

1

Introdução

Os processos de separação com membranas (PSM) vêm tendo uma evolução tecnológica substancial nos últimos anos, apresentando boa eficiência e flexibilidade de aplicação e causando impactos tecnológicos e comerciais significativos. Na última década, o mercado mundial de PSM movimentou cerca de US\$15 bilhões/ano. Os grandes mercados são os de hemodiálise, microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose inversa (OI) para dessalinização e purificação de águas e efluentes [1,2]. Relatórios publicados recentemente projetam um crescimento no mercado de equipamentos e módulos de membranas de MF, UF, NF e OI, de US\$8,6 bilhões em 2011 para US\$12 bilhões em 2017, sendo US\$4,7 bilhões em equipamentos e US\$1,5 bilhões em membranas de NF e OI [3,4]. O parque de membranas instalado no Brasil teve um crescimento considerável nos últimos anos, impulsionado pelo aquecimento de setores econômicos como o de petróleo e gás, e maior aceitação dos clientes, devido, principalmente, à maior confiabilidade na assistência técnica e na manutenção, custos compatíveis e ao desenvolvimento de novas membranas com alta permeabilidade e rejeição a solutos [5-7].

A queda do fluxo permeado através da membrana com o tempo de operação é inerente a esses processos e o principal fator limitante de seu uso, por afetar a sua eficiência e envolver a troca do elemento filtrante de alto custo. Cerca de 10% do custo unitário total de uma planta industrial se devem às trocas de membranas - tempo médio de vida útil do elemento de 3 anos - e aos aditivos químicos [8-10]. De acordo com Koros et al. [11], o entupimento, colmatação ou *fouling* é o processo que resulta em perda do desempenho do meio filtrante devido à deposição de substâncias suspensas ou dissolvidas na sua superfície ou em seus poros. A colmatação das membranas limita a competitividade do processo devido ao aumento dos custos operacionais, provocados por um acréscimo na demanda de energia, na mão de obra de manutenção, na frequência de troca das membranas e nos aditivos químicos de inibição e limpeza.

A NF é um processo que utiliza o gradiente de pressão como força motriz e tem se desenvolvido rapidamente desde o aparecimento de membranas compostas de poliamida aromática com poros de cerca 1 nanômetro (10^{-9} m). Por não necessitar de pressões de operação tão elevadas e apresentar maior produtividade de fluxo permeado que a OI, além de proporcionar uma seletividade peculiar, a NF se mostra atrativa para as mais variadas aplicações. Algumas das áreas que vêm apresentando maior interesse na sua utilização envolvem o tratamento de águas salinas e salobras, e efluentes líquidos para o uso e reúso industrial [12-15]. No Brasil, uma das aplicações mais importantes da NF atualmente é na indústria de petróleo, mais especificamente na dessulfatação de águas marinhas para injeção em poços marítimos, em processos de recuperação secundária. Devido à elevada rejeição ao sulfato e baixa rejeição aos cloretos de sódio e potássio de algumas membranas de NF, é possível reduzir os efeitos maléficos da presença do sulfato e da ausência de salinidade da água de injeção nos reservatórios [16, 17].

Os maiores empecilhos para a viabilidade econômica de projetos de sistemas de NF são os custos de energia e de reposição de membranas [18], tais entraves têm gerado uma demanda muito grande por estudos que esclareçam os parâmetros que mais influenciam na eficiência e economicidade do processo. Sabe-se que a colmatção é um dos fenômenos de maior relevância quando se busca entender e controlar os fatores limitantes da NF [19-29]. O sulfato de cálcio é um dos principais agentes de colmatção em sistemas de dessulfatação de águas marinhas para injeção em poços de extração de petróleo e abrandamento de águas subterrâneas salobras e duras para uso industrial por NF, por ser responsável por um dos seus tipos mais severos e resistentes: a incrustação inorgânica.

Apesar do vasto número de estudos que têm sido publicados sobre a queda do fluxo permeado devido à incrustação de sulfato de cálcio em membranas de NF, pouco ainda se sabe sobre os mecanismos de formação do fenômeno [30-35]. Este entendimento é fundamental para se buscar as medidas mais eficientes e convenientes de controle e redução de tal fenômeno. O presente trabalho visa estudar experimentalmente e conceitualmente os mecanismos envolvidos na geração e no tratamento por inibição química da incrustação inorgânica de sulfato

de cálcio em membrana de NF, utilizando modelos matemáticos de interpretação de tais possíveis mecanismos e técnicas de caracterização dos depósitos formados, tentando correlacioná-los com indicadores de desempenho do processo.