

4 INCRUSTAÇÃO

4.1 Polarização de concentração

Os PSM apresentam algumas características em comum com os métodos de filtração tradicionais. O fato das membranas serem semipermeáveis, ou seja, delas permitirem a passagem preferencial de um ou mais componentes em detrimento de outro(s) (fator seletividade), faz com que, a concentração de soluto na superfície da membrana, seja diferente daquela no seio do fluido. Este fenômeno é conhecido como *Polarização de concentração* (PC) (**Figura 4.1**) (Cheremisinoff, 1998).

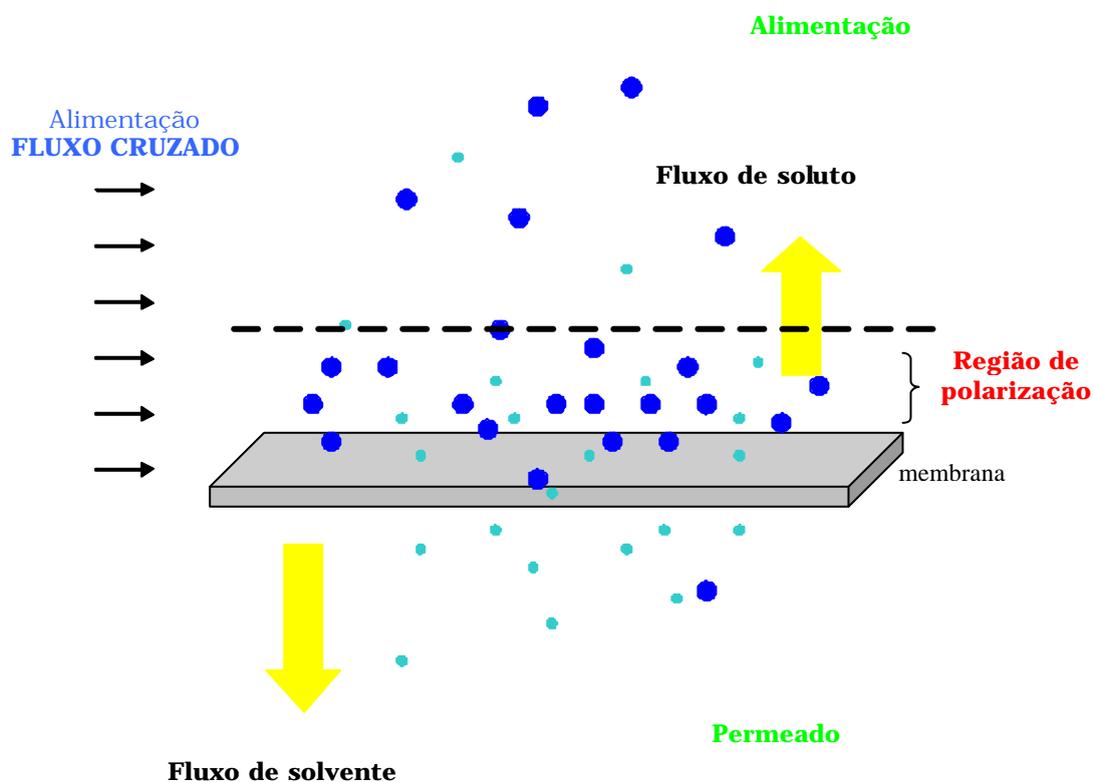


Figura 4.1 - Representação esquemática do fenômeno de polarização de concentração

Alguns componentes da solução de alimentação são rejeitados pela membrana, e o movimento de retrodifusão, causado pela diferença de concentração do componente nas proximidades da membrana e a concentração do mesmo no seio do fluido, não é suficiente para extinguir o problema.

Em um grande número de estudos sobre o assunto observa-se que a influência da PC se manifesta na forma de diminuição do fluxo transmembrana e alterações nas características do permeado.

Os principais aspectos negativos associados com a polarização de concentração são:

- Queda do potencial químico do solvente na superfície da membrana que reduz as forças motrizes para filtração;
- Se a concentração de soluto na interface alcançar a concentração de saturação, poderá ocorrer precipitação ou formação de gel na superfície da membrana aumentando a resistência hidrostática do sistema;
- A alta concentração de soluto na interface da membrana, aumenta o risco de alterações na composição inicial da membrana, devido a ataques químicos;
- A deposição de soluto na superfície da membrana pode mudar as características de separação da mesma.

A polarização de concentração (PC) é inerente a qualquer tipo de filtração, porém no caso dos PSM, a utilização de fluxo cruzado, permite uma minimização significativa do problema, pois simples alterações na fluidodinâmica do processo podem estabilizar a PC e permitir que a separação ocorra em regime estabelecido (Mulder, 1991).

Mesmo tomando-se todos os cuidados necessários como: escolha do material e morfologia mais adequados para confecção da membrana, determinação de um bom módulo e adequação dos parâmetros hidrodinâmicos do processo, não é possível se extinguir o fenômeno de polarização de concentração e por esta razão sempre será observada uma queda de fluxo do permeado no início da operação (Nobrega, 1998).

Na teoria, a PC acarreta uma queda no fluxo, até que o estado estacionário seja alcançado, a partir de então, deveria se verificar a estabilização do fluxo. Porém, na maioria dos casos, o que se observa é um decréscimo contínuo do

fluxo permeado com o tempo, indicando que outros fenômenos devem estar ocorrendo, além da simples e inevitável PC (Mulder, 1991; Nobrega, 1998).

Ao conjunto de fenômenos associados à queda contínua de fluxo de permeado após a estabilização da polarização de concentração, dá-se o nome de *fouling* ou *incrustação* (**Figura 4.2**).

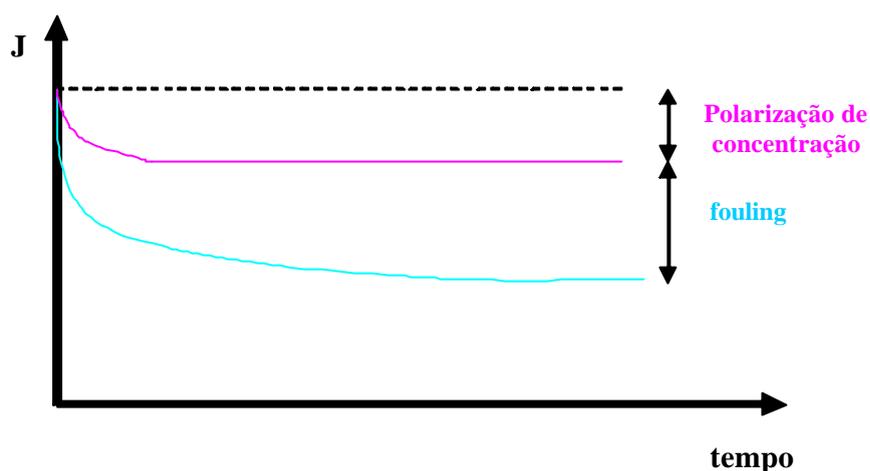


Figura 4.2 - Fluxo em função do tempo. Distinção entre fouling e polarização de concentração

4.2 Tipos de incrustação

A incrustação é um fenômeno limitante para as operações de separação por membranas e é função de vários parâmetros: características da membrana, características da alimentação e condições hidrodinâmicas do sistema (Jarusutthirak, 2002).

Tal fenômeno pode reduzir significativamente o fluxo de permeado, aumentar o custo de operação e diminuir o tempo de vida da membrana (Peng, 2004). Atualmente, é o problema mais sério encontrado em plantas onde se utiliza PSM e sua formação é complexa e intimamente dependente dos mecanismos de cristalização e transporte envolvidos na operação (Lee e Lee, 2000).

Existem diferentes formas de incrustação em membranas, dentre estas, as mais frequentes são (**Figura 4.3**):

- **Incrustação externa**: leva a formação de camada gel ou torta na superfície externa da membrana; Este tipo de *fouling*, assim como a PC, pode ser controlado pela fluidodinâmica do processo;
- **incrustação interna**: é fundamentalmente gerada por interações físico-químicas soluto-membrana, geralmente este tipo de *incrustação* não pode ser revertido por manobras na fluidodinâmica da operação, e gera bloqueio total ou parcial dos poros da membrana.

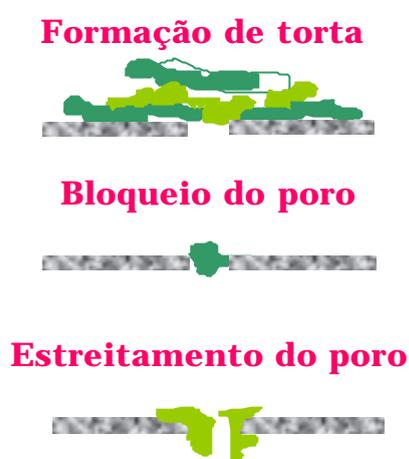


Figura 4.3 - Mecanismos de formação de incrustação

Além dos mecanismos de formação é importante salientar que em função das características do material depositado na membrana, pode-se dividir a *incrustação* em duas categorias: *bioincrustação* e *incrustação* abiótica (orgânico e inorgânico)(Peng, 2004).

→ **bioincrustação**, quando ele pode ser atribuído ao crescimento de microorganismos na superfície da membrana,

→ **incrustação orgânico** e **incrustação inorgânica** quando ocorre pela sorção de materiais orgânicos e de compostos inorgânicos, respectivamente pela membrana (**Tabela 4.1**).

Tabela 4.1 - Tipos de incrustação e os principais agentes causadores

| TIPOS DE FOULING | AGENTE |
|-------------------------|--|
| Microbiológico | microorganismos (bactérias, algas, fungos) |
| Orgânico | Coloidal ? taninos, ácidos húmicos e fúlvicos, proteínas Não-Coloidal ? óleos , polissacarídeos, polímeros |
| Inorgânico | Oxidos metálicos ? óxidos de Fe, Mg, Al, Mn Coloidal ? argilominerais, sílica coloidal, Fe(OH) ₃ , Al(OH) ₃ Incrustante(Scaling)? SrSO ₄ , NaCl, SiO ₂ , BaSO ₄ , CaF ₂ , CaCO ₃ , CaSO ₄ |

Staude (citado em Schäfer, 2005) resumiu as possíveis origens das *incrustações* como sendo:

- Precipitação de substâncias que excedem seus valores de produto de solubilidade (scaling);
- Deposição de partículas dispersas ou matéria coloidal;
- Reações químicas entre solutos, na interface membrana-solução;
- Reação química de solutos com o polímero que constitui a membrana;
- Adsorção de compostos de baixa massa molar na superfície da membrana;
- formação de camada gel irreversível por substâncias macromoleculares;
- desenvolvimento de colônias por bactérias

Sendo a *incrustação* um problema que afeta, de maneira contundente, a grande maioria dos PSM, muitos modelos matemáticos desenvolvidos para o cálculo do fluxo permeado agregam sua contribuição direta ou indireta, como por exemplo: modelo das resistências em série e modelo da pressão osmótica (Mulder, 1991).

Um importante parâmetro quando se deseja estimar a incrustação é a determinação da permeabilidade a água limpa (J_0) que é definida como:

$$J_0 = \frac{\eta_T}{\eta_{20^\circ C}} \frac{Q}{A * \Delta P}$$

Onde:

η_T , viscosidade da água em uma temperatura T; η_{20} , viscosidade da água a 20 °C; Q, vazão de água limpa a temperatura T; A, área superficial da membrana; ΔP , diferença de pressão transmembrana. (Esta equação é válida para soluções diluídas)

É importante salientar, que a medida do fluxo de água limpa só deve ser feita após a etapa de compactação da membrana. Nos processos de nanofiltração e osmose inversa, em função da pressão requerida, é comum se observar o fenômeno de compactação e este, não é classificado como *incrustação*.

A compactação é causada pela aplicação de pressão, e pode ser reversível ou irreversível. Ela consiste em uma deformação do polímero em função da pressão aplicada ao sistema para promover a separação e pode acarretar danos na camada ativa e/ou no polímero de suporte da membrana.

Para diminuir o impacto da compactação no estudo de *incrustações*, geralmente, promove-se à compactação da membrana em altas pressões e em seguida observa-se à estabilização do fluxo na pressão de operação, só então, se determina o fluxo de água pura.

A **Figura 4.4** mostra um típico protocolo de estudo deste fenômeno onde a membrana nova é primeiramente compactada e o fluxo de água limpa medido. Em seguida, alimenta-se o sistema com uma solução real e acompanha-se a redução do fluxo com o tempo de operação.

Dependendo da concentração da alimentação um maior ou menor declínio de fluxo é observado. Esta queda é decorrente de um conjunto de fatores: polarização de concentração, incrustação reversível (pode ser tratada quimicamente) e incrustação irreversível.

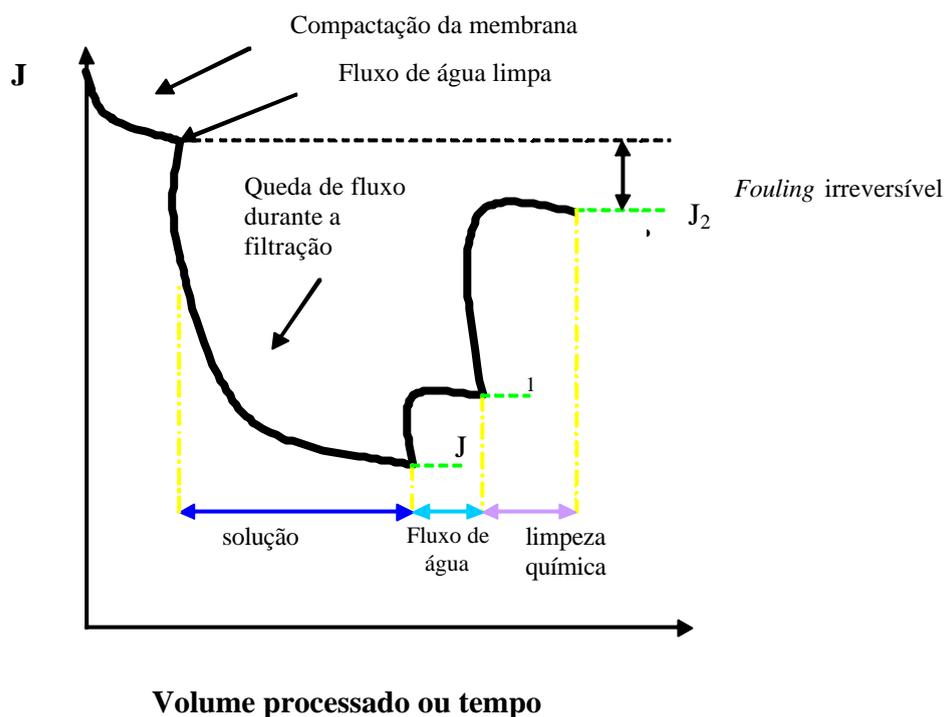


Figura 4.4 - Protocolo típico usado no estudo de *fouling* (adaptado de Kilduff et al.(2000))

A polarização de concentração pode ser revertida ou minimizada com o aumento da velocidade de fluxo da alimentação, a incrustação reversível pode ser removida com um protocolo de limpeza química apropriado e a irreversível é o que realmente determina a vida útil da membrana pois ela engloba o depósito de materiais que não podem ser removidos por tratamentos químicos ou físicos da membrana (Kilduff et al, 2000).

A formação de incrustações está ligada à redução do desempenho do processo uma vez que pode ocasionar perda da qualidade do permeado e da produtividade do sistema.

Procedimentos de limpeza que procuram remover ou reduzir as incrustações requerem agentes químicos, físicos e/ou aumentos de temperatura que acabam se tornando agentes agressores que diminuem a vida útil das membranas, por isso é interessante evitar as incrustações, dando especial atenção as etapas de pré-tratamento.

4.3 Mecanismos de formação de incrustações

Para se estudar este fenômeno é necessário conhecer o tipo de mecanismo que deu origem a ele. De forma geral podemos agrupar os mecanismos de formação de incrustações em 3 grupos:

- adsorção de soluto
- precipitação de soluto
- formação de camada gel

A adsorção pode ser definida como uma interação específica entre a membrana e um soluto e ela pode ocorrer em qualquer ponto onde haja contato entre ambos (superfície ou interior dos poros).

A formação de camada gel é considerada como uma precipitação de solutos orgânicos na superfície da membrana. Esse processo geralmente ocorre quando a concentração de um determinado soluto excede o limite de solubilidade graças ao efeito da polarização de concentração.

A precipitação de solutos também pode ser causada pela polarização de concentração, porém outros fatores ligados a processos de cristalização podem estar envolvidos, por esta razão no sub-item 5.4 serão revistos, de forma breve, alguns tópicos do assunto.

Em sistemas de NF e OI um fator limitante da operação são as incrustações devido ao acúmulo de material inorgânico na superfície ou poros das membranas. Tal tipo de *incrustação* pode ser enquadrado no mecanismo de formação por precipitação e também é conhecido como “scaling”.

As incrustações podem ocorrer a qualquer momento em processos com membranas, basta que o produto iônico dos sais solúveis na corrente de concentrado exceda o produto de solubilidade do equilíbrio.

Assim como os demais tipos, a incrustação gerada por precipitação reduz a qualidade e o fluxo permeado e diminui a vida útil da membrana. Geralmente, quando se tenta aumentar (a qualquer custo) o fluxo permeado, agrava-se o problema, uma vez que, aumenta-se a rejeição e com isso a concentração de sais principalmente próximo a superfície da membrana.

Os agentes de incrustação inorgânica mais comumente encontrados em membranas de NF incluem: carbonatos, sulfatos, fosfatos, hidróxidos metálicos, sulfitos e sílica.

A precipitação ou crescimento de cristais na superfície da membrana envolve etapas de nucleação e crescimento que serão melhor abordadas no subitem 5.4.

4.4 Cristalização

Quando se promove a separação parcial de componentes da água do mar, via processos de separação física, como é o caso dos PSM, pode-se provocar alterações termodinâmicas e/ou físico-químicas no sistema. Sendo assim, é comum se observar, no decorrer da separação, a formação de camadas mais ou menos densas na interface líquido-meio filtrante (Adamson, 1997).

O conhecimento dos mecanismos de formação destes precipitados ou depósitos é de grande relevância para este trabalho, uma vez que, a formação destes afeta diretamente a eficiência do processo de separação e é parte fundamental no estudo que nos dispomos a desenvolver.

A ocorrência de precipitação de sais está intimamente associada às características de concentração da solução. Para que ocorra, é necessário que a solução encontre-se supersaturada. À medida que a solução se distancia de sua condição de equilíbrio, aumenta a tendência de precipitação espontânea (Adamson, 1997; Rosário, 2002).

Embora a água do mar não seja uma solução saturada de sais, no decorrer do processo de separação, fenômenos como a polarização de concentração podem alterar, de forma significativa, as características de concentração dos sais alterando com o tempo o índice de saturação de um determinado composto.

O índice de saturação (IS), de um composto em uma solução aquosa, é a medida da diferença da quantidade do sal dissolvido na mesma, e aquela que estaria presente no equilíbrio. Este parâmetro é afetado por alterações na temperatura, pressão, pH e composição da água (Rocha, 2002; Rosário, 2002).

Existem diferentes mecanismos de precipitação em função dos dois tipos distintos de soluções supersaturadas que podem dar origem ao fenômeno, nucleação homogênea e nucleação heterogênea.

Quando a precipitação ocorre em soluções lábeis, ou seja, àquelas com elevado índice de supersaturação, o processo, conhecido como nucleação homogênea, se desenvolve em duas etapas principais: nucleação e crescimento dos cristais (Rosário, 2003 e 2002).

A nucleação homogênea é decorrente da interação entre íons e moléculas, que leva a formação de um agregado de tamanho crítico, definido como núcleo. Estes núcleos respondem como centros ativos, a partir dos quais ocorre um crescimento espontâneo (Rosário, 2002). O processo de nucleação determina o tamanho e a distribuição de tamanho dos núcleos produzidos, sendo uma etapa limitante em termos energéticos (Rocha, 2002; Rosário, 2002).

Quando a precipitação ocorre a partir de soluções metaestáveis, ou seja, soluções que apresentam baixo índice de supersaturação, é necessário se promover a indução da precipitação através da adição de sementes nucleadoras, a partir das quais ocorre o crescimento dos cristais. Neste tipo de precipitação predomina a formação de um menor número de cristais com tamanhos superiores aos cristais formados em condições de elevada supersaturação (Rosário, 2002).

Freqüentemente, observa-se que o crescimento dos cristais parece ser controlado por processos interfaciais como a adsorção (Brown, 1971; Gool, 1966). A adsorção é um fenômeno interfacial que pode ser definido como um acúmulo natural e espontâneo de uma substância em uma interface. A adsorção pode ser física, quando a ligação entre adsorvente e adsorvato é regida por forças relativamente fracas (Van der Waals), ou química, quando a natureza da ligação é química (Smith, 2000).

4.5

Trabalhos desenvolvidos na área

Segundo Lee e Lee (1999), com base nos estudos sobre o assunto, existem fortes evidências de que há dois mecanismos de geração de incrustação na NF,

cristalização superficial (heterogênea) e cristalização no seio do fluido (homogênea).

A cristalização homogênea que ocorre no seio do fluido, se dá a partir de soluções salinas que se encontram em condições de supersaturação. As colisões aleatórias entre os íons aumentam e surgem os aglomerados iônicos, estes coalescem e quando conseguem atingir um tamanho crítico, formam os núcleos a partir dos quais crescerão cristais. Uma vez formados tais cristais, ocorre a precipitação na superfície da membrana.

Por outro lado, à cristalização superficial, pode ser gerada a partir de corpos estranhos: como a superfície da membrana e impurezas coloidais. Esses materiais se comportam como núcleos e a partir deles se dá a cristalização. Nesse tipo de cristalização ocorre o crescimento horizontal dos cristais. **(Figura 4.5).**

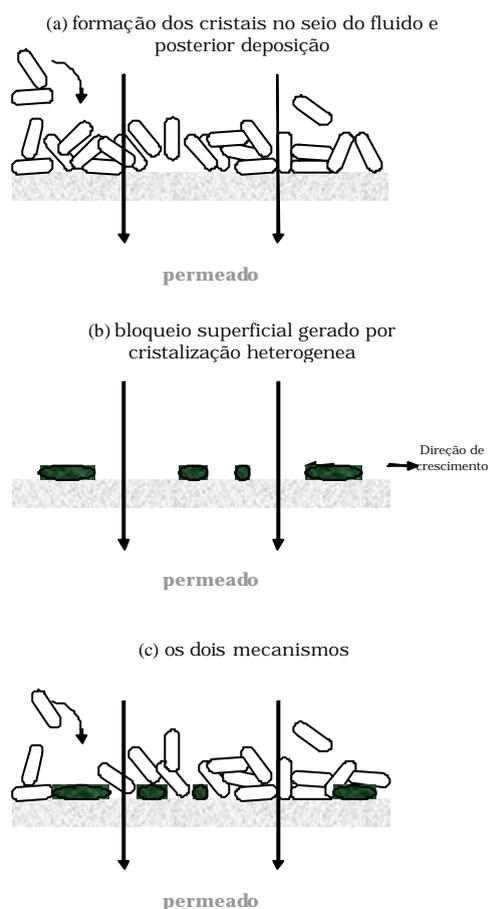


Figura 4.5 - Mecanismos de formação de depósitos em membranas de NF (Lee e Lee, 1999)

Sabe-se que inúmeros parâmetros afetam o processo de cristalização. Por exemplo: temperatura (Troup and Richardson, 1978), pH (Klepetsaniis e Koutsoukos, 1989), o tipo de pré tratamento da solução de alimentação (Kasper, 1993) e a presença de íons metálicos (Hamdona et al., 1993).

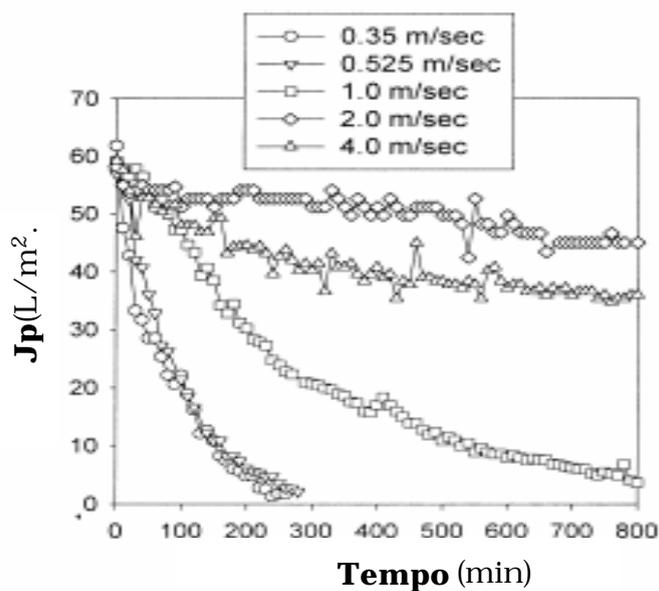
No trabalho de Lee e Lee o objetivo principal foi estudar os efeitos das condições de operação, como: pressão transmembrana e velocidade tangencial da alimentação, nos mecanismos de incrustação na nanofiltração de soluções concentradas de sulfato de cálcio.

Em seus estudos foram utilizadas membranas de poliamida FilmTec NF-45 do tipo plana, com rejeição estimada de 98% a sulfato. Os testes foram feitos com solução supersaturada (grau de supersaturação 2,4) de CaSO_4 com concentração 4800 mg/L previamente filtrada ($0,45\mu\text{m}$) para evitar a formação precoce de cristais (quando necessário).

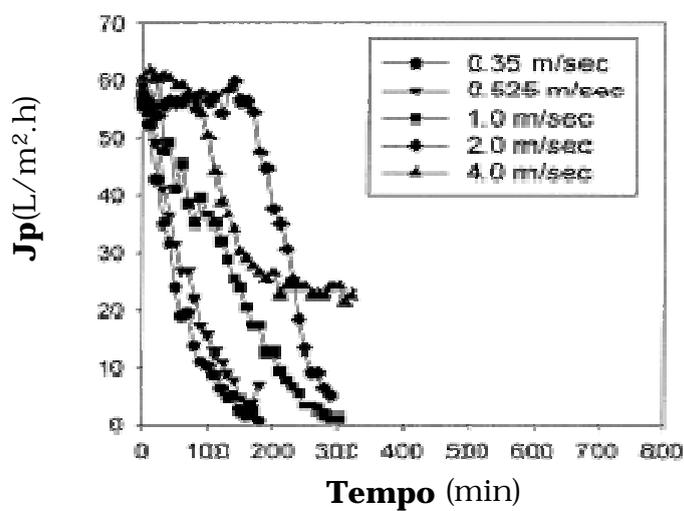
No primeiro momento, o objetivo era estimar a influência da variação da velocidade tangencial(v_t) (0,35-4,0 m/s) no fluxo permeado. Os pesquisadores observaram que:

→ Em baixos valores de v_t a queda na taxa de permeação é observada rapidamente nos experimentos realizados com e sem a microfiltração da corrente de concentrado que recircula no sistema.

Em v_t mais altas, a queda de fluxo permeado leva um certo tempo para começar a ser observada. Esse tempo de “atraso” pode ser atribuído ao tempo necessário para geração de núcleos suficientes a partir da solução supersaturada. Esse comportamento sugere que o tempo de indução para formação de depósitos em membranas de NF é função direta da velocidade tangencial (**Figura 4.6**).



Com MF “em linha”



Sem MF “em linha”

Figura 4.6 - Declínio do fluxo permeado durante a NF de CaSO₄ como função da velocidade de fluxo cruzado. (T=25^oC; IS= 2,4; P=10 bar; J_w=60 L/m²h) (Lee e Lee, 1999)

Quando o sistema é operado utilizando-se microfiltração da corrente de concentrado, antes que a mesma retorne ao tanque de alimentação, observa-se

que o fluxo permeado não cai de forma tão abrupta quanto nos experimentos realizados sem a MF.

Núcleos formados na corrente de concentrado são eliminados pela MF e desta maneira, minimiza-se a formação de cristais no seio do fluido. O tipo de cristalização que ocorre majoritariamente é a cristalização superficial (heterogênea), que nitidamente influencia muito menos na queda de fluxo permeado que a cristalização homogênea.

Para valores de velocidade tangencial inferiores a 0,525 m/s, ou seja, baixos, observa-se um comportamento semelhante nos dois tipos de operação (com e sem a MF), segundo os autores isso pode indicar que em baixas v_t ocorre a predominância da cristalização heterogênea.

Segundo Lee e Lee, a razão de cristalização superficial é diretamente proporcional a quantidade de sal próximo a superfície da membrana. Em condições de baixa v_t favorece-se a polarização de concentração e com isso há um significativo incremento nos valores de concentração próximo a membrana.

No trabalho de Helalizadeh et al. (1999) sobre o desenvolvimento de *incrustações* em trocadores de calor a partir de soluções salinas, os pesquisadores tentaram entender os fenômenos superficiais relacionados com a deposição de material inorgânico. Para tanto, fizeram um estudo sobre equilíbrio e solubilidade do processo.

Embora a ênfase seja diferente, dados sobre o comportamento de soluções de sulfato de cálcio, extraídos do trabalho citado, são bastante relevantes.

Em processos de evaporação ou de cristalização o comportamento de precipitação dos sais obedece uma certa ordem que depende de fatores como: temperatura, pressão, pH, força iônica da solução. A solubilidade da maioria dos sais aumenta com o aumento da temperatura e, de forma geral, esses sais não iniciam processo de cristalização até que atinjam altos índices de saturação na solução.

Os constituintes presentes na água do mar e em inúmeras instalações industriais que mais causam problemas são: o sulfato de cálcio (gipsisita, hemihidratado e anidro) e carbonato de cálcio (argonita, calcita e vaterita).

A deposição de carbonato de cálcio, teoricamente pode ser controlada através da manutenção de valores ligeiramente ácidos de pH. Os sulfato de

cálcio, por sua vez, não são significativamente afetados por variações de pH e tendem a precipitar de diferentes formas bastando para isso que a solução atinja a supersaturação. Quase todos os trabalhos sobre o assunto expressam a razão de cristalização destes sais como função do grau de supersaturação. Sendo assim um entendimento sobre a saturação destes sais é essencial para que se possa prever seu comportamento.

A solubilidade do sulfato de cálcio em água é mostrada na **Figura 4.7** como função da temperatura. A temperaturas altas, superiores a 40 °C, a solubilidade do sulfato de cálcio cai com o aumento da temperatura.

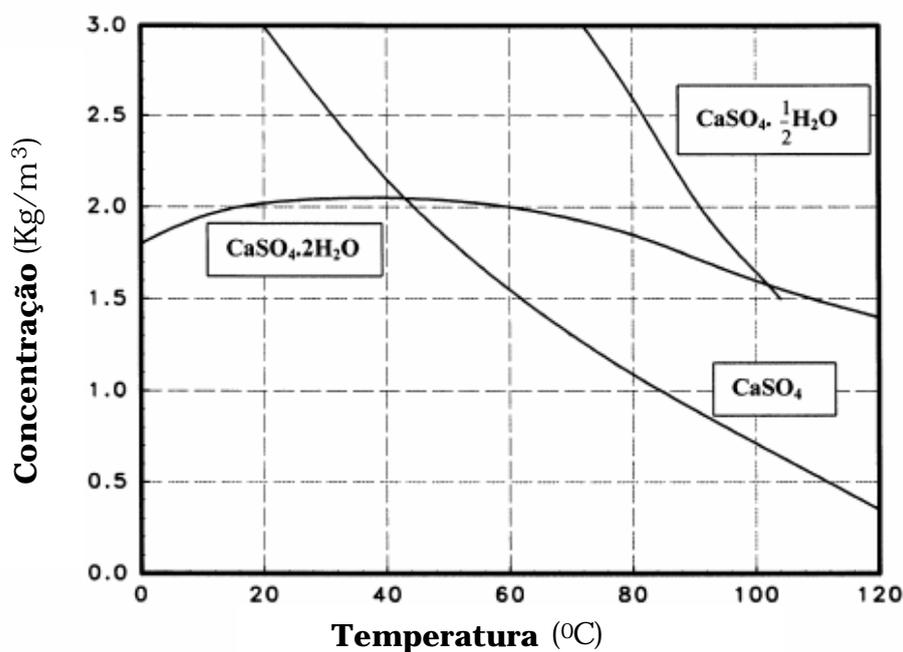


Figura 4.7 - Solubilidade do sulfato de cálcio em água em função da temperatura

Outro fator que afeta fortemente a solubilidade do CaSO₄ é a presença e a concentração de outros íons no sistema. A solubilidade aumenta com o aumento da concentração de outras espécies em solução.

A maioria dos depósitos encontrados no desenvolvimento do trabalho em questão, bem como em plantas de dessalinização de água do mar, segundo o autor, está na forma hemi-hidratada.

Najib et al. desenvolveram a seguinte correlação para previsão da concentração de saturação de sulfato de cálcio hemi-hidratado como função da força iônica da solução e da temperatura da superfície:

$$C^* = 136 * (10^{a+bz})$$

onde, C^* é a concentração em Kg/m^3 , e os parâmetros a , b e z são:

$$a = 2,047 - 0,01136T$$

$$b = -6,5832 + 0,0226T$$

$$z = \frac{\sqrt{I}}{1+1,5\sqrt{I}}$$

T é a temperatura absoluta (K) e I é o força iônica da solução expressa em kg/m^3 .

Schafer (2005) faz uma breve discussão sobre os agentes de *fouling* inorgânico mais comuns em PSM. O autor enfatiza que o depósito de materiais na superfície das membranas raramente tem características homogêneas e que um estudo das características destes materiais pode revelar a presença do mais diversificado tipo de substâncias desde sais solúveis presentes em quantidade mínima na solução a colóides, passando por microorganismos entre outros.