

8

Materiais e Métodos

8.1.

Equipamentos

8.1.1.

Sistema de Nanofiltração

O trabalho foi realizado em sistema de nanofiltração em escala de bancada desenvolvido no laboratório de membranas (PAM) do Programa de Engenharia Química (PEQ) da COPPE/UFRJ. O sistema contém um módulo de membrana (célula de permeação) plana com alimentação em fluxo tangencial, cujo esquema é apresentado na Figura 8.1.

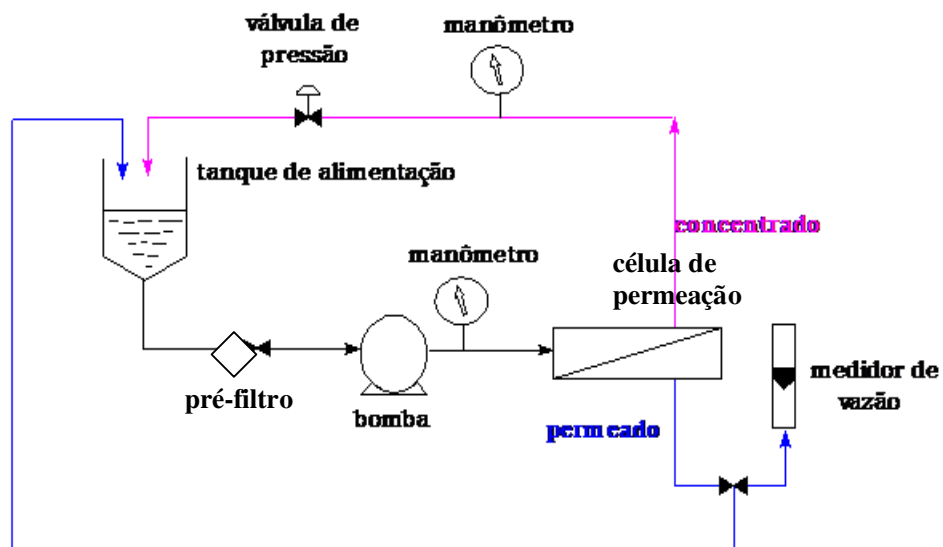


Figura 8.1: Esquema do sistema usado nos experimentos de NF, dotado de módulo de membrana (célula de permeação) plana com alimentação por fluxo tangencial.

O módulo de membrana foi construído em aço inox, com área útil de 77cm^2 e dimensões lineares de $6,3 \times 12,3$ cm. A força motriz para a NF é provida por uma bomba de diafragma de alta pressão (Omel NSP-2) com dispositivos para regulação de velocidade (vazão) e de pressão aplicada à membrana. A calibração da bomba, incluindo os valores de vazão e número de Reynolds encontram-se

listados na Tabela I Anexo I. Completam o sistema um tanque de alimentação, uma válvula de descarga da alimentação, um pré-filtro, um manômetro, uma válvula reguladora de pressão, uma bureta-rotâmetro e tubulações de coleta e recirculação em fluxo contínuo.



Figura 8.2: Sistema de nanofiltração.

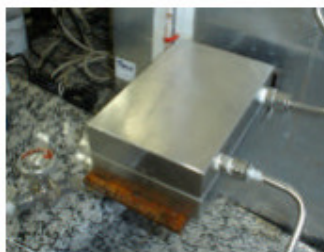


Figura 8.3: Célula de filtração em aço inoxidável.

Todas as tubulações e componentes das linhas de alta pressão eram de aço inox e das linhas de baixa pressão eram de polietileno (*poly-flo*[®]). O sistema e detalhes dos seus equipamentos são mostrados nas Figuras 8.2 e 8.3. Este sistema de

nanofiltração possibilita o controle da vazão e da pressão, dois dos parâmetros operacionais mais importantes, mantidos constantes nos experimentos. Outros parâmetros operacionais relevantes são a temperatura e o pH, também mantidos constantes neste estudo. Prevaleceu a escolha pela utilização do módulo de filtração tangencial, o qual sabidamente inibe a formação da colmatação, por ser o tipo de módulo atualmente mais utilizado em sistemas de NF em operação.

8.1.2.

Outros Equipamentos

No preparo das soluções de alimentação, inibição e limpeza, foram utilizados a balança analítica Ohaus Adventurer Precisão modelo ARA520 e o agitador mecânico Janke&Kunkel modelo RW-20 IRA-Werk. As determinações de condutividade foram realizadas por condutivímetro Quimis modelo Q-450. As concentrações dos íons cálcio e sódio foram determinadas por espectrometria de absorção atômica utilizando um espectrofotômetro Perkin Elmer modelo AAS30. As concentrações dos íons cloreto e sulfato foram determinadas por cromatografia iônica utilizando um cromatógrafo de íons Dionex modelo ICS-1000. O pH foi medido por medidor Micronal modelo B-474. Na caracterização superficial das membranas e dos depósitos foram utilizados o Microscópio Eletrônico de Varredura Leica/Leo modelo S440, o Espectrômetro de Raios-X de Energia Dispersiva Oxford Link ISIS e Difração de Raios-X Siemens modelo D5000.

8.2.

Seleção da Membrana

A consolidação da NF como tecnologia economicamente viável somente é possível com a produção de membranas de polímeros sintéticos, proporcionando fluxos permeados elevados, boa seletividade, maior resistência química e mecânica, resultando em vida útil mais longa e permitindo uma amortização adequada do investimento realizado. Há outros fatores importantes a serem considerados na seleção da membrana, tais como: compatibilidade com a aplicação pretendida, custo e disponibilidade no mercado. Considerando-se os fatores acima e os objetivos do presente estudo, optou-se pela utilização de uma membrana comercial à base de poliamida aromática, caracterizada pelo grupo

amida em sua estrutura (-CONH-), com boa resistência às condições de pH (4-10) e temperatura (0-50°C) dos ensaios, seletividade com alta rejeição ao íon sulfato e aos elementos causadores da dureza das águas, carga superficial líquida negativa, custo situado numa faixa intermediária, disponibilidade e participação significativa no mercado. Foi, portanto, utilizada a membrana de NF composta TFC[®] SR[™] fabricada pela Koch Membrane Systems, com rejeição seletiva recomendada para remoção de sulfato e de dureza da água, conforme os seguintes dados fornecidos pelo fabricante [178]:

- rejeição seletiva nominal (massa molar de corte-MWCO)^a: 200 Daltons;
- rejeição ao cloreto de sódio^b: 10-30%;
- rejeição ao sulfato de magnésio^c: 99%;
- faixa de pH: 4-10;
- temperatura máxima: 50°C;
- produtividade de fluxo permeado nominal^c: 25,3 L/m².h;
- pressão máxima: 600psi (4.140kPa; 41,4bar; 42kgf/cm²).

a: massa molar acima da qual 90-95% das macromoléculas são rejeitadas. 1 Dalton (D) = 1,6605*10⁻²⁴g, unidade de massa atômica definida para ser a de 1 átomo de hidrogênio ou 1/12 da massa de um átomo de carbono-12.

b: condições de teste: 2.000 mg/L NaCl, 55 psi (380 kPa), recuperação 15% , 25°C, pH 7.5.

c: condições de teste: 5.000 mg/L MgSO₄, 95 psi (655 kPa), recuperação 15% , 25°C, pH 7.5.

8.3.

Reagentes

Para os testes das rejeições das membranas aos íons Cl⁻ e SO₄²⁻, foram utilizados cloreto de sódio e sulfato de sódio de grau analítico, produzidos pelos fabricantes Merck, Vetec e Reagen, conforme disponibilidade. Para o estudo de incrustação inorgânica foram preparadas soluções saturadas de sulfato de cálcio, a partir dos reagentes analíticos cloreto de cálcio e sulfato de sódio (Merck, Vetec, Reagen). Para os estudos de inibição e limpeza da incrustação, foram utilizados os seguintes inibidores: ácido etilenodiamintetracético (EDTA) e hexametáfosfato de sódio (SHMP), produzidos pelos mesmos fabricantes já citados. Sempre que necessário, o ajuste do pH e a limpeza do sistema foram efetuados com ácido clorídrico diluído (0,5 e 1%), azida de sódio e hidróxido de sódio 0,1N P.A., dos mesmos fabricantes. Em todos os casos foi utilizada água destilada, microfiltrada e

deionizada com condutividade compatível com água obtida em equipamento MilliQ, para preparo das soluções, para as lavagens e para o condicionamento das membranas.

8.4.

Procedimento Experimental

8.4.1.

Estabilização (Compactação)

O objetivo desta etapa é o condicionamento geral da membrana para a realização dos ensaios. Para tanto, o sistema foi inicialmente operado com água destilada, microfiltrada ($0,22\mu\text{m}$) e deionizada em pressão de 30 bar ($30,6\text{ kgf/cm}^2$ ou 435 psi), vazão de 7,5 L/h e velocidade de fluxo tangencial de 0,030 m/s ($\text{Re} = 108$). Cerca de 2 L de permeado foram obtidos para assegurar que conservantes e outras substâncias de proteção do material da membrana fossem removidos. Além disso, para se diferenciar a queda do fluxo devido à compactação e outras causas inerentes ao sistema, daquela devido à incrustação, antes dos ensaios, o sistema foi operado com água até atingir um fluxo aproximadamente constante por pelo menos 60 minutos.

8.4.2.

Caracterização da Permeabilidade e Seletividade da Membrana

Antes dos ensaios de incrustação e inibição, foram realizados testes para caracterizar os parâmetros padronizados de produtividade e seletividade da membrana, comparando-os com os valores informados pelo fabricante para validação e também para serem referências na verificação da reprodutibilidade e repetibilidade do sistema. Os cálculos de fluxo e rejeição foram realizados a partir do modelo do filme. O cálculo da permeabilidade hidráulica da membrana foi realizado na faixa de pressão de 5-30 bar, em intervalos de 5 bar, após a etapa de estabilização (compactação). Também foi verificado o comportamento da permeabilidade da membrana ao NaCl na faixa de 300-3000 mg/L, para observar a influência da variação na concentração, e ao CaSO_4 4000 mg/L. Para o cálculo

das rejeições aos sais, um volume apropriado de solução de NaCl ou Na₂SO₄ foi adicionado e a unidade operada até atingir um fluxo aproximadamente constante com monitoramento da condutividade da alimentação e do permeado.

8.4.3.

Ensaio de Formação da Incrustação Inorgânica

Esta etapa teve como princípio fundamental o entendimento dos dois principais fenômenos envolvidos na queda de fluxo em PSM: PC e Colmatação. Para tal, havia a necessidade de se conhecer melhor um dos principais agentes causadores destes fenômenos e, no caso da NF, o agente mais severo de incrustação inorgânica: o sulfato de cálcio. Conforme vimos anteriormente, além de ser o principal problema enfrentado em aplicações de NF de grande demanda atual no Brasil, a incrustação por CaSO₄ ainda possui um número muito limitado de opções de controle e de tratamento eficientes. O cálcio é o elemento que figura mais significativamente na composição das águas naturais e em grande parte das águas de alimentação das aplicações de NF, além de ser o principal responsável pela dureza das águas, e forma com o sulfato sais de baixa solubilidade em água, o que determina a sua elevada tendência à formação de incrustações. Assim, neste trabalho, optou-se pelo estudo da incrustação causada pelo CaSO₄. Ao se planejar os experimentos de incrustação, buscou-se simular condições de alimentação capazes de abranger, por similaridade, as principais aplicações da NF, utilizando soluções aquosas dos componentes do CaSO₄, em pH e temperatura médias típicas das águas naturais. Os ensaios foram realizados em condições de operação que proporcionassem uma rápida saturação da superfície da membrana com o CaSO₄, buscando-se reduzir o tempo dos ensaios, acompanhar as etapas do fenômeno desde o seu início e, ao mesmo tempo, evitar que tais condições de severidade – concentração supersaturada, pressão elevada e baixa vazão - pudessem distorcer significativamente o estudo da queda do fluxo e dos mecanismos de formação e caracterização dos depósitos formados, em relação aos sistemas que operam em condições reais. Neste sentido, foram usadas soluções de alimentação supersaturadas de CaSO₄ 4000 mg/L, preparadas por via reacional com cloreto de cálcio dihidratado (8,6240g de CaCl₂.2H₂O) adicionado a 2L de solução de sulfato de sódio (8,3300g de Na₂SO₄) utilizando água DI a temperatura

ambiente com dissolução por agitação magnética, imediatamente antes do início da operação. Na preparação por via reacional, conhecida também como precipitação em solução homogênea, o precipitante, ao invés de ser adicionado, é produzido lentamente no seio da solução através de uma reação química homogênea, o que proporciona maior período de indução nos níveis de supersaturação de trabalho. O sistema foi operado com reciclo total, ou seja, recirculação do permeado e do concentrado, o que garante que a concentração de íon cálcio na alimentação se mantenha aproximadamente constante, até se observar uma queda brusca no fluxo permeado. Conforme já abordado, visando investigar o fenômeno da incrustação focando nas etapas iniciais de sua formação, foram realizados ensaios de curta duração – até cerca de 400 minutos. Foram realizados também experimentos de duração mais longa - em até 1800 minutos de operação – nas mesmas condições, com o objetivo de ampliar o conhecimento do sistema, do comportamento do fluxo e dos fenômenos envolvidos em tempo mais longo de operação.

Neste trabalho, tanto nos ensaios de longa duração, como também nos ensaios de curta duração, os mecanismos de formação das incrustações foram identificados a partir da análise do comportamento da queda do fluxo permeado. Após a estabilização, as soluções de alimentação de CaSO_4 4000 mg/L foram bombeadas para a célula de permeação em pressão de 30 bar, vazão de 7,5 L/h e velocidade de fluxo tangencial de 0,030 m/s. Os dados do fluxo permeado foram obtidos com frequência mínima de 1h através das medidas de vazão. Os dados de queda do fluxo coletados durante os ensaios foram empregados na confecção dos gráficos utilizados para a interpretação dos mecanismos de formação de incrustação. A determinação do fluxo permeado em estado estacionário nas condições operacionais padrão para utilizá-lo nos cálculos dos mecanismos de formação da incrustação, foi feita conforme procedimento adotado por Arnot et al. [131]. A análise do tipo de mecanismo de redução do fluxo dominante foi feita através de quatro diferentes métodos gráficos: 1) Hermia: análise da linearidade dos gráficos utilizando os modelos matemáticos reformulados por Knyazkova e Maynarovich para NF [129]; 2) Field: análise da aderência dos dados experimentais às curvas das equações de cada mecanismo para o modo de fluxo tangencial propostas por Field et al., as quais incluíram um termo de retrodifusão para alimentação em

fluxo tangencial e utilizam os dados adquiridos nos gráficos do modelo de Hermia para cálculo dos coeficientes que caracterizam cada mecanismo (k_c , k_p , k_i e k_t) [128]; 3) Koltuniewicz: análise dos dados da evolução da resistência hidráulica durante a queda do fluxo através da inclinação predominante da curva dos gráficos dR/dt versus t , obtidos a partir do cálculo da diferença entre dados experimentais consecutivos de resistência e dividindo-os pelo intervalo, conforme formulação de Koltuniewicz et al. [130]; e 4) Koyuncu: análise da linearidade dos gráficos $1/J$ versus t e $1/J^2$ versus t construídos a partir de dados experimentais, conforme modelos propostos por Koyuncu et al. [79]. As análises de linearidades foram feitas a partir do cálculo do coeficiente de determinação do método dos mínimos quadrados para regressão linear (r^2). A aplicabilidade dos modelos no reconhecimento dos tipos de mecanismos de incrustação foi verificada e analisada utilizando os programas computacionais Excel (Microsoft), Origin 5.0 (Microcal) e Mathcad Plus 6.0 (MathSoft).

Nos ensaios de curta duração, os impactos da incrustação no desempenho do processo de filtração foram avaliados a partir da medição de indicadores de produtividade e seletividade. A produtividade foi medida pela queda do fluxo permeado (dJ) e pela recuperação do fluxo (Rec), através das medidas de vazão, e pelo coeficiente de transferência de massa (k). A seletividade foi medida pelas rejeições observadas (Rej obs) e reais (Rej real) aos sais, através da coleta de amostras periódicas - com frequência mínima de 1h - e determinação da condutividade e das concentrações dos íons cálcio, sódio, cloreto e sulfato. O plano de amostragem foi estruturado para realização de análises em duplicata de condutividade, devido a sua simplicidade, disponibilidade e aplicabilidade operacional. As frequências de coleta para análises de cromatografia iônica e absorção atômica foram adequadas, considerando-se ainda os custos e a disponibilidade operacional dos analistas, materiais e equipamentos. Os dados coletados foram utilizados também para o cálculo dos indicadores de prognóstico da incrustação. A determinação da concentração na superfície da membrana requer a informação do coeficiente k , o qual, como já mencionado, depende da geometria do sistema e das condições de fluxo. Os níveis de polarização foram calculados a partir dos dados experimentais dos ensaios de formação de incrustação, refletidos nos níveis de supersaturação no seio da solução (SSb) e

próximo à superfície da membrana (SS_{sup}), e no índice de polarização PC ($SS = C_m/C_s = PC * C_b/C_s$). Os dados foram analisados a partir dos cálculos do coeficiente k ($k = D / \delta$), das pressões osmóticas (π) e da concentração superficial (C_m), considerando o modelo do filme: $(C_m - C_p)/(C_b - C_p) = \exp(J * \delta / D)$. A partir destes dados, foram calculadas as rejeições Rej real e Rej obs. Nos níveis de supersaturação abordados nesse estudo, considerou-se que a substituição dos valores de concentração para atividade iônica não alterariam a análise e o valor do índice de supersaturação, conforme observado em outros trabalhos publicados [8]. Foram utilizados os programas computacionais Excel (Microsoft), Winflows (Osmonics) e Rodesign (Hydranautics). Após cada teste, o sistema foi limpo circulando-se 3L de solução HCl 0.5-1% e azida de sódio, lavando-se com água a pressão baixa.

A identificação visual e algumas características superficiais e morfológicas da incrustação foram realizadas por técnicas analíticas capazes de caracterizar os depósitos formados, identificando as formações cristalinas e suas composições químicas. As características superficiais das membranas (Branco) e da incrustação foram determinadas através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV; 10 kV/80 μ A), análise de Raios-X de Energia Dispersiva (EDS) e Difração de Raios-X (DRX). As amostras da membrana obtidas antes, após 2h, após 3h e após 6h dos ensaios de incrustação com $CaSO_4$ foram cortadas nas regiões A (área central mais próxima do canal de alimentação da célula de permeação) e B (próxima ao canal de saída do concentrado, no lado oposto ao canal de alimentação), mostradas na Figura 8.4, e preparadas por secagem ao ar, montagem em porta-amostra e metalização com ouro (Au) e carbono (C). As imagens das análises de MEV foram obtidas em aumento de magnificação de 50x até 5000x.

O sistema de NF já descrito (Figura 8.1), foi testado antes do início do trabalho experimental da Tese em ensaios com soluções de trabalho de $CaSO_4$ 2000 e 4000 mg/L, mantendo-se as condições operacionais constantes. Os testes apresentaram boa repetibilidade e reprodutibilidade nos resultados.

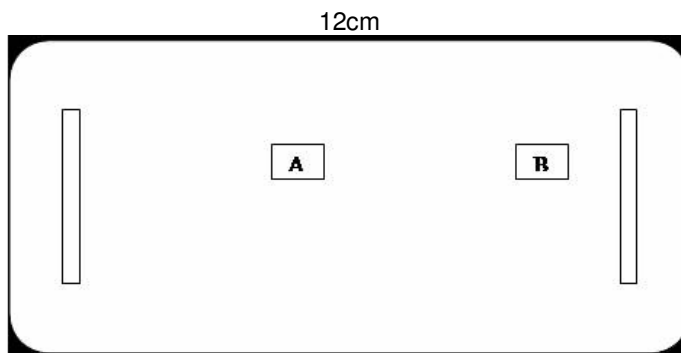


Figura 8.4: Esquema da membrana e regiões analisadas.

8.4.4.

Ensaio de Inibição e Limpeza Química

O método de inibição e limpeza química da incrustação inorgânica em sistemas de NF por adição de ácidos ou ajuste de pH, além de possuir muitos inconvenientes, não são eficazes no tratamento de incrustação por CaSO_4 . A adição de agentes antiincrustantes poliméricos e complexantes têm apresentado boa eficácia. Os antiincrustantes, basicamente, se dividem em agentes de superfície e complexantes. Considerando que este trabalho possui foco na investigação dos mecanismos de atuação dos antiincrustantes de CaSO_4 e suas influências qualitativas na permeabilidade e seletividade da NF, e não na definição dos agentes mais eficientes, dentre as dezenas que existem no mercado, o que dependeria também da definição de condições operacionais para simular uma aplicação específica, optou-se pelos agentes que possuem os principais mecanismos de ação antiincrustante para o CaSO_4 em aplicações de NF, eficácias reconhecidas e que estão presentes de forma consolidada e na maior parte das formulações comerciais: o ácido etilenodiamintetracético (EDTA) e o hexametáfosfato de sódio (SHMP). Conforme abordado anteriormente, o EDTA e o SHMP possuem mecanismos de ação diferentes e complementares. O SHMP é um agente de superfície amplamente utilizado na indústria para a inibição do CaSO_4 e seus impactos no desenvolvimento morfológico de cristais superficiais ainda não possuem evidências objetivas. O EDTA é antiincrustante também amplamente utilizado na indústria e presente na maior parte dos agentes de limpeza por sua habilidade de dissolução ou decapagem como complexante de

cálcio. O uso de agentes de limpeza é imprescindível no controle operacional, pois sabe-se que os inibidores tradicionais, por mais eficazes que sejam, não conseguem evitar a ocorrência da incrustação, mas apenas retardá-la e reduzir a frequência de limpeza. Apesar do amplo e intenso uso de antiincrustantes, os limites de eficiência deles não estão determinados, assim como sua influência nas taxas de acumulação de incrustação durante a operação de sistemas de NF não estão quantitativamente definidos. Como já mencionado anteriormente, este trabalho não pretende focar sua investigação na eficiência dos antiincrustantes, sendo assim, foram adotadas as concentrações sugeridas pelos fabricantes em grande parte das aplicações e dos trabalhos publicados sobre o assunto, considerando as concentrações de CaSO_4 de trabalho e a estequiometria de inibição do EDTA, ou seja, EDTA 0,5%*m* - teoricamente capaz de complexar 70% do cálcio total presente originalmente na solução de alimentação - e SHMP 5-50 mg/L, em pH neutro para elevado. Neste trabalho, para os ensaios de inibição e limpeza, foram utilizadas soluções de alimentação com composições idênticas às usadas nos ensaios de formação de incrustação e os mesmos parâmetros operacionais, porém com a adição em batelada do antiincrustante estudado. Após a estabilização das membranas, as soluções de alimentação de CaSO_4 4000 mg/L, adicionadas com concentrações já citadas de cada antiincrustante em separado desde o início da operação (0h), foram bombeadas para a célula de permeação. O sistema foi operado até uma queda significativa - cerca de 80% - no fluxo permeado ou até cerca de 500 minutos de operação, similares aos ensaios de incrustação de curta duração. Em outro bloco de ensaios, visando investigar os mecanismos de inibição e limpeza após o estabelecimento acentuado da incrustação, optou-se por adotar um protocolo de limpeza em linha e sem necessidade de desmontar o equipamento (simulando um procedimento tipo *cleaning in place – CIP*), conforme grande parte dos protocolos de plantas industriais de NF. Assim, as soluções de alimentação de CaSO_4 4000 mg/L, foram bombeadas para a célula de permeação sem antiincrustantes, que somente foram adicionadas em batelada no vaso da solução de alimentação em torno de 270 minutos (4h30min) de operação, nas concentrações já citadas de cada antiincrustante em separado. O sistema continuou operando até cerca de 400 minutos.

Para os ensaios de inibição e de limpeza, da mesma forma que os ensaios de incrustação, os dados do fluxo permeado foram obtidos com frequência mínima de 1h através das medidas de vazão. A eficiência da inibição e limpeza foi medida pela manutenção do fluxo inicial em relação ao ensaio sem a presença de agente antiincrustante, através do percentual de queda do fluxo permeado e do ganho de fluxo em termos de pontos percentuais na comparação com o mesmo período sem antiincrustante. Durante os ensaios de inibição, foram utilizados os mesmos cálculos e modelos de identificação gráfica de mecanismos de formação de incrustação dos ensaios sem inibição, visando subsidiar a análise da influência dos antiincrustantes nos mecanismos. Visando subsidiar a análise da influência dos agentes de inibição e limpeza no transporte de massa através das membranas e, principalmente, nos níveis de polarização, o desempenho do processo de filtração foi avaliado a partir da medição de indicadores de transferência de massa (k), rejeições observadas (Rej obs) e reais (Rej real) aos íons cálcio, sódio, cloreto e sulfato, assim como pelos indicadores de prognóstico da incrustação, avaliados pelos níveis de supersaturação no seio da solução (SSb) e na superfície da membrana (SSsup), e o índice de polarização (PC), considerando o modelo do filme. O sistema foi limpo circulando-se 3L de solução HCl 0.5-1% e azida de sódio, lavando-se com água a pressão baixa.

A aquisição de dados de alterações morfológicas e químicas nos compostos incrustantes nos ensaios de inibição e limpeza é fundamental para que haja um maior conhecimento dos fenômenos envolvidos a partir de prováveis correlações com os dados de fluxo e com os mecanismos de inibição. Assim, para a identificação visual e algumas características superficiais e morfológicas da incrustação sob influência dos agentes antiincrustantes, foram utilizadas as mesmas técnicas de caracterização superficial dos ensaios sem inibição, o que inclui a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e a Espectrometria de Raios-X de Energia Dispersiva (EDS). Foi verificada também a possível presença de grupo fosfato dos antiincrustantes nos depósitos, o que tem sido publicado por alguns autores como uma das limitações do uso de polifosfatos, como resultado de sua reversão para ortofosfato. As imagens foram obtidas de amostras da membrana após 6h dos ensaios de saturação com CaSO_4 , em diferentes aumentos ou magnificações. Os possíveis mecanismos de inibição de incrustação inorgânica

foram analisados a partir de modelos teóricos reunidos por Darton, em 2000. Estes mecanismos de inibição teóricos, assim como os dados de fluxo, mecanismos e, principalmente, caracterização colhidos nos ensaios foram analisados de forma a buscar um entendimento dos mecanismos de atuação dos agentes utilizados durante o trabalho.