

9

Resultados e Discussão

9.1.

Caracterização da Permeabilidade e Seletividade da Membrana

Os ensaios de caracterização da membrana TFC-SR[®] determinaram os seus principais indicadores de desempenho em condição padrão: permeabilidade e seletividade a solutos de interesse. A determinação da permeabilidade hidráulica é feita a partir da permeação com água destilada, microfiltrada e deionizada em diferentes pressões - após sua compactação - e construção da curva de permeabilidade, conforme mostrado na Figura 9.1. A permeabilidade hidráulica é o coeficiente angular da reta traçada, sendo uma característica intrínseca das membranas. O valor obtido de 1,18 L/h.m².bar para a membrana TFC-SR está dentro dos valores típicos esperados para membranas de NF e OI.

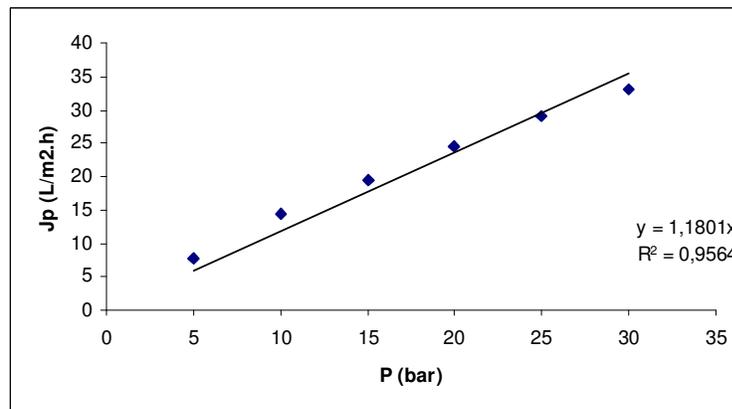


Figura 9.1: Curva de permeabilidade de água limpa. Membrana TFC-SR. 25°C.

O comportamento da permeabilidade da membrana ao NaCl e ao CaSO₄ também foi verificado. Na Figura 9.2. observa-se que a variação na concentração do NaCl na faixa de 300-3000 mg/L tem pouca influência na permeabilidade da membrana e que o comportamento da permeabilidade no ensaio com CaSO₄ 4000 mg/L, diferentemente do NaCl, apresenta tendência de colmatção. Nestes ensaios de permeabilidade, a recuperação de fluxo ficou em torno de 2%. Conforme McCool et al., 2010 [179], sistemas NF/OI de bancada com módulos tipo placa-quadro

geralmente apresentam níveis elevados de PC e valores baixos de recuperação de fluxo ($\leq 1-2\%$). Considerando a teoria do filme, o aumento do módulo de polarização (PC) e a colmatação estão relacionados com o decréscimo do coeficiente de transferência de massa (k). O cálculo e a análise da evolução destes dados são fundamentais para tentar compreender o fenômeno. Os resultados obtidos para os níveis de PC, também refletidos nos níveis de supersaturação (SS), assim como os valores do coeficiente de transferência de massa (k) e das rejeições reais e observadas da membrana TFC-SR[®] em ensaios com NaCl e Na₂SO₄ estão relatados na Tabela 9.1.

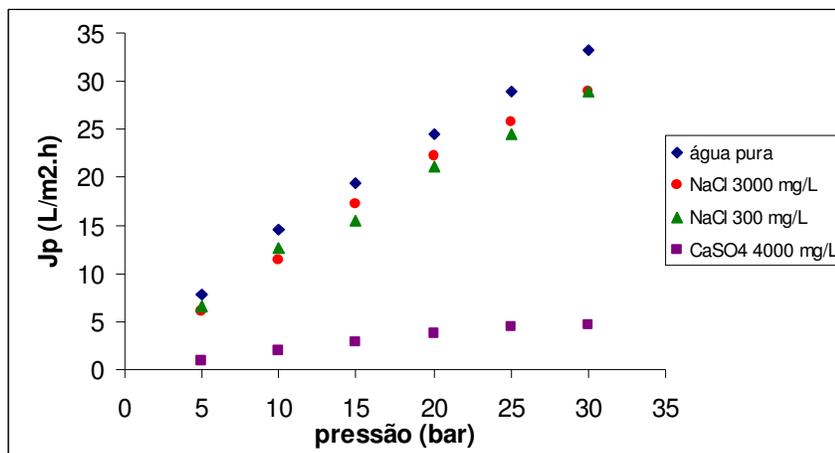


Figura 9.2.: Curvas de permeabilidade de água limpa; NaCl 300-3000mg/L; CaSO₄4000mg/L; Membrana TFC-SR. 25°C.

Os valores calculados do módulo PC são crescentes com o tempo de operação para os ensaios realizados. À medida que os íons vão sendo retidos na superfície da membrana aumentam os efeitos da polarização e da colmatação. Estes efeitos causam também um aumento nos valores do índice SS na superfície da membrana. Os valores do coeficiente de transferência de massa estão coerentes com a queda do fluxo, ou seja, diminuem com a queda do fluxo permeado e com o aumento do módulo PC. O cálculo e a análise da evolução destes dados são fundamentais para tentar compreender o fenômeno. Os valores de rejeição ao NaCl encontrados para a membrana estão coerentes com o valor de 24% encontrado por Schafer [87], e com a faixa de 10-30% informada pelo fabricante. Considerando a elevada rejeição ao Na₂SO₄, de cerca de 99,9%, pode-se afirmar que está coerente com o valor de 99% de rejeição ao MgSO₄ informada pelo fabricante, mostrando que a

membrana possui uma rejeição seletiva bem interessante para algumas aplicações de NF. A TFC-SR[®] apresentou comportamento típico de membrana com superfície carregada negativamente, ou seja, a rejeição ao sal com valências iônicas tipo 1-2 (Na₂SO₄) é maior que rejeição ao sal tipo 1-1 (NaCl), devido à maior eficiência na retenção do íon bivalente SO₄²⁻, mostrando que a exclusão de Donnan (efeito da carga) exerce um importante influência na separação pela membrana em estudo [61, 178].

Tabela 9.1: Parâmetros de avaliação da queda do fluxo em ensaios de soluções salinas com a membrana TFC-SR. NaCl 1000mg/L; Na₂SO₄1000 mg/L; 7,5L/h; 0,03m/s(Re=108); 30bar; 25°C.

Sal	t (h)	Jp (L/m ² .h)	k (L/m ² .h)	PC	Rej obs (%)	Rej real (%)	SS
Na ₂ SO ₄	1	26,25	29,19	1,01	99,93	99,97	0,013
	3	26,10	26,17	2,46	99,93	99,97	0,015
	5	26,10	25,60	2,77	99,94	99,98	0,016
NaCl	1	27,17	45,65	1,81	25,12	44,00	0,003
	3	27,07	38,02	2,04	25,14	45,12	0,003
	5	26,85	23,74	2,59	28,40	55,15	0,004

t: tempo de operação; Jp: fluxo permeado; PC: módulo de PC; k: coeficiente de transferência de massa; Rej obs: rejeição observada; Rej real: rejeição real; SS: índice de supersaturação.

9.2.

Formação da Incrustação

O desempenho do processo de filtração dos ensaios com tempos curtos de operação é analisado a partir da medição de indicadores de produtividade e seletividade. A produtividade foi medida pelo fluxo permeado. A Figura 9.3 mostra o comportamento de queda do fluxo até 6h de operação com solução supersaturada de sulfato de cálcio com uma fase de queda mais brusca, após um início de queda lenta, e depois uma queda exponencial até uma certa estabilização onde o fluxo se torna aproximadamente constante e pode ser identificado o fluxo limite ou em estado estacionário de 3,8 L/m².h [131]. Após cerca de 2h de operação o fluxo permeado já apresentava queda de 37%. O ensaio mais curto, com até 150 minutos de operação, representado na Figura 9.4, mostra o

comportamento de queda do fluxo com o tempo de operação e após cerca de 2h de operação o fluxo apresentou queda de 19%.

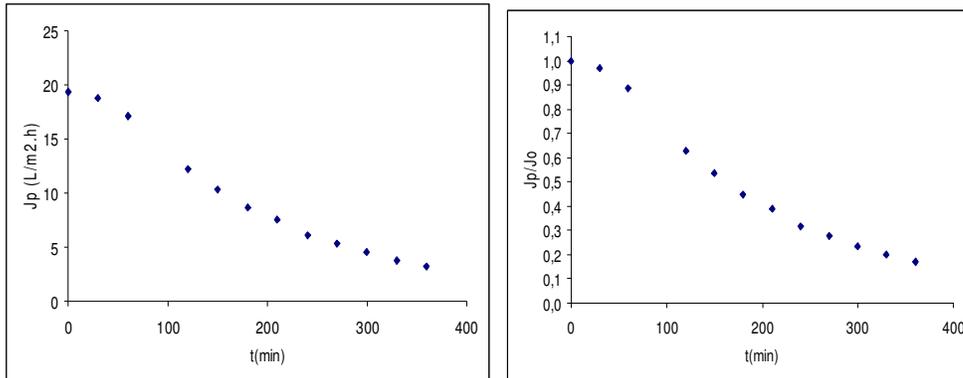


Figura 9.3: Queda do fluxo do ensaio até 360min. CaSO₄ 4000 mg/L; 7,5L/h; 0,03m/s(Re=108); 30bar; 25°C.

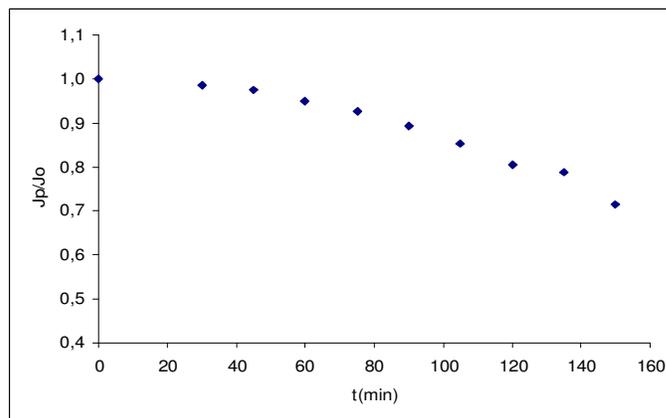


Figura 9.4: Queda do fluxo do ensaio até 150min. CaSO₄ 4000 mg/L; 7,5L/h; 0,03m/s(Re=108); 30bar; 25°C.

Os indicadores de desempenho referentes à seletividade do processo foram medidos pelas rejeições observadas e reais das membranas aos sais, relatadas na Tabela 9.2. Os valores mostram a queda na rejeição observada dos sais dissolvidos totais (SDT) e consequente redução da seletividade da membrana com o tempo de operação e com o desenvolvimento da polarização e da incrustação. Um dos motivos para isto é o efeito da carga, devido a interações eletrostáticas entre os íons e membranas com filme polimérico carregado, como deve ser a pele ativa de poliamida da membrana TFC-SR utilizada nos experimentos. Quando a concentração iônica é elevada na interface, as cargas da membrana ficam com sua influência reduzida devido à blindagem pelas cargas da solução, o que diminui a rejeição por interações eletrostáticas. Tais resultados também podem ser

influenciados pelo efeito Donnan, como consequência da rejeição desigual entre os íons de cargas diferentes. No início, com a grande rejeição ao SO_4^{2-} e a passagem facilitada do Na^+ , causa um excesso de carga positiva no lado do permeado. Tal excesso gera uma força eletrostática que aumenta a passagem de ânions como o Cl^- e reduz a transferência de cátions. Assim, há uma dependência mútua entre os íons presentes, no sentido da eletroneutralidade, conforme observado por Chellam e Taylor, 2001 [179], e por Jarusutthirak et al., 2007 [25].

Tabela 9.2: Rejeições aos sais em ensaios com CaSO_4 4000 mg/L; 7,5L/h; 0,03m/s(Re=108); 30bar; 25°C. (SDT=sais dissolvidos totais).

t (h)	Rej obs% SDT	Rej real% SDT	Rej% Na	Rej% Ca	Rej% Cl	Rej% SO_4
0,0	77,3	89,9	70,5	98,9	51,5	99,6
1,0	61,5	93,9				
2,0	58,1	97,0				
3,0	59,4	97,7	43,3	97,8		
4,0	58,6	98,1				
5,0	57,6	98,2				
6,0	56,8	98,4	41,3	97,6	45,2	99,3

Os valores de rejeição observados nos testes mostram rejeições significativamente maiores para íons bivalentes, Ca^{2+} e SO_4^{2-} , o que pode ser explicado pelo mecanismo de separação deste tipo de membrana considerando que estes íons apresentam maior densidade de carga e são rejeitados não apenas pelo tamanho, mas também devido às interações eletrostáticas entre íons e membrana [16]. Conforme observado por Pontalier et al., 1997 [54], em membranas de NF os íons Ca^{2+} e SO_4^{2-} ou são rejeitados por interações eletrostáticas ou são retidos pelo tamanho. Schafer et al., 2000 [87], observaram que a carga da camada formada na superfície de membrana de NF TFC influencia a rejeição dos cátions, obtendo dados de rejeição elevada para cálcio (cerca de 96%). Por outro lado, Kosutic e Kunst, 2002 [177], concluíram que a incrustação afeta a distribuição de tamanho de poros da membrana e, conseqüentemente, a sua seletividade. Os resultados estão coerentes também com os obtidos por Krieg et al., 2004 [61], em ensaios de NF com soluções salinas, a membrana TFC-SR apresentou redução maior na rejeição do sulfato na presença de NaCl do que com CaCl_2 devido à influência da maior retenção do cálcio bivalente. Já para o caso

dos íons monovalentes, Na^+ e Cl^- , a permeabilidade está diretamente ligada aos efeitos de exclusão por tamanho. Os maiores valores de rejeição entre eles podem ser explicados também pela influência do raio de hidratação, conforme valores da Tabela 9.3. O raio de hidratação de íon em solução aquosa é o seu raio efetivo mais a espessura da camada de moléculas de água que estão fortemente ligadas a ele. Quanto maior a carga do íon, mais moléculas do solvente são atraídas e maior será o raio de hidratação [16]. Neste sentido, o íon sódio tem diâmetro de 0,095 nm e uma dimensão hidratada de 0,276 nm [54]. Devido ao aumento da concentração de soluto na superfície da membrana, a rejeição observada é significativamente menor do que a real, neste caso a pressão osmótica aumenta, causando uma diminuição da força motriz e do fluxo.

Tabela 9.3.: Valores dos raios hidratados dos íons (compilação de [16]).

Íon	Raio Iônico Hidratado
Cl^-	3,32
Na^+	3,58
SO_4^{2-}	3,79
Ca^{2+}	4,12

Os níveis de polarização foram calculados a partir dos dados experimentais obtidos dos ensaios de formação de incrustação e refletidos nos níveis de supersaturação no seio da solução (SSb) e próximo à superfície da membrana (SSsup) e nos módulos de polarização da concentração PC ($SS = C_m/s = PC.C_b/s$). Os dados de PC e SSsup, mostrados na Figura 9.5, apresentam um período de crescimento forte no estágio inicial até 3h de operação, alcançando valores de 17,6 e 49,7, respectivamente. Tais valores causam um aumento na concentração iônica nas proximidades da superfície da membrana e, conseqüentemente, a precipitação de sais. A queda do fluxo é causada tanto pela polarização, como também e principalmente, pela incrustação formada com a precipitação dos sais de CaSO_4 . Os resultados apontam uma queda significativa no coeficiente de transferência de massa (k), devido ao aumento da espessura da camada de sais precipitados na superfície da membrana, o que reduz o fluxo permeado. Neste mesmo período inicial, a supersaturação no seio da solução de alimentação (SSb) se mantém estável. O que já era previsto, considerando o modo de operação do sistema com recirculação total dos fluxos concentrado e do permeado. Com o

decorrer da filtração, os sais acumulados na superfície da membrana causam uma resistência adicional que se sobrepõe à resistência da membrana. Neste período entre 3-6h, o aumento da camada de incrustação, mantendo-se a pressão e a vazão constantes, reduz mais o coeficiente de transferência de massa e causa uma redução nas taxas de crescimento do nível de PC e do grau de supersaturação na superfície da membrana (SSsup).

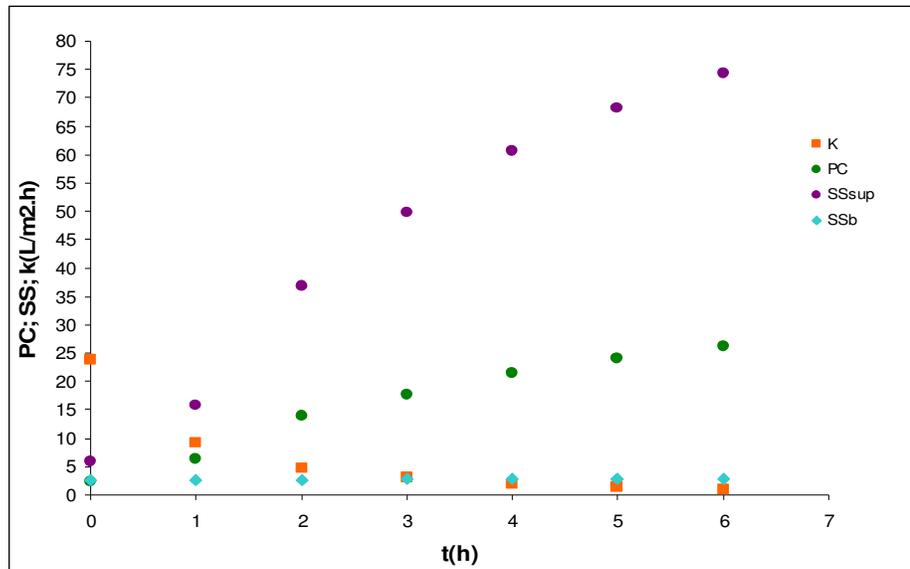
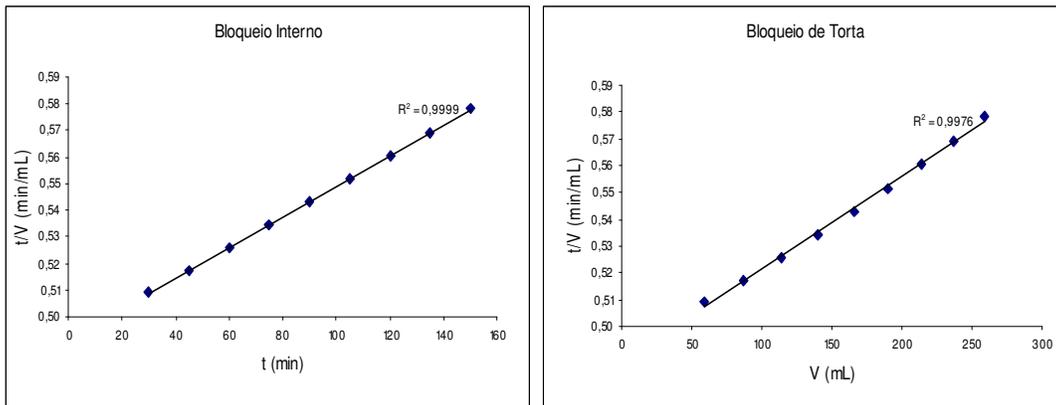


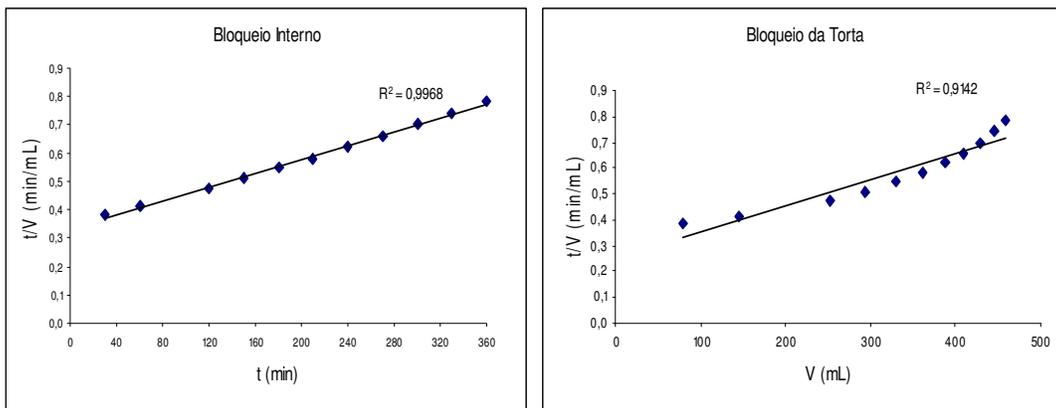
Figura 9.5: Indicadores de potencial de incrustação nos ensaios de curta duração. CaSO_4 4000mg/L; 7,5L/h; 0,03m/s(Re=108); 30bar; 25°C.

A identificação dos mecanismos de redução do fluxo através das representações gráficas do modelo de Hermia mostra que os tipos de mecanismos dominantes foram bloqueio interno ou padrão (r^2 : 0,9968 para 360 min; 0,9999 para 150 min) e de torta (r^2 : 0,9976 para 150 min), identificados através da linearidade dos gráficos das Figuras 9.6 e 9.7.

O tratamento dos dados experimentais segundo o modelo de Field para fluxo tangencial é apresentado nas Figuras 9.8 e 9.9, onde avalia-se o ajuste dos dados de fluxo permeado nos tempos de operação de até 360 min e até 150 min às curvas das equações de cada mecanismo. Observa-se na Figura 9.8 que o ensaio até 360 min não apresenta ajuste do modelo aos dados experimentais.



Figuras 9.6: Mecanismos de queda do fluxo até 150min de operação. CaSO_4 4000mg/L; 7,5L/h; 0,03m/s($\text{Re}=108$); 30bar; 25°C.



Figuras 9.7: Mecanismos de queda do fluxo até 360min de operação. CaSO_4 4000mg/L; 7,5L/h; 0,03m/s($\text{Re}=108$); 30bar; 25°C.

A Figura 9.9 não apresenta um mecanismo predominante durante todo o período de operação. Há um estágio inicial da operação onde predomina o mecanismo de bloqueio completo até cerca de 100 minutos, seguido de bloqueio por formação de torta e bloqueio interno ou padrão. Estes dados de alternância entre os mecanismos podem ser interpretados a partir da suposição de uma influência forte dos espaços vazios da torta irregular formada por uma cristalização contínua. Estes espaços podem ser entendidos pelos modelos como novos poros que vão sendo obstruídos e, subsequentemente, a formação de uma nova torta ou uma membrana dinâmica secundária. Estes resultados podem ser comparados com aqueles obtidos por Knyazkova & Maynarovich, 1999 [129], os quais desenvolveram estudos de identificação dos mecanismos predominantes de

formação da incrustação por cloreto de sódio com 30% de surfactante como agente de incrustação auxiliar em NF. Neste trabalho verificou-se uma predominância inicial dos mecanismos de bloqueio de poros seguida de uma predominância até o final da formação de torta.

Analisando os dados da evolução da resistência hidráulica durante a queda do fluxo através dos gráficos da Figura 9.10 pode-se observar as curvas apresentando gradientes positivos, indicando $n > 1$ e predominância do bloqueio de poros desde o início, confirmando as análises dos gráficos anteriores, as quais apontam para a formação da membrana secundária logo nos períodos iniciais da operação.

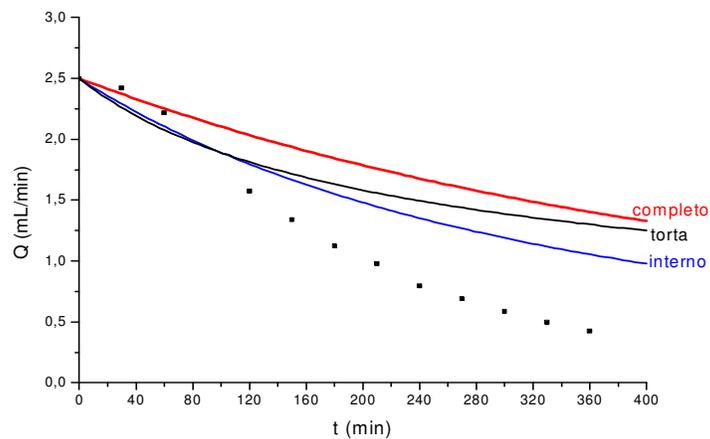


Figura 9.8: Mecanismos de queda do fluxo até 360 min. CaSO_4 4000mg/L; 7,5L/h; 0,03m/s(Re=108); 30bar; 25°C.

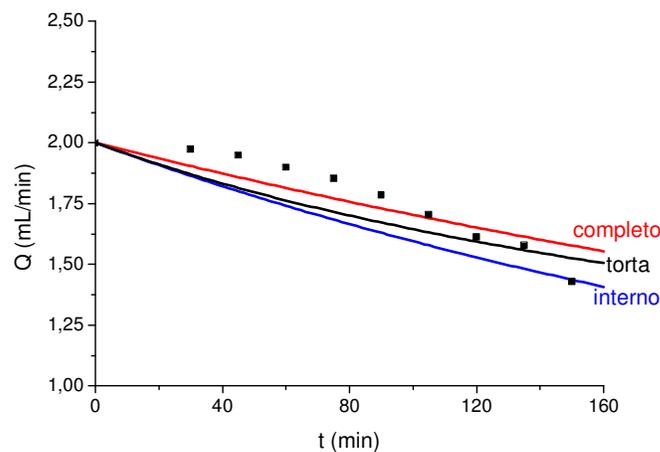
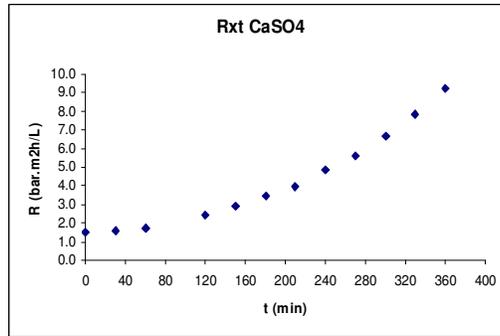
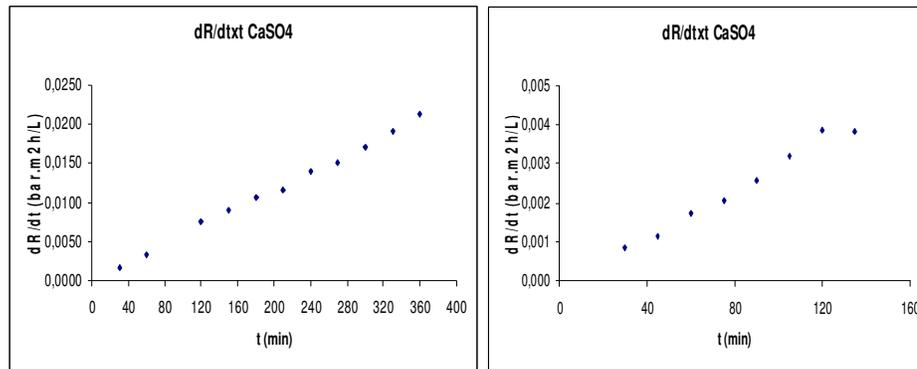


Figura 9.9: Mecanismos de queda do fluxo até 150 min. CaSO_4 4000mg/L; 7,5L/h; 0,03m/s(Re=108); 30bar; 25°C.



(a)

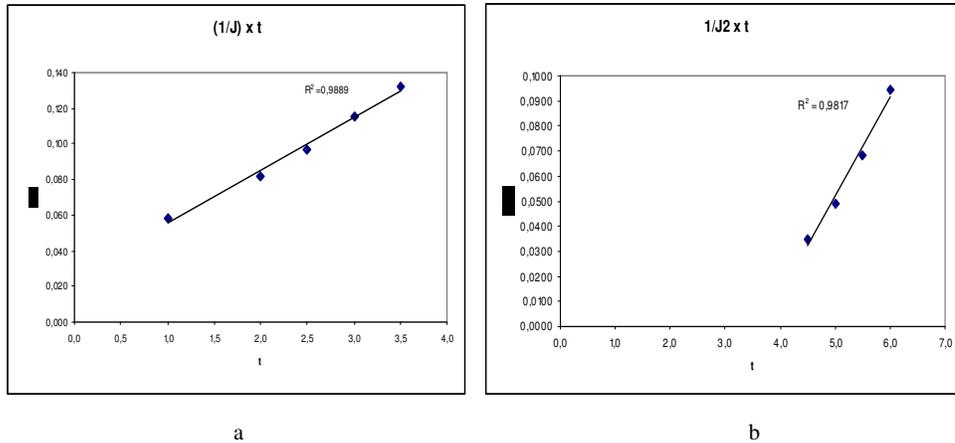


(b)

(c)

Figura 9.10: Evolução da (a) resistência hidráulica e suas derivadas com tempo: (b) até 360 minutos; e (c) até 150 minutos. CaSO_4 4000mg/L; 7,5L/h; 0,03m/s($Re=108$); 30bar; 25°C.

Segundo do modelo de Koyuncu et al. (2006) [79], os gráficos $1/J \times t$ e $1/J^2 \times t$ descrevem os modelos de resistência da membrana e da torta, respectivamente. Conforme a Figura 9.11, observam-se dois estágios distintos. No estágio inicial da incrustação (1-3h), após a polarização da concentração, quando o crescimento da torta é lento e sua contribuição para a resistência é pequena, há um bom ajuste dos dados experimentais com o modelo de resistência da membrana por bloqueio dos poros. No estágio final (5-6h), o crescimento da espessura da torta altera o comportamento do fluxo. A relação linear dos dados experimentais no gráfico $1/J^2 \times t$ mostra a predominância do modelo de resistência da torta pelo mecanismo de cristalização homogênea no seio da solução de alimentação, confirmando as análises dos gráficos anteriores e com os resultados obtidos por Lin et al. (2006) [27].



Figuras 9.11: Modelos de resistência de Koyuncu para o ensaio de curta duração. CaSO_4 4000mg/L; 7,5L/h; 0,03m/s(Re=108); 30bar; 25°C.

O comportamento da queda de fluxo com o tempo de operação em ensaios de longa duração - em até 1800 minutos - com solução supersaturada de sulfato de cálcio está ilustrado na Figura 9.12. Pode-se observar algumas flutuações no fluxo - após cerca de 180, 350, 750, 1100 e 1500min - resultado do relaxamento físico da membrana com o repouso a pressão atmosférica durante a noite, após cada parada diária do sistema, mesmo após a etapa de compactação ser considerada suficiente. O comportamento de queda um pouco mais brusca após cada reinício de operação do sistema se deve à polarização da concentração.

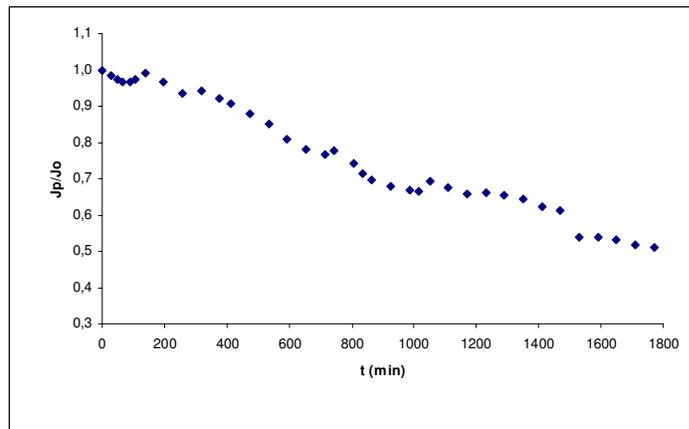
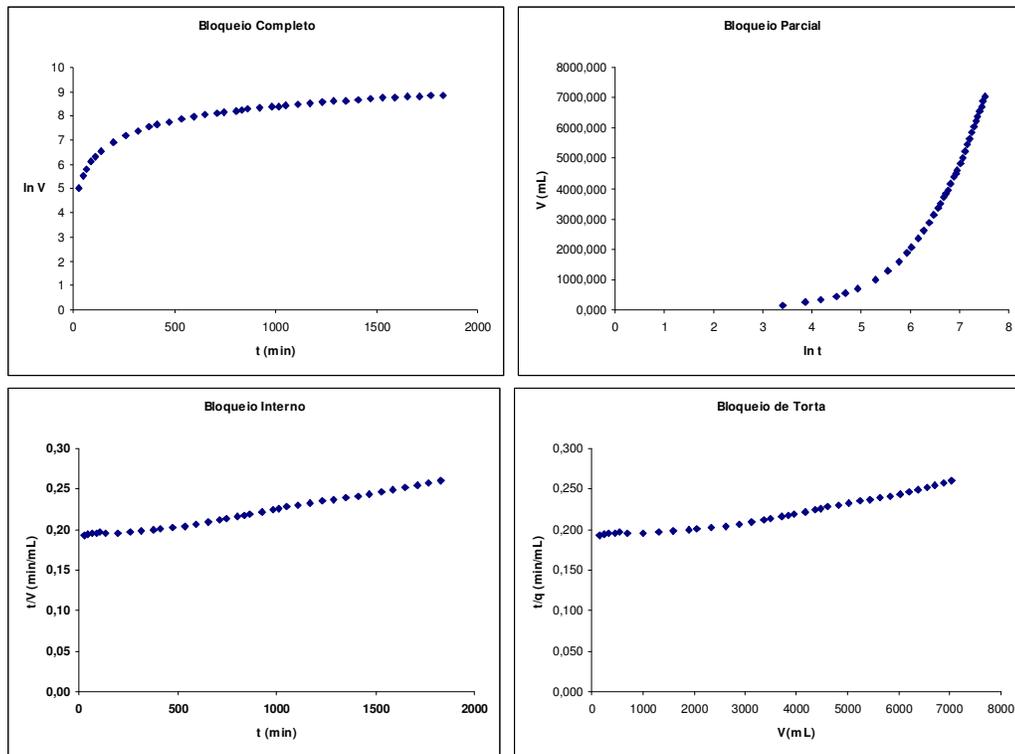


Figura 9.12: Queda do fluxo do ensaio de longa duração. CaSO_4 4000mg/L; 7,5L/h; 0,03m/s(Re=108); 30bar; 25°C.

A identificação dos mecanismos de queda do fluxo do ensaio de longa duração com CaSO_4 foi feita a partir da análise de linearidade das representações gráficas dos modelos de Hermia.



Figuras 9.13: Mecanismos de queda do fluxo do ensaio de longa duração: CaSO_4 4000mg/L; 7,5L/h; 0,03m/s($Re=108$); 30bar; 25°C.

Na Figura 9.13, observa-se que a incrustação da membrana não pode ser caracterizada por um único mecanismo e que os modelos que apresentaram melhores linearidades, pelo coeficiente de determinação do método dos mínimos quadrados para regressão linear (r^2), foram: bloqueio interno ($r^2 = 0,98$) e de torta ($r^2 = 0,97$), os quais podem ser interpretados como predominantes.

Para identificação dos mecanismos pelo modelo de Field, os dados de queda de fluxo dos ensaios também foram analisados em outras etapas de operação: até 1800 min, 1500 min e 650 min (Figuras 9.14, 9.15 e 9.16). Através das Figuras 9.14 e 9.15 pode-se observar que no estágio inicial da operação predominam alternadamente os mecanismos de bloqueio interno até cerca de 200 min seguidos por uma aproximação pelo bloqueio completo e de torta entre 200 e 300 min, aproximadamente. No estágio final, pode-se verificar novamente a predominância alternada do mecanismo de bloqueio interno, seguido de formação de torta. A Figura 9.16 mostra esta alternância desde o estágio inicial de operação. Estes dados mostram concordância com a suposição anterior de formação de uma

membrana dinâmica secundária. As curvas das equações do mecanismo de bloqueio parcial ficaram distantes dos dados experimentais e sequer aparecerem dentro da escala de alguns gráficos.

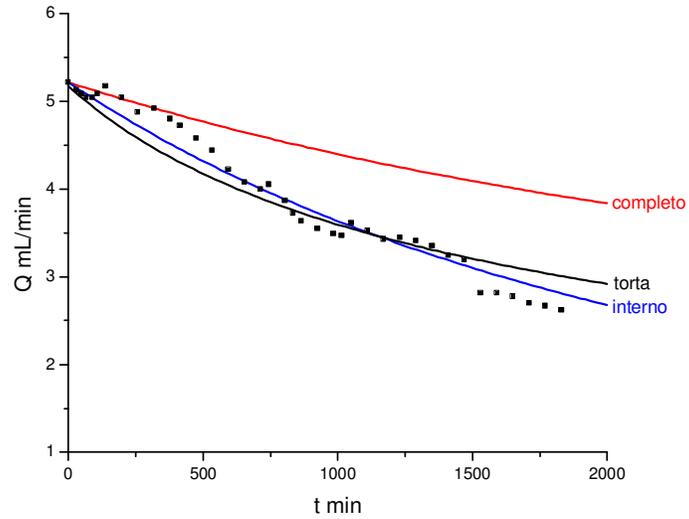


Figura 9.14: Mecanismos de queda do fluxo do ensaio até 1800 min. CaSO_4 4000mg/L; 7,5L/h; 0,03m/s($\text{Re}=108$); 30bar; 25°C.

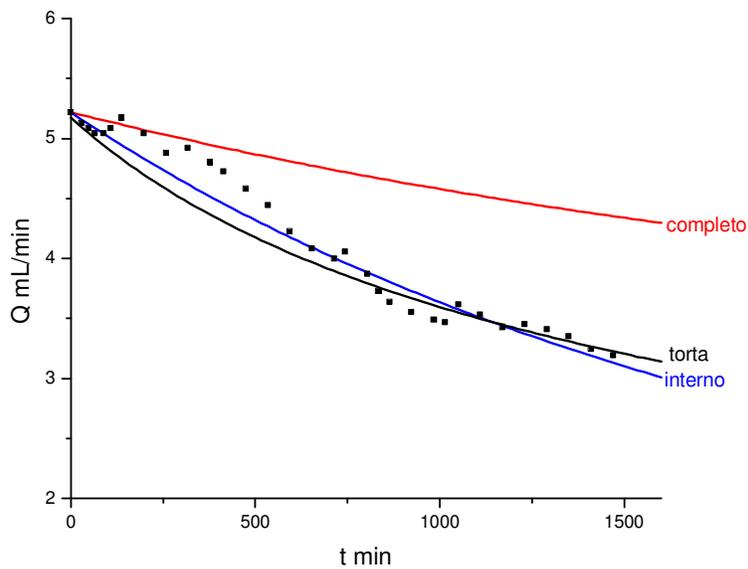


Figura 9.15: Mecanismos de queda do fluxo do ensaio até 1500min. CaSO_4 4000mg/L; 7,5L/h; 0,03m/s($\text{Re}=108$); 30bar; 25°C.

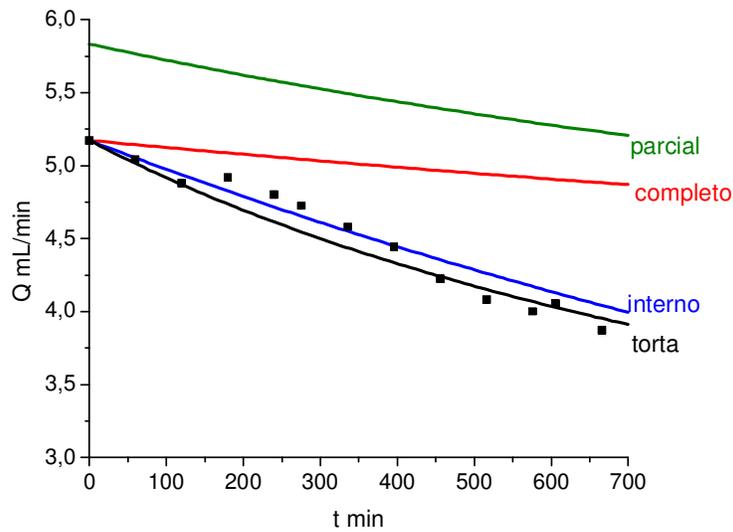


Figura 9.16: Mecanismos de queda do fluxo do ensaio até 650 min. CaSO_4 4000mg/L; 7,5L/h; 0,03m/s($\text{Re}=108$); 30bar; 25°C.

A identificação dos mecanismos de resistências pelo modelo de Koltuniewicz, a partir de uma análise das resistências em série - resistência hidráulica total é o somatório das resistências da membrana e da incrustação – utiliza os dados do gráfico dR/dt versus t . A Figura 9.17 mostra os dados da evolução da resistência hidráulica durante a queda do fluxo no ensaio do CaSO_4 . Pode-se observar na Figura 9.18, a curva apresentando predominância de gradiente positivo, ou seja, $n > 1$, após breve período inicial de gradiente negativo, ou $n < 1$ até cerca de 100 min de operação. Estes resultados indicam a predominância de mecanismo de bloqueio de poros após uma etapa inicial curta e brusca de formação de torta, confirmando as análises dos gráficos anteriores, as quais apontam para a formação da membrana secundária.

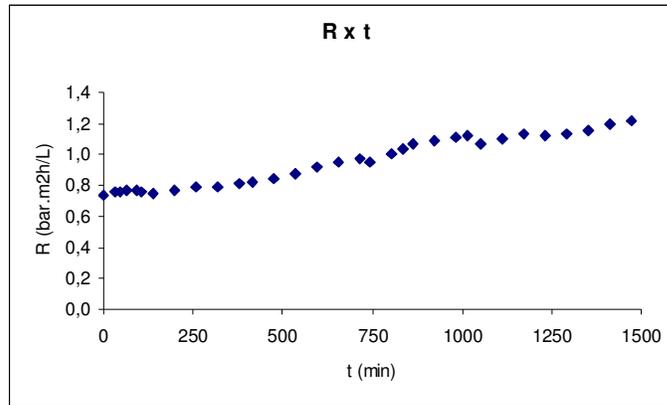


Figura 9.17: Evolução da resistência hidráulica total com o tempo. CaSO_4 4000mg/L; 7,5L/h; 0,03m/s($\text{Re}=108$); 30bar; 25°C.

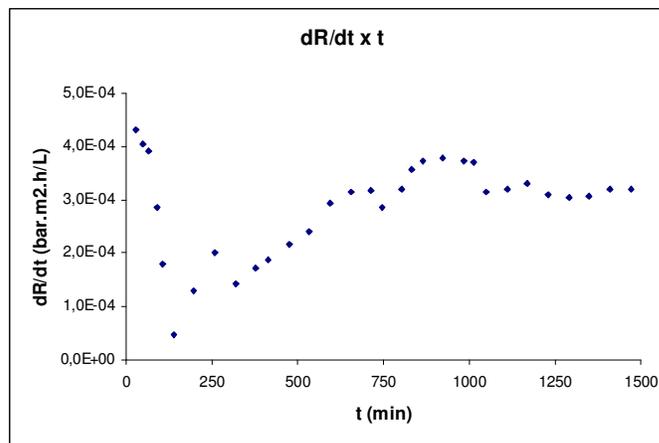


Figura 9.18: Derivada da resistência hidráulica total com o tempo. CaSO_4 4000mg/L; 7,5L/h; 0,03m/s($\text{Re}=108$); 30bar; 25°C.

A identificação visual e algumas características superficiais e morfológicas da incrustação podem ser vistas através das imagens obtidas por MEV de amostras da membrana antes, após 2h, após 3h e após 6h dos ensaios de saturação com CaSO_4 . A Tabela 9.4 mostra as imagens obtidas antes e após estes ensaios, ordenadas por tempo de operação, magnificação e região da superfície da membrana. As regiões da membrana que foram avaliadas são: 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, conforme esquema da Figura 8.4.

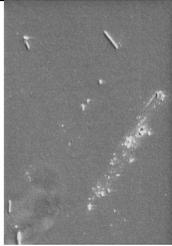
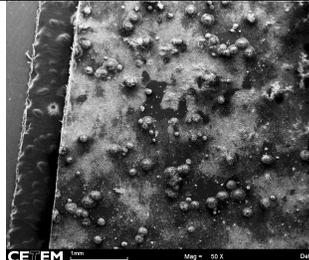
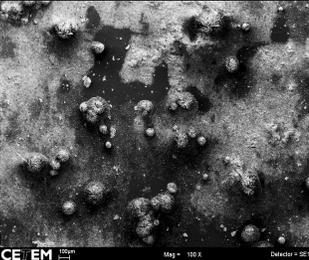
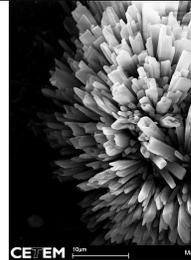
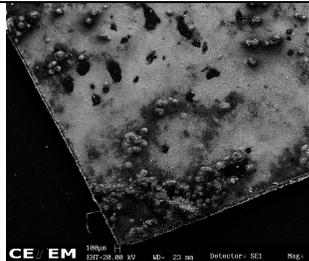
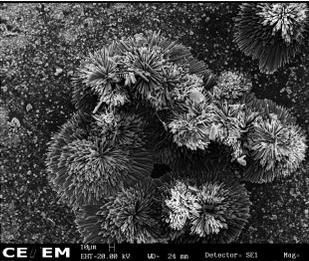
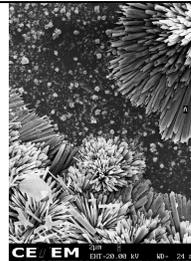
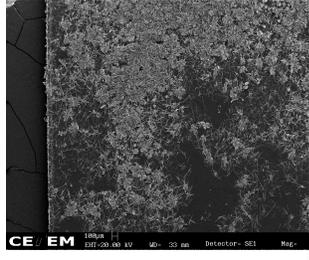
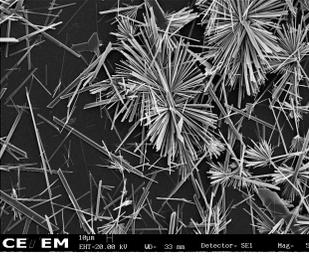
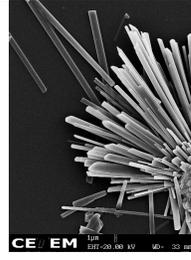
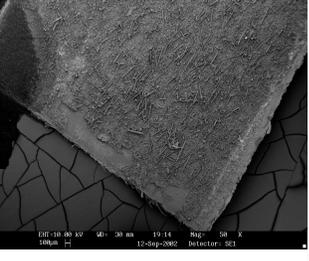
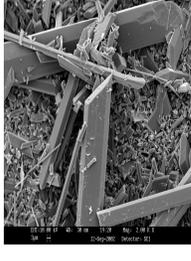
A amostra da membrana TFC-SR[®] limpa (Branco) é ilustrada com magnificação de 2000x (imagem 1z: linha 1, coluna z). A partir das imagens obtidas após 2h de

operação, observa-se pela micrografia com a magnificação de 50x (imagem 2Ax: linha 2A, coluna x), a superfície parcialmente coberta com predominância de depósitos pulverizados de cristais e alguns aglomerados cristalinos dispersos. A imagem de magnificação 100x (imagem 2Ay) mostra o crescimento radial na base dos aglomerados cristalinos na superfície da membrana com indícios claros de cristalização superficial. A micrografia de magnificação 5000x (imagem 2Az e Figura 9.19) apresenta a forma cristalina característica da gipsita, cristais alongados monoclinicos, formando estrutura de roseta.

Pelas imagens obtidas após 3h de operação, ilustradas na Tabela 9.4 em sequência de aumento de magnificação - conforme as colunas x, y e z - e nas diferentes regiões da superfície - conforme as linhas 3A e 3B - as membranas apresentaram maior cobertura e densidade de incrustação com características de formação superficial nas proximidades do canal de saída do concentrado da célula de permeação, conforme verificado por Shih et al. (2005) [108] e por Tzotzi et al (2007) [127].

As imagens com magnificação de 50x mostram o contraste entre a região B, com superfície parcialmente coberta por cristais alongados (imagem 3Bx), e a região A, com a superfície da membrana parcialmente coberta com predominância de depósitos pulverizados de cristais e alguns aglomerados cristalinos (imagem 3Ax). As micrografias de magnificação de 500x e 1000x da região A (imagens 3Ay e 3Az) mostram os aglomerados com as formas cristalinas características da gipsita, cristais alongados monoclinicos, e indícios de crescimento radial na região A. As micrografias da região B com aumento de 500x (imagem 3By) e 1500x (imagem 3Bz) mostram a superfície da membrana na região B coberta por cristais alongados monoclinicos, formando estruturas de rosetas e fragmentos em forma de varetas ou agulhas com indícios claros de crescimento radial e cristalização superficial. Estes dados sugerem que, após 3h de filtração, na região A há influência maior do mecanismo de formação da incrustação por formação de torta ou deposição de partículas por cristalização homogênea dos cristais, causada pela supersaturação no seio da solução e posterior deposição na superfície da membrana formando uma torta de cristais.

Tabela 9.4: Micrografias da superfície da membrana antes e após os ensaios. CaSO_4 4000mg/L; 7,5 L/h; 0,03m/s(Re=108); 30bar; 25°C.

Aumento	50x (x)	100-500x (y)	1000-5000x (z)
Branco (1)			
CaSO_4 reg. A 2h (2A)			
CaSO_4 reg. A 3h (3A)			
CaSO_4 reg. B 3h (3B)			
CaSO_4 puro reg. A 6h (6A)			

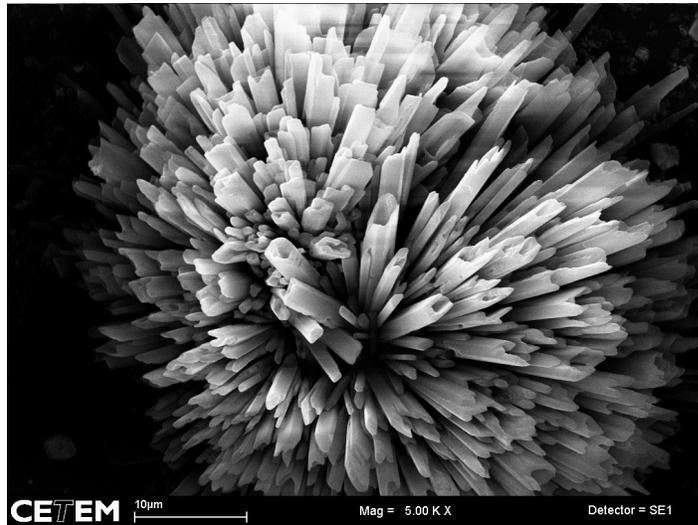


Figura 9.19: Micrografia da superfície da membrana após 2h de operação dos ensaios de saturação com CaSO_4 , com de magnificação de 5000x.

Na região B, verifica-se uma predominância do mecanismo de cristalização superficial ou heterogênea, causada pela polarização da concentração e supersaturação na superfície da membrana, além da menor influência fluidodinâmica da velocidade do fluxo tangencial. A estrutura tridimensional dos cristais de gipsita, revelada pela micrografia de aumento de 500x da região A (imagem 3Ay), sugere que somente a base das rosetas cristalinas estão intimamente em contato com a superfície da membrana, onde ocorre efetivamente o bloqueio da superfície de permeação, conforme também observado por Rahardianto et al., 2006 [107]. Chesters, 2009 [103], verificou que outras incrustações também constituídas por cristais em forma de agulha, como os sulfatos de bário e estrôncio, podem perfurar a superfície da membrana causando danos irreparáveis ao meio filtrante. As imagens obtidas após 6h de operação na região A com magnificação de 50x, 500x e 2000x (imagens 6Ax, 6Ay e 6Az) da Tabela 9.4 e Figura 9.20 revelam as irregularidades topográficas da incrustação e suas formas cristalinas características, majoritariamente cristais alongados monoclinicos. As micrografias mostram a superfície da membrana coberta por cristais alongados, sem indícios de crescimento radial. O tamanho dos cristais varia em torno de 1-50 μm . Estes dados sugerem que o mecanismo de formação da incrustação dominante foi o de formação de torta, por ação combinada de cristalização heterogênea superficial, causada pela supersaturação na superfície da membrana, e por cristalização homogênea, causada pela supersaturação no seio da

solução e posterior deposição na superfície da membrana formando uma torta de cristais.

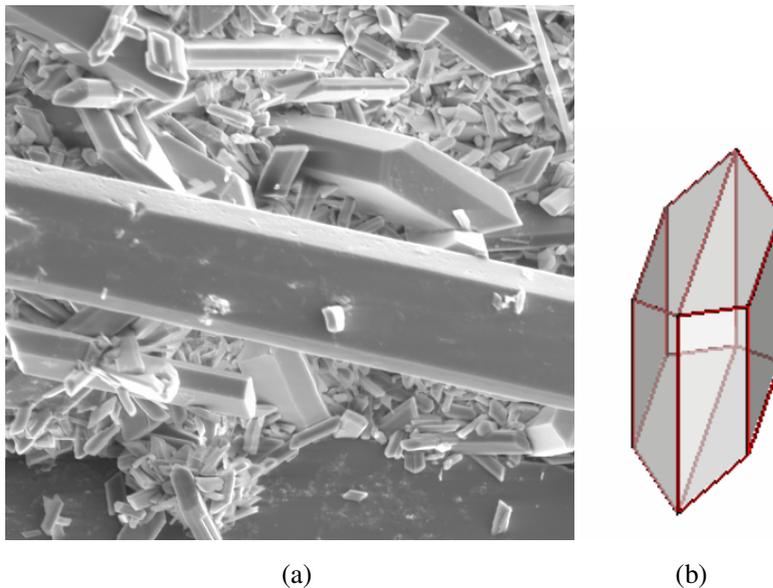


Figura 9.20: (a) Micrografia com aumento de 2000x após 6h operação CaSO_4 4000mg/L; 7,5L/h; 0,03m/s($\text{Re}=108$); 30bar; 25°C. (b) Morfologia de cristal monoclinico de gipsita.

Conforme já visto, os dados do gráfico da Figura 9.5 mostraram que os índices de supersaturação no seio (SSb) e de polarização da concentração (PC) tiveram um aumento significativo no início até cerca de 3h de operação. Considerando a interpretação das micrografias da Tabela 9.4, verifica-se que o aumento da supersaturação causou um aumento na velocidade de nucleação e um aumento discreto na velocidade de crescimento dos cristais, proporcionando um elevado grau de dispersão com partículas pequenas até 3h de operação. Neste caso, há a nucleação e cristalização na superfície da membrana (cristalização heterogênea ou superficial), considerando que a velocidade de formação dos cristais é dependente do grau de supersaturação, a partir de conceitos básicos da cinética de nucleação e cristalização, conforme observado por Okazaki e Kimura (1984) [106] e Gilron e Hasson (1987) [21]. Com o decorrer da filtração, os sais acumulados na superfície da membrana agem como sítios ativos para a cristalização e há um aumento na taxa de crescimento da torta. Neste período, há uma leve redução no crescimento dos níveis de PC e SSsup na superfície da membrana. Após 3h de permeação, o aumento da incrustação causa a queda do fluxo e uma redução no aumento do nível de PC, o que, conseqüentemente, também reduz o grau de

supersaturação na superfície da membrana e deixa estável a supersaturação no seio da solução de alimentação (SSb). Quando os cristais começam a se sobrepor, a velocidade de criação de sítios cristalinos se reduz, pois a superfície disponível se torna bastante ocupada e a cristalização ocorre sobre os núcleos, produzindo cristais maiores e uniformes que se depositam na superfície formando uma extensa e espessa torta, consistente com trabalhos anteriores [16, 35, 86, 108, 180, 181]. Brusilovsky et al., 1992 [123], observaram que a força-motriz para a cristalização - gradiente de concentração - é a grande diferença entre as equações cinéticas propostas para a cristalização homogênea e heterogênea, o que mostra que a polarização de concentração é importante somente na cristalização superficial.

Os espectros gerados pela análise de Raios-X de Energia Dispersiva (EDX/EDS) identificam os elementos presentes nos cristais analisados a partir das imagens de MEV. O espectro ilustrado na Figura 9.21 apresenta os picos dos principais elementos químicos constituintes dos cristais das amostras metalizadas com ouro (Au), onde foram observadas partículas com hábito cristalino acicular (agulha), típico de sulfato de cálcio. No entanto, apesar de ser a técnica mais apropriada para geração de imagem nestes casos, a metalização por deposição com Au impede a identificação clara do sulfato pois o pico principal de Au encobre o pico de enxofre. Para solucionar esta limitação, foram analisadas amostras recobertas com carbono, confirmando a identificação dos picos de cálcio, enxofre e oxigênio, conforme a Figura 9.22, o que fornece mais um indício da formação do CaSO_4 . Os espectros de Difração de Raios-X (DRX) das amostras de membranas com incrustações confirmam a formação da incrustação inorgânico por cristalização do sulfato de cálcio, presente majoritariamente sob a forma de cristais monoclínicos de gipsita. A Figura 9.23 ilustra um espectro de DRX da incrustação de gipsita.

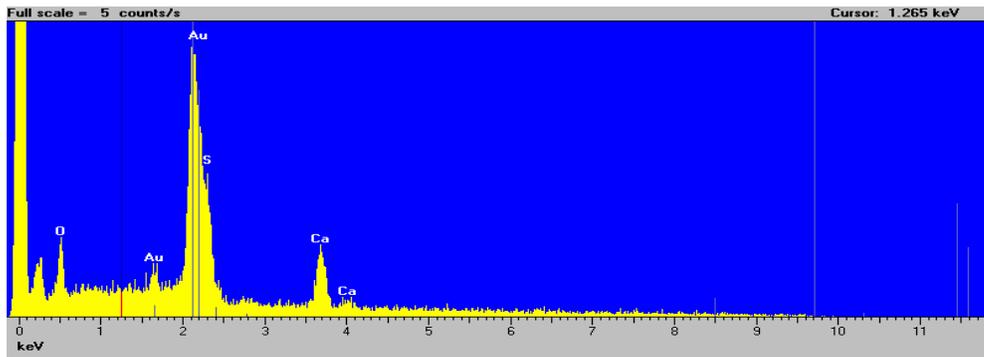


Figura 9.21: Espectros da análise elementar da incrustação por EDS metalizado com Au.

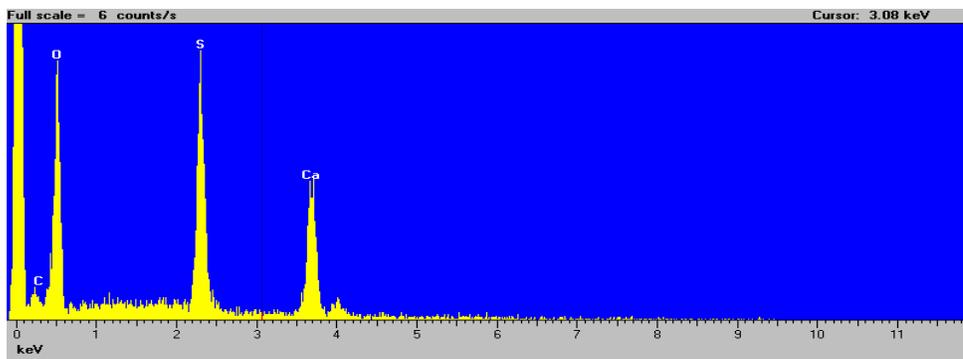


Figura 9.22: Espectros da análise elementar da incrustação por EDS metalizado com C.

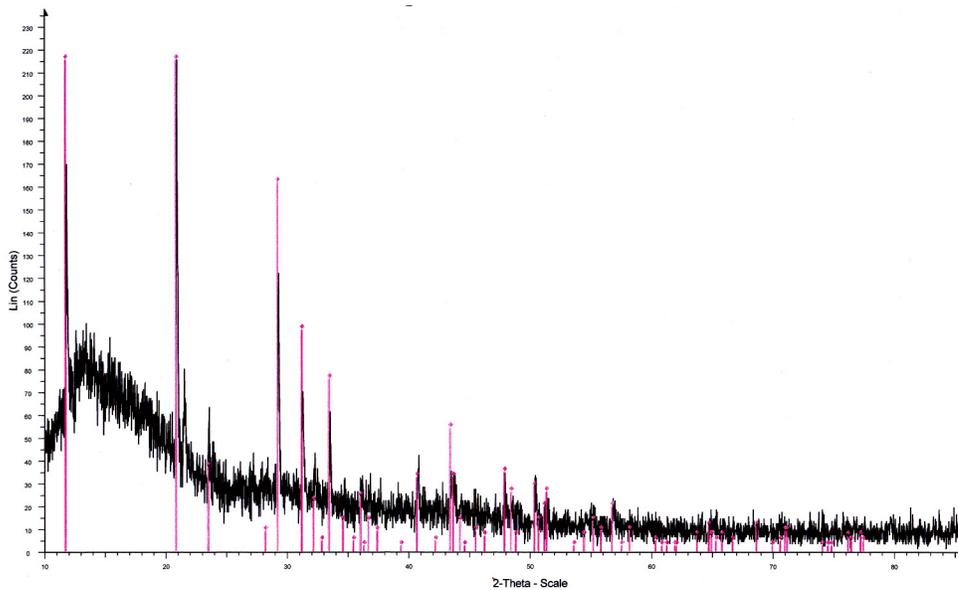


Figura 9.23: Espectros de DRX da incrustação de cristal monoclinico de gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

9.3.

Inibição e Limpeza da Incrustação

O comportamento da queda de fluxo permeado com o tempo de operação com solução supersaturada de sulfato de cálcio em ensaios de inibição com EDTA e SHMP está ilustrado na Figura 9.24. A eficiência da inibição pode ser medida pela manutenção do fluxo inicial em relação ao ensaio sem a presença de agente inibidor. Até 4h de operação, tanto o EDTA quanto o SHMP foram responsáveis pela completa manutenção do fluxo inicial, determinando um ganho de fluxo (GF) de 68 pontos percentuais na comparação com o mesmo período sem inibidor. A partir de 4h de operação, o desempenho do EDTA cai fortemente, alcançando queda de 71% do fluxo inicial após 6h de operação, o que ainda representa ganho de fluxo de 12 pontos percentuais em relação à queda de 83% sem inibidor para o mesmo período. O desempenho apresentado no ensaio foi próximo do observado por Her et al., 2000 [139], que utilizaram 10 mg/L EDTA em operação de NF de água fluvial (99mg/L Ca; 88mg/L SO_4) e observaram uma redução de 15% na queda do fluxo, provocado por CaSO_4 e CaCO_3 .

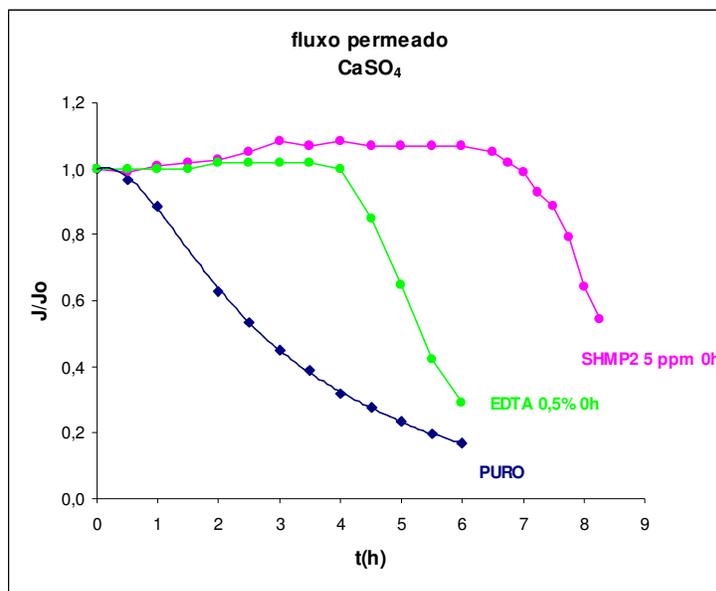


Figura 9.24: Influência do SHMP 5mg/L e EDTA 0,5%, adicionados no início em batelada única, na queda do fluxo permeado. CaSO_4 4000mg/L; 7,5L/h; 0,03m/s(Re=108); 30bar; 25°C.

O SHMP mantém o mesmo desempenho do início até 6h de operação, representando um ganho de 83% em relação à operação sem inibidor e de 71% em relação ao EDTA. A partir de 7h de operação o desempenho da inibição cai até alcançar queda de 36% após 8h de operação. Conforme também observou Pervov, 1991 [85], utilizando diferentes concentrações (10, 25 e 40 mg/L) de SHMP em operação de OI de solução de 50 meq/L CaSO₄ e alcançando uma redução de 5-10 vezes na taxa de incrustação. A adição de SHMP 5 mg/L no início da operação manteve o fluxo estável por um tempo significativamente maior que o EDTA 0,5%, um acréscimo de cerca de 60% no tempo em fluxo estável.

O pequeno ganho de fluxo, observado após cerca de 1h de operação com os inibidores, pode ser relacionado ao tempo requerido para a máxima eficiência de dispersão com o procedimento de adição do inibidor em batelada no tanque de alimentação, e às modificações da membrana pela adsorção dos agentes alcalinos, tornando-a mais hidrofílica e mais carregada, conforme sugerido por Liikanen et al., 2002 [174], e Al-Amoudi e Lovitt, 2007 [13].

Os indicadores de desempenho referentes à seletividade do processo nos ensaios de inibição com adição de SHMP 5 mg/L foram medidos pelas rejeições observadas e reais das membranas aos sais, relatadas na Tabela 9.5.

Tabela 9.5: Rejeições aos sais em ensaios com SHMP 5mg/L. CaSO₄ 4000mg/L; 7,5L/h; 0,03m/s(Re=108); 30bar; 25°C.

t (h)	Rej obs% TDS	Rej real% TDS	Rej% Na	Rej% Ca	Rej% Cl	Rej% SO ₄
0,0	70,0	75,1	58,4	98,7		
0,5	55,9	64,9				
1,0	54,8	62,4			34,0	99,1
1,5	54,4	61,3				
2,0	54,1	60,2				
2,5	54,9	59,0				
3,0	55,1	57,2				
3,5	55,0	57,1				
4,0	54,2	56,3	33,8	96,3		
4,5	54,1	56,2				
5,0	53,8	55,9				
5,5	54,3	56,3				
6,0	54,2	56,3				
6,5	53,9	57,8				
7,0	54,0	62,6			38,5	99,0
7,5	53,4	69,4				
8,0	52,8	81,2	31,3	92,8		

Os valores mostram as alterações no comportamento da rejeição pela ação do inibidor até que se perceba a redução da seletividade da membrana com o tempo de operação e com o desenvolvimento da incrustação. Observa-se que, após o desenvolvimento da polarização e da incrustação causar uma queda na rejeição total logo no início, conforme também foi relatado nos ensaios sem inibidores, após cerca de 1h de operação a ação do SHMP manteve a rejeição total observada em torno de 55% até cerca de 6h de operação, mesmo período em que manteve o fluxo permeado estável. Os valores de rejeição observados para os íons individualmente mostram que o inibidor SHMP não alterou a tendência dos íons bivalentes apresentarem rejeições maiores que os monovalentes. Isto pode ser explicado pelos mecanismos de separação da membrana TFC-SR, que consideram não apenas os efeitos estéricos (seletividade física), mas também as interações eletrostáticas íons-filme polimérico da membrana e do efeito Donnan (seletividade química) [16, 54]. Com o esgotamento da ação inibidora e o crescimento da camada de incrustação na superfície da membrana, pode-se considerar um aumento na influência da incrustação nas rejeições dos sais, após as 6h de operação [32]. Com 8h de operação a rejeição total observada já cai para 52,8%, enquanto que a rejeição real tem grande aumento, como efeito da polarização e da incrustação, conforme podemos confirmar pela Figura 9.25. A influência do SHMP 5mg/L nos estágios iniciais de operação fica evidente quando observamos a Figura 9.25, onde os índices de supersaturação (SS_{sup} e SS_b) e de polarização da concentração (PC , C_m) mantêm-se estáveis até cerca de 6h de operação, conforme o comportamento do próprio fluxo permeado, a partir daí verifica-se o esgotamento de sua atividade inibidora e os índices alteram seus comportamentos significativamente. Considerando o modo de operação com recirculação do concentrado e que a velocidade de formação dos cristais é dependente do grau de supersaturação, este comportamento do SS_b indica o esgotamento do inibidor SHMP também no seio da solução e sua completa e irreversível adsorção em cristais. Schafer et al., 2000 [87], observaram que a carga da camada formada na superfície influencia a rejeição dos cátions. Por outro lado, Kosutic e Kunst, 2002 [177], concluíram que a incrustação afeta a distribuição de tamanho de poros da membrana e, conseqüentemente, a sua seletividade.

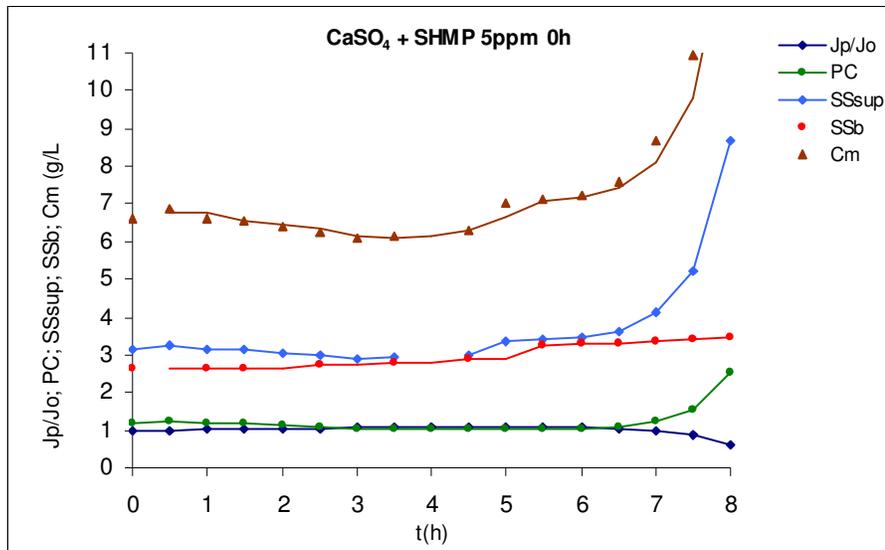


Figura 9.25: Indicadores de incrustação em ensaios com SHMP 5mg/L. CaSO₄ 4000mg/L; 7,5L/h; 0,03m/s(Re=108); 30bar; 25°C.

Os indicadores de desempenho referentes à seletividade do processo nos ensaios de inibição com adição de EDTA 0,5% foram medidos pelas rejeições observadas e reais das membranas aos sais, relatadas na Tabela 9.6.

Tabela 9.6: Rejeições aos sais em ensaios com EDTA 0,5%. CaSO₄ 4000mg/L; 7,5L/h; 0,03m/s(Re=108); 30bar; 25°C.

t (h)	Rej obs% SDT	Rej real% SDT	Rej% Na	Rej% Ca	Rej% Cl	Rej% SO4
0,0	66,9	67,2	59,4	99,4		
0,5	56,4	60,9			43,7	87,4
1,0	55,9	60,2				
1,5	55,9	59,6				
2,0	56,3	55,8				
2,5	56,4	55,1				
3,0	56,7	54,5	47,1	98,8		
3,5	56,7	53,9				
4,0	57,1	56,7				
4,5	58,0	72,6			45,7	82,5
5,0	58,4	81,3	47,7	98,4		

Os valores mostram as alterações no comportamento da rejeição pela ação do inibidor até que, se perceba a alteração na seletividade da membrana com o tempo de operação e com o desenvolvimento da incrustação. Observa-se que, após a polarização de concentração causar uma queda na rejeição total logo no início, a

ação do inibidor EDTA, além de manter o fluxo permeado estável até cerca de 4h de operação, também manteve a rejeição total observada em torno de 56% neste mesmo período. Os valores de rejeição observados para os íons individualmente mostram que o inibidor EDTA não alterou a tendência dos íons bivalentes apresentarem rejeições maiores que os monovalentes. A rejeição ao cálcio foi maior do que nos ensaios com SHMP. Isto se deve ao mecanismo de quelação do EDTA, levando à formação de complexos com os íons cálcio e dificultando sua passagem devido ao efeito estérico. Além dos efeitos estérico e Donnan, pode-se considerar que, com o esgotamento da ação inibidora e o crescimento da camada de incrustação na superfície da membrana, aumenta a influência da incrustação nas rejeições dos sais. Após 4h de operação, há um aumento na rejeição total observada até 58,4% com 5h de operação. Este aumento está relacionado à maior contribuição dos cátions Ca^{2+} e Na^+ , os quais não apresentaram queda significativa. Isto se deve ao mecanismo de ação do EDTA por complexação, o qual é limitado pela estequiometria da reação, diferentemente da ação sub-estequiométrica do SHMP. Além disso, os complexos formados sofrem impedimento estérico para a permeação. A queda na rejeição ao sulfato pode estar relacionada à redução do íon cálcio disponível na alimentação para a eletroneutralidade provocando a eletromigração dos íons sulfato e ao aumento na disponibilidade de íons sódio para blindagem da carga da membrana, considerando a compensação de cargas elétricas com a redução dos íons cálcio e a estequiometria da reação de complexação ($\text{Na}_2\text{EDTA} + \text{Ca}^{2+} = \text{CaEDTA} + 2\text{Na}^+$).

Observa-se na Figura 9.26, que a ação inibidora do EDTA 0,5% adicionado no início de operação é bastante eficaz até cerca de 4h de permeação. Após este período, há uma queda acentuada no fluxo permeado, acompanhado de aumento substancial nos índices SS_{sup} e PC. As alterações dos índices SS_{sup} e PC indicam um aumento na velocidade de nucleação e cristalização na superfície da membrana.

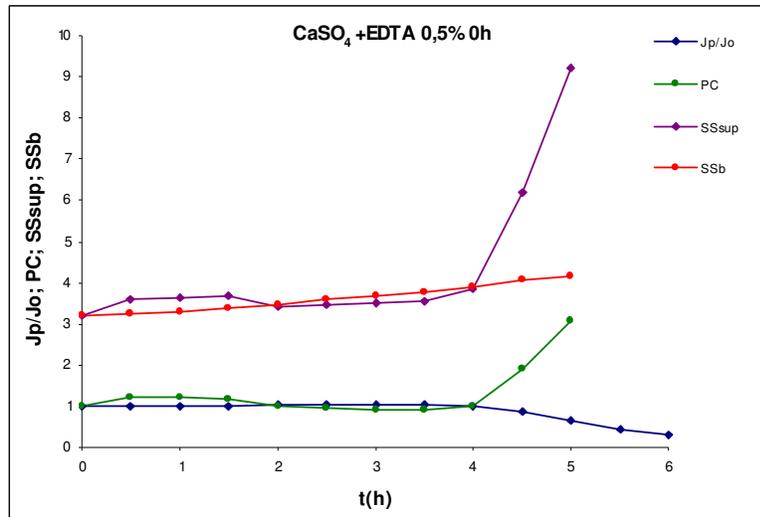
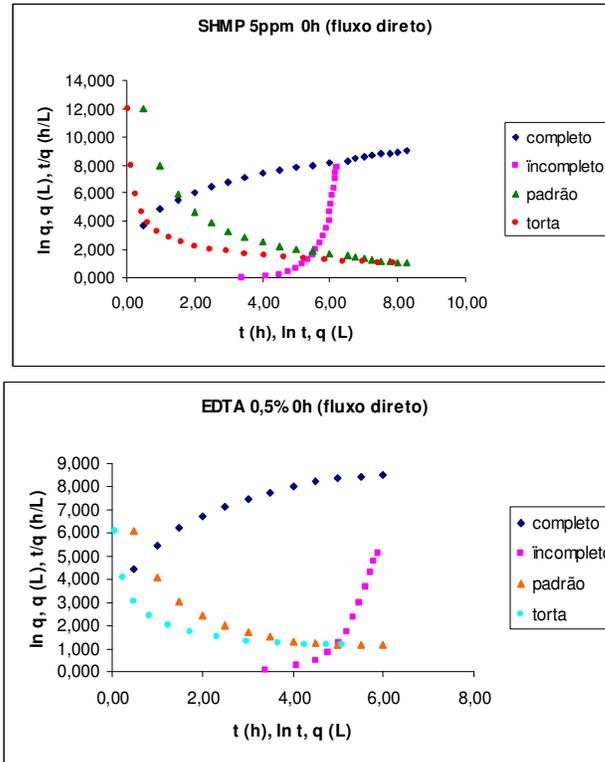


Figura 9.26: Indicadores de incrustação em ensaios com EDTA 0,5%. CaSO_4 4000mg/L; 7,5L/h; 0,03m/s($\text{Re}=108$); 30bar; 25°C.

Na comparação entre o desempenho do SHMP e do EDTA, verifica-se pelos resultados que a adição de EDTA e SHMP no início impede a polarização de concentração e a supersaturação na superfície da membrana até cerca de 4h para o EDTA 0,5% e 7h para o SHMP. Mesmo com o esgotamento do agente antiincrustante, após cerca de 5h para o EDTA 0,5%, o índice SS_{sup} ficou abaixo de 10. Estes dados são importantes para a análise integrada com os resultados da autópsia, já que quanto menor tempo de indução e maior a supersaturação, menor é o crescimento de cristais. A ação quelante do EDTA leva à formação de compostos complexos de cálcio solúveis em água na solução eliminando a disponibilidade do cálcio, conforme observa-se pelos resultados do indicador de supersaturação no seio da solução (SS_b). Os agentes quelantes atuam sobre os íons em proporção estequiométrica até um limite de supersaturação. Por outro lado, os agentes modificadores de superfície, como o SHMP, inibem a formação de incrustações a concentrações da ordem de mil vezes menor que a razão de balanço estequiométrico.

A análise do tipo de mecanismo de redução do fluxo dominante, através dos modelos de Hermia, ilustrados na Figura 9.27, mostra que os gráficos não apresentam linearidade suficiente para apontar um mecanismo dominante, quando consideramos todo o tempo de operação. Quando consideramos apenas os períodos onde houve queda de fluxo, os modelos que apresentam melhores

linearidades foram os de bloqueio de poros da membrana, pelo mecanismo parcial ou incompleto após 6h de permeação com solução de CaSO_4 com SHMP e após 4h de permeação com EDTA, ambos com adição no início da operação, conforme podemos observar pela Figura 9.28.



Figuras 9.27: Mecanismos de Hermia dos ensaios com SHMP 5mg/L e EDTA 0,5%. CaSO_4 4000mg/L; 7,5L/h; 0,03m/s(Re=108); 30bar; 25°C.

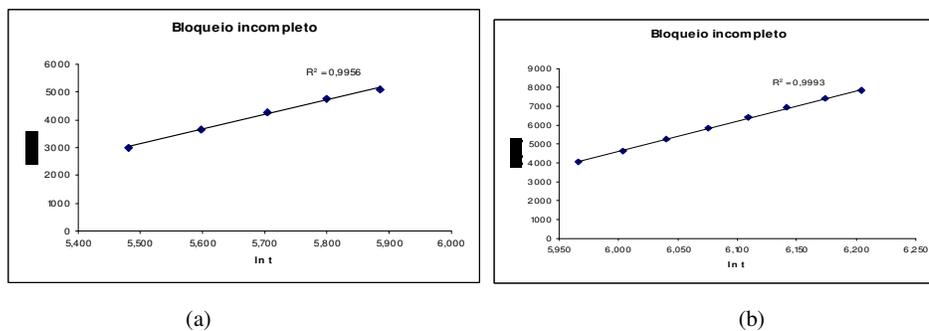


Figura 9.28: Mecanismos de Hermia dos ensaios com antiincrustantes: (a) EDTA 0,5%; (b) SHMP 5mg/L. CaSO_4 4000mg/L; 7,5L/h; 0,03m/s(Re=108); 30bar; 25°C.

A Figura 9.29 apresenta as curvas dos mecanismos de Field, para ensaios com SHMP e EDTA. Através destes gráficos, apesar de não haver boa concordância dos dados experimentais com os modelos, observa-se que os dados se aproximam mais dos modelos de bloqueio de poros nos períodos de queda de fluxo.

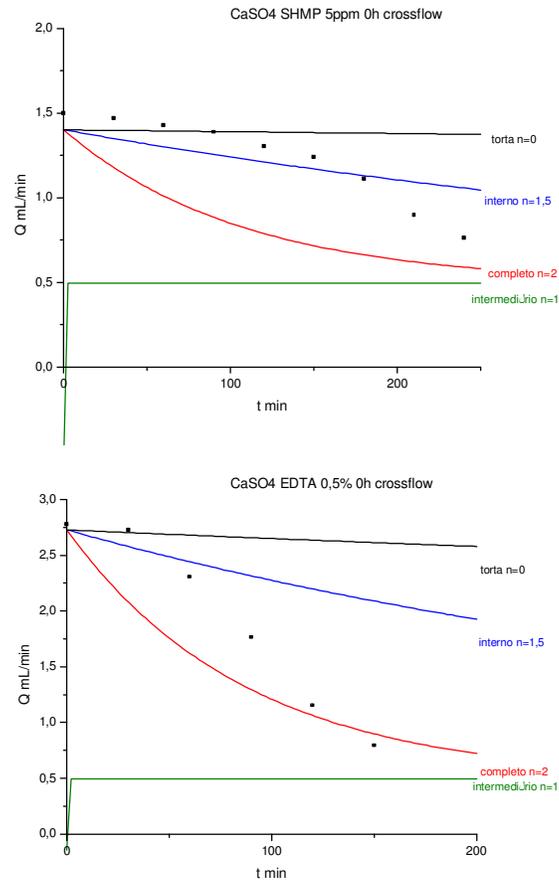


Figura 9.29: Mecanismos de Field do ensaio com antiincrustantes(a) EDTA 0,5%; (b) SHMP 5mg/L. CaSO_4 4000mg/L; 7,5L/h; 0,03m/s($\text{Re}=108$); 30bar; 25°C.

A análise dos dados da evolução da resistência hidráulica durante a queda do fluxo através dos gráficos dR/dt versus t (Figura 9.30), conforme formulação de Koltuniewicz, pode-se notar a influência dos agentes antiincrustantes no comportamento do fluxo. Observa-se, após cerca de 4h (EDTA) e 6h de operação (SHMP), o esgotamento da atividade dos inibidores e curvas apresentando gradientes positivos, indicando $n > 1$ e predominância do mecanismo de bloqueio de poros.

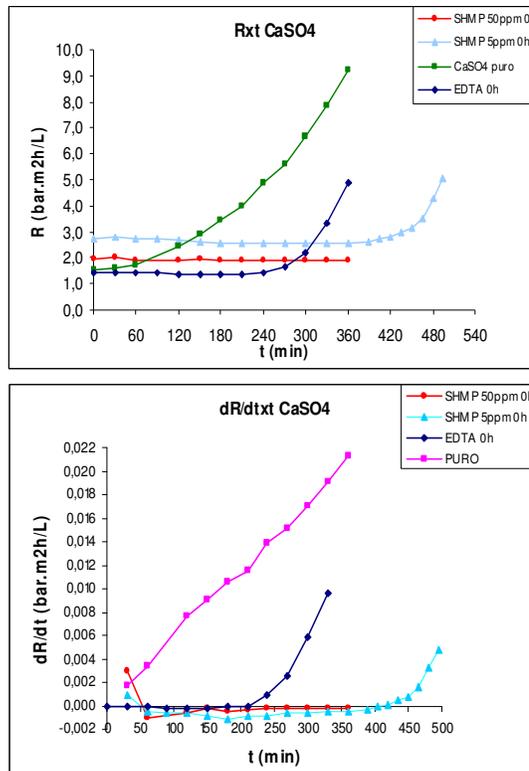


Figura 9.30: modelo de resistências dos ensaios dos ensaios com SHMP 5-50mg/L e EDTA 0,5%. CaSO_4 4000mg/L; 7,5L/h; 0,03m/s($Re=108$); 30bar; 25°C.

Os gráficos $1/J \times t$ e $1/J^2 \times t$ ilustrados na Figura 9.31, conforme modelos de Koyuncu, não apresentam linearidade em nenhuma das curvas dos dados experimentais com adição de SHMP e EDTA. Isto mostra a influência destas substâncias no mecanismo de cristalização e que esta forma de identificação gráfica não é capaz de identificar mecanismos em curtos períodos de operação nas condições estabelecidas.

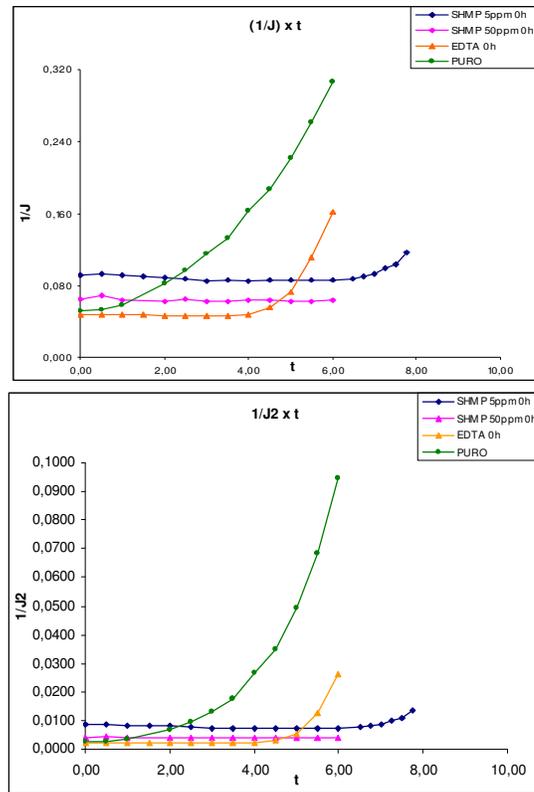
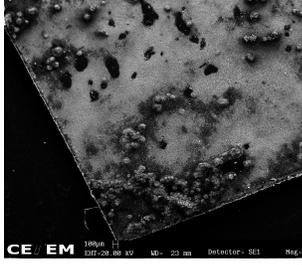
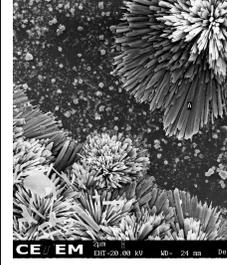
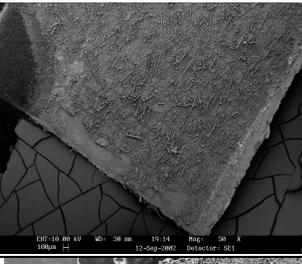
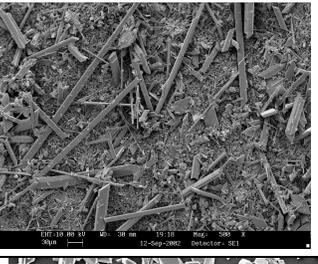
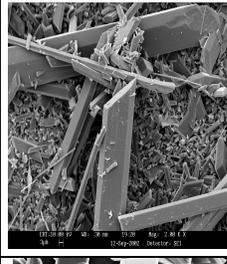
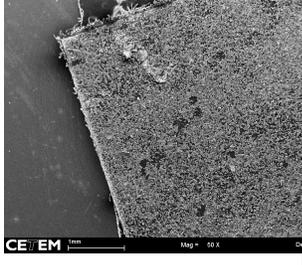
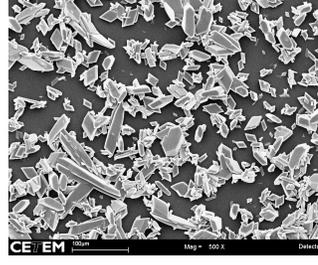
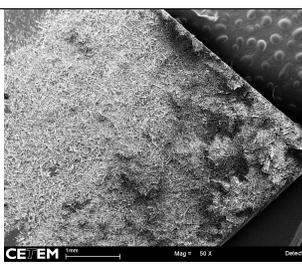
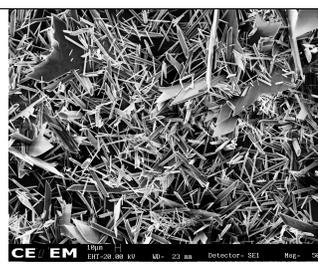
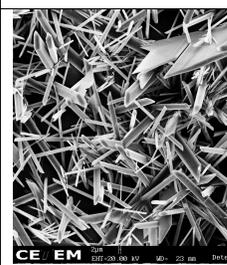


Figura 9.31: Modelo de Koyuncu para os ensaios dos ensaios com SHMP 5-50mg/L e EDTA 0,5%. CaSO_4 4000mg/L; 7,5L/h; 0,03m/s($\text{Re}=108$); 30bar; 25°C; t(h).

O controle eficiente dos processos de filtração por membranas deve envolver a investigação dos mecanismos de queda do fluxo e de formação de incrustação, assim como o domínio dos requisitos de inibição e de limpeza. A identificação visual e algumas características superficiais e morfológicas da incrustação dos ensaios de saturação com CaSO_4 sob influência dos agentes antiincrustantes de inibição, adicionados no início da operação (0h), podem ser vistas através das imagens obtidas nas análises de MEV de amostras da região A após 6h (EDTA) e 8h (SHMP), ilustradas em sequência de aumento na Tabela 9.7.

As micrografias de amostras dos ensaios de inibição com SHMP revelam as irregularidades topográficas da incrustação e a superfície da membrana coberta por formações cristalinas heterogêneas, sobrepondo-se há aglomerados cristalinos sem estrutura definida e sem indícios de crescimento radial, conforme pode-se observar com mais clareza a superfície da membrana no espaço entre os aglomerados na Figura 9.32.

Tabela 9.7: Micrografias da membrana após ensaios dos ensaios com SHMP 5mg/L e EDTA 0,5%. CaSO_4 4000mg/L; 7,5L/h; 0,03m/s(Re=108); 30bar; 25°C.

Aumento	50x (x)	100-500x (y)	1000-5000x (z)
CaSO_4 reg. A 3h (3A)			
CaSO_4 puro reg. A 6h (6A)			
CaSO_4 EDTA reg. A 6h (6AE)			
CaSO_4 SHMP reg. A 8h (8AS)			

O tamanho dos cristais varia em torno de 10-50 μm . As imagens com aumento de 500x (8ASy) e 1000x (8ASz) mostram uma predominância de formações cristalinas alongadas junto a outras estruturas cristalinas distorcidas e de dimensões bem maiores, em formas planas como plaquetas ou chapas, formando núcleos com múltiplas varetas adjacentes que não desenvolveram o crescimento radial típico, e fragmentos em forma de agulhas, os quais podem ter sido fraturados após colidirem com outros cristais que não se fixaram na superfície da membrana. As imagens revelam que, apesar de aparentarem ter se fundido e

achatado em algumas partes, a ação do inibidor reduziu as dimensões dos cristais e deformou-os em cristais menos definidos, indicando fraca aderência à superfície da membrana. Os cristais não estão densamente aglomerados ou empacotados, são mais delgados e com porosidade significativa.

A observação de que não houve uma queda de fluxo permeado apreciável mesmo havendo uma significativa cobertura cristalina na superfície da membrana, contradiz a hipótese de que a queda de fluxo permeado está linearmente relacionada com a cobertura superficial dos cristais, conforme Brusilovsky et al. 1992 [123] e Gilron et al. 1987 [21], e está em acordo com Rahardihanto et al. 2006 [107], no estudo da formação de gipsita em membranas de osmose inversa.

Os inibidores de incrustação interferem em um dos estágios de cristalização conforme um ou mais mecanismos: 1. Efeito *Threshold*; 2. Distorção de Cristais; 3. Dispersão. O fato dos inibidores *threshold* possuírem tempo de vida limitado dificulta os cálculos para sua aplicação em sistemas de membrana com reciclo. Agitação ou turbulência podem também afetar o tempo de indução da precipitação de alguns sais. O SHMP atua como inibidor de baixa dosagem ou *threshold* revertendo a ordenação normal dos embriões em núcleos cristalinos, agindo como dispersante do cálcio em etapa reversível e reduzindo o número de sítios de crescimento. O mecanismo se baseia na adsorção endotérmica do inibidor nos cátions dos embriões com posterior dissociação dos aglomerados, liberando o inibidor para a solução aquosa e possibilitando-o atuar novamente em outro aglomerado cristalino ou *cluster*. O SHMP atua também adsorvendo-se em núcleos micro-cristalinos formados, repelindo íons em solução, impedindo o crescimento de partículas maiores e tendendo a mantê-las em solução. Quanto maior a concentração do inibidor menor o número de sítios de nucleação e maior o crescimento dos cristais. Os cristais perdem a forma original e também a aderência à superfície da membrana [116]. A morfologia dos cristais sugere um mecanismo de formação de incrustação por efeito acoplado de crescimento de cristais na superfície da membrana e também deposição cristais formados no seio da solução de alimentação, conforme observado por Shih et al. 2005 [108].



Figura 9.32: Micrografia de operação de CaSO_4 4000mg/L com SHMP 5mg/L 0h (500x). 7,5L/h; 0,03m/s($\text{Re}=108$); 30bar; 25°C.

A investigação elementar utilizando EDS não forneceu qualquer indício da presença de fósforo nas estruturas cristalinas, conforme observa-se pelo espectro ilustrado na Figura 9.33. O espectro apresenta alguns picos dos elementos químicos constituintes da gipsita e o ponto onde estaria o pico do elemento fósforo na região de ruído ou background do equipamento. Assim, a suspeita de que inibidores contendo fósforo causam precipitação não pode ser confirmada neste caso. Tal suspeita se baseia na presença deste elemento nos depósitos analisados em autópsias de membranas por hidrólise do SHMP ou através de adsorção superficial, inerente à própria forma de atuação deste tipo de inibidor. Entretanto, Wilf e Ricklis, 1983 [162], demonstraram que a taxa de conversão hidrolítica/hidrólise do SHMP para ortofosfato, forma inativa como agente threshold e que pode até acelerar a precipitação, foi insignificante em pH em torno de 5, como também foi o pH mantido nos ensaios deste trabalho.

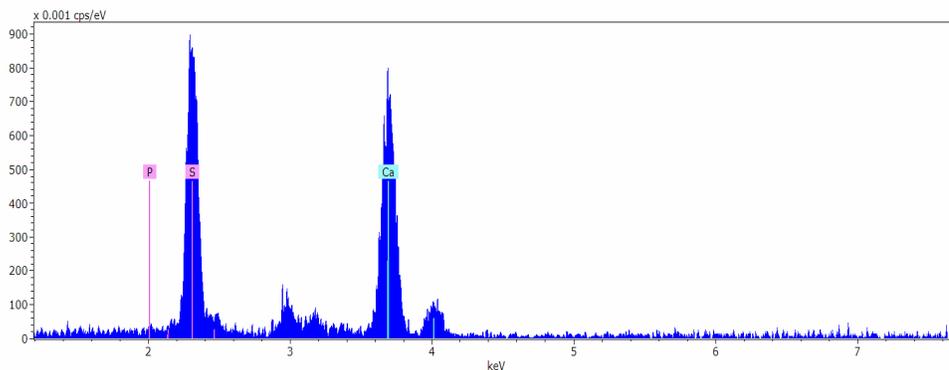


Figura 9.33: espectros da análise elementar da incrustação CaSO_4 +SHMP por EDS metalizado com C.

As micrografias de amostras dos ensaios de inibição com EDTA 0h, ilustradas na Tabela 9.7, revelam as irregularidades topográficas da incrustação e a superfície da membrana bastante coberta por formações cristalinas relativamente homogêneas no tamanho e na forma, e sem indícios de crescimento radial. O tamanho dos cristais varia em torno de 20 μm . As imagens com aumento de 500x (8ASy) e 1000x (8ASz) mostram que, ao contrário das formações típicas observadas nos ensaios de CaSO_4 sem inibidor (puro) ou com SHMP, não há uma predominância de formações cristalinas alongadas. Neste caso, observa-se uma predominância de cristais monocínicos de gipsita em estágio inicial de crescimento. As imagens revelam que a ação do inibidor impediu o crescimento normal dos cristais sem deformar as suas estruturas. Os cristais não estão densamente empacotados, pode-se observar espaços entre eles, apesar da significativa cobertura superficial, suficiente para causar uma queda brusca no fluxo permeado, em linha com a hipótese de que a queda de fluxo permeado está linearmente relacionada com a cobertura superficial dos cristais, conforme Brusilovsky et al. 1992 [123] e Gilron et al. 1987 [21]. Os agentes quelantes agem através da complexação dos íons positivos da matéria inorgânica causadora de incrustação, no caso o cálcio, formando um sal solúvel e interferindo nos estágios de nucleação e crescimento, à medida que reduz a disponibilidade de íons cálcio. Entretanto, o fato destes inibidores atuarem de forma estequiométrica implica que, após serem consumidos completamente, a velocidade de nucleação torna-se elevada e a velocidade de crescimento dos cristais é baixa.

O comportamento da queda de fluxo permeado com o tempo de operação com solução supersaturada de sulfato de cálcio em ensaios com EDTA e SHMP adicionados após a queda expressiva do fluxo permeado está ilustrado na Figura 9.34. Os fluxos se alteram com as adições tanto de EDTA quanto de SHMP na solução de alimentação, interrompendo imediatamente a fase de queda acentuada, recuperando parte do fluxo e mantendo certa estabilização. Observa-se que a resposta em termos de recuperação ou redução da queda do fluxo é imediata. Após 6h de operação e 1h30 após a adição de SHMP, houve uma recuperação de 9 pontos percentuais no fluxo em relação à perda verificada até 4h30 de operação, ou seja, imediatamente antes da adição do agente antiincrustante. No caso do EDTA, esta recuperação foi de 7,3 pontos percentuais. Estes dados de eficiência na remoção ou limpeza da incrustação mostram que, além do já conhecido

mecanismo por complexação do EDTA, há uma ação dispersante significativa também do SHMP nas condições deste trabalho.

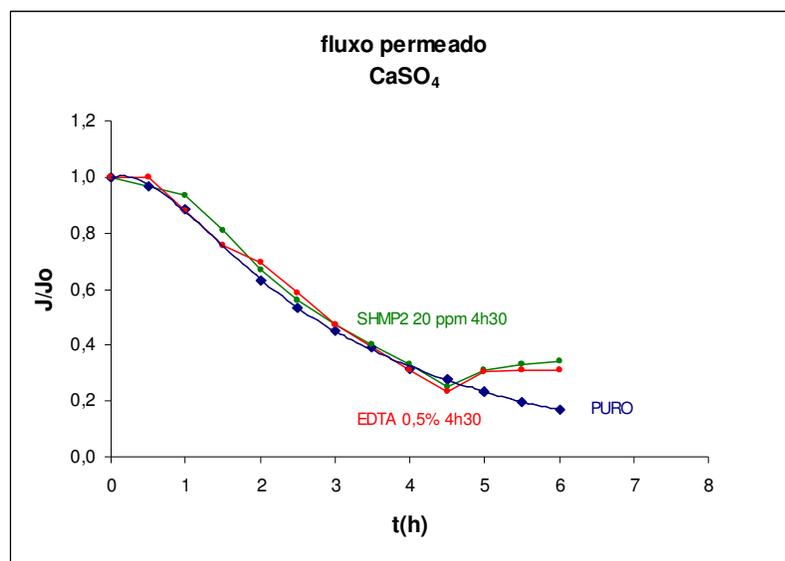


Figura 9.34: Influência dos antiincrustantes SHMP 20mg/L e EDTA 0,5% no fluxo permeado. CaSO_4 4000mg/L 7,5L/h; 0,03m/s(Re=108); 30bar; 25°C.

A eficiência dos antiincrustantes pode ser medida também pelo ganho de fluxo em relação à perda projetada conforme o ensaio sem a presença de agente antiincrustante (puro). Neste caso, a queda de fluxo verificada após 6h de operação total e após 1h30 da adição de EDTA foi de 69%, um ganho significativo de 14 pontos percentuais em relação aos 83,2% de queda dos ensaios com CaSO_4 sem adição de antiincrustantes no mesmo período de operação. Com a adição de SHMP, o ganho foi de 17 pontos percentuais. O SHMP proporcionou um ganho de fluxo ligeiramente superior que o EDTA, que pode ser explicado pela eficiência de seus mecanismos de ação sub-estequiométrica, congregando inibição e dispersão, frente ao mecanismo de complexação do EDTA, nas condições estabelecidas.

Os indicadores de desempenho referentes à seletividade do processo nos ensaios com adição de SHMP 20 mg/L foram medidos pelas rejeições observadas e reais das membranas aos sais, relatadas na Tabela 9.8. Os valores mostram as alterações no comportamento da rejeição pela ação do agente. Observa-se que, a ação do SHMP provocou, além de ligeiro aumento e estabilização do fluxo permeado após

a sua adição, com 4h30min de operação, a interrupção da queda da rejeição total observada, mantendo-a em torno de 53% após 6h de operação. Verifica-se pelos valores de rejeição observados para os íons individualmente, que o SHMP não alterou a tendência dos íons bivalentes apresentarem rejeições maiores que os monovalentes.

Tabela 9.8.: Rejeições aos sais em ensaios com SHMP 20mg/L. CaSO₄ 4000mg/L 7,5L/h; 0,03m/s(Re=108); 30bar; 25°C.

t (h)	Rej obs% SDT	Rej real% SDT	Rej% Na	Rej% Ca
0,0	71,2	91,6	71,9	98,2
1,0	52,5	85,5		
2,0	56,8	89,6		
3,0	52,0	94,7	42,1	97,8
4,0	51,5	96,9		
5,0	53,6	96,6		
6,0	52,8	96,4	37,4	97,5

A influência da ação do SHMP 20 mg/L também fica evidente quando se observa o gráfico da Figura 9.35, onde os índices SS_{sup} , PC e C_m alteram bruscamente o comportamento de aumento com o tempo de operação para queda após a adição do agente. O coeficiente de transferência de massa (k) altera a tendência de queda para um ligeiro aumento enquanto o índice SS_b manteve-se estável e inalterado após a adição do SHMP. As quedas nos índices de polarização e supersaturação na superfície da membrana indicam uma forte reversão na velocidade de nucleação e cristalização na superfície da membrana (cristalização heterogênea ou superficial), considerando que a velocidade de formação dos cristais é dependente do grau de supersaturação, a partir de conceitos básicos da cinética de nucleação e cristalização, conforme observado por Okazaki e Kimura (1984) e Gilron e Hasson (1987). Como a supersaturação no seio da solução de alimentação (SS_b), mantém-se estável e inalterado, pode-se interpretar um aumento da influência da cristalização homogênea e, conseqüentemente, deposição e sobreposição de cristais na superfície.

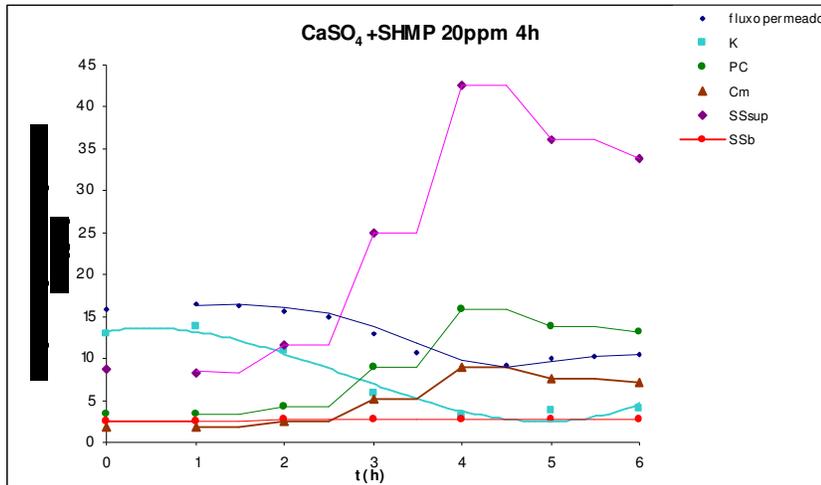


Figura 9.35: Indicadores de incrustação em ensaios de inibição com SHMP 20mg/L. CaSO_4 4000mg/L 7,5L/h; 0,03m/s(Re=108); 30bar; 25°C.

Os indicadores de desempenho referentes à seletividade do processo nos ensaios de limpeza com adição de EDTA 0,5% foram medidos pelas rejeições observadas e reais, relatadas na Tabela 9.9. Os valores mostram as alterações no comportamento da rejeição pela ação do agente de limpeza. Observa-se que, a ação do EDTA provocou, além de ligeiro aumento e estabilização do fluxo permeado após a sua adição, com 4h30min, a interrupção da queda e aumento da rejeição total observada para 61,6% após 6h de operação. Sabe-se que o EDTA forma com o íon Ca^{2+} partículas coloidais complexas carregadas positivamente [182]. Verifica-se pelos valores de rejeição observados para os íons individualmente, que o SHMP não alterou a tendência dos íons bivalentes apresentarem rejeições maiores que os monovalentes. Também observa-se que, a ação do EDTA provocou a reversão na tendência de queda da rejeição para os cátions.

Tabela 9.9: Rejeições aos sais em ensaios com EDTA 0,5%. CaSO_4 4000mg/L 7,5L/h; 0,03m/s(Re=108); 30bar; 25°C.

t (h)	Rej obs% TDS	Rej real% TDS	Rej% Na	Rej% Ca
0,0	72,7	93,8	66,4	98,2
1,0	52,4	92,9		
2,0	57,1	95,1		
3,0	51,3	96,1	34,6	97,3
4,0	53,2	96,7		
5,0	61,2	96,8		
6,0	61,6	97,1	58,8	99,3

A influência da ação do EDTA 0,5% também é verificada através da Figura 9.36, na qual os índices SS_{sup} e PC interrompem o comportamento de aumento com o tempo de operação após a adição do agente. O coeficiente k interrompeu a tendência de queda e o índice SS_b manteve-se estável após a adição do EDTA. As estabilizações dos índices SS_{sup} e PC indicam uma redução na velocidade de nucleação e cristalização na superfície da membrana. Com a supersaturação no seio da solução de alimentação mantendo-se estável e inalterada. A Figura 9.37 mostra que a adição de EDTA e SHMP no início impede o aumento da polarização de concentração e consequentemente a supersaturação na superfície da membrana, mantendo o índice SS próximo a zero, e mesmo após certo esgotamento do agente antiincrustante após cerca de 5h para o EDTA 0,5%, o índice SS ficou abaixo de 10.

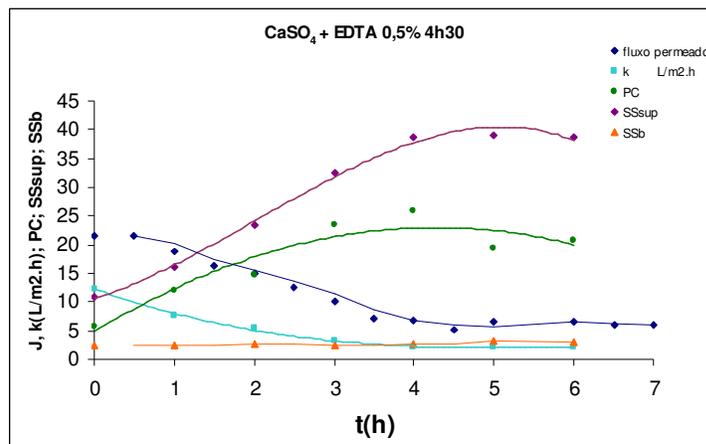


Figura 9.36: Indicadores de incrustação em ensaios com EDTA 0,5%. $CaSO_4$ 4000mg/L 7,5L/h; 0,03m/s($Re=108$); 30bar; 25°C.

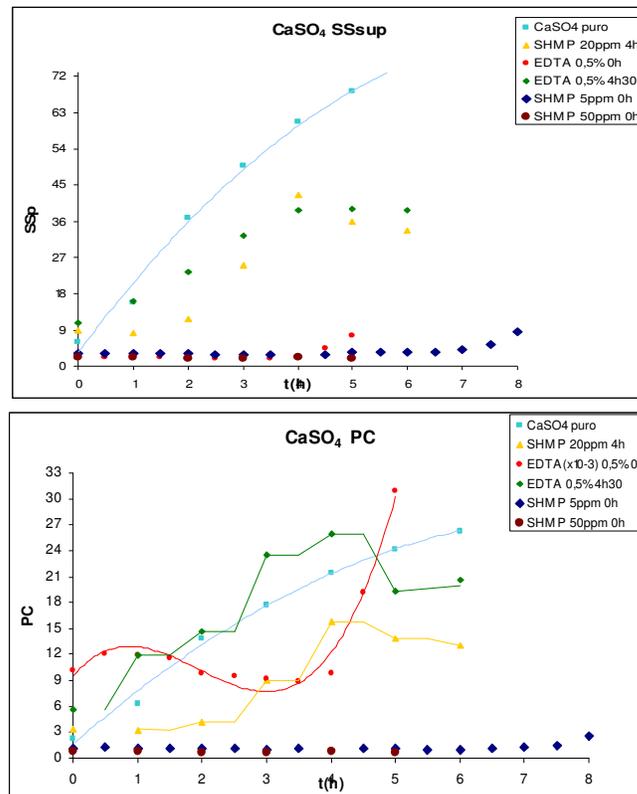


Fig. 9.37: Influência dos inibidores EDTA e SHMP na polarização de concentração. CaSO₄ 4000mg/L 7,5L/h; 0,03m/s(Re=108); 30bar; 25°C.

A análise do tipo de mecanismo de redução do fluxo dominante pelos modelos de Hermia e de Field mostra que, apesar de não haver boa concordância, os dados experimentais são melhor descritos pelos mecanismos de bloqueio de poros nos períodos de queda de fluxo, conforme ilustra a Figura 9.38 do ensaio com EDTA para o modelo de Field.

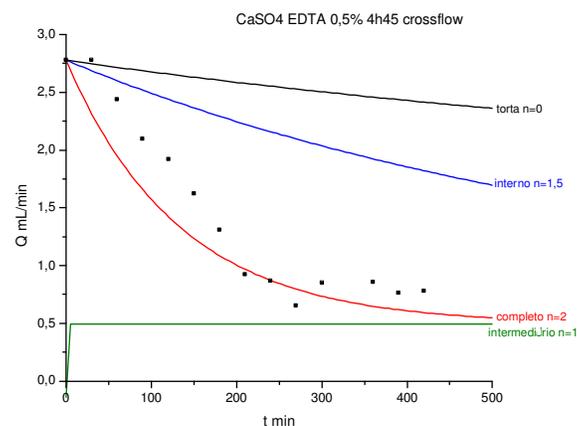


Figura 9.38: Mecanismos de Field do ensaio com EDTA 0,5%. CaSO₄ 4000mg/L 7,5L/h; 0,03m/s(Re=108); 30bar; 25°C.

Analisando os dados da evolução da resistência hidráulica através dos gráficos dR/dt versus t , pode-se observar a influência dos agentes antiincrustantes no comportamento do fluxo. No ensaio com SHMP adicionado após 270min, a curva da Figura 9.39 apresenta gradiente positivo, indicando $n>1$ e predominância da filtração por bloqueio de poros desde o início até o momento de adição do agente. No ensaio com EDTA adicionado após 4h30, observa-se a curva apresentando gradiente positivo, indicando $n>1$ e predominância da filtração por bloqueio de poros desde o início até o momento de adição do agente.

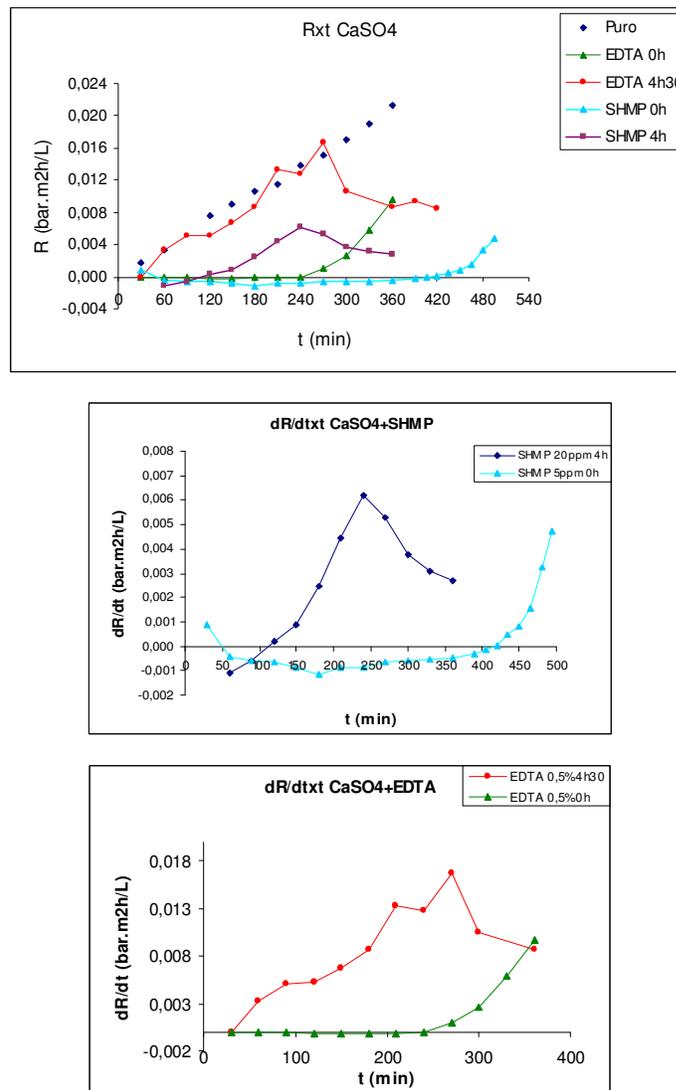


Figura 9.39: Modelo de resistências dos ensaios com antiincrustantes SHMP5-20mg/L e EDTA 0,5%. CaSO_4 4000mg/L 7,5L/h; 0,03m/s($Re=108$); 30bar; 25°C.

Os gráficos $1/J \times t$ e $1/J^2 \times t$, do modelo de Koyuncu, não apresentam boa linearidade em nenhuma das curvas dos dados experimentais com adição de SHMP e EDTA, mostrando a influência destas substâncias no mecanismo de cristalização e que esta forma de identificação gráfica não é capaz de identificar mecanismos em curtos períodos de operação (até cerca de 4h) nas condições estabelecidas.

A identificação visual e algumas características superficiais e morfológicas da incrustação sob influência dos agentes antiincrustantes são apresentadas das imagens de MEV de amostras da região A da membrana após os ensaios de saturação com CaSO_4 , ilustradas em sequência de aumento na Tabela 9.10.

As micrografias obtidas após os ensaios de inibição com EDTA mostram a superfície parcialmente coberta por aglomerados cristalinos, claramente estabelecidos através de cristalização heterogênea. A imagem com aumento de 500x (micrografia 6AE4y) proporciona a visualização da superfície da membrana coberta por cristais alongados, formando estruturas de rosetas e crescimento radial, confirmando a cristalização superficial. A imagem de aumento 4000x (micrografia 6AE4z) mostra os aglomerados com as formas cristalinas características da gipsita, cristais alongados monoclinicos. Estes dados sugerem que, até a adição de EDTA, há uma predominância do mecanismo de cristalização superficial. Esta predominância se deve à polarização da concentração e à supersaturação na superfície da membrana, conforme já verificado pela interpretação dos mecanismos predominantes e pelo comportamento dos índices de potencial de incrustação. A estrutura tridimensional dos cristais sugere que somente a base das rosetas cristalinas está intimamente em contato com a superfície da membrana, onde ocorre efetivamente o bloqueio da superfície de permeação e que o EDTA não alterou as características geométricas dos cristais de gipsita.

Tabela 9.10: Micrografias da membrana após ensaios de CaSO_4 com antiincrustantes SHMP 20mg/L e EDTA 0,5%. CaSO_4 4000mg/L 7,5L/h; 0,03m/s(Re=108); 30bar; 25°C.

Aumento	50x (x)	100-500x (y)	1000-5000x (z)
CaSO_4 3h (3A)			
CaSO_4 puro 6h (6A)			
CaSO_4 EDTA 6h (6AE)			
CaSO_4 SHMP 8h (8AS)			
CaSO_4 EDTA 4h30 6h (6AE4)			
CaSO_4 SHMP 4h30 6h (6AS4)			

As imagens de amostras dos ensaios de inibição com SHMP adicionado após 4h30 de operação, também ilustradas na Tabela 9.10, mostram a superfície parcialmente coberta por aglomerados cristalinos apresentando sinais claros de crescimento lateral e cristalização heterogênea. Observa-se a superfície da membrana coberta por cristais alongados como agulhas ou varetas, formando estruturas de rosetas com as formas cristalinas características da gipsita, cristais alongados monoclinicos. Estes dados sugerem que, até 4h30 de operação, quando houve a adição de SHMP, há cristalização superficial ou heterogênea, causada pela polarização da concentração e supersaturação na superfície da membrana, conforme já verificado pela interpretação dos mecanismos predominantes e pelo comportamento dos índices SS_{sup} e PC. A estrutura tridimensional dos cristais, revelada pelas imagens, mostra um crescimento lateral significativo na base das rosetas cristalinas, ao contrário do crescimento longitudinal das rosetas que apresenta hastes com varetas curtas, bem menores que os cristais do ensaio com EDTA, o que indica uma ação inibidora diferenciada do SHMP em relação ao EDTA, apesar de não haver uma alteração significativa na estrutura geométrica dos cristais de gipsita.