PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS PARA TRATAMENTO DE ÁGUA E EFLUENTES

MICROFILTRAÇÃO E ULTRAFILTRAÇÃO

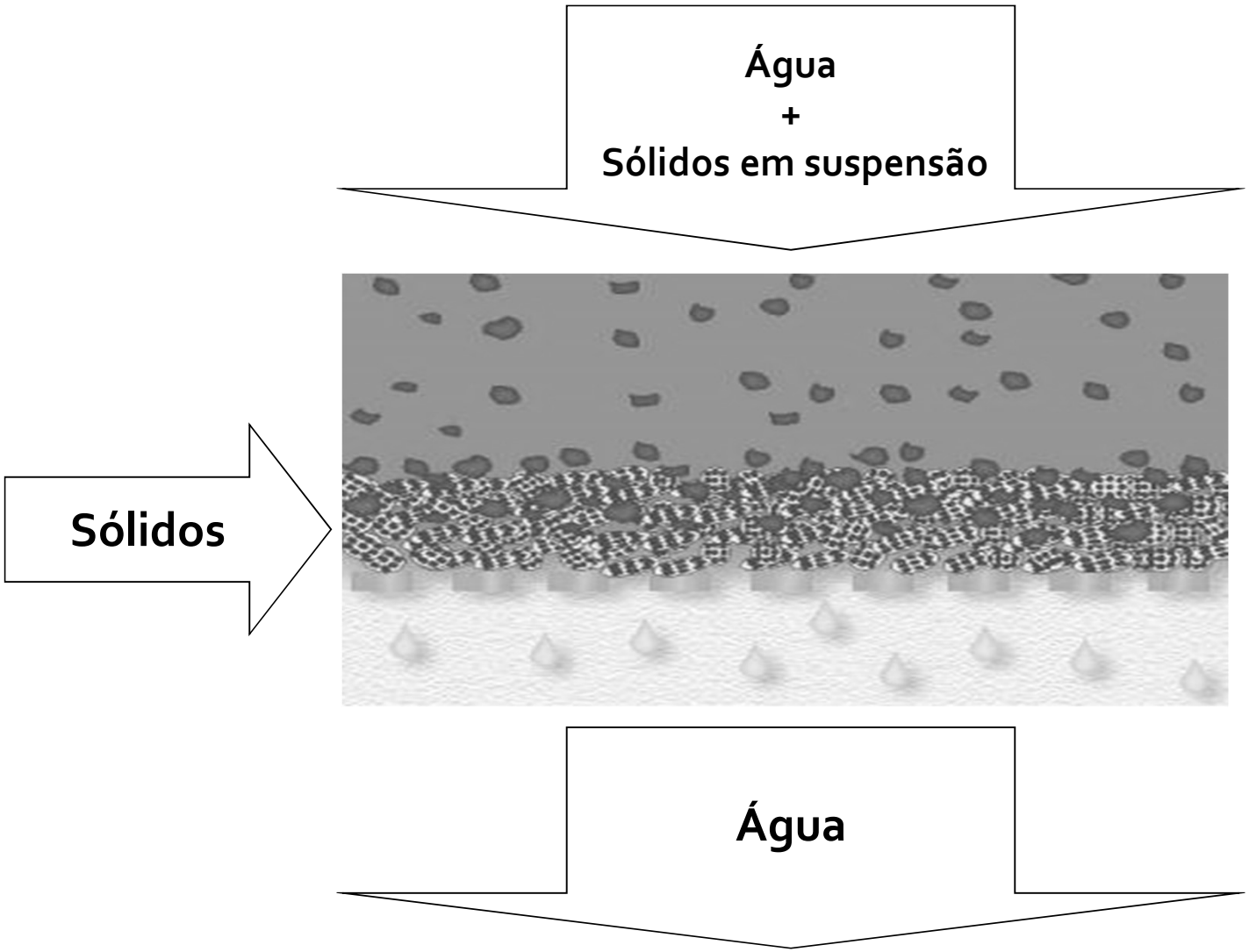
Prof.: José Carlos Mierzwa
mierzwa@usp.br

OBJETIVOS

- Apresentar os principais conceitos associados aos processos de separação por membranas para o tratamento de água efluentes, incluindo:
  - Classificação dos processos de separação por membranas em função das características das membranas e parâmetros de operação;
  - Detalhar os processos de microfiltração e ultrafiltração, incluindo seus usos potenciais e critérios para desenvolvimento de projetos.

INTRODUÇÃO

- Diferenças entre o processo de filtração e separação por membranas:
- Filtração:
  - Separação de um ou mais componentes de uma fase líquida ou gasosa baseada, principalmente, na diferença de tamanho;
  - Separação de partículas sólidas imiscíveis, em uma barreira porosa;
  - Toda a corrente a ser tratada atravessa o meio poroso, deixando para trás os contaminantes;
  - A força motriz que promove a separação é a pressão hidráulica.



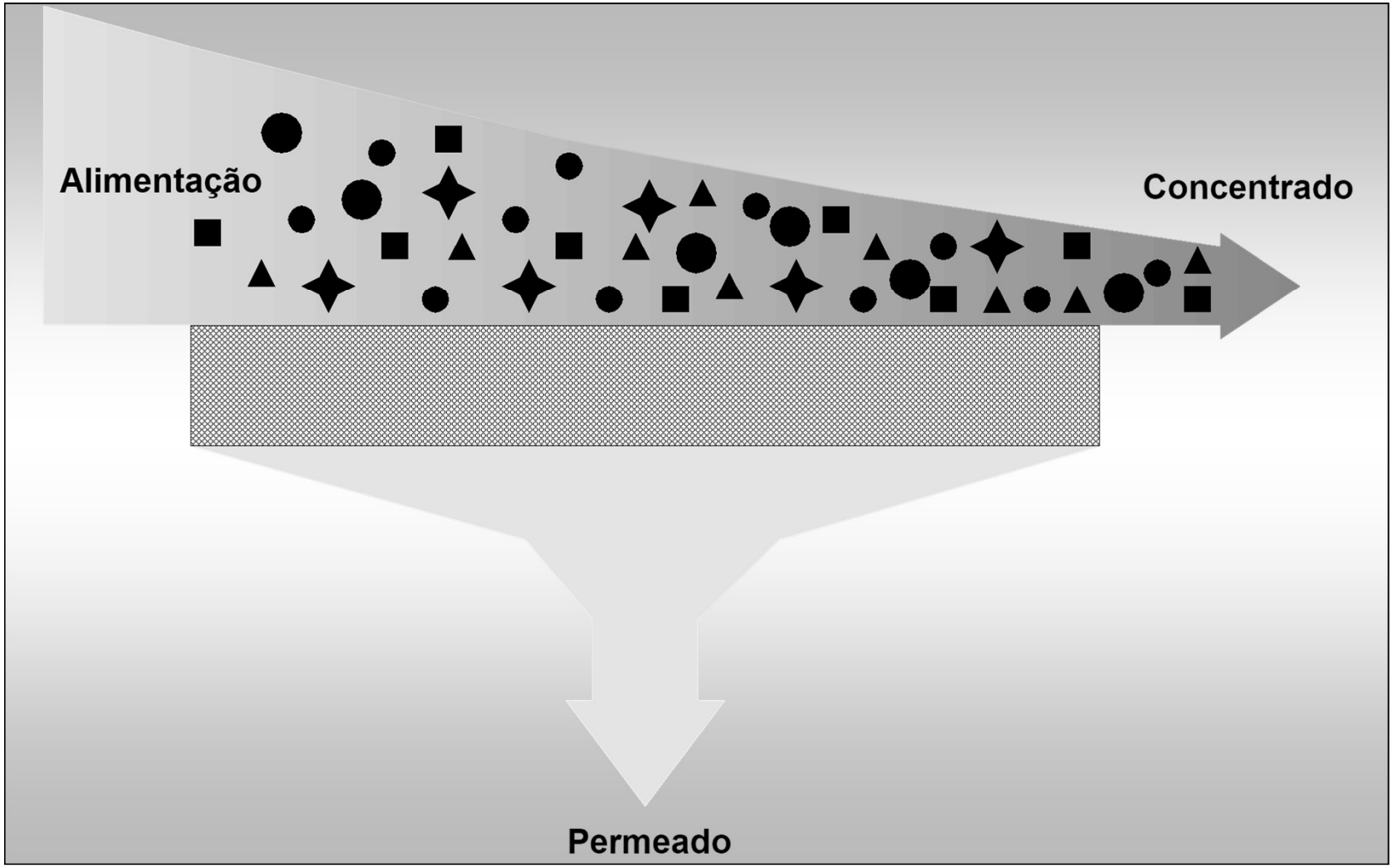
Representação do Processo convencional de Filtração

INTRODUÇÃO

- Processo de separação por membranas:
  - Pode separar sólidos imiscíveis e solutos que se encontram dissolvidos;
  - A membrana atua como uma barreira seletiva permitindo a passagem de determinados componentes enquanto impede a passagem de outros.

INTRODUÇÃO (CONT.)

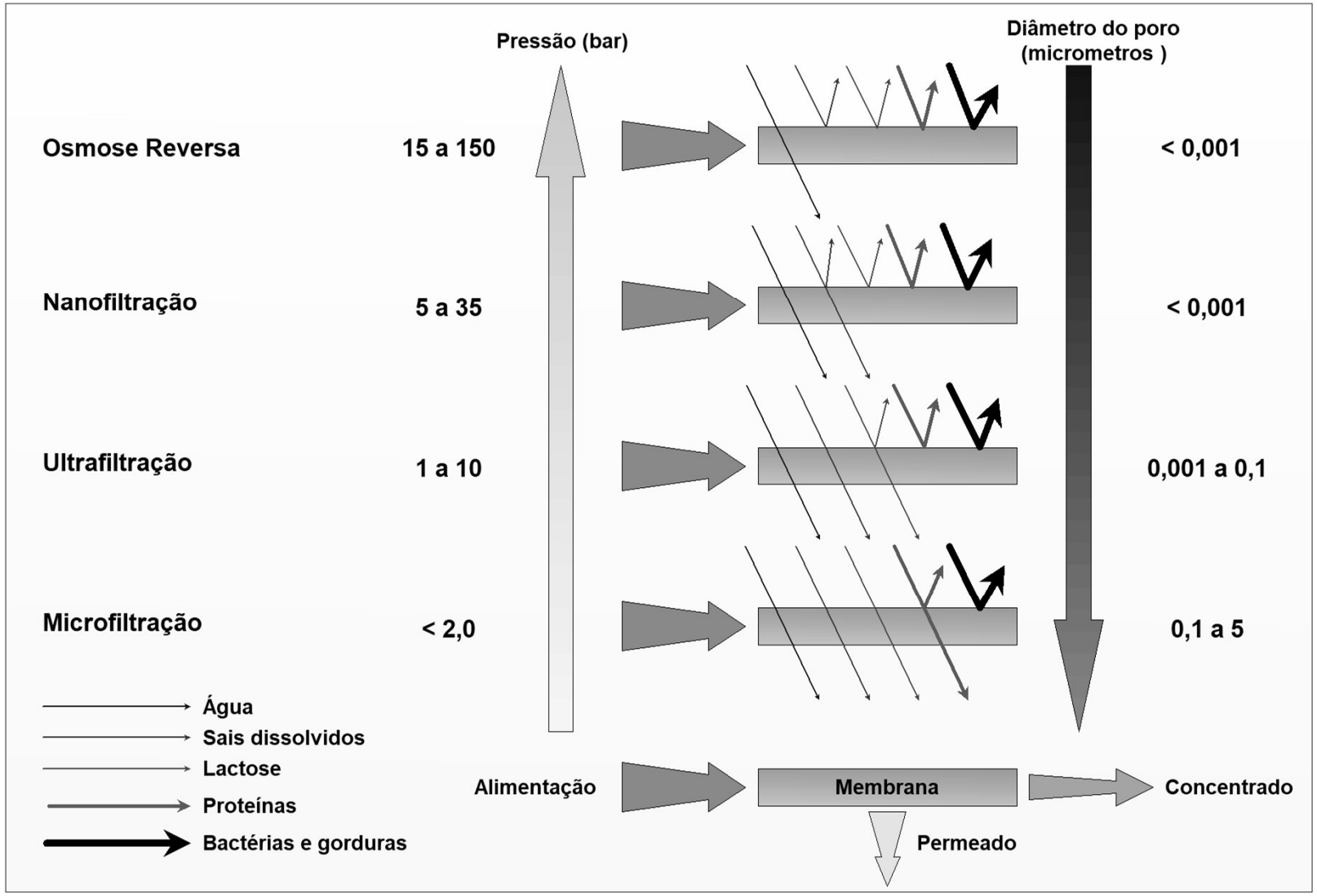
- Processo de separação por membranas (cont.):
  - O fluxo pode ser perpendicular ou tangencial à membrana;
  - Nem todo o fluído que alimenta o sistema atravessa a membrana;
  - São produzidas duas correntes, o concentrado e o permeado ou purificado.



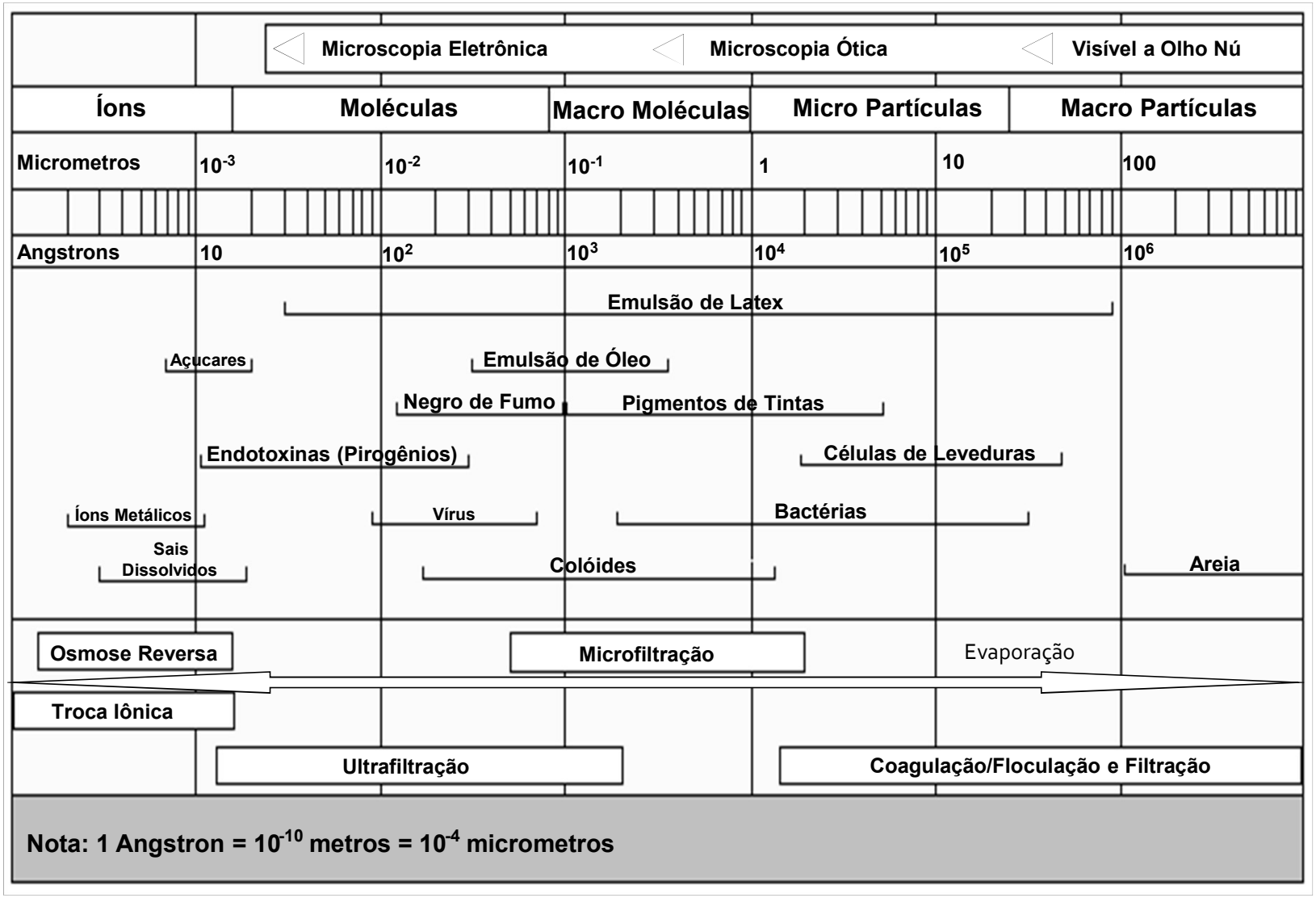
Representação do processo de separação por membranas

PRINCIPAIS PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

- Microfiltração (MF);
- Ultrafiltração (UF);
- Nanofiltração (NF);
- Osmose Reversa (OR);
- Eletrodiálise e Eletrodiálise Reversa (ED/EDR);



Capacidade de separação dos principais processos de separação por membranas



Técnicas de Tratamento em Função do Contaminante

NECESSIDADES ATUAIS PARA APLICAÇÃO DOS PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

- Atualmente, três fatores básicos conduzem à necessidade de utilizar os processos de separação por membranas:
  - Restrições legais;
  - Aumento da demanda de água e redução da oferta;
  - Pressões de mercado.

RESTRIÇÕES LEGAIS

- Normas mais restritivas relacionadas aos padrões de qualidade de água e lançamento de efluentes;
  - Portaria de Consolidação nº 5, de 28/09/2017, do Ministério da Saúde;
  - Resoluções CONAMA nº 357/2005 e nº 430/2011 e Decreto Estadual nº 8.468/1976;
- Problemas relacionados à disposição de resíduos sólidos;
- Introdução do conceito de poluidor pagador.

POLÍTICA ESTADUAL DE GERENCIAMENTO DE RESÍDUOS SÓLIDOS

- Lei nº 12.300, de 16/03/2006;
- Proíbe o lançamento de resíduos em sistemas de drenagem de água pluviais;
- Prática utilizada pelas companhias de abastecimento para destinação final do lodo gerado.

FONTES ALTERNATIVAS DE ABASTECIMENTO

- A crescente escassez de recursos hídricos, aliada às novas restrições legais tem conduzido à busca por fontes alternativas de abastecimento:
  - Utilização de águas salobras e salinas;
  - Implantação da prática de reúso de efluentes:
    - O interesse pelo reúso de efluentes tem aumentado de maneira expressiva.

PRESSÃO DE MERCADO

- Este tipo de força motriz para a introdução de processos de separação por membranas ainda é pouco sentido:
  - Os sistemas de tratamento de água, na sua grande maioria são mantidos pelo poder público;
  - A avaliação de custo-benefício para um projeto não é conduzida com muito rigor;
  - Falta de investimentos no setor de saneamento;
  - Não existe uma competição significativa entre projetistas e fornecedores, o que limita a busca por mudanças.

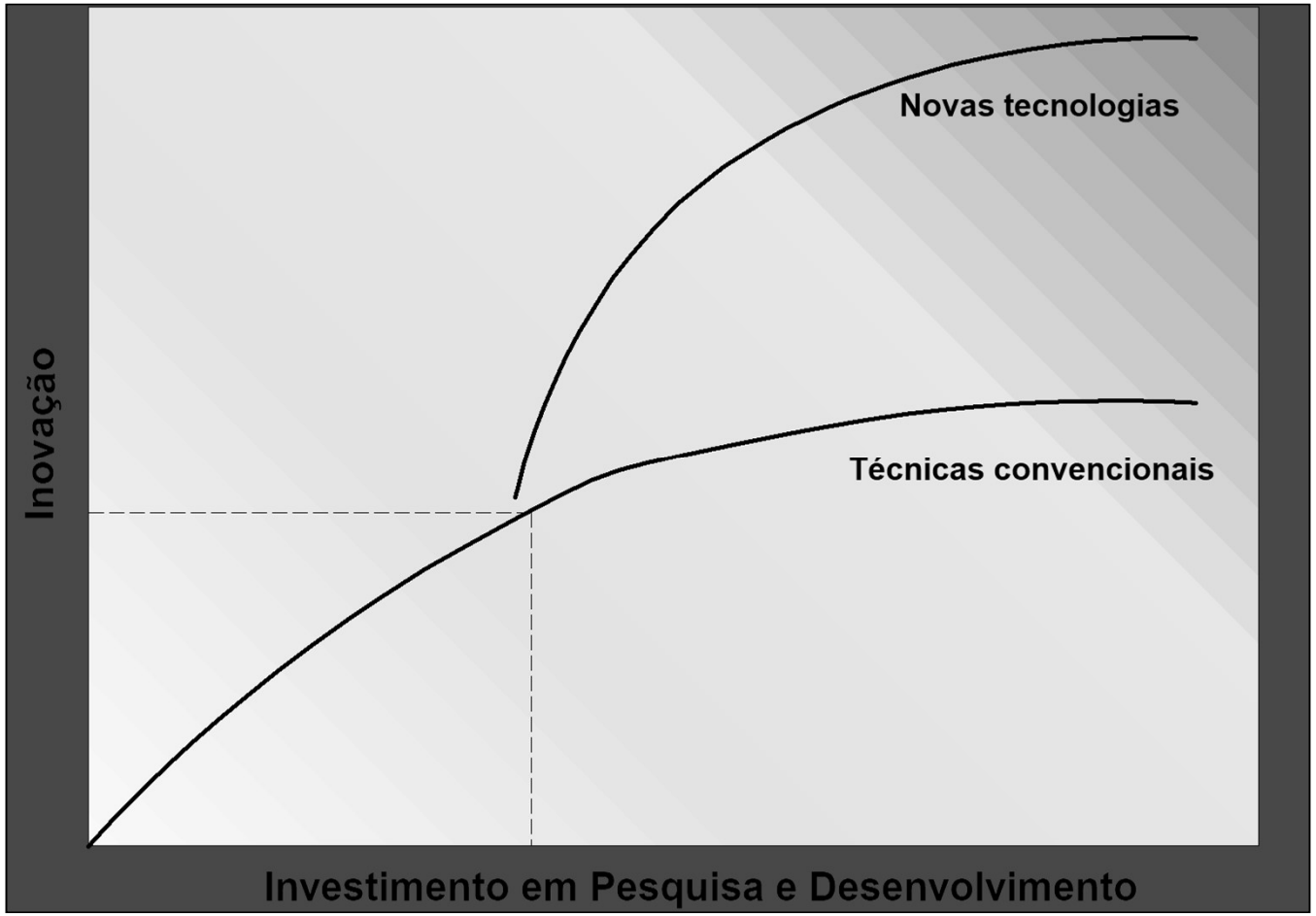
PRESSÃO DE MERCADO (CONT.)

- À medida que o setor privado começa a ter uma maior participação neste setor a situação tende a se alterar;
- Houve uma melhoria significativa no desempenho dos processos de separação por membranas;
- Aumento da produção com consequente redução de custos;
- Sistemas convencionais tornam-se cada vez mais complexos.

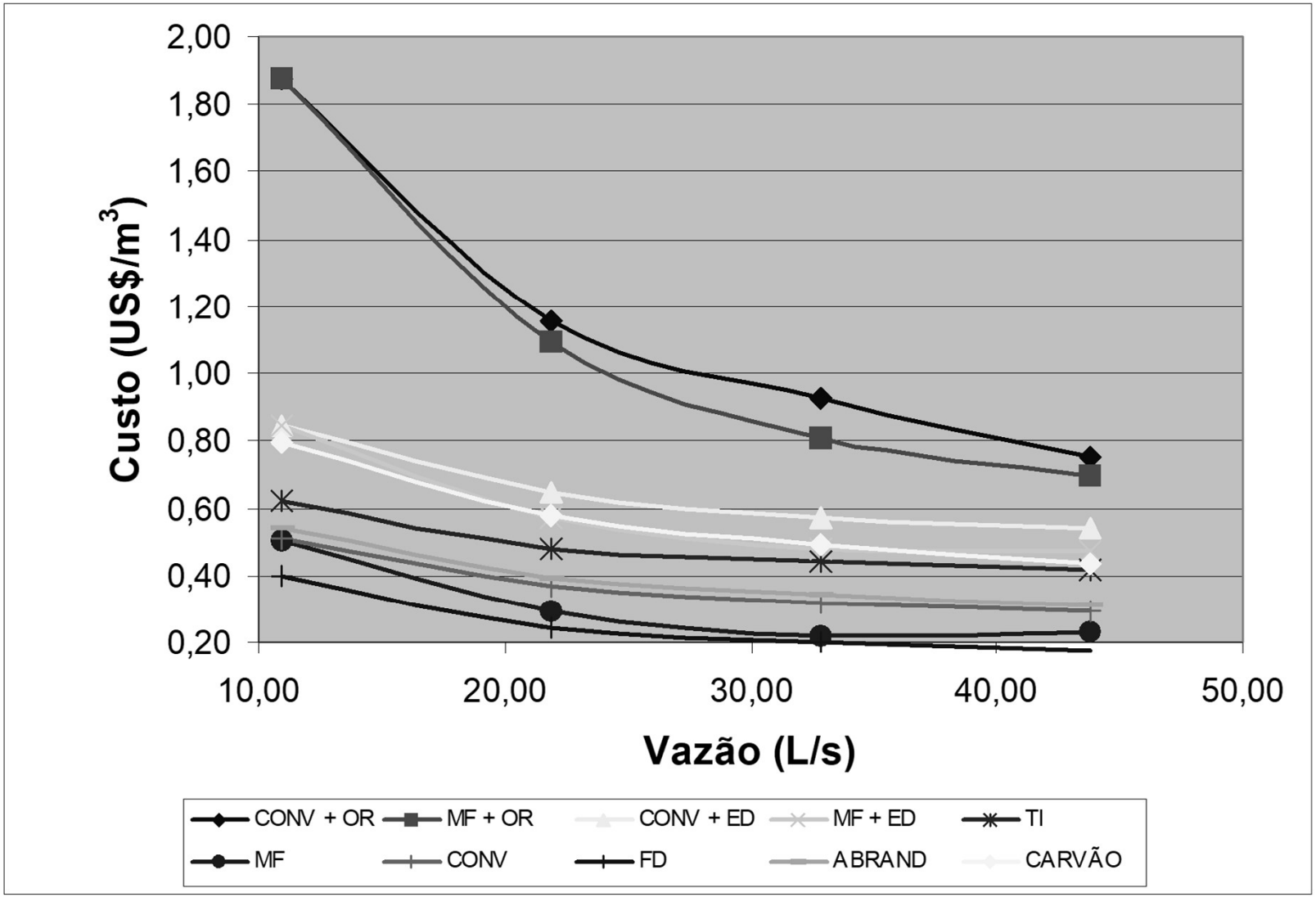
PRESSÃO DE MERCADO (CONT.)

- Em termos de inovação, o retorno do investimento em P&D nos sistemas convencionais não se mostra atraente;
- A cada dia é necessário investir mais para um ganho de inovação muito pequeno;
- Para reverter esta tendência é necessário investir em novas tecnologias.

Utilização de novas tecnologias de tratamento de efluentes para reúso



Relação entre inovação e investimento em P&D na atualidade



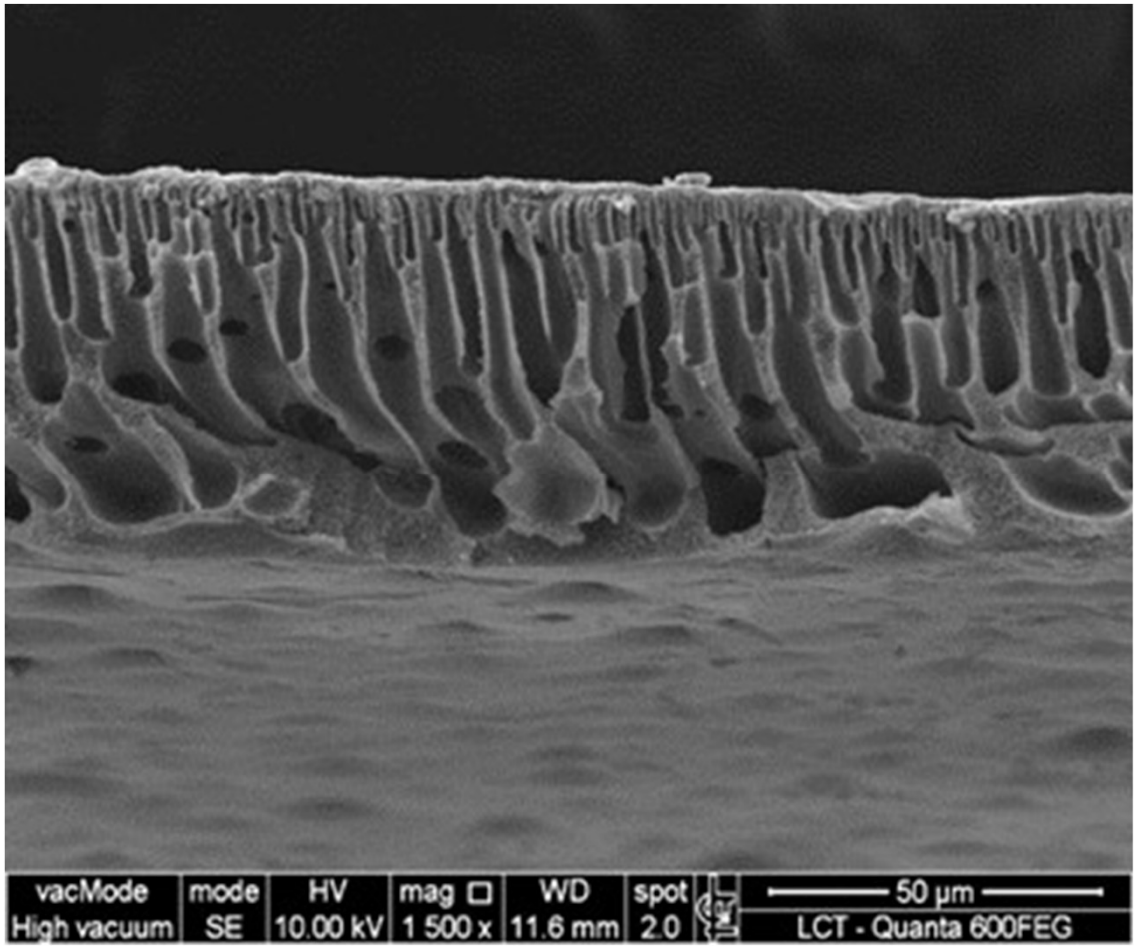
Comparação de Custos para as principais tecnologias de tratamento de água nos EUA

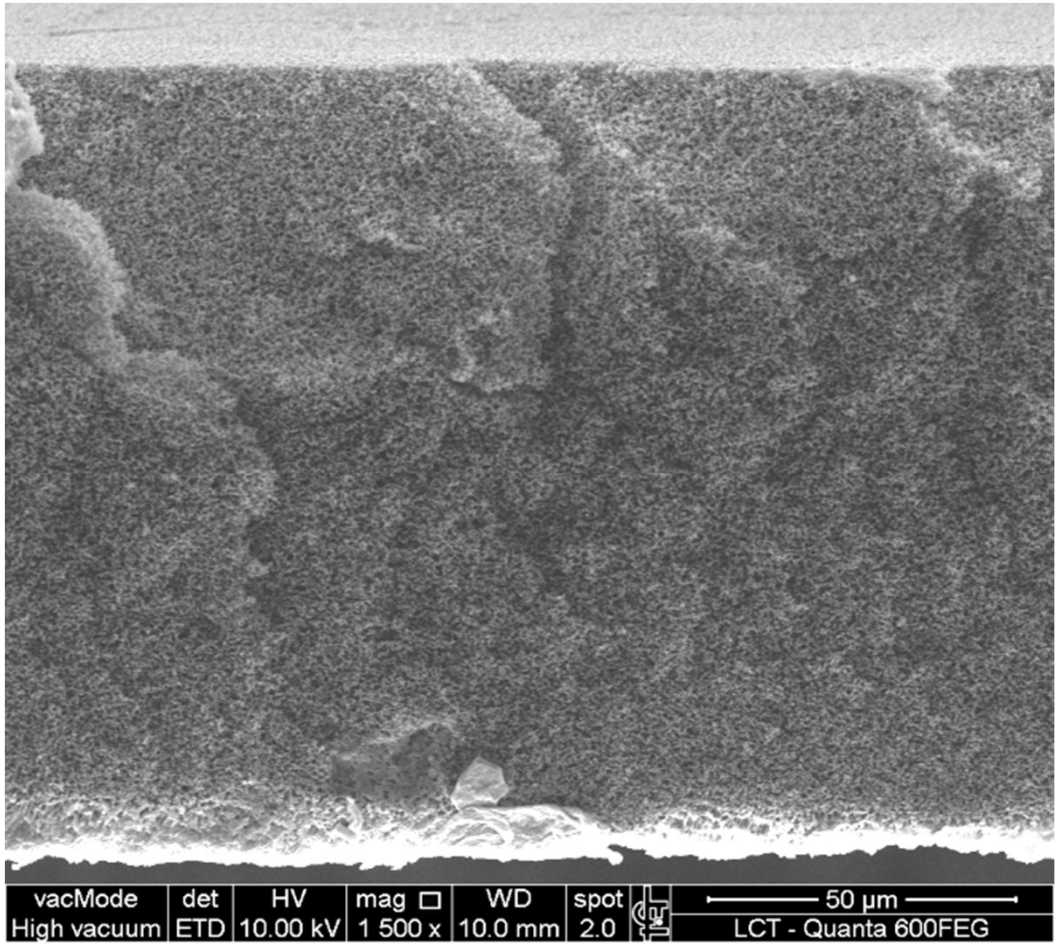
CLASSIFICAÇÃO DOS PROCESSOS DE SEPARAÇÃO

- São classificados com base nos seguintes parâmetros:
  - Força motriz;
  - Mecanismos de separação;
  - Estrutura das membranas;
  - Fases em contato com as membranas.

PROCESSOS DE MICRO E ULTRAFILTRAÇÃO

- Utilizam a pressão hidráulica como força motriz;
- O mecanismo de separação é baseado na exclusão de tamanho das partículas em suspensão ou massa molar de compostos orgânicos;
- Membranas constituídas de um único material, polimérico ou inorgânico;
- As membranas apresentam estrutura porosa, tipo esponja ou tipo canais;
- Utilizadas para separação sólido líquido.





Estruturas típicas de membranas com poros na forma de canais e esponja (Fonte: Izabela Barbosa Major, 2017)

MICROFILTRAÇÃO

- É o mais antigo entre os processos de separação por membranas que utilizam pressão hidráulica;

- As membranas utilizadas são porosas, com diâmetro de poro variando de 0,05 até 3 μm;

- Os sistemas de microfiltração operam com pressões variando de 0,3 a 1,7 bar;

MICROFILTRAÇÃO (CONT.)

- As principais aplicações incluem:
  - Clarificação de bebidas;
  - Tratamento de água;
  - Tratamento de efluentes industriais e domésticos;
  - Tratamento de emulsões de óleo e água;
  - Processos de concentração e separação na indústria de alimentos.

CARACTERÍSTICAS DE UMA MEMBRANA DE MF (DS-E-500 GE WATER)

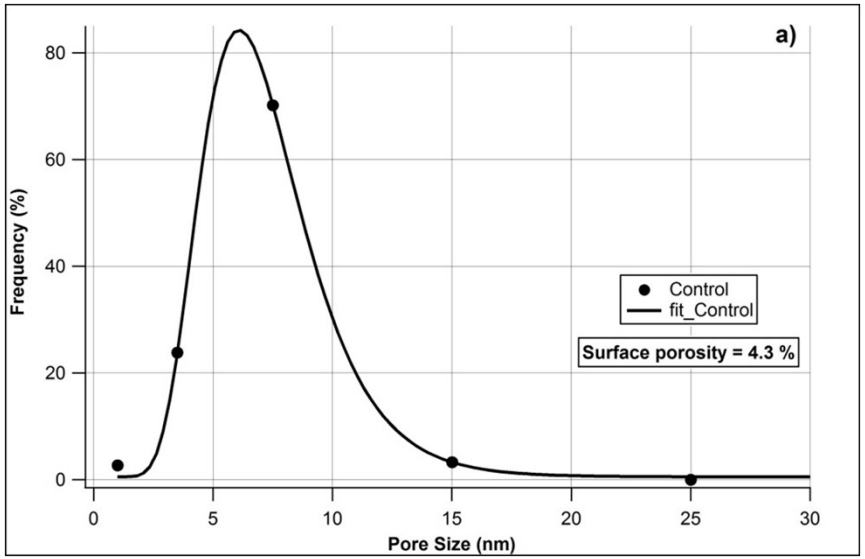
http://xflow.pentair.com/en/products/r100

SPECIFICATIONS

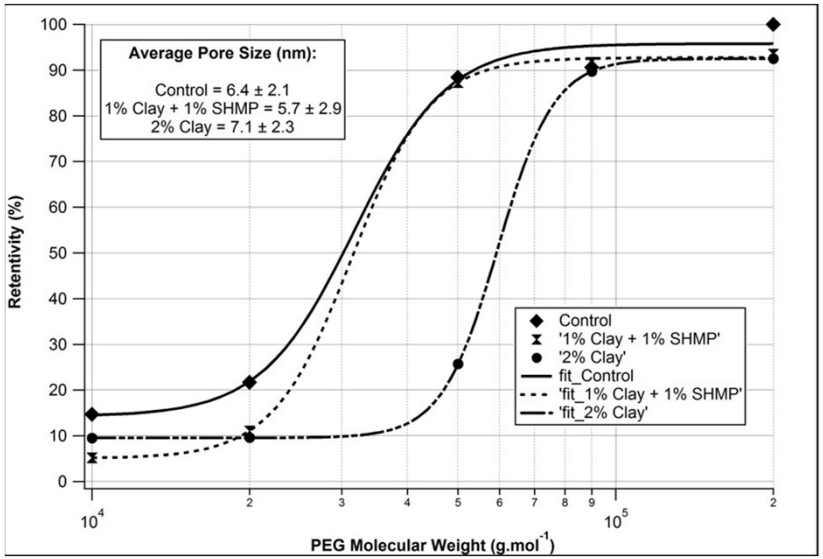
	R-100 MF02/1,5MM	R-100 MF02/3,0MM
Membrane surface area	9.3 m²	5.0 m²
Module dimensions (dxl)	160.6X1.022mm	160.6X1.022mm
Housing material	Stainless steel AISI 316/316L	Stainless steel AISI 316/316L
Membrane material	Polyether sulphone	Polyether sulphone
Hydraulic membrane diameter	1,5mm	3,0mm
Nominal pore size	0,1 µ	0,1 µ
pH-range	1 -12	1 -12
Chlorine resistance	500 ppm max 250.000 ppm.h	500 ppm max 250.000 ppm.h
Download datasheet		

ULTRAFILTRAÇÃO

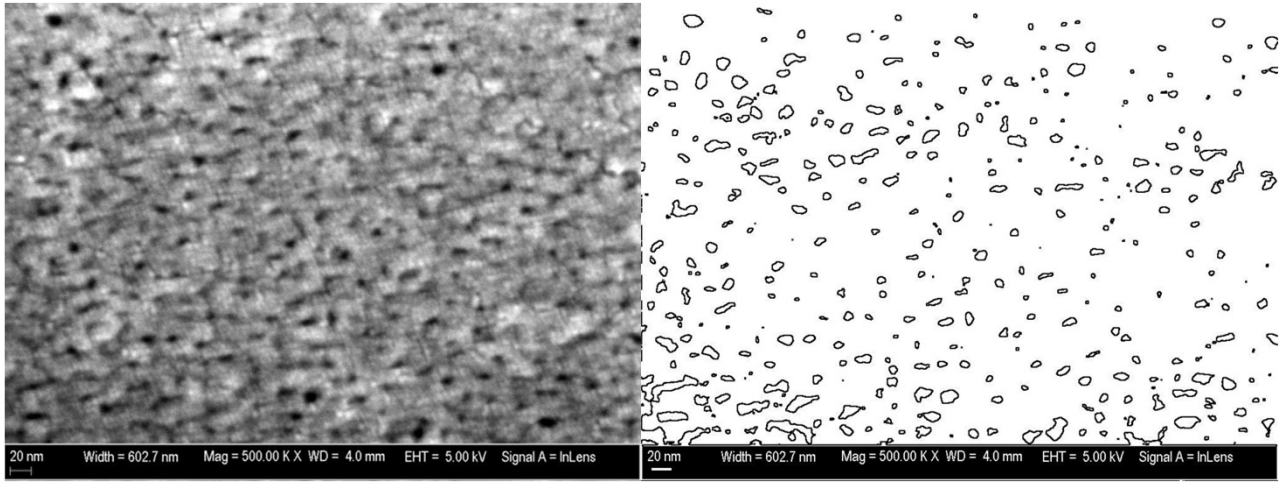
- Situa-se entre a microfiltração e a nanofiltração;
- O diâmetro dos poros das membranas varia entre 0,001 μm até 0,05 μm;
- A pressão de operação dos sistemas pode variar de 0,7 a 6,9 bar;
- É possível obter a separação de coloides e macromoléculas com massa molecular próxima de 1000 g/mol (MWCO).



Distribuição do tamanho de poro de uma membrana de UF – Polietersulfona



Massa molecular de corte da membrana de UF - Polietersulfona



Configuração dos poros da membrana de UF – MMC ~ 50.000 g.mol^{-1}

ULTRAFILTRAÇÃO (CONT.)

- A rejeição pela membrana é determinada pelo tamanho e forma dos contaminantes em relação ao diâmetro dos poros;

- O transporte do solvente através da membrana é diretamente proporcional à pressão aplicada;

ULTRAFILTRAÇÃO (CONT.)

- Pode ser utilizado em uma grande variedade de aplicações, incluindo:
  - Indústria de laticínios (tratamento do soro do leite);
  - Indústria de alimentos (separação de amido e proteínas);
  - Indústria mecânica e metalúrgica (tratamento de emulsões de óleo e água e efluentes);
  - Tratamento de água

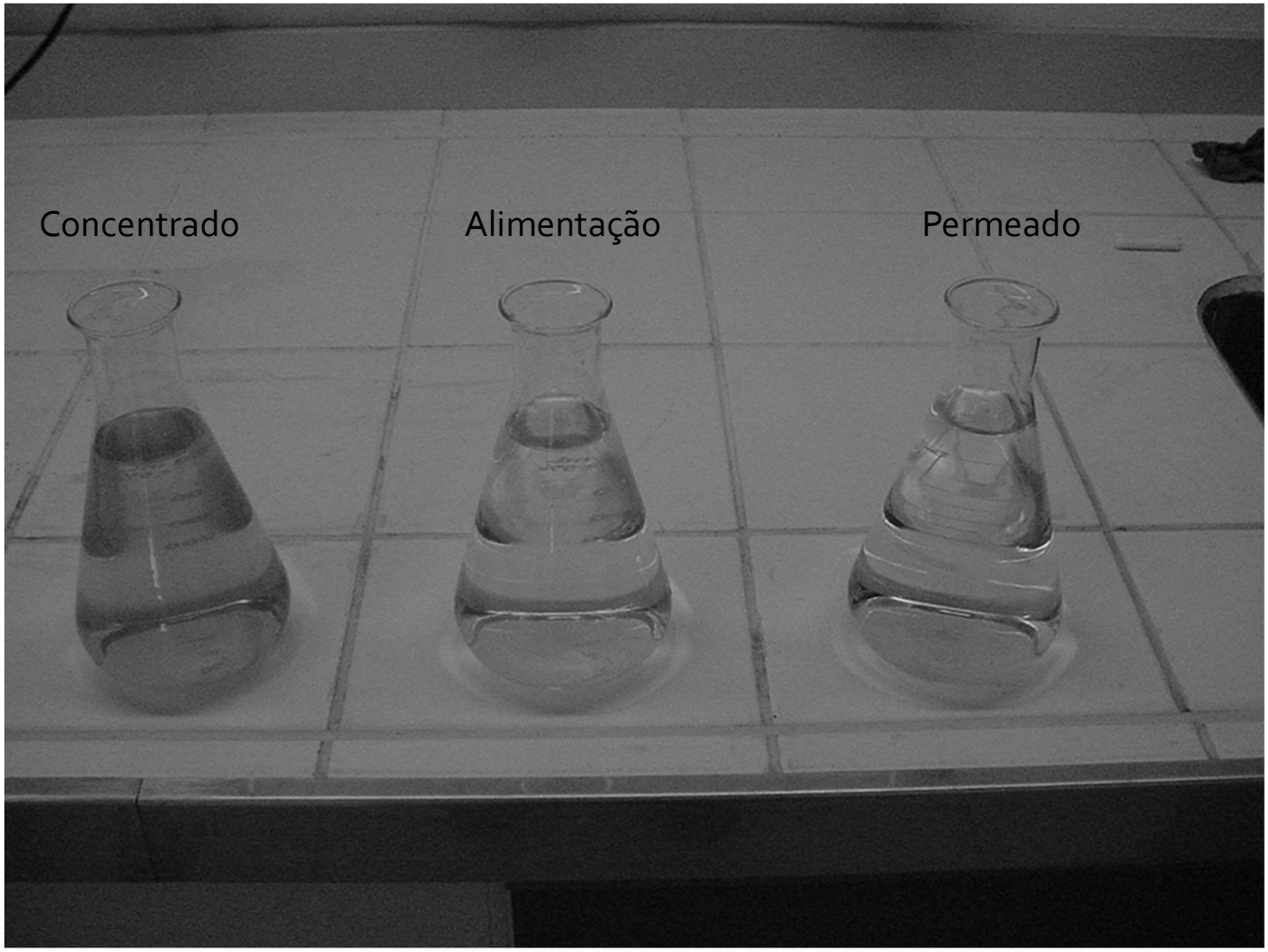
Características de uma Membrana de UF

Nitto

HYDRANAUTICS
Nitto Group Company

Capillary Ultrafiltration Module		HYDRAcap® MAX 40
Performance[1]	Filtrate Flow:	7.5 –24.4 gpm (1.7 – 5.5 m^3/h)
	Filtrate Turbidity:	≤ 0.10 NTU
	Bacteria removal:	≥ 4 log
Type	Configuration:	Capillary Ultrafiltration Module
	Membrane Polymer:	PVDF
	Nominal Membrane Area:	560 ft^2 (52 m^2)
	Fiber Dimensions:	ID 0.024" (0.6 mm), OD 0.047" (1.2 mm)
	Pore size:	0.08 micron
Application Data[2]	Typical Filtrate Flux Range:	20 – 65 gfd (34 – 110 l/m^2/h)
	Maximum Applied Feed Pressure:	73 psig (5.0 bar)[3]
	Maximum Transmembrane Pressure	30 psig (2.0 bar)
	Instantaneous Chlorine Tolerance:	5000 ppm[4]
	Maximum Chlorine Exposure:	750,000 ppm-hrs
	Maximum Feed Turbidity:	300 NTU[5]
	Maximum Operating Temperature:	104 °F (40 °C)
	pH Operating Range:	4.0 – 10.0
	Cleaning pH Range:	1.0 – 13.0
	Operating Mode:	Outside to Inside Filtration Dead End or Cross flow mode
Typical Process Conditions		
	Air Scour Rate:	7.3 – 9.1 acfm (12.3 – 15.4 m^3/h)
	Air Scour Duration:	120 – 240 seconds
	Air Scour Frequency:	Once every 20 – 60 minutes
	Maintenance Clean Frequency:	1 – 3 times per day
	Maintenance Clean Duration:	20 – 30 minutes
	Disinfection Chemicals:	NaOCl, ClO_2 or NH_2Cl
	Cleaning Chemicals:	NaOH, HCl, H_2SO_4 or Citric Acid

http://membranes.com/solutions/products/uf/hydracap-max/

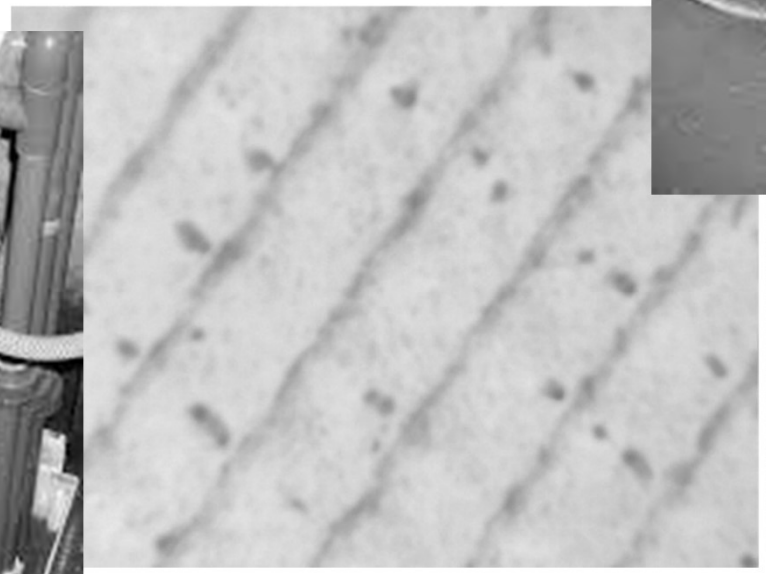


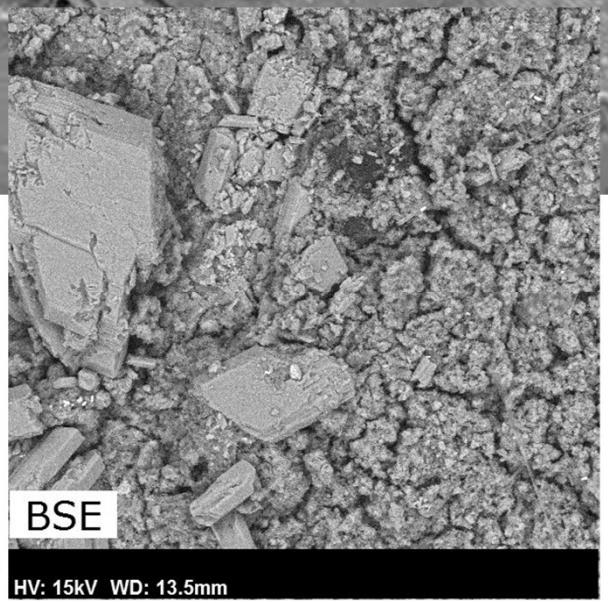
Amostras de concentrado, água bruta e permeado – Ensaio de Tratamento de Água do Reservatório Guarapiranga

FATORES QUE AFETAM A CAPACIDADE DE SEPARAÇÃO

- Características dos contaminantes;
- Material das membranas;
- Parâmetros de operação;
- Variação das características das membranas;
- Configuração das membranas;
- Depósitos e outros efeitos de adsorção;
- pH e força iônica da corrente a ser tratada.

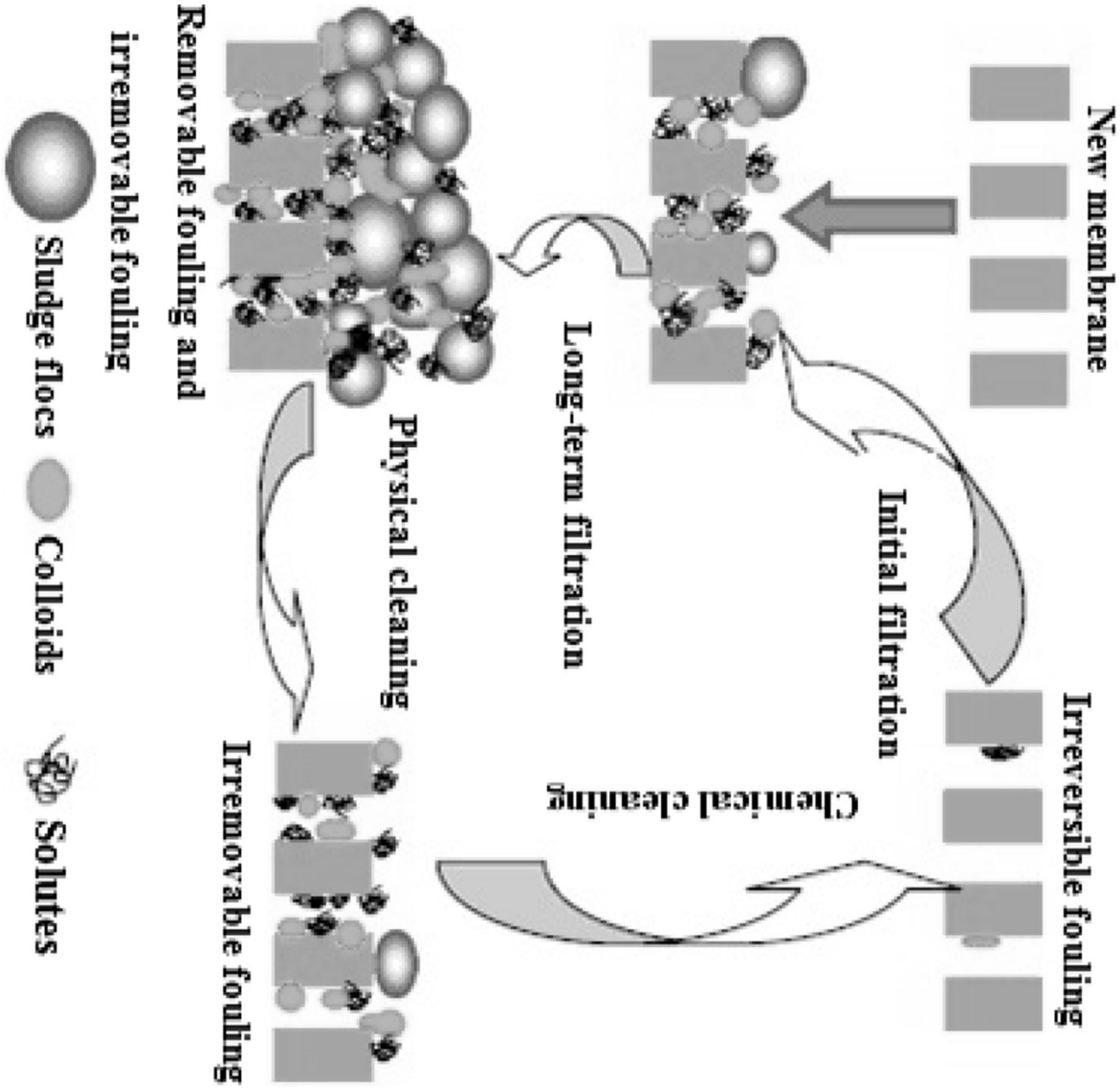
Imagens da ocorrência de depósitos em membranas





Representação da ocorrência de depósitos em membranas

http://www.mdpi.com/2227-9717/2/4/795/htm



CARACTERÍSTICAS DOS CONTAMINANTES

- Pode-se considerar três grandes grupos de contaminantes:
  - Sólidos em suspensão;
  - Moléculas orgânicas;
  - Substâncias inorgânicas.

SÓLIDOS EM SUSPENSÃO

- Podem estar presentes como, agregados, partículas discretas e/ou coloides;

- A capacidade de separação está diretamente relacionada ao diâmetro dos poros da membrana;

- Quanto mais restritiva for a membrana maior será a sua eficiência de separação.

SÓLIDOS EM SUSPENSÃO (CONT.)

- O acúmulo de sólidos na superfície e poros da membrana resulta em:
  - Diminuição da porosidade;
  - Redução do tamanho dos poros;
  - Aumento da espessura da barreira de retenção (torta + membrana).

MATERIAL DAS MEMBRANAS

- O material das membranas exerce grande influência sobre a capacidade de separação;
- A natureza química da membrana afeta as interações com o soluto;
- Membranas hidrofóbicas apresentam maior tendência à depósitos:
  - Interação entre o soluto e a membrana;
  - Diminuição da capacidade de produção;

PARÂMETROS DE OPERAÇÃO

- Os parâmetros que podem afetar o desempenho das membranas são:
  - Taxa de recuperação de água;
  - Pressão hidráulica;
  - Temperatura;
  - Velocidade de escoamento.

TAXA DE RECUPERAÇÃO DE ÁGUA

- É definida pela relação entre as vazões de permeado e da alimentação;

- A primeira vista pode ser bastante indicado trabalhar com altas taxas de recuperação:

  - Redução da área de membranas e consequentemente do custo do sistema.

TAXA DE RECUPERAÇÃO DE ÁGUA (CONT.)

- Problemas em se trabalhar com altas taxas de recuperação:
  - Maior potencial para redução do fluxo de permeado;
  - Degradação da qualidade do permeado;
- Agravamento do efeito de polarização de concentrações e aumento na passagem de contaminantes.

PRESSÃO DE OPERAÇÃO DO SISTEMA

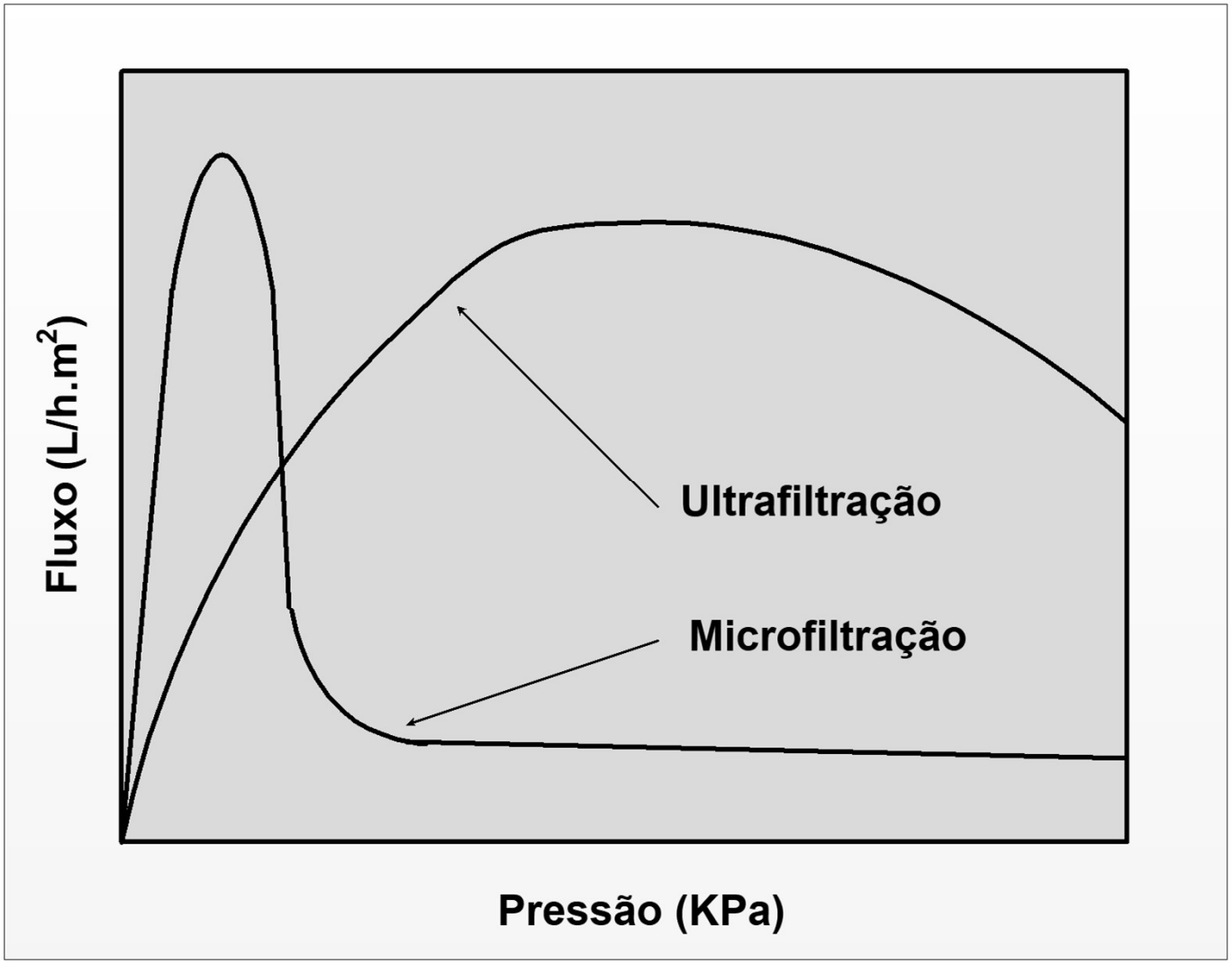
- A pressão de operação afeta diretamente a taxa de recuperação de água;

- Contudo, o efeito do aumento de pressão sobre o fluxo de água é variável;

- Para sistemas de MF e UF a relação entre pressão e fluxo é variável;

PRESSÃO DE OPERAÇÃO DO SISTEMA (CONT.)

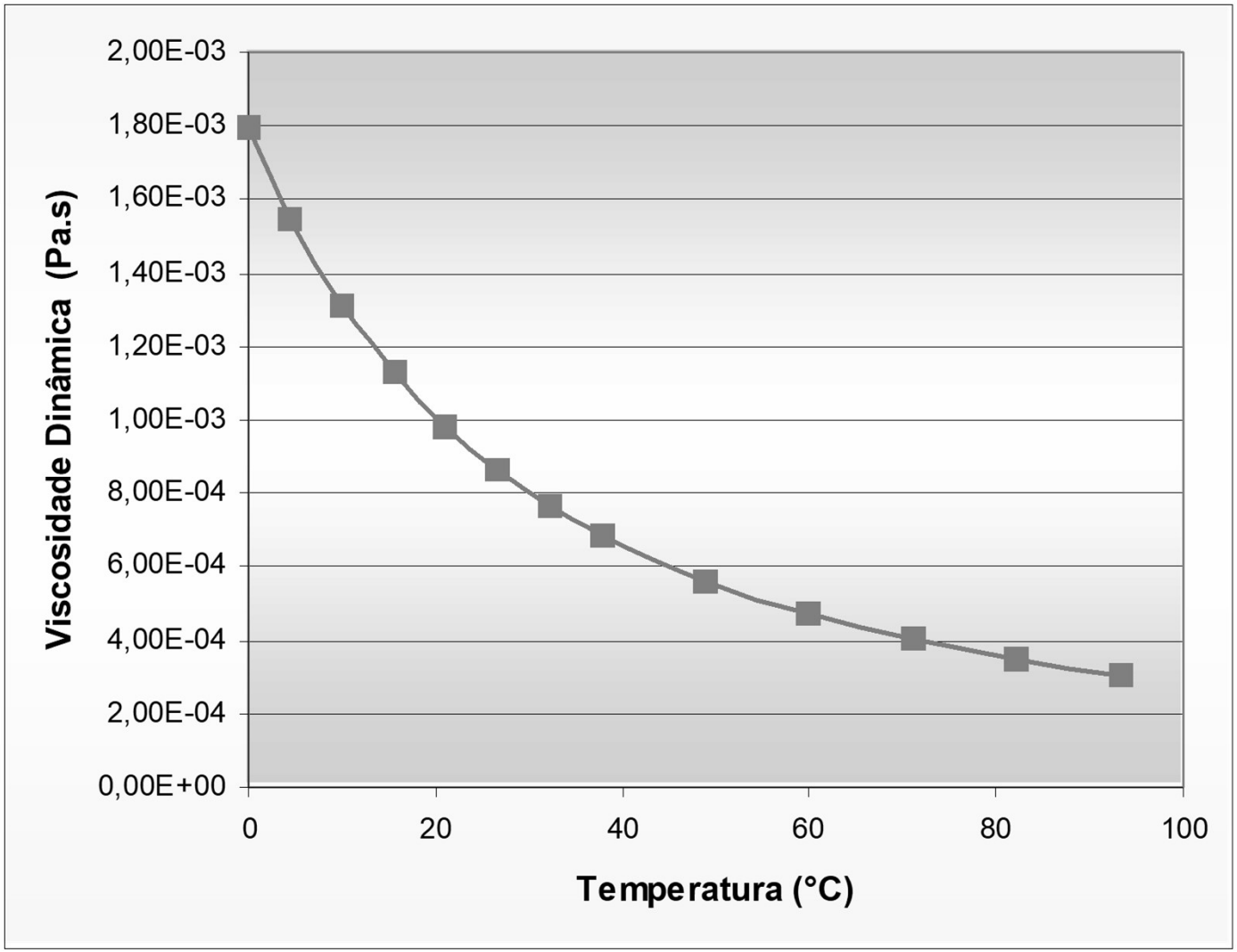
- A capacidade de sistemas de UF e MF depende mais das características da alimentação do que da própria membrana;
- À medida que a pressão de operação aumenta:
  - A camada de polarização atinge uma concentração limite;
  - O fluxo de permeado se torna independente da pressão;



Variação do Fluxo de Permeado com a Pressão - MF e UF

TEMPERATURA

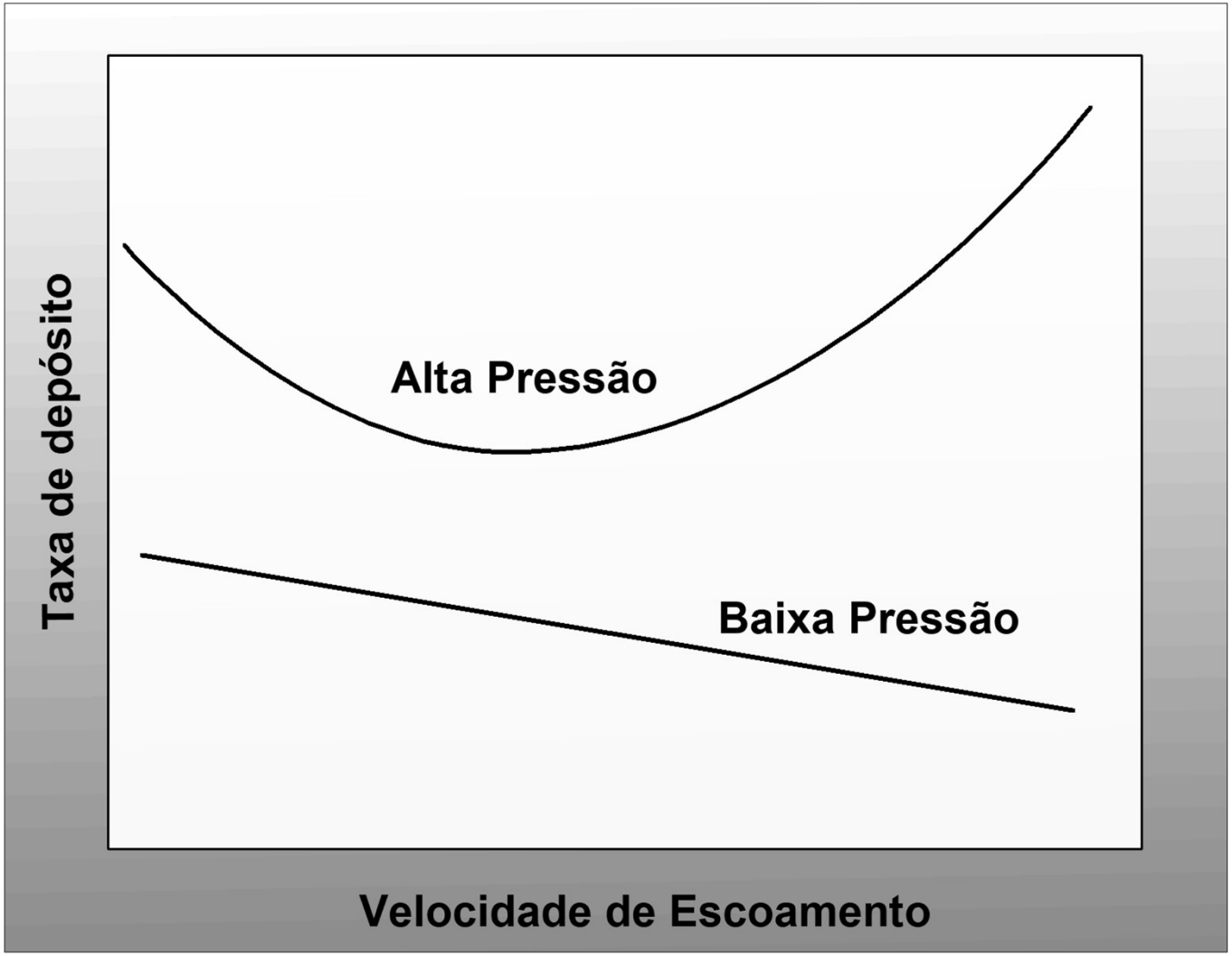
- Todos os processos de separação por membranas são influenciados pela temperatura:
  - No fluxo de água, porque este depende da viscosidade;
  - Na formação de biofilmes, já que a atividade biológica depende da temperatura;



Variação da viscosidade da água com a temperatura

VELOCIDADE DE ESCOAMENTO

- Escoamento turbulento dá origem a altas taxas de cisalhamento na superfície da membrana;
- Isto tende a remover o material depositado, reduzindo a resistência ao fluxo;
- Cabe ressaltar que a pressão hidráulica afeta este fenômeno.



Variação da taxa de depósito com a velocidade de escoamento e a pressão

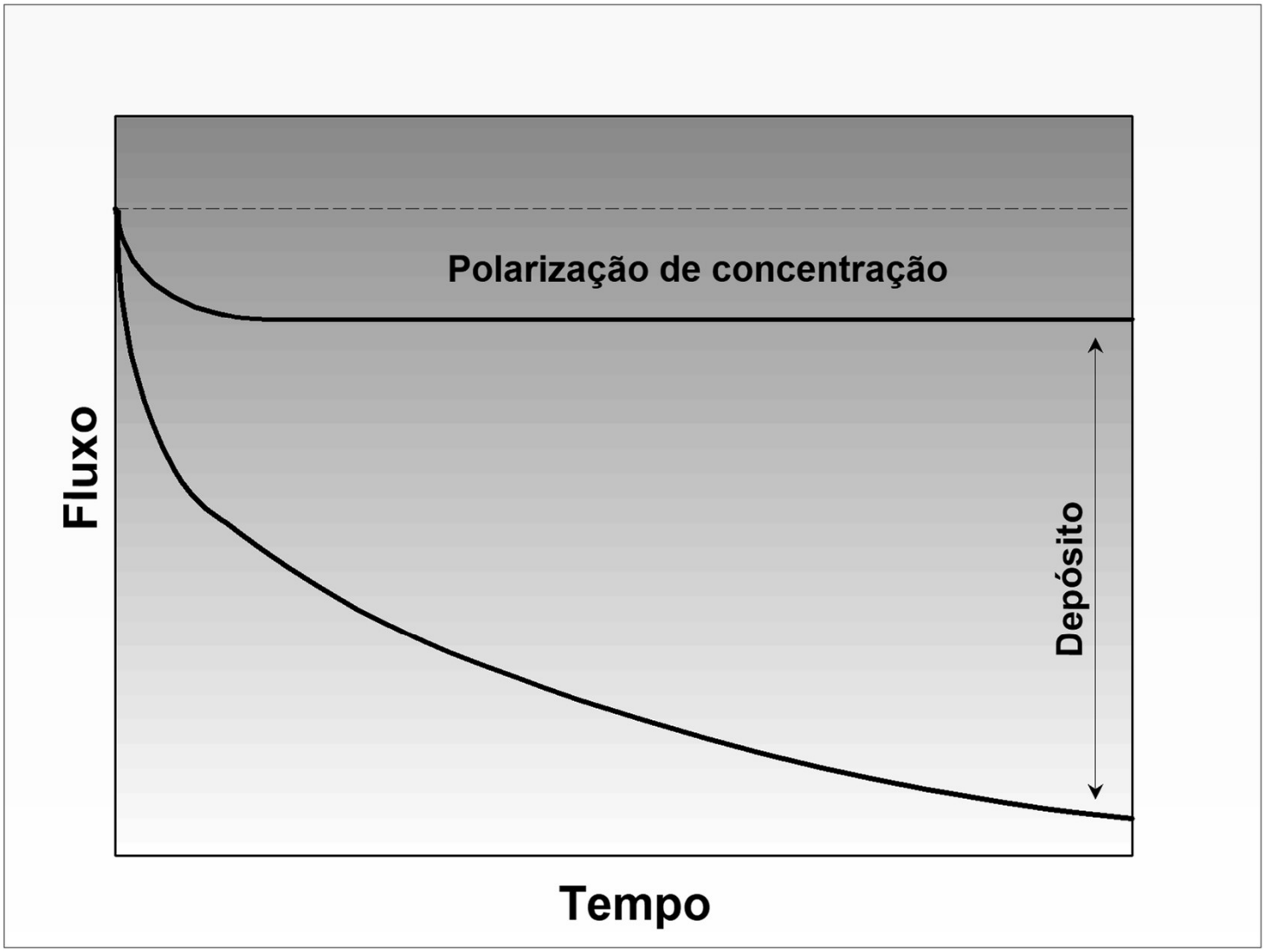
Prof. Mierzwa

VARIAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS DAS MEMBRANAS

- Para cada lote de membranas é necessário fazer a sua caracterização;
- Do ponto de vista prático a melhor opção é caracterizar os módulos;
- Isto resulta em dados mais reprodutíveis de lote para lote.

FENÔMENOS ASSOCIADOS AOS PROCESSOS DE MF E UF

- Os processos de MF e UF estão sujeitos à ocorrência dos seguintes fenômenos:
  - Polarização de concentração: Aumento da concentração de solutos junto à superfície da membrana;
  - Formação de depósitos: Interação de solutos com a membrana;
  - Formação de biofilme: Crescimento microbiológico na superfície da membrana.



Representação da influência do fenômeno de polarização e depósitos no fluxo de água através de membranas

Formação de depósitos

- O fenômeno de formação de depósito é complexo e difícil de descrever teoricamente;
- A sua ocorrência é resultado do processo de deposição de:
  - Partículas;
  - Coloides;
  - Emulsões;
  - Suspensões;
  - Macromoléculas;
  - Sais.

Depósitos (cont.)

- Os processos responsáveis pela formação de depósitos são:
  - Adsorção;
  - Obstrução de poros;
  - Precipitação;
  - Formação de torta.
- Os depósitos ocorrem com maior frequência nos sistemas de MF e UF.

Métodos para reduzir a formação de depósitos

- O fenômeno de formação é complexo e não há uma descrição precisa dos métodos indicados para a sua redução;
- Cada problema requer uma abordagem e tratamento específicos;
- Dentre as opções disponíveis destacam-se:
  - Seleção adequada da membrana;
  - Pré-tratamento da corrente de alimentação;
  - Tipo de módulo e condições de processo;
  - Operações periódicas de limpeza.

Formação de biofilme

- É um problema crítico nos processos de separação por membranas;
- Refere-se à formação de uma camada viscosa sobre a superfície da membrana, resultante do acúmulo de microrganismos;
- É um processo resultante dos mecanismos de adesão e crescimento.

Processo de formação do biofilme

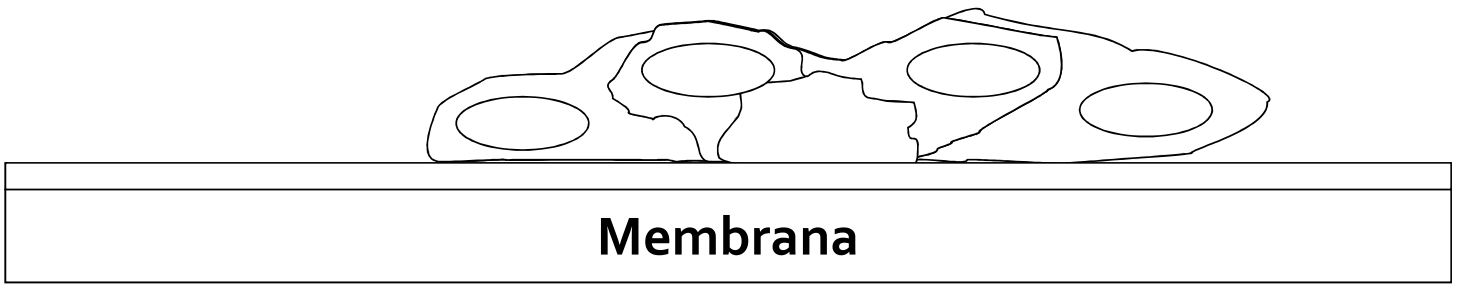
Condicionamento da Membrana

Aproximação e fixação

Adesão

Crescimento

Bactéria



Biofilme Estabelecido

Consequências para os processos de separação por membranas

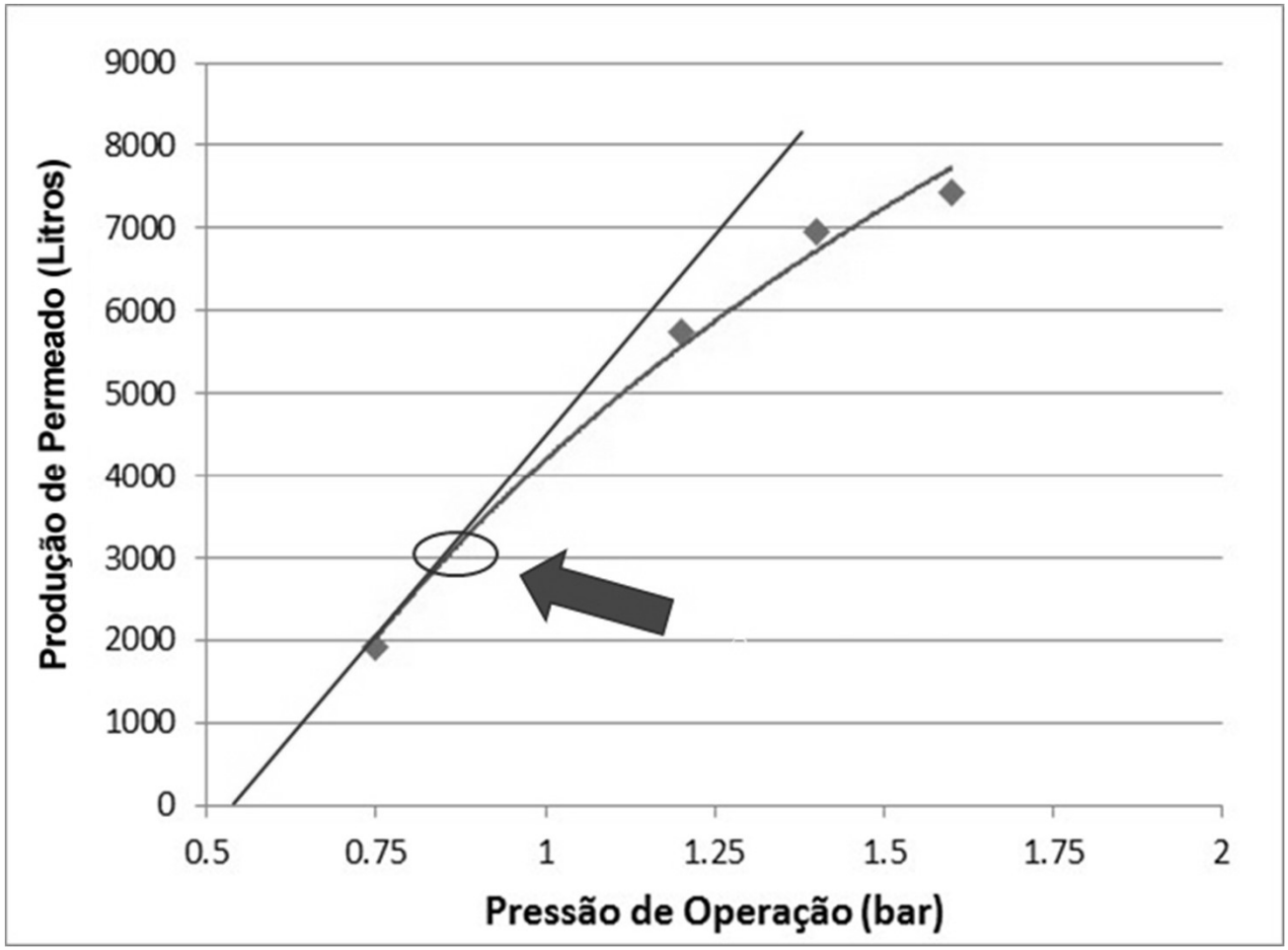
- Em qualquer situação a ocorrência de biofilme reduz o desempenho do sistema;
- Os seus efeitos são mais pronunciados em sistemas de NF e OR;
- A razão para isto é a pequena espessura e a fragilidade das membranas;

PROJETO DE SISTEMAS DE MF E UF

Obtenção das condições de operação

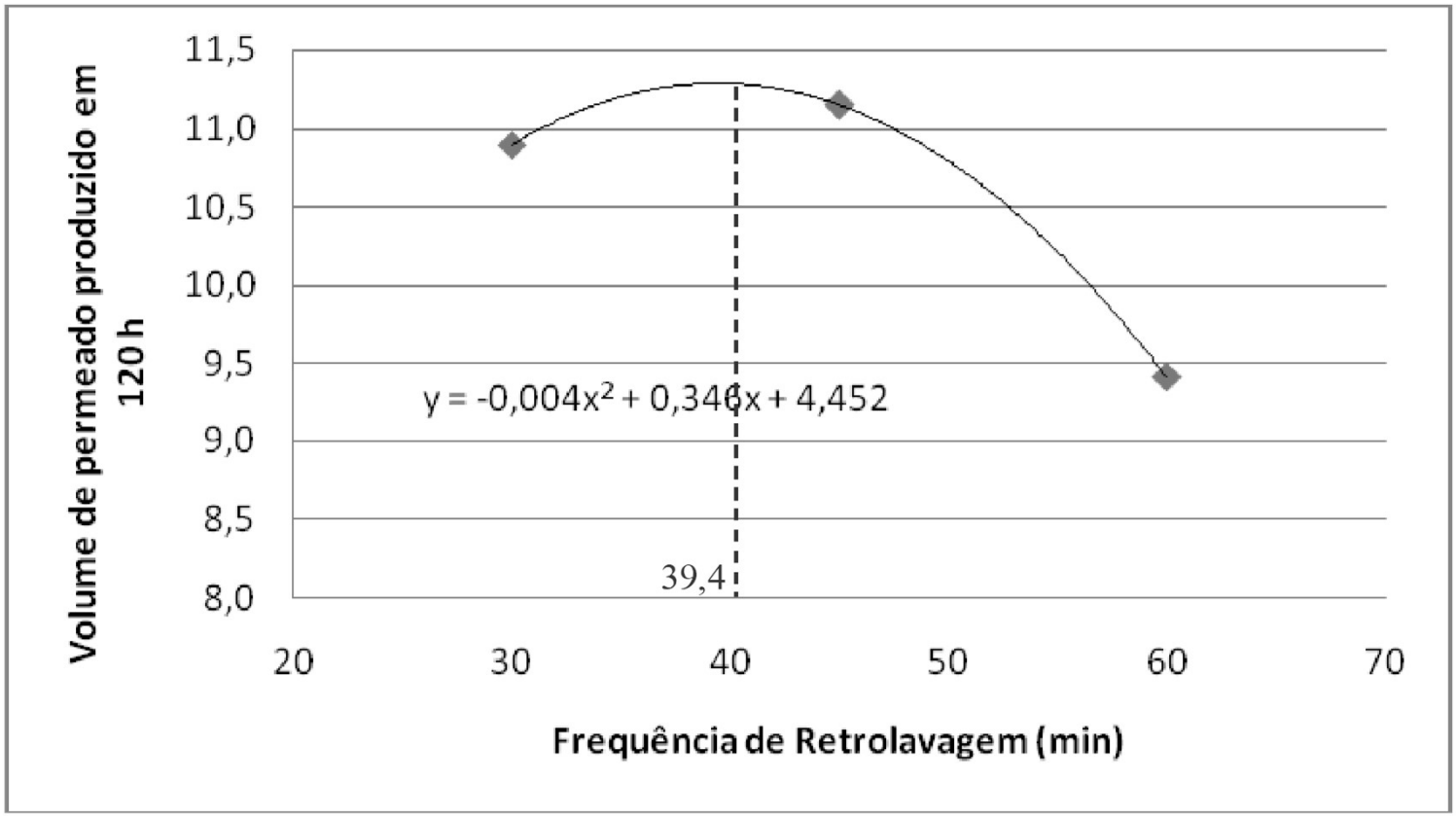
- Para sistemas de MF e UF é necessário realizar ensaios de campo para determinar as condições de operação:
  - Pressão ótima de operação;
  - Frequência de limpeza química;
  - Frequência da operação de contralavagem no caso de sistemas com fluxo perpendicular.

Obtenção do ponto crítico de operação



Fonte: Rodrigues, Luana Di Beo. Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica (2012)

Determinação da frequência de contralavagem



Fonte: Rodrigues, Luana Di Beo. Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica (2012)

REALIZAÇÃO DE ENSAIOS PILOTO

- Os ensaios piloto devem ser realizados para as condições mais críticas de qualidade da água ou efluente;
- No caso de água de mananciais, cada estação do ano pode resultar em pontos críticos de operação diferentes;
- O projeto do sistema deve ser feito com base na condição mais crítica identificada;
  - Menor fluxo de permeado ou pressão transmembrana.

Dimensionamento de sistemas

- Com base nas condições de operação do sistema é possível obter as características dos principais componentes:
  - Área de membrana;
  - Número de módulos;
  - Número de vasos de pressão;
  - Vazão da bomba de alimentação.

Equações básicas

- Área de membrana:
  - $A_M = Q_P/q_M$
    - Q_P = vazão de permeado ou purificado ($L^3.T^{-1}$)
    - q_M = taxa de produção da membrana ($L^3.L^{-2}.T^{-1}$)
- Número de módulos:
  - $N_M = A_M/a_M$
    - a_M = área de membrana por módulo (L^2)

Especificação dos sistemas

- Com base nos resultados obtidos no estudo piloto são definidas as condições de operação e é feita a especificação do sistema;
- Na especificação devem ser apresentadas as seguintes informações:
  - Capacidade do sistema;
  - Regime de operação;
  - Tipo de membrana utilizada;

Especificação do sistema (cont.)

- Parâmetros operacionais:
  - Pressão de operação;
  - Capacidade da bomba de alimentação;
- Requisitos de instrumentação e controle;
- Subsistemas de pré-tratamento e limpeza química.

Técnicas de Pré-Tratamento Utilizadas para processos de separação por membranas

Pré Tratamento	Contaminante										
	$CaCO_3$	$CaSO_4$	$BaSO_4$	$SrSO_4$	CaF_2	SiO_2	Fe	Al	Bactéria	Agentes Oxidantes	Matéria Orgânica
Acidificação	E						P				
Inibidor de Incrustação	P	E	E	E	E	P					
Abrandamento por Troca Iônica	E	E	E	E	E						
Dealcalinização por Troca Iônica	P	P	P	P	P						
Abrandamento com Cal	P	P	P	P	P	P	P				
Limpeza Preventiva	P					P	P	P	P		P
Ajuste dos Parâmetros de Operação		P	P	P	P	E					
Filtro de Areia						P	P	P			
Oxidação / Filtração							E				
Coagulação em linha							P	P			
Coagulação / Floculação						P	P	P			
Microfiltração ou Ultrafiltração						E	P	P	P		
Filtro Cartucho						P	P	P	P		
Cloração									E		
Remoção de Cloro										E	
Tratamento de choque									P		
Desinfeção Preventiva									P		
Adsorsão em Carvão Ativado Granular									P	E	E

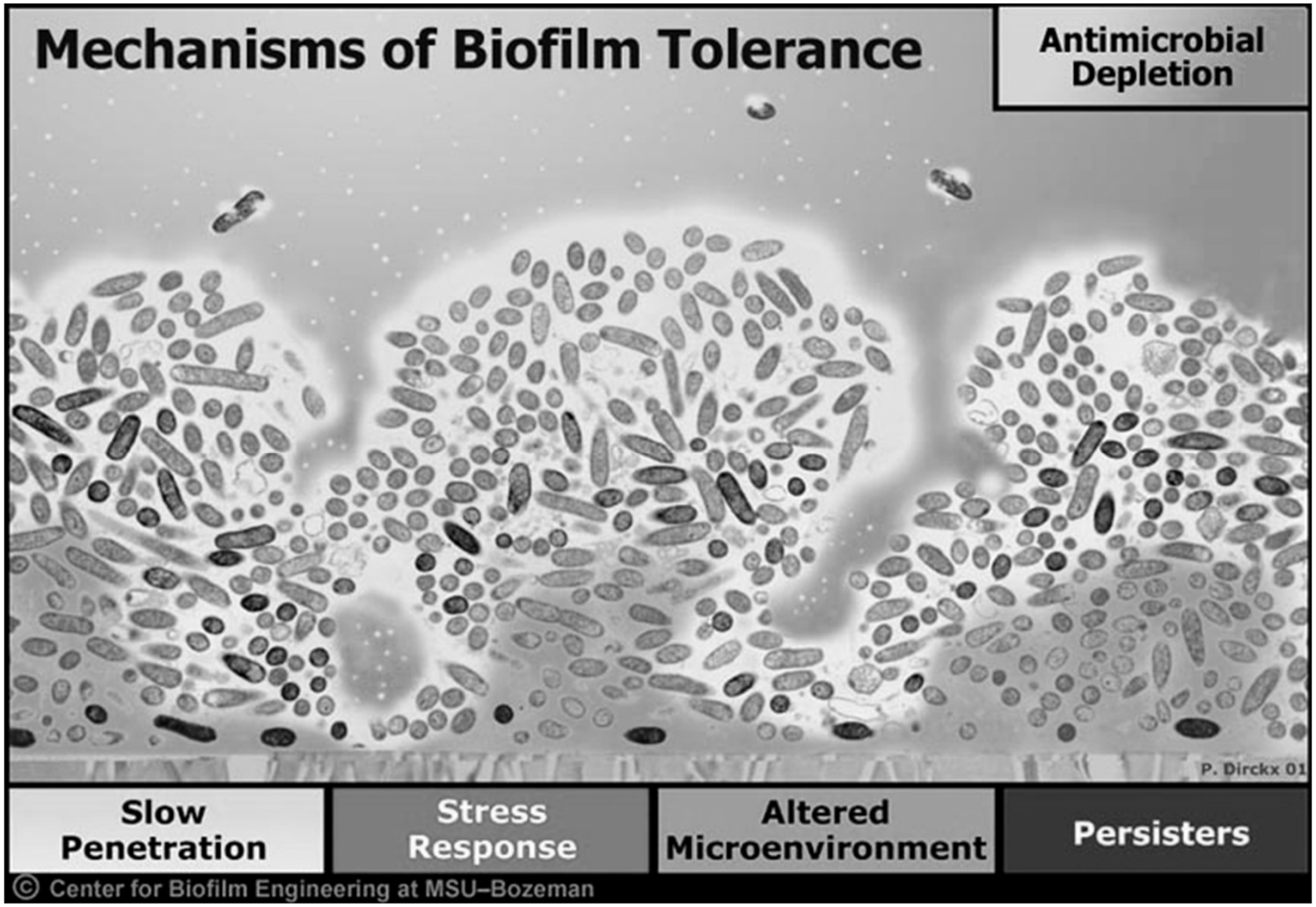
P – Possível
E – Efetivo

Operações de limpeza e sanitização

- São necessárias pois os processos de formação de depósitos e biofilme são inevitáveis;
- A necessidade e frequência de realização são baseadas nos parâmetros operacionais do sistema:
  - Redução do fluxo de permeado;
  - Aumento da perda de carga;
  - Deterioração da qualidade do produto;
  - Aumento na contagem de microrganismos.

Operações de limpeza e sanitização (cont.)

- As operações de limpeza e sanitização tem três objetivos:
  - A limpeza física das membranas e demais componentes (ausência de impurezas visíveis);
  - A limpeza química (remoção de depósitos e incrustações);
  - A limpeza biológica (eliminação de microrganismos viáveis).



Mecanismos de proteção contra o efeito dos sanitizantes

Operações de limpeza e sanitização (cont.)

- A obtenção de uma limpeza efetiva só é possível fornecendo-se três tipos de energia:
  - Energia química → na forma de detergentes e outros produtos que solubilizam ou dispersam os contaminantes;
  - Energia térmica → os agentes químicos têm sua eficiência aumentada com o aumento da temperatura;
  - Energia mecânica → promove o contato efetivo entre o agente de limpeza e a membrana.

Agentes químicos utilizados para operações de limpeza de sistemas de separação por membranas.

Agente de Limpeza	Aplicação
NaOH (0,1%) e Na-EDTA (0,1%) - pH = 12	Remoção de biofilme; sílica, incrustação por sulfato e filmes orgânicos.
NaOH (0,1 %) e Na-DBS (0,05%) - pH = 12	Colóides inorgânicos, biofilme e filmes orgânicos.
TPF-Na (1%), Na_3PO_4 (1%) e Na-EDTA (1%)	Biofilmes e filmes orgânicos.
HCl ou H_2SO_4 (0,2%)	Incrustação por carbonato.
H_3PO_4 (0,5%)	Óxidos metálicos e incrustação por carbonato.

Agentes para sanitização

Agente de Sanitização	Observações
Peróxido de Hidrogênio e ácido peracético (0,2% em pH entre 3 e 4)	Apresenta um ótimo efeito biocida, mas pode atacar as membranas.
Cloro e seus derivados.	É um agente amplamente utilizado no tratamento de água, pode atacar as membranas.

VÍDEOS E RECURSOS:

- Vídeo Dow Ultrafiltration: https://www.youtube.com/watch?v=1SsV9piTgVc;
- Vídeo Hitech Ultrafiltration: https://www.youtube.com/watch?v=LCtoBrmobO8
- Vídeo da limpeza química de membranas: https://www.youtube.com/watch?v=eVUbjQoZfJM;
- Estudos de caso Hydranautics: http://membranes.com/knowledge-center/case-studies/;
- Página da Dow Water Solutions:
  - https://www.dow.com/en-us/water-and-process-solutions/products/ultrafiltration ;
  - https://www.dow.com/en-us/water-and-process-solutions/products/ultrafiltration/about-ultrafiltration.