



Thais de Lima Alves

**Estudo da formação de incrustações inorgânicas em
membranas de nanofiltração utilizadas em processos de
dessulfatação**

Tese de Doutorado

Tese apresentada como requisito parcial para
obtenção do título de Doutor pelo Programa de Pós-
Graduação em Ciência dos Materiais e Metalurgia do
Centro de Tecnologia da PUC-Rio.

Orientadores: Olavo Barbosa Filho
Ronaldo Nobrega

Rio de Janeiro, 10 de abril de 2006



Thais de Lima Alves

**Estudo da formação de incrustações
inorgânicas em membranas de nanofiltração
utilizadas em processos de dessulfatação**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais e Metalurgia do Centro de Tecnologia da PUC-Rio. Aprovado pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Olavo Barbosa Filho

Orientador

Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia – PUC-Rio

Prof. Lídia Yokoyama

Departamento de Processos Inorgânicos – Escola de Química - UFRJ

Prof. Gandhi Giordano

Departamento de Engenharia Sanitária– UERJ

Dr. Marcos Henrique de Pinho Maurício

Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia – PUC-Rio

Prof. Francisco José Moura

Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia – PUC-Rio

Prof. José Eugênio Leal

Coordenador Setorial do Centro Técnico e Científico

Rio de Janeiro, 10 de abril de 2006

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, da autora e do orientador.

Thais de Lima Alves

Graduação em Engenharia Química na Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro concluída em 1999. Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros pelo Instituto de Macromoléculas Eloísa Mano (UFRJ) concluído em 2001.

Ficha Catalográfica

Alves, Thais de Lima

Estudo da formação de incrustações inorgânicas em membranas de nanofiltração utilizadas em processos de dessulfatação / Thais de Lima Alves ; orientadores: Olavo Barbosa Filho, Ronaldo Nobrega. Rio de Janeiro : PUC-Rio, Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, 2006.

210 f. : il. (col.) ; 30 cm

Tese (Doutorado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia.

Inclui referências bibliográficas.

1. Ciência dos Materiais e Metalurgia – Teses.
2. Membranas. 3. Nanofiltração. 4. Dessulfatação. 5. Incrustação. 6. Incrustação inorgânica. I. Barbosa Filho, Olavo. II. Nóbrega, Ronaldo. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia. III. Título.

CDD:669

Aos amores da minha vida: minha filha Beatriz,
meu marido Nixon, minha mãe Alvarina e minha avó Rosa

Agradecimentos

Aos meus orientadores Olavo Barbosa Filho e Ronaldo Nobrega.

À FAPERJ e à PUC-Rio, pelos auxílios concedidos.

Aos funcionários da PUC-Rio em especial aos amigos Luzinete e Amrildo, por TUDO.

Ao professor Francisco Moura pela força e amizade.

Aos amigos da PUC: Jô, Ysrael, Guadalupe, Otávio e Ana pela força, carinho e amizade e aos demais pela convivência e por dividirem importantes e felizes momentos!

Ao PAM/PEQ/COPPE/UFRJ por disponibilizar toda estrutura para realização da etapa experimental do trabalho.

Ao amigo Roberto (Bob) pela dedicação a mim e ao equipamento que ele ajudou a montar e cuidar durante todo tempo dos experimentos.

Aos amigos do PAM: Alexandre, Aline, Carol, Dani, Fernanda, Gabi e Luzia que ajudaram a transformar até os momentos mais difíceis em inesquecíveis!

Às amigas Aline, Carol, Dani e Luzia um agradecimento especial por terem ajudado a “pilotar” o equipamento em muitas ocasiões!

Às amigas do IEN: Celina, Edna e Renata, pela colaboração nas caracterizações por cromatografia de íons e mais ainda pelo apoio, palavras de incentivo e amizade.

Aos amigos Otávio e Mona por estarem sempre dispostos a ajudar.

À professora Renata Salomão que apesar da falta de tempo conseguiu me ajudar com algumas imagens da membrana no microscópio de força atômica.

Ao Carlos André (NUCAT) pela ajuda com o XPS.

Ao professor Ricardo Michel pela colaboração.

À Bia (IMA/UFRJ) e Cecília(PAM) pela ajuda com o goniômetro.

Ao amigo Rodrigo pela colaboração e paciência.

Ao professor e amigo Cristiano por existir e me mostrar que sempre há um jeito!

Aos funcionários do PAM pela ajuda e acolhida.

À minha família pelo carinho e dedicação.

Resumo

Alves, Thais de Lima. Filho, Olavo Barbosa. **Estudo da formação de incrustações inorgânicas em membranas de nanofiltração utilizadas em processos de dessulfatação.** DCMM- PUC-Rio, 2006. 210p. Tese de Doutorado - Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Um problema inerente ao processo de separação por membranas, mais especificamente a nanofiltração(NF) é a perda de eficiência das membranas com o tempo de operação do sistema, que se deve, em grande parte, ao depósito ou adsorção de material na superfície e/ou poros das membranas. O desenvolvimento de incrustações faz com que o fluxo permeado diminua muito e torna necessário regimes freqüentes de limpeza que ocasionam uma acentuada diminuição na vida útil da membrana. Este estudo enfoca o comportamento de soluções salinas simples, binárias e multicomponentes submetidas a processo de nanofiltração com membrana comercial utilizada em processos de dessulfatação (NF-90-400- Dow) em módulo de placa e quadros com alimentação em fluxo cruzado, condições de pressão elevada e baixa vazão escolhidas de modo a favorecer a formação dos depósitos. A membrana selecionada para o estudo mostrou grande eficiência na eliminação de sulfato tanto para soluções simples como para soluções binárias, foi observado que variação na força iônica afeta a eficiência de remoção de sulfatos das correntes de alimentação e ainda que variações na diferença de pressão aplicada no processo utilizando água do mar sintética como solução de operação afetam de forma significativa as características de incrustação.

Palavras-chave

Membranas; nanofiltração; dessulfatação; incrustação inorgânica

ABSTRACT

Alves, Thais de Lima. Filho, Olavo Barbosa; **Inorganic fouling in Nanofiltration membranes during desulphatation process** DCMM- PUC-Rio, 2006. 210p. Tese de Doutorado- Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Fouling is a problem without a satisfactory solution in nanofiltration process. The fouling development causes low performance and reduction of the membrane time life. The aim of this work was to evaluate the behavior of salts significantly present in the sea water in fouling formation on the membrane surface. A commercial nanofiltration membrane (NF-90-400), which was developed for sulphates removal process, was particularly investigated. The permeation experiments with sulphates solution were carried out during seven days; permeate flux and effluent conductivities were monitored. Temperature, transmembrane pressure, concentration, and flow velocity of the feeding solution were kept in 25°C, 30 bar, 4.000 mg/L, and 0,030 m/s, respectively. The selected membrane showed great efficiency in the sulphate elimination for simple solutions and for binary solutions, it was observed that variation in the ionic force affects the efficiency of sulphates removal. Variations in ΔP when the solution of work was synthetic sea water affects in a significant way the incrustation characteristics.

Keywords

Membrane, nanofiltration, fouling, inorganic fouling

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	19
2 MEMBRANAS.....	23
2.1. Processos comerciais de separação por membranas.....	24
2.2. Modos de operação dos PSM.....	27
2.3. Características básicas das membranas de nanofiltração.....	28
2.3.1. Peculiaridades das membranas de NF.....	33
2.3.1.1. Parâmetros de caracterização das membranas de NF relacionados às propriedades de transporte.....	35
2.3.1.2. Parâmetros de caracterização das membranas de NF relacionados à morfologia.....	36
2.3.1.3. Parâmetros de caracterização das membranas de NF relacionados a carga.....	37
3 ÁGUA DO MAR.....	40
3.1. Interações iônicas na água do mar.....	43
4 INCRUSTAÇÃO.....	47
4.1. Polarização de concentração.....	47
4.2. Tipos de incrustação.....	49
4.3. Mecanismos de formação de incrustações.....	54
4.4. Cristalização.....	55
4.5. Trabalhos desenvolvidos na área.....	56
5 MODELOS MATEMÁTICO.....	63
5.1. Modelo do filme.....	66
5.2. Modelo das resistências em série.....	67
5.3. Modelo osmótico.....	69
5.4. Adequações dos modelos para a nanofiltração.....	69
6 . DESSULFATAÇÃO POR NANOFILTRAÇÃO.....	72
6.1. Dessulfatação de água para injeção em poços de petróleo....	73
6.2. Trabalhos desenvolvidos na área.....	75
7 OBJETIVOS.....	98
7.1. Objetivos.....	98
8 MATERIAIS E MÉTODOS.....	99
8.1. Equipamentos utilizados.....	99
8.1.1. Sistema de nanofiltração.....	99
8.1.2. Outros equipamentos.....	99

8.2. Seleção da membrana de nanofiltração.....	102
8.3. Reagentes utilizados.....	103
8.4. Procedimento experimental.....	104
8.5. Métodos instrumentais.....	105
8.5.1. Cromatografia de íons.....	110
8.5.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	110
9 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	114
10 CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	138
11 REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	143

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Representação esquemática de um processo de separação por membranas.....	23
Figura 2.2 - (a e b) - Modelo esquemático das diferentes formas de operação dos PSM (filtração convencional e filtração tangencial).....	28
Figura 2.3 - Publicações sobre UF, NF e OI de 1992-2002 (base de dados Web of Science).....	32
Figura 2.4 - Representação esquemática da origem do efeito Donnan...37	
Figura 3.1 - Abundância relativa dos principais sais presentes na água do mar.....	40
Figura 4.1 - Representação esquemática do fenômeno de polarização de concentração.....	47
Figura 4.2 - Fluxo em função do tempo. Distinção entre fouling e polarização de concentração.....	49
Figura 4.3 - Mecanismos de formação de incrustação.....	50
Figura 4.4 - Protocolo típico usado no estudo de fouling (adaptado de Kilduff et al.(2000)).....	53
Figura 4.5 - Mecanismos de formação de depósitos em membranas de NF (Lee e Lee, 1999).....	57
Figura 4.6 - Declínio do fluxo permeado durante a NF de CaSO ₄ como função da velocidade de fluxo cruzado. (T=250C; IS= 2,4; P=10 bar; J _w =60 L/m ² h) (Lee e Lee, 1999).....	59
Figura 4.7 - Solubilidade do sulfato de cálcio em água em função da temperatura.....	61
Figura 5.1 - Representação esquemática do modelo do filme.....	66
Figura 5.2 - Ilustração do modelo das resistências.....	68
Figura 6.1 - Efeito da variação da pressão na rejeição de íons presentes em solução de água do mar artificial (Tsuru et al, 1991).....	78
Figura 6.2 - Avaliação da rejeição de íons em função da pressão aplicada (T=200C) (Bannoud, 2000).....	79
Figura 6.3 - Variação da rejeição de magnésio em função da temperatura da alimentação(P=5 bar) (Bannoud, 2000).....	80

Figura 6.4 - Influência da pressão nas características de fluxo permeado das soluções não eletrolíticas de glicose e lactose (50 Kg/m ³)(Pontalier et al., 1997).....	84
Figura 6.5 - Influência da pressão nas características de rejeição das soluções salinas simples (NaCl e MgSO ₄)na membrana de 100Da. (C=20mM e V _{fc} = 0,7 m/s) (Pontalier et al., 1997).....	85
Figura 6.6 - Influência da pressão nas características de rejeição das soluções salinas simples (NaCl e MgSO ₄) na membrana de 400Da. (C=20mM e V _{fc} = 0,7 m/s) (Pontalier et al., 1997).....	85
Figura 6.7 - Variação do fluxo permeado em membrana comercial de NF (DS5 DK) em função da variação da concentração da alimentação (NaCl) e da pressão transmembrana (Koyuncu, 2003).....	90
Figura 6.8 - Unidade de filtração com fluxo frontal (Krieg et al., 2004).....	92
Figura 6.9 - Características de rejeição das soluções sem carga como função dos tamanhos dos solutos (P=20 bar) (Krieg et al., 2004).....	93
Figura 6.10 - Influência da variação da concentração de NaCl no fluxo permeado como função da diferença de pressão(Krieg et al., 2004).....	95
Figura 6.11 - Fluxo em função da rejeição do ânion para diferentes concentrações de NaCl (Krieg et al., 2004).....	96
Figura 8.1 - Esquema simplificado do sistema de nanofiltração montado para o desenvolvimento do trabalho.....	99
Figura 8.2 - Foto do sistema de nanofiltração supra citado.....	100
Figura 8.3 - Bomba de diafragma de alta pressão Omel NSP-2.....	101
Figura 8.4 - Célula em aço Inox utilizados nos experimentos de nanofiltração.....	101
Figura 8.5 - Adaptações feitas no sistema com objetivo de melhorar seu desempenho.....	106
Figura 8.6 - Sistema de destilação, microfiltração e desmineralização utilizado para preparação da água consumida em diferentes etapas dos experimentos.....	107
Figura 8.7 - Esquema de classificação de regiões das membranas.....	91
Figura 8.8 - Modelo esquemático do funcionamento de um cromatógrafo de íons.....	110

Figura 9.1 – Gráfico de permeabilidade hidráulica da membrana NF-90-400 construído com os valores médios de fluxo permeado obtidos variando-se a pressão de operação em pequenos intervalos de tempo.....	115
Figura 9.2 - Comparação da variação do fluxo permeado com a pressão para água e soluções salinas de NaCl 300 e 3000 mg/L.....	116
Figura 9.3 – Comparação da variação do fluxo permeado com a pressão para diferentes soluções de cloretos (4000 mg/L).....	117
Figura 9.4 - Comparação entre o comportamento do fluxo permeado dos experimentos com soluções simples de sulfatos ($MgSO_4$, Na_2SO_4 e K_2SO_4).....	119
Figura 9.5 – Variação do fluxo permeado nas duas primeiras horas de experimento com alimentação de $CaSO_4$ 4000 mg/L.....	102
Figura 9.6 – Comparação do comportamento do fluxo permeado com o tempo para soluções de $MgSO_4$ com diferentes concentrações do sal e em presença de NaCl.....	104
Figura 9.7 - Micrografias (aumento de 10000 X) da superfície das membranas utilizadas nos testes com diferentes concentrações de soluções de sulfato. (a) solução de $MgSO_4$ 1650 mg/L, (b) solução de $MgSO_4$ 1650 mg/L (c) solução de $MgSO_4$ 3000 mg/L (d) solução de $MgSO_4$ 4000 mg/L (e) $MgSO_4$ 3000 mg/L + NaCl 3000 mg/L (f) $MgSO_4$ 4000 mg/L + NaCl 24530 mg/L.....	107
Figura 9.8 - Variação do fluxo permeado nas duas primeiras horas de experimento com alimentação de $CaSO_4$ 4000 mg/L.....	109
Figura 9.9 – Micrografias da membrana seca após experimento com solução de $CaSO_4$ 4000 mg/L.....	110
Figura 9.10 - Morfologia monoclinica do cristal de gipsita.....	110
Figura 9.11 – Micrografia da região da membrana onde foi feito EDS para confirmação da composição do depósito formado e respectivo espectro de EDS.....	111
Figura 9.12 - gráfico comparativo de $J_p \times t$ para as soluções de Na_2SO_4 com e sem NaCl.....	112
Figura 9.13 - Micrografias das membranas secas após experimento com solução de Na_2SO_4 com e sem a presença de NaCl (respectivamente).....	113

Figura 9.14 -. Comparação do comportamento de $J_p \times t$ para experimentos com solução simples de K_2SO_4 e do sal em presença de diferentes concentrações de NaCl.....	114
Figura 9.15 -Micrografias das membranas secas após experimento com solução de K_2SO_4 com e sem a presença de NaCl (respectivamente).....	115
Figura 9.16 - Comportamento do fluxo permeado no decorrer do tempo de experimento utilizando solução de água do mar sintética.....	116
Figura 9.17 - Micrografias da superfície das membranas utilizadas nos testes com água do mar sintética. (a) aumento de 100X (b) aumento de 1000X (c) aumento de 10000X (d) aumento de 4000 X.....	117
Figura 9.18 - - Micrografia da região da membrana onde foi feito EDS para confirmação da composição do depósito formado e respectivo espectro de EDS.....	118
Figura 9.19 - Comparação do comportamento do fluxo permeado nos experimentos com água do mar sintética variando-se a ΔP aplicada ao sistema.....	119

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Algumas características dos PSM que utilizam ?P como força motriz.....	26
Tabela 2.2 - Avaliação de membranas comerciais em 1972.....	29
Tabela 2.3 - Tabela comparativa dos valores de rejeição às diferentes espécies para OI, NF e UF.....	31
Tabela 2.4 - Métodos de caracterização de membranas de NF.....	34
Tabela 3.1 - Composição iônica da água do mar (Libes, 1992).....	41
Tabela 3.2 - Composição química da água do mar em ordem de abundância.....	43
Tabela 4.1 - Tipos de incrustação e os principais agentes causadores..	51
Tabela 6.1 - Concentração de alguma impurezas inorgânicas na água efluente da mina de ouro de Mponeng / África do Sul.....	81
Tabela 6.2 - Dados de fluxo permeado e rejeição a partir de soluções de sais simples em pH neutro (P= 5 bar).....	81
Tabela 6.3 - Características de retenção de compostos em pH neutro das membranas utilizadas no estudo (Manttari, 2002).....	82
Tabela 6.4 - Percentual de rejeição das membranas frente a soluções de lactose e glicose.....	84
Tabela 6.5 - Influência da composição da solução na rejeição de Cl- (Pontalier et al., 1997).....	86
Tabela 6.6 - Influência da variação de concentração nas características de rejeição das membranas (Pontalier et al., 1997).....	86
Tabela 6.7 - Influência da composição da solução na rejeição de Na+(Pontalier et al., 1997).....	86
Tabela 6.8 - Eficiência de separação(%) de íons mono e divalentes utilizando membranas de nanofiltração.....	87
Tabela 6.9 - Eficiência de separação de íons mono e divalentes utilizando eletrodialise.....	88
Tabela 6.10 - Rejeição (%) obtida nos experimentos com membranas NTR 7450 e UTC-60.....	88
Tabela 6.11 - Especificação das membranas de acordo com dados dos fornecedores.....	91
Tabela 6.12 - Dados de permeabilidade a água pura e porosidade das membranas.....	93

Tabela 6.13 – Propriedades dos solutos sem carga utilizados nas medidas de retenção.....	94
Tabela 6.14 – Valores de permeabilidade de solvente calculados a partir dos dados experimentais.....	95
Tabela 9.1 – Valores de rejeição e fluxo permeado calculados a partir dos dados experimentais.....	118
Tabela 9.2 – Valores calculados do coeficiente de transferência de massa (k), número de Peclet e difusividade.....	120
Tabela 9.3 – Valores dos raios hidratados dos íons.....	121
Tabela 9.4 –Valores de fluxo permeado nos experimento com soluções de diferentes concentrações de MgSO ₄	122

LISTA DE SÍMBOLOS e ABREVIATURAS

AI: água de injeção

AF: água de formação

AP: água de produção

d: difusividade

D: água destilada

DI: água deionizada

ED: eletrodialise

EDS: detector de energia dispersiva

Jp: Fluxo permeado líquido ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)

K: coeficiente de transferência de massa

MEV: microscopia eletrônica de varredura

MF: microfiltração

NF: nanofiltração

OI: osmose inversa

P: pressão (bar)

PC: polarização de concentração

PSM: processo de separação por membranas

Q: Vazão ($L \cdot h^{-1}$)

Re: número de Reynolds

t : Tempo (s)

T: Temperatura ($^{\circ}C$)

UF: ultrafiltração

V_{fc} : velocidade de fluxo cruzado ($m \cdot s^{-1}$)

LISTA DE ANEXOS

ANEXO I – Curvas de calibração dos equipamentos e dimensões da célula de NF.....	156
ANEXO II – Codificação dos experimentos e tratamento matemático dos resultados experimentais.....	161
ANEXO III – Resultados das quantificações de das correntes de alimentação,permeado e concentrado pela técnica de cromatografia de íons.....	166
ANEXO IV – Micrografia ampliadas das membranas utilizadas no decorrer da etapa experimental do trabalho.....	176
ANEXO V –Parâmetros de análise do processo de nanofiltração, Detalhes sobre a preparação da água do mar sintética e normas ASTM utilizadas no trabalho.....	206