

# PHA 5053 - Processos de Separação por Membranas para Tratamento de Água e Efluentes

Aula 5 - Fatores associados à  
capacidade de separação.



Prof.: José Carlos Mierzwa  
mierzwa@usp.br

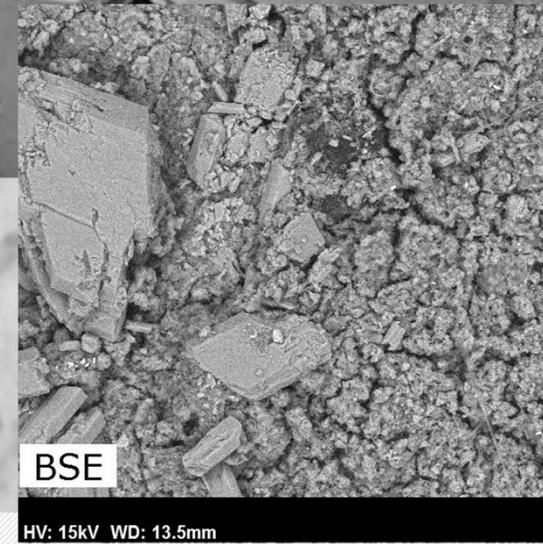
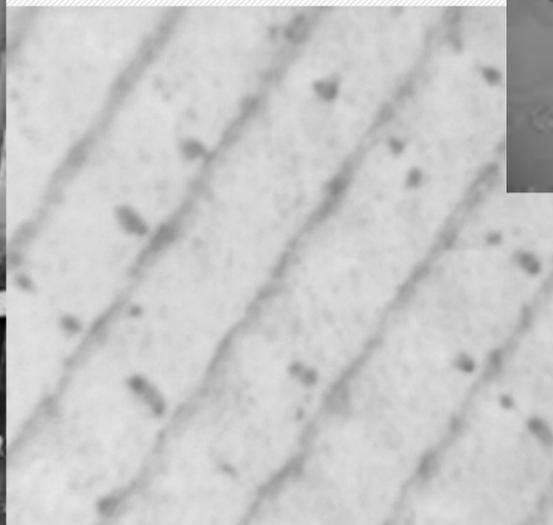
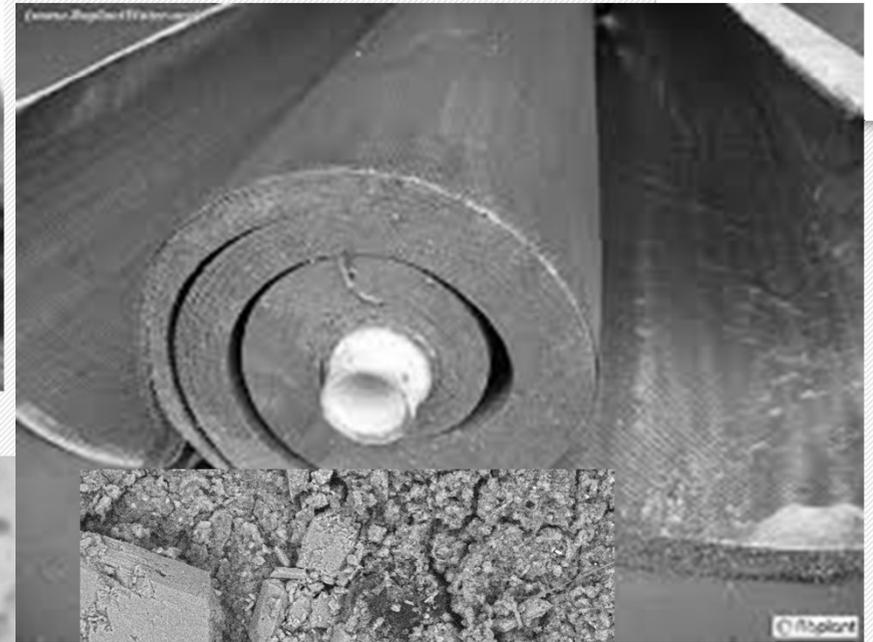
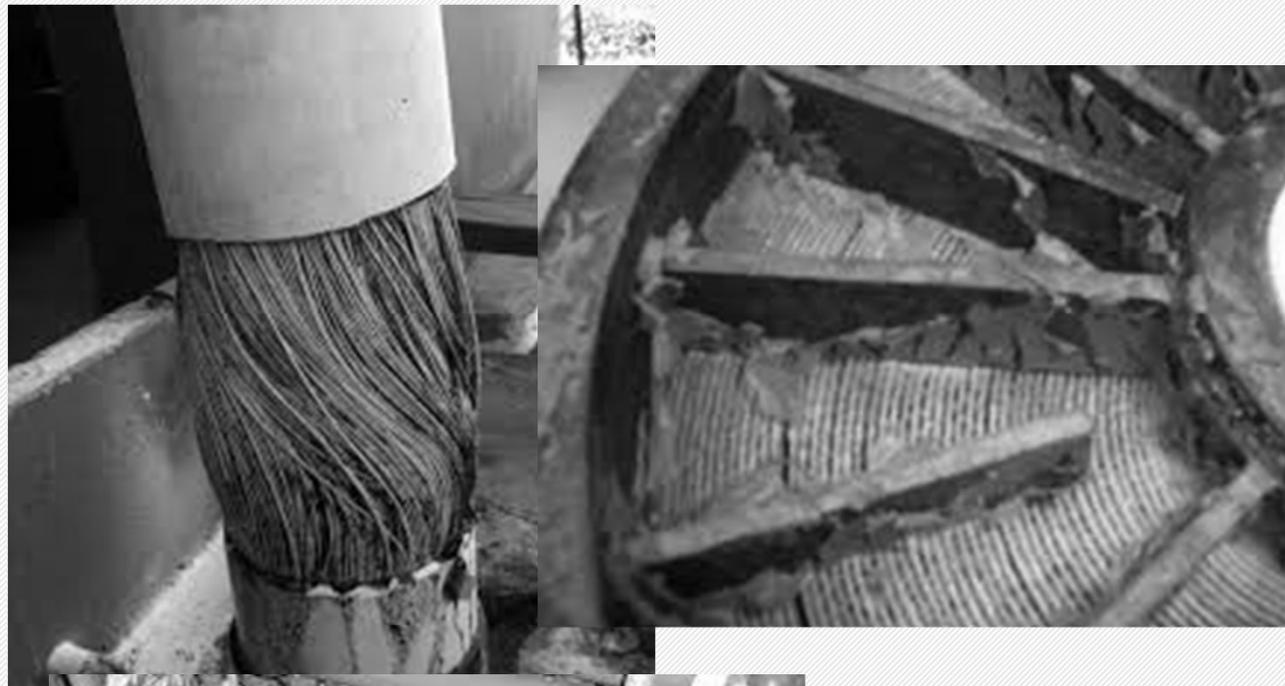
# Importância da capacidade de separação

- Custos de implantação e operação dependem, diretamente, da capacidade de separação;
- Quanto maior a taxa de fluxo, menor será a área de membrana e menores serão os custos associados aos sistemas:
  - Contudo, taxas de fluxo elevadas podem conduzir a uma perda de fluxo mais rápida.
- Fatores que afetam a capacidade de separação devem ser devidamente avaliados.

# Fatores que afetam a capacidade de separação

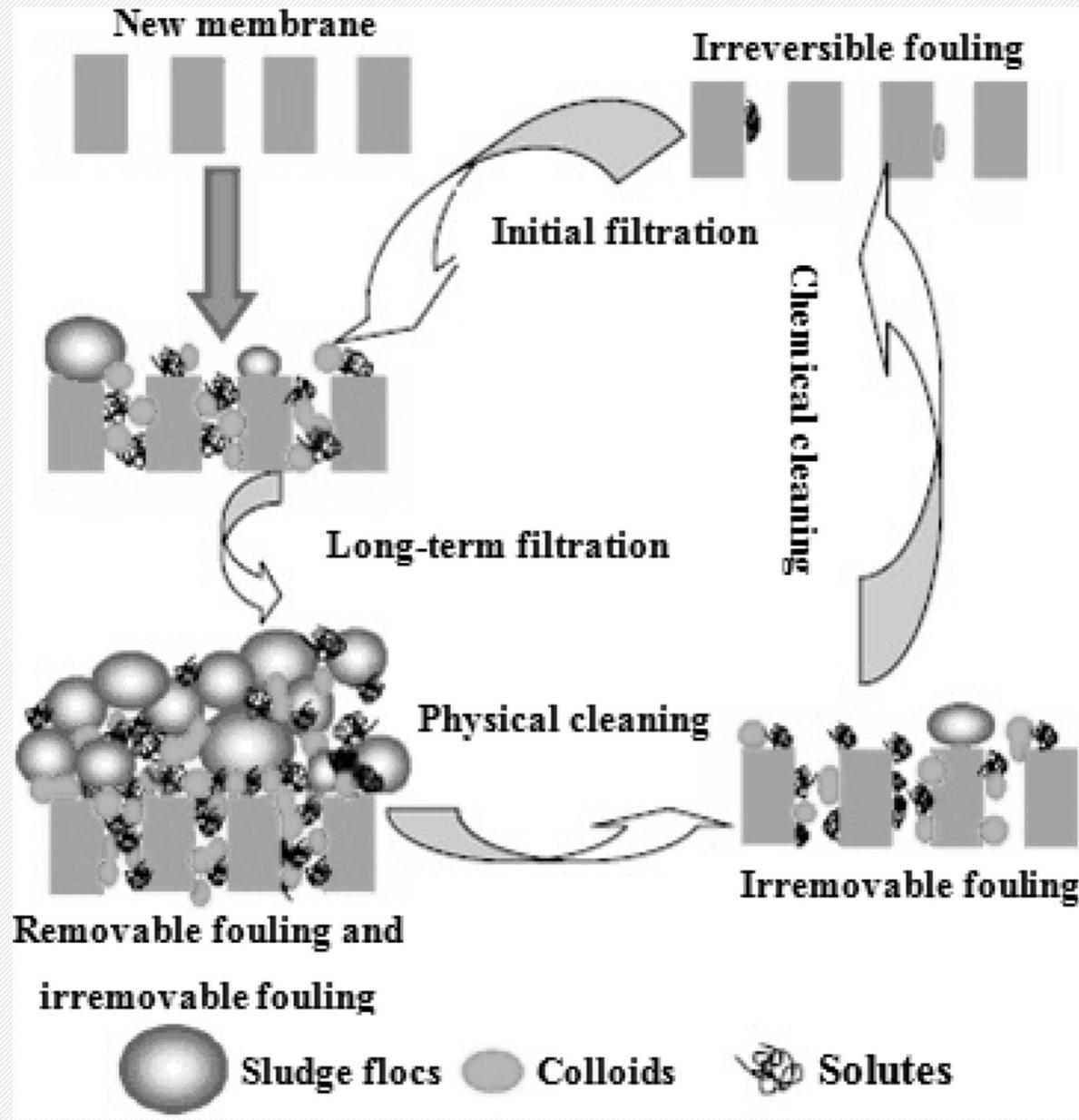
- Características dos contaminantes;
- Material das membranas;
- Parâmetros de operação;
- Variação das características das membranas;
- Configuração das membranas;
- Depósitos e outros efeitos de adsorção;
- pH e força iônica da corrente a ser tratada.

# 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

- Sistemas de separação por membranas apresentam capacidade para separar vários contaminantes;
- Esta capacidade depende das propriedades químicas e características morfológicas dos contaminantes;

## Características dos contaminantes (cont.)

- 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 colóides;
- 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.)

- A concentração de sólidos na corrente de alimentação tem grande influência sobre a capacidade dos sistemas;
- Com o acúmulo de sólidos na membrana ocorre redução do fluxo de permeado;
- Por outro lado, este acúmulo resulta em uma maior eficiência de retenção.

## 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).

# Depósitos e outros efeitos de adsorção

- As interações entre soluto/membrana e soluto-soluto podem resultar na formação de depósitos:
  - Adsorção física do soluto sobre a membrana;
  - Precipitação química.
- Estes processos podem afetar de forma negativa a capacidade de separação das membranas.

# Formação de depósitos

- A tendência de uma água ou efluente causar problemas de depósitos é determinada empiricamente;
- Um teste utilizado para membranas de MF, UF, NF e OR é o de determinação do Índice de Densidade de Entupimento (SDI);

## Formação de depósitos (cont.)

- A medida do SDI é feita com base em um padrão da ASTM;
- Neste teste são utilizadas membranas com diâmetro de poro de  $0,45 \mu\text{m}$ ;
- As condições padrão para determinar o SDI são:
  - Filtração perpendicular;
  - Diâmetro da membrana de 47 mm
  - Pressão de teste de 2,1 bar (30 psi).

## Formação de depósitos (cont.)

- Procedimento do teste para determinar o SDI;
  - Determinar o tempo para filtrar 500 mL de amostra com a membrana limpa ( $T_1$ );
  - Aguardar 15 minutos, mantendo o processo de filtração ( $T_T$ );
  - Determinar o tempo necessário para filtrar o mesmo volume de amostra ( $T_2$ ).

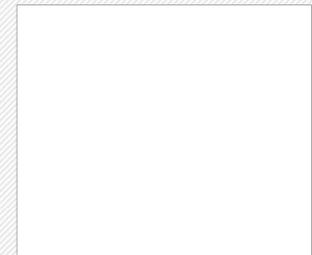
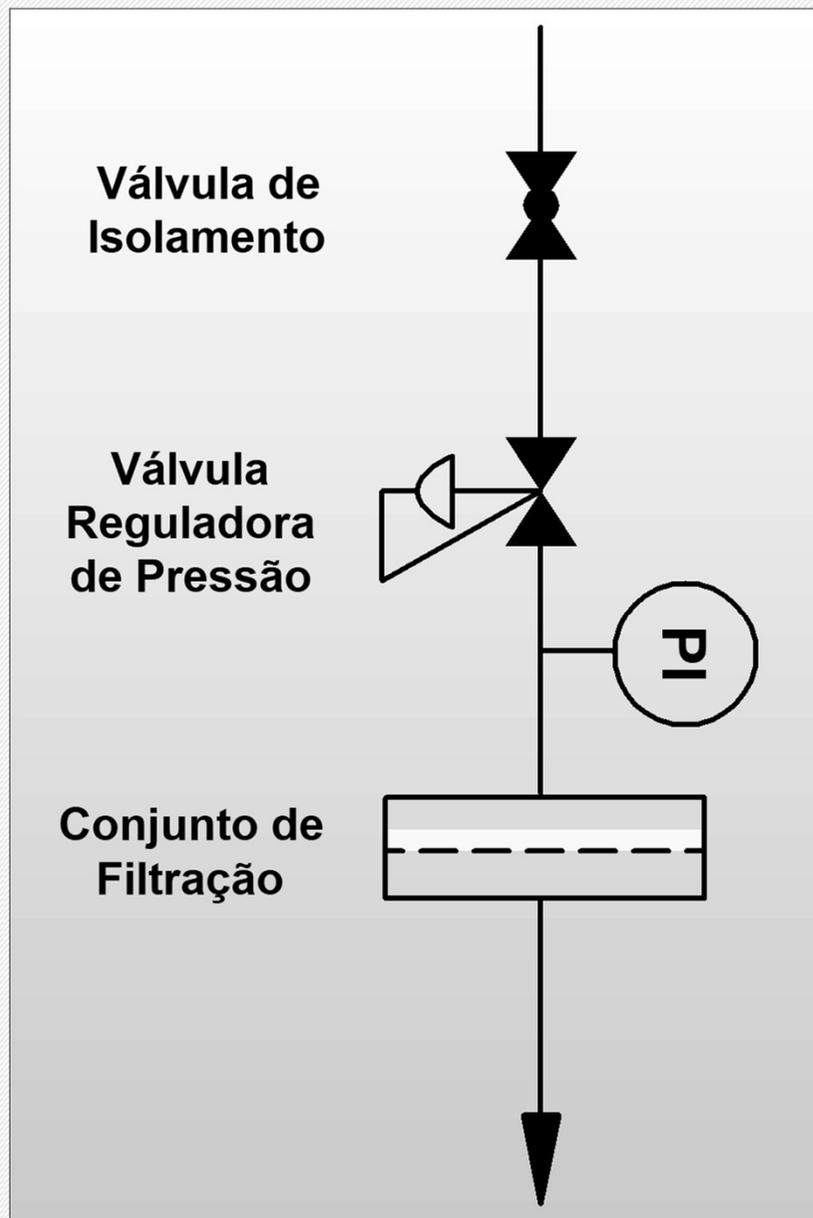
## Formação de depósitos (cont.)

- O SDI é obtido pela seguinte relação:

$$SDI = \frac{100 \cdot \left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right)}{T_T}$$

- Valores do SDI entre 3 e 5 possibilitam operar com sucesso membranas de fibra oca e enroladas em espiral;
- Contudo o SDI é mais útil como indicador da necessidade e desempenho de sistemas de pré-tratamento.

# Representação do Sistema para Determinação do SDI





**Equipamentos para medida  
do SDI**



## Formação de depósitos (cont.)

- A redução de fluxo de permeado através das membranas pode ser resultado:
  - Da formação de torta sobre a membrana;
  - Da precipitação química de solutos;
  - Da ocorrência de depósitos adsorvidos;
  - Do entupimento dos poros.
- Em muitos exemplos práticos a resistência causada pela camada de polarização de concentração é pouco significativa.

## Formação de depósitos (cont.)

- A resistência causada pela formação de torta pode ser obtida pela equação de Kozeny;

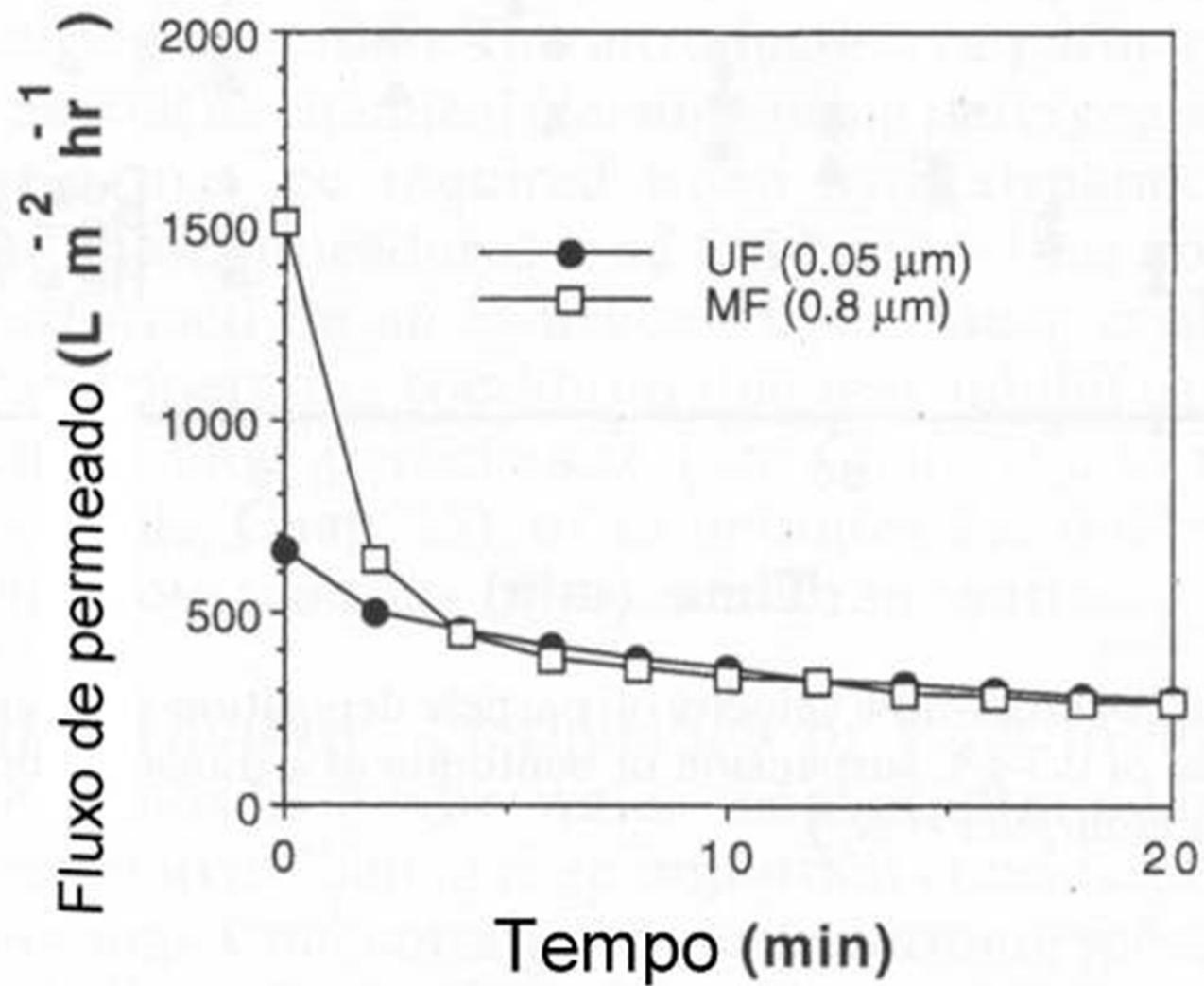
$$R_{torta} = \frac{180.(1 - \varepsilon_t)^2}{d_p^2 . \varepsilon_t^3}$$

## Formação de depósitos (cont.)

- As resistências produzidas pelas membranas de NF e OR são muito superiores à resistência causada pela formação de torta;
- Isto também é válido para MF e UF, caso o diâmetro das partículas seja maior que o do poro das membranas.

## Formação de depósitos (cont.)

- Normalmente a torta formada sobre a superfície da membrana funciona como uma membrana sobreposta;
- Quando ocorre formação de torta, no caso de utilizar membranas de MF e UF, o fluxo de permeado é bastante similar;
- De maneira geral procura-se operar os sistemas de separação por membranas minimizando a formação de tortas ou camada de gel.



Efeito da formação de torta em membranas de MF e UF

# Incrustação

- É um fenômeno que pode ocorrer quando a concentração de alguns sais presentes supera o limite de solubilidade;
- Este fenômeno só é observado nos processos de NF, OR e ED;
- A incrustação pode ocorrer por dois fenômenos:
  - Permeação de água ou migração de íons;
  - Efeito da polarização de concentração.

## Incrustação (cont.)

- Isto é comum para sais que apresentam baixa solubilidade;
- Assim sendo, quanto menor a solubilidade das espécies presentes, menor deverá ser a taxa de recuperação;
- Para minimizar a incrustação pode-se lançar mão de estratégias que diminuam o risco de precipitação ou o efeito das substâncias precipitadas.

## Produtos de solubilidade de alguns sais

<b>Substância</b>	<b>Fórmula</b>	<b>Kps</b>
Hidróxido de alumínio	$\text{Al(OH)}_3$	$2,0 \times 10^{-32}$
Sulfato de bário	$\text{BaSO}_4$	$1,08 \times 10^{-10}$
Carbonato de cálcio	$\text{CaCO}_3$	$8,7 \times 10^{-9}$
Fluoreto de cálcio	$\text{CaF}_2$	$4,0 \times 10^{-11}$
Sulfato de cálcio	$\text{CaSO}_4$	$1,9 \times 10^{-4}$
Carbonato de estrôncio	$\text{SrCO}_3$	$1,1 \times 10^{-10}$
Sulfato de estrôncio	$\text{SrSO}_4$	$3,8 \times 10^{-7}$
Carbonato de zinco	$\text{ZnCO}_3$	$1,4 \times 10^{-11}$

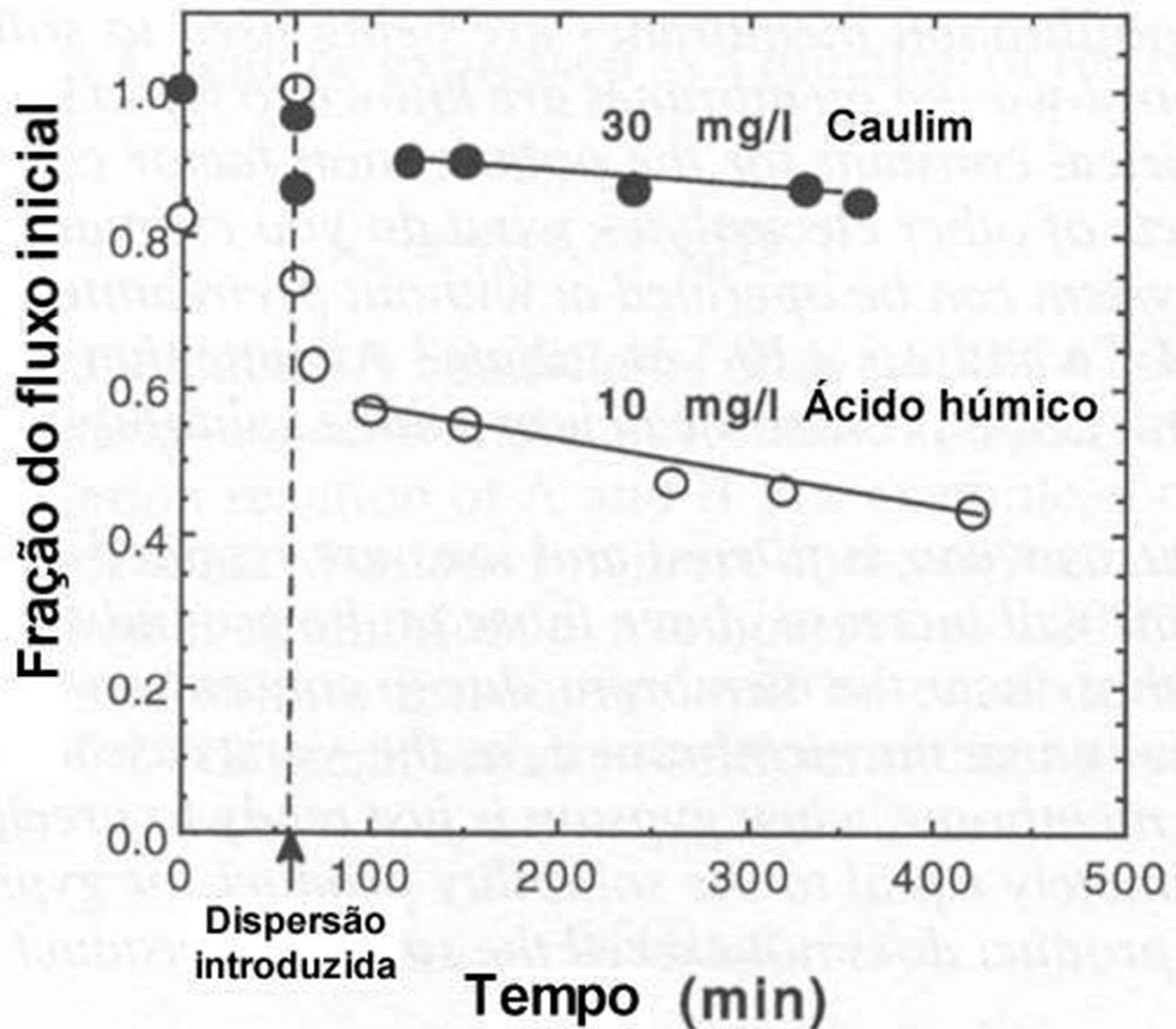
# Depósito adsorvido

- A adsorção ou deposição de materiais sobre as membranas aumenta a resistência ao fluxo de água;
- Este processo, geralmente, é difícil de reverter, ocasionando perda da eficiência;
- Mesmo sistemas que operam com contra lavagem estão sujeitos a este problema.

## Depósito adsorvido (cont.)

- A adsorção de materiais orgânicos sobre a superfície das membranas é um parâmetro de controle do seu desempenho;
- Substâncias húmicas e outros materiais que ocorrem naturalmente podem apresentar um grande efeito sobre a capacidade de produção;
- Os efeitos sobre o fluxo de permeado é mais significativo do que os resultantes da ação sólidos em suspensão;

**Efeitos das substâncias orgânicas  
no fluxo de permeado**



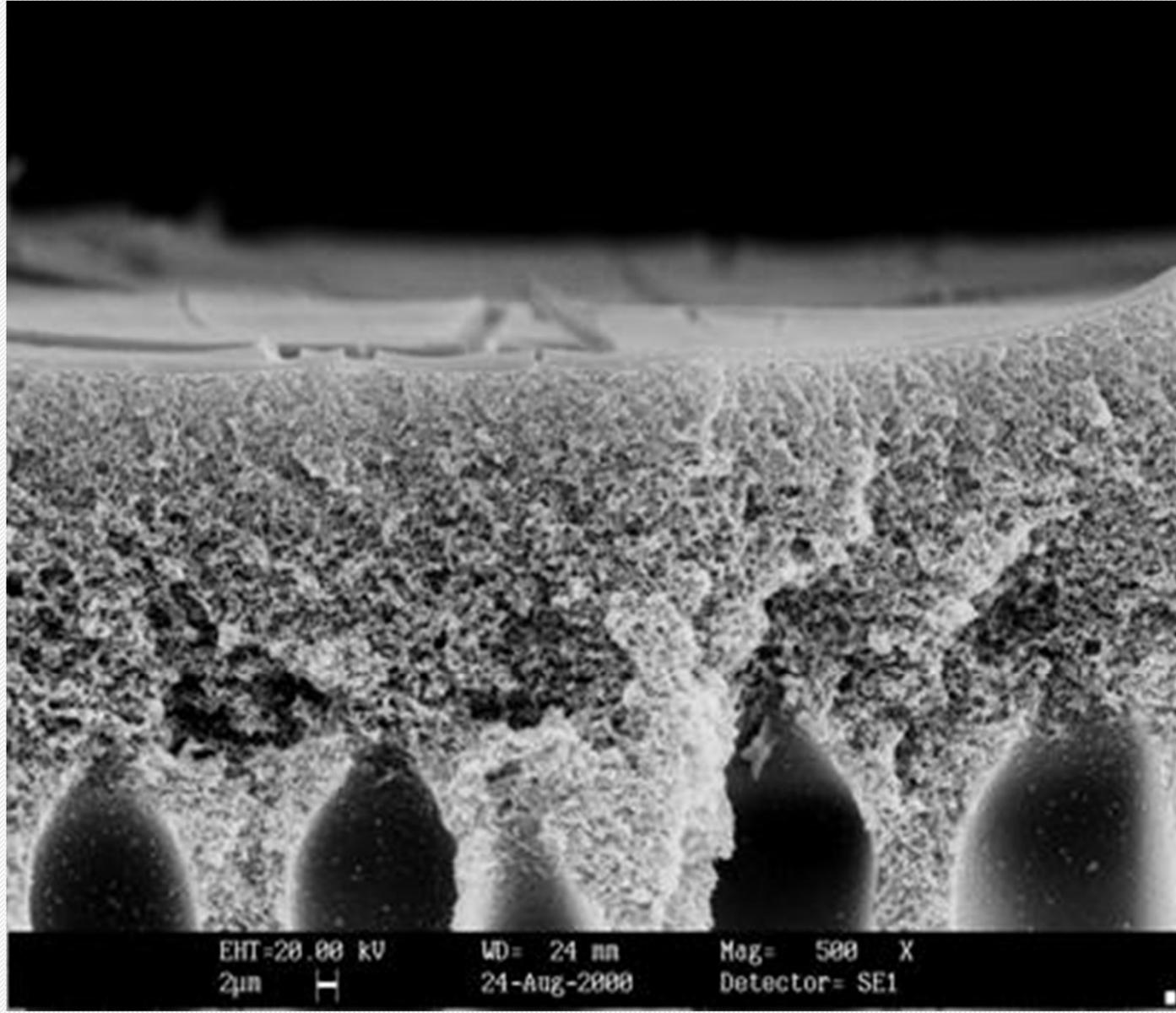
## Depósito adsorvido (cont.)

- As características que determinam a propensão à formação de depósitos são:
  - Afinidade pelo material da membrana;
  - Massa molar;
  - Grupos funcionais presentes;
  - Conformação das moléculas.

## Depósito adsorvido (cont.)

- Grupos funcionais negativamente carregados tendem a ser repelidos pelas membranas com carga líquida negativa;
- Além de sua influência direta sobre o fluxo, os compostos orgânicos influenciam na coesão de depósitos coloidais;
- Produtos utilizados na limpeza química devem ser eficientes para dissolver ou degradar os compostos orgânicos.

Formação de depósito orgânico sobre  
uma membrana de UF



# 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;

## Material das membranas (cont.)

- Nas membranas de MF, UF, NF e OR, a presença de cargas elétricas influencia a capacidade de separação;
- A maioria das membranas apresenta carga elétrica líquida negativa;
- Estas membranas apresentam melhor desempenho para separação de contaminantes com a mesma carga.

## Material das membranas (cont.)

- Contaminantes com cargas positivas resultam na redução do fluxo através da membrana;
- Esta redução resulta do fenômeno de adesão;
- A rugosidade é outro fator que exerce influência no desempenho das membranas;

# Parâmetros de operação

- Os parâmetros que podem afetar o desempenho das membranas são:
  - Taxa de recuperação de água;
  - Pressão hidráulica ou densidade de corrente;
  - 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 conseqüentemente do custo do sistema.

## Taxa de recuperação de água (cont.)

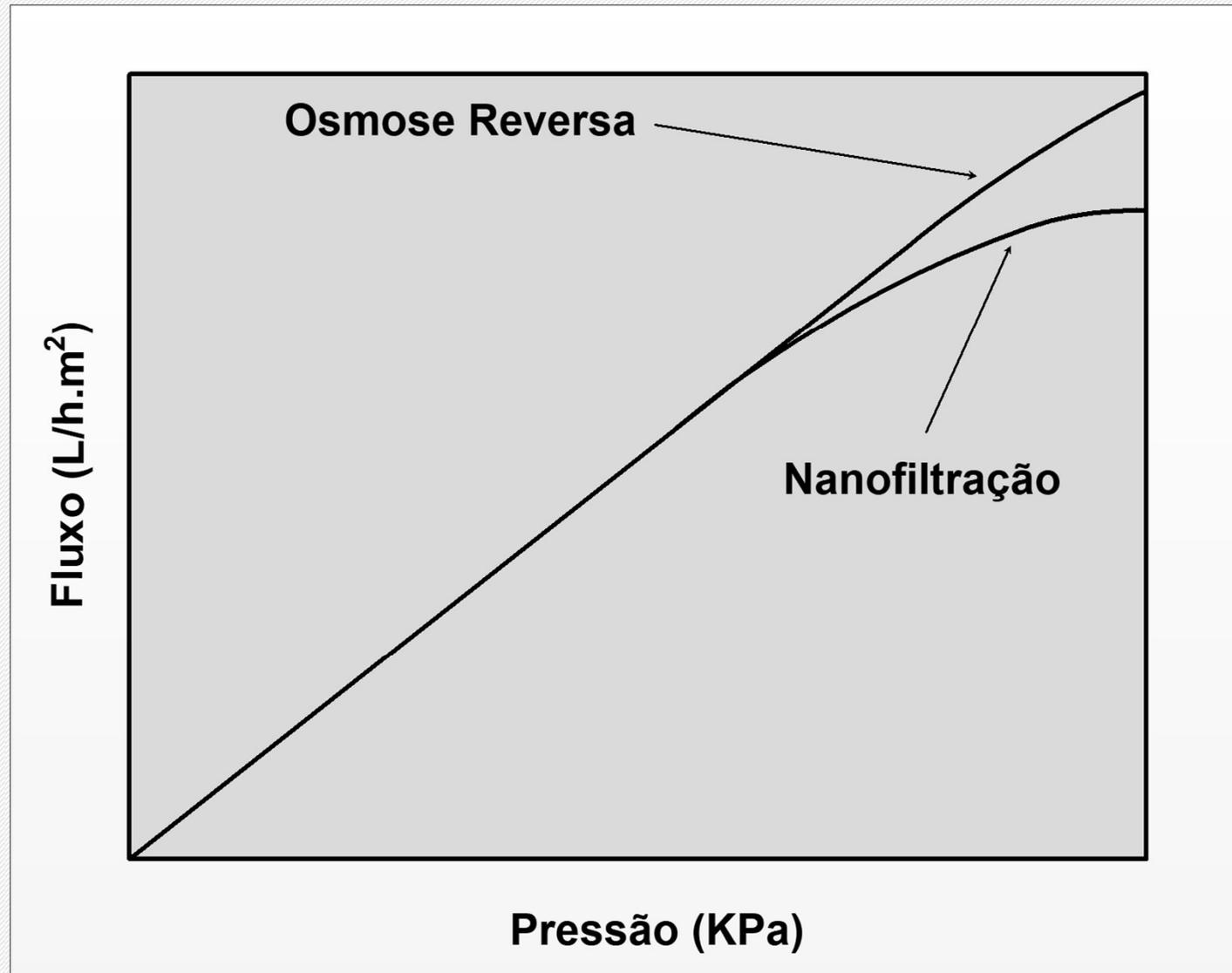
- Problemas em se trabalhar com altas taxas de recuperação:
  - Maior potencial para redução do fluxo de permeado;
  - Degradação da qualidade do permeado;
- Agravamento do efeito de polarização de concentrações e aumento na passagem de contaminantes.

# Pressão de operação do sistema

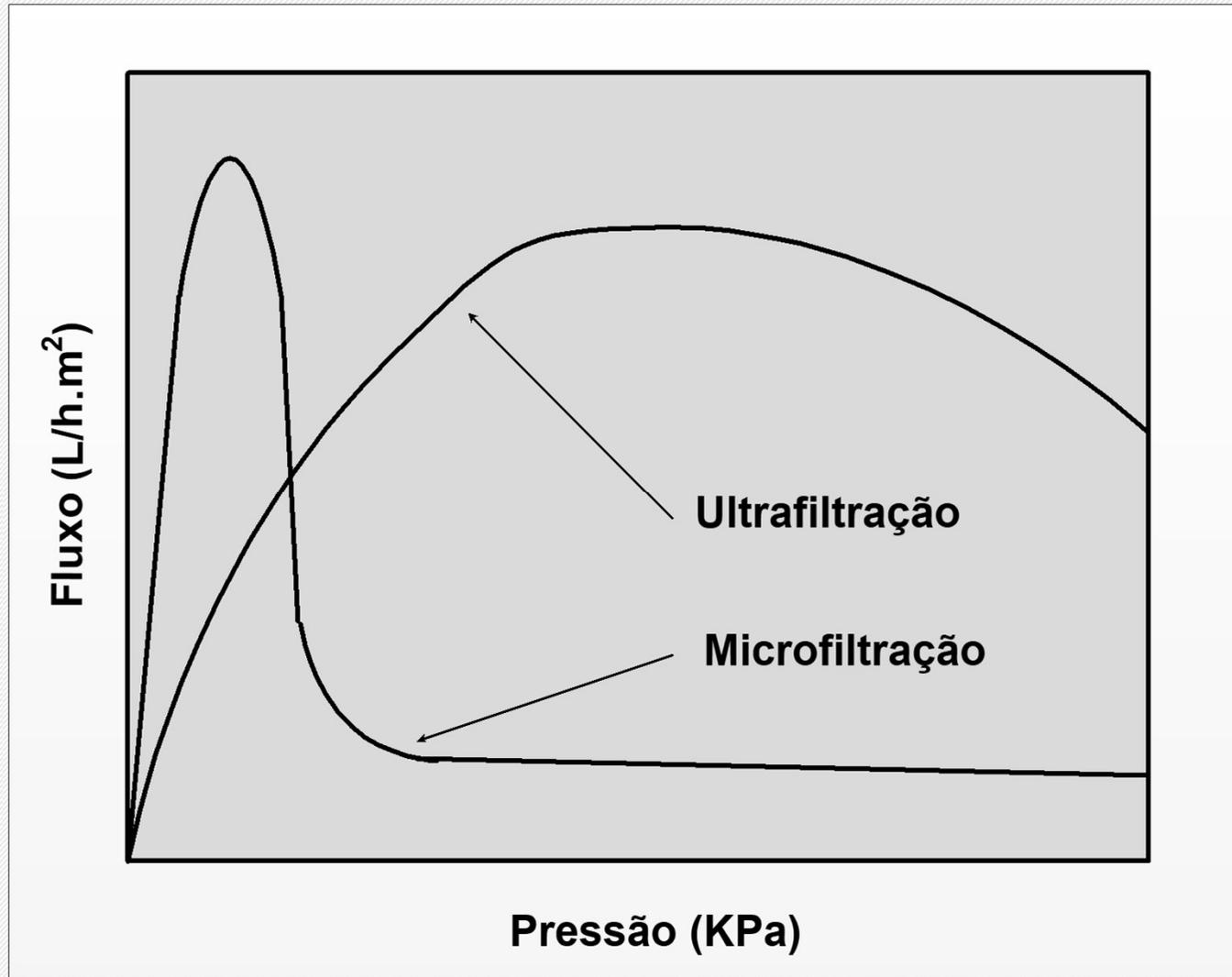
- A pressão de operação afeta diretamente a taxa de recuperação de água;
- Contudo, o efeito do aumento de pressão sobre o fluxo de água é variável;
- Para sistemas de OR a relação entre pressão e fluxo é praticamente linear;

## Pressão de operação do sistema (cont.)

- Na NF ocorre praticamente o mesmo fenômeno, porém a relação é menos linear;
- Os sistemas de UF e MF apresentam um comportamento distinto;
  - Para uma determinada faixa de pressão há um aumento da produção;
  - Acima de um valor específico o aumento da pressão provoca a redução do fluxo.



Variação do Fluxo de Permeado com a Pressão NF e OR



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

## 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;

## Pressão de operação do sistema (cont.)

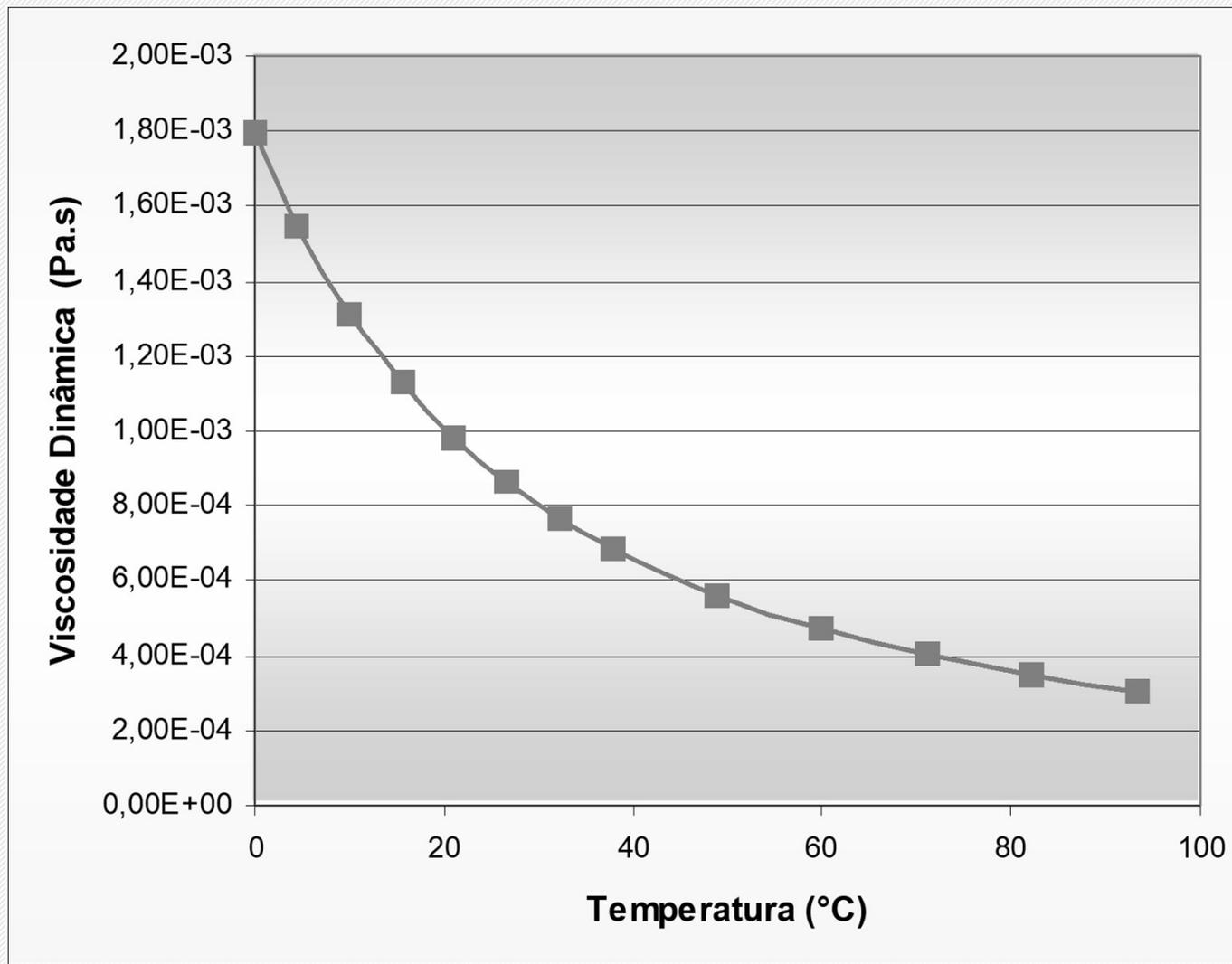
- Nestes casos o aumento da pressão pode ter um efeito contrário ao desejado.
- Do ponto de vista prático o processo de microfiltração é o mais difícil para definir a pressão de operação.

# Densidade de corrente

- Na eletrodialise a quantidade de íons transportados é diretamente proporcional à corrente aplicada;
- Assim sendo, quanto maior a quantidade de íons a serem transportados maior deverá ser a densidade de corrente.

# Temperatura

- Nos processos de MF, UF, NF e OR a temperatura tem efeito direto sobre o fluxo de permeado;
- Isto acontece porque o fluxo depende da viscosidade do fluído, a qual varia com a temperatura;



**Variação da viscosidade da água com a temperatura**

## Temperatura (cont.)

- Dados disponíveis mostram que ocorre uma variação de 3,3% no fluxo através das membranas por °C de variação de temperatura;
- Esta condição só é válida para poucos produtos;
- Fenômenos químicos e bacteriológicos acabam limitando o fluxo através das membranas;

## Temperatura (cont.)

- Para sistemas de NF e OR o aumento de temperatura também resulta no aumento da passagem de sais;
- Do ponto de vista químico, a temperatura influencia na solubilidade dos contaminantes presentes;
- Para algumas substâncias há uma redução na solubilidade, podendo ocorrer a precipitação de sais ou proteínas.

# Temperatura (cont.)

- O aumento do fluxo com a temperatura pode ser estimado pelas seguintes relações:
  - Abaixo de 25°C:
    - Fator =  $(1 + CT/100)^{(T - T_0)}$
  - Acima de 25°C:
    - Fator =  $(1 + CT/100) \cdot (T - T_0)$
  - CT = coeficiente de temperatura (%/°C).

## Valores de CT em função do fluido e do material da membrana

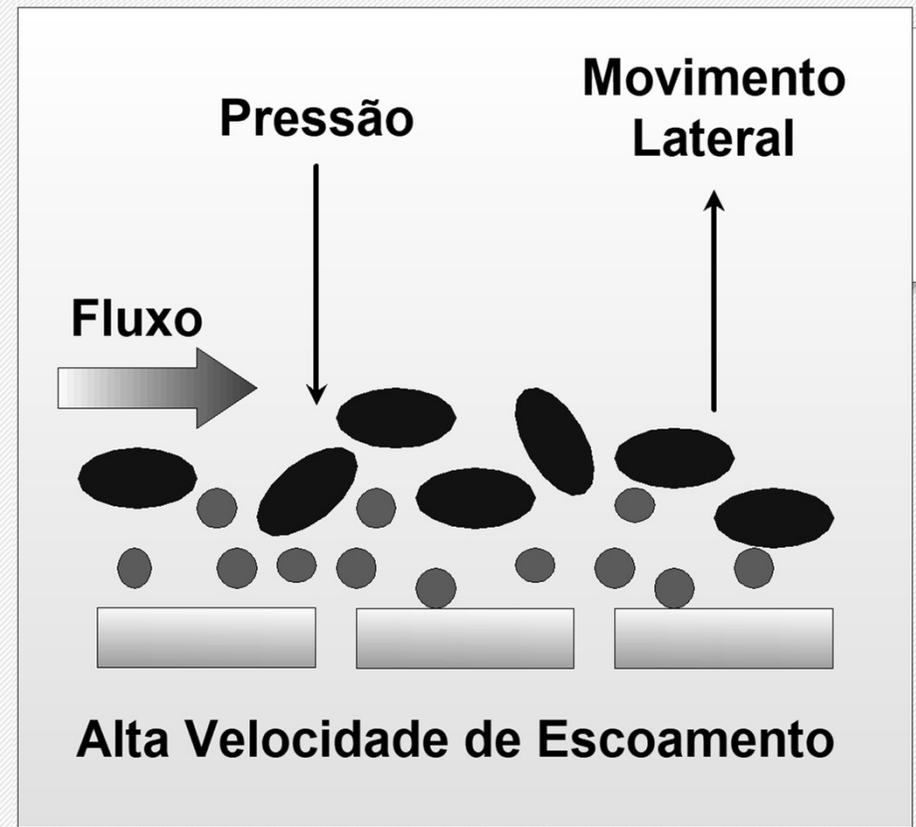
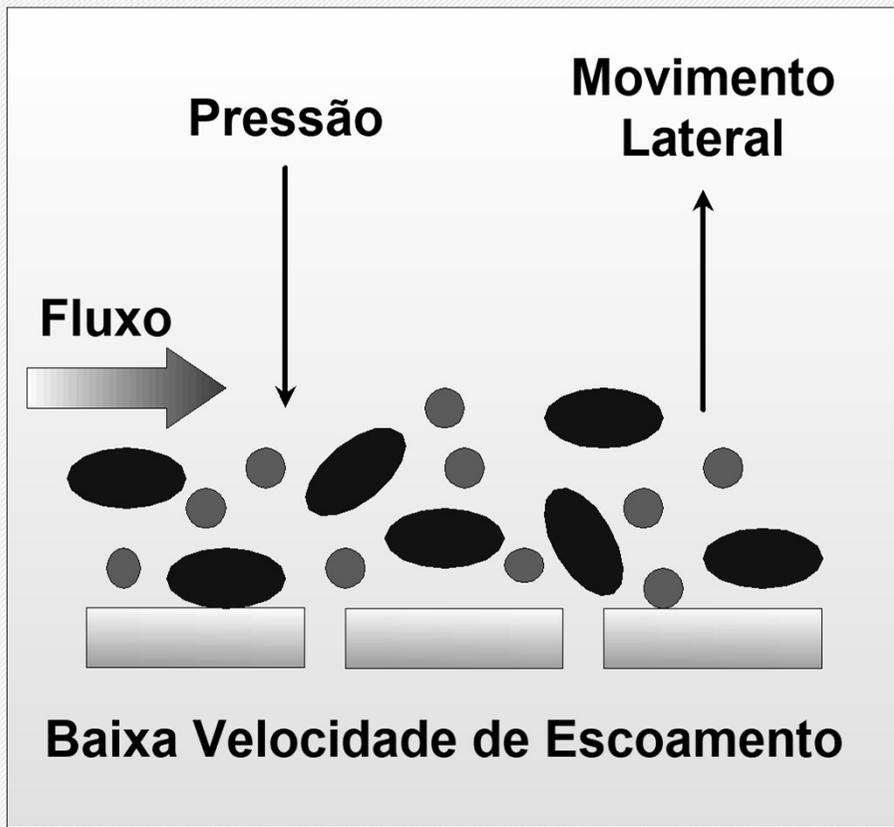
Fluído	Material	CT (%/°C)
Água	Filme fino	3,3
Água	PS e AC	2,7
Outro fluído	Todas	1,0

# Velocidade de escoamento

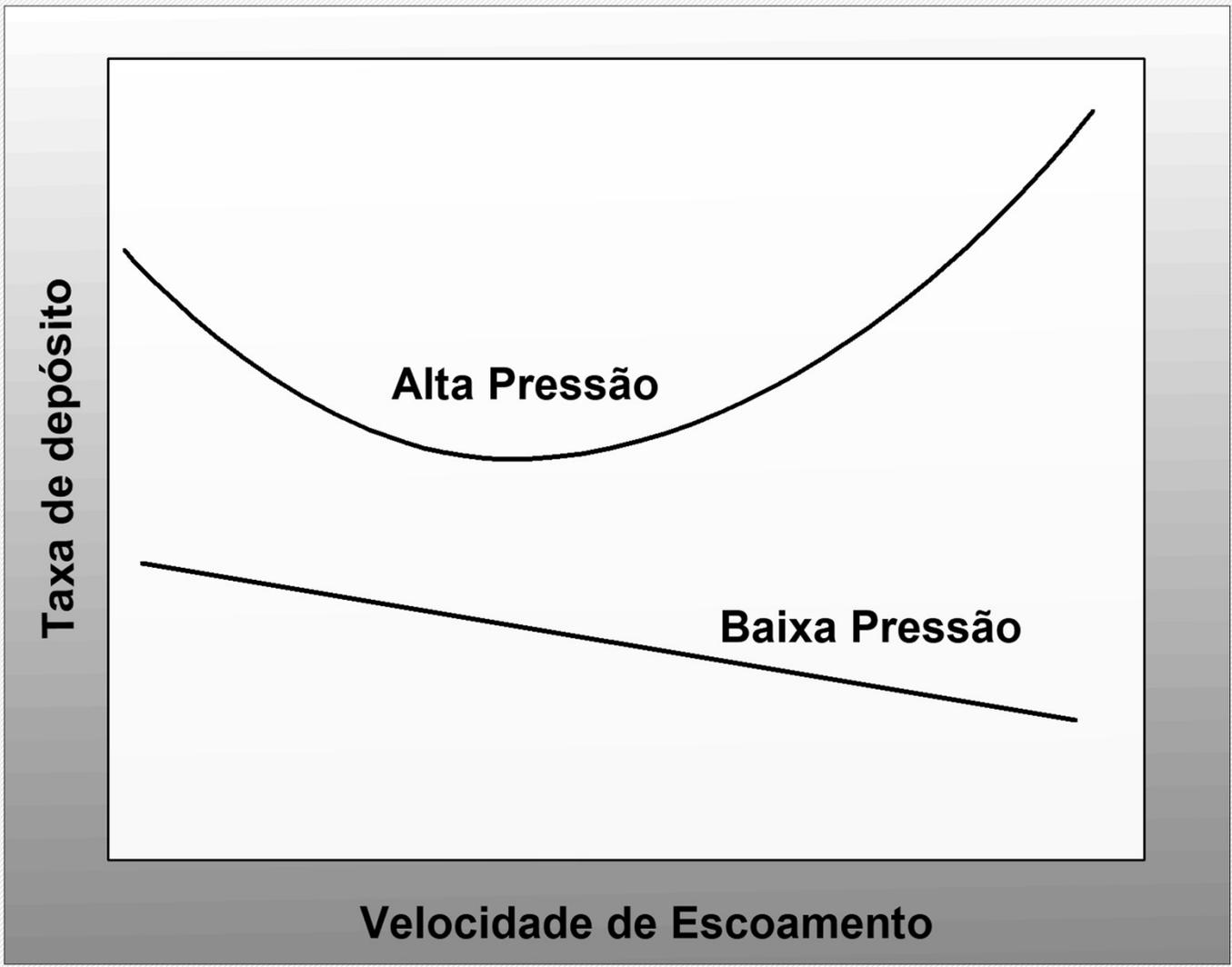
- Escoamento turbulento dá origem a altas taxas de cisalhamento na superfície da membrana;
- Isto tende a remover o material depositado, reduzindo a resistência ao fluxo;
- Cabe ressaltar que a pressão hidráulica afeta este fenômeno.

## Velocidade de escoamento (cont.)

- Sistemas que operam com pressão elevada:
  - O aumento da velocidade de escoamento favorece a estratificação de partículas;
  - As partículas menores tendem a ficar próximas à superfície da membrana;
  - Isto pode ocasionar a obstrução dos poros, com conseqüente redução no fluxo.



**Comportamento das partículas em função da velocidade de escoamento**



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

# Variação das características das membranas

- Embora as condições de fabricação das membranas sejam bem definidas, pode ocorrer variações na qualidade;
- Membranas de diferentes lotes ou do mesmo lote podem apresentar variação nas características;
- O diâmetro e a distribuição dos poros podem sofrer variações.

# 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.

# Configuração das membranas

- A configuração das membranas tem influência direta sobre as características de escoamento,
- Existe uma relação direta entre as condições de escoamento e a capacidade de separação;
- Desta forma, o tipo de módulo utilizado irá influenciar no desempenho do processo.

# Influência do pH e força iônica

- Muitas reações e equilíbrios químicos dependem do pH;
- Por isto o pH da corrente de alimentação tem efeito direto sobre a capacidade de separação;

## Influência do pH e força iônica (cont.)

- A força iônica de uma solução, que também afeta o equilíbrio químico é dada pela seguinte expressão:

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum (m_i \cdot z_i^2)$$

$I$  = força iônica;

$m_i$  = molalidade (mol/kg)

$z_i$  = carga do íon  $i$

- O pH e a força iônica afetam a forma das moléculas orgânicas.

# Considerações finais

- O desempenho dos sistemas de separação por membranas é afetado por vários fatores;
- Cada tipo de processo irá responder de maneira diferente a cada um destes fatores;
- Para sistemas de MF e UF não há modelos padronizados que garantam o seu desempenho.

## Considerações finais (cont.)

- Assim, apenas o conhecimento teórico não garante o sucesso do projeto de um sistema de MF e UF;
- Processos de NF, OR e ED, apresentam menor complexidade para o desenvolvimento do projeto:
  - Restrições impostas para a corrente de alimentação.

## Atividade 3

- Com base nos conceitos apresentados, faça uma discussão sobre as implicações dos fenômenos que afetam o desempenho dos processos de separação por membranas sobre o desenvolvimento de projeto de sistemas de tratamento de águas naturais e efluentes.
- Como é possível relacionar os parâmetros de projeto com estes fenômenos.