

5

Controle da Colmatação

A colmatação não pode ser completamente eliminada, mas sua formação pode ser retardada e seus efeitos minimizados. As principais soluções para contornar os efeitos da PC e, conseqüentemente, da colmatação envolvem a manipulação do fluxo permeado e do coeficiente de transferência de massa (k), sendo que este último é função do coeficiente de difusão (D) e da velocidade de fluxo. O coeficiente D pode ser alterado através da variação da temperatura, enquanto o modo mais prático de se modificar o coeficiente k é o aumento da velocidade da corrente de alimentação ou modificação das características fluidodinâmicas do módulo da membrana. Outros modos de se minimizar os efeitos da PC e da colmatação estão relacionados ao uso de promotores de turbulência, pré-tratamentos e escolha de membrana apropriada [80]. A queda do fluxo devido à colmatação é frequentemente confundida com a queda associada à PC. Em tese, os efeitos da polarização podem ser revertidos com o abaixamento da pressão, redução da concentração da alimentação, aumento da velocidade de fluxo tangencial ou com o aumento da turbulência. Quando esta reversão no comportamento é possível, a causa da queda do fluxo é a polarização, e não a colmatação verdadeira, a qual provoca uma queda irreversível ou parcialmente irreversível do fluxo permeado. Apesar da colmatação ser caracterizada por um declínio, em princípio, irreversível do fluxo permeado, boa parte deste declínio pode ser minimizado em certos casos com alguns procedimentos. Os principais métodos para redução da colmatação são [114]:

- Pré-tratamento da solução de alimentação: pode-se utilizar tratamento térmico, ajuste de pH, cloração, adsorção com carvão ativado, clarificação e pré-filtração;
- Seleção e alteração nas propriedades das membranas: buscando-se distribuições de poros mais estreitas, materiais hidrofílicos e membranas carregadas;
- Modificações nas condições fluidodinâmicas do processo;

- Inibição;
- Limpeza da membrana.

Estes métodos envolvem várias ações de controle dos fatores que afetam o fluxo: qualidade do fluxo de alimentação, propriedades da membrana, fluidodinâmica do processo, índices de prognóstico do potencial de colmatação e caracterização dos depósitos, discutidos a seguir [65, 114].

5.1.

Qualidade da Alimentação

Duas classes de substâncias presentes na alimentação podem afetar a membrana: aquelas capazes de danificar as membranas e aquelas que tendem à colmatação. As substâncias da primeira classe podem modificar irreversivelmente as estruturas física e química da membrana. Bactérias, cloro livre, oxigênio livre e o nível do pH podem causar danos em membranas de acetato de celulose, poliamida e outros materiais. As substâncias causadoras do colmatação, por sua vez, afetam todos os tipos de membrana quase que da mesma maneira. O modelo da teoria do filme, já abordado, estabelece que o fluxo diminui exponencialmente com o aumento da concentração do soluto na alimentação, lembrando que este aumento está diretamente relacionado com a viscosidade, a densidade e a difusividade da solução de alimentação. Assim, deve-se evitar soluções da alimentação muito concentradas, e uma das formas de diluí-las antes do contato com a membrana se dá através da recirculação do permeado e dos pré-tratamentos [138, 139].

A análise físico-química da alimentação, através de técnicas como cromatografia iônica (CI), espectrometria de absorção atômica (EAA), entre outras, auxiliam no controle, especialmente com relação aos limites de solubilidade dos sais. Geralmente, as propriedades e concentrações dos agentes de colmatação mais importantes que já foram abordados anteriormente são suficientes para prognosticar a tendência à colmatação. Os principais parâmetros de análise da solução de alimentação para o prognóstico da colmatação na superfície da membrana são:

- a) Físicos: temperatura, turbidez, viscosidade, condutividade ou força iônica;
- b) Microbiológicos: demanda bioquímica de oxigênio (DBO); e
- c) Químicos: compostos orgânicos e nutrientes (carbono orgânico total, fósforo, nitrogênio total), íons de sais incrustantes (sílica, bário, estrôncio, cálcio, magnésio, sulfato, fluoreto, carbonato, bicarbonato), ferro, manganês, alcalinidade, dureza, sólidos suspensos totais, sólidos dissolvidos totais (TDS), cloreto, cloro livre, pH, óleos e graxas.

Temperaturas mais elevadas, geralmente, provocam fluxos maiores pois diminuem a viscosidade e a densidade do fluido, assumindo-se que não aconteça a colmatação devido à precipitação de sais insolúveis, desnaturação de proteínas ou gelificação de gomas nestas condições, respeitando-se os limites definidos pelos fabricantes para cada membrana. Na maioria dos casos a temperatura aumenta a solubilidade dos solutos. Até 45 °C, a solubilidade da gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) aumenta com a temperatura, acima de 45 °C o efeito é inverso (Figura 5.1). O pH está intrinsecamente ligado a vários parâmetros da colmatação, influenciando diretamente na solubilidade e até na conformação molecular de muitos agentes causadores de colmatação.

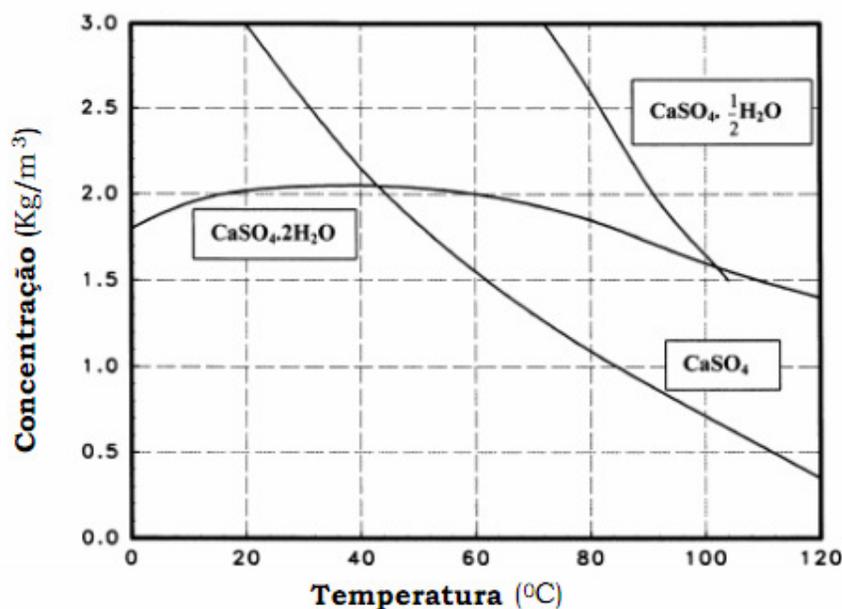


Figura 5.1.: Diagrama de fases do CaSO_4 (extraído de Alves, 2006 [16]).

Schafer et al., 1998 [94], verificaram que a presença de maiores concentrações de cálcio e matéria orgânica em amostras de águas superficiais foi responsável pela maior severidade da colmatação formada em NF, principalmente por formarem complexos orgânicos na superfície da membrana. Foi observada uma maior formação de depósitos com valores mais elevados de pH.

Her et al., 2000 [139], observaram que a extensão da colmatação na NF de amostras de águas fluviais foi, significativamente, dependente da qualidade da alimentação. Maiores quedas de fluxo ocorreram para elevados valores de cátions divalentes, pH e alcalinidade. Devido à diminuição da solubilidade de CaCO_3 e CaSO_4 em altas temperaturas foi verificada a presença destes sais precipitados na superfície da membrana.

Os pré-tratamentos dos PSM têm se tornado cada vez mais importantes no sentido de se evitar os depósitos decorrentes da precipitação de sais solúveis e de outros agentes de colmatação e deterioração, reduzindo, assim, a eficiência e a vida útil das membranas. O método e o grau do pré-tratamento a ser feito depende, essencialmente, do material da membrana, do sistema de módulos, da qualidade e quantidade de permeado pretendidas e da composição da alimentação [72].

A Tabela 5.1 relaciona os pré-tratamentos para a remoção de substâncias com os tipos de colmatação que podem ser causados por elas. Geralmente, utilizam-se os métodos de tratamento terciário e de tratamento de água tradicionais, tais como, clarificação, precipitação, oxidação, desinfecção, filtração e adsorção em carvão ativado para remoção de cloro e compostos orgânicos. O cloro é prejudicial para muitas membranas e também pode ser removido com a adição de bissulfito de sódio. Também são usados o ajuste de pH, ajuste de temperatura e o abaixamento das taxas de recuperação. Em casos que exigem maior rigor e segurança, MF, UF e abrandamento por troca-iônica têm sido propostos [68]. O filtro de cartucho é de uso quase obrigatório antes de uma planta de NF/OI. São normalmente instalados antes das bombas de alta pressão e servem para remover os últimos traços de sólidos em suspensão ainda presentes após os filtros de meios múltiplos e de

carvão. Os cartuchos são facilmente trocados e possuem tamanhos de poros nominais entre 0,45-20 μm .

O processo de dessulfatação de água marinha por NF em plataformas marítimas, desenvolvido pela Dow-FilmTec e Marathon possui etapas de pré-tratamento por filtração, desaeração e NF (Figura 5.2) [46]. As etapas de filtração visam a remoção de material particulado maior que 5 μm . Em alguns casos, pode-se utilizar também filtros de cartucho para remoção de partículas maiores que 0.5 μm . A prevenção da biocolmatação pode ser feita com adição de hipoclorito de sódio à solução de alimentação, com subsequente adição de metabissulfito de sódio para remover o cloro residual, o qual poderia oxidar a membrana de poliamida. Isto, combinado com a etapa de desaeração para reduzir o potencial de biocolmatação por bactérias aeróbicas, além de evitar que as bolhas de ar possam se aprisionar na superfície da membrana durante a NF [56, 140].

Tabela 5.1: tipos de colmatação e seus pré-tratamentos.

TIPO DE COLMATAÇÃO	PRÉ-TRATAMENTOS
Coloidal	Clarificação(coagulação-floculação-sedimentação-filtração), Inibição, UF
Incrustação	Inibição, Troca-Iônica
Orgânica	Clarificação, Oxidação, separação óleo-água, Adsorção, MF,
Biocolmatação	Oxidação (ozonização, cloração, H_2O_2), UV, UF

A troca-iônica é um método muito utilizado para reduzir a dureza da água através da remoção de íons cálcio e magnésio em sistemas de OI projetados para operar soluções de alimentação com alcalinidade alta e com elevada recuperação, conforme tecnologia HERO™ (*High Efficiency Reverse Osmosis*) desenvolvida pela *GE Water and Process Technologies*. A tecnologia utiliza três etapas para remover sólidos dissolvidos e outros contaminantes: 1) abrandamento por troca catiônica para remoção da dureza; 2) degaseificação para remoção de CO_2

dissolvido; e 3) aumento do pH com NaOH. Um dos grandes atraves desta tecnologia é justamente o tratamento dos principais agentes de incrustação da membrana [114, 141].

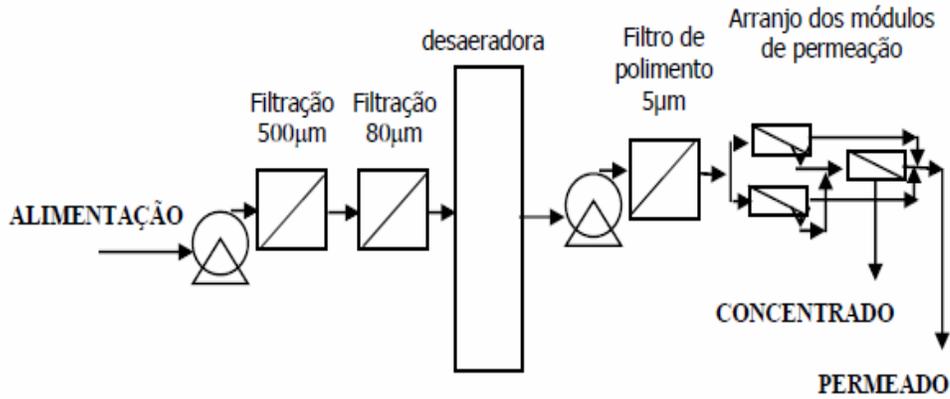


Figura 5.2: Unidade removedora de sulfato com desaeração à montante da nanofiltração; reproduzido de [46].

5.2.

Propriedades da Membrana

Grande parte dos componentes da corrente de alimentação irão se depositar, em diferentes graus, na membrana. A natureza e a intensidade da colmatação são fortemente dependentes das características físico-químicas da membrana e dos solutos. As propriedades químicas da superfície e as interações soluto-soluto e soluto-membrana são as chaves para a compreensão do fenômeno da colmatação. Em termos fenomenológicos, a colmatação da membrana é similar aos depósitos dos trocadores de calor, exceto pelo fato da membrana ter uma superfície mais ativa, tornando o fenômeno mais complicado. A escolha do material da membrana a ser utilizada é um parâmetro importante para a prevenção e o controle da colmatação. Diversos fatores deverão ser levados em conta numa seleção, tais como: hidrofiliicidade; topografia ou rugosidade; distribuição, estrutura e tamanho dos poros; carga líquida; resistências química, térmica e mecânica; e custo. As membranas sintéticas comerciais, em sua grande maioria de materiais poliméricos, possuem variadas características físicas e químicas e podem ser divididas em duas classes:

- Polímeros Hidrofóbicos: ex: politetrafluoretileno (PTFE, teflon), poliuretano, polidimetilsiloxano, poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF), polipropileno (PP);
- Polímeros Hidrofílicos: ex: ésteres de celulose, policarbonato(PC), polissulfona/polietersulfona (PSf/PES), poliálcoolvinílico (PVA), poliimida/polieterimida (PI/PEI), poliamida (PA, nylon);

A seleção de uma membrana com material apropriado é importante para se prevenir a colmatação, principalmente, devido ao fenômeno de adsorção. Para correntes de alimentação aquosas, é mais indicada a utilização de membrana hidrofílica. Geralmente, os materiais hidrofóbicos possuem grande tendência à colmatação, já que irão adsorver componentes hidrofóbicos ou anfóteros. Além disso, como tais materiais não são molhados pela água, haverá pouco fluxo de água através da membrana, em pressões normais de aplicação. Atualmente, as membranas compostas de filme polimérico de poliamida, com cerca de 0,2 µm de espessura, suportadas por polissulfona microporosa, com cerca de 50 µm de espessura, e por tecido de reforço, com cerca de 100 µm de espessura, dominam o mercado de NF e OI. A baixa molhabilidade é uma desvantagem que pode ser tratada com aplicação de aditivos, tais como alguns álcoois, glicerina e outros agentes umectantes, ou por introdução de grupos funcionais hidrofílicos de modo a torná-las mais hidrofílicas. Deve-se notar que as membranas modificadas podem não ter a mesma tolerância a ambientes agressivos como as originais.

A relação entre as características da superfície da membrana e a tendência à colmatação é afetada também pela morfologia da membrana. A morfologia envolve a distribuição, a estrutura e o tamanho dos poros, e a rugosidade superficiais. Segundo Elimelech et al., 1997 [89]; Schafer et al., 1998 [94]; e Vrijenhoek et al., 2001 [91], membranas com superfície mais rugosa possuem maior tendência à colmatação por possuírem mais protuberâncias que agem como ganchos e sítios de deposição de partículas suspensas e de microorganismos. No entanto, Hirose et al., 1996, haviam sugerido uma relação aproximadamente linear entre a rugosidade superficial da membrana e o fluxo permeado em OI, onde a permeabilidade aumenta com a rugosidade da membrana, atribuindo essa relação com o aumento da área efetiva da membrana em casos de maior rugosidade [44].

A carga superficial da membrana exerce uma influência importante na colmatação. É desejável que o soluto e a superfície da membrana tenham cargas idênticas para que a repulsão atue para evitar a deposição. Segundo Childress e Elimelech, 1997 [142]; Zhu e Elimelech, 1997 [71]; e Elimelech et al., 1997 [89]; grande parte das membranas possuem carga líquida negativa sob condições de processo usuais. Quando partículas carregadas são processadas, a carga líquida da membrana se torna importante. O fluxo de solução com partículas carregadas negativamente é maior quando se utiliza membranas com carga negativa, devido à repulsão partícula-membrana. O tamanho relativo dos poros e dos solutos na alimentação devem ser considerados, tomando-se o cuidado com um fenômeno muito observado, onde membranas com poros maiores possuem inicialmente maior fluxo mas, em dado momento, passam a ter menor fluxo que membranas com poros menores. Uma possível razão para tal fenômeno reside no fato de que, se o tamanho da partícula a ser separada é da mesma ordem de grandeza da faixa de tamanho dos poros, algumas delas podem se alojar dentro dos poros bloqueando-os e causando uma rápida queda do fluxo. Pressões altas agravam o problema por causarem a compressão da torta e forçarem o bloqueio mais difícil de ser removido. Já no caso de poros bem menores do que as partículas a serem separadas, não haverá como elas se alojarem dentro dos poros evitando assim o bloqueio interno. Estas partículas ficam sujeitas às forças de cisalhamento geradas pelo fluxo. Se a velocidade de fluxo tangencial não tiver efeito no fluxo de uma alimentação que inicialmente apresentou PC, isto indica a ocorrência do fenômeno anterior e a necessidade da limpeza do sistema, após a tentativa por técnicas fluidodinâmicas. Deve-se portanto buscar a melhor relação tamanho de partícula e tamanho de poro, sugerindo-se inicialmente que esta esteja em torno de 10:1. Assim, membranas com distribuição de tamanhos de poro estreita também podem ajudar no controle da colmatação [64].

A queda do fluxo ocorrerá mesmo tomando todas as medidas para se evitá-la. É parte implícita do processo, portanto a limpeza das membranas deve ser feita periodicamente. Isto implica que a escolha do material da membrana é também importante com respeito a sua estabilidade diante do procedimento de limpeza, para que não sejam danificados. Alguns polímeros, por exemplo, não são estáveis quando há o uso de cloro ativo como agente de limpeza. A variedade de

aplicações da membrana depende da sua resistência às faixas de temperaturas, aos intervalos de pH e aos agentes químicos utilizados na sua limpeza. Alguns fabricantes garantem tempos de vida útil específicos para suas membranas somente se forem rigorosamente respeitados os procedimentos de limpeza recomendados por eles. No entanto, este tempo de vida útil pode ser melhor relacionado com o número de ciclos de limpeza.

Várias técnicas analíticas têm sido empregadas na elucidação de propriedades físico-químicas específicas das superfícies das membranas e dos parâmetros superficiais de influência, como a microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a microscopia de força atômica (AFM) para morfologia, estrutura e tamanho de poros; espectroscopia Raman e ressonância magnética nuclear (RMN) para estrutura e permeabilidade; difração de raios-x (DRX) e espectroscopia de infravermelho (IR) para identificação de grupos funcionais, entre outros [91, 114]. A determinação do ângulo de contato como medida da molhabilidade e relativa hidrofobicidade da membrana, utilizando um goniômetro, pode fornecer a tendência ou pré-disposição dela sofrer colmatção, como já foi abordado anteriormente.

Nos últimos anos, tem havido progresso em estudos de minimização da colmatção aumentando-se a permeabilidade da membrana através da sua porosidade superficial, e aumentando-se as resistências química e térmica de materiais poliméricos através do uso de revestimentos especiais e de polímeros mais hidrofílicos [42, 87]. Além disso, há um aumento na quantidade de estudos de modificação e caracterização superficial e novos modelos de investigação da colmatção [89, 91, 143].

5.3.

Fluidodinâmica do Processo

No modo de operação em fluxo frontal ou perpendicular, a corrente de alimentação é pressionada sobre a membrana de modo que o acúmulo de material seja transiente, já que a PC, neste caso, aumenta sempre. No modo em fluxo tangencial pode haver um controle maior da PC e da colmatção. A formação da

camada limite de PC e da camada de torta na superfície da membrana depende do fenômeno de retrodifusão durante o processo de filtração. Os mecanismos de retrodifusão de pequenas moléculas, colóides e macromoléculas são diferentes. Grandes partículas são preferencialmente retrodifundidas por indução de cisalhamento e pequenas partículas por difusão browniana. A promoção de turbulência na alimentação, através de agitação, bombeamento ou movimentação da membrana, produz um grande efeito no fluxo. Ela pode ser expressa como velocidade, taxa de recirculação, taxa de cisalhamento, queda de pressão ou pelo número de Reynolds (Re). A taxa de cisalhamento na superfície da membrana é um parâmetro importante para os mecanismos de retrodifusão. A relação entre o coeficiente de transferência de massa k e a taxa de cisalhamento γ possui a seguinte relação empírica:

$$k = b * \gamma^a \quad (5.1)$$

onde, b e a = constantes empíricas. Bian et al., 2000 [144], mostraram, em experimentos com NF de águas fluviais utilizando módulo vibratório (VSEP), os efeitos da velocidade de cisalhamento na remoção e no controle da colmatação. A geração de altas taxas de cisalhamento na superfície da membrana tende a remover material depositado, reduz a espessura da camada limite e reduz a resistência hidráulica da camada de colmatação. Entretanto, em sistemas controlados por pressão, a turbulência pode ser insignificante devido à concentração do soluto ser alta, o suficiente para minimizar a formação da camada limite ou de gel [145]. Observa-se também que, se o gradiente de pressão for alto em relação à velocidade de permeação, as partículas se movem para a superfície numa taxa maior do que sua remoção por cisalhamento, levando à colmatação mais intensa (Figura 5.3.). Pressões elevadas ainda podem intensificar o fenômeno de compactação da membrana, que é a deformação mecânica da sua matriz polimérica. A estrutura fica mais densa causando queda no fluxo. Após o relaxamento por redução da pressão o fluxo pode retornar ou não ao seu fluxo original, dependendo se a deformação foi reversível ou irreversível.

Ao se elevar a concentração da fase de alimentação tem-se redução do fluxo limite, o qual aumenta à medida que se eleva o coeficiente de transferência de massa. A situação pode ser modificada quando há a formação da colmatação e o

material depositado começa a ser comprimido em altas pressões. Aumentando-se a pressão acima de um ponto crítico o fluxo deve abaixar. Presume-se que as camadas de colmatação compactadas tornam-se menos permeáveis. Em algumas situações é mais importante manter o fluxo baixo do que a pressão baixa para minimizar a colmatação. Assim, modelos de transferência de massa, considerando a teoria do filme e os números adimensionais (Re, Sc e Sh), podem ser reescritos da seguinte forma [64]:

$$\text{para fluxo turbulento: } k = 0,023(D^{0,67} v^{0,8} \rho^{0,47} / d_h^{0,2} \mu^{0,47}) \quad (5.2)$$

$$\text{para fluxo laminar: } k = 1,86(D^{0,67} v^{0,33} / d_h^{0,33} L^{0,33}) \quad (5.3)$$

onde, k = coeficiente de transferência de massa, D = difusividade, v = velocidade, ρ = densidade, d_h = diâmetro hidráulico, μ = viscosidade, L = comprimento do canal. O benefício de se aumentar a velocidade de fluxo tangencial é maior em sistemas com fluxo turbulento do que com fluxo laminar, já que neste caso o fluxo independe da viscosidade cinemática (μ / ρ) da alimentação e o expoente da velocidade é menor, mas deve-se observar que o consumo energético com o bombeamento também é maior. A promoção de turbulência nos canais de alimentação, através de sistemas com anteparos de agitação, pulsação e aspersão de ar, entre outros, têm sido utilizados para a redução da colmatação, apresentando bons resultados. Outras técnicas de promoção de turbulência se baseiam na movimentação e na modificação da geometria da membrana visando reduzir a concentração de soluto nas proximidades da superfície da membrana. Membranas helicoidais, rotativas e vibracionais têm sido investigadas apresentando resultados favoráveis [146].

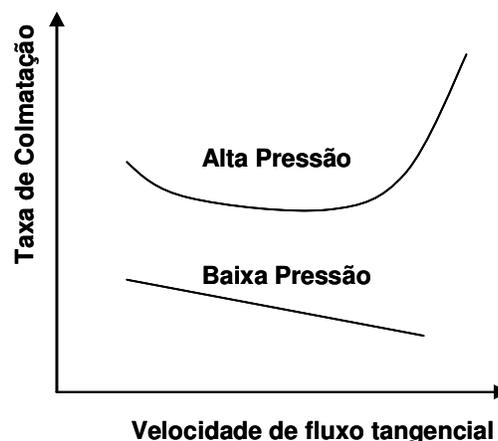


Figura 5.3.: efeito da pressão e da velocidade na colmatação [147].

A otimização do rendimento ou recuperação do fluxo permeado, de acordo com a qualidade da alimentação, se faz necessária para que se tenha um bom controle em PSM. Com o aumento da recuperação do fluxo, a concentração de soluto na superfície da membrana amplifica o efeito da PC, aumentando o potencial de incrustação [114].

O caminho usual para caracterização do comportamento da separação é fazer experimentos à pressão transmembrana constante e estudar a variação do fluxo com o tempo para várias condições de operação. Entretanto, como verificado por Aimar et al., 1989 [148], a interpretação dos resultados de experimentos deste tipo pode causar problemas, pois a variação do fluxo produz variações em algumas condições de reologia, concentração e solubilidade. Os autores propuseram a manutenção do fluxo constante durante os experimentos para investigar a colmatação, tornando a pressão uma variável dependente. Desta maneira, poderia-se esperar um controle maior do fluxo de material, uma vez que o fluxo convectivo de soluto em direção à membrana se manteria constante durante a corrida. Assim, percebe-se a necessidade de mais estudos em fluxo constante para a elucidação de mecanismos de colmatação.

Recentes estudos vêm confirmando que, para sistemas com fluxo elevado, deve-se operar inicialmente em condições mais brandas do que as condições ótimas de operação, para minimizar a colmatação irreversível. O que significa operar em pressões mais baixas ou abaixo do fluxo crítico ou acima da razão crítica entre tensão de cisalhamento e fluxo para controlar o movimento das partículas na membrana ou nas proximidades dela. Observa-se a agregação coloidal e de depósitos heterogêneos em condições de fluxo elevado. Operando abaixo do fluxo crítico espera-se que não haja queda ou que haja um declínio mínimo do fluxo. Este fluxo crítico deve ser determinado experimentalmente para cada caso.

Teodosiu et al., 1999 [150], realizaram experimentos para avaliar a colmatação na UF de efluente secundário de refinaria de petróleo, como pré-tratamento para OI.

Os autores observaram a formação mais acelerada de colmatação e queda do fluxo em intervalos de tempo mais curtos para operação a pressões mais elevadas.

Lee & Lee, 2000 [20], estudaram os efeitos das condições fluidodinâmicas de operação da NF tendo como alimentação solução de CaSO_4 e concluíram que a pressão e a velocidade de fluxo tangencial possuem grande influência nos mecanismos de cristalização e, conseqüentemente, no comportamento da queda do fluxo.

A influência do tipo de módulo na queda do fluxo permeado se deve fundamentalmente às condições hidrodinâmicas e a sua facilidade de limpeza. Por possuírem a melhor relação de área superficial do filme da membrana por unidade de volume ocupado, além de fluxo de permeado mais elevado, os módulos de fibras ocas têm sido muito utilizados. O módulo quadro e placas tem facilidade de limpeza mecânica e de desinfecção. O módulo em espiral é de difícil limpeza. Os principais aspectos a serem considerados na escolha do módulo são as variáveis do processo e as características da mistura a ser fracionada. Verifica-se que, em unidades industriais, quanto maior a espessura dos espaçadores nos módulos, maior é a turbulência no canal de alimentação, em prejuízo da quantidade de área de membrana que pode ser disposta no módulo. Nestes sistemas industriais, o último elemento do último arranjo de módulos do sistema, possui o maior potencial para incrustação inorgânica, já que a concentração de sais aumenta progressivamente, considerando a direção do fluxo [52, 151]. Para regime de fluxo laminar, o diâmetro hidráulico e o comprimento dos canais variam inversamente com o fluxo, ou seja, canais com diâmetro ou altura e comprimento menores provocam fluxos maiores. Para regime de fluxo turbulento, o diâmetro hidráulico também varia inversamente com o fluxo. Lembrando que o consumo de energia é proporcional à queda de pressão, a qual é inversamente proporcional ao diâmetro hidráulico. Lee et al., 1999 [19], investigaram diferentes tipos de módulos de NF para solução de CaSO_4 . Os autores concluíram que o módulo em espiral é menos susceptível e o módulo tubular é mais susceptível à formação mais severa de incrustação superficial. Enquanto que o módulo placa e quadro ficou numa posição intermediária.

Mohammadi et al., 2002 [152], investigaram os efeitos de diferentes fatores fluidodinâmicos na formação de colmatação em planta de OI para água marinha pré-tratada. Os autores concluíram que, grande parte da torta de colmatação consistia de CaSO_4 e que a velocidade de fluxo tangencial e a pressão podem ser otimizadas de forma a aumentarem o fluxo permeado.

Lin et al., 2006 [27], investigaram os efeitos dos parâmetros operacionais na incrustação do CaSO_4 em membranas de OI e mostraram que a variação do fluxo e a taxa de deposição do incrustante são maiores com o aumento da pressão aplicada e a redução da velocidade de fluxo tangencial.

5.4.

Indicadores do Potencial de Colmatação

A determinação da influência e da severidade da colmatação deve considerar parâmetros físico-químicos, configuração, operação e manutenção do sistema, tipo de membrana e qualidade da alimentação. Para o dimensionamento do processo, o declínio do fluxo deve ser considerado e avaliado através de experimentos em escala de bancada ou piloto, já que é um fenômeno complexo e de difícil explicação teórica. O cálculo de índices é um pré-requisito para um controle eficaz da colmatação em PSM, fornecendo informações fundamentais para agir de forma a minimizar os seus efeitos. Os parâmetros a seguir têm sido propostos como medida para a prevenção da ocorrência da colmatação:

- **Índice de Densidade de Sedimentos (IDS) ou Índice de Colmatação (IC)**

$$\text{IC} = [1 - (t_1 / t_2)] \cdot 100 / t_{15(5)} \quad (5.4)$$

Onde, t_1 e t_2 = tempos de filtração (s) para volumes V_1 e V_2 , respectivamente, e $t_{15(5)}$ = tempo de formação da torta entre o início do primeiro e do segundo teste (min).

O IC reflete as propriedades de filtração e concentração de partículas suspensas e coloidais presentes na alimentação. Por definição o IC segue os valores limites para alimentação muito contaminada: 6,66 para t_{15} e 20 para t_5 , considerados para

modo de fluxo frontal. O valor máximo de IC permitido é 5 para módulos em espiral e 3 para fibras ocas [153].

- **Índice de Colmatação Modificado (ICM)**

$$\text{ICM} = \eta \cdot r_c \cdot C_b / \Delta P \cdot 2A^2 \cdot C_c \quad (5.5)$$

Onde: η = viscosidade da água,

A = área de filtração,

r_c = resistência específica,

P = pressão aplicada, e

C_b e C_c = concentrações no seio da alimentação e na torta, respectivamente.

Este índice, proposto por Schippers & Verdouw em 1980 [69], aperfeiçoa o anterior com relação à influência da concentração de partículas suspensas. Quanto maior for o valor de IFM maior será o potencial de colmatação de uma dada solução. O uso dos valores deste índice pode ter algumas vantagens como observar diferentes comportamentos de colmatação para várias soluções, obter um valor máximo permitido para uma planta específica e prever o declínio do fluxo. Entretanto, os experimentos para obter o ICM são feitos em fluxo frontal, limitando a sua importância nos sistemas por fluxo tangencial [68]. Boerlage et al. em 2000 [154], apresentaram um aperfeiçoamento deste índice considerando os efeitos da colmatação particulada para NF e OI, já que o IC e o ICM não incluem os efeitos de pequenas partículas coloidais. Alhadidi et al., 2010 [153], propuseram uma relação matemática entre o IC e o ICM, considerando os efeitos da pressão, temperatura e resistência da membrana de OI em suspensão coloidal de óxido de alumínio.

- **Índice de Saturação de Langelier (ISL) ou Índice de Saturação de Stiff-Davis**

$$\text{ISL} = \text{pH}_{\text{ef}} - \text{pH}_s \quad (5.6)$$

Onde: pH_{ef} = pH medido ou calculado;

pH_s = pH de saturação ou equilíbrio = $\text{pk}_L + \log f_L - \log C_{\text{Ca}} - \log C_{\text{HCO}_3}$;

pk_L = constante de Langelier = $-0,025 T + 8,9$ ($0 \leq T \leq 25^\circ \text{C}$);

f_L = fator de correção; $\log f_L = (2,5 \cdot I) / (1 + 5,3 \cdot I + 5,5 \cdot I)$;

I = força iônica;

C = concentração (meq/L).

No caso da prevenção de incrustação por carbonato de cálcio temos o ISL para soluções com baixas concentrações (até salobras), proposto inicialmente por Langelier em 1930, e o Índice de Saturação de Stiff-Davis para águas mais concentradas como as águas marinhas. Os dois métodos diferem-se somente nas relações empíricas do efeito da quantidade total sal (força iônica) e da temperatura no valor do pH de saturação. O $ISL > 0$ indica a tendência ao colmatção.

- **Nível de Supersaturação (SS)**

$$SS = C_m / C_s = PC \cdot C_b / C_s \quad (5.7)$$

onde, C_m e C_b = concentrações na superfície da membrana e no seio da solução, respectivamente,

C_s = solubilidade da espécie e

PC = módulo da polarização de concentração.

É o indicador mais importante para análise, prognóstico e prevenção da formação de incrustação em membranas de NF e OI. A determinação da concentração na superfície da membrana requer a informação do coeficiente de transferência de massa k , o qual depende da geometria do sistema e das condições de fluxo. Sendo assim, o SS requer a determinação de valores de k para cada configuração específica de membrana [155]. A concentração na superfície da membrana (C_m), também chamada de Fator Beta ou concentração modificada, mede o efeito da PC e é um dos parâmetros relacionados ao nível de supersaturação mais valorizados e utilizados pelos fabricantes de membranas, e pode ser calculado da seguinte forma: $C_m = PC \times FC$. Sendo que, o Fator de Concentração (FC) mede quantas vezes aumentou a concentração de sais na solução de alimentação com reciclo de concentrado e está relacionado à recuperação de fluxo: $FC = 1 / (1 - Rec\%)$. Conforme o fluxo de alimentação se torna mais concentrado em sais, com a remoção do permeado, maior o potencial de incrustação na superfície da membrana.

- **Índice de Potencial de Incrustação (IPI)**

$$IPI = \log (PI / Kps) \quad (5.8)$$

onde, PI = produto das atividades iônicas e K_{ps} = produto de solubilidade termodinâmica. O sal possui potencial para forma incrustação quando $IPI > 0$. Sheikholeslami, 2004 [156], formulou o IPI para todos os sais insolúveis a partir de abordagem teórica dos métodos de avaliação do potencial de incrustação de sais em unidades de NF e RO baseada em modelos termodinâmicos. O IPI foi formulado baseado na energia livre de Gibbs da reação para o cálculo do produto de solubilidade (K_{ps}) incorporando as forças iônicas utilizando o modelo de Pitzer para cálculo das atividades iônicas. Os efeitos cinéticos e hidrodinâmicos também foram considerados.

Os vários índices usados até então para avaliar o potencial de incrustação de sais são empíricos ou semiempíricos, alguns formulados originalmente para processos diferentes dos PSM, além de desprezarem os efeitos das forças de interação iônica específicas. A medida de SDT (sólidos dissolvidos totais) não deve ser usada para incorporar o efeito da salinidade no potencial de incrustação, pois este também se deve às diferenças de rejeição para íons específicos, principalmente em NF. A prática dos tratamentos de água e dessalinização tem demonstrado limitações dos indicadores de potencial de incrustação inorgânica em algumas aplicações por não considerarem parâmetros operacionais como pressão e PC, além da influência de misturas de sais nos produtos de solubilidade individuais, principalmente em sistemas de NF e OI [157].

5.5.

Autópsia da Membrana

Visando minimizar as limitações do uso isolado das técnicas de identificação dos mecanismos de formação e dos indicadores de potencial de incrustação para NF, alguns aperfeiçoamentos têm sido propostos através do uso conjungado com testes preliminares em laboratório e análise das correntes, superfície da membrana e depósitos, antes e após sua utilização com amostras reais ou de simulação [39, 80, 157, 158]. A autópsia da membrana é um método destrutivo para caracterizar a natureza e a distribuição superficial dos depósitos incrustantes. Entretanto, as técnicas de caracterização dos depósitos, predominantemente utilizadas na

autópsia, não são simples e sequer padronizadas. A análise direta da incrustação somente pode ser realizada *ex situ*, após a destruição da membrana, já que o interior dos cartuchos não está acessível para um exame a olho nu ou por microscópio ótico.

As incrustações podem ser caracterizadas por várias técnicas, dentre elas serão abordadas as mais comuns. A inspeção visual da superfície do depósito pela microscopia eletrônica de varredura (MEV) pode ser a primeira etapa da caracterização. A espectroscopia de fluorescência de raios -X de energia dispersiva (EDS), geralmente, é empregada em conjunto com a MEV para determinar a composição química elementar. A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) determina a estrutura química dos depósitos, enquanto outras técnicas espectroscópicas como infravermelho (IR) e difração de raios-x (DRX) fornecem dados da composição e das fases cristalinas dominantes [51].

Lee & Lee, em 2000 [20], usaram a técnica de MEV para examinar as imagens dos depósitos de CaSO_4 e correlacioná-las com os mecanismos de formação de incrustações em sistemas de NF(Figura 5.4).

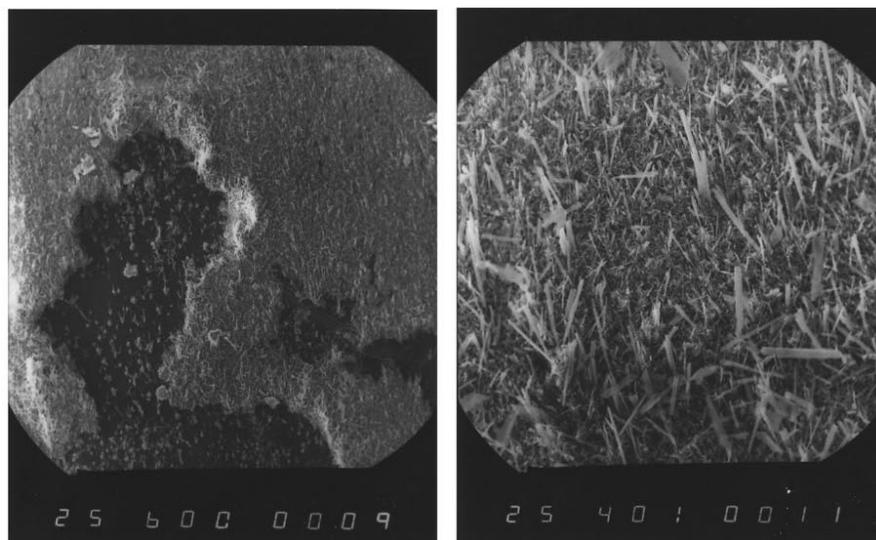


Figura 5.4.: Micrografias de MEV de superfícies de membranas de NF colmatadas com CaSO_4 [147].