9 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Uma etapa importante na seqüência do trabalho foi a obtenção de dados sobre a membrana NF-90-400, fatores como permeabilidade hidráulica, características de rejeição, hidrofilicidade entre outros, são importantes para a discussão dos resultados experimentais mas nem sempre são fornecidos pelo fabricante.

Como o objetivo principal desse estudo foi observar a queda de fluxo permeado causada pelo desenvolvimento de incrustações inorgânicas, cada experimento consumiu uma nova membrana.

Toda membrana utilizada no desenvolvimento da etapa experimental do trabalho fazia parte de uma mesma batelada fornecida como doação pela *Dow Chemical Company*. O material comercializado na forma de módulos espirais, foi recebido na forma de membrana plana, seco, e sem instruções de cuidado com armazenamento. Por esta razão, antes de iniciar os experimentos, a alíquota de membrana a ser utilizada era exaustivamente lavada para garantir a retirada de conservantes.

O primeiro teste de caracterização realizado e adotado como protocolo após a etapa de compactação da membrana em todos os experimentos realizados foi a determinação da permeabilidade hidráulica. Antes de introduzir a solução no sistema a membrana era compactada com água destilada, microfiltrada e deionizada e após o tempo de compactação era feita uma varredura de pressão entre 5-40 bar para determinação da permeabilidade hidráulica.

Houve uma pequena variação nos valores de fluxo permeado encontrados, a **Figura 9.1** mostra a curva de permeabilidade hidráulica da membrana de nanofiltração NF-90-400 feita a partir da média dos valores encontrados no decorrer do trabalho e os respectivos erros desses valores.



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.

Em se tratando de uma membrana, que segundo o fabricante, tem alta rejeição a sulfato e outros ânions divalentes e baixa rejeição a sais monovalentes, resolvemos levantar o comportamento de permeabilidade deste material ao principal sal presente na água do mar e cuja presença no permeado se faz importante o NaCl. Foram testadas diferentes concentrações, mantendo-se fixas as condições de operação e variando-se a pressão na mesma faixa utilizada nos testes de permeabilidade hidráulica.

Foi verificado que variações da concentração de NaCl pouco afetam as características de permeabilidade da membrana, como pode ser observado na **Figura 9.2**.



Figura 9.2 - Comparação da variação do fluxo permeado com a pressão para água e soluções salinas de NaCl 300 e 3000 mg.L $^{-1}$

É conveniente ressaltar que a variação de pressão afeta diretamente o fluxo de solvente que é o mesmo (água), tanto nos testes com solução salina de NaCl como no teste de permeabilidade hidráulica.

Objetivando ainda conhecer um pouco melhor as características da membrana escolhida para o estudo, foram feitas medidas de ângulo de contato utilizando goniômetro para determinação da hidrofilicidade da mesma.

Membranas poliméricas em ambiente aquoso podem apresentar atração ou repulsão pela água e isso se deve as características químicas do material que compõe a membrana. A medida do ângulo de contato de uma gota de água com a superfície da membrana, dá uma idéia da interação entre os dois materiais, quanto menor o ângulo de contato, mais hidrofílica é a membrana.

O valor médio encontrado de ângulo de contato foi 49,7º, sendo assim, a membrana tem características hidrofílicas, como era de se esperar, uma vez que, segundo o fabricante, tal membrana tem como polímero base a poliamida.

Como em um estudo inicial observamos que a membrana NF-90-400 tem baixa tendência a incrustação inorgânica quando são conduzidos testes com soluções de cloretos (comparativamente às soluções de sulfatos), foram feitos testes de permeabilidade com alguns cloretos presentes na água do mar: NaCl, KCl, $CaCl_2 e MgCl_2$. A **Figura 9.3** mostra o comportamento de permeabilidade das soluções salinas de cloretos nos testes onde se variou a pressão entre 5-40 bar e os demais parâmetros operacionais foram mantidos fixos.



Figura 9.3 – Comparação da variação do fluxo permeado com a pressão para diferentes soluções de cloretos (4000 mg.L⁻¹)

Não foi observada tendência a deposição nos ensaios com cloretos por esta razão, no estudo do comportamento destas soluções foi enfocada a influência da pressão no comportamento de fluxo permeado e rejeição.

Os valores de fluxo permeado e rejeição, observados nos testes com as soluções de cloretos (**Tabela 9.1**) mostram que a rejeição aos sais monovalentes é significativamente menor que a observada nos testes com sais que contém cátions bivalentes. Isso pode ser explicado com base no mecanismo de separação desse tipo de membranas, sais divalentes apresentam maior densidade de carga e sua rejeição não depende apenas do tamanho, mas também do chamado "efeito de carga" decorrente das interações eletrostáticas entre os íons e a membrana. Nos sais monovalentes a permeabilidade está diretamente relacionada aos efeitos de exclusão por tamanho.

Sal utilizado (4000 mg.L ^{_1})	Rejeição (%)	Jp (L.m ⁻² .h ⁻¹)
MgCl ₂ .6H ₂ O	93	58
KCl	20	46
NaCl	18	40
CaCl ₂	91	35

Tabela 9.1 – Valores de rejeição e fluxo permeado calculados a partir dos dados experimentais

As membranas foram compactadas com água destilada(D), microfiltrada(MF) e deionizada(DI) por 18 horas a 30 bar de pressão As demais condições de operação foram: Pressão:30 bar, V_{fc}: 0,046 m.s⁻¹, Q: 11 L.h⁻¹ T: ambiente Todas as soluções foram preparadas utilizando água D, MF e DI

Nos testes com sais simples (sulfatos e cloretos) foi medida a condutividade das correntes de alimentação e permeado no decorrer do período de experimento, os valores calculados de fluxo permeado (Jp) bem como as equações utilizadas para os cálculos encontram-se listados no **Anexo II**.

É importante ressaltar que os cálculos de fluxo e rejeição foram feitos com base em modelos simplificados, mais especificamente o modelo do filme, pois o fato de não haver um modelo estabelecido genérico para tais cálculos em processos de NF nos fez optar por um modelo que embora não contabilize todas as variáveis envolvidas fornece um resultado aceitável.

Os valores de concentração de sulfato e cloreto nas correntes de alimentação e de permeado das soluções multicomponentes foram quantificados por cromatografia de íons e com base nesses valores foram calculados os valores de concentração na membrana e ainda os níveis de polarização de concentração das soluções no decorrer dos experimentos. As tabelas com os resultados das quantificações por cromatografia de íons encontram-se no **Anexo III**.

Nos experimentos onde foram utilizadas soluções salinas de diferentes sulfatos com concentração inicial fixa igual a 4000 mg.L¹ os objetivo foi observar a variação do fluxo permeado com o tempo e o potencial de incrustação dessas soluções. Os sulfatos utilizados para preparação das soluções de alimentação foram: MgSO₄, CaSO₄, Na₂SO₄ e K₂SO₄.

A **Figura 9.4** mostra a comparação comportamento do fluxo permeado no decorrer do tempo de experimento.



Figura 9.4 - Comparação entre o comportamento do fluxo permeado dos experimentos com soluções simples de sulfatos (MgSO₄, Na₂SO₄ e K₂SO₄). Todas as soluções foram preparadas com concentração de 4000 mg.L⁻¹

Como a solução de sulfato de cálcio apresentou um comportamento de queda de fluxo permeado diferenciado em relação aos demais, houve uma queda abrupta do Jp na primeira hora de experimento, o gráfico foi feito separadamente e seu comportamento pode ser observado na **Figura 9.5**.



Figura 9.5 – Variação do fluxo permeado nas duas primeiras horas de experimento com alimentação de CaSO $_4$ 4000 mg/L

Observa-se que a solução com maior Jp inicial é a de K_2SO_4 seguida por Na₂SO₄ e MgSO₄, o resultado encontrado é o que se esperava pois comparando-se os coeficientes de transferência de massa dos 4 sais observamos que os resultados experimentais obedecem a ordem crescente dos coeficientes, ou seja, maior fluxo corresponde ao sal com maior coeficiente de transferência de massa (**Tabela 9.2**).

Sal	K (L/m².h)	Nºde Peclet	Difusividade (m²/s)
Na ₂ SO ₄	23,25	0,05	1,23*10-09
K_2SO_4	28,91	0,04	1,53*10-09
$CaSO_4$	17,17	0,07	9,08*10-10
$MgSO_4$	16,04	0,07	8,48*10-10

Tabela 9.2 – Valores calculados do coeficiente de transferência de massa (k), número de Peclet e difusividade

Segundo Teixeira et. al (2005), a diferença de comportamento entre os sais com íons de mesmo número de oxidação pode ser correlacionada ao raio de hidratação. O raio de hidratação de um íon em solução aquosa é o raio efetivo do íon mais a espessura correspondente à camada de moléculas de água que estão fortemente ligadas a ele, quanto maior a carga do íon, mais moléculas de solvente são atraídas por ele e maior será seu raio de hidratação (Harris, 2005). Os valores de raio de hidratação dos íons presentes no estudo estão na (**Tabela 9.3**).

Raio iônico hio	dratado (?)
íon	r _h
Na+	3,58
K+	3,31
Cl-	3,32
Ca ²⁺	4,12
Mg ²⁺	4,18
SO ₄ =	3,79

Tabela 9.3 – Valores dos	raios	hidratados	dos	ions
--------------------------	-------	------------	-----	------

(Horne, 1972)

Comparando Na⁺ e K⁺ espera-se um maior raio hidratado do sódio e, portanto, um maior fluxo permeado do potássio uma vez que a separação dos íons monovalentes está primordialmente baseada na exclusão por tamanho.

O Mg²⁺ assim como o Ca²⁺ são íons divalentes e os valores de coeficiente de transferência de massa, difusividade e raio hidratado de ambos são muito próximos. Apesar disso, foi observado um comportamento de queda brusca de fluxo permeado nos experimentos com solução de CaSO₄, que deve estar associado a menor solubilidade deste sal, embora os comportamentos de polarização de concentração em ambos os casos se assemelhem, a saturação da solução de CaSO₄ na camada limite que é atingida quase instantaneamente .

Sulfato de Magnésio

Diferentes valores de concentração foram testados para verificar a influência da força iônica na variação de fluxo permeado e conseqüentemente, na formação de incrustações na superfície da membrana.

Foram preparadas soluções com 1650 mg.L⁻¹, 3000 mg.L⁻¹e 4000 mg.L⁻¹de MgSO₄ e soluções binárias contendo MgSO₄ e NaCl, os valores de Jp estão organizados na **Tabela 9.4** e a comparação gráfica na **Figura 9.6**.

tempo	Jp (L/m².h)				
(dias)	Exp. 8	Exp.9	Exp. 10	Exp. 15	Exp.19
1	44	42	18	60	42
2	42	33	18	49	38
3	39	28	17	39	37
4	35	25	17	34	36
5	32	-	14	31	33
6	31	-	15	29	31
7	31	-	14	-	18

Tabela 9.4 –Valores de fluxo permeado nos experimento com soluções de diferentes concentrações de MgSO₄

Os valores de Jp correspondem as médias dos valores encontrados (os testes foram feitos em duplicata) e as condições de operação dos experimentos foram: ΔP :30 bar, V_{c} : 0,046 m.s⁻¹, Q: 11L.h⁻¹ e T: ambiente.No experimento 8 foi utilizada solução de MgSO₄ 1650 mg.L⁻¹ como alimentação.No experimento 9 foi utilizada solução de MgSO₄ 4000 mg.L⁻¹ como alimentação.No experimento 10 foi utilizada solução de MgSO₄ 4000 mg.L⁻¹ - NaCl 3000 mg.L⁻¹ como alimentação.No experimento 19 foi utilizada solução de MgSO₄ 4000 mg.L⁻¹ - como alimentação.No experimento 19 foi utilizada solução de MgSO₄ 4000 mg.L⁻¹ - como alimentação.No experimento 19 foi utilizada solução de MgSO₄ 4000 mg.L⁻¹ - como alimentação.No experimento 19 foi utilizada solução de MgSO₄ 4000 mg.L⁻¹ - como alimentação.No experimento 19 foi utilizada solução de MgSO₄ 4000 mg.L⁻¹ - NaCl 24500 mg.L⁻¹ como alimentação.



Figura 9.6 - Comparação do comportamento do fluxo permeado com o tempo para soluções de MgSO4 com diferentes concentrações do sal e em presença de NaCI.

Observa-se que a solução simples de MgSO₄ com concentração de 4000 mg/L apresenta menor valor inicial de fluxo permeado e a com concentração de 1650 mg/L maior. Esse é sem dúvida o comportamento esperado pois, quanto maior a concentração de soluto na solução maior a polarização de concentração, maior a resistência a transferência de massa e portanto menor o fluxo permeado em uma dada pressão.

Porém quando se adiciona NaCl a solução com concentração de 4000 mg/L o comportamento de fluxo permeado, ao contrário do que poderia se imaginar, se assemelha ao da solução simples com menor valor de concentração.

Embora a pressão osmótica aumente com a adição de mais sal, a diferença entre os valores de pressão osmótica nos dois lados da membrana diminui uma vez que juntamente com o solvente passam íons sódio e cloreto aumentando a pressão osmótica do lado do permeado e diminuindo com isso $\Delta \pi$.

Nessas condições é necessário atentar para efeitos relacionados à carga superficial da membrana e dos íons presentes em solução.

Como os íons monovalentes, presentes em grande quantidade, podem passar pelos poros da membrana sem maiores obstáculos em função de seus tamanhos, poderá ocorrer um desequilíbrio de cargas entre os dois lados da membrana.

Buscando um estado de equilíbrio passa a ocorrer uma migração de cargas para próximo desta superfície, como há um excesso de NaCl em relação a MgSO₄ e a mobilidade dos íons monovalentes é maior a quantidade de sulfato na superfície da membrana pode ser menor do que a observada nas soluções simples do mesmo sal.

O comportamento de formação de incrustação na superfície da membrana foi muito parecido independente da concentração de soluto utilizada. Foi observado ainda, com base nas micrografias das membranas após os experimentos, que a forma e densidade de compactação desses depósitos também não apresentam muitas variações (**Figura 9.7**).

A formação de incrustações se dá em função do efeito de polarização de concentração e, embora as soluções sejam relativamente diluídas, quando são submetidas às condições de operação forma-se um gradiente de concentração onde a concentração de soluto próxima a membrana é muito maior que a

concentração deste no seio do fluido. Quando se alcança o limite de saturação próximo a membrana começam a surgir núcleos a partir dos quais se formarão os cristais que se depositam na superfície da membrana (observados nas micrografias).

O movimento de retrodifusão de soluto que ocorre na tentativa de minimização do gradiente de concentração entre a superfície da membrana e o seio da solução faz com que o processo de formação de incrustação seja um pouco retardado (a alimentação em fluxo cruzado também colabora com este retardo).







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 MgSO₄ 1650 mg/L, (b) solução de MgSO₄ 1650 mg/L (c) solução de MgSO₄ 3000 mg/L (d) solução de MgSO₄ 4000 mg/L (e) MgSO₄ 3000 mg/L + NaCl 3000 mg/L (f) MgSO₄ 4000 mg/L + NaCl 24530 mg/L

Sulfato de cálcio (CaSO₄)

Os experimentos com CaSO₄ apresentaram comportamento diferenciado, tanto com relação à variação de fluxo permeado com tempo de experimento quanto em relação às características morfológicas dos depósitos formados na superfície da membrana.

Comparado com as demais soluções de sulfatos utilizadas no trabalho, a solução de CaSO₄ é a que apresenta maior potencial de incrustação, na primeira hora de experimento observa-se uma queda de fluxo muito significativa, que pode estar associada a menor solubilidade do CaSO₄ em água.

Para preparação da solução na concentração dos demais sulfatos estudados foi necessário reagir $CaCl_2$ com Na_2SO_4 e a presença de NaCl em solução altera consideravelmente o comportamento de fluxo e rejeição da solução.

Como NaCl pode passar sem grandes restrições pelos poros da membrana, o sistema se esforça para manter a eletroneutralidade de cargas. Isso poderá ocasionar uma maior dificuldade do movimento de retrodifusão entre a superfície da membrana e o seio do fluido (neste caso não há excesso de um soluto em relação ao outro pois são adicionadas quantidades estequiométricas para reação), levando a uma deposição rápida de cristais na superfície da membrana.

Como o limite de saturação da solução de CaSO₄ é baixo a formação de cristais se inicia rapidamente e ocorre não apenas na camada limite mas por toda extensão do fluido.

A **Figura 9.8** mostra o comportamento de queda de fluxo permeado com o tempo para o ensaio com $CaSO_4$ 4000 mg.L⁻¹.



Figura 9.8 - Variação do fluxo permeado nas duas primeiras horas de experimento com alimentação de $CaSO_4\,4000~mg.L^{-1}$

Observando as micrografia da membrana seca após o período de experimento pode-se perceber o desenvolvimento de incrustação por toda sua extensão (**Figura 9.9**). De acordo com dados da literatura trata-se de incrustação por deposição de gipsita devido à combinação de dois efeitos: crescimento de cristais diretamente na superfície da membrana e ainda deposição de cristais formados no seio da solução.



Figura 9.9 – Micrografias da membrana seca após experimento com solução de CaSO₄ 4000 mg.L⁻¹ respectivamente com aumentos de 60X, 200X, 5000X e 10000X.

Segundo Shih et al. (2005), os cristais de gipsita, na maioria da vezes, crescem na forma de agulha ou lâmina com estrutura monoclínica prismática com moléculas de água entre os íons cálcio e sulfato na célula unitária **(Figura 9.10**).



Figura 9.10- Morfologia monoclínica do cristal de gipsita

De acordo com o mesmo autor o de senvolvimento dos cristais na forma de "rosetas" se dá preferencialmente quando se tem cristalização superficial. Tal forma é predominante nas imagens obtidas, porém existem regiões de maior aleatoriedade, fato que sugere que também ocorre a formação de incrustação por deposição de cristais formados no seio do fluido.

A **Figura 9.11** mostra uma região de maior aleatoriedade na deposição dos cristais na superfície da membrana e ainda o EDS feito nesta região que confirma a composição do depósito, Ca, S e O além das bandas referentes ao metal utilizado no recobrimento.



Figura 9.11 – Micrografia da região da membrana onde foi feito EDS para confirmação da composição do depósito formado e respectivo espectro de EDS.

Sulfato de sódio (Na₂SO₄)

O comportamento, com relação a fluxo e rejeição, das soluções de sulfato de sódio se assemelha ao das soluções de sulfato de potássio. Provavelmente isso

se deve ao fato dos cátions, de ambos os sais, serem monovalentes, e por esta razão o principal fator de separação para ambos é o tamanho. Os valores de coeficiente de transferência de massa(k), número de Peclet e difusividade também são próximos o que facilita a comparação.

Observa-se na **Figura 9.12** uma queda de fluxo permeado com o tempo indício de que há formação de incrustação ao longo do experimento. Tal indício é confirmado pelas micrografias da membrana e pelos cálculos do módulo de polarização de concentração(PC) e concentração na membrana(C_m).



Figura 9.12 - gráfico comparativo de Jp X t para as soluções de Na₂SO₄ com e sem NaCl, em ambas soluções a concentração de Na₂SO₄ é de 4000 mg.L⁻¹.

Os valores calculados da concentração na superfície da membrana são muito maiores que o limite de saturação das soluções, porém a baixa rejeição da membrana a íons monovalentes acaba contribuindo com a diminuição do potencial de incrustação dessas soluções.

Visualmente observa-se que na superfície da membrana houve deposição de material de forma homogênea, porém, a forma e distribuição é diferente comparando-se os experimentos com e sem NaCl na solução. Nas membranas com NaCl observa-se uma maior densidade de depósito na membrana. O fluxo permeado é menor quando em presença de NaCl (**Figura 9.13**).



Figura 9.13 - Micrografias das membranas secas após experimento com solução de Na₂SO₄ com(a) e sem a presença de NaCl (b)(respectivamente)

Com base nas quantificações feitas por cromatografia iônica foi observada uma maior rejeição a sulfato com a introdução de NaCl, sendo assim pode se prever um aumento da polarização de concentração e, portanto, uma diminuição no fluxo permeado.

Sulfato de potássio (K₂SO₄)

Nos experimentos com K_2SO_4 foi observado o comportamento do fluxo permeado da solução simples e da solução do sulfato em presença de NaCl no decorrer do tempo de experimento (**Figura 9.14**).



Figura 9.14 –. Comparação do comportamento de Jp x t para experimentos com solução simples de K_2SO_4 e do sal em presença de diferentes concentrações de NaCl

Embora nos dois casos as características de fluxo permeado se assemelhem, os resultados de cromatografia iônica mostram que a introdução do NaCl fez com que a membrana rejeitasse ainda mais o SO₄= Com o aumento da rejeição presume-se um aumento na polarização de concentração, aumenta a resistência a transfarência de massa e com isso o fluxo das soluções com NaCl diminui.

Observa-se, pelo gráfico de Jp x t que o fluxo inicial das soluções binárias é um pouco mais baixo, isso se deve, supostamente, ao aumento da força iônica da solução e decorrente aumento da pressão osmótica, com o passar do tempo os comportamentos se equivalem pois de acordo com os resultados da cromatografia iônica a rejeição a Cl- é bem baixa (em torno de 30%) e a passagem desse sal diminui a diferença de pressão osmótica nos dois lados da membrana.

As micrografias (**Figura 9.15**) das membranas secas mostram que há formação de incrustação na membrana, porém comparando com outros sais utilizados neste trabalho (CaSO₄, MgSO₄) há pouca formação de cristais.

Ainda com base nas micrografias observa-se uma maior densidade de cristais (maior deposição) quando se adiciona NaCl a solução fato que confirma as suposições de aumento da polarização de concentração com a adição de NaCl.



Figura 9.15 –Micrografias das membranas secas após experimento com solução de K₂SO₄ com e sem a presença de NaCI (respectivamente)

Água do mar

Foram feitos experimentos utilizando água do mar (sintética) sem contaminantes ou matéria orgânica, preparada com base na norma ASTM D1141. O objetivo principal foi reproduzir as condições de concentração dos sais e avaliar a capacidade seletiva da membrana e ainda o potencial de incrustação.

Nos testes que duraram 7 dias foi observado um comportamento de diminuição contínua do fluxo permeado (como pode se observar na **Figura 9.16**) e a avaliação da capacidade seletiva foi feita com base nos resultados da quantificação dos íons cloreto e sulfato por cromatografia iônica.



Figura 9.16 – Comportamento do fluxo permeado no decorrer do tempo de experimento utilizando solução de água do mar sintética

As micrografias das membranas secas (**Figura 9.17**), mostram que houve a formação de cristais por toda extensão da membrana fato que contribuiu para diminuição do fluxo permeado no decorrer do experimento.



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

Com base nos dados de EDS e comparando (visualmente) as características da incrustação percebe-se a presença significativa de diferentes elementos na superfície da membrana. Houve considerável deposição de: S, Cl, Fe, Cu, Ca, Mg e Na, por análise da imagem e EDS não é possível diferenciar o tipo de sal que se formou só é possível qualificar o material depositado.

A presença de muitos íons em solução acaba sendo um fator positivo com relação à incrustação, o movimento dos íons impulsionados pelo equilíbrio de cargas nos dois lados da membrana acaba tornando mais lento o processo de deposição(**Figura 9.18**).





Figura 9.18 - – Micrografia da região da membrana onde foi feito EDS para confirmação da composição do depósito formado e respectivo espectro de EDS.

Nos experimentos com solução de água do mar sintética foram testadas 3 condições de ΔP : 30, 20 e 10 bar e visualmente observou-se que quanto maior o ΔP aplicado maior o potencial de incrustação(**Figura 9.19**).



Figura 9.19 – Comparação do comportamento do fluxo permeado nos experimentos com água do mar sintética variando-se a ΔP aplicada ao sistema

As membranas submetidas a ΔP de 30 bar tiveram maior queda de fluxo e maior densidade de incrustação na superfície. Embora inicialmente se alcancem maiores valores de fluxo permeado com maior ΔP a queda de fluxo é mais rápida e mais efetiva.

Nos experimentos em $\Delta P = 10$ bar foi observado uma maior constância nos valores de fluxo permeado e uma perda de fluxo final menor, as micrografias mostram ainda que há formação de depósito na superfície da membrana porém em muito menor intensidade.