



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0806375-3 A2**

(22) Data de Depósito: 16/01/2008
(43) Data da Publicação: 13/09/2011
(RPI 2123)



* B R P I O 8 0 6 3 7 5 A 2 *

(51) *Int.Cl.:*
C02F 9/00
C02F 1/42
C02F 1/44
C02F 101/10

(54) **Título:** MÉTODO PARA PURIFICAR ÁGUA, MÉTODO PARA TRATAR ÁGUA CONTENDO SÍLICA DISSOLVIDA E SISTEMA DE TRATAMENTO DE ÁGUA

(30) **Prioridade Unionista:** 19/01/2007 US 60/885,855, 26/03/2007 US 60/908,172

(73) **Titular(es):** THE PUROLITE COMPANY

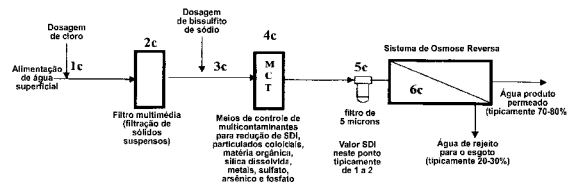
(72) **Inventor(es):** FRANCIS BOODOO

(74) **Procurador(es):** Antonio Mauricio Pedras Arnaud

(86) **Pedido Internacional:** PCT US2008051222 de 16/01/2008

(87) **Publicação Internacional:** WO 2008/089279 de 24/07/2008

(57) **Resumo:** MÉTODO PARA PURIFICAR ÁGUA, METODO PARA TRATAR ÁGUA CONTENDO SÍLICA DISSOLVIDA E SISTEMA DE TRATAMENTO DE ÁGUA. A presente invenção provê um novo método e sistema de purificação de água utilizando osmose reversa. Em particular, a presente invenção provê métodos e sistemas de purificação de água utilizando uma resina de troca iônica e meios adsorventes para o pre-tratamento de água alimentada para um sistema de tratamento de osmose reversa, onde o pré-tratamento reduz a incrustação biológica de ou os depósitos ou ataque químico sobre as superfícies e passagens de membrana. Especificamente, utiliza-se uma resina macroporosa tendo um diâmetro médio de poro na faixa de 1.000 a 500.000 Angstroms e uma resistência ao esmagamento ou valor Chatillon de pelo menos 24g/esfera (diâmetro da esfera 710µm).





"MÉTODO PARA PURIFICAR ÁGUA, MÉTODO PARA TRATAR ÁGUA CONTENDO SÍLICA DISSOLVIDA E SISTEMA DE TRATAMENTO DE ÁGUA".

Campo da invenção

5 A presente invenção refere-se geralmente à purificação de água utilizando membranas de osmose reversa e de nanofiltração. Em especial, a presente invenção provê métodos e sistemas de purificação de água utilizando um sistema de resina de troca iônica para o pré-tratamento
10 de água alimentada para um sistema de tratamento por membrana de osmose reversa ou de nanofiltração, onde o pré-tratamento reduz a incrustação biológica ("fouling") das superfícies e passagens da membrana.

Histórico da invenção

15 Os sistemas de membrana de osmose reversa (RO) e nanofiltração (NF) rotineiramente proveem água dessalinizada ou desmineralizada para as indústrias de energia, processo químico, semicondutores e farmacêuticas. A dessalinização de água salobra e água
20 salgada para uso potável emprega esses sistemas de membrana e desempenharão uma função ainda maior à medida que a população mundial crescer e tornar-se cada vez mais escasso o abastecimento de água potável.

Apesar da acelerada taxa de crescimento, o custo da água
25 tratada com membrana continua a ser afetado por diversas questões operacionais relacionadas com contaminantes geralmente presentes no abastecimento de água. No centro do problema estão as membranas semi-permeáveis que são filtros essencialmente discretos, com membranas de RO
30 capazes de rejeitar matéria com um diâmetro médio maior que 0,0001 micron (1 Angstrom), tais como átomos e moléculas, e membranas de NF que rejeitam espécies dissolvidas com um diâmetro médio maior que 0,0005 micron (5 Angstroms).

35 Contaminantes com dimensões maiores que as citadas, tais como particulados suspensos ou coloidais (ex:sedimentos("silt"), argila, espécies coloidais de

sílica, orgânicos, alumínio e ferro) e moléculas orgânicas grandes (ex: ácidos húmico e fúlvico) naturalmente presentes em muitos sistemas de abastecimento de água são imediatamente rejeitados. Esses

5 contaminantes concentram-se na corrente de água de rejeito provenientes das instalações de membrana e tem potencial para se acumularem até atingirem concentrações que os levam a se depositar e incrustar as superfícies sensíveis e os poros das membranas.

10 Além disso, sais moderadamente solúveis de sulfatos e carbonatos de cálcio, bário e estrôncio ou sais de fosfato ou fluoreto de cálcio podem potencialmente exceder o limite de sua solubilidade durante tal

15 concentração na corrente de rejeito e se precipitarem na forma de crostas sobre a superfície das membranas. Metais presentes na água de alimentação tais como ferro, manganês e alumínio podem se oxidar por intrusão de oxigênio e tais óxidos metálicos podem se depositar sobre a superfície das membranas. Caso bactérias penetrem

20 através da água de alimentação ou das membranas, por exemplo, devido ao saneamento inadequado após manutenção, massas de lodo bacteriano podem se desenvolver rapidamente se houver nutrientes suficientes (matéria orgânica). Tais biofilmes podem se desenvolver

25 rapidamente sobre as superfícies da membrana aumentando significativamente a queda de pressão pelas membranas. O processamento de água através do sistema de RO resulta numa fração substancial de água de rejeito. A corrente de rejeito contém virtualmente todos os contaminantes com

30 tamanho maior do que os poros das membranas, com exceção de uma pequena quantidade que vaza para a água permeada acabada. Assim, a corrente de água de rejeito conterà a maioria dos sais dissolvidos, originalmente presentes na água de alimentação juntamente com quaisquer depósitos ou

35 incrustantes ("foulants") soltos formados nas superfícies da membrana, mas que são arrastados com a água de rejeito. A massa de depósitos e incrustantes geralmente

aderem às superfícies da membrana, causando eventualmente restrição suficiente de vazão pelas membranas, justificando a necessidade de limpeza química das membranas. Porém, a limpeza química freqüente pode
5 reduzir sua vida útil e aumentar os custos operacionais associados.

Para manter uma operação eficiente, os designers do sistema envidam esforços no sentido de manter as superfícies da membrana e passagens tão limpas e livres
10 de contaminação, depósitos e entupimento por crescimento bacteriano quanto possível. À medida que a incrustação atinge as membranas e passagens, a resistência à vazão de água aumenta, resultando em maior queda de pressão e, conseqüentemente, aumentando os custos de bombeamento. À
15 medida que a queda de pressão aumenta nas membranas, o volume de água tratada (permeada) diminui, enquanto aumenta sua salinidade. Correspondentemente, aumenta o volume de água de rejeito enviada para o dreno. Essa perda prevista de eficiência é compensada na produção de
20 permeado, aumentando-se a dimensão e o custo do sistema. A indústria de membranas utiliza um termo designado "Silt Density Index" (Índice de Densidade de Sedimentos), ou valor SDI da água de alimentação processada pelas membranas para determinar a área superficial total dos
25 elementos da membrana necessários para tratar uma taxa de vazão volumétrica específica de água. Valores numéricos variam de 1 a 7, com um valor de 1 representando incrustação biológica ("fouling") mínima, ao passo que valores crescentes representam condições de incrustação
30 biológica de rápida deterioração. Para valores SDI variando de 3 a 5, que são típicos de sistemas de abastecimento de água superficial contendo mais contaminantes coloidais, o padrão industrial consiste em permitir uma taxa de vazão não superior a uma faixa de 8
35 a 14 galões de água por dia por pé quadrado de área de superfície de membrana (8 a 14 GFD). Para água de melhor qualidade com SDIs variando de 1 a 3, tais como

abastecimentos de água de poço que tipicamente tem valores SDI inferiores a 3, designs mais eficientes podem ser executados com taxas de vazão de água variando de 14 a 20 galões de água por pé quadrado de área de superfície de membrana (14 a 20 GFD). A quantidade maior de área de superfície de membrana necessária para água com potencial mais alto de incrustação equivale a um maior custo de capital para aquisição de mais elementos de membrana e de vasos de pressão para conter as membranas, além da necessidade de aumento de espaço para acomodar os equipamentos. Além disso, os custos operacionais são também mais elevados em termos de aquisições extras de água para o maior volume de água que deve ser rejeitada e para cobrir as taxas mais elevadas para disposição de resíduos/despejo.

Para manter a produção de permeado acima de certo nível mínimo, a instalação da membrana deve também ser ficar fora de serviço periodicamente, para que a rotina de limpeza química das membranas possa ser conduzida para remover incrustantes, depósitos e massas de lodo microbiano. Geralmente, a limpeza química da membrana é recomendada quando a queda de pressão pelas membranas (conhecida como pressão transmembrânica ou TMP) aumenta em cerca de 15% ou quando a produção de água permeada diminui em cerca de 15%, ou quando a salinidade (ou sólidos totais dissolvidos) do permeado aumenta em cerca de 15% (vide Daniel Comstock, Ultrapure Water Magazine, Setembro 2000, pág. 30-36).

Os sistemas convencionais de membrana geralmente permitem que uma grande fração de água seja enviada para o esgoto como rejeito, tipicamente de 20 a 30% da água afluente para água salobra e uma fração tão alta quanto 65% para tratamento de água salgada. Isso representa um importante componente de custo operacional, sendo porém necessário, em parte, ultrapassar os limites de solubilidade ou segurança para sílica especialmente, e outros contaminantes como bactérias e compostos moderadamente

solúveis tais como sais de sulfato e carbonato de bário, estrôncio e cálcio e metais similares. Os sistemas de membrana de RO incorporam diversas etapas de pré-tratamento para minimizar os problemas biológicos, de
5 incrustação biológica e formação de crostas. Os sólidos suspensos num tamanho de vários microns ou maiores são relativamente fáceis de remover através dos métodos de filtração tradicionais, tais como os que utilizam areia ou misturas de areia com diversos outros meios de
10 filtração, tais como antracito e granada ("garnet"). Por outro lado, particulados coloidais com tamanho variando de tão baixo quanto 0,008 micron (80 Angstroms) a cerca de 1 micron (10.000 Angstroms) de diâmetro representam um desafio muito maior na remoção. Tais particulados
15 coloidais podem ficar suspensos indefinidamente na fase aquosa, podendo assim deslizar em grande medida pelos espaços vazios em tais meios de filtração. Embora as resinas de troca iônica sejam úteis como pré-filtros para abrandar a água (ou seja, resinas catiônicas do tipo
20 ácido forte) e para remover orgânicos (ou seja, resinas de base forte), não estão disponíveis para remoção de particulados coloidais. Embora a resistência ao esmagamento das resinas utilizadas para abrandamento da água ou remoção de matéria orgânica dissolvida seja alta,
25 em média variando de 175 a 500 gramas por esfera, as resinas macroporosas de alta porosidade disponíveis no passado para a remoção de colóides (ex: Rohm & Haas IRA-938) eram trituradas com muita facilidade. Portanto, eram inaceitáveis para uso num pré-filtro para um filtro de
30 membrana devido ao rápido aumento na queda de pressão pela resina e o aumento no risco de incrustação de particulado das membranas devido a pedaços fragmentados da própria resina. A resistência ao esmagamento da resina macroporosa anteriormente utilizada para remoção
35 coloidal, IRA-938, foi medida em 8 gramas por esfera, o que é extremamente baixo quando comparado com as resinas de troca iônica padrão que são mais robustas, com pesos

de ruptura variando de 175 a 500 gramas por esfera. Devido aos principais problemas de esmagamento e degradação física de IRA-938, essa resina não pode ser utilizada no mercado e sua produção foi descontinuada.

- 5 Um sistema de pré-tratamento convencional típico para uma fonte de água de superfície geralmente incluirá diversas operações unitárias que incluem:
- (a) dosagem de cloro no abastecimento de água de alimentação para controle microbiano;
 - 10 (b) dosagem de coagulante e floculante químico polieletrólítico a montante de um clarificador ou de um misturador estático para reduzir os sólidos suspensos e parte dos particulados coloidais e matéria orgânica;
 - (c) filtros multimídia (multicamada) a jusante
 - 15 consistindo de areia, antracito e granada para filtração de sólidos residuais suspensos;
 - (d) um ou mais filtros de carvão ativado para remoção de cloro residual, evitando danos às membranas e para remoção de qualquer matéria orgânica residual presente
 - 20 (ex: ácidos húmico e fúlvico);
 - (e) abrandador de água de troca iônica utilizando uma resina catiônica do tipo ácido forte na forma sódica para remoção de dureza;
 - (f) alternativamente a (e) acima, alimentação química de
 - 25 ácido e/ou de um inibidor de incrustação para controle de crostas de sais de carbonato e sulfato de cálcio e bário;
 - (g) um cartucho de filtro final de 5 microns para captar quaisquer sólidos suspensos residuais antes que a água seja alimentada para as membranas.
- 30 Nos últimos anos, a indústria tem recorrido a técnicas cada vez mais caras para o controle de particulados coloidais, utilizando membranas de ultrafiltração (UF) e microfiltração (MF) com diâmetro de poro maior que 0,001 microm (10 Angstroms) e 0,1 microm (1000 Angstroms)
- 35 respectivamente como pré-filtros adiante das unidades de osmose reversa. Os pré-filtros de membrana de UF tem demonstrado bom desempenho no controle de particulados

coloidais se comparados com os métodos tradicionais de clarificação e filtração multimídia descritos acima. Adicionalmente, as membranas de UF tem a capacidade de reduzir matéria orgânica na água, caso providências sejam

5 tomadas para que a alimentação de coagulante químico apropriado ocorra adiante das membranas. A ultrafiltração e microfiltração utilizadas como pré-tratamento antes da RO são também discutidas em "Using Ultrafiltration as pretreatment before RO) de Steve Siverns (*Ultrapure Water Magazine*, maio de 2006) e em "Industrial Applications Using Microfiltration as RO Pretreatment", de Mark mierzewski (*Ultrapure Water Magazine*, outubro de 2004, pág. 29-35), ambos aqui incorporados por referência.

10 Porém, esses pré-tratamentos apresentam desvantagens associadas com aumento de erros por parte do operador, grande investimento de capital, altos custos de manutenção e perda adicional de água da unidade de UF.

15 A remoção de sílica dissolvida da corrente de água é também de interesse devido a sua limitada solubilidade de aproximadamente 150 mg/l a temperaturas ambiente e à

20 dificuldade de remover esse contaminante utilizando muitos métodos padrão de pré-tratamento. A sílica monomérica, uma forma importante de sílica presente na água, pode polimerizar-se em moléculas maiores. Estas

25 podem então se depositarem sobre as superfícies de membrana dependendo do pH e da temperatura da água. Cálcio ou ferro, se presente, podem co-reagir com a sílica e catalisar a reação aumentando significativamente o potencial de deposição de sílica sobre as membranas.

30 A publicação de patente americana 2002/0153319 (adiante incorporada por referência) descreve o que se designa processo "HERO" ou "High Efficiency RO" (processo de osmose reversa de alta eficiência) para produção de água com alta pureza onde traços de sílica e boro podem ser

35 prejudiciais para os leitos mistos de troca iônica a jusante que fornecem água de alta pureza necessária para a fabricação de semicondutores. Em vez de remover sílica,

a tecnologia concentra-se na remoção de contaminantes divalentes coprecipitantes presentes na água tais como cálcio, bário e estrôncio. A tecnologia também empenha-se em aumentar a solubilidade da sílica aumentando o pH da água até cerca de 10. As plataformas principais da tecnologia são (a) remover cátions, que em combinação com outras espécies presentes com alto pH, tendem a precipitar sais moderadamente solúveis nas superfícies da membrana, e (b) eliminar a alcalinidade não de hidróxido até o limite máximo praticável. Para realizar isso, a concretização preferida do pedido '319 implementa diversas etapas caras de pré-tratamento, incluindo o uso de dois vasos em série de cátion do tipo ácido fraco, um operando na forma de hidrogênio e o outro na forma de sódio, juntamente com um vaso descarbonizador para liberar CO₂ gerado pelo vaso de cátion do tipo ácido fraco na forma de hidrogênio. Essas unidades requerem monitoração constante (ou seja, diária) de um operador habilitado quanto ao manuseio e controle de ácidos e substâncias químicas cáusticas, amostragem de água e testes. Após o descarbonizador, a água deve ser rebombeada a um custo adicional e o agente cáustico deve então ser injetado para elevar o pH até preferivelmente acima de 10 antes que a água seja alimentada para a RO. O aumento da solubilidade da sílica causado pelo aumento do pH e pela eliminação de cátions divalentes da água permite concentrações que ultrapassam o limite de solubilidade normal de 150 ppm a ser mantido no concentrado de rejeito da RO, com operação bem sucedida relatada a uma quantidade igual ou maior que 450ppm de sílica. Como resultado, o pedido '319 propõe que os sistemas de RO podem ser operados com recuperação de permeado significativamente aumentada de 85 a 95% dependendo dos níveis de outros contaminantes na água. Outra questão importante em termos de custo na invenção descrita no pedido '319 é seu desempenho insatisfatório em águas brutas que tenham uma relação de dureza para

alcalinidade substancialmente inferior a um. Sob tais condições, a capacidade de a resina catiônica do tipo ácido fraco remover cátions divalentes de dureza presentes é muito precária, já que a resina pode apenas
5 remover cátions divalentes que estejam associados com alcalinidade.

Existe, portanto, uma necessidade no estado da técnica de métodos de pré-tratamento e sistemas de membrana adicionais ou melhorados com tamanho ou custo reduzido se
10 comparados com os métodos do estado da técnica (ou seja, custos de instalação e operacionais reduzidos, bem como custos menores associados com a regeneração do material de pré-tratamento). Seria vantajoso prover um método de pré-tratamento ou sistema de membrana que pudesse remover
15 sílica e/ou outros particulados coloidais. Seria também vantajoso prover um sistema que reduzisse substancialmente o valor do Índice de Densidade de Sedimentos (SDI) da água.

Sumário da invenção

20 A presente invenção provê um método e sistema de pré-tratamento novos que protegem as membranas de RO e NF de incrustações, depósitos ou precipitação química, que podem reduzir a vida útil das membranas.

Em uma concretização, a presente invenção compreende um
25 método para purificar água compreendendo: a). pré-tratar a água passando-a por um vaso contendo um componente de resina, sendo que o componente de resina compreende uma resina altamente macroporosa com um número substancial de poros com um diâmetro de poro na faixa de 1.000 a 500.000
30 Angstroms e uma resistência ao esmagamento ou valor Chatillon de pelo menos 24 g/esfera (diâmetro de esfera 710 μ m); e b) alimentar a água que egressa do componente de resina para uma membrana de osmose reversa ou para uma membrana de nanofiltração para produzir água permeada.

35 Outro aspecto da presente invenção provê um método para tratar água que compreende: a). alimentar água num vaso contendo um componente de resina, sendo que o componente

de resina compreende uma resina altamente macroporosa com alta porosidade e alta resistência ao esmagamento (ou seja, tendo uma faixa de diâmetro médio de poro de 10.000 a 500.000 Angstroms e um resistência ao esmagamento ou
5 valor Chatillon de pelo menos 24 gramas por esfera); b). alimentar a água do componente de resina para um sistema de osmose reversa ou para um sistema de nanofiltração para produzir água permeada; c). quando for recomendada
10 limpeza química do componente de resina, regenerar o componente de resina utilizando uma solução de um substância química única ou uma mistura de substâncias químicas para regeneração ou rejuvenescimento do componente de resina.

Outro aspecto da presente invenção provê um método para
15 tratar água contendo sílica dissolvida que compreende: a). alimentar água num vaso contendo um componente de resina, sendo que o componente de resina compreende um meio impregnante de ferro ou contendo ferro que é um óxido de ferro ligado a uma resina de troca iônica; b).
20 alimentar a água do componente de resina para um sistema de osmose reversa, um sistema de nanofiltração, uma unidade de desmineralização, uma torre de resfriamento ou uma caldeira; e c). quando a limpeza química do componente de resina for recomendada, regenerar o
25 componente de resina com uma solução alcalina ou uma solução alcalina e de salmoura. A regeneração pode ser executada utilizando uma solução de uma substância química ou de uma mistura de substâncias químicas para regeneração ou rejuvenescimento simultâneo do componente
30 de resina. Em uma concretização, o meio impregnante de ferro compreende $\text{ArsenX}^{\text{NP}}$.

Em uma concretização, o volume de poro da resina macroporosa é de pelo menos 0,36 ml/g (seco). Em outra concretização, o volume de poro é de 0,36 - 0,6 ml/g. Em
35 outra concretização ainda, o volume de poro é de 0,36 - 1,5 ml/g.

Em outra concretização, quando a limpeza química do

componente de resina é recomendada, o método também compreende regenerar o componente de resina utilizando uma solução de uma substância química única ou de uma mistura de substâncias químicas para regeneração ou rejuvenescimento simultâneo do componente de resina. Em
5 outra concretização preferida, o regenerador químico é usado mais de uma vez (ou seja, pelo menos duas vezes, pelo menos quatro vezes, ou mais).

Em outra concretização preferida, a resina macroporosa é sulfonada e compreende uma resina de troca catiônica do
10 tipo ácido forte. Em outra concretização preferida, a resina macroporosa é clorometilada e então aminada, sendo que a resina macroporosa compreende uma resina de troca iônica básica.

Em outra concretização preferida, a resina macroporosa formou-se da polimerização de uma solução de (a) um monômero monoetilênico, (b) um monômero polietilênico,
15 (c) um iniciador de radical livre, e (d) 20-40 pph de agente formador de poro de poli(óxido de alquilenos) ou uma mistura de 20-40 pph de poli(óxido de alquilenos) com
20 tolueno de agentes formadores de poro. Em uma concretização, o poli(óxido de alquilenos) é um copolímero de óxido de etileno e óxido de propileno. Numa concretização preferida, o poli(óxido de alquilenos) está
25 presente à razão de 20-33 pph.

Em outra concretização, a resina macroporosa possui diâmetros de poro variando de 10.000 a 200.000 Angstroms. Em outra concretização, a resina macroporosa possui diâmetros de poro variando de 10.000 a 200.000 Angstroms
30 e um diâmetro médio de poro (D50) de 31.000 a 70.000 Angstroms. Em outra concretização, a resina macroporosa possui diâmetros de poro variando de 5.000 a 100.000 Angstroms.

Em outra concretização, a resina macroporosa possui uma
35 resistência ao esmagamento ou valor Chatillon de 175 g/esfera a 475 g/esfera em média, ou mais. Em outra concretização, a resina macroporosa possui um diâmetro

médio de poro na faixa de 10.000 a 500.000 Angstroms, um volume de poro de pelo menos 0,60 ml/g (seco) e uma resistência ao esmagamento ou valor Chatillon de pelo menos 24g/esfera (ou seja uma resina ortoporosa). Em
5 outra concretização, a resina macroporosa possui um diâmetro de poro na faixa de 10.000 a 200.000 Angstroms, um volume de poro de pelo menos 0,60 ml/g (seco) e uma resistência ao esmagamento ou valor Chatillon de pelo menos 24g/esfera. Em outra concretização, a resina
10 macroporosa possui um diâmetro de poro na faixa de 5.000 a 100.000 Angstroms, um volume de poro de pelo menos 0,60 ml/g (seco) e uma resistência ao esmagamento ou valor Chatillon de pelo menos 24g/esfera a 175g/esfera.

Em uma concretização preferida, o componente de resina
15 reduz o Índice de Densidade de Sedimentos (SDI) e/ou o teor de particulado coloidal da água em pelo menos 25%. Preferivelmente, o SDI é reduzido em pelo menos 50%. Ainda mais preferivelmente, o SDI é reduzido em pelo menos 75%. Em uma concretização preferida, o SDI após a
20 etapa b) é inferior a 2,5. Ainda mais preferivelmente, o SDI após a etapa b) é inferior a 2,0 e ainda mais preferivelmente, o SDI após a etapa b) é inferior a 1,5.

Em outra concretização preferida, o componente de resina compreende ainda um meio impregnante de ferro ou contendo
25 ferro. Preferivelmente, o componente de resina reduz a sílica dissolvida da água tratada em pelo menos 20%. Em uma concretização preferida, o meio impregnante de ferro ou contendo ferro é um sal de ferro. Em outra concretização preferida, o meio impregnante de ferro ou
30 contendo ferro é um óxido de ferro ligado a uma resina de troca iônica.

Em outra concretização ainda, o componente de resina compreende ainda uma ou mais resinas de base forte. Preferivelmente, o componente de resina reduz o teor de
35 carbono orgânico total (TOC) da água tratada em pelo menos 20% ou mais, preferivelmente em 40% ou ainda mais preferivelmente em 60%. Em uma concretização preferida, o

componente de resina compreende duas resinas de base forte diferentes ou uma resina com dois grupos funcionais de base forte diferentes tal como uma resina BiQuat (uma resina tendo dois grupos amônio quaternário selecionados de trietilamônio, tripropilamônio e trihexilamônio.

Em outra concretização ainda, o componente de resina compreende ainda uma resina do tipo ácido forte. Preferivelmente, o componente de resina reduz o teor de cátion divalente da água tratada em pelo menos 20%.

Em outra concretização ainda, a etapa b) remove contaminantes da água e esses contaminantes incluem pelo menos dois de: particulados coloidais tendo um diâmetro de pelo menos 8 nm, matéria orgânica dissolvida, cátions metálicos divalentes ou trivalentes dissolvidos, sulfato ou arsenato dissolvido, e sílica ou fosfato dissolvido. Mais preferivelmente, pelo menos três contaminantes são removidos.

Em outra concretização da presente invenção, o método de purificar ou tratar água compreende ainda pressurizar a água que ingressa no vaso contendo o componente de resina a valores de pressão variando de 5 a 200 libras por polegada quadrada através de uma bomba de pressão. Em outra concretização ainda, a pressão da água durante a etapa b) é de pelo menos 5 libras por polegada quadrada e a taxa de vazão pelo vaso permite uma vazão de pelo menos 8 a 20 galões por pé quadrado pela membrana de osmose reversa ou por uma superfície de membrana de nanofiltração por dia.

Numa concretização preferida, a etapa de regenerar compreende recircular o regenerador químico recuperando o efluente do vaso contendo o componente de resina e reintroduzindo-o no vaso para efetuar passagens repetidas pelo componente de resina.

Numa concretização preferida, o regenerador químico compreende uma solução de um íon cloreto, uma base alcalina ou uma mistura de sal de cloreto e de uma base alcalina. Em outra concretização preferida, o regenerador

químico compreende uma mistura de cloreto de sódio e de soda cáustica. Em outra concretização preferida ainda, o regenerador químico é utilizado mais de uma vez (ou seja, pelo menos duas vezes, pelo menos quatro vezes, ou mais).

5 Em outra concretização, o componente de resina compreende ainda pelo menos uma resina de troca aniônica baseada em matriz de poliestireno ou de polímero acrílico; um meio impregnante de ferro ou contendo ferro tal como um sal de ferro ou um óxido de ferro ligado a uma resina de troca
10 iônica; ou uma resina de troca catiônica do tipo ácido forte.

Em outra concretização preferida, a redução média em sílica dissolvida da água de efluente em comparação com a água alimentada para o vaso é de pelo menos 20%. Em outra
15 concretização, a água alimentada para o vaso possui pelo menos 1 ppm de sílica. Em outra concretização ainda, a água é alimentada para uma unidade de desmineralização na etapa b) e onde o regenerador químico da etapa c) é um efluente de solução cáustica do vaso de ânion do
20 desmineralizador.

Em outra concretização ainda, o método de purificar ou tratar água compreende ainda pressurizar a água que ingressa no vaso contendo o componente de resina a valores de pressão variando de 5 a 200 libras por
25 polegada quadrada através de uma bomba de pressão. Em outra concretização ainda, a pressão da água durante a etapa b) é de pelo menos 5 libras por polegada quadrada e a taxa de vazão pelo vaso permite uma vazão de pelo menos 8 a 20 galões por pé quadrado pela membrana de osmose
30 reversa ou por uma superfície de membrana de nanofiltração por dia. Em outra concretização, a água é alimentada numa caldeira na etapa b) que está operando acima de 800 psi.

Em outra concretização, a água é alimentada para uma
35 unidade de desmineralização na etapa b), onde o componente de resina compreende ainda uma resina de base forte.

Em outra concretização ainda, o regenerador pode ser recirculado recuperando-se o efluente do vaso contendo o componente de resina e reintroduzindo-o no vaso para efetuar passagens repetidas pelo componente de resina.

5 Outro aspecto da presente invenção compreende um sistema de tratamento de água que utiliza as resinas conforme aqui descrito, e uma ou mais resinas de troca aniônica baseadas em matriz de poliestireno ou de polímero acrílico; um meio impregnante de ferro ou contendo ferro;
10 ou uma resina de troca catiônica do tipo ácido forte em conexão fluida com uma membrana de osmose reversa ou uma membrana de nanofiltração, onde o componente de resina pode ser regenerado utilizando uma solução simples de regenerador químico.

15 Breve descrição dos desenhos

A Figura 1 mostra um fluxograma de um sistema de pré-tratamento convencional típico para sistemas de membrana de osmose reversa utilizando água superficial como alimentação;

20 A Figura 2 mostra um fluxograma de um segundo sistema de pré-tratamento típico convencional para sistemas de membrana de osmose reversa utilizando uma membrana de ultrafiltração e que utiliza água superficial como alimentação;

25 A Figura 3 mostra um fluxograma de uma concretização preferida de um sistema de pré-tratamento de água superficial da presente invenção;

A Figura 4 mostra a capacidade de redução e remoção de uma concretização do componente de resina para redução de
30 sílica coloidal (média de 50% de remoção);

A Figura 5 mostra a capacidade de redução e remoção de uma concretização do componente de resina para redução do Índice de Densidade de Sedimentos (média de 49% redução);

A Figura 6 mostra a capacidade de redução e remoção de
35 uma concretização do componente de resina para redução de matéria orgânica (média de 74% remoção);

A Figura 7 mostra a capacidade de uma concretização do

componente de resina para redução da turbidez (média de 31%);

A Figura 8 mostra a capacidade de redução e remoção de uma concretização do componente de resina para redução de sílica coloidal (média de 50% de remoção). Os dados são mostrados para um sistema piloto de teste compreendendo dois cartuchos de 1 litro contendo dois volumes do componente de resina utilizados alternativamente para tratar o mesmo sistema de abastecimento de água superficial contendo valores de sílica coloidal afluyente naturalmente variáveis na faixa de 0,5 a 4,5 ppm, com a água após tratamento pelo cartucho contendo valores reduzidos de sílica coloidal variando de 0,1 a 2,8 ppm, representando uma média de aproximadamente 50% de redução de sílica coloidal. A vazão através de cada cartucho foi controlada em 12 volumes de leito por hora, com cada cartucho tratando um total de 864 litros antes de ser removido para regeneração ou rejuvenescimento do componente de resina. Durante o período em que um cartucho foi removido para regeneração, o cartucho alternativo foi instalado. Os valores de efluente do Cartucho 1 são representado por designações, "Virgem#1", "C1Reg.1", e "C1Reg#2" com "C1Reg.1" e "C1Reg2" representando os valores após as regenerações 1 e 2. Os valores de efluente do Cartucho 2 são representados por designações, "Virgem#2" e "C2Reg#1" representando os valores para o primeiro uso e após a primeira regeneração;

A Figura 9 mostra a redução e a capacidade de remoção de uma concretização do componente de resina para redução do Índice de Densidade de Sedimentos (média de 49% redução). Os dados são mostrados para um sistema piloto de teste que compreende dois cartuchos de 1 litro contendo dois volumes do componente de resina utilizados alternativamente para tratar o mesmo sistema de abastecimento de água superficial contendo valores de sílica coloidal afluyente naturalmente variáveis na faixa

de 0,5 a 4,5 ppm, com a água após tratamento pelo cartucho contendo valores reduzidos de sílica coloidal variando de 0,1 a 2,8 ppm, representando uma média de aproximadamente 50% de redução de sílica coloidal. A vazão através de cada cartucho foi controlada em 12 volumes de leite por hora, com cada cartucho tratando um total de 864 litros antes de ser removido para regeneração ou rejuvenescimento do componente de resina. Durante o período em que um cartucho foi removido para regeneração, o cartucho alternativo foi instalado. Os valores de efluente do Cartucho 1 são representados por designações, "Virgem#1", "C1Reg.1", e "C1Reg#2" com "C1Reg.1" e "C1Reg2" representando os valores após as regenerações 1 e 2. Os valores de efluente do Cartucho 2 são representados por designações, "Virgem#2" e "C2Reg#1" representando os valores para o primeiro uso e após a primeira regeneração;

A Figura 10 mostra a capacidade de redução e remoção de uma concretização do componente de resina para redução de matéria orgânica (média de 74% remoção). Os dados são mostrados para um sistema piloto de teste que compreende dois cartuchos de 1 litro contendo dois volumes do componente de resina utilizados alternativamente para tratar o mesmo sistema de abastecimento de água superficial contendo valores de sílica coloidal afluyente naturalmente variáveis na faixa de 0,5 a 4,5 ppm, com a água após tratamento pelo cartucho contendo valores reduzidos de sílica coloidal variando de 0,1 a 2,8 ppm, representando uma média de aproximadamente 50% de redução de sílica coloidal. A vazão através de cada cartucho foi controlada em 12 volumes de leite por hora, com cada cartucho tratando um total de 864 litros antes de ser removido para regeneração ou rejuvenescimento do componente de resina. Durante o período em que um cartucho foi removido para regeneração, o cartucho alternativo foi instalado. Os valores de efluente do Cartucho 1 são representado por designações, "Virgin#1",

"C1Reg.1", e "C1Reg#2" com "C1Reg.1" e "C1Reg2" representando os valores após as regenerações 1 e 2. Os valores de efluente do Cartucho 2 são representados por designações, "Virgin#2" e "C2Reg#1" representando os valores para o primeiro uso e após a primeira regeneração;

A Figura 11 mostra a capacidade de uma concretização do componente de resina de reduzir a turbidez (média de 31%). Os dados são mostrados para um sistema piloto de teste que compreende dois cartuchos de 1 litro contendo dois volumes do componente de resina utilizados alternativamente para tratar o mesmo sistema de abastecimento de água superficial contendo valores de sílica coloidal afluyente naturalmente variáveis na faixa de 0,5 a 4,5 ppm, com a água após tratamento pelo cartucho contendo valores reduzidos de sílica coloidal variando de 0,1 a 2,8 ppm, representando uma média de aproximadamente 50% de redução de sílica coloidal. A vazão através de cada cartucho foi controlada em 12 volumes de leito por hora, com cada cartucho tratando um total de 864 litros antes de ser removido para regeneração ou rejuvenescimento do componente de resina. Durante o período em que um cartucho foi removido para regeneração, o cartucho alternativo foi instalado. Os valores de efluente do Cartucho 1 são representado por designações, "Virgem#1", "C1Reg.1", e "C1Reg#2" com "C1Reg.1" e "C1Reg2" representando os valores após as regenerações 1 e 2. Os valores de efluente do Cartucho 2 são representados por designações, "Virgem#2" e "C2Reg#1" representando os valores para o primeiro uso e após a primeira regeneração;

A Figura 12 mostra a capacidade de uma concretização do componente de resina de remoção de sílica dissolvida utilizando uma resina impregnada de ferro de alta capacidade. Essa Figura mostra que uma média de 8000 mg de sílica por litro de resina foram removidos até 50% do ponto de saturação ("breakthrough point") ao tratar uma

água afluyente típica contendo 16,8 ppm de sílica a um pH de 8,2 a uma taxa de vazão de 12 volumes de leito por hora;

5 A Figura 13 mostra a capacidade de uma concretização do componente de resina para remoção de sílica dissolvida utilizando uma resina impregnada de ferro de alta capacidade. A sílica é removida da descarga de um gerador de vapor de 2400 psig. A capacidade de remoção de sílica sob níveis elevados adversos de sílica de 77 ppm e pH de 10 9,5 é mostrada a uma velocidade significativamente mais acelerada de 57 volumes de leito por hora. A capacidade atingida foi de aproximadamente 6000 mg de sílica por litro de resina até 50% de saturação de sílica;

A Figura 14 mostra a remoção de sílica de água NSF53 15 Challenge a um pH de 7,7. Esse teste provê um carga de aproximadamente 17 gramas de sílica por litro de resina após 96 horas e uma saturação de sílica de aproximadamente 60% no final do teste;

A Figura 15 mostra a remoção e regeneração de sílica com 20 gerador reutilizado a um pH de 8,0. Esse teste provê uma carga de aproximadamente 34 gramas de sílica por litro de resina após 96 horas e uma saturação de sílica de aproximadamente 52% no final do teste. Durante um segundo ciclo de carga com a mesma solução de desafio e 25 amostra de efluente, a carga de sílica foi de 26 gramas de sílica por litro de resina, ou aproximadamente 76 por cento da carga para o primeiro teste; e

A Figura 16 mostra os testes piloto com regenerações 30 múltiplas, reaproveitamento de regeneradores diferentes. A resina virgem reduziu a sílica coloidal, o SDI e matéria orgânica em 60%, 42% e 73%, respectivamente. É mostrada a redução na sílica coloidal, SDI e matéria orgânica após carga adicional e ciclos de regeneração.

Descrição detalhada

35 Componente de Resina

A presente invenção compreende um componente de resina que é uma resina altamente microporosa que pode ser

utilizada no pré-tratamento de água alimentada para um sistema de tratamento por membrana. O sistema de tratamento por membrana pode ser um sistema de membrana de osmose reversa ou um sistema de membrana de nanofiltração. Esse componente de resina contém uma ou mais resinas de troca iônica e/ou meios adsorventes dispostos em camadas ou misturados juntos num vaso de troca iônica. Em algumas concretizações, o componente de resina pode ser descrito como uma mistura controle de contaminantes múltiplos já que os contaminantes múltiplos são removidos da corrente de água através da resina. Esses contaminantes incluem, porém não se restringem a colóides, matéria orgânica dissolvida, sílica dissolvida, e cátions divalentes e trivalentes. Conforme aqui utilizado, o termo componente de resina pode também incluir adsorventes.

O componente de resina é eficaz para a remoção ou redução simultânea da concentração de um ou mais dos seguintes contaminantes de um sistema de abastecimento de corrente de água ou de processo:

- i. Particulados coloidais com diâmetro variando de 0,008 micron (80 Angstroms) e maior consistindo tipicamente de espécies coloidais de sílica, matéria orgânica, ferro, manganês, alumínio, cobre, chumbo, níquel e outros metais;
- ii. Matéria orgânica dissolvida (matéria orgânica de ocorrência natural tais como ácidos fúlvico e tânico);
- iii. Cátions de metais divalentes ou trivalentes dissolvidos tais como cálcio, magnésio, bário, estrôncio, ferro, manganês, alumínio, cobre, chumbo, e níquel.
- iv. Espécies aniônicas dissolvidas incluindo sulfato e bicarbonato; e
- v. Sílica, fosfato, arsenato dissolvidos e oxiânions similares.

Preferivelmente, dois ou mais dos contaminantes acima são reduzidos ou removidos. Ainda mais preferivelmente, três ou mais dos contaminantes acima são reduzidos ou

removidos. Ainda mais preferivelmente, quatro ou mais dos contaminantes acima são reduzidos ou removidos. O mais preferivelmente, cinco ou mais dos contaminantes acima são reduzidos ou removidos. O número de contaminantes

5 removidos pelo componente de resina dependerá da identificação e concentrações de contaminantes na água bruta e outros elementos no sistema de purificação de água em utilização, tal como um filtro de pré-tratamento. Em uma concretização, utiliza-se uma resina porosa

10 simples que reduz ou remove os contaminantes coloidais. Em uma concretização, o componente de resina compreende uma resina porosa para reduzir ou remover contaminantes coloidais e uma resina de base forte que remove os contaminantes orgânicos dissolvidos.

15 Em outra concretização, o componente de resina compreende uma resina porosa para reduzir ou remover contaminantes coloidais, uma resina de base forte que remove os contaminantes orgânicos dissolvidos, e um meio adsorvente que remove a sílica dissolvida. Duas ou mais resinas

20 podem ter sido previamente combinadas, tal como uma resina que combina remoção de orgânicos e remoção de contaminantes coloidais. Em outra concretização, o componente de resina pode conter duas ou mais resinas de base forte. Em outra

25 concretização, o componente de resina contém um componente do tipo ácido forte como resina amaciante. Conforme aqui utilizado, o termo "reduzir contaminante" significa que pelo menos 25% do contaminante mensurável (ou contaminantes) é removido da corrente de água. Mais

30 preferivelmente, pelo menos 40% do contaminante é removido. Mais preferivelmente, pelo menos 60% do contaminante é removido. Ainda mais preferivelmente, pelo menos 70% do contaminante é removido, e ainda mais preferivelmente, pelo menos 80% do contaminante é

35 removido. O mais preferivelmente, pelo menos 90% ou mais da concentração de contaminante são removidos quando se compara a concentração de contaminante na entrada do vaso

ou dispositivo com a saída do vaso ou dispositivo.

Conforme aqui utilizado, o termo "remover contaminante" significa que pelo menos 95% do contaminante mensurável (ou contaminantes) são removidos da corrente de água.

5 Mais preferivelmente, pelo menos 98% do contaminante são removidos. Ainda mais preferivelmente, pelo menos 99% do contaminante são removidos e ainda mais preferivelmente pelo menos 99,5% do contaminante são removidos. O mais preferivelmente, pelo menos 99,9% ou mais da concentração
10 de contaminante são removidos ao se comparar a concentração de contaminantes na entrada do vaso ou dispositivo com a saída do vaso ou dispositivo.

Conforme aqui utilizado, os termos "diâmetro" e "tamanho" ao se referirem a colóides, são definidos como o diâmetro
15 médio das partículas coloidais.

O componente de resina é também eficaz para reduzir o valor do Índice de Densidade de Sedimentos (SDI) da corrente de água ou de processo em preparação para o tratamento da água através de um sistema de osmose
20 reversa, nanofiltração, ou sistema de membrana similar. O valor SDI é um valor numérico derivado de um teste industrial padrão no qual a amostra fluente da água de alimentação a ser testada é mantida a uma pressão constante de 30 psig e é passada por um elemento de
25 filtro de 0,45 micron. O tempo dispendido para preencher um recipiente padrão de 500 ml é registrado para uma leitura inicial tomada imediatamente no início do teste e outra leitura 15 minutos depois. Uma fórmula matemática é utilizada para comparar e calcular um valor numérico
30 designado como valor de Índice de Densidade de Sedimentos (SDI). Os valores numéricos variam de 1 a 7, com 1 sendo excelente e representando incrustação mínima, ao passo que valores crescentes representam condições de incrustação biológica de rápida deterioração. A
35 porcentagem típica de redução do valor SDI de uma corrente de água transpondo o componente de resina varia de 25% a 100%. Preferivelmente, o SDI é reduzido em pelo

menos 40%. Ainda mais preferivelmente, o SDI é reduzido em pelo menos 50% e ainda mais preferivelmente, o SDI é reduzido em pelo menos 60%. Ainda mais preferivelmente, o SDI é reduzido em pelo menos 70%, e ainda mais preferivelmente, o SDI é reduzido em pelo menos 80%. Ainda mais preferivelmente, o SDI é reduzido em pelo menos 90% e o mais preferivelmente, o SDI é reduzido em pelo menos 95%.

10 Numa concretização preferida, o componente de resina utiliza uma combinação de dois ou mais de:

i. uma resina macroporosa com alta porosidade e alta resistência ao esmagamento, principalmente para remoção de particulados coloidais e alguma matéria orgânica dissolvida;

15 ii. resinas de troca aniônica de base forte ou de base fraca de matriz poliestirênica ou de polímero acrílico para remoção de matéria orgânica dissolvida e espécies aniônicas tais como sulfato e bicarbonato;

20 iii. um meio impregnante de ferro ou contendo ferro utilizando substratos tal como uma resina catiônica ou aniônica, alumina, zeolito natural, areia e meios de filtração similar principalmente para a remoção de sílica dissolvida, arsênico, fosfato e oxianions similares através de um mecanismo de adsorção; e

25 iv. resinas de troca catiônica do tipo ácido forte para remoção de cátions metálicos divalentes ou trivalentes dissolvidos tais como cálcio, magnésio, bário, estrôncio, ferro, manganês, alumínio, cobre, chumbo e níquel.

30 Numa concretização preferida, o componente de resina compreende uma combinação de uma resina macroporosa com alta porosidade e alta resistência ao esmagamento e um ou mais de ii, iii e iv.

Resina Macroporosa de alta porosidade e alta resistência ao esmagamento

35 Em uma concretização, a resina macroporosa utilizada como parte do componente de resina é um resina varredora coloidal com alta porosidade e alta resistência ao

esmagamento tal como descrito na patente americana No. 6.323.249 de Dale, et al., aqui incorporada por referência. O diâmetro dos macroporos grandes nessa resina tipicamente variam de 5.000 a 100.000 Angstroms ou
5 mais, preferivelmente de 10.000 a 200.000 Angstroms e são ideais para remoção de particulados coloidais através de uma combinação de fenômenos de adsorção e troca iônica. Preferivelmente, o tamanho da malha dessa resina é de 16 a 50 US. Pode-se utilizar tanto as resinas do tipo
10 catiônico como aniônico como resina base. Ao se utilizar uma resina aniônica como base, a capacidade de remoção de matéria orgânica dissolvida é aumentada significativamente. A síntese da resina macroporosa da presente invenção é descrita abaixo.

15 A resina macroporosa também tem um volume de poro de pelo menos 0,36 ml/g (seco). O volume de poro pode ser maior que cerca de 0,6 ml/g seco, ou o volume de poro pode estar entre 0,36 e 1,5 ml/g seco.

A resina macroporosa possui uma alta resistência ao
20 esmagamento, que é definida como valor Chatillon de pelo menos 24g/esfera (diâmetro da esfera 710 μ m). Mais preferivelmente, o valor Chatillon é de pelo menos 50g/esfera e ainda mais preferivelmente de pelo menos 100g/esfera. Mais preferivelmente, o valor Chatillon é de
25 pelo menos 200g/esfera. A alta resistência ao esmagamento é um aspecto importante da presente invenção já que as resinas com menor resistência ao esmagamento apresentam a desvantagem da tendência à fratura das esferas, devido à necessidade de conter e operar as resinas em vasos
30 pressurizados e de submeter as esferas a ciclos repetidos de exaustão e regeneração. Potencialmente, a esfera fraturada pode então ser eluída do vaso e depositar-se sobre o filtro da membrana; a eficácia da resina restante fica também reduzida para resinas que apresentam menor
35 resistência ao esmagamento.

Em outra concretização, a resina macroporosa utilizada como parte do componente de resina é uma resina

ortoporosa com alta porosidade e alta resistência ao esmagamento, tal como a descrita no pedido provisório de patente americana No. 60/908.172, aqui incorporado por referência. As resinas ortoporosas utilizadas na presente

5 invenção possuem poros particularmente grandes em comparação com resinas macroporosas típicas. O tamanho do poro afeta a difusão e cinética de fluxo pelo material resinoso. As resinas ortoporosas podem ser formadas gerando-se uma retícula polimérica interpenetrante (IPN).

10 Isso é executado (a) preparando-se um copolímero macroporoso inicial, (b) reintumescendo e (c) polimerizando. Quando a resina ortoporosa é utilizada, o diâmetro médio de poro fica entre cerca de 10.000 - 500.000 Angstroms.

15 As resinas ortoporosas da presente invenção são formadas em diversas etapas. Uma primeira etapa envolve a síntese de um copolímero (a) suspendendo-se as gotículas de uma mistura homogênea de monômeros com um iniciador de radical livre e porogênios, tais como álcool alifático -

20 ou seja, metil isobutil carbinol, álcool isobutílico, etc., (b) numa solução aquosa e então (c) polimerizando-se termicamente. Uma segunda etapa envolve combinar (reintumescer) a IPN de 0^a ordem, como na primeira etapa, com outra mistura monomérica e polimerizar em suspensão

25 aquosa, para criar uma IPN de 1^a ordem com monômero adicional, para criar uma IPN de 2^a ordem. Em uma concretização, uma IPN de 3^a ordem é formada utilizando-se a IPN de 2^a ordem como sementeira.

Preferivelmente, a mistura de monômeros polimerizáveis,

30 utilizados para formar o copolímero e para formar a IPN compreende um monômero ou monômeros monoetilenicamente insaturados e um monômero de polivinilideno. Iniciadores, agentes de suspensão, estabilizantes, etc., podem ser adicionados à mistura monomérica ou à fase aquosa,

35 conforme apropriado.

Uma resina macroporosa preferida é formada quando estireno, divinilbenzeno e porogênio são combinados com

um iniciador de polimerização para formar a solução monomérica. Iniciadores de radical livre são os mais desejáveis. Compostos geradores de radical livre que podem ser usados para efetuar a polimerização dos monômeros incluem peróxidos, tais como peróxido de benzoíla, peróxido de lauroíla, peróxido de butila terciário, compostos de peroxi, tais como persulfato de potássio, perborato de potássio e persulfato de amônio e compostos azo tais como azo-bisisobutironitrila, 2,2-azobis-(2-metil-butironitrila), 2-t-butilazo-2-ciano propano. Concentrações apropriadas variam de 0,01 a 5,0%, mais preferivelmente de 0,02 a 3,0%. A fase monomérica é adicionada a uma fase aquosa para polimerização em suspensão dos monômeros. Sal pode ser adicionado à fase aquosa para reduzir a solubilidade aquosa dos monômeros. Diversos agentes de suspensão e estabilizantes, tais como álcool polivinílico, metil celulose, carboximetil celulose, hidroxietil celulose, poli(vinil pirrolidina), sais de poliacrilato, sais de polimetacrilato, polímeros de dimetildialquilamônio e sais dicromáticos, sais de fosfato de cálcio, sais de carbonato, sais de sulfato, argilas bentoníticas, goma arábica, lignosulfonatos, gelatina e goma xantana em quantidades variando de 0,01 a 1,0% em peso dos monômeros podem ser adicionados à dispersão aquosa para ajudar a manter os monômeros dispersos na forma de gotículas enquanto se polimeriza os mesmos na forma de esferas.

Copolímeros ortoporosos podem ser sulfonados com ácido sulfúrico, óleum, trióxido de enxofre, ou ácido clorossulfônico para formar um trocador de cátions ou alternativamente, podem ser cloroalquilados e posteriormente aminados para formar um trocador de ânions.

Uma ampla variedade de aminas incluindo aminas primárias, secundárias, e alquilaminas ou arilaminas terciárias podem ser empregadas na reação de aminação. As polialquilenopoliaminas tais como etilenodiamina,

dietilenotriamina, trietilenotetramina,
tetraetilenopentamina, propilenodiamina, e
iminobispropilamina podem também ser usadas. Aminoálcoóis
e dimetilaminoetanol são também úteis, bem como
5 hexametilenotetraamina. Uma concretização preferida
emprega uma trialkuilamina como agente aminante,
produzindo um trocador de ânion quaternário. Geralmente,
o radical alquila não contém mais de 4 átomos de carbono.
Em algumas concretizações, uma troca aniônica de base
10 forte utilizando resina de trimetilamina é preferida.
Resinas de troca aniônica de base fraca podem também ser
preparadas; essas resinas são preparadas da mesma forma
que as resinas de base forte com exceção de que a amina
terciária é substituída com aminas não terciárias, tais
15 como dimetilamina, dietilamina, monometilamina,
etanolaminas, etc.

A resina macroporosa descrita na presente concretização
da invenção possui uma resistência ao esmagamento
particularmente alta. Assim, em uma concretização, o
20 valor Chatillon é de pelo menos 200 g/esfera em média
(diâmetro esfera 710 μ m). Mais preferivelmente, o valor
Chatillon é de pelo menos 300 g/esfera. Mais
preferivelmente, o valor Chatillon é de pelo menos
400g/esfera. Em uma concretização, a resistência ao
25 esmagamento é de 475 g/esfera. A alta resistência ao
esmagamento é um aspecto importante da presente invenção
já que resinas com menor resistência ao esmagamento
apresentam a desvantagem da tendência à fratura das
esferas, devido à necessidade de conter e operar as
30 resinas em vasos pressurizados e de submeter as esferas a
ciclos repetidos de exaustão e regeneração.
Potencialmente, a esfera fraturada pode então ser eluída
do vaso e incrustar sobre o filtro da membrana; a
eficácia da resina restante fica também reduzida para
35 resinas que apresentam menor resistência ao esmagamento.
Meios impregnantes de ferro ou contendo ferro
Opcionalmente, um meio impregnado de ferro ou contendo

ferro pode ser incorporado ao componente de resina. Adsorventes baseados em óxido de ferro ou hidróxido de ferro granular são comercializados há vários anos para remoção de arsênico e mostram uma boa capacidade para adsorção de sílica dissolvida, podendo ser usados no componente de resina da presente invenção. Porém, muitos produtos populares baseados principalmente em óxido ou hidróxido de ferro puro apresentam a tendência de fratura, gerando finos que podem então formar incrustações nos equipamentos a jusante. Portanto, meios impregnados de ferro ou contendo ferro preferidos úteis na presente invenção incluem resinas catiônicas e aniônicas impregnadas de ferro tal como a ArsenX^{np} (fabricada pela The Purolite Co., Philadelphia) conforme descrito na patente americana 7.291.578 e Resintech ASM-10HP (fabricada pela Resintech, New Jersey) conforme descrito na publicação de patente americana 2006/0037913 aqui incorporada por referência. Durante a fabricação da resina ArsenX^{np}, nanopartículas de óxido de ferro depositam-se profundamente na matriz das esferas de resina. As esferas de resina proveem uma matriz robusta à qual as nanopartículas são firmemente ligadas e permitem difusão eficiente de água e de seus contaminantes para dentro e para fora das esferas. Assim, ao invés de adicionar sal de ferro à água contendo sílica para tratar sílica em salmouras térmicas, a água contendo sílica é simplesmente passada por um leito do meio impregado ou contendo ferro, permitindo que a sílica se propague para dentro da matriz da resina impregnada com ferro para que se torne complexada pela adsorção sobre as nanopartículas de óxido de ferro.

Embora a resina ArsenX^{np} tenha sido originalmente desenvolvida para remoção de arsênico e de outros oxianions por adsorção, ela demonstra boa capacidade de remoção de sílica, como outros adsorventes à base de ferro, mas sem apresentar os problemas de degradação física de produtos granulares. De fato, os habilitados na

técnica de tratamento de água inicialmente reconheceram a adsorção de sílica por tais produtos contendo ferro durante a remoção de arsênico em sistemas de água potável. Porém, para os habilitados, essa capacidade de
5 remover sílica foi observada meramente como uma competição indesejável à adsorção de arsênico da água já que, dependendo da química da água a resina ArsenX^{np} mostra tipicamente capacidade de adsorção para sílica de cerca de apenas 1000 a 2000 volumes de leito de água
10 tratada versus a capacidade típica de adsorção de arsênico tão alta quanto 40.000 a 100.000 volumes de leito.

Portanto, a capacidade da resina ArsenX^{np} para sílica foi anteriormente considerada como mais um contaminante
15 danoso, pois a sílica competia com o arsênico, o contaminante de interesse, para os mesmos locais de adsorção nos meios. Um método patenteado de regeneração da resina ArsenX^{np} está disponível para extrair ou eluir sílica, fosfato e arsênico dos meios, utilizando solução
20 simples de salmoura e soda cáustica consistindo geralmente de 2% soda cáustica e 1% salmoura. O aquecimento da solução, preferivelmente a temperaturas de até 50°C, e a passagem de 2-20 volumes de leito, preferivelmente de 6 volumes de leito lentamente pelo
25 leito de resina a uma taxa de vazão de cerca de 2 volumes de leito por hora aumenta a eficiência de remoção de sílica e dos outros contaminantes. Embora a resina ArsenX^{np} possa ser usada e descartada após uma única utilização, numa concretização da invenção, ela é
30 regenerada repetidamente após exaustão e reaproveitamento múltiplas vezes, antes da disposição final. A presente concretização é desejável devido ao custo global mais baixo. Portanto, a resina ArsenX^{np} é um componente preferido no componente de resina para processos em que a
35 corrente de água bruta contém sílica dissolvida, especialmente a concentrações elevadas. Meios impregnados com ferro ou contendo ferro, e tendo um óxido de ferro

ligado a uma resina de troca iônica, onde a resina de troca iônica apresenta uma resistência ao esmagamento de pelo menos 24g/esfera (e preferivelmente mais alta) podem ser usados na remoção de sílica dissolvida em diversos sistemas que, devido às exigências de pressão, não permite o uso de meios compressíveis (trituráveis). Esses sistemas incluem sistemas de osmose reversa, sistemas de nanofiltração, unidades de desmineralização torres de resfriamento, caldeiras, etc.

5

10 O componente de resina pode conter, por exemplo, uma resina macroporosa de alta porosidade e alta resistência ao esmagamento, uma resina de troca aniônica de base forte e uma resina ArsenX^{np}. O componente de resina pode conter dois ou mais componentes de uma única categoria.

15 Por exemplo, pode conter duas resinas de troca catiônica do tipo ácido forte para a remoção de cátions metálicos diferentes. Esses componentes podem ser homogeneamente misturados ou formados em camadas no vaso contendo o componente de resina. Outras configurações dos

20 componentes são também previstas.

O componente de resina precisa ser capaz de suportar a pressão aplicada ao vaso sem esmagamento. A resistência ao esmagamento da resina macroporosa no componente de resina deve ser de pelo menos 24g por esfera em média.

25 Mais preferivelmente, a resistência ao esmagamento é de pelo menos 50g por esfera. Mais preferivelmente, o valor Chatillon para a resina macroporosa é de pelo menos 100g por esfera. Ainda mais preferivelmente, o valor Chatillon para a resina macroporosa é de pelo menos 200g por esfera

30 em média.

Outros componentes da resina, que se adicionam à resistência total ao esmagamento, devem também ser estáveis ao esmagamento. Preferivelmente, o componente de resina, que contém uma resina macroporosa e,

35 opcionalmente, outras resinas ou componentes absorventes, possui alta resistência ao esmagamento, definida como valor Chatillon de pelo menos 24g por esfera. Mais

preferivelmente, o valor Chatillon para o componente de resina é de pelo menos 50g por esfera. Mais preferivelmente, o valor Chatillon para o componente de resina é de pelo menos 100g por esfera. Ainda mais preferivelmente, o valor Chatillon para o componente de resina é de pelo menos 200g por esfera. As resinas de troca iônica comumente utilizadas tais como as resinas de troca catiônica do tipo ácido forte e as resinas de troca aniônica básica possuem resistência ao esmagamento significativamente mais altas do que o que aqui se define como uma "alta" resistência ao esmagamento. O adjetivo "alto" é utilizado na presente invenção para significar uma comparação com outras resinas macroporosas de poros grandes capazes de adsorver materiais coloidais, e não todas as resinas disponíveis e comuns, não considerando sua porosidade.

Vantagens

O componente de resina permite o uso de um sistema de membrana de RO de menor porte para tratar a mesma taxa de vazão de água em comparação com os sistemas convencionais; a redução do SDI através dos métodos e sistema da presente invenção para valores inferiores a 2 unidades permite design a uma taxa de vazão de 14 a 18 galões por pé quadrado de superfície de membrana por dia (GFD) e comparação com a vazão permitida de 8 a 14 GFD quando os valores SDI excedem 2 unidades (vide Hydranautics Design Limits, www.hydranautics.com/docs/tre/Dsgn_Lmt.pdf). Assim, o número de membranas necessárias e o tamanho do sistema de membrana necessário é desta forma reduzido.

Observa-se um desperdício de água significativamente menor ao se utilizar os métodos e sistemas da presente invenção. O desperdício é tipicamente inferior a 1%, de forma que a água utilizada para regeneração periódica do componente de resina em comparação com as necessidades de água de lavagem e retrolavagem constante dos sistemas de UF varia de 5% a 15%.

O uso do componente de resina nos métodos e sistemas da presente invenção também permite a redução no número de operações unitárias ou etapas de tratamento necessários em comparação com os sistemas de tratamento convencionais e nos custos associados com mão de obra e operação.

Os benefícios adicionais incluem menor custo de capital, quando comparados com os sistemas de pré-tratamento convencionais e de UF tais como a remoção ou redução de sulfato, arsenato, fosfato e oxiânions similares dissolvidos.

Uma vantagem do método e do sistema descrito na presente invenção é o tamanho compacto disponível para o vaso contendo o componente de resina. O componente de resina pode utilizar resinas de troca iônica/adsorventes regeneráveis dispostas em camadas ou misturadas num vaso de troca iônica compacto. A capacidade de utilizar um vaso que possua uma base (área de ocupação) pequena permite vasos de menor custo e requisitos de menor espaço para o sistema de purificação sem reduzir a taxa de vazão da água no sistema.

Outra vantagem do método e do sistema descritos na presente invenção é o custo menor associado com o processo operacional e de purificação. Nos métodos de pré-tratamento anteriores, um operador geralmente precisava supervisionar o processo. Por exemplo, um abrandador/clarificador de cal quente utilizado para reduzir a contaminação de sílica requer aquecimento da água, grande espaço de ocupação, e operadores habilitados para monitorar continuamente e ajustar a alimentação química. De forma similar, a tecnologia de purificação descrita no pedido de patente americana No. 2002/0153319 requer diversas etapas de pré-tratamento onerosas inclusive o uso de dois vasos de cátion do tipo ácido fraco em série, um operando na forma de hidrogênio e o outro na forma de sódio, juntamente com um vaso descarbonizador para liberar CO₂ gerado pelo vaso de cátion do tipo ácido fraco na forma de hidrogênio. Essas

unidades requerem monitoração diária constante por parte do operador habilitado quanto ao manuseio e controle de ácidos e cáusticos, amostragem de água e teste. Ao contrário, o componente de resina não requer inspeção

5 significativa por parte do operador.

Contaminantes

As águas superficiais tipicamente possuem níveis elevados de sólidos suspensos com valores de turbidez superiores a 1 unidade de turbidez nefelométrica (NTU) e matéria

10 orgânica dissolvida consistindo em grande parte de compostos de ácido húmico e fúlvico a concentrações de diversas partes por milhão. Estão presentes na maioria dessas águas superficiais níveis variáveis de

15 particulados coloidais compreendendo silte, argila, sílica, ferro, alumínio e matéria orgânica. Como resultado, as águas superficiais tipicamente apresentam valores de Índice de Densidade de Sedimentos superiores a 5. Concentrações típicas de sílica coloidal variam de 0,2 a 3 ppm. O componente de resina da presente invenção é

20 especialmente útil na remoção desses contaminantes, de forma que incrustações, depósitos químicos, e precipitação química sobre a membrana de RO são reduzidos

Remoção de Sílica

O componente de resina da presente invenção é

25 especialmente útil na remoção de sílica. A remoção ou redução de sílica dissolvida na água de alimentação sempre foi o principal interesse na purificação por RO. A sílica possui uma solubilidade de aproximadamente 150 mg/l a temperaturas ambiente e pode formar depósitos de

30 difícil remoção sobre as superfícies da membrana, caso seu limite de solubilidade seja excedido na corrente de águas servidas de rejeito/concentrado do sistema de RO. Assim, quanto maior a quantidade de sílica afluyente, mais água de rejeito deve ser desperdiçada. De fato, a

35 necessidade de prevenir depósitos de sílica e incrustação biológica é, em parte, a principal razão da grande porcentagem de água de rejeito do sistema de RO típico,

variando geralmente de 20 a 30%. Para águas com alto teor de sílica (ou seja, de 30 a 70 ppm, ou mais), isso pode ser especialmente problemático, exigindo uma dosagem generosa de agentes químicos dispersantes de sílica

5 adiante da RO e do design ineficiente para taxas ainda mais altas de rejeição de água, próximas de 50% ou mais. Os fornecedores de dispersantes de sílica geralmente alegam êxito no controle de sílica em cerca de 200 por cento de saturação, porém os fabricantes de membranas

10 geralmente estabelecem seu próprio ponto de alarme interno em 100% de saturação para minimizar os depósitos de sílica (vide Hydranautics - Chemical Pretreatment for RO and NF - março de 2002), <http://www.membranes.com/docs/ta/TAB111.pdf>. As membranas

15 de limpeza para depósitos de sílica que tendem a ser rígidas e ter aparência de crosta podem ser muito dispendiosas em termos de tempo ocioso, substâncias químicas caras necessárias e o risco de dano permanente e vida útil reduzida das membranas.

20 A sílica pode ser parcialmente removida das águas superficiais em abrandadores/clarificadores convencionais de cal quente, nos quais a sílica é coprecipitada com hidróxido de magnésio para formar lodo. O uso de tais sistemas, porém, não foi amplamente difundido, já que se

25 restringem a instalações de grande porte devido a requisitos que incluem água aquecida, espaço de ocupação grande, e a necessidade de monitoração contínua e ajuste da alimentação química. Além disso, o pH de saída/egresso da água tratamento, geralmente acima de 10, deve ser

30 ajustado a jusante através de adição de ácido para evitar pós-precipitação de sólidos e danos às membranas de RO. Ao ajudar a resolver o problema de sílica dissolvida, o potencial de incrustação biológica causada por partículas coloidais aumenta, já que esses sistemas apresentam a

35 tendência de reter sólidos coloidais e suspensos no transporte desde o abrandador de cal quente. Os filtros multimídia típicos a jusante podem desempenhar bem sua

função de remover sólidos suspensos, tendo, porém uma capacidade pequena de remover particulados coloidais, possibilitando a ocorrência de incrustação biológica intolerável nas membranas.

5 A remoção de sílica no óxido de ferro é uma tecnologia há muito tempo estabelecida que vem sendo usada na purificação de salmouras térmicas quentes, onde um sal de ferro, tal como um cloreto férrico é utilizado para formar um lodo de óxido/hidróxido de ferro no qual a
10 sílica presente na salmoura é deixada precipitar, sendo então filtrada. A formação de um lodo de ferro/sílica cria um problema similar ao formado com o abrandador de cal quente, ou seja, a dificuldade de filtrar eficientemente sólidos suspensos e coloidais antes que a
15 água atinja as membranas de osmose reversa.

O componente de resina da presente invenção pode ser usado para reduzir sílica dissolvida na água de alimentação até o sistema de membrana, permitindo um potencial de recuperação de uma porcentagem maior da água
20 como permeado (próxima de 85 a 90 por cento), e assim exigindo uma quantidade muito menor de água desperdiçada como rejeito. A sílica na corrente de rejeito deve ser controlada em não mais que 150 ppm para evitar precipitação nas superfícies da membrana. Assim, por
25 exemplo, se a água afluyente tiver um teor de sílica de 50 ppm, a sílica na água de rejeito poderá ser concentrada somente 3 vezes (ou seja, 150/50), para não ultrapassar o limite de 150 ppm; isso equivale a um volume de rejeição de 1/3 ou aproximadamente 33% da água (se a pequena
30 quantidade de derrame de sílica no permeado for ignorada). Sendo assim, o permeado recuperado é de cerca de 66%. Se, porém, a sílica for reduzida, digamos, para 25 ppm na água afluyente, o rejeito poderá agora ser concentrado até 6 vezes (ou seja, 150/25); isso equivale
35 a um volume de água de rejeito muito reduzido de aproximadamente 1/6 da água afluyente total ou de cerca de 16,7 por cento. Assim, a porcentagem recuperada como

permeado aumenta até cerca de 85%). Utilizando esse exemplo, pode-se observar que o volume de permeado útil aumentou em mais de 25% em comparação com o nível inicial, ao passo que o volume de água de rejeito
5 diminuiu em 50% de seus níveis iniciais. É esperado que quaisquer custos de produtividade relevantes para disposição de água de rejeito sejam reduzidos em 50%, ao passo que quaisquer receitas de venda do permeado aumentaria em mais de 25%.

10 Análise da Estrutura de Poro de Resina e Resistência ao Esmagamento (Friabilidade)

A estrutura de poro de resinas macroporosas é formada por lacunas ou canais entre as retículas poliméricas. Constatou-se que a estrutura de poro tem uma distribuição
15 e faixa de poro característica. Numerosos métodos de medição de poro foram aplicados nas resinas macroporosas; nenhum deles é verdadeiramente absoluto. A caracterização através da técnica de intrusão de mercúrio, especialmente numa série, demonstrou ser direta, reproduzível e
20 consistente. O método de intrusão de mercúrio tem sido utilizado há muito tempo para encontrar a distribuição de tamanhos de poros capilares num sólido poroso forçando a entrada de mercúrio, sendo o raio encontrado com base na pressão e na porcentagem do volume de mercúrio absorvido
25 em cada pressão. O método baseia-se na relação de que a pressão necessária para forçar o mercúrio puro para o interior de um capilar de diâmetro d é de $(-4 \sigma \cos\theta)/d$, onde σ é a tensão superficial de mercúrio e θ é o ângulo de contato de mercúrio com o sólido poroso (Proc. Nat.
30 Acad. Sci. USA (1921) 7:115). Uma vez que para um sólido específico a tensão superficial e o ângulo de contato são constantes, a penetração de mercúrio nos poros, a uma pressão conhecida, indica o diâmetro correspondente do poro, ao passo que a quantidade de mercúrio introduzido
35 indica a porosidade ou volume de poros de um dado diâmetro.

Conforme aqui utilizado, o termo "resistência ao

esmagamento", refere-se à carga mecânica necessária para romper as esferas de resina individuais, sendo utilizado alternativamente com o termo "friabilidade". A resistência ao esmagamento é uma média estatística das resistências ao esmagamento individuais de uma amostra compreendendo pelo menos 10, porém geralmente 25 esferas, cada esfera tendo um diâmetro de partícula de $710\mu\text{m} \pm 35\mu\text{m}$, onde a resistência ao esmagamento é a força aplicada com a qual a esfera é quebrada ou esmagada.

10 A resistência ao esmagamento da resina macroporosa da presente invenção, quando a resina foi aminada para formar resinas de troca aniônica de base forte, é de cerca de pelo menos 24g/esfera, preferivelmente de pelo menos 30g/esfera, mais preferivelmente de pelo menos 15 40g/esfera, e ainda mais preferivelmente de pelo menos 50g/esfera. De forma similar, a resistência ao esmagamento da resina macroporosa que foi formada numa resina de troca catiônica do tipo ácido forte (ou seja, grupos ácido sulfônico, por exemplo sulfonato de 20 poliestireno sódico ou PolyAMPS), outras resinas de base forte (ou seja, grupos trimetilamônio (ou seja, polyAPTAC), resinas do tipo ácido fraco (ou seja, grupos ácido carboxílico) e resinas de base fraca (ou seja, grupos amino, tais como polietileno amina).

25 A resistência ao esmagamento pode ser medida utilizando o teste Chatillon. O teste Chatillon tem essa denominação devido a um aparelho fabricado por John Chatillon and Sons, New York, NY e concebido para medir a friabilidade da resina. Esse instrumento mede a força (gramas) 30 necessária para quebrar ou fraturar uma esfera de resina quando esta é colocada entre duas placas paralelas. As placas são gradualmente unidas a uma taxa uniforme até que o ponto de ruptura ("breakpoint") seja atingido. A finalidade desse teste é simular as forças de atrito e 35 pressão exercidas sobre as esferas de resina individuais sob as condições reais de uso.

As especificações para o teste incluem converter a resina

na forma apropriada (hidrogênio ou sódio para resinas catiônicas e cloro para resinas aniônicas) através de procedimentos padrão conhecidos. A resina convertida é passada por peneira/crivo num tamanho de corte de malha 5 US de -20+30 e então deixada hidratar totalmente em água deionizada por pelo menos 15 minutos antes do teste. O teste efetivo é conduzido numa esfera de resina única (coberta com uma pequena gota de água) no instrumento Chatillon utilizando a velocidade prática mais baixa 10 possível de descida da placa de esmagamento. As forças de fragmentação individuais são registradas do instrumento em gramas por esfera e os resultados são apresentados como uma média (mínimo de 20 esferas, tipicamente 30 esfetas), um desvio padrão, um intervalo de confiança de 15 95%, e a porcentagem de esferas que atendem ao padrão mínimo de friabilidade.

Análise de Eficácia do Tratamento

A propensão de uma membrana tornar-se incrustada por particulados na água de alimentação pode ser determinada 20 utilizando um teste padrão denominado Índice de Densidade de Sedimentação (SDI). Nesse teste, uma amostra de água de alimentação é passada por um filtro de 0,45 micron e realizada uma medição de quão rápido o filtro se torna incrustado. Com base nisso, um valor de SDI é calculado. 25 Valores típicos variam de 1 a 6. Um valor alto significa que a água apresenta alto risco de incrustação biológica. Os fornecedores de membrana geralmente exigem um valor SDI não superior a 4, caso seja dada garantia de desempenho, e geralmente preferem que o valor SDI não 30 seja superior a 3. Sistemas de pré-tratamento convencionais adequadamente criados geralmente atingem valores abaixo de 5 e podem, às vezes, atingir valores de 3 ou menos. Um indicador comum de partículas de sólidos suspensos presentes na água é a turbidez, medida em 35 unidades designadas como Unidades de Turbidez Nefelométrica (NTU). Os NTUs são definidos como a intensidade de luz num comprimento de onda específico

dispersa ou atenuada por partículas suspensas ou absorvidas a um ângulo específico de método (ou seja, 90°) da trajetória de luz incidente em comparação com um padrão. A maioria dos designers de RO especificam uma
5 turbidez máxima de 1 NTU. Para uma operação confiável e a longo prazo, valores máximos de SDI e Turbidez de 2,5 unidades SDI e 0,5 NTU respectivamente são preferidos.

Na presente invenção, o SDI da água que egressa do vaso contendo o componente de resina é inferior a 4. Mais
10 preferivelmente, é inferior a 3,5, ainda mais preferivelmente inferior a 3, e ainda mais preferivelmente, inferior a 2,5. Numa concretização preferida, o SDI é inferior a 2,0 e em uma concretização ainda mais preferida, o SDI é inferior a 1,5, e em uma
15 concretização ainda mais preferida, o SDI é inferior a 1,0. Outro método para analisar o SDI é provido numa relação dos valores SDI para água afluyente e efluente do vaso.

Limpeza

20 Uma das vantagens do componente de resina da presente invenção é a simplicidade de regeneração. Isso é comprovado pela economia de tempo, custos reduzidos com operador, e, em muitos casos, custo reduzido de regenerador(es). Utilizando um volume único de
25 regenerador químico, tal como uma mistura de cloreto de sódio e de soda cáustica, todas as resinas de troca iônica e/ou meios adsorventes no componente de resina são simultaneamente regenerados ou rejuvenescidos. O regenerador único é aplicado a temperaturas ambiente ou
30 elevadas até 100°C.

Em uma concretização, o regenerador químico compreende uma mistura de sais de cloreto, tais como potássio, cálcio ou cloreto de amônio e um álcali ou base, tal como potassa cáustica, hidróxido de amônio, carbonato de
35 sódio, carbonato de potássio, carbonato de amônio, e sesquicarbonatos de sódio ou potássio.

Em outra concretização, a substância química regeneradora

compreende uma solução de salmoura contendo cloreto.

Em outra concretização, a substância química regeneradora compreende uma base alcalina.

O componente de resina pode ser limpo numa única
5 passagem. Nesta concretização, a mistura regeneradora é
passada uma única vez pelo vaso contendo o componente de
resina, sendo então descartada. Taxas de vazão
preferíveis variam de 2 a 8 volumes de leite por hora, um
volume de leite sendo definido como o volume líquido
10 equivalente ocupado pelas resinas e adsorventes em volume
combinado no vaso; ainda mais preferidos são as taxas de
vazão variando de 2 a 4 volumes de leite por hora.

O uso de uma mistura de regenerador para regenerar todas
as resinas e meios de adsorção resulta em economia nos
15 custos de regenerador, mão de obra, água de diluição e
lavagem associadas, e custos incorridos com disposição de
águas servidas, inclusive qualquer custo químico para
neutralização da natureza alcalina do resíduo para
cumprir os regulamentos de descarga.

Além disso, a mistura regeneradora pode ser reaproveitada
20 para regenerar o componente de resina em regenerações
posteriores. Em uma concretização, uma única mistura
regeneradora é utilizada 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 ou
mais vezes para limpar o componente de resina, quando a
25 limpeza química é recomendada. Substâncias químicas novas
adicionais podem ser adicionadas à mistura regeneradora
para as regenerações posteriores para compensar quaisquer
perdas inevitáveis e manter a concentração original do
regenerador. Embora fique entendido que reaproveitar a
30 mistura regeneradora um certo número de vezes não é
necessário toda vez que for recomendada a regeneração do
componente de resina, observa-se que ter mais
possibilidade de reaproveitar a mistura regenerador
permite uma economia substancial nos custos.

35 A capacidade de reaproveitar repetidamente a mistura
regeneradora reduz de forma muito significativa o custo
associado com a operação do sistema de componente de

resina, inclusive gerando economia de custos com regenerador químico, mão de obra associada, taxas incorridas com disposição de águas servidas, e quaisquer substâncias químicas necessárias para neutralizar o
5 resíduo alcalino de forma a cumprir os regulamentos de descarga.

Em outra concretização preferida, o regenerador químico é repetidamente recirculado pelo vaso contendo o componente de resina, coletando o eluente do vaso e utilizando uma
10 bomba para retornar a solução para a entrada do vaso para que novamente passe pelo leito ou volume de resina e então repetir esse procedimento múltiplas vezes. As taxas preferidas de recirculação do regenerador químico são de 2 a 40 volumes de leito por hora, com uma taxa mais
15 preferida variando de 8 a 40 volumes de leito por hora. A recirculação a taxas mais elevadas do que as normalmente utilizadas no método de recirculação por passagem única permite considerável economia de tempo, bem como economias associadas com custo de mão de obra, e a
20 flexibilidade operacional para minimizar o tempo durante o qual o vaso de componente de resina fica indisponível para processamento da água de alimentação para as membranas.

Métodos convencionais de regeneração não utilizam o
25 método de regeneração por circulação por não serem nada intuitivos, já que o efluente contendo contaminantes eluídos ou extraídos da resina são essencialmente reintroduzidos à resina ao se reintroduzir o regenerador. A passagem única convencional do regenerador é criada
30 para extrair progressivamente os contaminantes da resina, à medida que a resina percorre o leito de resina de uma extremidade à outra. À medida que mais regenerador fresco desloca o regenerador usado, a fração total de contaminantes extraídos da resina pelo regenerador
35 aumenta continuamente, permitindo uma eficiência cada vez maior na extração de contaminantes. A fração dos contaminantes deixados na resina atinge equilíbrio

químico com a fração extraída pelo regenerador; existe um equilíbrio químico similar para o regenerador químico, com o regenerador deslocando essencialmente o contaminante da resina de forma proporcional com a seletividade da resina para o contaminante e o regenerador.

A desmineralização da água é uma base de referência para o processo de troca iônica na qual de 95 a 99 por cento dos sólidos dissolvidos presentes na água bruta devem ser removidos. De forma similar, o abrandamento da água através de troca iônica para uso como água de alimentação de caldeira ou para abastecimento dos sistemas de RO requer a remoção da dureza a níveis muito baixos de cerca de 1 parte por milhão, tipicamente representando cerca de 99 por cento de remoção da água bruta. Para tais processos, é intolerável reaproveitar ou recircular o regenerador se tal qualidade precisar ser consistentemente obtida. Portanto, as concretizações compreendendo a reutilização e/ou recirculação do regenerador não são aplicáveis aos aspectos da invenção, na qual as resinas catiônicas do tipo ácido forte na forma de sódio são utilizadas para remoção de cátions divalentes e trivalentes, tais como cálcio e magnésio quando o abrandamento para RO for necessário. Porém, a reutilização e/ou recirculação do regenerador é apropriada nos casos em que o componente de resina inclui resinas e/ou adsorventes para a remoção de sílica, sílica coloidal ou matéria orgânica dissolvidas. Em tais casos, a concentração e quantidades de álcali e salmoura utilizados para regeneração representam um excesso muito grande sobre os requisitos estequiométricos (pouco mais de 100 por cento) e em tais casos a porcentagem de remoção de contaminantes alcançada pela presente invenção (tipicamente de 25% a 75%) não exige a mais alta pureza do regenerador a ser usado para atingir o nível de metal de qualidade. Além disso, a extração de sílica do componente de resina é altamente facilitada pela

solubilidade muito alta da sílica numa solução de soda cáustica (mais de 25 por cento). A reutilização do regenerador é concretização preferida da invenção, já que o custo operacional do sistema de componente de resina
5 pode ser reduzido a uma pequena fração do custo se comparado com o uso do regenerador apenas uma vez, provendo assim mais benefícios de economia de custo em relação aos sistemas de pré-tratamento convencionais.

Descrição Geral das Concretizações

10 A Figura 1 mostra o método de pré-tratamento convencional, utilizando um clarificador, filtro multimídia, e filtro de carbono, ao passo que a Figura 2 mostra o uso de um sistema de membrana de UF como pré-tratamento. O sistema convencional, tal como o descrito
15 na Figura 1, requer mais mão de obra, está mais sujeito a erros por parte do operador, e ocupa muito espaço. A unidade de pré-tratamento UF, tal como a descrita na Figura 2, requer mais capital e desperdiça quantidades significativas de água, além do resíduo da própria RO.

20 No sistema de tratamento convencional mostrado na Figura 1, solução de hipoclorito de cloro ou sódio (consultar item 1a) é geralmente dosada na água de alimentação em cerca de 1 a 2 ppm de cloro livre para controle do crescimento bacteriano. Um coagulante, tal como sulfato
25 de alumínio (2a) e um químico polimérico polieletrólítico (3a) são dosados em concentrações de ppm adiante do clarificador (4a) para criar e concentrar um lodo gelatinoso de hidróxido de alumínio. As grandes áreas superficiais do lodo podem então capturar quaisquer
30 particulados suspensos e coloidais presentes na água superficial de entrada. O lodo é então encaminhado para uma zona quiescente do clarificador onde é largamente removido através de assentamento no fundo do clarificador onde é periodicamente removido e então secado e disposto.
35 Matérias orgânicas das variedades de ácido húmico e fúlvico que estão tipicamente presentes em água superficial são também parcialmente removidas, sendo

capturadas no lodo produzido por adição do coagulante. Qualquer lodo flutuante residual que é transportado do excesso do clarificador é posteriormente removido no filtro multimédia a jusante (5a). A composição típica dos
5 meios de filtro são areia, antracito e granada, que geralmente proveem filtração mais eficiente do que um filtro de camada simples, tal como um filtro de areia. A água é então encaminhada para um filtro de carvão ativado (6a) para remoção de qualquer cloro residual. A maioria
10 das membranas possuem tolerância muito limitada para oxidar agentes tal como cloro e a exposição contínua a concentrações ainda que pequenas pode reduzir sua vida útil significativamente. O carvão ativado também remove matéria orgânica que ainda estiver presente na água
15 naquela etapa do processo de tratamento. A água é então finalmente encaminhada através de um filtro de 5 microns (8a) para remoção de quaisquer últimos traços de sólidos suspensos antes que seja alimentada para o Sistema de Osmose Reversa (9a). Geralmente, a meta nesse ponto é
20 obter água com limites máximos de turbidez e valores de SDI de 1 e 4, ou melhores, respectivamente.

O número de operações unitárias no processo de pré-tratamento, conforme descrito na Figura 1, torna-o dependente do operador, requerendo sua atenção diária
25 constante para uma operação eficiente. As tarefas de rotina realizadas pelos operadores incluiriam recarga de soluções químicas para cloro, coagulante, polímero e ácido ou inibidor de incrustação; ajuste de dosagem química para alterações na qualidade de água fonte,
30 calibragem e conserto de todos os sistemas de dosagem química, remoção de lodo do clarificador, retrolavagem dos filtros multimédia; troca periódica de filtros micron e de meios de carvão ativado, observando, ajustando e registrando as taxas de vazão da instalação e a limpeza
35 química periódica das membranas quando ficam incrustadas. A Figura 2 mostra o sistema de pré-tratamento de UF mais novo, que se encontra em uso em sistemas de RO

especialmente maiores. Esse sistema elimina o uso do clarificador, filtro multimédia, e de unidades de carvão ativado, conforme descrito na Figura 1 acima. Um coagulante (2b) é ainda dosado adiante do sistema de UF (3b) para capturar de forma ainda mais eficiente a matéria orgânica de entrada. Essencialmente, o uso de um sistema UF transfere muito do problema de incrustação biológica por sólidos suspensos, particulados coloidais, compostos orgânicos, e matéria biológica da unidade de RO para a unidade de RF. Isso significa que a unidade de RF deve ser periodicamente retrolavada e também receber limpeza química quando a formação de incrustação biológica causar redução demasiada na eficiência operacional. Um problema significativo é o desperdício de uma porção da água de entrada utilizada para lavagem periódica de incrustantes das superfícies das membranas, com porcentagens típicas variando de 5 a 15% do efluente total sendo alimentado para UF. Isso, além dos 20 a 30 por cento de água que é adicionalmente desperdiçada como rejeito da unidade de RO a jusante, equivalendo a perdas totais de água na faixa de 25 a 45%. Embora esse não seja geralmente um problema na dessalinização de água salgada ou de águas residuais municipais, trata-se de uma importante preocupação para os operadores de unidades de RO em regiões áridas do mundo onde o abastecimento de água é muito limitado.

Alguns fornecedores de sistema de membrana oferecem um terceiro sistema de membrana de menor porte para também tratar a corrente de rejeito da primeira UF num esforço para reduzir perdas de água. Porém, isso aumenta ainda mais os já altos custos extras de capital, necessários para a unidade UF principal, tornando esses sistemas acessível somente para um número limitado de usuários.

A invenção, conforme descrita pelas concretizações mostradas na Figura 3, utiliza um vaso multimédia pequeno e compacto para redução simultânea de uma variedade de contaminantes, conforme acima descrito, incluindo

particulados coloidais, o valor de Índice de Densidade de Sedimentos da água, matéria orgânica dissolvida, ânions dissolvidos tais como sulfato, arsênico, fosfato e sílica dissolvida. Requer atenção mínima do operador, geralmente
5 um volume comparativamente muito menor de água residual e custo de capital significativamente mais baixo do que o custo de um sistema de pré-tratamento UF ou convencional. A concretização descrita pela Figura 3, quando comparada com o sistema convencional descrito na Figura 1, não
10 inclui o clarificador e as unidades de carvão ativado, similarmemente ao sistema de pré-tratamento de UF na Figura 2 acima. A solução de cloro e hipoclorito de sódio (consulte item 1c) é opcionalmente dosada na água de alimentação a cerca de 1 a 2 ppm cloro livre para
15 controlar o crescimento microbiano. Qualquer lodo residual ou outros sólidos suspensos são removidos no filtro multimédia a jusante (2c). A composição típica, porém não restritiva dos meios de filtro incluem areia, antracito e granada, que geralmente proveem filtração
20 mais eficiente do que um filtro de camada simples tal como um filtro de areia. Se a água tiver sido dosada com cloro ou oxidante similar, a água é então dosada com bissulfito de sódio para remover qualquer cloro residual presente neste ponto (3c) já que a maioria das membranas
25 de RO tem tolerância muito limitada para agentes oxidantes tais como cloro e a exposição contínua até mesmo a pequenas concentrações pode reduzir significativamente sua vida útil. Um componente de resina (4c) de uma ou mais resinas de troca iônica e/ou
30 meios adsorventes especializados é instalada a jusante do ponto de dosagem de bissulfito de sódio. O componente de resina contém uma resina macroporosa conforme aqui descrito. Tanto resinas do tipo catiônico como aniônico podem ser usadas como resina base. Quando uma resina
35 aniônica é usada como base, sua capacidade de remoção de matéria orgânica dissolvida é aumentada de forma significativa. O componente de resina (4c) é recolhido

num vaso. O vaso pode ser qualquer recipiente conhecido no estado da técnica que possa conter o componente de resina à pressão requerida pelo sistema. A água é então finalmente encaminhada através de um filtro de 5 microns (5c) ou similar para remoção de quaisquer últimos traços de sólidos suspensos antes de ser alimentada para o Sistema de Osmose Reversa (6c). Preferivelmente, a água alimentada para o sistema RO tem um limite máximo de turbidez e valores SDI de 1 e 4 ou melhores, respectivamente.

Quando for desejado remover sílica dissolvida, bem como particulados coloidais, uma concretização preferida da presente invenção compreende a incorporação de um meio impregnado de ferro ou contendo ferro tal como uma resina catiônica ou aniônica, zeolito natural ou alumina no componente de resina (4c). Uma resina catiônica tipo ácido forte pode ser incorporada para remoção de cátions divalentes e trivalentes. Após a exaustão, todas as resinas podem ser regeneradas com a mesma mistura regeneradora de salmoura e soda cáustica, a temperaturas ambiente ou elevadas.

Formação de Resina Macroporosa

Resinas tipo gel convencionais formadas através da copolimerização de monômeros de monovinilideno e polivinilideno contém microporos, sendo que a estrutura do poro é definida pela distância entre as cadeias poliméricas reticuladas. As resinas macroporosas contém porosidade significativa não de gel, além da porosidade normal de gel, na retícula polimérica. Essa porosidade não de gel origina-se de canais presentes entre as retículas de gel. Esses canais microscópicos são separados e distintos dos microporos, que estão presentes em todos os copolímeros reticulados, como é conhecido no estado da técnica. Embora os canais sejam relativamente pequenos, são grandes quando comparados com os microporos de resinas tipo gel.

Conforme observado acima, as resinas macroporosas podem

ser formadas através do processo descrito na patente americana 6.323.249, aqui incorporada por referência. As resinas macroporosas produzidas pelo processo descrito na patente americana No. 6.323.249 possuem poros de tamanho
5 extremamente grande, porém sua distribuição mais estreita de tamanhos de poro confere-lhes resistência ao esmagamento suficientemente alta para a maioria das aplicações. A distribuição de poro mais estreita, na faixa de tamanho útil para a remoção de matéria coloidal,
10 significa que existem poucos poros pequenos sem utilidade e poucos poros grandes desnecessários.

As resinas macroporosas são formadas copolimerizando-se monômeros monoetilenicamente insaturados com monômeros de polivinilideno na presença de mistura de quantidades
15 relativamente moderadas de um porogênio polimérico solúvel em água com um porogênio de baixo peso molecular e bom intumescimento.

Monômeros monoetilenicamente insaturados úteis incluem estireno, viniltolueno, metilestireno, butilestireno
20 terciário, vinil piridina, 2-metil-5-vinil piridina, cloreto de vinilideno, tetrafluoroetileno, acetato de vinila, estearato de vinila, brometo de vinila, vinil anisol, vinil naftaleno, ésteres acrílicos e metacrílicos e outros derivados. Estireno é preferido.

25 Monômeros de polivinilideno úteis para uso como agente reticulador incluem divinilbenzeno, diisopropenilbenzeno, dimetacrilato de etilenoglicol, diacrilato de hexanodiol, alil metacrilato, divinil cetona, divinil sulfona, trimetilolpropano, trimetacrilato e trivinilbenzeno.

30 Divinilbenzeno é preferido e está preferivelmente presente numa quantidade de 2 a 100%, mais preferivelmente de 2 a 16%.

Uma resina macroporosa preferida é formada quando estireno, divinil benzeno e porogênio são misturados com
35 um iniciador de polimerização para formar uma solução monomérica. Iniciadores de radical livre são os mais preferidos. Compostos geradores de radical livre que

podem ser usados para efetuar a polimerização dos monômeros incluem peróxidos, tais como o peróxido de benzoíla, peróxido de lauroíla, peróxido de butila terciário, peróxido de hidrogênio, per-compostos tais como persulfato de potássio, perborato de sódio e persulfato de amônio e azo compostos tais como azobisisobutironitrila, 2,2-azobis-(2-metilbutironitrila), 2-t-butilazo-2-ciano propano. Concentrações adequadas são de 0,01 a 5,0%, mais preferivelmente de 0,02 a 3,0%. A fase monomérica é adicionada a uma fase aquosa para suspensão e polimerização dos monômeros. Sal pode ser adicionado à fase aquosa para reduzir a solubilidade aquosa dos monômeros.

Diversos agentes de suspensão e estabilizantes tais como álcool polivinílico, metil celulose, carboximetil celulose, hidroxietil celulose, poli(vinil pirrolidina), sais de poliacrilato, sais de polimetilacrilato, polímeros de dimetildialquilamônio, nitrito e sais dicromáticos, sais de fosfato de cálcio, sais de carbonato, sais de sulfato, argilas bentoníticas, goma arábica, lignosulfonatos, gelatina e goma xantana em quantidades variando de 0,01 a 0,5% em peso dos monômeros podem ser adicionados à dispersão aquosa para ajudar a manter os monômeros dispersos na forma de gotículas, enquanto se polimeriza os mesmos como esferas.

A mistura é aquecida de 70°C a 90°C por 6 a 15 horas, filtrada, lavada e secada. Após a filtração, lavagem e secagem, a resina de copolímero reticulado pode ser sulfonada com ácido sulfúrico, óleo, trióxido de enxofre, ou ácido clorossulfônico como agente sulfonante para formar um trocador catiônico ou, alternativamente, pode ser cloroalquilada e posteriormente aminada para formar um trocador aniônico.

Uma ampla variedade de aminas incluindo aminas primárias, secundárias, e alquilaminas ou arilaminas terciárias podem ser empregadas na reação de aminação. As polialquilenopoliaminas tais como etilenodiamina,

dietilenotriamina, trietilenotetramina, tetraetilenopentamina e propilenodiamina podem também ser usadas. Aminoálcoóis e dimetilaminoetanol são também úteis. Uma concretização preferida emprega uma trialquilamina como agente aminante, produzindo um trocador de ânion quaternário. Geralmente, o radical alquila não contém mais de 4 átomos de carbono.

Quando a corrente de água a ser purificada possuir sílica coloidal e outra matéria particulada coloidal que precise ser removida antes da osmose reversa, uma troca aniônica de base forte preparada com resina de trimetilamina é preferida. Embora as resinas com um funcionalidade de base forte sejam preferidas para a remoção de sílica coloidal e outra matéria particulada coloidal, resinas de troca aniônica de base fraca com a mesma estrutura macroporosa também podem ser empregadas. Tais resinas de troca aniônica de base fraca são preparadas da mesma forma que as resinas de base forte, com exceção de que a trimetilamina é substituída com dimetilamina, dietilamina, monometilamina, etanolaminas, etc. Essas resinas de troca aniônica de base fraca, além das diferentes em grupos funcionais de troca iônica, são essencialmente idênticas, quanto à estrutura morfológica, às resinas de troca aniônica de base forte, especialmente em relação a seus tamanhos grandes de poro.

Métodos para produzir resinas de troca iônica das resinas de copolímero reticulado correspondentes são conhecidos no estado da técnica. Resinas de troca aniônica produzidas por poliestireno clorometilante e posteriormente aminante são descritas nas patentes americanas Nos. 2.591.573; 2.591.574; 2.616.099; 2.616.877; 2.629.710; 2.631.999; 2.632.000; 2.642.417; 2.725.361; 2.794.785; 3.422.160; 3.311.602; 2.953.547; 4.225.677 e 3.425.990. Trocadores catiônicos fortemente ácidos obtidos através da sulfonação de polímeros reticulados, tais como por exemplo poliestirenos são descritos nas patentes americanas Nos. 2.366.007,

2.466.675, 2.500.149, 2.631.127 e 2.664.801. Todas as patentes e pedidos publicados americanos aqui citados são aqui incorporados por referência.

5 A resina macroporosa remove matéria particulada coloidal, tal como sílica, da corrente de água provendo novas resinas macroporosas caracterizadas por diâmetro de poro com tamanho variando de 4.000 a 500.000 Angstroms, ou mais preferivelmente de 4.000 a 200.000 Angstroms, ou ainda mais preferivelmente de 10.000 a 200.000 Angstroms
10 e tendo resistência ao esmagamento particularmente alta e alto volume de poro. As resinas de troca aniônica podem ser usadas para remover colóides ou matéria particulada, tal como sílica coloidal ou hidróxidos ou podem ser usadas em conjunto com resinas de troca catiônica para
15 obter simultaneamente deionização e remoção coloidal. Além disso, as resinas de troca aniônica da invenção são capazes de efetivamente remover ácidos de peso molecular relativamente alto tal como, por exemplo, ácido húmico, e são capazes de remover vírus de soluções aquosas.

20 Definições

O termo "regenerador químico simples" significa tanto um regenerador químico simples como uma mistura de substâncias químicas que utilizam um regenerador simples. O termo "resinas altamente macroporosas", conforme aqui
25 utilizado, significa resinas com poros de diâmetros grandes. O diâmetro médio de poro de uma resina altamente macroporosa varia de cerca de pelo menos 1.000 Angstroms e tipicamente possui diâmetros médios de poro (D50) de cerca de pelo menos 20.000 Angstroms.

30 O termo "resinas ortoporosas" conforme aqui utilizado, são resinas altamente macroporosas com um número substancial de diâmetros de poro variando de 10.000 a 500.000 Angstroms.

Conforme aqui utilizado, o termo "simultâneo" significa
35 ao mesmo tempo ou no prazo de poucos minutos. Quando utilizado em conjunto com regeneração ou rejuvenescimento de resina, "regeneração ou rejuvenescimento simultâneo"

significa que a regeneração ou rejuvenescimento ocorre numa etapa única do processo mediante a adição de um regenerador simples. Fica entendido que um processo de regeneração química pode ocorrer a uma taxa diferente de outro processo de regeneração química.

O termo "cerca de" ou "aproximadamente" significa numa faixa de erro aceitável para o valor específico, conforme determinado por um habilitado na técnica, o que dependerá em parte de como o valor é medido ou determinado, ou seja, das limitações do sistema de medição, ou seja, o grau de precisão necessário para um fim específico, tal como uma formulação farmacêutica. Por exemplo "cerca de" pode significar desvios padrão nos limites de 1 ou mais de um, segundo a prática do estado da técnica. Alternativamente, "cerca de" pode significar uma faixa de até 20%, preferivelmente de até 10%, mais preferivelmente de até 50%, e mais preferivelmente ainda de até 1% de um dado valor. Alternativamente, especialmente com respeito aos sistemas ou processos biológicos, o termo pode significar dentro de uma ordem de magnitude, preferivelmente quádrupla e mais preferivelmente dupla, de um valor. Quando valores específicos são descritos no pedido e reivindicações, salvo se estipulado de outra forma, o termo "cerca de" significando dentro de uma faixa aceitável de erro para o valor específico, deve ser considerado.

Conforme aqui utilizado e nas reivindicações em anexo, as formas no singular "um/uma" e "o/a" incluem os referentes no plural, salvo se o contexto claramente indicar o contrário. Assim, por exemplo, a referência a uma "molécula" inclui uma ou mais dessas moléculas, "uma resina" inclui uma ou mais de tais resinas diferentes, e a referência ao "método" inclui referência a etapas e métodos equivalentes conhecidos no estado da técnica, que poderiam ser modificados ou substituídos pelos métodos aqui descritos.

EXEMPLOS

Os exemplos a seguir estão incluídos para demonstrar concretizações preferidas da invenção. Deve ser apreciado pelo habilitado na técnica que as técnicas descritas nos exemplos a seguir representam técnicas descobertas pelo inventor para funcionar bem na prática da invenção, e assim, podem ser consideradas como constituindo modos preferidos para sua prática. Porém, os habilitados na técnica devem, à luz da presente descrição, reconhecer que muitas alterações poderão ser feitas nas concretizações específicas descritas e ainda obter um resultado igual ou similar sem fugir do espírito e escopo da invenção.

Exemplo 1

A invenção foi demonstrada utilizando um abastecimento de água superficial de vazão contínua de um rio com composição naturalmente variável em relação à sílica coloidal, matéria orgânica, turbidez e valores de índice de densidade de sedimentos (SDI). O sistema de pré-tratamento de abastecimento de água do rio continha abrandamento e clarificação utilizando cloro, sulfato de alumínio e hidróxido de cálcio, seguido de filtração com areia e carvão ativado. Antes do uso, a água foi filtrada num filtro tipo cartucho de 1 litro de fibra de algodão enrolada em espiral para remover matéria de sólidos suspensos. A água filtrada foi então passada a uma taxa de vazão de 12 BV/H alternativamente por dois filtros cartucho de 1 litro, cada qual contendo 1 litro do componente de resina e compreendendo uma mistura de 50:50 de Purolite A501P, uma resina aniônica macroporosa de alta porosidade e alta resistência ao esmagamento conforme descrito na patente americana No. 6.323.249 de Dale et al., e Purolite A-860, uma resina aniônica macroporosa acrílica de base forte, ambas as resinas fabricadas pela Purolite Intl.Ltd.. Durante o período de teste, a composição de água afluyente variou naturalmente; a sílica coloidal variou de 0,5 a 4,5 ppm, a matéria orgânica dissolvida variou de 0,6 a 2,5 ppm, a turbidez

variou de 0,2 a 0,65 NTU, e o índice de densidade de sedimentos (SDI) variou de 0,25 a 4,75 unidades SDI. A concentração de sílica coloidal, índice de densidade de sedimentos, concentração de matéria orgânica, e turbidez foram medidos tanto na entrada como na saída do recipiente de troca iônica. A Figura 4 mostra a redução média na sílica coloidal durante o período de teste de aproximadamente 50%, com a sílica coloidal sendo reduzida de um valor médio de efluente de 1,5 ppm para um valor médio de efluente de 0,75. A Figura 5 mostra a redução média no SDI de um valor médio de afluente de 3,0 para um valor médio de efluente de aproximadamente 1,5. A Figura 6 mostra a redução média na matéria orgânica dissolvida de um valor médio de afluente de 0,92 ppm para um valor médio de efluente de 0,25 ppm. A Figura 7 mostra a redução média na turbidez de um valor de afluente de 0,22 NTU para um valor médio de efluente de aproximadamente 0,15 NTU. As Figuras 8, 9, 10 e 11 mostram a alteração nos valores de afluente e as alterações correspondentes nos valores de efluente para sílica coloidal, índice de densidade de sedimentos, matéria orgânica, e turbidez, respectivamente.

Exemplo 2

A invenção foi demonstrada tratando-se o sistema de abastecimento de água da cidade de Filadélfia, contendo aproximadamente 2 ppm de sílica, um pH de 8,2, sólidos totais dissolvidos de aproximadamente 210 ppm e um teor de matéria orgânica total variando de 1,5 a 2,5 ppm, medido como carbono orgânico total (TOC). A água foi artificialmente reforçada com sílica adicional para se obter 16,8 ppm de sílica, mantendo assim os níveis típicos experimentados em muitas partes dos Estados Unidos onde ROs são usados com problemas originados por deposição de sílica. O componente de resina compreendendo uma amostra de 1 litro de ArsenX^{NP} com tamanho de malha US de 16 a 50 (com código experimental de D9908) foi instalada num cartucho e a água passada pelo componente

de resina a uma taxa de vazão de 12 volumes de leito por hora. A concentração de sílica dissolvida afluyente e efluente foi medida periodicamente até que a saturação da sílica no efluente atinga 50 por cento do valor de
5 afluyente conforme mostra a Figura 12. Um balanço de massa foi realizado para determinar a fração de sílica que foi carregada na resina. No ponto de saturação de 50% para sílica no efluente, após aproximadamente 1200 litros de água terem sido tratados, a sílica total carregada na
10 resina foi determinada em aproximadamente 8 gramas de sílica por litro de resina.

Exemplo 3

A água da corrente de água de descarga de uma caldeira a vapor de 2400 psig foi recuperada e tratada para
15 reaproveitamento passando-a por um cartucho de 1 litro carregado com 1 litro do componente de resina compreendendo ArsenX^{np} (com código experimental D-9908) a uma taxa de vazão de 57 volumes de leito por hora. A água de descarga continha uma concentração muito alta de
20 sílica na média de 77 partes por milhão e um pH relativamente alto de 9,5. As concentrações de sílica afluyente e efluente foram medidas periodicamente até que a concentração de sílica no efluente fosse aproximadamente igual à da água afluyente. Um balanço de
25 massa foi feito para determinar a fração de sílica carregada na resina e determinado como sendo de aproximadamente 6.000 miligramas de sílica por litro de resina com um total de 161 litros de água tratada conforem mostra a Figura 13. A carga foi de 8,7g de SiO₂
30 por litro de meio e uma saturação de sílica de aproximadamente 60% no final do teste.

Exemplo 4

Uma amostra de 18 ml de resina aniônica impregnada de ferro D9908, também conhecida como ArsenXnp foi colocada
35 numa coluna de vidro e uma solução de desafio, designada como NSF53. A solução de desafio foi passada pela resina a uma taxa de vazão de 20 BV/H à temperatura ambiente. A

solução de desafio continha 51 ppm de Ca, 17,8 ppm Mg, 114 ppm Na, 67 ppm SO₄, 1,64 ppm PO₄, 97,6 ppm HCO₃, 140 ppm Cl, 22 ppm SiO₂ e tinha um pH de 7,7. As amostras de efluente foram coletadas a cada 4 horas por um tempo total de 96 horas e as amostras analisadas quanto à concentração de sílica e pH. Os resultados são mostrados na Figura 14, indicando uma carga de aproximadamente 17 gramas de sílica por litro de resina após 96 horas e uma saturação de sílica de aproximadamente 60% no final do teste.

Exemplo 5

Uma amostra de 18 ml de resina aniônica impregnada de ferro D9908, também conhecida como ArsenXnp, foi colocada numa coluna de vidro e uma solução de desafio, designada como NSF53. A solução de desafio foi passada pela resina a uma taxa de vazão de 20 BV/H à temperatura ambiente. A solução de desafio continha 46,8 ppm de Ca, 13,8 ppm Mg, 117 ppm Na, 60 ppm SO₄, 0,01 ppm PO₄, 125 ppm HCO₃, 140 ppm Cl, 29 ppm SiO₂ e tinha um pH de 8,0. As amostras de efluente foram coletadas a cada 4 horas por um tempo total de 96 horas e as amostras analisadas quanto à concentração de sílica e pH. Os resultados são mostrados na Figura 15, indicando uma carga de aproximadamente 34 gramas de sílica por litro de resina após 96 horas e uma saturação de sílica de aproximadamente 52% no final do teste. A amostra de resina foi então regenerada com 6 volumes de leito de solução de soda cáustica a 4% à temperatura ambiente a uma taxa de vazão de 2 BV/H. A resina foi então submetida a um segundo ciclo de carga com a solução de desafio acima mencionada e a amostra de efluente novamente coletada e analisada. A carga de sílica na resina para o segundo ciclo foi de 26 gramas de sílica por litro de resina, ou aproximadamente 76 por cento da carga para o primeiro teste.

Exemplo 6

A facilidade de regeneração e a capacidade de reaproveitar o regenerador múltiplas vezes foram

demonstradas utilizando-se dois sistemas piloto de teste, cada qual compreendendo um cartucho de 1 litro contendo uma mistura 50:50 de Purolite A-501P, uma resina aniônica macroporosa de alta porosidade e alta resistência ao esmagamento, conforme descrito na patente americana No. 5 6.323.249 de Dale et al., e Purolite A-860, uma resina aniônica macroporosa acrílica de base forte, ambas fabricadas pela Purolite Intl. Ltd.

Esse aspecto da invenção foi demonstrado utilizando-se um abastecimento de água superficial de vazão contínua de um rio com composição naturalmente variável em relação à sílica coloidal, matéria orgânica, turbidez e valores de índice de densidade de sedimentos (SDI). O sistema de pré-tratamento de abastecimento de água do rio continha 15 abrandamento e clarificação utilizando cloro, sulfato de alumínio e hidróxido de cálcio, seguido de filtração com areia e carvão ativado. Antes do uso, a água foi filtrada num filtro tipo cartucho de 1 litro de fibra de algodão enrolada em espiral para remover matéria de sólidos 20 suspensos. A água filtrada foi então passada a uma taxa de vazão de 12 BV/H alternativamente por dois cartuchos num total de 72 horas. Durante o período de teste, a composição de água afluyente variou naturalmente; a sílica coloidal variou de 0,5 a 4,5 ppm, a matéria orgânica dissolvida variou de 0,6 a 2,5 ppm, a turbidez variou de 25 0,2 a 0,65 NTU, e o índice de densidade de sedimentos (SDI) variou de 0,25 a 4,75 unidades SDI. A concentração de sílica coloidal, índice de densidade de sedimentos, concentração de matéria orgânica, e turbidez foram 30 medidos tanto na entrada como na saída do recipiente de troca iônica.

Os resultados médios dos dois testes piloto mostraram que a resina virgem tinha reduzido a sílica coloidal, SDI e matéria orgânica em 60%, 42%, e 73% respectivamente, 35 conforme mostra a Figura 16. As amostras de resina foram então regeneradas com uma solução de cloreto de sódio a 10%/soda cáustica a 2% contendo 160 gramas de NaCl

misturados com 32 gramas de NaOH a uma taxa de vazão de 2 BV/H à temperatura ambiente. Os cartuchos foram então submetidos a segundo e terceiro ciclos de carga com a mesma água de alimentação descrita acima e regenerada duas vezes com a mesma solução regeneradora. A taxa média de redução para sílica coloidal, SDI e matéria orgânica para os dois ciclos foram de 50%, 49% e 79%, respectivamente (ou seja, salmoura alcalina (4 reg)).

Dois ciclos adicionais de carga e regeneração foram então executados com a mesma água afluyente, porém com uma solução regeneradora compreendendo NaCl a 10% para uma dosagem de 160 gramas de NaCl por litro de resina e a 40°C ao invés de temperatura ambiente, como nos experimentos anteriores. As taxas médias de redução para sílica coloidal, SDI e matéria orgânica para esses dois experimentos foram de 37%, 64% e 74% respectivamente (ou seja, salmoura 40C (2 reg)).

Quatro ciclos de carga e regeneração foram então executados com a mesma água afluyente, porém com uma solução regeneradora que compreendia um método em duas etapas, com a primeira etapa compreendendo 10% NaCl, NaOH a dosagens de 160 gramas/litro e 32 gramas/litro respectivamente e aquecimento até 40°C. A segunda etapa compreendia uma solução de apenas 10% NaCl a uma dosagem de 64 gramas/litro à temperatura ambiente. A redução média de sílica coloidal, DSI e matéria orgânica foram de 62%, 44% e 75%, respectivamente (ou seja, salmoura alcalina 40C, salmoura (4 reg)).

Dois ciclos adicionais de carga e regeneração foram então executados com a mesma água afluyente, porém com um regenerador idêntico ao dos quatro últimos ciclos acima, mas à temperatura ambiente ao invés de aquecimento até 40°C. A redução média de sílica coloidal, SDI e matéria orgânica foram de 64%, 39% e 71% respectivamente (ou seja, salmoura alcalina, salmoura (2 reg)).

Conforme demonstra este exemplo, a redução de matéria orgânica após ciclos múltiplos de carga e regeneração é

similar para cada um dos regeneradores testados. Para melhor redução no SDI, uma regeneração que utilize salmoura a 40°C é a melhor de todas, sendo a salmoura alcalina também satisfatória. Para a melhor redução em

5 sílica coloidal, a regeneração utilizando salmoura alcalina e salmoura é a mais preferida. Embora não seja necessário controle de temperatura, uma etapa extra utilizando salmoura é proveitosa.

Para a melhor redução na turbidez, a regeneração

10 utilizando salmoura alcalina à temperatura ambiente proveu uma redução de 32%.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para purificar água, caracterizado pelo fato de compreender:

- 5 a). pré-tratar a água passando-a por um vaso contendo um componente de resina, sendo que o componente de resina compreende uma resina altamente macroporosa com um número substancial de poros com um diâmetro de poro na faixa de 1.000 a 500.000 Ångstroms e uma resistência ao esmagamento ou valor Chatillon de pelo menos 24 g/esfera
- 10 (diâmetro de esfera 710 μ m); e
- b). alimentar a água que egressa do componente de resina para uma membrana de osmose reversa ou uma membrana de nanofiltração para produzir água permeada.

2. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a resina macroporosa ter um volume de poro de pelo menos 0,36 ml/g (seco).

15

3. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a resina macroporosa ser formada da polimerização de uma solução de (a) um monômero

20 monoetilênico, (b) um monômero polietilênico, (c) um iniciador de radical livre, e (d) 20-40 pph de agente formador de poro de poli(óxido de alquilenos) ou uma mistura de 20-40 pph de agente formador de poro de poli(óxido de alquilenos) com tolueno.

25 4. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a resina macroporosa ter uma resistência ao esmagamento ou valor Chatillon de 175 g/esfera a 475 g/esfera.

5. Método, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de a resina macroporosa ter um diâmetro médio de poro na faixa de 10.000 a 500.000 Ångstroms, um volume de poro de pelo menos 0,60 ml/g (seco) e uma resistência ao esmagamento ou valor Chatillon de pelo menos 24g/esfera.

30

35 6. Método, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de a resina macroporosa ter um diâmetro de poro na faixa de 10.000 a 200.000 Ångstroms, um volume de poro

de pelo menos 0,60 ml/g (seco) e uma resistência ao esmagamento ou valor Chatillon de pelo menos 24g/esfera.

7. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a resina macroporosa ter um diâmetro de poro na faixa de 5.000 a 100.000 Angstroms, um volume de poro de pelo menos 0,60 ml/g (seco) e uma resistência ao esmagamento ou valor Chatillon de pelo menos 24g/esfera a 175 g/esfera.

8. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a resina macroporosa ser sulfonada e compreender uma resina de troca catiônica tipo ácido forte.

9. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a resina macroporosa ser clorometilada e então aminada, sendo que a resina macroporosa compreende uma resina de troca aniônica básica.

10. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o componente de resina reduzir o Índice de Densidade de Sedimentos (SDI) e/ou o teor de particulado coloidal da água em pelo menos 20%.

11. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o componente de resina compreender ainda um meio impregnante de ferro ou contendo ferro.

12. Método, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de o componente de resina reduzir a sílica dissolvida da água tratada em pelo menos 20%.

13. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o componente de resina compreender ainda uma ou mais resina(s) de base forte.

14. Método, de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de o componente de resina reduzir o teor de carbono orgânico total (TOC) da água tratada em pelo menos 20%.

15. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o componente de resina compreender ainda uma ou mais resina(s) de ácido forte.

16. Método, de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo fato de o componente de resina reduzir o teor de cátion divalente da água tratada em pelo menos 20%.

5 17. Método para tratar água, caracterizado pelo fato de compreender:

a) alimentar água para um vaso contendo um componente de resina, sendo que o componente de resina compreende uma resina altamente macroporosa com um diâmetro médio de
10 poro na faixa de 10.000 a 500.000 Angstroms e uma resistência ao esmagamento ou valor Chatillon de pelo menos 24 gramas por esfera;

b) alimentar a água do componente de resina para um sistema de osmose reversa ou um sistema de nanofiltração
15 para produzir água permeada; e

c) quando a limpeza química do componente de resina for recomendada, regenerar o componente de resina utilizando uma solução de uma substância química simples ou uma mistura de substâncias químicas para a regeneração ou
20 rejuvenescimento simultâneo do componente de resina.

18. Método, de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato de regenerar compreender recircular o regenerador químico recuperando o efluente do vaso contendo o componente de resina e reintroduzi-lo
25 no vaso para fazer repetidas passagens pelo componente de resina.

19. Método, de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato de o regenerador químico compreender uma solução de um íon cloreto, uma base
30 alcalina ou uma mistura de sal de cloreto e de uma base alcalina.

20. Método, de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato de o componente de resina compreender ainda pelo menos uma de resina de troca
35 aniônica baseada em matriz de poliestireno ou polímero acrílico; um meio impregnante de ferro ou contendo ferro; ou uma resina de troca catiônica tipo ácido forte.

21. Método, de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato de a resina macroporosa ser formada da polimerização de uma solução de (a) um monômero monoetilênico, (b) um monômero polietilênico, (c) um iniciador de radical livre e (d) 20-40 pph de agente formador de poro de poli(óxido de alquilenos) ou uma mistura de 20-40 pph de agente formador de poro de poli(óxido de alquilenos) e tolueno.

22. Método para tratar água contendo sílica dissolvida, caracterizado pelo fato de compreender:

a) alimentar água para um vaso contendo um componente de resina, sendo que o componente de resina compreende um meio impregnante de ferro ou contendo ferro que é um óxido de ferro ligado a uma resina de troca iônica;

b) alimentar a água do componente de resina para um sistema de osmose reversa, um sistema de nanofiltração, uma unidade de desmineralização, uma torre de resfriamento, ou uma caldeira; e

c) quando a limpeza química do componente de resina for recomendada, regenerar o componente de resina com uma solução alcalina ou uma solução alcalina e de salmoura.

23. Sistema de tratamento de água, caracterizado pelo fato de compreender:

um componente de resina, que compreende uma resina macroporosa com um diâmetro médio de poro variando de 1.000 a 500.000 Angstroms e uma resistência ao esmagamento ou valor Chatillon de pelo menos 24g/esfera (diâmetro da esfera 710 μ m); e

uma ou mais de uma resina de troca aniônica baseada em matriz de poliestireno ou de polímero acrílico; um meio impregnante de ferro ou contendo ferro; ou uma resina de troca catiônica tipo ácido forte;

em conexão fluida com uma membrana de osmose reversa ou uma membrana de nanofiltração,

sendo que o componente de resina pode ser regenerado utilizando uma solução simples de regenerador químico.

24. Sistema, de acordo com a reivindicação 23,

caracterizado pelo fato de a resina macroporosa ser sulfonada e compreender uma resina de troca catiônica tipo ácido forte ou sendo que a resina macroporosa é clorometilada e então aminada, e compreende uma resina de
5 troca aniônica básica.

25. Sistema, de acordo com a reivindicação 23, caracterizado pelo fato de o componente de resina reduzir o Índice de Densidade de Sedimentos (SDI) da água em pelo menos 20%, o teor de sílica dissolvida da água tratada em
10 pelo menos 20%, ou o teor de carbono orgânico total (TOC) da água tratada em pelo menos 20%.

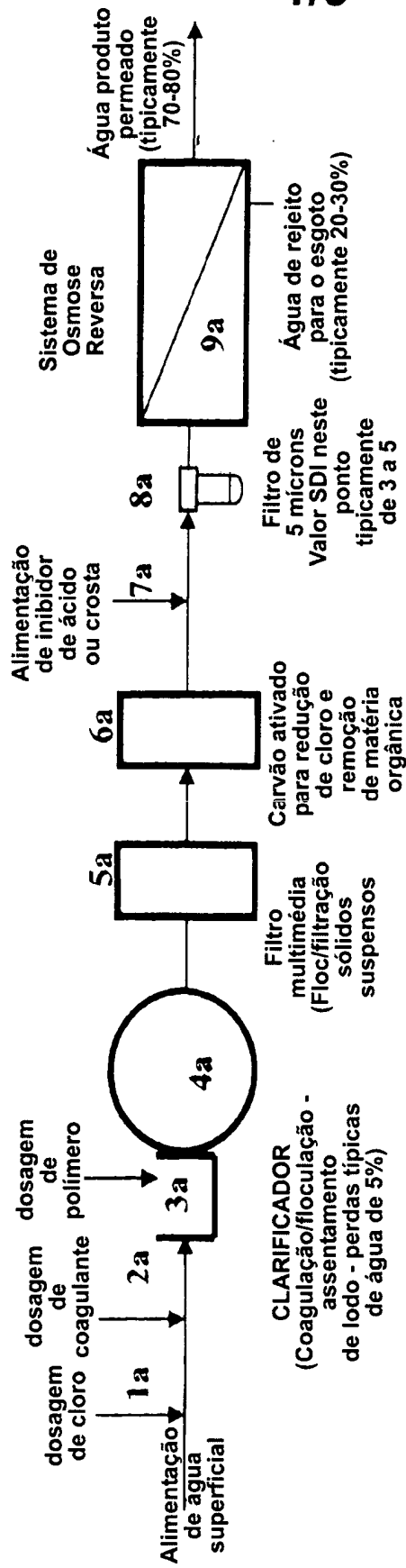


FIG.1

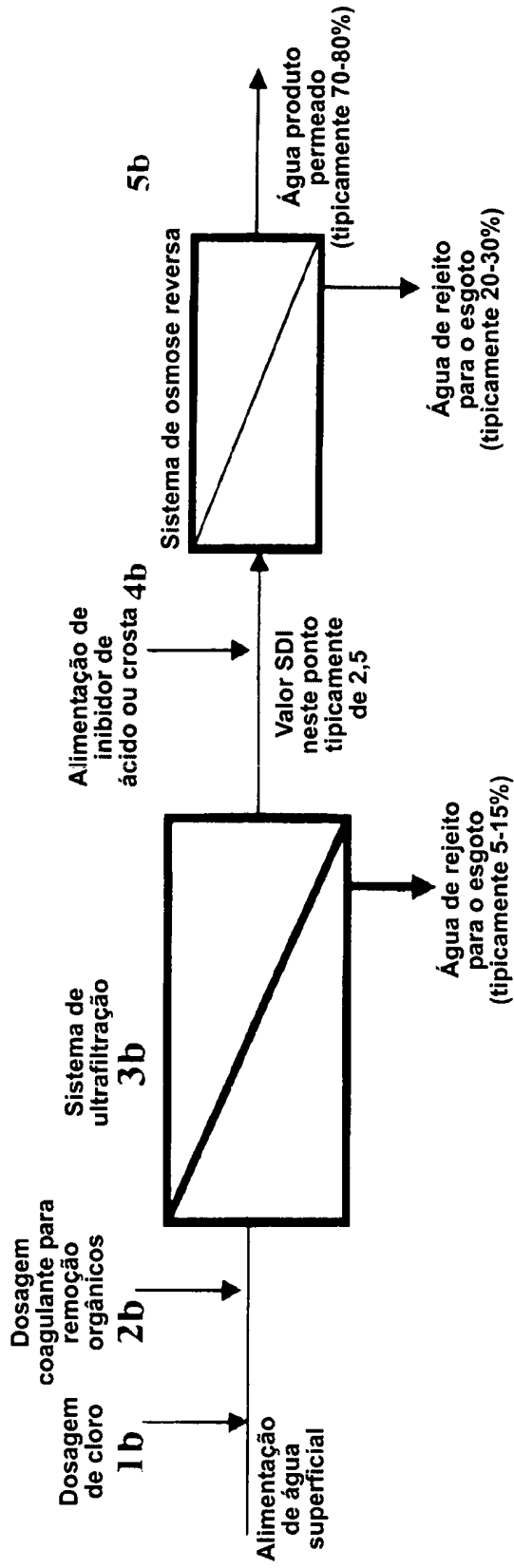


FIG.2

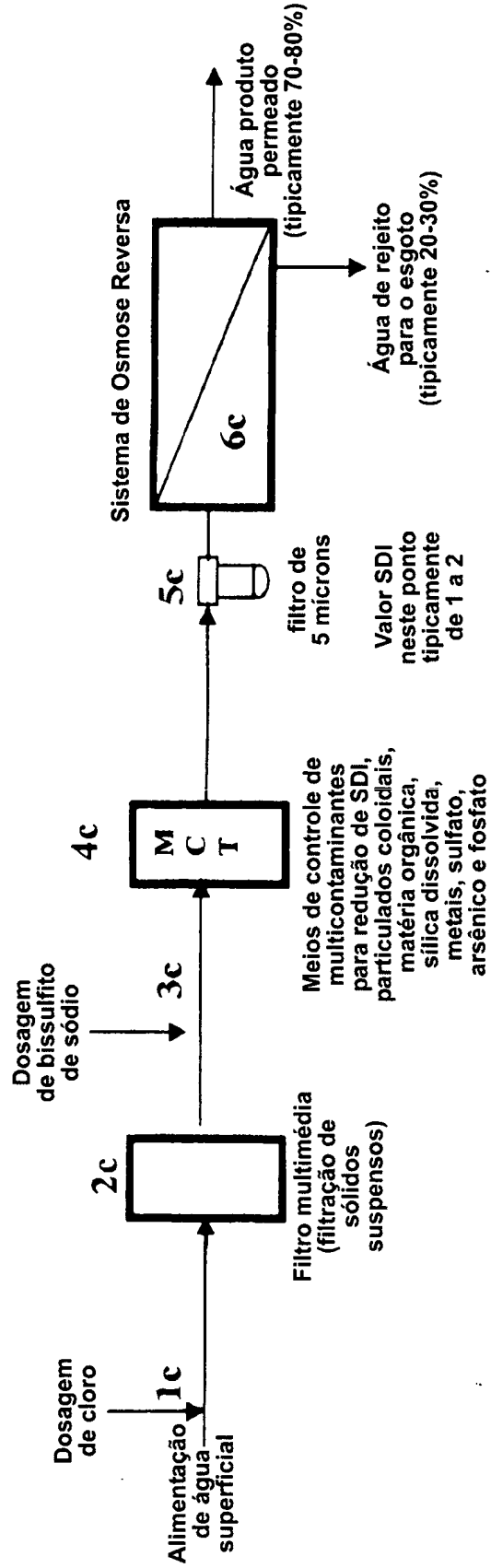


FIG.3

4/9

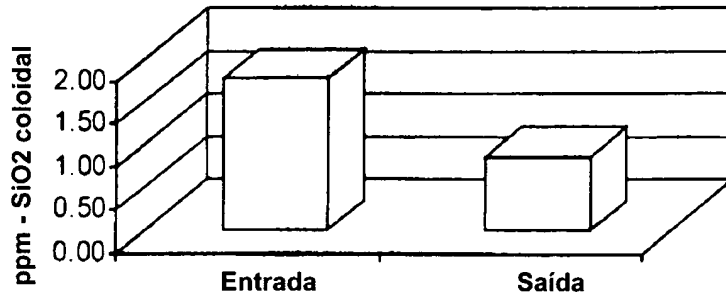


FIG.4

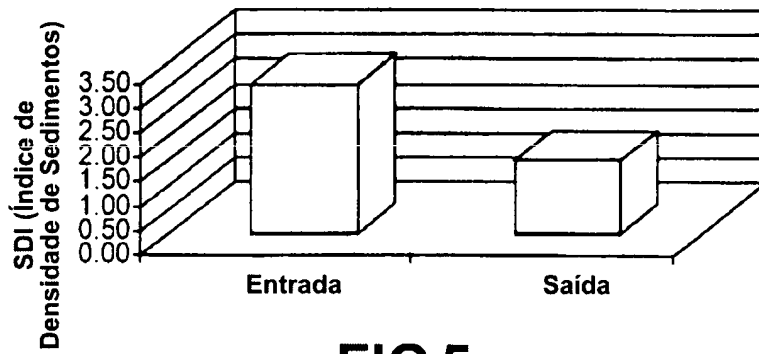


FIG.5

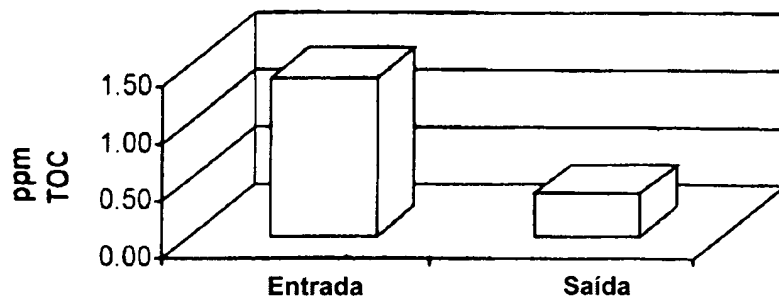


FIG.6

5/9

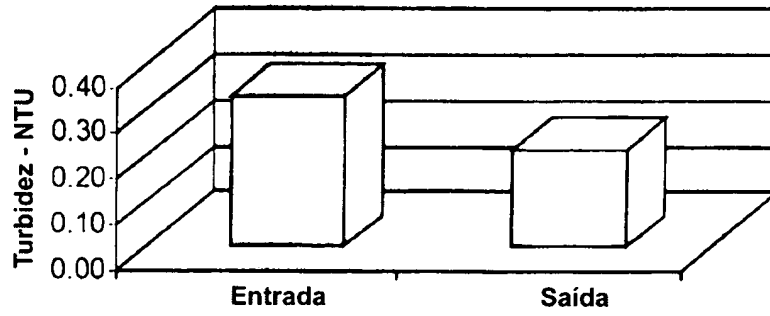


FIG.7

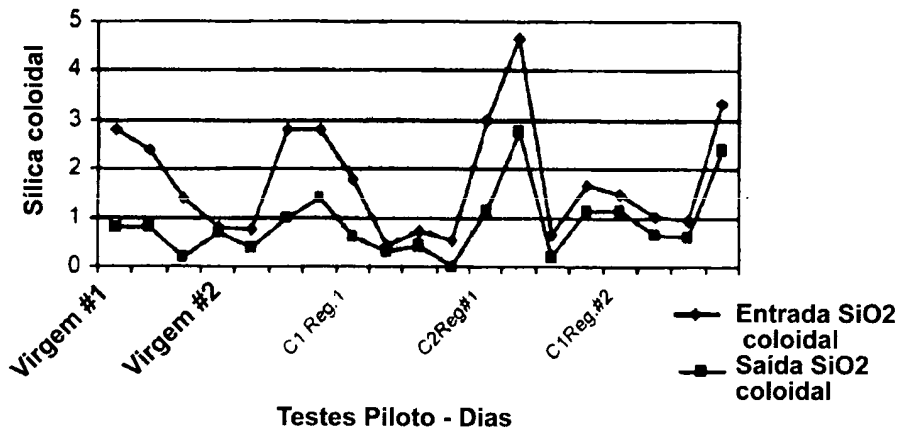


FIG.8

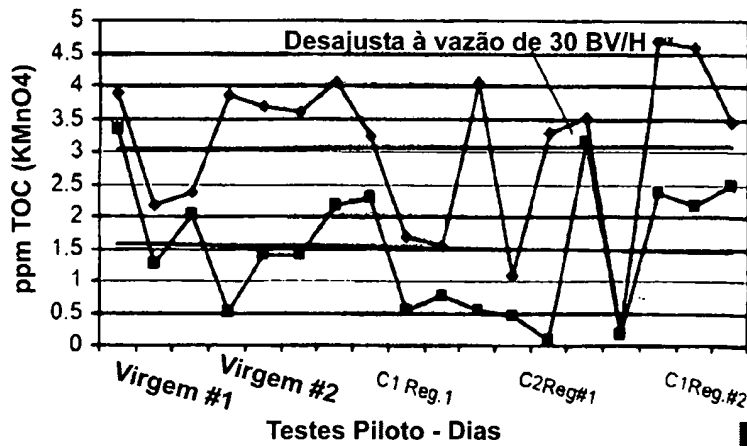
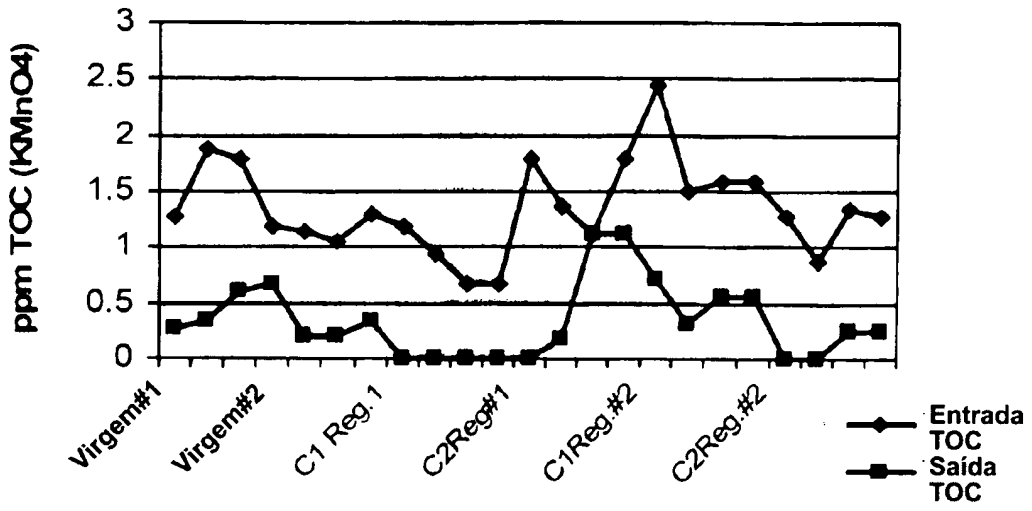
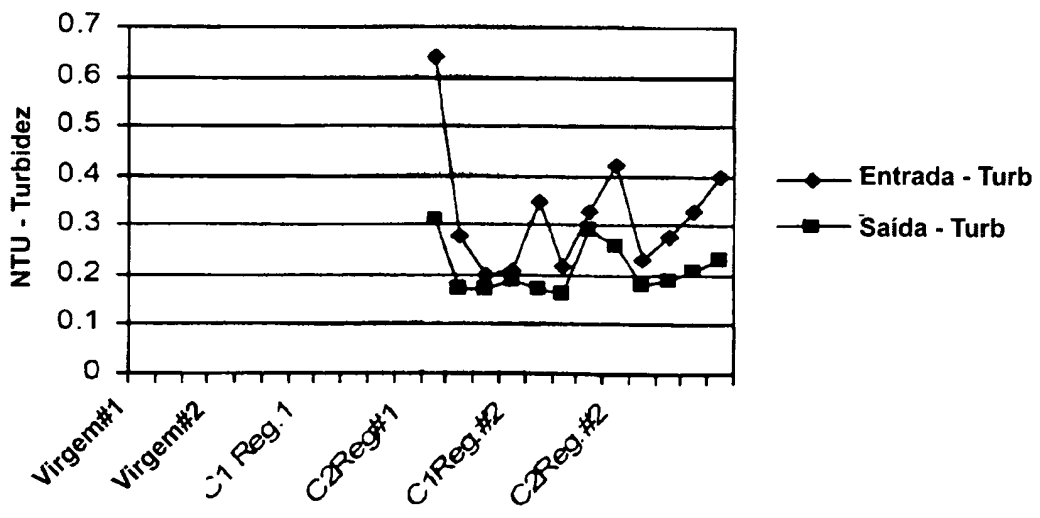


FIG.9



Testes Piloto - Dias

FIG.10



Testes Piloto - Dias

FIG.11

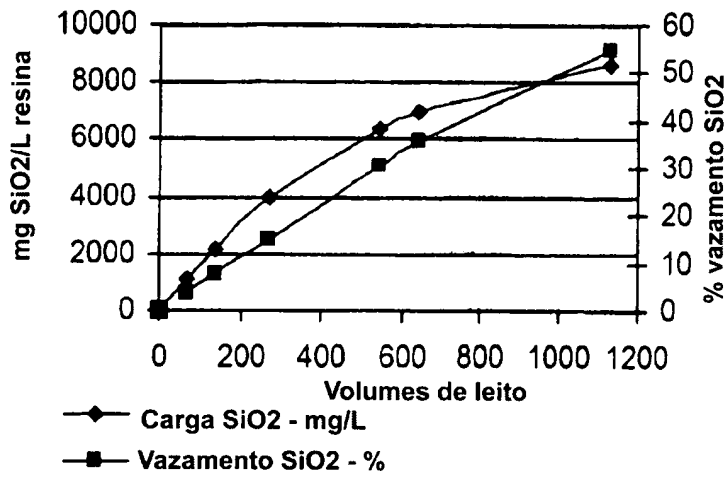


FIG.12

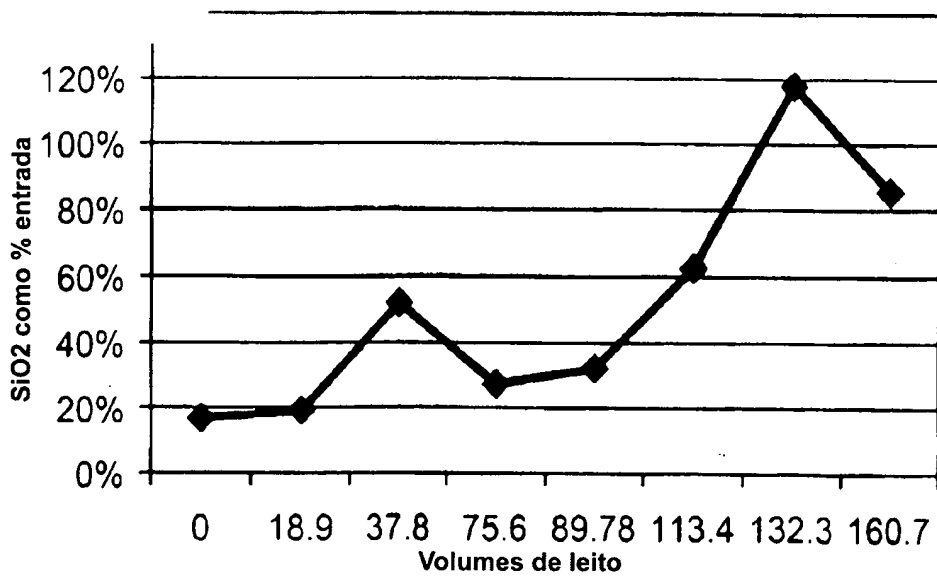


FIG.13

8/9

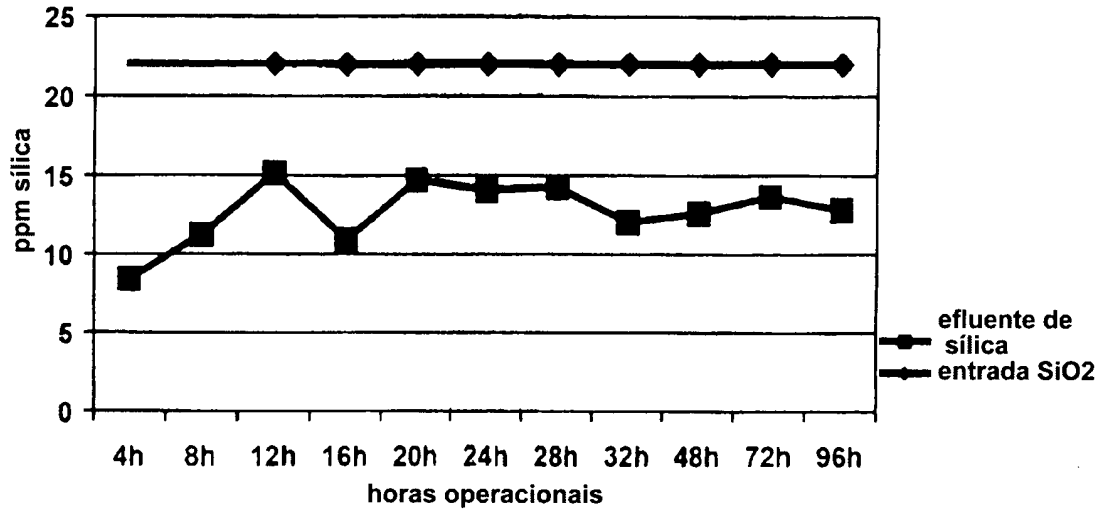


FIG.14

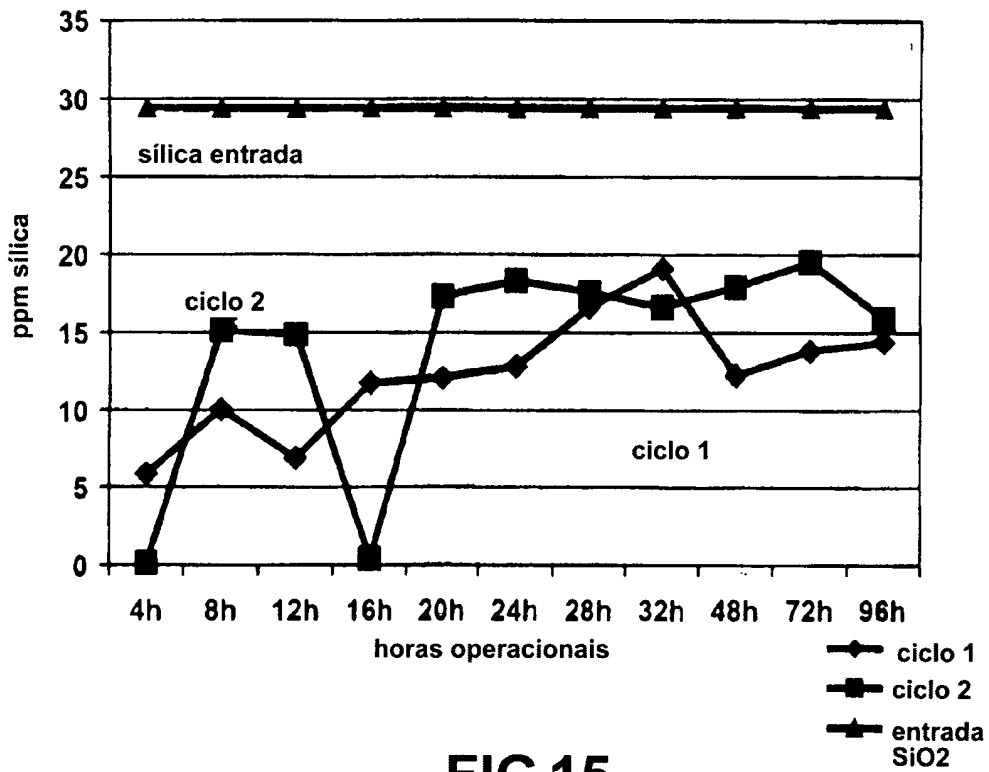


FIG.15

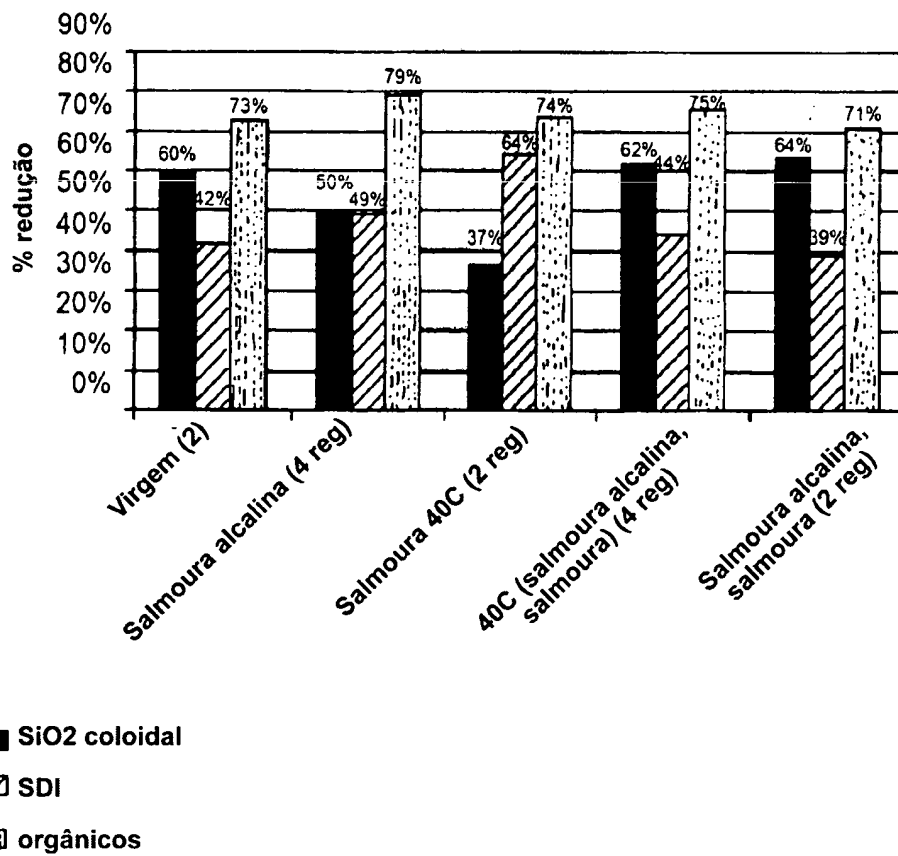


FIG.16

RESUMO

"MÉTODO PARA PURIFICAR ÁGUA, MÉTODO PARA TRATAR ÁGUA CONTENDO SÍLICA DISSOLVIDA E SISTEMA DE TRATAMENTO DE ÁGUA".

- 5 A presente invenção provê um novo método e sistema de purificação de água utilizando osmose reversa. Em particular, a presente invenção provê métodos e sistemas de purificação de água utilizando uma resina de troca iônica e meios adsorventes para o pré-tratamento de água
- 10 alimentada para um sistema de tratamento de osmose reversa, onde o pré-tratamento reduz a incrustação biológica de ou os depósitos ou ataque químico sobre as superfícies e passagens de membrana. Especificamente, utiliza-se uma resina macroporosa tendo um diâmetro médio
- 15 de poro na faixa de 1.000 a 500.000 Angstroms e uma resistência ao esmagamento ou valor Chatillon de pelo menos 24g/esfera (diâmetro da esfera 710 μ m).