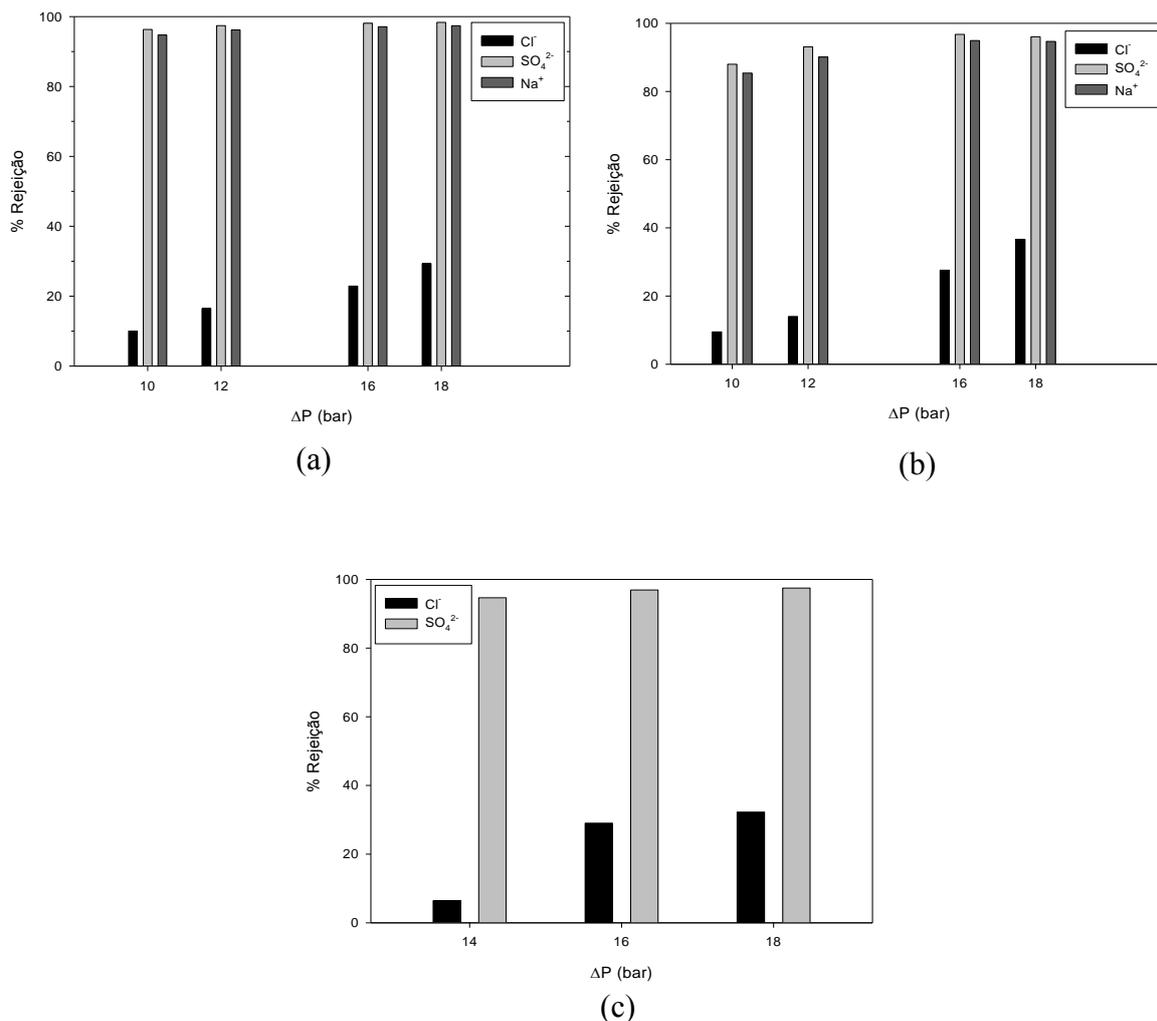


Figura 7.15 – Percentagem de rejeição de Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e Na<sup>+</sup> para o ensaio (a) N1, (b) N2 e (c) N3.

A partir da análise dos resultados da Tabela 7.7 e da Figura 7.15 é possível verificar que a pressão transmembranar influencia a concentração das várias espécies iónicas na corrente de permeado, na medida em que para pressões transmembranares mais elevadas a concentração de cada espécie na corrente de permeado diminui, o que resulta num aumento da percentagem de rejeição pela membrana. Este aumento é verificado principalmente nas concentrações e percentagens de rejeição de iões cloreto. Para este ião, a percentagem de rejeição aumenta de 10% para valores na ordem dos 30-36% quando se aumenta a pressão transmembranar de 10 para 18 bar, para qualquer ensaio.

Em relação à rejeição de iões SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, este apresenta valores bastante elevados, na ordem dos 90-98% para qualquer ensaio e qualquer pressão transmembranar aplicada. Para pressões mais elevadas (16-18 bar) a percentagem de rejeição deste ião torna-se aproximadamente constante.

No que diz respeito à análise de iões  $\text{Na}^+$  na corrente de permeado é possível verificar percentagens de rejeição de 95-97% para o ensaio N1 e de 85-95% para o ensaio N2. De referir que para o ensaio N3 estes valores não são apresentados porque não foi determinada a concentração de  $\text{Na}^+$  da solução resultante dos ensaios de saturação em leito fixo e que serviu de alimentação à unidade de nanofiltração. O mecanismo de transporte de iões através da membrana é baseado, predominantemente na exclusão de tamanhos e formas moleculares. Contudo, existem outros fenómenos que devem ser tidos em conta e analisados para explicar a elevada percentagem de rejeição de  $\text{Na}^+$ . No caso de baixas concentrações de iões com carga negativa ( $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{Cl}^-$ ) no lado do permeado e elevadas no lado do retido o transporte de iões de carga positiva ( $\text{Na}^+$ ) para o lado do permeado não será promovido uma vez que tem de ser mantida a eletroneutralidade nas soluções adjacentes à membrana. Este facto explicará o motivo pelo qual o catião  $\text{Na}^+$ , sendo um ião monovalente de baixo peso molecular, não permeou através da membrana.

Quando a pressão transmembranar aumenta e, conseqüentemente aumenta o fluxo de permeado, o transporte convectivo através da membrana torna-se mais importante que o transporte difusivo dos iões e deste modo a percentagem de rejeição aumenta. Contudo, esta tendência é contrariada pelo efeito da polarização da concentração e assim, percentagens de rejeição constantes são encontradas a pressões e fluxos de permeado elevados. Assim se explica o facto das percentagens de rejeição de  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{Na}^+$  se tornarem constantes para pressões transmembranares elevadas, sendo este efeito também descrito por Gomes *et al.* (2009).

Analisando o ensaio N3, em que se utilizou água do mar previamente tratada no leito de resina de permuta aniónica, é possível verificar que a existência de outros iões constituintes da água do mar não têm influência na percentagem de rejeição de iões  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^-$ , uma vez que estes resultados são concordantes com os ensaios N1 e N2 onde se utilizou uma solução simulada e constituída apenas por iões  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^-$  e  $\text{Na}^+$ .

Como referido anteriormente, realizaram-se várias saturações em coluna de leito fixo em que a solução de alimentação foi a água do mar e da qual resultou uma solução que serviu de alimentação à unidade de nanofiltração, com o objetivo de estudar a integração do processo de permuta iónica com a nanofiltração. Na Figura 7.16 mostra-se um esquema do procedimento efetuado em que se integrou o processo de permuta iónica e nanofiltração. Foi alimentada água do mar à coluna de leito fixo, que contém partículas de resina Purolite A850 condicionada na forma  $\text{SO}_4^{2-}$ . Este procedimento foi efetuado em vários ciclos de saturação/regeneração até se atingir o volume necessário de solução para a unidade de nanofiltração. Contendo então um

volume adequado, a solução foi alimentada ao sistema de nanofiltração e o permeado recolhido para posterior análise. A corrente de permeado, carente de iões, servirá como possível água potável. Na Figura 7.16 referem-se as concentrações dos principais iões da água do mar, na corrente de alimentação e na corrente de permeado e na Tabela 7.8 refere-se também a eficiência de remoção determinada entre a concentração de alimentação à coluna de permuta iónica e a de permeado da unidade de nanofiltração. De referir que os resultados das concentrações de permeado foram obtidos a uma pressão transmembranar de 18 bar.

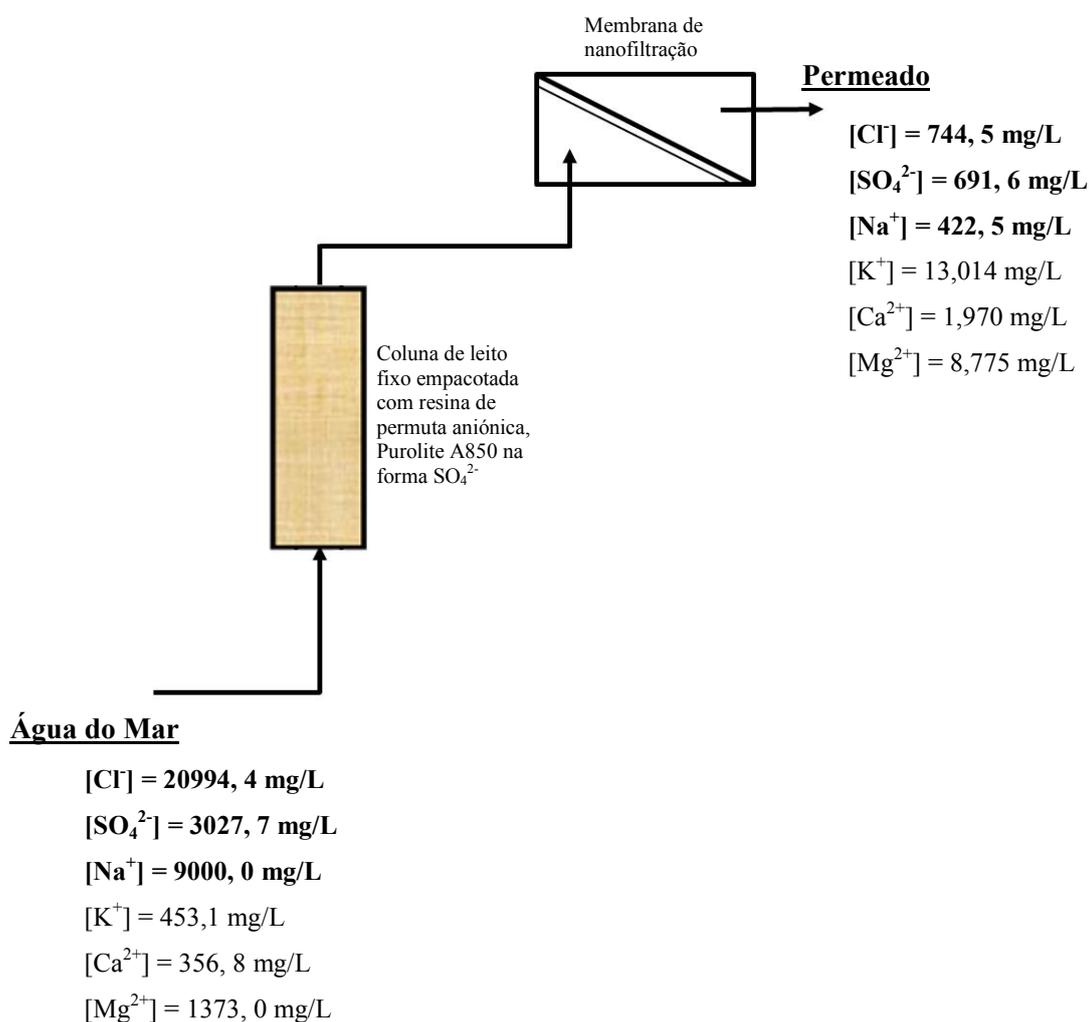


Figura 7.16 – Esquema do procedimento efetuado com as respetivas concentrações iónicas na alimentação e no permeado.

Tabela 7.8 - Concentração da água do mar inicial e final (depois do processo de permuta iônica e nanofiltração) e eficiência de remoção.

<b>Ião</b>	<b>Concentração na alimentação (mg/L)</b>	<b>Concentração no permeado (mg/L)</b>	<b>Eficiência de remoção (%)</b>
<b>Cl<sup>-</sup></b>	20994,4	744,5	96,45
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	3027,7	691,6	77,16
<b>Na<sup>+</sup></b>	9000,0	422,5	95,31
<b>K<sup>+</sup></b>	453,1	13,014	97,13
<b>Ca<sup>2+</sup></b>	356,8	1,970	99,45
<b>Mg<sup>2+</sup></b>	1373,0	8,775	99,36

Da análise da Figura 7.16 e da Tabela 7.8, verifica-se uma rejeição dos vários iões constituintes da água do mar bastante elevada, situando-se acima dos 95% para iões Cl<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup> e K<sup>+</sup>, próximo de 100% para os iões Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup> e na ordem os 77% para o ião SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Desta forma, mostra-se extremamente satisfatório o uso de um processo que integra permuta iônica e nanofiltração para a dessalinização da água do mar.

O Decreto-Lei nº 306/2007, de 27 de agosto, estabelece o regime da qualidade da água destinada ao consumo humano, tendo por objetivo proteger a saúde humana dos efeitos nocivos resultantes da eventual contaminação da água. O referido Decreto-Lei, refere como parâmetros indicadores, o valor de 250 mg/L para as concentrações de iões cloreto e sulfato, e 200 mg/L para a concentração de iões sódio. Comparando estes valores com as concentrações no permeado indicadas na Tabela 7.8, verifica-se que estas concentrações excedem os parâmetros indicativos referidos no Decreto-Lei.

A dureza é um parâmetro característico da qualidade de uma água potável, embora sob o ponto de vista sanitário, uma água com elevada dureza não represente inconvenientes. A presença de sais de cálcio de magnésio na água não representa risco para a saúde, pelo contrário, estes são recomendados para um bom funcionamento do organismo, contudo a água de elevada dureza não dissolve bem o detergente ou sabão, tem um sabor desagradável e promove a deposição de calcário nas canalizações. O Decreto-Lei nº 306/2007, estabelece como valor desejável, que a dureza total deve estar compreendida entre 150 e 500 mg de CaCO<sub>3</sub> /L. Contudo, em termos de qualidade, uma água de consumo diz-se de boa qualidade

quando a dureza total é inferior a 150 mg/L, de qualidade média quando a dureza se situa entre 150 a 300 mg/L, de qualidade aceitável entre 300 a 600 mg/L e de má qualidade quando a dureza é superior a 600 mg/L, sendo a dureza expressa como  $\text{CaCO}_3$ . A dureza total da água do mar depois de passar pelo leito de permuta iónica e pela unidade de nanofiltração, determinada a partir das concentrações de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  na corrente de permeado, é de 41,49 mg de  $\text{CaCO}_3/\text{L}$ , o que sugere ser uma água de boa qualidade em relação ao parâmetro dureza.

## 8. Conclusões e Trabalho Futuro

O presente trabalho focou o estudo de um sistema de dessalinização baseado nos processos de permuta iônica e nanofiltração para produzir água potável. Neste sentido, em relação à avaliação do processo de permuta iônica, procedeu-se à realização de ensaios de equilíbrio de permuta iônica e de dinâmica do regime ciclo de saturação/regeneração em coluna de leito fixo com o objetivo de avaliar o sistema  $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ , utilizando a resina aniônica, Purolite A850 na forma  $\text{SO}_4^{2-}$ . Em relação à avaliação do processo de nanofiltração, estudou-se a separação seletiva de iões  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{Na}^+$ .

Esta secção contém as principais conclusões do presente trabalho bem como sugestões para trabalho futuro.

### 8.1 Conclusões

Na primeira fase de estudo, dedicado à avaliação do processo de permuta iônica, obteve-se o valor de 4,33 meq/g<sub>RS</sub> para a capacidade total de permuta iônica da resina Purolite A850 na forma  $\text{SO}_4^{2-}$ . Foram realizados estudos de equilíbrio que permitiram obter as isotérmicas de permuta iônica para o sistema em estudo, a diferentes concentrações de NaCl nas soluções. Os dados experimentais revelaram que o aumento da massa de resina proporciona um aumento da percentagem de remoção de cloretos da solução, mas a quantidade de cloretos adsorvidos por unidade de massa de resina diminui. Foi possível verificar também que o pH da solução de equilíbrio se mantém constante ao longo do processo de permuta iônica e que a quantidade de cloreto adsorvido por unidade de massa de resina aumenta com o aumento da concentração de cloreto na solução inicial. O fator de separação,  $\alpha_{\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}}$ , revelou ser dependente da concentração total da solução, o que permite concluir que o comportamento do sistema é não ideal, contudo conseguiu-se um ajuste razoável de um modelo aplicado às isotérmicas em termos de frações iônicas relativas, que teve por base o fator de separação médio de cada ensaio. Ainda por análise do fator de separação, verificou-se que para concentrações elevadas de NaCl (0,5 mol/L) na solução inicial

o ião cloreto é preferencialmente adsorvido pela resina em detrimento do ião sulfato. Este facto é reforçado pela análise das isotérmicas em termos de frações iónicas relativas, a partir da qual se obteve uma isotérmica favorável à adsorção de  $\text{Cl}^-$  pela resina para a concentração inicial de 0,5 mol/L. Dos ensaios de saturação em coluna de leito fixo verificou-se que um aumento da concentração do soluto na alimentação diminui o tempo de rutura, sendo que para a concentração de NaCl na solução de alimentação 0,2 mol/L o tempo de rutura foi de 44 minutos, passando a ser de 20 e 24 minutos nos ensaios em que se usou como alimentação 0,5 mol/L de NaCl e água do mar, respetivamente. Em relação aos ensaios de regeneração em coluna de leito fixo verificou-se que a concentração da alimentação usada no ensaio de saturação realizado à prior não influenciou a curva de regeneração, sendo que a resina atingiu a saturação em iões sulfato ao fim de aproximadamente 40 minutos para qualquer ensaio.

Ao nível do processo de nanofiltração, verificou-se que, à medida que a concentração da alimentação aumenta, o fluxo de permeado e a percentagem de rejeição de iões  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{Na}^+$  diminui. A percentagem de rejeição de iões cloreto aumentou de 10% para valores na ordem dos 30-36% quando se aumentou a pressão transmembranar de 10 para 18 bar. Em relação à rejeição de iões sulfato a pressão transmembranar aplicada não teve efeitos significativos, sendo verificadas percentagens de rejeição bastante elevadas, na ordem dos 90-98% para todas as pressões transmembranares estudadas e para qualquer concentração da alimentação. No que diz respeito aos iões de sódio obteve-se percentagens de rejeição bastante elevadas, entre 85 e 97%.

No que diz respeito ao ensaio em que se combinou os processos de permuta iónica e nanofiltração para tratamento da água do mar, verificaram-se eficiências de remoção acima de 95% para iões cloreto, sódio e potássio, próximo de 100% para iões de cálcio e magnésio e na ordem dos 77% para iões sulfato.

Em conclusão, a integração do processo de permuta iónica com a nanofiltração mostrou ser, de facto, uma opção atrativa para a dessalinização da água. As elevadas percentagens de rejeições dos vários iões constituintes da água do mar, verificadas a nível experimental, introduzem uma perspetiva positiva em relação ao sucesso da proposta em estudo.

## 8.2 Trabalho Futuro

Após o estudo realizado neste trabalho surgiram aspetos suscetíveis de serem explorados e melhorados no futuro, com o objetivo de aperfeiçoar a tecnologia aqui descrita.

Considera-se de extrema importância realizar uma análise comparativa do consumo energético do sistema integrado em estudo e do processo de osmose inversa comumente utilizado na dessalinização da água do mar, a fim de confirmar a viabilidade económica da proposta em estudo.

A nível do processo de permuta iónica, seria importante modelar os resultados experimentais obtidos para posterior cálculo da constante de equilíbrio que caracteriza o sistema.

No que diz respeito ao processo de nanofiltração, considera-se importante investigar mais profundamente as características da membrana usada e o efeito do *fouling* nesta.

## Bibliografia

Abdulgader, H. A., Kochkodan, V. & Hilal, N., 2013. Hybrid ion exchange - Pressure driven membrane processes in water treatment: A review. *Separation and Purification Technology*, pp. 253-264.

Abdulgader, H. A., Kochkodan, V. & Hilal, N., s.d. Chloride-Sulphate exchange performance in ion-exchange column.

Ang, W. L., Mohammad, A. W., Hilal, N. & Leo, C. P., 2014. A review on the applicability of integrated/hybrid membrane processes in water treatment and desalination plants. *Desalination*.

Aquastat, 2013. *Water Uses*, s.l.: United Nations.

Araújo, A. C. S. P. d. A., 2013. *Contribuição para o Estudo da Viabilidade/Sustentabilidade da Dessalinização enquanto Técnica de Tratamento de Água*, Lisboa: s.n.

Boss, C. B. & Fredeen, K. J., 1997. *Concepts, Instrumentation, and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*. 2<sup>a</sup> ed. s.l.:Perkin Elmer.

Bryjak, M., Wolska, J. & Kabay, N., 2007. Removal of boron from seawater by adsorption-membrane hybrid process: implementation and challenges. *Desalination*, pp. 57-62.

Cipollina, A., Micale, G. & Rizzuti, L., 2009. *Seawater Desalination. Conventional and Renewable Energy Processes*. s.l.:Springer.

Cooley, H., Gleick, P. & Wolff, G., 2006. *Desalination, with a grain of salt. A California perspective*, s.l.: Pacific Institute.

Council, N. R., 2008. *Desalination: A national perspective*, s.l.: s.n.

Drioli, E., Criscuoli, A. & Curcio, E., 2002. Integrated membrane operations for seawater desalination. *Desalination*, pp. 77-81.

Ferreira, T. R. C., 2007. *Utilização de titanossilicato ETS-4 na remoção de Cd<sup>2+</sup> em solução aquosa*, Aveiro: Departamento de Química, Universidade de Aveiro.

- Gomes, S., Cavaco, S. A., Quina, M. J. & Ferreira, L. M. G., 2009. Nanofiltration process for separating Cr(III) from acid solutions: Experimental and modelling analysis. *Desalination*, pp. 80-89.
- Helfferrich, F., 1962. *Ion Exchange*. New York: McGraw-Hill.
- Hilal, N., Al-Zoubi, H., Mohammad, A. W. & Darwish, N. A., 2005. Nanofiltration of highly concentrated salt solutions up to seawater salinity. *Desalination*, pp. 315-326.
- Humbert, H., Gallard, H., Jacquemet, V. & Croué, J.-P., 2007. Combination of coagulation and ion exchange for the reduction of UF fouling properties of a high DOC content surface water. *Water research*, pp. 3803-3811.
- IDA, 2014. *International Desalination Association, IDA*. [Online]. Available at: <http://www.ida.org>. [Acedido em 29 Julho 2014].
- IGA, 2014. *Investimentos e Gestão da Água, S.A.* [Online]. Available at: <http://www.iga.pt> [Acedido em 5 Agosto 2014].
- Kabsch-Korbutowicz, M., Majewska-Nowak, K. & Winnicki, T., 2008. Water treatment using MIEX DOC/Ultrafiltration process. *Desalination*, pp. 338-344.
- Lenntech, 2014. *Lenntech. Water treatment solutions*. [Online]. Available at: <http://www.lenntech.com>. [Acedido em 5 Junho 2014].
- Lv, L. *et al.*, 2009. Removal of chloride ion from aqueous solution by ZnAl-NO<sub>3</sub> layered double hydroxides as anion-exchanger. *Journal of Hazardous Materials*, pp. 1444-1449.
- Marques, J., Ferreira, L. & Quina, M., 2013. *Remoção e recuperação do Cr(III) de efluentes da indústria de curtumes*, Coimbra: s.n.
- Moreira, M. J. d. A., 2010. *Separação de aminoácidos por permuta iónica: efeito do pH e da força iónica*, Coimbra: s.n.
- Morrison, J., Morikawa, M., Murphy, M. & Schulte, P., 2009. *Water Scarcity & Climate change: Growing risks for businesses & Investors*, s.l.: s.n.
- Mulder, M., 1996. *Basic Principles of Membrane Technology*. 2<sup>a</sup> ed. s.l.:Kluwer Academic Publishers.
- Peinemann, K.-V. & Nunes, S. P., 2010. *Membranes for water treatment*. s.l.:Wiley-VCH.
- Peixoto, J., 2007. *Análises Físico-Químicas. Cor, turbidez, pH, temperatura, alcalinidade e dureza*, Universidade do Minho: MIEB.

- Perry, R. & Green, D., 1999. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. 7 ed. s.l.:McGraw-Hill Companies.
- Purolite, 2013. *Purolite*. [Online]. Available at: <http://www.purolite.com>. [Acedido em 4 Dezembro 2013].
- Quimicos, P. L. V. d. P., 2014. *Portal Laboratorios Virtuais de Processos Quimicos*. [Online] Available at: <http://labvirtual.eq.uc.pt>. [Acedido em 5 Junho 2014].
- Sarkar, S. & SenGupta, A. K., 2008. A new hybrid ion exchange-nanofiltration (HIX-NF) separation process for energy-efficient desalination: Process concept and laboratory evaluation. *Journal of Membrane Science*, pp. 76-84.
- Schaep, J. *et al.*, 1998. Removal of hardness from groundwater by nanofiltration. *Desalination*, pp. 295-302.
- Schaep, J. *et al.*, 1998. Removal of hardness from groundwater by nanofiltration. *Desalination*, pp. 295-302.
- Scott, K., 2006. *Handbook of Industrial Membranes*. 5 ed. s.l.:Elsevier Advanced Technology.
- UN-Water, 2007. *Coping with water scarcity challenge of the twenty-first century*, s.l.: s.n.
- UN-Water, 2014. *Water and Energy. The United Nations World Water Development Report 2014*, s.l.: s.n.
- Venkatesan, A. & Wankat, P. C., 2011. Simulation of ion exchange water softening pretreatment for reverse osmosis desalination of brackish water. *Desalination*, pp. 122-131.
- Wong, L. K., Chen, J. P., Hung, Y.-T. & Shammass, N. K., 2011. *Membrane and Desalination Technologies. Handbook of Environmental Engineering*. s.l.:Humana Press.
- Yilmaz, I. *et al.*, 2006. A submerged membrane-ion-exchange hybrid process for boron removal. *Desalination*, pp. 310-315.

---

---

## **Anexos**

---

---

## Anexo I

- Saturação 2

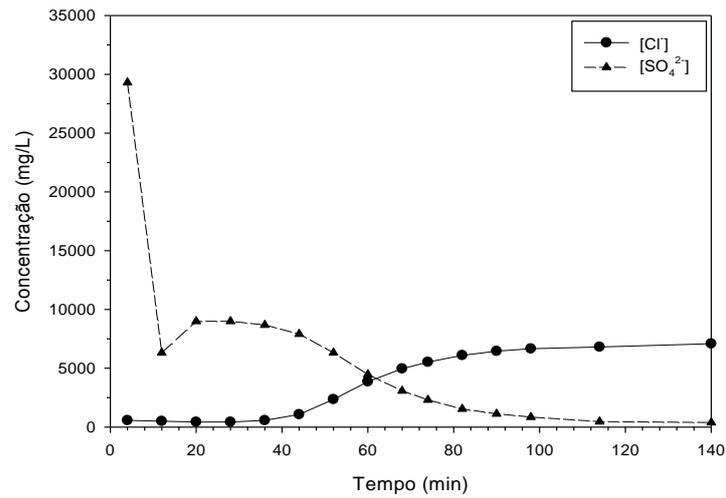


Figura A.1 - Perfis de concentração de  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  para o ensaio S2 em que  $[\text{NaCl}] = 0,2 \text{ mol/L}$ .

- Saturação 3

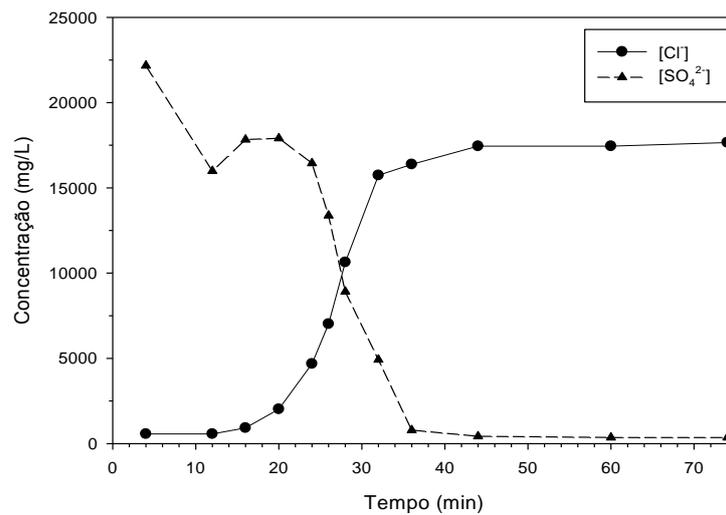


Figura A.2 - Perfis de concentração de  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  para o ensaio S3 em que  $[\text{NaCl}] = 0,5 \text{ mol/L}$ .

- Saturação 4

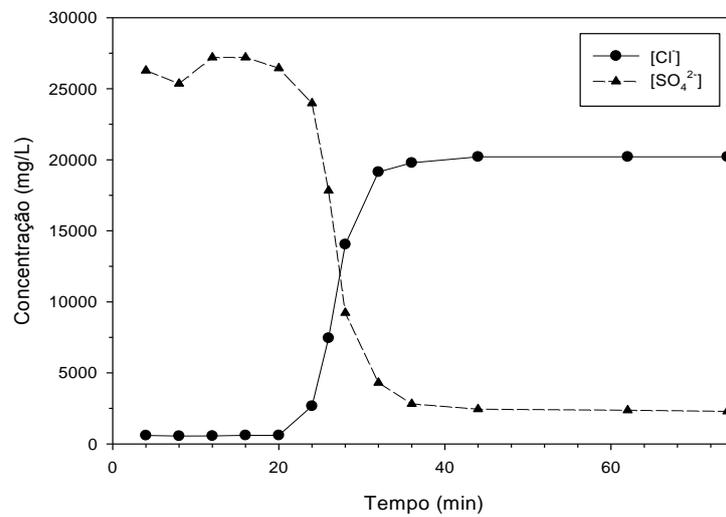


Figura A.3 - Perfis de concentração de  $Cl^-$  e  $SO_4^{2-}$  para o ensaio (a) S1 em que se usou água do mar.