

10

Conclusões

- O estudo mostrou as alterações no comportamento do fluxo permeado para nanofiltração de soluções supersaturadas de sulfato de cálcio. O sulfato de cálcio mostrou ser um agente severo de incrustação, impactando fortemente a permeação através da membrana. Após 3 h de operação, o fluxo permeado apresentou queda em torno de 50%;
- A análise do desempenho do processo de filtração a partir da medição de indicadores de permeabilidade – coeficiente de transferência de massa, queda e recuperação do fluxo permeado - e seletividade – rejeição observada e real aos íons - mostrou ser adequada;
- Os resultados mostram valores de polarização da concentração crescentes com o tempo de operação e com as reduções do coeficiente de transferência de massa e do fluxo permeado para todos os ensaios realizados, o que está de acordo com a teoria do filme. Este efeito causa também um aumento nos valores do índice de supersaturação na superfície da membrana. O cálculo e a análise da evolução destes dados são fundamentais para compreender o fenômeno;
- Foram verificados valores de rejeição real significativamente maiores que os valores calculados de rejeição observada, o que é importante para se prever com maior acerto o comportamento da queda do fluxo devido à polarização de concentração e, conseqüentemente, devido à incrustação;
- As metodologias de cálculo utilizadas para se obter os valores dos indicadores Rejeição Real, Coeficiente de Transferência de Massa, Módulo de Polarização da Concentração e Supersaturação mostraram boa aplicabilidade. Tais parâmetros são ferramentas importantes para se prever com maior acerto o comportamento da queda do fluxo devido à polarização de concentração e, conseqüentemente, devido à incrustação;

- As técnicas de identificação dos mecanismos de redução do fluxo através das representações gráficas utilizando os modelos matemáticos baseados nas leis clássicas de bloqueio de filtração do modelo de Hermia apresentaram resultados coerentes muito próximos daqueles aperfeiçoados pelo modelo de Field para modo de fluxo tangencial, o que pode ser explicado pelas condições fluidodinâmicas de fluxo laminar dos ensaios;
- Para a nanofiltração, nas condições utilizadas, não houve a identificação de mecanismo predominante durante todo o período de operação. Há um estágio inicial da operação onde predomina o mecanismo de bloqueio de poros, seguido de alternância com bloqueio por formação de torta. A alternância entre os mecanismos pode ser interpretada como consequência da formação de espaços vazios da torta irregular - entendidos pelos modelos como novos poros que vão sendo obstruídos - gerada pela cristalização contínua na superfície, criando assim o efeito de membrana dinâmica secundária;
- A metodologia de análise da queda do fluxo pelo modelo de Koltuniewicz mostrou ser útil em alguns casos para a identificação dos mecanismos e da transição entre eles. Pela metodologia de análise do modelo de Koyuncu, conclui-se que, no estágio inicial da incrustação, após a polarização da concentração, quando o crescimento da torta é lento e sua contribuição para a resistência é pequena, há um bom ajuste dos dados experimentais com o mecanismo de bloqueio dos poros. No estágio final, o crescimento da espessura da torta altera o comportamento do fluxo, com a alternância entre o modelo de resistência da torta e o de bloqueio de poros;
- Entretanto, os modelos não se ajustaram perfeitamente aos dados experimentais em períodos mais longos de operação, evidenciando a necessidade de se buscar modelos de mecanismos próprios, com maior contribuição de um termo de sorção-difusão através do material da membrana;

- As imagens do período inicial de operação revelaram estruturas tridimensionais em forma de rosetas com a base em contato com a membrana, evidenciando a predominância do mecanismo de cristalização superficial, causada pela supersaturação na superfície da membrana. Já no período final, observou-se a formação de torta de cristais depositados na membrana, por ação combinada dos mecanismos de cristalização heterogênea e homogênea;
- A análise integrada das informações dos mecanismos, micrografias e indicadores nos indica que o aumento da supersaturação causou um aumento na velocidade de nucleação e um aumento discreto na velocidade de crescimento dos cristais, proporcionando um elevado grau de dispersão com partículas pequenas na fase inicial de operação, onde há a nucleação e cristalização superficial. Quando os cristais começam a se sobrepor, a velocidade de criação de sítios cristalinos se reduz, pois a superfície disponível se torna bastante ocupada e a cristalização ocorre sobre os núcleos, produzindo cristais maiores e uniformes que se depositam na superfície formando uma extensa e espessa torta;
- O estudo de inibição mostrou as influências dos antiincrustantes no comportamento da permeabilidade e seletividade da membrana. O agente modificador de superfície – SHMP - foi mais eficiente que o quelante – EDTA - na manutenção do fluxo e da rejeição, o que se deve ao mecanismo de ação do EDTA por complexação, limitado pela estequiometria da reação, diferentemente da ação sub-estequiométrica do SHMP. O desempenho ligeiramente superior ao EDTA na recuperação e ganho de fluxo, mostrou que o SHMP pode ter também uma ação dispersante significativa. Os indicadores de prognóstico de incrustação mostraram que os agentes impedem a polarização de concentração e a supersaturação na superfície da membrana até o esgotamento da sua ação inibidora. A rejeição ao cálcio foi maior com EDTA do que com SHMP, devido ao mecanismo de quelação do EDTA, levando à formação de complexos com os íons cálcio e dificultando sua passagem devido ao efeito estérico;

- As micrografias dos ensaios de inibição revelam que a ação do SHMP reduziu as dimensões dos cristais e deformou-os em cristais menos definidos, indicando fraca aderência à superfície da membrana. Os cristais não estão densamente aglomerados ou empacotados, são mais delgados e com porosidade significativa. A investigação elementar utilizando EDS não forneceu qualquer indício da presença de fósforo, constituinte do SHMP, nas estruturas cristalinas;
- As micrografias dos ensaios com EDTA também revelam que, ao contrário das formações típicas observadas nos ensaios de CaSO_4 sem inibidor ou com SHMP, não há uma predominância de formações cristalinas alongadas, e sim, observa-se a predominância de cristais monoclinicos em estágio inicial de crescimento, mostrando que o EDTA impediu o crescimento normal dos cristais sem deformar as suas estruturas;
- A observação de que não houve uma queda de fluxo permeado apreciável mesmo havendo uma significativa cobertura cristalina na superfície da membrana, contradiz a hipótese de que a queda de fluxo permeado está linearmente relacionada com a cobertura superficial dos cristais;
- O sistema de nanofiltração desenvolvido para a realização dos ensaios deste trabalho mostrou ser adequado, uma vez que o acompanhamento dos resultados experimentais confirma a sua capacidade de reprodutibilidade e repetibilidade;
- As informações adquiridas dos mecanismos de formação, de técnicas de caracterização e da avaliação de parâmetros termodinâmicos, fluidodinâmicos e de transporte de massa mostraram ser ferramentas de grande importância para se buscar as medidas mais eficientes e convenientes de controle e redução da incrustação inorgânica, a partir do entendimento de sua influência no comportamento do fluxo permeado.

10.1.

Sugestões para Futuros Trabalhos

- Investigar experimentalmente e conceitualmente outros agentes de incrustação e colmatção, e a influência do íon magnésio na cristalização e no comportamento do fluxo permeado;
- Investigar experimentalmente e conceitualmente outros agentes químicos de inibição, sinergias e seus mecanismos, tentando correlacioná-los com os impactos ambientais, sob a ótica dos chamados agentes químicos verdes;
- Investigar a influência do tipo de membrana, utilizando membranas de diferentes seletividades aos íons dos sais estudados;
- Simular a partir de modelagem computacional, as condições de fluxo para unidades industriais;
- Desenvolver um pequeno sistema cupom automatizado que opere em paralelo aos sistemas industriais de NF. Esse dispositivo poderia realizar as análises sistematizadas da incrustação, atuando como intertravamento da planta industrial antes de situações avançadas de incrustação ou atuando no controle de inibidores que retardem os efeitos de incrustação;
- Aprofundar o estudo de mecanismos de transporte de massa que governam o fluxo através das membranas de NF, considerando ambas as contribuições: convectiva e difusiva, o que poderia gerar um novo modelo de fluxo.