

## 6

### Inibição e Limpeza da Colmatação

O controle do processo a partir do conhecimento das características físicas e químicas da corrente de alimentação e do fluxo permeado, da escolha da membrana e do desenho da planta, da definição das condições fluidodinâmicas e da medição e acompanhamento dos indicadores de potencial de colmatação, define o nível de desempenho da NF. Contudo, visando melhorar a viabilidade da sua utilização em aplicações industriais mais intensivas, se faz necessário uma gestão mais abrangente do processo envolvendo um sistema mais complexo de técnicas de tratamento de inibição e limpeza, e acompanhamento por indicadores de desempenho do processo, conforme são discutidos a seguir.

#### 6.1

##### Inibição

Um dos métodos de tratamento de colmatação inorgânica incrustante em NF, relacionado com a solubilidade, é a inibição química. Este método consiste na adição de agentes inibidores, polieletrólitos orgânicos contendo grupos funcionais sulfonados, carboxilados ou fosfonados, e agentes quelantes ou complexantes como zeólitas e EDTA, na corrente de alimentação [159]. Os produtos comercializados como agentes inibidores de incrustações inorgânicas em NF/OI são, predominantemente, formulações de misturas envolvendo polifosfatos, fosfonatos, policarboxilatos e quelantes, os quais elevam o valor limite do produto iônico de precipitação de carbonatos e sulfatos – mantendo  $PI < K_{ps}$  [114]. Estudos científicos com inibidores de colmatação começaram há cerca de quatro décadas atrás com uma publicação de Vetter, 1972. Os antiincrustantes foram originalmente desenvolvidos para inibir incrustações em sistemas de águas de resfriamento e de caldeiras. Apesar do amplo e intenso uso de inibidores, o conhecimento científico do assunto ainda é limitado [8, 64, 160].

O desempenho de agentes antiincrustantes poliméricos depende dos grupos funcionais das moléculas, da massa molar e de suas densidades de carga, assim como da qualidade da solução de alimentação, incluindo pH e temperatura. Os limites de eficiência deles não estão determinados, assim como sua influência nas taxas de acumulação de colmatação durante a operação de sistemas de NF não estão quantitativamente definidos, sabe-se da importância de procedimentos corretos de adição dos inibidores, os quais são essencialmente dependentes do prognóstico e dos dados acumulados de colmatação no sistema. Vários caminhos para avaliação da eficiência dos inibidores vêm sendo elaborados. A grande diferença entre as abordagens experimentais dos vários autores pode ser explicada pela escolha, essencialmente empírica, de diferentes mecanismos de inibição.

Tem sido publicado que os mecanismos de inibição consistem na adsorção de moléculas do inibidor nos sítios ativos de crescimento do cristal na superfície da membrana retardando as fases de nucleação e de crescimento, e a taxa de cristalização heterogênea, mas não evitando a formação da colmatação [28, 114]. A inibição da colmatação inorgânica se baseia nos mecanismos a seguir (Figura 6.1):

- **Acidificação** - a redução do pH da solução através da adição de ácido diminui o produto iônico (PI) de alguns sais incrustantes, mantendo-o abaixo do limite de solubilidade ou produto de solubilidade (Kps), impedindo assim sua precipitação;
- **Quelação** - agentes quelantes ou sequestrantes agem através de reações de complexação. Eles possuem múltiplos sítios iônicos em suas estruturas moleculares. Os sítios negativos agem como ganchos eletricamente carregados que se ligam aos íons positivos da matéria inorgânica causadora de colmatação, formando um sal solúvel, inativando íons metálicos e impedindo-os de reagir com outros elementos e produzir precipitados;
- **Dispersão** – o agente dispersante adsorve em núcleos cristalinos ou na superfície de cristais deixando-os carregados eletricamente, de forma a repelir íons de mesma carga em solução responsáveis pelo desenvolvimento da cristalização;

➤ **Distorção Cristalina** – os agentes de distorção afetam as reações de ordenação e crescimento dos cristais, através da atração de grupos carregados negativamente com cargas positivas de núcleos cristalinos ou cristais, distorcendo o balanço iônico que propaga o crescimento do cristal, reduzindo a sua área superficial disponível para crescer, e produzindo uma estrutura irregular com pouca habilidade para formar uma incrustação severa;

➤ **Modificação do Hábito Cristalino** – alguns inibidores sub-estequiométricos ou *threshold* – necessitam de quantidades menores que as definidas pela relação estequiométrica para atingir sequencialmente múltiplos sítios dos cristais e potencializar seus efeitos - atuam na prevenção da precipitação de sais que ultrapassaram os seus limites de solubilidade e no processo de aglomeração ou nucleação do cristal aumentando a sua energia superficial e impedindo a precipitação de alguns sais.

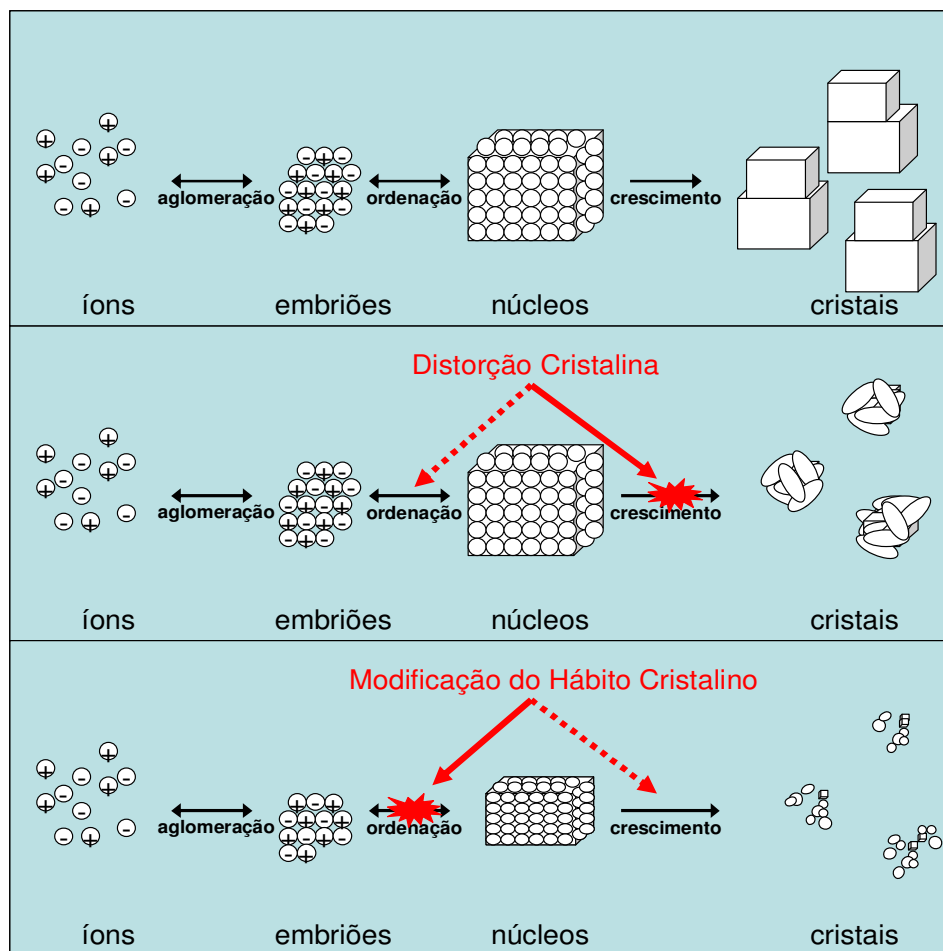


Figura 6.1: Mecanismos de inibição de cristalização [116].

A adição de dispersantes à base de ácido fosfórico, como o hexametáfosfato de sódio (SHMP), é responsável pela dispersão de colóides, carbonatos e sulfatos, atuando na prevenção da precipitação desses por supersaturação no módulo de membrana. O polifosfato  $(\text{NaPO}_3)_6$  ou SHMP foi o primeiro antiincrustante disponibilizado comercialmente para a indústria e é o inibidor subestequiométrico ou *threshold* de  $\text{CaSO}_4$  mais amplamente utilizado por oferecer bom desempenho e baixo custo. Dependendo da concentração dos íons cálcio e sulfato e do fator de concentração, geralmente, utiliza-se uma dosagem de 2-5 mg/L, prevenindo a precipitação do sulfato de cálcio em sistemas supersaturados em até 150% em relação ao limite de saturação. A funcionalidade antiincrustante em polifosfatos se deve à ligação O-P-(O)<sub>3</sub>, obtida através de reações de condensação do ácido ortofosfórico em formas lineares ou cíclicas. Polifosfatos cíclicos possuem fórmula geral como  $(\text{MPO}_3)_n$ , sendo M um cátion monovalente, enquanto os lineares possuem fórmula como  $\text{M}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$  [116, 161]. Os polifosfatos agem como sequestrantes de ferro, manganês e metais alcalino-terrosos como cálcio e magnésio, além de agirem também de forma subestequiométrica como modificadores de cristais com cálcio e magnésio. Teoricamente, 500 mg/L de SHMP seria suficiente para sequestrar 200 mg/L de cálcio como  $\text{CaCO}_3$ , entretanto, um dosagem de apenas 2-4 mg/L é suficiente para modificar o crescimento cristalino do  $\text{CaCO}_3$ . A maior limitação do SHMP se deve à eventual clivagem hidrolítica do grupo ativo O-P-P para a forma inativa ortofosfato ou hidrólise em presença de ar, formando fosfato inorgânico e possivelmente levando à precipitação de fosfato de cálcio. Entretanto, este inibidor ainda possui desempenho bastante similar quando comparado com os novos produtos, especialmente em aplicações de OI/NF em temperaturas de até 45 °C [8, 114].

Os organofosfonatos ou polifosfonatos são sais e ésteres de ácido fosfônico  $\text{H}_3\text{PO}_3$  ou  $\text{HPO}(\text{OH})_2$  que apresentam elevada solubilidade em água. Estes agentes possuem desempenho de inibição e dispersão superior para  $\text{CaCO}_3$  e similar para  $\text{CaSO}_4$ , em relação ao SHMP. Apesar de mais caros, possuem uma outra vantagem já que são mais resistentes à hidrólise, devido à maior estabilidade térmica das ligações C-P que os grupos fosfônicos formam, em relação às ligações

O-P-O dos polifosfatos. Mas, também podem formar depósitos de fosfato de cálcio.

Os inibidores policarboxilatos são caracterizados pelo grupo funcional  $-\text{COOH}$ , geralmente, polieletrólitos de ácido acrílico ou maleico de baixa massa molar. Devido a sua natureza aniônica, são bons quelantes de cátions multivalentes. Os poliacrilatos ou ácidos poliacrílicos (PAA) também possuem bom desempenho tanto na inibição como também na dispersão, via adsorção nos núcleos cristalinos, sendo mais eficazes que o SHMP. Os PAA com distribuição de elevadas massas molares apresentam melhor habilidade de dispersão. Entretanto, a superdosagem pode causar a sua gelificação e pode ocorrer precipitação com polieletrólitos catiônicos ou cátions multivalentes como alumínio e ferro. Misturas de inibidores combinam PAA de pesos moleculares baixos (2000-5000 Da) e elevados (6000-25000 Da) ou uma mistura de PAA de massas molares baixas e organofosfonatos, proporcionando um ótimo desempenho de dispersão e inibição, além de aceitável compatibilidade ambiental [161].

Os tratamentos de inibição devem ser bem planejados e geridos de forma a se evitar a sub ou superdosagem. A superdosagem pode causar precipitações, biocolmatação e complexos formados com íons de dureza, considerando o carbono orgânico presente como fonte de alimentação aos microorganismos. Além disso, a superdosagem representa desperdício ou custos adicionais sem necessidade, já que não melhora o desempenho do produto. Neste sentido, alguns fornecedores informam aos seus clientes sobre a importância de utilizar um *software* de otimização de dosagem para controlar o limite superior de saturação de agentes colmatantes com antiincrustantes. Tal limite baseia-se no fluxo concentrado com limite de saturação normal de 100% sem uso de inibidor. No caso de  $\text{CaSO}_4$ , o limite de saturação informado é 400% [114].

Wilf & Ricklis, 1983 [162]; e Amjad, 1985 [163], verificaram a estabilização do  $\text{CaSO}_4$  supersaturado em amostras de águas salobra e salina, respectivamente, com a adição de antiincrustantes em plantas de dessalinização por OI. Os poliacrilatos 0,5-0,7 mg/L e o SHMP 10-40 mg/L apresentaram os melhores resultados. Osta & Bakheet, 1987 [164], utilizaram a clarificação completa,

inibição por acidificação com ácido sulfúrico e por SHMP, e desinfecção com hipoclorito de sódio em plantas de dessalinização de água marinha por OI e observaram bons resultados. Pervov, 1991 [85], estudou a eficiência de medidas de controle de colmatação por  $\text{CaSO}_4$  em sistemas de OI utilizando SHMP 25ppm e ácido cítrico 2% como agentes de inibição e limpeza. O autor relatou que ambos os agentes aplicados apresentaram resultados satisfatórios em aos ensaios sem os agentes.

Luu, 1994 [165], avaliou seis diferentes formulações comerciais de antiincrustantes em sistema de OI de bancada para o tratamento de unidades militares móveis de purificação de água marinha sintética saturada em sulfato e carbonato de cálcio. Os melhores níveis de eficiência de inibição foram apresentadas pelos produtos formulados com ácido poliacrílico e organofosfonato. Gill, 1999 [166], estudou a eficiência de diferentes inibidores de incrustação de sulfatos de bário e cálcio, e carbonato de cálcio na dessalinização de água marinha sintética por OI. O inibidor poliamino poliéter metilenofosfonato (PAPEMP) apresentou os melhores resultados.

Tlili et al., 2003 [167], utilizaram SHMP, tripolifosfato (STTP) e poliacrilato de sódio (SPOA) como agentes inibidores de incrustação de carbonato de cálcio em OI de água subterrânea para avaliar os limites de eficiência de cada um através da concentração mínima de inibição. Os compostos apresentaram boa ação inibidora. Em 2006, Rahardianto et al. [107] e Shih et al. [168] analisaram o desenvolvimento da cristalização da gipsita, seu efeito na queda do fluxo e a eficácia de agentes antiincrustantes na dessalinização de água salobra em diferentes membranas de OI utilizando um método de diagnóstico quantitativo e análise de imagens digitais. Demonstraram experimentalmente o impacto adverso do alumínio no desempenho de agentes antiincrustantes através do tempo de indução da cristalização da gipsita em OI. Tzotzi et al., 2007 [127], Estudaram experimentalmente a formação de depósitos de carbonato de cálcio em membranas de OI e NF sem e com adição de várias formulações comerciais de agentes inibidores de incrustação, as quais mostraram boa eficácia.

Os inibidores mais utilizados em URS, na dessulfatação da água do mar por NF, geralmente, são o SHMP, fosfonatos e poliacrilatos, adicionados entre a desaeração e o módulo de permeação [46]. Santos et al., em 2008 [49], investigaram o desempenho de seis diferentes tipos de inibidores de  $\text{CaSO}_4$  para aplicação em URS e concluíram que a inulina metoxicarboxilada e o polivinilsulfonato foram mais eficientes.

Recentes avanços no desenvolvimento de inibidores estão relacionados ao uso de polímeros dendriméricos ou, simplesmente, dendrímeros, os quais formam estruturas tridimensionais bastante ramificadas, muito solúveis em água e ambientalmente amigáveis [114, 169].

## 6.2

### Tratamentos de Limpeza

A limpeza é o procedimento de remoção do material estranho à superfície, ao corpo da membrana e ao equipamento associado. A natureza da superfície influencia na taxa de deposição da substância causadora de colmatação ou colmatante, mas é a natureza desta substância e sua interação com o agente de limpeza que controlam o processo de limpeza. Uma diferença fundamental para outros materiais de contato reside no fato das membranas possuírem poros e serem feitas de superfícies relativamente ativas. Isto pode resultar em absorção e adsorção de compostos da corrente de alimentação. Considerável progresso tem sido feito nos últimos anos no sentido de se compreender as interações entre os agentes de colmatação, a membrana e as condições de operação durante a limpeza. A frequência da limpeza é um fator econômico crítico, já que influencia profundamente na vida útil de operação da membrana. De acordo com os fabricantes de membranas, os procedimentos de limpeza deveriam ter início quando ocorre alguma das seguintes condições [161]:

- Queda de 10-15% na quantidade do fluxo permeado;
- Queda de 10-15% na qualidade do fluxo permeado através do aumento de 10-15% na passagem de sais.

Os métodos de limpeza mais utilizados são: hidráulico e químico. A escolha do método depende da configuração do módulo, da resistência química da membrana, do tipo de agente causador da colmatção e dos custos envolvidos.

Os métodos de limpeza hidráulica incluem o sistema de fluxo invertido ou retrolavagem, a retrolavagem rápida ou *backpulsing*, o sistema de pressurização e despressurização alternada ou pulsação e o sistema de aspersão de ar. A inversão periódica do fluxo ou retrolavagem é prática comum na filtração. Ela é conduzida pelo bombeamento do permeado de volta ao canal de alimentação para remover o material depositado na superfície da membrana. Sua eficiência depende da natureza do depósito, depósitos muito gelatinosos e polarização por solutos dissolvidos são mais difíceis de serem removidos por esta técnica. Pode-se utilizar também a retroaspersão de ar pressurizado ao invés de líquido [170, 171].

Os métodos de limpeza química são os mais empregados e efetivos para a remoção da colmatção em NF/OI. Eles baseiam-se na adição de agentes químicos de limpeza, como ácidos, bases, detergentes ou surfactantes, enzimas, complexantes e desinfetantes ou oxidantes [13, 137, 172, 173]. Os agentes servem para solubilizar ou dispersar as substâncias causadoras da colmatção, o que pode envolver mecanismos de oxidação, hidrólise, complexação, solubilização, emulsificação, dispersão, quebra catalítica, dessorção e peptização (Tabela 6.1). Os agentes de limpeza química devem (i) dispersar e dissolver a colmatção; (ii) manter o colmatante disperso e dissolvido; (iii) evitar nova formação de colmatção; (iv) não atacar a membrana e outras partes do sistema; (v) desinfetar o sistema; (vi) ser facilmente removido do sistema; e (vii) ser estável durante o uso. Outros fatores como custos e segurança também são importantes [13, 72]. Os agentes de remediação ou limpeza química da membrana são soluções comumente empregadas na remoção de substâncias inorgânicas que obstruem as membranas, possuem baixo pH ou agentes quelantes. Desde que tais compostos inorgânicos são mais solúveis em soluções ácidas, uma solução de limpeza com baixo pH pode ser benéfica na remoção deles. Mesmo que o agente de colmatção não seja completamente dissolvido, o precipitado sólido pode ser parcialmente dissolvido a ponto de ser retirado da alimentação da unidade. O HCl é o mais usado para abaixar o pH das soluções de limpeza. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> deve ser evitado para que o aumento



da concentração de sulfato não forme depósitos com a formação de sulfato insolúvel. O HF deve ser usado em casos de colmatação por polimerização de sílica, notando-se que o ácido fluorídrico é extremamente perigoso e deve ser usado com muito cuidado. Utiliza-se também  $\text{HNO}_3$  e  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Todos os tipos de membranas possuem limites de pH, os quais mudam de acordo com a temperatura da solução de limpeza.

Tabela 6.1: tipos de colmatação e seus tratamentos químicos.

TIPO DE COLMATAÇÃO	TRATAMENTO QUÍMICO
Coloidal	complexação com agentes quelantes (EDTA, ácido cítrico), polifosfatos, dissolução ácida ( $\text{HCl}$ , $\text{H}_3\text{PO}_4$ ).
Incrustação	dissolução ácida ( $\text{HCl}$ , $\text{HNO}_3$ , $\text{HF}$ ), complexação com agentes quelantes (EDTA, ácido cítrico), polifosfatos.
Orgânica	pH elevado ( $\text{NaOH}$ ), detergentes, enzimas, quelantes, polifosfatos, etanol.
Biocolmatação	biocidas (cloração, ozonização, $\text{H}_2\text{O}_2$ , metabissulfito), pH elevado ( $\text{NaOH}$ ), detergentes (SDS), enzimas.

Conforme mencionado anteriormente, os agentes quelantes polidentados agem através múltiplos sítios iônicos que se ligam aos íons positivos da matéria inorgânica causadora de colmatação. O ácido cítrico, o NTA (ácido nitrilotriacético) e o EDTA (ácido etilenodiamintetracético ou  $\text{CH}_4\text{N}_2(\text{CH}_2\text{COONa})_4$ ) são agentes quelantes comuns. Ácido cítrico é utilizado para remoção de ferro e EDTA pode remover sais de ferro, alumínio, zinco, cobre, manganês, magnésio, cálcio, bário e estrôncio [44, 85, 116, 117]. Agentes quelantes geralmente são usados em faixa de pH neutro até muito ácido, assegurando que os sítios negativos das moléculas quelantes se mantenham ionizadas até que haja a quelação. Geralmente, observa-se que, enquanto agentes alcalinos recuperam o fluxo, os quelantes ou complexantes aumentam o fluxo, conforme observado por Liikanen et al. [174]. Entretanto, Madaeni et al, 2001 [74], utilizaram vários agentes de limpeza para remoção de colmatação formada basicamente por  $\text{CaSO}_4$ , em membranas de UF de água pré-tratada. Os hidróxidos

de sódio e potássio foram mais eficientes do que os ácidos nítrico, clorídrico e fosfórico. A combinação de EDTA, dodecil sulfato de sódio (SDS) e NaOH apresentou os melhores resultados de remoção da colmatção e recuperação do fluxo. Diferentemente do precipitado de  $\text{CaCO}_3$ , que também pode ser dissolvido por ácidos, o  $\text{CaSO}_4$  somente pode ser dissolvido com EDTA [23].

Nas reações de complexação, o EDTA é um ácido que atua como ligante hexadentado, ou seja, possui seis átomos doadores e pode complexar o íon metálico em seis posições de coordenação, através de quatro ânions carboxilato ( $\text{COO}^-$ ), após a saída dos  $4\text{H}^+$  dos grupos carboxílicos, e também através dos dois N (Figura 6.2).

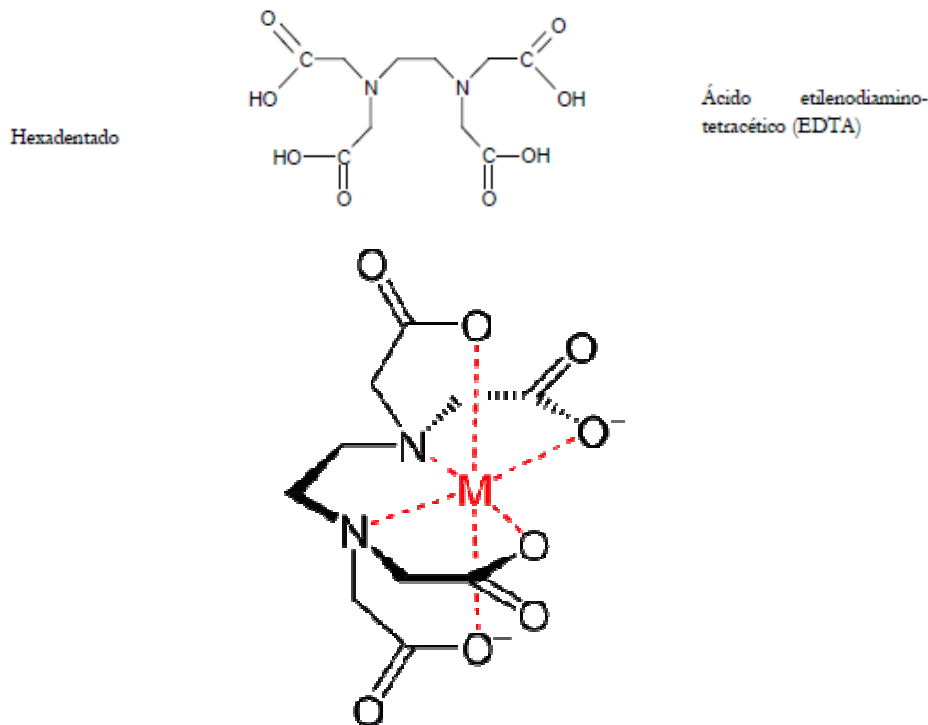


Figura 6.2: Estruturas do EDTA antes e após a complexação de metal M.

Desde que a remoção de agentes colmatantes inorgânicos envolve usualmente, no mínimo, uma degradação ou quebra parcial da estrutura sólida dos compostos, é fundamental que a solução de limpeza tenha tempo suficiente para atuar, o que pode até durar dias para limpar incrustações mais severas. As reações químicas envolvidas na remoção de materiais inorgânicos obstrutores serão mais rápidas se a temperatura da solução de limpeza forem mais elevadas, com raras exceções

como, por exemplo, o  $\text{CaSO}_4$ . No entanto, deve-se verificar os limites de temperatura da membrana, especialmente se soluções muito ácidas são usadas, já que, geralmente, os limites de temperatura são menores nas extremidades da escala de pH.

Os fosfatos e polifosfatos são ligeiramente alcalinos e agem como dispersantes de carbonatos e sais de ferro, além de emulsificarem óleos e gorduras, e peptizarem proteínas. Bonn  et al., 2000, utilizaram organofosfonatos e ácidos para a remo o de colmata o por  $\text{BaSO}_4$  em membranas de OI utilizadas no tratamento de águas fluviais [105, 175]. Liikanen et al., 2002 [174], avaliaram a eficiência de limpeza de várias soluçoes compostas de NaOH,  cido cítrico, EDTA, polifosfatos, ácido oxálico e algumas formula oes comerciais em membranas utilizadas na NF de águas lacustres tratadas para abastecimento municipal. Os principais agentes de colmata o caracterizados foram microorganismos e complexos organometálicos. As maiores eficiências de limpeza foram apresentadas pelos agentes quelantes alcalinos, principalmente EDTA e polifosfato.

A partir do trabalho de Plett, em 1985, e segundo outros autores, mais recentemente [72, 105, 176], os mecanismos de limpeza química possuem seis etapas:

- Rea o no seio da soluço. Se a concentra o de agentes colmatantes na alimenta o for alta, parte do agente de limpeza será consumido antes de chegar   superfície da membrana;
- Transporte do agente de limpeza para a superfície. O transporte de massa do agente de limpeza pela camada limite depende de fatores como a turbulência;
- Transporte do agente de limpeza através da camada de colmata o. Este transporte pode acontecer por capilaridade ou difusão molecular;
- Rea oes de limpeza. Os processos que ocorrem quando os agentes de limpeza entram em contato com a camada de colmata o pode ser subdividida em transforma oes físico-químicas, as quais incluem, emulsifica o, tensionamento térmico e mecânico, deflocula o, desor o, dilata o,

encolhimento, fusão e solvatação; e reações químicas, tais como, hidrólise, peptização, saponificação, solubilização, dispersão, quelação e suspensão. Estas reações reduzem as forças de coesão entre as partículas de colmatação e as forças de adesão entre as partículas de colmatação e o material da membrana. Elas produzem substâncias solúveis ou dispersas;

- Transporte dos produtos das reações de limpeza para a interface; e
- Transporte dos produtos para o seio da solução. Os produtos são transferidos pela camada limite devido ao gradiente de concentração – retrodifusão – ou à turbulência.

Kosutic & Kunst, 2002 [177], observaram uma alteração irreversível na estrutura de poros de membranas de NF como resultado da limpeza química. A limpeza torna a superfície dos poros mais hidrofílica e carregada pela adsorção do agente presente na formulação comercial utilizada.

Embora os tipos de colmatação sejam considerados separadamente, as situações reais nem sempre ocorrem dessa maneira. Na realidade, a maioria dos problemas resultam de uma combinação de agentes, tais como silte ou argila unidos na membrana ou nos espaçadores de alimentação; ou também sais inorgânicos precipitados na superfície da membrana cobertos por uma camada de microorganismos. Isso dificulta o tratamento e deve ser considerado na escolha da estratégia de limpeza. Os protocolos de limpeza em unidades industriais de NF são feitos, geralmente, por procedimentos de limpeza na planta ou *in loco* e sem necessidade de desmontar o equipamento (*Cleaning in Place* – CIP), evitando-se a necessidade de frequência elevada de limpezas operando com baixo fluxo [49]. Na prática utiliza-se uma combinação de soluções com pH alto e baixo. Assim, primeiro utiliza-se solução com pH baixo para remoção de incrustações inorgânicas ou materiais coloidais solúveis neste caso. Depois o sistema é enxaguado para remover o que ficou dessa solução. E, por fim, é aplicada uma solução de pH alto para dissolução dos materiais insolúveis inorgânicos coloidais remanescentes, orgânicos ou biológicos. Esta última etapa pode ser intensificada com a adição de agente biocida. Este processo combinado de limpeza deve ser

repetido algumas vezes em caso de colmatação mais severa [96]. É importante também enxaguar o sistema com permeado entre as aplicações de diferentes soluções de limpeza, para evitar que minerais dissolvidos durante a etapa de pH baixo não reprecipite quando expostos a pH alto ou vice-versa. Alguns formulados de limpeza consistem de uma mistura de bases, fosfatos, agentes sequestrantes, tensoativos e biocidas. Os procedimentos atuais de limpeza variam de acordo com o tipo de membrana, o sistema de limpeza, o agente químico de limpeza e a experiência de limpeza. Para obter um efeito mecânico de limpeza melhor, a velocidade do fluxo de recirculação deve ser alta e a pressão menor do que a pressão de operação [86]. Sob estas condições a camada comprimida de colmatação é relaxada e menos preparada para suportar a tensão cisalhante. É importante limpar não só o lado ativo da membrana como também o lado do permeado, especialmente em NF e OI. A inconveniência de longos tempos de limpeza, a parada do sistema e os altos custos das soluções de limpeza e da mão-de-obra, pode-se afirmar que a limpeza das membranas não é uma operação com boa relação custo-benefício. Qualquer procedimento que melhore a eficiência do processo de limpeza, tornando-o mais rápido ou aumentando o tempo entre as limpezas deve ser investigado [137].

A limpeza química dos sistemas de membranas é complexo e ainda entendido de forma incompleta, principalmente devido à natureza da colmatação que dá início à primeira limpeza. A melhor solução de limpeza ainda é encontrada por tentativa e erro, o que pode ser minimizado quando há o conhecimento dos tipos de colmatação que ocorrem e dos tipos de soluções de limpeza que podem ser utilizadas. Um vasto número de recomendações de limpeza de membranas estão reportadas na literatura, mas investigações sistemáticas ainda são raras.

### 6.3

#### **Desempenho do Controle da Colmatação**

Muitos operadores de plantas consideram a membrana “limpa” quando há a restauração do fluxo de água inicial ou da “membrana nova”. Na prática, isto não é possível de se obter por mais eficiente que seja a limpeza. Deve-se trabalhar para restaurar o fluxo inicial do processo de interesse. A rejeição dos componentes

individuais da corrente de alimentação responde diferentemente à limpeza. A adsorção gradual dos componentes da alimentação na membrana durante o processo pode aumentar a rejeição de um componente parcialmente rejeitado. Isto será melhorado pela limpeza, pelo menos nos instantes iniciais após sua realização. No entanto, a rejeição das moléculas intensamente ou pobremente rejeitadas raramente melhorará após a limpeza.

Um sistema de membrana experimental, em escala de bancada ou laboratorial, pode ser utilizado para determinar a eficiência de produtos e procedimentos de controle da colmatação, principalmente, para selecionar agentes de inibição e limpeza. Nestes casos, uma etapa importante é a autópsia, conforme tratado anteriormente, onde se examina a superfície da membrana após a adição dos agentes [51].

Alguns outros parâmetros são utilizados para avaliar a eficiência das medidas de controle da queda do fluxo:

- **Fluxo de Água Limpa (CWF):**  $J = (\eta_t/\eta_{20}).(Q_m/A)$  (6.1)

onde:  $J$  = fluxo ( $L.h^{-1}.m^{-2}$ );

$\eta_t$  e  $\eta_{20}$  = viscosidades da água nas temperaturas  $t$  e  $20^\circ C$ ;

$Q_m$  = fluxo médio registrado pelo rotâmetro ( $L.h^{-1}$ );

$A$  = área da membrana( $m^2$ ).

- **Taxa de Operação:** A taxa do tempo de operação por tempo de limpeza é calculada pela razão entre o tempo total de operação da membrana e o tempo total necessário para a sua limpeza.

- **Recuperação de Fluxo(RF):**  $RF\% = (J_{wc} / J_{wi}).100$  (6.2)

onde:

$J_{wc}$  = fluxo de água limpa após a limpeza;

$J_{wi}$  = fluxo de água limpa inicial.

- **Eficiência do Processo (EP):**  $EP\% = [(V_p - V_w) / (V_p)].100$  (6.3)

onde:

$V_p$  = volume do permeado;

$V_w$  = volume de água usado para a retrolavagem.

- **Eficiência de Remoção (ER):**  $ER\% = [(a - b) / (a)].100$  (6.4)

onde a é o valor inicial e b é o valor final do parâmetro analisado.

- **Produtividade:** O fator econômico chave na tecnologia de membranas não é o fluxo em si, mas a produtividade, a qual é expressada em termos de  $V_p$  ou volume de permeado produzido por ciclo, ou seja, entre as limpezas:

$$V_p = J_m \cdot A \cdot t \quad (6.5)$$

onde  $J_m$  é o fluxo médio no período de operação t. A produtividade global deverá ser maior se operada acima do fluxo crítico, mesmo que isto signifique queda do fluxo durante a operação e ciclos de limpeza mais frequentes. Isto deve ser avaliado para cada caso [43, 64].