

6

DESSULFATAÇÃO POR NANOFILTRAÇÃO

A capacidade seletiva diferenciada das membranas de nanofiltração torna o PSM uma eficiente técnica de separação quando se deseja eliminar de uma corrente, íons multivalentes, como é o caso do sulfato.

Estudos mostram que a remoção de íons bivalentes é requerida em diversas aplicações:

- Na indústria de petróleo, especificamente em processos de recuperação secundária em campos marítimos, há uma grande demanda de água marinha para injeção nos poços. Entretanto, a significativa presença de sulfato nessas águas pode se tornar um empecilho a sua utilização.
- Na região de Lorraine, leste da França, foram instaladas duas plantas de tratamento de água por nanofiltração, Jarny e Batilly, o objetivo principal é a diminuição da concentração de íons bivalentes. Os reservatórios de água da região apresentam níveis muito altos de salinidade graças a contaminações oriundas da atividade de mineração (Bertrand, 1997).
- O processo de dessalinização (convencional) sofre com inúmeros tipos de incrustações em diferentes estágios da operação, por esta razão a remoção de íons bivalentes é interessante uma vez que a temperaturas superiores a 120°C há um forte incremento no potencial de deposição de CaCO_3 , CaSO_4 , BaSO_4 , SrSO_4 , entre outros e nem sempre o tratamento químico ou mecânico das incrustações se mostra eficiente (Al-Shammiri, 2004).
- A produção industrial moderna de cloro se dá a partir do tratamento eletrolítico de uma solução de NaCl , porém o sal que dá origem a solução contém uma ampla variedade de impurezas, incluindo uma significativa presença de sulfato de sódio (Na_2SO_4) que precisa ser eliminado para garantir a eficiência do processo.

→ Água para consumo humano também requer quantidades controladas de sulfato pois o excesso pode gerar danos a saúde.

6.1.

Dessulfatação de água para injeção em poços de petróleo

O uso da nanofiltração no tratamento da água marinha, tendo como objetivo a remoção de sulfato antes da injeção, representa um importante avanço na área de produção de petróleo, porém, não é a única demanda. A atividade de extração de petróleo, principalmente *off shore*, tem um alto potencial de impacto ambiental negativo e em muitas plataformas, a nanofiltração também é usada no tratamento de efluentes gerados no decorrer do processo produtivo (Corrêa, 2003).

O fato dos PSM serem de fácil operação e acima de tudo por serem modulares e com alta flexibilidade de conformação das membranas, acaba sendo um ponto a favor para escolha da técnica em detrimento de outras quando se planeja montar um sistema de dessulfatação de água do mar.

Embora seja eficiente e necessária, a aplicação do processo de dessulfatação na indústria petrolífera deve ser cuidadosamente planejada, porque além do seu custo, requer espaço físico considerável nas plataformas uma vez que o volume de água a ser tratado é grande.

Sendo a recuperação secundária um processo contínuo, a planta onde se deseja instalar uma unidade de nanofiltração tem que contemplar além dos módulos em operação um esquema alternativo de funcionamento para casos de manutenção ou situações imprevistas (Rocha, 2002).

No decorrer do processo de produção de petróleo de uma determinada formação geológica, ocorre também à produção da chamada água de formação (AF), esta água está presente no reservatório, em equilíbrio com o petróleo (Jones, 1999).

A água utilizada para extração do petróleo, recebe a denominação de água de injeção e a mistura da água de formação com a água de injeção (AI) é denominada água produzida (AP) (Corrêa, 2003; Jones, 1999).

Há inúmeras vantagens na remoção de sulfato da água do mar para injeção (AI), dentre elas é importante ressaltar:

- juntamente com o petróleo, nos reservatórios a serem explorados, existe a chamada água de formação, que tem composição dependente da formação geológica que deu origem ao reservatório. Muitas vezes, a água de formação apresenta em sua composição os elementos bário, estrôncio e cálcio. Removendo-se o sulfato presente na água do mar diminui-se o risco da geração de incrustações de sulfato de bário e de estrôncio que pode resultar em perda de injetividade do reservatório.
- outra vantagem da eliminação precoce do sulfato, diz respeito à prevenção da acidificação do reservatório. Segundo estudos conduzidos no Instituto de Ciência e Tecnologia da Universidade de Manchester, na Inglaterra, nos reservatórios de petróleo existem bactérias fotorredutoras, que se alimentam de sulfato e excretam H_2S . Além do eminente risco de corrosão que a presença de H_2S impõe ao ambiente, este composto tem alta toxicidade, fator que agrava problemas relacionados a segurança no trabalho.
- em muitos reservatórios há traços de compostos radioativos, como é o caso do rádio. Os precipitados de sulfato, co-precipitam com rádio e os compostos radioativos formados podem ser carregados na extração, gerando graves problemas operacionais e de segurança.
- e por fim, o fato das membranas de nanofiltração serem seletivas a íons divalentes e apresentarem poros que permitem a passagem de íons menores como cloreto (1,8 Å), sódio (0,98 Å) e magnésio (0,65 Å), é possível manter a salinidade da água de injeção e desta forma as “argilas de formação” permanecem estáveis e a porosidade de formação é mantida.

Vu et al. (2000) relatam uma experiência de dessulfatação da água de injeção no campo de Girassol, Angola. Segundo seu estudo, foi possível reduzir a concentração de SO_4^{2-} de 2860 mg/L para 36 mg/L.

McElhiney et al.(2001) realizaram experimentos de injeção de água do mar, com e sem tratamento de dessulfatação para avaliar o dano na formação rochosa em função do desenvolvimento de incrustações, como esperado, a formação de precipitado observada com a água que passou pelo tratamento foi significativamente inferior.

Muitos trabalhos publicados sobre o assunto são originados da observação do comportamento das membranas de NF em instalações industriais, eles resultam de longos períodos de observação e monitoramento, e na maioria dos casos, o objetivo principal é desenvolver métodos que otimizem o processo minimizando gastos e aumentando lucros.

Existe ainda uma vertente, que abrange muitos grupos de pesquisa espalhados pelo mundo, cujo objetivo não é tão específico. Tenta-se, de forma geral, levantar dados experimentais e com base nestes estabelecer protocolos e banco de dados sobre o processo de dessulfatação por nanofiltração.

Com objetivo de respaldar as escolhas dos parâmetros operacionais deste trabalho, e ainda enfocar os principais avanços de conhecimento na área, no sub-item 6.2 serão sumarizados alguns trabalhos desenvolvidos, suas características e principais conclusões.

6.2.

Trabalhos desenvolvidos na área

Por se tratar de uma tecnologia recente, a utilização de membranas de nanofiltração, no tratamento de água com alta salinidade, apresenta muitos pontos obscuros.

Vários parâmetros precisam ser exaustivamente estudados para que os fenômenos, relacionados à operação, sejam compreendidos e desta forma seja possível estimar o comportamento do processo.

Os trabalhos publicados, de forma geral, contemplam os seguintes assuntos ou área de pesquisa:

- modelamento matemático dos fenômenos de transferência de massa inerentes ao processo;
- otimização das condições operacionais de acordo com as características das soluções a serem tratadas e do material de que é formada a membrana;
- estudo do comportamento de diferentes soluções salinas e sua influência na perda de produtividade do processo em função do tempo.

Em 2001, Matsuura agrupou em uma publicação dados relevantes relativos ao progresso na ciência e tecnologia de membranas para dessalinização de água do mar.

O pesquisador iniciou seu trabalho abordando o desenvolvimento dos materiais e da morfologia das membranas aplicadas para esta finalidade. Em seguida abordou tópicos como: formas de operação, caracterização morfológica, design dos sistemas e características relacionadas à transferência de massa no processo de separação. Por se tratar de um trabalho que revisa importantes os tópicos relacionados a utilização de membranas de NF em processos de dessulfatação, é importante destacar parte de seu conteúdo.

Segundo Matsuura (2001), as pesquisas de Loeb e Sourirajan, que levaram ao desenvolvimento das primeiras membranas para dessalinização a base de acetato de celulose, na década de 60, abriram uma era que se estende até os dias de hoje.

Na área de materiais e morfologia um avanço significativo foi à utilização da técnica de policondensação interfacial *in-situ* para produção das membranas de NF. Com esta técnica passou a ser possível produzir membranas compostas a partir da deposição de um filme ultrafino na superfície de um segundo material polimérico poroso. O filme é o responsável pela separação e o material poroso pelo suporte mecânico.

Nas décadas de 60 e 70, pesquisadores como Cadotte e colaboradores, começaram a testar novos materiais para preparação dos compósitos, e um material que ganhou grande destaque em função das características de permeabilidade e seletividade que ele fornecia foi à poliamida.

Por um longo tempo as poliamidas aromáticas eram consideradas eficientes, mas apresentavam uma séria restrição ao uso, sua baixa tolerância a cloro. Alguns anos de pesquisa na tentativa de mudar as características morfológicas dos monômeros utilizados na polimerização bastaram, para que a primeira patente de membrana composta a base de poliamida e resistente a cloro surgisse (H. Hachisuka e K. Ikeda – US Patent 6,026,968).

Kurihara (1999) resumizou em sua publicação o desenvolvimento da performance de membranas de OI no decorrer de 40 anos e, uma das conclusões importantes de seu trabalho foi relativa à influência da morfologia na eficiência

da membrana. O pesquisador atribuiu o aumento da produtividade ao surgimento de porosidade na superfície das membranas.

Inicialmente, os estudos relacionados a utilização de membranas, com objetivo de eliminar sulfato, de uma alimentação qualquer, utilizavam membranas de osmose inversa e o principal objetivo era avaliar a eficiência da separação. Nos trabalhos mais recentes, o foco mais evidente é o estudo da influência das condições de operação e das características da alimentação na eficiência do processo, uma vez que, a eficiência já foi atestada.

Tsuru et al (1991) estudaram a rejeição de membranas de osmose inversa frente a soluções com íons mono e divalentes. Parte do estudo foi dedicada à observação do comportamento de tais membranas utilizando como alimentação água do mar sintética. As membranas utilizadas foram a NTR 7450 e a NTR 7410 (Nitro Eletric Industrial co.), ambas com pele ativa de polietersulfona suportada em polisulfona.

A concentração da água do mar artificial consistia em: 480 mol/m³ de íons Na⁺, 42,5 mol/m³ de íons Mg⁺⁺, 510 mol/m³ de íons Cl⁻ e 28 mol/m³ de íons SO₄⁼. A faixa de pressão utilizada foi de 0,4 - 2,0 MPa e a velocidade de fluxo tangencial de 6 L/min.

A **Figura 6.1** mostra a rejeição observada, respectivamente, nas membranas NTR 7410 e NTR 7450, nos experimentos com água do mar sintética. Pelos resultados encontrados, foi inegável a conclusão de que os íons sulfato foram fortemente rejeitados pelas duas membranas e que os íons cloreto, sódio e magnésio apresentaram baixa rejeição.

Segundo os pesquisadores o comportamento diferenciado do Mg²⁺ na membrana NTR 7450 pode ser explicado pela diferença de difusividade do íon na mesma.

A principal conclusão do trabalho foi que as membranas eram boas ferramentas quando se objetiva a separação de ânions divalentes .

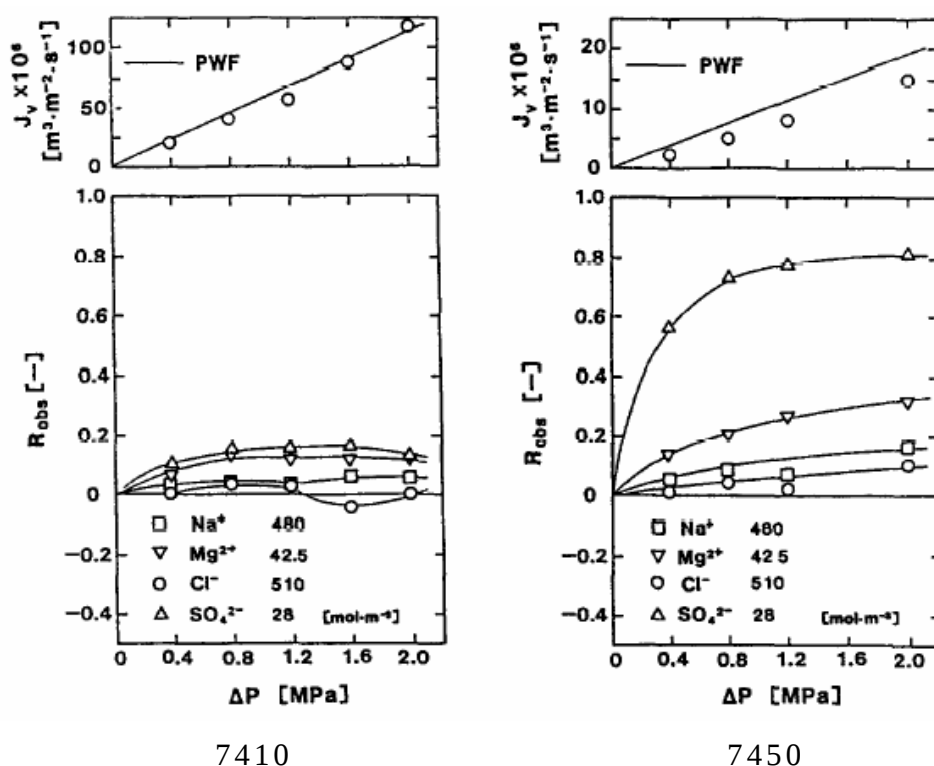


Figura 6.1 - Efeito da variação da pressão na rejeição de íons presentes em solução de água do mar artificial (Tsuru et al, 1991)

No trabalho desenvolvido por Bannoud (2000), o pesquisador tinha por objetivo analisar a viabilidade da utilização de membranas de nanofiltração para eliminação da dureza da água partindo de soluções que continham: Cl⁻, SO₄²⁻, Ca⁺⁺, Na⁺ e Mg⁺⁺.

Tendo em vista as características de permeabilidade e seletividade a íons com diferentes cargas, foram utilizadas membranas comerciais de nanofiltração do tipo NF-45 (FilmTec) (compósito de polisulfona com pele ativa de poliamida, exclusão nominal de 200 Da).

As soluções foram preparadas com água destilada e microfiltrada. Para estudar a influência da pressão aplicada na taxa de retenção dos cátions: Ca⁺⁺, Na⁺, Mg⁺⁺ foram preparadas soluções simples de CaSO₄, MgSO₄ e NaCl com a mesma concentração (5 mmol/L). Para o estudo da retenção de sulfato foi preparada uma solução binária com CaSO₄ + MgSO₄ com concentração de 5mmol/L.

Foi observado que os íons cálcio, magnésio e sulfato são retidos pela membrana de forma mais eficiente que os íons sódio. E que, a medida que a pressão aumenta, a taxa de retenção também aumenta (**Figura 6.2**), isso se deve, segundo Bannoud, ao tamanho dos íons e ao aumento da taxa de permeação do solvente.

A medida que a pressão aumenta, a solução de alimentação vai se tornando mais concentrada, aumenta a diferença de pressão osmótica e conseqüentemente a passagem dos íons através da membrana diminui.

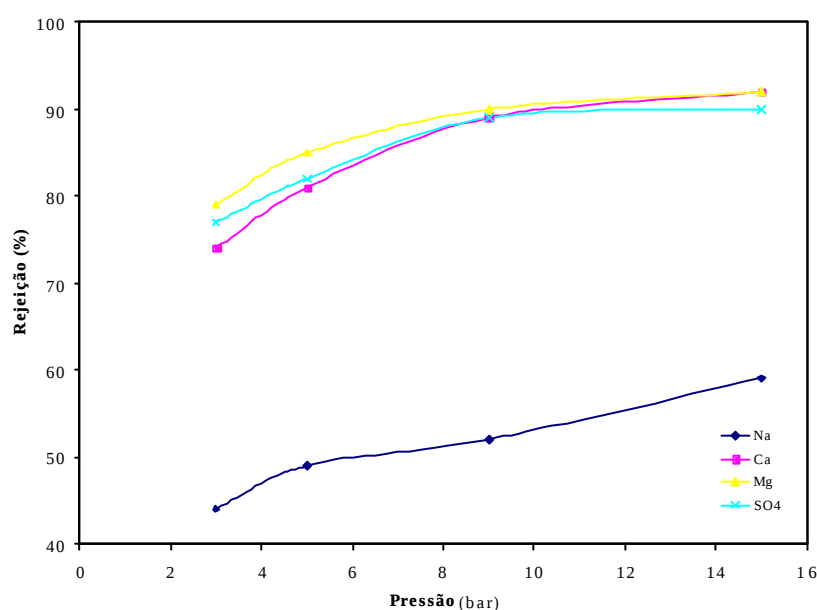


Figura 6.2 - Avaliação da rejeição de íons em função da pressão aplicada ($T=20^{\circ}\text{C}$) (Bannoud, 2000)

Outro parâmetro operacional estudado foi a temperatura. Os testes foram feitos com a solução de MgSO_4 , a pressão de operação foi mantida constante (5 bar) e a temperatura variou entre $20\text{-}30^{\circ}\text{C}$. A **Figura 6.3** mostra que para essas condições, à medida que a temperatura aumenta, a retenção de magnésio também aumenta, segundo os pesquisadores esse comportamento se deve a variação da viscosidade da solução causada pelo incremento da temperatura.

Uma análise dos dados fornecidos no trabalho indicam que em condições de maior temperatura os fenômenos eletrocinéticos são mais efetivos que o arraste.

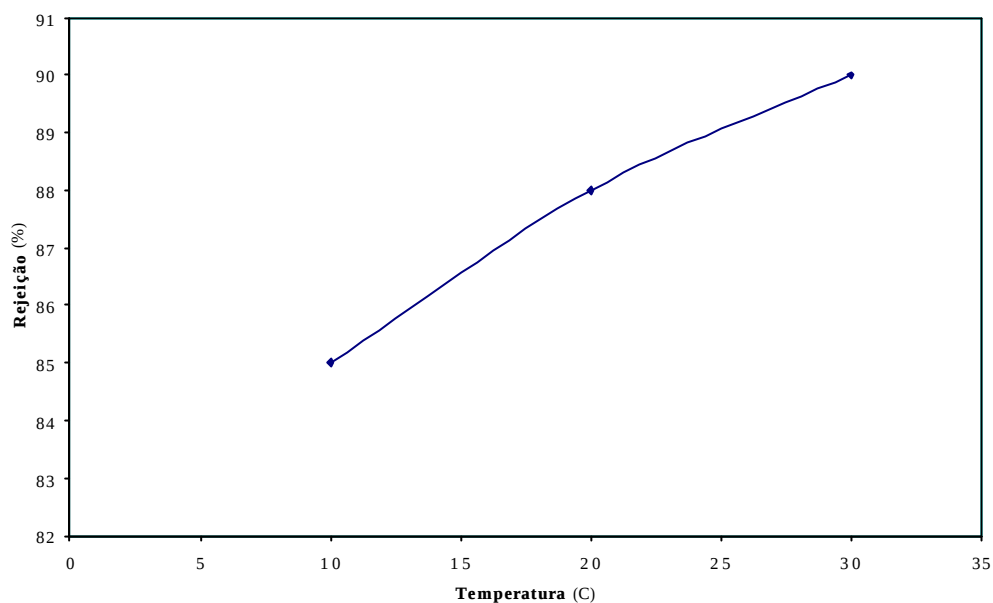


Figura 6.3 - Variação da rejeição de magnésio em função da temperatura da alimentação (P=5 bar) (Bannoud, 2000)

Nas pesquisas de Visser et al.(2001), o foco do estudo foi a remoção de sulfato de soluções aquosas, oriundas de drenagem ácida de minas, por membranas comerciais de nanofiltração. Os pontos observados no estudo foram:

- Performance das membranas comerciais de NF em pH neutro, para remoção de SO_4^{2-} e outros íons como, Ca^{+2} , Na^{+} , Cl^{-} e NO_3^{-} ;
- Efeito do pH no comportamento das membranas;
- A influência da razão de sulfato mono e divalente nas características de separação.

O efluente que se pretendia tratar possuía características de pH ácido (~4,1) e concentração de material inorgânico como mostrado na **Tabela 6.1**.

Tabela 6.1 - Concentração de algumas impurezas inorgânicas na água efluente da mina de ouro de Mponeng / África do Sul

componente	Concentração, mg.L⁻¹
SO ₄ ⁼	1430
Cl ⁻	418
Na ⁺	344
Ca ⁺²	354

(Visser et al., 2001)

Foram utilizadas as membranas comerciais: D11 e D12 (Enving), NF 70 e NF 90 (Film Tec) e CTC1 (Nitto Denko).

Na **Tabela 6.2** são mostradas as características de fluxo de água pura e rejeição obtidos em testes realizados em pH neutro, a pressão de 25 bar e com soluções simples preparadas com concentração de sal de 10^{-3} mol/L.

Tabela 6.2 - Dados de fluxo permeado e rejeição a partir de soluções de sais simples em pH neutro (P= 5 bar)

membrana	J (L / m².h.bar)	Rejeição (%) NaCl	Rejeição (%) CaCl₂	Rejeição (%) Na₂SO₄
D11	9,2	39	10	34
D12	8,8	45	10	75
NF90	2,5	56	93	93
NF70	3,7	88	84	94
CTC1	6,1	33	24	99

(Visser et al., 2001)

Em pH neutro as membranas que apresentaram melhores rejeições a sulfato foram CTC1, NF70 e NF 90. As membranas D11 e D12 , apesar dos altos fluxos apresentados não mostraram uma boa rejeição a sulfato. A NF70 além da boa rejeição a sulfato também se mostrou eficiente na remoção de CaCl₂ e NaCl.

A rejeição iônica, em pH 7 das membranas D12, NF 70 e CTC1 seguiu a seguinte seqüência: $R_{Na_2SO_4} > R_{NaCl} > R_{CaCl_2}$, esse é um comportamento típico observado em membranas carregadas negativamente, segundo os pesquisadores, a NF 90 apresenta características que a aproximam mais da osmose inversa que da nanofiltração (ela apresentou a menor permeabilidade dentre as membranas testadas) e o comportamento da D11 e NF 70 não permite que se tire conclusões sobre a carga destas membranas.

Manttari (2002) se preocupou em estudar a influência da temperatura, dos regimes de limpeza e da pressão na rejeição das membranas.

Embora o objetivo tenha sido estudar o comportamento das membranas visando a otimização da aplicação destas no processo de tratamento de efluentes oriundos da produção industrial de papel, no trabalho são caracterizadas 16 diferentes membranas comerciais de NF, organizadas de forma a serem permeadas pela mesma alimentação e sob as mesmas condições operacionais (**Tabela 6.3**).

Tabela 6.3 - Características de retenção de compostos em pH neutro das membranas utilizadas no estudo (Manttari, 2002)

	Ângulo de contato	Condutividade %	Cloreto %	Sulfato %
NF 270	30	16	76	0
TS-80	35	5	14	0
Deal - 11	36	5	7	0
PVD-1	20	17	45	0
XN-40	46	9	27	4
NF-45	40	10	3	6
Desal 5 DK	31	12	37	1
ATF-60	38	18	64	0
SR-1	32	7	12	3
Desal 5 DL	42	10	26	1
TFC ULP	42	18	22	10
NF-200	30	11	74	-1
NTR-7450	58	3	29	-6
NF-PES-10	54	5	47	2
NF-70	-	9	32	0

Todas as membranas utilizadas eram do tipo plana e foram testadas ao mesmo tempo, ou seja, as características da alimentação assim como de hidrodinâmica do processo foram as mesmas para todas elas. A solução de alimentação passou por um ajuste de pH de forma a se tornar neutra e por processo de ultrafiltração. A velocidade de fluxo cruzado foi de 0,5 m/s, que corresponde a $Re=800$, a pressão de operação foi mantida constante em cerca de 5,5 bar e a temperatura fixa em 35°C.

Após inúmeros testes Manttari concluiu que: a maioria das membranas de NF testadas, só exerciam plenamente sua capacidade seletiva em pressões elevadas (≈ 25 bar) e que, muito acima desse valor de pressão, observa-se uma queda de eficiência atribuída pelos pesquisadores, ao incremento do fenômeno de compactação.

Com relação à temperatura, um aumento de temperatura diminui a retenção até uma temperatura crítica a partir da qual passa-se a observar uma diminuição do fluxo e um aumento na retenção.

A rejeição a substâncias sem carga normalmente diminui após a limpeza da membrana com soluções alcalinas e o fluxo da maioria delas aumenta.

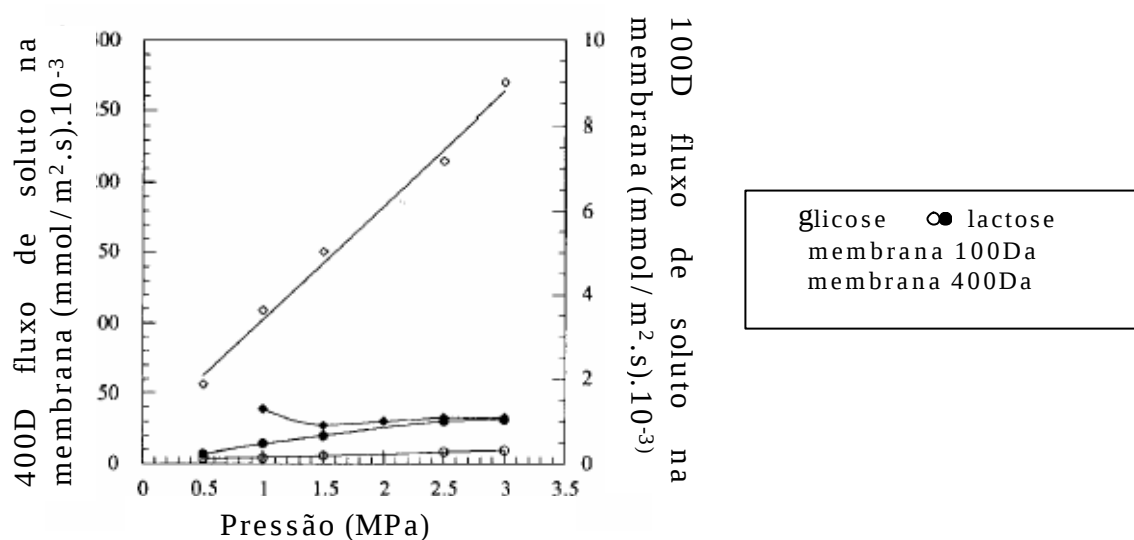
No estudo de Pontalier et al. (1997) duas membranas de NF de poliamida suportada em polisulfona (Milipore), com *cut-off* de 100 e 400 Da foram testadas em diferentes condições de operação com objetivo de observar a rejeição seletiva das membranas de NF.

Para o estudo foram utilizadas soluções salinas simples, binárias e ternárias e ainda soluções não eletrolíticas de lactose e glicose. As soluções foram preparadas utilizando água destilada e deionizada e os sais utilizados foram: NaCl, MgCl₂, MgSO₄ e Na₂SO₄.

O estudo da separação por tamanho foi feito com as soluções de lactose e glicose ambas com concentração de 50Kg/m³. Foi observado o comportamento das membranas quando sujeitas a diferentes variações de pressão. A velocidade de fluxo tangencial foi mantida constante em 0,7 m/s assim como os demais parâmetros operacionais(**Tabela 6.4** e **Figura 6.4**).

Tabela 6.4 - Percentual de rejeição das membranas frente a soluções de lactose e glicose

Taxa de rejeição da membrana (%)		
	Membrana 100 Da	Membrana 400 Da
Glicose	97,3	68,0
Lactose	99,7	99,2

Figura 6.4 - Influência da pressão nas características de fluxo permeado das soluções não eletrolíticas de glicose e lactose (50 Kg/m³)(Pontalier et al., 1997)

Para o estudo do comportamento das membranas frente a soluções eletrolíticas as soluções foram preparadas com as seguintes características de concentração: as soluções simples foram preparadas em duas concentrações, 10 e 150 mM, as soluções binárias com 20mM NaCl e 20mM Na₂SO₄ (solução I) e 20mM NaCl e 150mM Na₂SO₄ (solução II), e a solução ternária com 10mM NaCl, 150 Na₂SO₄ e 50mM MgCl₂ (solução III). Os resultados obtidos são sumarizados nas **Figuras 6.5 e 6.6 e Tabelas 6.5, 6.6 e 6.7.**

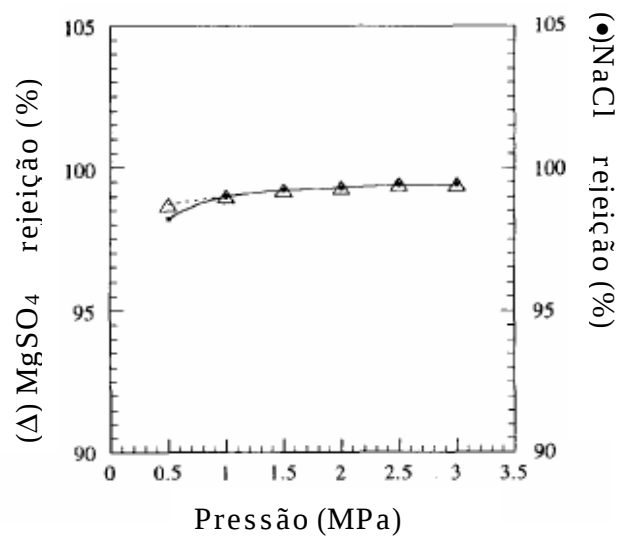


Figura 6.5 - Influência da pressão nas características de rejeição das soluções salinas simples (NaCl e MgSO₄) na membrana de 100Da. (C=20mM e V_{fc} = 0,7 m/s) (Pontalier et al., 1997)

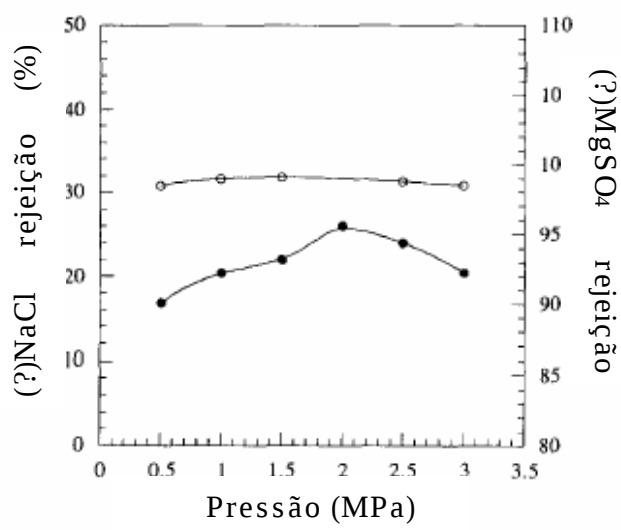


Figura 6.6 - Influência da pressão nas características de rejeição das soluções salinas simples (NaCl e MgSO₄) na membrana de 400Da. (C=20mM e V_{fc} = 0,7 m/s) (Pontalier et al., 1997)

Tabela 6.5 - Influência da composição da solução na rejeição de Cl^- (Pontalier et al., 1997)

Taxa de rejeição de Cl^-		
	Membrana 100 Da	Membrana 400 Da
Solução I	98,7	24,2
Solução II*	96,9	5,7
Solução III	91,0	65,6

Tabela 6.6 - Influência da variação de concentração nas características de rejeição das membranas (Pontalier et al., 1997)

soluto	concentração	Taxa de rejeição da membrana(%)	
		Membrana 100 Da	Membrana 400 Da
NaCl	20	99,2	20,4
	150	96,0	12,6
MgSO ₄	20	99,2	99,1
	150	99,0	98,7

Tabela 6.7 - Influência da composição da solução na rejeição de Na^+ (Pontalier et al., 1997)

Taxa de rejeição Na^+ (%)		
	Membrana 100 Da	Membrana 400 Da
Solução I	98,9	67,7
Solução II	98,5	91,1
Solução III	95,8	74,6

Com base nos resultados obtidos os autores fizeram algumas conjecturas sobre os mecanismos de transferência de massa, segundo eles, tais mecanismos variam de acordo com a variação da exclusão nominal da membrana e das características da solução de alimentação, e a predominância de um mecanismo, não implica em inexistência de outros.

A separação das moléculas presentes em solução não depende apenas das características da membrana, a composição da solução de alimentação, sua força iônica e o peso molecular dos solutos juntamente com as características da membrana, determinam o mecanismo predominante de transferência de massa.

Segundo os pesquisadores a permeação das soluções de glicose e lactose é exclusivamente dependente do tamanho das partículas, enquanto que nas soluções eletrolíticas dois efeitos regem a separação: o tamanho e a carga dos íons.

A transferência dos íons menores (monovalentes) é majoritariamente convectiva uma vez que estes podem penetrar os poros da membrana. Todavia, embora se possa negligenciar, não se deve ignorar que o transporte no interior dos poros pode ser afetado por forças eletrostáticas e de atrito.

O efeito Donnan é quem determina a eficiência de separação de moléculas carregadas, segundo Pontalier o transporte dos íons maiores (multivalentes), com maior densidade de cargas que os íons monovalentes, é majoritariamente difusivo.

Van der Bruggen et al. (2004) publicaram os resultados de estudos desenvolvidos com intuito de comparar a separação de íons mono e bivalentes, em soluções aquosas, utilizando-se eletrodialise (ED) e nanofiltração para promover as separações.

Foram estudados os comportamentos de diferentes soluções sintéticas de sais frente a duas diferentes membranas: NTR 7450 (Nitto Denko) e UTC-60 (Toray Ind. Inc.), além é claro dos testes de ED.

Segundo os pesquisadores tanto a ED quanto a NF são boas ferramentas para separação de íons com diferentes cargas, mas com base nos resultados experimentais, as membranas de NF mostraram uma maior eficiência de separação que a eletrodialise, tanto na separação de ânions quanto na separação de cátions (**Tabelas 6.8 e 6.9**).

Tabela 6.8 - Eficiência de separação de íons mono e divalentes utilizando membranas de nanofiltração

Solução salina	NTR-7450	UTC-60
NaCl – Na ₂ SO ₄	59,9	48,9
MgCl ₂ – MgSO ₄	60,6	61,6
NaCl - MgCl ₂	14,9	62,0
Na ₂ SO ₄ - MgSO ₄	13,9	72,0

(Van der Bruggen, 2004)

Tabela 6.9- Eficiência de separação de íons mono e divalentes utilizando eletrodialise

Solução salina	AMV-CMV	ACS/CMS
NaCl – Na ₂ SO ₄	26,2	31,9
MgCl ₂ – MgSO ₄	0,0	9,1
NaCl - MgCl ₂	36,2	67,6
Na ₂ SO ₄ - MgSO ₄	11,1	52,4

(Van der Bruggen, 2004)

Todos os experimentos (ED e NF) foram feitos usando-se soluções 0,01 M de NaCl, Na₂SO₄, MgCl₂, MgSO₄ e NaNO₃. Os de NF foram realizados com membranas planas e operadas com alimentação tangencial a 25°C, pressão transmembrana de 10 bar e velocidade de fluxo cruzado 6 m/s.

Segundo os pesquisadores, os dados obtidos nos experimentos e sumarizados na **tabela 6.10** podem ser explicados em função da carga dos íons e das características das membranas utilizadas.

Tabela 6.10 - Rejeição (%) obtida nos experimentos com membranas NTR 7450 e UTC-60

Sal	Rejeição NTR-7450	Rejeição UTC-60
NaCl	34,7	30,1
Na ₂ SO ₄	83,6	76,0
MgCl ₂	11,7	83,6
MgSO ₄	78,3	96,1

(Van der Bruggen, 2002)

A NTR 7450 é uma membrana carregada negativamente e a rejeição a ânions divalentes (sulfatos) é sempre muito maior que a rejeição a ânions monovalentes (cloretos).

A membrana UTC-60 também é carregada negativamente, mas, tem poros menores que a NTR 7450, como consequência observa-se que a rejeição nestas membranas não é ditada somente pela exclusão elétrica (devido as cargas dos íons e da membrana), a exclusão por tamanho tem efeito significativo (MWC 180 vs 500). Particularmente para o magnésio que tem diâmetro hidratado maior se

comparado com os demais (Mg: 0,429nm, Na⁺: 0,365 nm, SO₄⁼: 0,380 e Cl⁻: 0,347nm), esse efeito é importante pois MgCl₂ e MgSO₄ apresentam rejeições maiores que as esperadas se apenas a exclusão por cargas fosse considerada.

Rautenbach e Eilers (2000) pesquisaram sobre a implantação de um sistema de NF em uma planta de OI de alta pressão. Ao observar que a elevada quantidade de NaCl na corrente a ser tratada limitava economicamente a operação, pois a presença do sal (em grande quantidade) aumentava significativamente a pressão osmótica e obrigava que o sistema fosse operado a pressões muito altas para se obter uma alta taxa de fluxo permeado, impulsionou a implantação de uma planta piloto de NF.

O sistema de NF além de operar a pressões muito mais baixas em função da permeabilidade das membranas a NaCl ainda era capaz de eliminar da corrente a maior parte do SO₄²⁻, minimizando com isso a formação de incrustações na planta, a conclusão do trabalho foi que o processo híbrido é muito mais eficiente que o anteriormente utilizado e que a nanofiltração é uma excelente ferramenta quando se deseja eliminar sulfato de uma corrente salina.

Em uma série de trabalhos publicados por Koyuncu et al. (2002-2004) o grupo estudou o comportamento de uma membrana plana comercial (DS5-DK, Osmonics) de poliamida suportada em polisulfona, com *cut-off* 150-300 Da. Inicialmente, o objetivo foi estudar os fatores que influenciavam no declínio do fluxo durante a NF de soluções contendo sais inorgânicos e corantes.

Após quantificar a influência de tais parâmetros na eficiência do processo, o grupo selecionou aqueles que considerou mais importantes e continuou o estudo utilizando a mesma membrana, o mesmo equipamento e variando: pressão de operação, velocidade de fluxo cruzado e composição da alimentação alternadamente.

Segundo Koyuncu, quando se deseja altos valores de fluxo é importante trabalhar em pH neutro e com velocidade de fluxo cruzado alta. Para alterar os valores de fluxo permeado e rejeição um bom caminho é estudar o comportamento do sistema em diferentes valores de pressão de operação.

Embora se trate de um estudo específico, onde apenas uma membrana foi testada, e além da presença de sais, a solução de alimentação também continha moléculas orgânicas, os estudos preliminares como a avaliação do

comportamento de fluxo permeado quando se variam pressão de operação e concentração de NaCl mostram resultados interessantes (**Figura 6.7**).

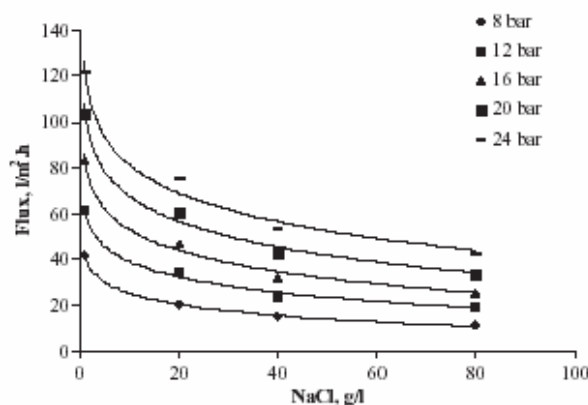


Figura 6.7 - Variação do fluxo permeado em membrana comercial de NF (DS5 DK) em função da variação da concentração da alimentação (NaCl) e da pressão transmembrana (Koyuncu, 2003)

O experimento foi conduzido a 25°C e com velocidade tangencial de alimentação igual a 0,74 m/s. O fluxo permeado é diretamente proporcional a pressão de alimentação e a diferença de pressão osmótica.

Teoricamente, aumentando-se a concentração da alimentação aumenta-se também a diferença de pressão osmótica e conseqüentemente o fluxo permeado decresce. A **Figura 6.7** confirma experimentalmente o comportamento esperado, o fluxo permeado diminui com o aumento da concentração de sal.

O trabalho desenvolvido pelo grupo de pesquisa de Krieg et al.(2004) teve por objetivo estudar a rejeição a misturas simples e binárias de sais do ponto de vista da remoção de sulfato, usando para o estudo membranas planas comerciais (TFC-SR (Koch), NF-90 e NF-70 (Filmtec)). Como o assunto abordado pelos pesquisadores tem muitos pontos convergentes com o foco de estudo desta Tese, uma especial atenção foi dispensada a ele.

As membranas foram inicialmente caracterizadas com relação ao fluxo de água pura e a soluções não eletrolíticas (álcoois e açúcares). A segunda etapa foi a utilização de diversas soluções simples (NaCl, CaCl₂ e Na₂SO₄) e binárias de sais para avaliar o comportamento de rejeição das membranas a íons mono (cloro e sódio) e divalentes (cálcio e sulfato).

Na **Tabela 6.11** os autores resumiram as características, conhecidas, das membranas utilizadas tais membranas são recomendadas pelos respectivos fabricantes para processos de dessulfatação.

Tabela 6.11– Especificação das membranas de acordo com dados dos fornecedores

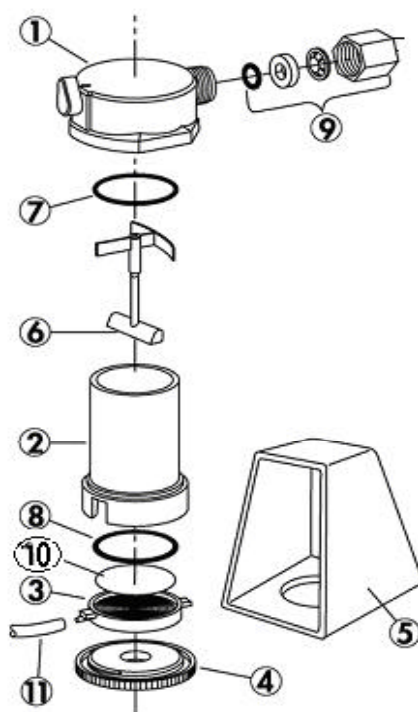
	TFC-SR	NF-70	NF-90
Fornecedor	Koch	FilmTec	FilmTec
Tipo de membrana	plana	plana	Plana
Temperatura máxima (°C)	45	35	35
Pressão de operação (bar)	17	17	41
MW cut-off (Da)	-- ^a	200	200
Faixa de pH	-- ^a	3-9	3-9

(Krieg et al., 2004)

^avalor não fornecido

A **Figura 6.8** é um esquema do equipamento utilizado para os testes, trata-se de uma unidade de filtração do tipo Dead-end com capacidade de 1 L, agitador, módulo de membrana plana e alimentação do tipo frontal. A unidade foi operada com diferenças de pressão em torno de 20 bar e durante os testes o agitador foi mantido em operação para garantir a homogeneização das soluções.

Todos os experimentos foram conduzidos a temperatura ambiente em pH neutro e utilizando água destilada e deionizada para preparação de todas as soluções e nas etapas de limpeza e compactação das membranas.



- | | |
|---|--|
| 1- Tampa superior com válvula de escape | 7-8- O-rings |
| 2- Corpo da célula | 9- Conjunto de encaixe do tubo |
| 3- Suporte para membrana | 10- Membrana |
| 4- Base | 11- Tubo de elastômero (saída do permeado) |
| 5- Suporte da célula | |
| 6- Agitador | |

Figura 6.8 - Unidade de filtração com fluxo frontal (Krieg et al., 2004)

A primeira etapa do estudo foi a caracterização das membranas selecionadas com relação a permeabilidade, porosidade e rejeição a solutos não carregados.

O estudo da permeabilidade foi feito através de testes com água pura submetida a permeação em diferentes valores de ΔP (5-20 bar). O acompanhamento do fluxo permeado foi feito com auxílio de balança analítica e os resultados obtidos foram sumarizados na **Tabela 6.12**.

Segundo dados da literatura (Mulder, 1997) e de acordo com os autores do trabalho, a faixa de permeabilidade típica de membranas de NF é entre 1,4 – 12 L.m⁻².h⁻¹.bar⁻¹. As 3 membranas utilizadas são de nanofiltração, porém suas

características morfológicas as diferenciam entre si. A TFC-SR situa-se no limite entre UF e NF enquanto que a NF-90 e a NF-70 apresentam características no limiar entre os processos de NF e OI.

Tabela 6.12 - Dados de permeabilidade a água pura e porosidade das membranas

Tipo de membrana	A ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$)	e.r (nm)
TFC-SR	19,7	0,6
NF-70	2,6	0,24
NF-90	3,6	0,28

(Krieg et al., 2004)

Para o estudo da rejeição a solutos sem carga foram preparadas soluções contendo açúcares (0,1% massa) e álcoois (0,1% vol). Foram utilizados os seguintes compostos orgânicos: etanol, t-butanol e isopropanol, galactose, maltose e rafinose.

A **Figura 6.9** mostra os resultados obtidos nos testes onde soluções não eletrolíticas foram utilizadas com objetivo de avaliar a separação baseada nas condições de operação e no tamanho das partículas e a **Tabela 6.13** resume algumas propriedades dos solutos utilizados para os testes.

A concentração das correntes efluentes bem como da alimentação, foram quantificadas através de cromatografia líquida (HPLC) (açúcares) e gasosa (GC)(álcoois).

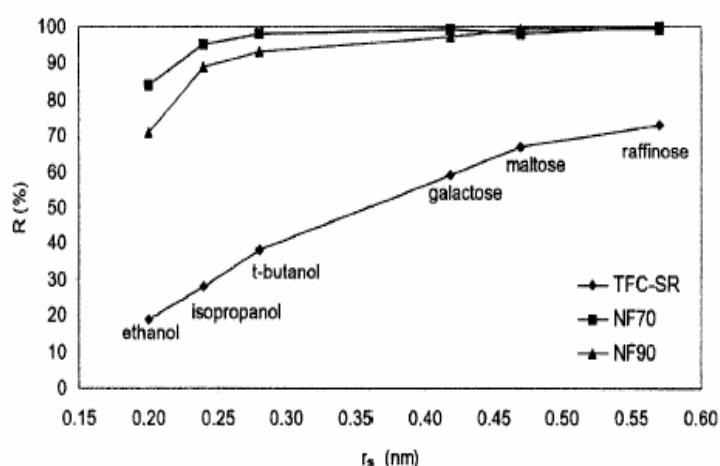


Figura 6.9 - Características de rejeição das soluções sem carga como função dos tamanhos do solutos (P=20 bar) (Krieg et al., 2004)

Tabela 6.13 – Propriedades dos solutos sem carga utilizados nas medidas de retenção

substância	Massa molar (g.mol ⁻¹)	Coefficiente de difusão (10 ⁻⁹ m ² .s ⁻¹)	Raio de Stokes- Einstein (nm)
Etanol	46,1	1,24	0,20
Isopropanol	60,1	1,02	0,24
t-butanol	74,1	0,88	0,28
Galactose	180,2	0,67	0,32
Maltose	342,3	0,52	0,42
Rafinose	504,5	0,43	0,57

(Krieg et al., 2004)

A segunda etapa do trabalho foi o estudo da rejeição a solutos carregados. Foram feitos testes com soluções salinas simples e binárias .

As soluções simples foram preparadas com: NaCl, CaCl₂ e Na₂SO₄ , e os experimentos foram feitos variando-se ΔP na faixa de 5-20 bar. As soluções foram preparadas em duas diferentes concentrações 20 e 200ppm (concentração total do ânion).

Os experimentos com soluções binárias foram feitos a 10 bar e com concentração referente ao íon comum de 200 ppm. As combinações de sais utilizadas foram: NaCl/Na₂SO₄, CaCl₂/CaSO₄, NaCl/CaCl₂ e Na₂SO₄/CaSO₄, utilizando-se as razões, 1:9, 3:7, 5:5, 7:3, 9:1.

A **Figura 6.10** mostra os resultados dos testes de caracterização onde as membranas foram permeadas por solução de NaCl em duas concentrações: 20 e 200ppm.

Observando as características de permeabilidade do solvente em presença de diferentes quantidades de soluto (NaCl) e na ausência deste (água pura), os autores concluíram que variações da concentração de NaCl entre 0-200 ppm pouco influenciam na permeabilidade do solvente. (os resultados obtidos são citados na **Tabela 6.14**. No caso da TFC-SR a permeabilidade apresentou um ligeiro aumento com a variação da concentração de sal.

Tabela 6.14 – Valores de permeabilidade de solvente calculados a partir dos dados experimentais

membrana	J_w Água pura	J_w NaCl (20 ppm)	J_w NaCl (200 ppm)
TFC-SR	12,3	12,5	12,9
NF-70	2,6	2,7	2,7
NF-90	3,6	3,6	2,5

(Krieg et al., 2004)

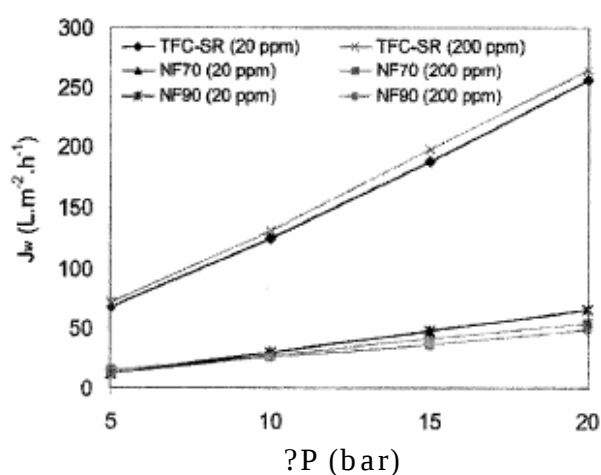


Figura 6.10 - Influência da diferença de pressão no fluxo permeado como função da concentração de NaCl (Krieg et al., 2004)

A linearidade observada quando se traça o gráfico de fluxo X pressão, confirma que as três membranas obedecem a lei de Darcy (nos testes realizados com água pura) como assumido pelos autores para o cálculo de A_w e $\epsilon.r$.

Para ilustrar a relação entre fluxo e rejeição como função da concentração da solução salina, os autores construíram o gráfico transcrito abaixo (**Figura 6.11**), onde os 4 diferentes pontos experimentais plotados foram obtidos, respectivamente, em pressão de 5, 10, 15 e 20 bar.

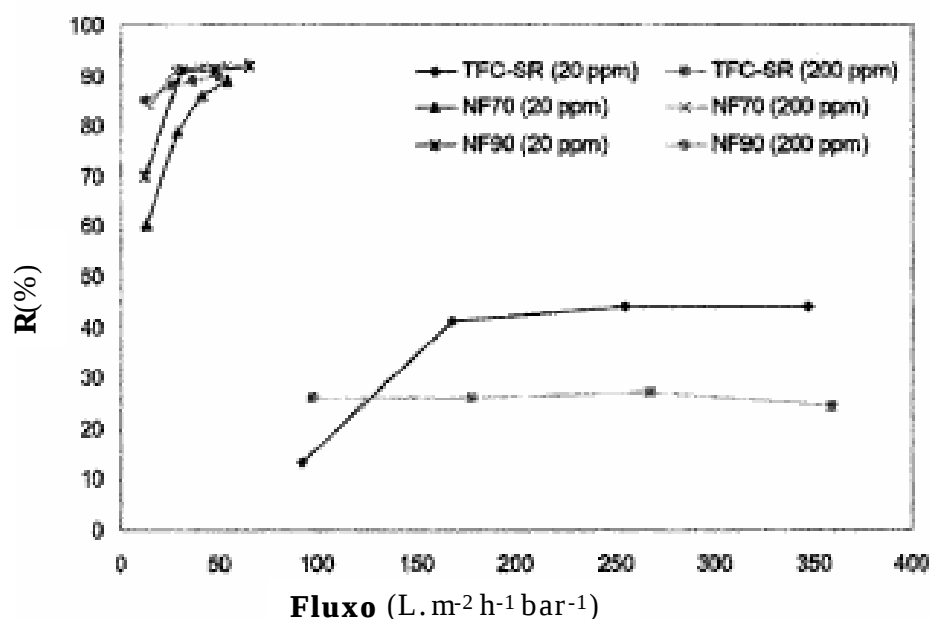


Figura 6.11 - Fluxo em função da rejeição do ânion para diferentes concentrações de NaCl (Krieg et al., 2004)

Os pesquisadores concluíram, dentre outras coisas, que as 3 membranas são eficientes no que se refere a remoção de sulfato e que a rejeição a este íon divalente é mais influenciada pela presença do NaCl que de CaCl₂.

Inúmeros outros trabalhos poderiam ser citados, o fato realmente relevante é que conhecer melhor o comportamento das membranas frente a diferentes soluções eletrolíticas é de suma importância.

Dentre os trabalhos citados grande parte deles utilizou membranas cuja o polímero que forma a pele ou ainda que promove realmente a separação é a poliamida. Outra preocupação comum na maioria dos estudos é verificar o comportamento da membrana em diferentes pressões de operação e com diferentes condições de concentração da alimentação.

Muitos tentam melhorar a eficiência do processo alterando as condições de operação (vazão, velocidade de fluxo cruzado, pressão), outros tentam promover modificações estruturais na membrana para que ela passe a apresentar uma maior ou menor rejeição a um íon em especial. Existem ainda aqueles que se preocupam em estudar formas de restabelecer a capacidade seletiva da membrana através de tratamentos químicos de limpeza e regeneração.

Uma coisa é fato: a queda de eficiência com o tempo de operação é um problema ainda sem solução e colaborações no sentido de entender os fenômenos que levam a esta queda são indispensáveis para o aprimoramento do processo.

De acordo com levantamento bibliográfico sobre o assunto, para que seja possível minimizar os problemas citados, entender os mecanismos de incrustação inorgânica e os fatores que podem afetá-lo é de fundamental importância, e por esta razão será o objeto de estudo deste trabalho.