# 8 MATERIAIS E MÉTODOS

### 8.1. Equipamentos utilizados

### 8.1.1. Sistema de nanofiltração

O trabalho foi realizado em equipamento desenvolvido e adaptado no laboratório de membranas (PAM/COPPE/UFRJ) em escala de bancada.

A **Figura 8.1** mostra um esquema do sistema utilizado. O sistema faz uso de um módulo de nanofiltração plano e inclui tanque de alimentação, válvula de descarga, bomba de diafragma de alta pressão (Omel NSP-2) com manômetro e pré-filtro, célula de membrana plana, manômetro, válvula de pressão, buretarotâmetro e tanque de coleta-recirculação



Figura 8.1– Esquema simplificado do sistema de nanofiltração montado para o desenvolvimento do trabalho

O sistema de nanofiltração e detalhes dos equipamentos que o constituem são vistos nas **Figuras 8.2** a **8.4**.



Figura 8.2 - Foto do sistema de nanofiltração supra citado

A bomba utilizada como força motriz do sistema foi uma bomba de diafragma de alta pressão (Omel NSP-2) provida com dispositivo para regulagem de velocidade (vazão) e de pressão (**Figura 8.3**). A calibração da bomba bem como os respectivos valores de vazão e número de Reynolds (Re) encontram-se listados **na tabela I Anexo I.** 



Figura 8.3 - Bomba de diafragma de alta pressão Omel NSP-2

O módulo de filtração utilizado foi confeccionado em aço inox 316 e foi operado em fluxo cruzado. A área útil do módulo é 77 cm<sup>2</sup> e dimensões lineares de 6,3 X 12,3 cm (**Figura 8.4**).





Figura 8.4 - Célula em aço Inox utilizados nos experimentos de nanofiltração

Todas as tubulações e componentes das linhas de alta pressão são de aço inox e as conexões, linhas de baixa pressão e tanque de alimentação de polietileno.

Os quatro parâmetros operacionais mais importantes, de acordo com a revisão bibliográfica são: pressão, vazão, temperatura e pH.

A vazão é um parâmetro importante que influencia diretamente nos mecanismos de retrodifusão. A medida que se eleva a velocidade de fluxo cruzado, aumenta-se a turbulência da alimentação e com isso são geradas altas taxas de cisalhamento na superfície da membrana. Esse comportamento tende a remover o material depositado e diminuir a espessura da camada limite. A pressão de operação nos processos de nanofiltração é relativamente alta e pode variar dentro de uma faixa ampla. De acordo com dados da literatura, pressões mais altas tendem a causar maior formação de incrustações e ainda, são responsáveis pela intensificação de efeitos de deformação física como é o caso da compactação.

A temperatura também pode afetar as características de incrustação em um PSM, pois a elevação desta diminui a viscosidade e a densidade do fluido e na maioria dos casos aumenta a solubilidade dos solutos.

A principal relação entre pH e formação de incrustação está no fato deste influenciar diretamente na solubilidade de muitos agentes causadores do fenômeno.

As condições de operação foram fixadas de modo a proporcionar uma rápida saturação de sais inorgânicos causadores das incrustações na superfície da membrana. No decorrer dos experimentos foi mantida uma vazão baixa de 0,030 m/s, pressão alta de 30 bar e não houve controle rigoroso da temperatura (ambiente) e pH das soluções (5,8-7,2) pois as variações foram consideradas pequenas.

Embora a alimentação frontal pudesse favorecer o desenvolvimento de incrustações, a constatação de que os sistemas de nanofiltração em operação atualmente utilizam, predominantemente, módulos de filtração em fluxo cruzado nos fez optar por esse.

### 8.1.2. Outros equipamentos

Os seguintes equipamentos foram usados nesta Tese:

- → Agitador mecânico, Janke& Kunkel RW-20, IKA-Werk
- $\rightarrow$  Balança analítica Ohaus Adventurer Precisão modelo ARA520
- $\rightarrow$  Bomba de diafragma Omel NSPII
- $\rightarrow$  Conditívímetro Quimis modelo Q-450
- $\rightarrow$  Cromatógrafo de íons DIONEX, modelo ICS-1000 (com software Cromeleon)
- $\rightarrow$  Medidor de pH Micronal modelo B-474
- $\rightarrow$  Microscópio eletrônico de varredura LEO modelo S440

### 8.2. Seleção da membrana de nanofiltração

A escolha do material a ser usado na membrana tem influencia direta nas características de permeação, seletividade e vida útil. Como não fez parte do objetivo do presente trabalho o desenvolvimento ou ainda modificação de membranas, o primeiro passo para a seleção foi definir dentro do grande universo de opções a membrana comercial que apresentava as melhores características.

As membranas inorgânicas com características de porosidade adequadas ao processo de NF são muito sujeitas a defeitos e fissuras, por essa razão foram previamente descartadas.

Como o objetivo era utilização de soluções salinas com diferentes concentrações e forças iônicas, o levantamento bibliográfico mostrou que um material muito utilizado e que apresentava boas características de rejeição salina, permeabilidade hidráulica e boa resistência às condições de pH (3-11) e temperatura (0-50°C) era a poliamida aromática.

Inicialmente 2 membranas comerciais foram pré selecionadas a TFC SR fabricada pela Koch/FluidSystems e a NF-90-400 fabricada pela Dow FilmTec e, após os primeiros testes experimentais a NF-90-400 foi a escolhida.

#### FILMTEC®SR90 (NF-90-400)

Visando solucionar problemas no tratamento de água do mar para injeção em poços de petróleo a Marathon Oil Company juntamente com a Dow introduziram no mercado um processo de tratamento baseado na remoção de sulfato por nanofiltração. Para esta finalidade, a primeira membrana desenvolvida foi a FILMTEC NF 40, que , em um curto período de testes e aplicação, se mostrou satisfatoriamente eficiente.

Buscando aprimorar a tecnologia, com objetivo de manter ou ainda aumentar a eficiência do processo e visando diminuir os custos de operação, novas pesquisas foram e continuam sendo implementadas.

De acordo com o fabricante (Dow FilmTec), a membrana FILMTEC®SR90 é uma versão aperfeiçoada da NF 40 onde os objetivos de aumentar a remoção de

sulfato, diminuir a rejeição a cloretos e baratear as condições de operação foram alcançados.

Como, até o momento, a Dow é a única a produzir uma membrana com as características de permeabilidade, rejeição e eficiência que atendem satisfatoriamente o processo em questão, o fabricante não divulga muitos dados sobre a membrana.

Abaixo estão listados os dados fornecidos pelo fabricante:

### Especificações:

\*fluxo permeado:
28,4 m<sup>3</sup>.d<sup>-1</sup> NaCl
36 m<sup>3</sup>.d<sup>-1</sup> MgSO<sub>4</sub>
\*rejeição de sais:
85-95% solução NaCl
>97% solução MgSO<sub>4</sub>

\*valores obtidos em experimentos com: concentração de solução = 2000mg.L<sup>-1</sup> ; P =70psi; T= $25^{\circ}$ C; recuperação = 30%

#### Limites de operação:

tipo de membrana: TFC poliamida temperatura máxima de operação: 45°C pressão máxima de operação: 41 bar faixa de pH para operação contínua: 3-10 faixa de pH para regimes de limpeza: 1-12 velocidade máxima de fluxo de alimentação: 15,9 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup> tolerância a cloro livre: <0,1 mg.L<sup>-1</sup>

#### 8.3. Reagentes utilizados

Para o preparo das soluções de alimentação foram utilizados, água destilada (D), microfiltrada (MF) e deionizada (DI) com condutividade compatível com água obtida em equipamento MiliQ e sais (grau analítico) das marcas: Merck,. Reagen e Vetec (de acordo com a disponibilidade). As soluções simples e binárias foram preparadas em balão calibrado por simples adição do sal na água e agitação manual. A preparação da água do mar sintética foi feita de acordo com recomendações da norma ASTM D1141 (**ANEXO V**).

A concentração dos sais simples utilizados nos testes foi de 4000 mg.L<sup>-1</sup>, foram utilizados reagentes grau analítico e a preparação só ocorria minutos antes do início dos testes.

Apenas a solução de CaSO<sub>4</sub> foi feita via reação, nesse caso a solução foi preparada misturando-se 8,6240 g de CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O com 8,3300g de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Para garantir a homogeneização da solução final os sais foram solubilizados em balões separados e depois misturados em balão de 2L.

Os reagentes empregados para esta finalidade foram:

 $\rightarrow$  Ácido bórico, bicarbonato de sódio, brometo de potássio, carbonato de cálcio, cloreto de cálcio di-hidratado, cloreto de cálcio anidro, cloreto de estrôncio hexahidratado, cloreto de magnésio hexahidratado, cloreto de potássio, cloreto de sódio, fluoreto de potássio, fluoreto de sódio, hidróxido de sódio, nitrato de bário, nitrato de chumbo II, nitrato de cobre tri-hidratado, nitrato de manganês II hexahidratado, nitrato de zinco hexahidratado, sulfato de magnésio, sulfato de sódio anidro, sulfato de potássio.

Para limpeza do sistema e ajuste de pH da solução sintética de água do mar foram utilizados:

 $\rightarrow$  Hidróxido de sódio 0,1 N e ácido clorídrico diluído (0,5 e 1%)

Para os ensaios de inibição de incrustação inorgânica foi utilizado:

 $\rightarrow$  etilenodiamintetracético (EDTA) entre 0,5 e 2%

#### 8.4. Procedimento experimental

A etapa inicial do trabalho experimental consistiu na montagem e adequação do sistema de nanofiltração. Foram analisados fatores como hidrodinâmica da célula de filtração, capacidade da bomba, eficiência das medições de fluxo permeado, calibração dos equipamentos de medição (condutivímetro e medidor de pH) tempo e tipo de amostragem.

No primeiro sistema montado tivemos problemas com a célula de nanofiltração e com algumas conexões utilizadas. A célula como pode ser observado na **figura 8.4** foi construída com ranhuras na face inferior para facilitar o fluxo de permeado porém a alta pressão utilizada fez com que, em muitas ocasiões, tais ranhuras provocassem a deformação da superfície e em alguns casos a fissura da membrana.

Para extinguir tal problema adaptamos sobre a face com ranhuras um material poroso fabricado em aço inox sinterizado que conferiu a célula maior estabilidade sem causar problemas de queda de fluxo.

Com relação aos tubos e conexões, todo material submetido à pressão foi confeccionado em aço inox e demais acessórios em plástico para evitar o arraste de material oxidado e posterior deposição na superfície da membrana(**Figura 8.5**).





Figura 8.5- Adaptações feitas no sistema com objetivo de melhorar seu desempenho

Após muitas modificações e adaptações o sistema foi testado com uma das soluções de trabalho (CaSO<sub>4</sub> 2000 mg.L<sup>-1</sup>) e se mostrou eficiente uma vez que os resultados observados mostraram repetibilidade. Nesses ensaios iniciais todos os parâmetros de operação foram mantidos constantes e os resultados obtidos mostraram discrepância menor que 5%.

O segundo passo foi testar a reprodutibilidade do sistema, uma nova solução (MgSO $_4$  2000 mg.L $^{-1}$ ) foi preparada e todos os demais parâmetros foram

mantidos constantes, os resultados foram considerados repetitivos e reprodutivos e só então iniciamos o trabalho experimental da Tese. Os ensaios foram feitos sem duplicata e testes de calibração (com a solução que utilizamos para aferir a repetibilidade) foram feitos mensalmente no decorrer de todo o trabalho.

Antes dos experimentos as membranas ficavam de molho em água destilada (D), microfiltrada (MF) e desmineralizada (DI), essa água tem características equivalentes a água miliQ **(Figura 8.6)** com objetivo de retirar conservantes e outras substâncias de proteção do material, após 2 horas eram lavadas com excesso de água e só então colocadas na célula de filtração.



Figura 8.6 - Sistema de destilação, microfiltração e desmineralização utilizado para preparação da água consumida em diferentes etapas dos experimentos

Após a montagem da célula e adequação dos parâmetros operacionais seguia-se a etapa de estabilização física ou compactação da membrana. O sistema era operado com água D, MF e DI até se obter um fluxo estável (aproximadamente 18 horas).

Toda nova membrana utilizada foi caracterizada quanto ao fluxo de água limpa e para isso o sistema era operado com água D, DI, MF (0,22 $\mu$ m) em pressão de 30 bar, vazão de 7,5 L.h<sup>-1</sup> e velocidade de fluxo cruzado de 0,030 m.s<sup>-1</sup> (Re = 108).

O estudo da permeabilidade hidráulica da membrana foi realizado na faixa de pressão entre 5-40 bar, em intervalos de 5 bar após estabilização, o sistema era mantido na mesma pressão por 1 hora após cada variação.

Outra caracterização importante cujo objetivo era verificar a rejeição das membranas foi feita de forma mais espaçada, a cada 2 experimentos o procedimento era repetido. Após a etapa de determinação da permeabilidade hidráulica, um volume apropriado de solução de NaCl (3000 e 300 mg.L<sup>-1</sup>) era adicionado e a unidade operada até atingir um fluxo estacionário satisfatório com monitoramento da condutividade da alimentação e do permeado. Após isto foi calculada a rejeição da membrana ao sal.

A adição da solução ao sistema era feita de forma gradual de maneira que antes de começar a aquisição e dados todo volume morto do sistema fosse ocupado pela solução de interesse. Os primeiros 500 mL de solução adicionados ao sistema, nas condições de operação, eram descartados, em seguida 4 L de solução eram adicionados ao tanque de alimentação e o mesmo era fechado. A aquisição de dados só começava após 30 minutos de funcionamento do sistema com a solução.

De forma geral os testes foram conduzidos, ininterruptamente, por 7 dias, após a compactação. O monitoramento do fluxo permeado era feito entre 9:00 e 18:00 hs em intervalos de 1 hora e, tal acompanhamento não foi feito no período noturno.

Todos os dias eram recolhidas no mínimo 3 no máximo 5 alíquotas de permeado, alimentação e concentrado para posterior quantificação de íons por cromatografia de íons, tais alíquotas eram armazenadas sob refrigeração até a realização da caracterização.

Nos testes com soluções simples, além da cromatografia foram feitas medidas mais freqüentes de condutividade (com devolução da alíquota para o tanque de alimentação).

Não houve controle rigoroso do pH das soluções embora todas tenham apresentado pH próximo a 7.

Após retirar a membrana do sistema, ela era colocada em dessecador até ficar completamente seca. Utilizando como padrão a **Figura 8.7**, as membranas eram cortadas e as regiões A e B utilizadas para estudar as características superficiais do *fouling* (formações cristalinas e composição química) por Microscopia Eletrônica (MEV-EDS).



Figura 8.7 - Esquema de classificação de regiões das membranas

As alíquotas retiradas no decorrer dos experimentos eram armazenadas na geladeira para posterior caracterização.

Nas soluções simples a caracterização das correntes (permeado e concentrado) foi feita utilizando-se condutivímetro, nas soluções binárias e/ou multicomponentes a quantificação dos íons foi feita por cromatografia iônica.

Antes de adicionar uma nova solução ao sistema o seguinte protocolo de limpeza era executado:

- 1. Circulação de 10L de água destilada, microfiltrada e desmineralizada em pressão baixa e velocidade alta (com descarte total);
- 2. Passagem de solução HCl diluído(2L);
  - a. No ínicio 1 L sem recirculação
  - b. Válvula aberta: sai preferencialmente pelo permeado
  - c. Válvula semi-aberta: sai preferencialmente pelo concentrado
- 3. Repouso (sistema desligado com a solução por 45 minutos;
- 4. Passagem de água microfiltrada (10L sem recirculação e 5L por 60 minutos com recirculação).

### 8.5. Métodos instrumentais

## 8.5.1. Cromatografia de íons

Cromatografia é um método físico-químico para separar misturas de substâncias. A separação é baseada na distribuição dos componentes entre duas fases: uma fase estacionária e uma fase móvel. A amostra contendo as substâncias é colocada na fase móvel e essas substâncias se moverão com maior ou menor rapidez, dependendo da sua afinidade com as duas fases.

A cromatografia de íons é um método eficaz de separação e determinação de íons, baseado no uso de resina de troca iônica.

O termo cromatografia de íons inclui todas as separações de espécies iônicas dentro da cromatografia com detecção em linha. A **Figura 8.8** ilustra o funcionamento de um típico cromatógrafo de íons.

Os campos de aplicação da técnica são muito amplos e variados, entre eles destacam-se: meio ambiente, medicina, biologia, indústria farmacêutica, alimentícia. A área de aplicação mais importante da cromatografia de íons, em especial a análise de ânions, é a investigação de rotina dos sistemas aquosos.



Figura 8.8 - Modelo esquemático do funcionamento de um cromatógrafo de íons

As análises cromatográficas foram realizadas em um cromatógrafo modelo ICS-1000 (Dionex) equipado com bomba isocrática. O volume de injeção da amostra era de 25  $\mu$ L, as colunas analíticas incluíam uma pré-coluna Dionex AG9-HC (50x4 mm), e uma coluna analítica Dionex AS9-HC (250x4 mm). Detecção obtida por um detector de condutividade – célula DS3 Dionex com volume interno de 1,0  $\mu$ L. A condutividade do eluente foi suprimida através do supressor aniônico Dionex ASRS II (4 mm) no modo de regeneração por auto-supressão, aplicando-se uma corrente ao supressor de 72 mA. A aquisição e tratamento de dados foi obtida através do software Chromeleon 7.0 (Dionex).

### 8.5.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um equipamento capaz de produzir imagens de alta ampliação (até 300.000 x) e resolução. As imagens fornecidas pelo MEV possuem um caráter virtual, pois o que é visualizado no monitor do aparelho é a transcodificação da energia emitida pelos elétrons, ao contrário da radiação de luz a qual estamos habitualmente acostumados.

O princípio de funcionamento do MEV consiste na emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar de tungstênio (eletrodo negativo), mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 KV. Essa variação de voltagem permite a variação da aceleração dos elétrons, e também provoca o aquecimento do filamento.

A parte positiva em relação ao filamento do microscópio (eletrodo positivo) atrai fortemente os elétrons gerados, resultando numa aceleração em direção ao eletrodo positivo. A correção do percurso dos feixes é realizada pelas lentes condensadoras que alinham os feixes em direção à abertura da objetiva. A objetiva ajusta o foco dos feixes de elétrons antes dos elétrons atingirem a amostra analisada

Mesmo com microscópios sofisticados, (resolução de até 5nm) não é possível utilizar esta técnica para caracterizar membranas de ultrafiltração, nanofitração e osmose inversa. A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV/ "SEM") permite uma caracterização rápida e precisa da estrutura porosa, principalmente, no caso de membranas que apresentam maiores tamanhos médios de poros, como é o caso das membranas de microfiltração.

Muitas vezes utiliza-se o MEV, juntamente com outras técnicas como a espectrometria de energia de raio-X (EDS), com intuito de se estudar as alterações superficiais, decorrentes de fenômenos como incrustrações.

O EDS (energy dispersive xray detector, EDX ou EDS) é um acessório essencial no estudo de caracterização microscópica de materiais. Quando o feixe de elétrons incide sobre um material, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raios-x.

Um detector instalado na câmara de vácuo do MEV mede a energia associada a esse elétron. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos estão presentes naquele local e assim identificar em instantes que mineral está sendo observado. O diâmetro reduzido do feixe permite a determinação da composição do material em amostras de tamanhos muito reduzidos (< 5  $\mu$ m), permitindo uma análise quase que pontual.

O uso em conjunto do EDS com o MEV é de grande importância na caracterização petrográfica e estudo petrológico nas geociências. Enquanto o MEV proporciona nítidas imagens, o EDS permite sua imediata identificação.

Neste trabalho, as amostras foram recobertas com prata, tornando-se condutoras, para posterior análise no microscópio eletrônico de varredura (MEV). O metalizador utilizado foi um Sputter Coater BAL-TEC SCD 005 com alvo de prata.

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) utilizado foi um LEICA S440, equipado com sistema de microanálise por dispersão de energia (EDS) Link ISIS L300 com detector de SiLi Pentafet, janela ultrafina ATW II, de resolução de 133 eV para 5.9 keV.

As imagens foram geradas pelo detector de elétrons secundários (SE) que fornece imagens representativas da topografia da amostra.

Alternativamente, também foram geradas imagens com o detector de elétrons retro-espalhados (BSD). Nestas imagens, os níveis de cinza são proporcionais ao número atômico médio do material analisado, quanto maior o seu número atômico, mais clara a fase aparece na imagem. As microanálises de EDS foram feitas de forma pontual com uma resolução de cerca de 1 a  $2\mu m$  em superfície e até  $5\mu m$  de profundidade.