PHA 5053 – PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS PARA TRATAMENTO DE ÁGUA E EFLUENTES

AULA 6 – MECANISMOS DE TRANSPORTE E FORMAÇÃO DE DEPÓSITOS

Prof.: José Carlos Mierzwa
mierzwa@usp.br

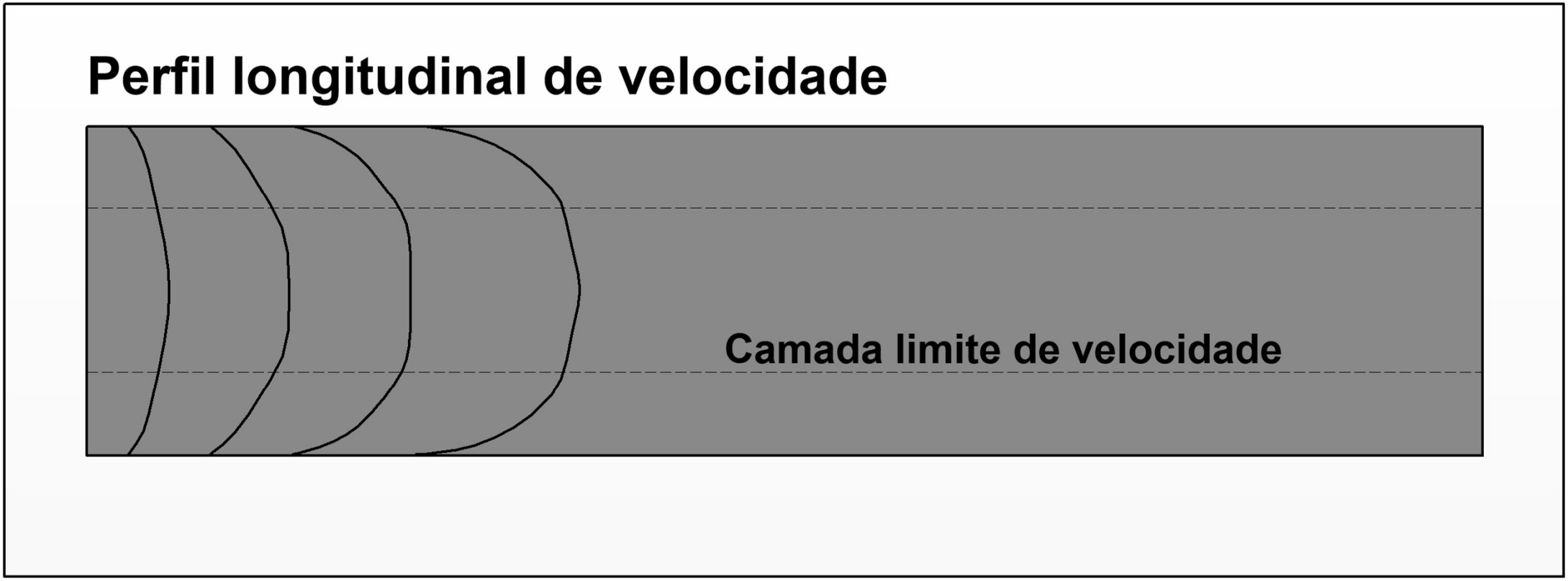
INTRODUÇÃO

- Vários modelos matemáticos procuram descrever os mecanismos de transporte através das membranas;

- Para compreensão desses modelos é necessário conhecer alguns aspectos básicos sobre o escoamento de fluídos;

- Quando um fluído escoa próximo a uma superfície ocorre a formação da camada limite;

- O atrito entre as paredes e o líquido resulta no atraso das moléculas junto à parede e acelera aquelas mais afastadas.



Formação da Camada Limite de Velocidade

CONCEITOS BÁSICOS SOBRE ESCOAMENTO (CONT.)

- A linha que separa a região de baixa velocidade da região de velocidade uniforme é conhecida como camada limite;
- No escoamento laminar a distância para desenvolvimento completo do perfil de velocidades é dado pela seguinte relação:

$$L_v = B.d_h.\mathrm{Re}$$

Re = Nº de Reynolds;

B = Constante que varia de 0,03 a 0,05;

d_h = Diâmetro hidráulico;

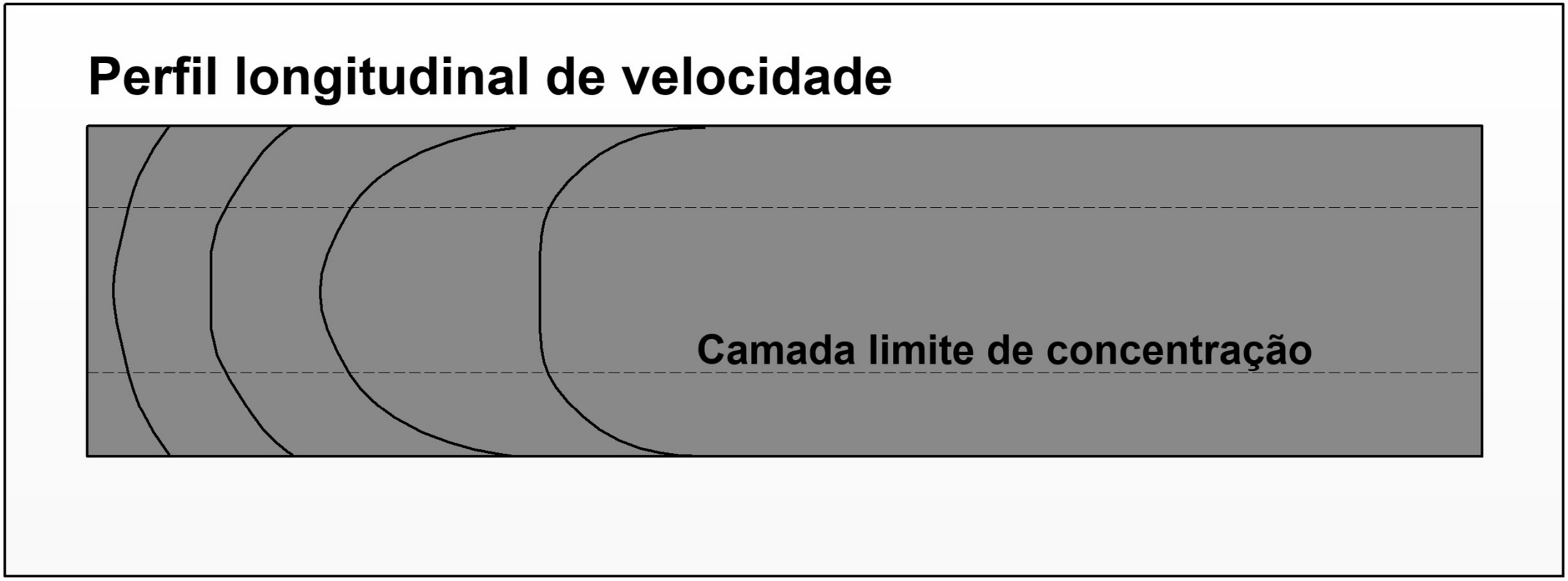
L_v = Distância necessária para desenvolvimento do perfil de velocidade

CONCEITOS BÁSICOS SOBRE ESCOAMENTO (CONT.)

- Para escoamento turbulento o perfil de velocidade é desenvolvido muito rapidamente, próximo à entrada;
- As relações entre velocidade média de escoamento e velocidade máxima atingida são:
  - ***Regime laminar***:
    - $V_{max} = 2.V_{média}$
  - ***Regime turbulento***:
    - $V_{max} = V_{média} / (0{,}662+0{,}336 \log Re)$

CONCEITOS BÁSICOS SOBRE ESCOAMENTO (CONT.)

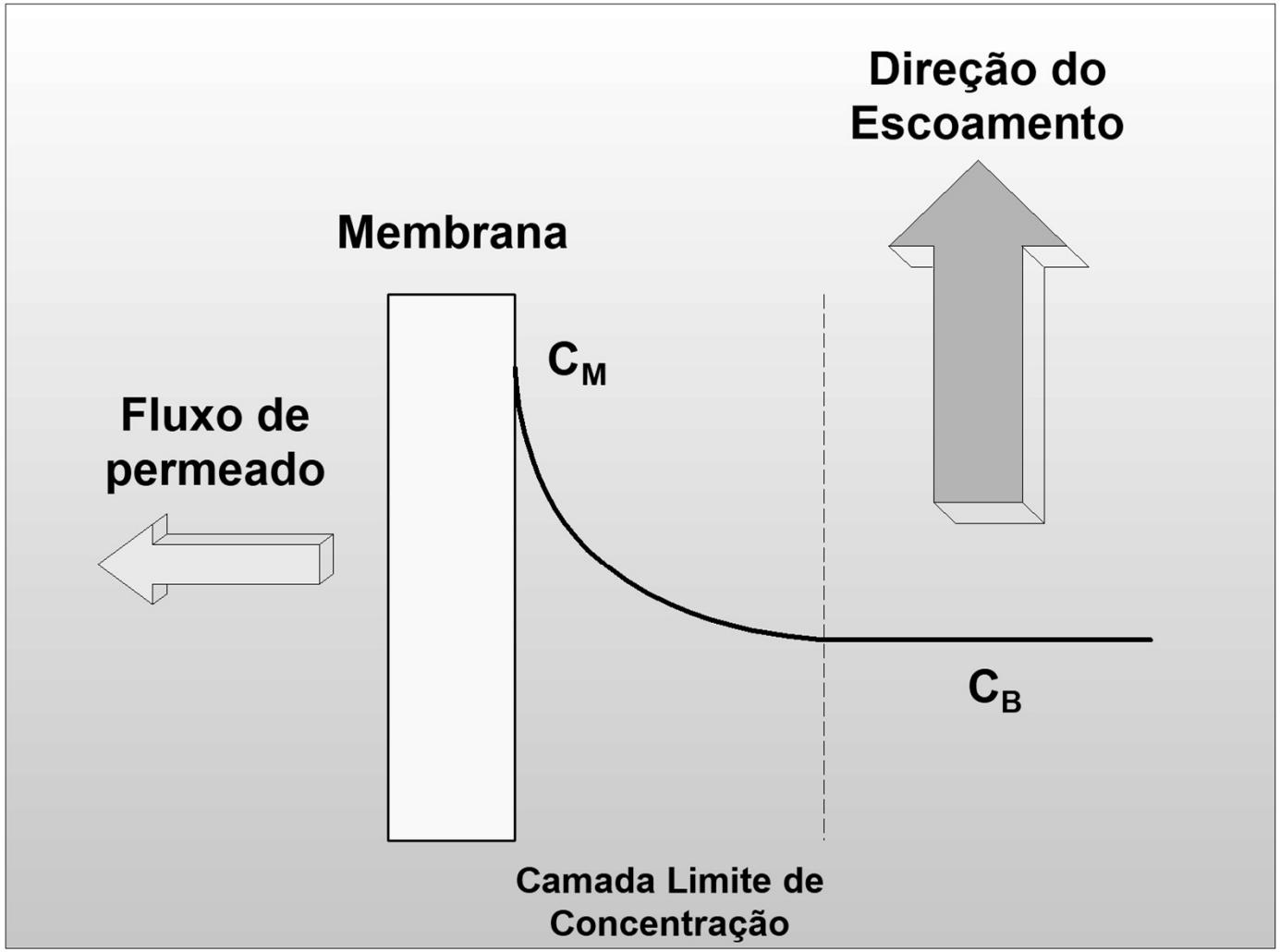
- A camada limite de velocidade dá origem ao conceito de camada limite de concentração;
- Nas membranas porosas (MF e UF), os sólidos são transportados até a superfície pelo mecanismo de convecção;
- Como uma parcela do solvente atravessa a membrana, haverá um aumento na concentração junto à superfície.



Formação da Camada Limite de Concentração

CONCEITOS BÁSICOS SOBRE ESCOAMENTO (CONT.)

- Esse aumento na concentração de sólidos é conhecido como Polarização de Concentração;
- A polarização de concentrações é responsável pela redução do fluxo através da membrana;
- Similar ao que ocorre com a camada limite de velocidade, será desenvolvida uma camada limite de concentração.



Perfil de Concentração durante o processamento por membrana para solutos parcialmente ou completamente rejeitados

CONCEITOS BÁSICOS SOBRE ESCOAMENTO (CONT.)

- A camada limite de concentração será mais fina que a de velocidade;
- A distância necessária para o desenvolvimento da camada limite de concentração é superior à necessária para formação da camada limite de velocidade;

$$L_c = \frac{0{,}1.\gamma_w.d_h^3}{D}$$

γ_w = taxa de cisalhamento na parede da membrana

D = coeficiente de difusão do soluto;

d_h = diâmetro hidráulico;

Lc = distância para formação da camada limite de concentração.

CONCEITOS BÁSICOS SOBRE ESCOAMENTO (CONT.)

- O escoamento de fluído fora da camada limite influencia a transferência de soluto da superfície da membrana para a solução;
- Isto mantém a camada limite de concentração com pequena espessura;
- Estes conceitos formam a base da teoria para descrever os mecanismos de transporte através das membranas.

MODELOS PARA PREVISÃO DO FLUXO ATRAVÉS DAS MEMBRANAS

- Basicamente podem ser utilizados quatro modelos para prever o fluxo de solvente através das membranas:
  - Modelo para a região controlada pela pressão;
  - Modelo de transferência de massa (Teoria de Filme);
  - Modelo de resistências em série;
  - Modelo de pressão osmótica para o fluxo limitante (baseado na Teoria de Filme);

MODELOS PARA PREVISÃO DO FLUXO ATRAVÉS DAS MEMBRANAS

- Modelagem do fluxo em função dos parâmetros operacionais e propriedades físicas da solução não é satisfatória.

- Problema relacionado com a dificuldade de modelar os fenômenos que ocorrem próximos à superfície.

MODELO PARA A REGIÃO CONTROLADA PELA PRESSÃO

- Em uma situação ideal, sem ocorrência de depósitos e com o efeito de polarização de concentração desprezível, pode-se utilizar a seguinte relação:

$$J = \frac{\varepsilon . d^2 . \Delta P}{32 . \mu . \Delta x}$$

J = fluxo através da membrana (m/s);

ε = Porosidade da membrana

d = diâmetro dos poros (m);

ΔP = Pressão efetiva (Pa);

Δx = espessura equivalente membrana (m);

μ = viscosidade dinâmica (Pa.s);

ε = porosidade da membrana

MODELO PARA A REGIÃO CONTROLADA PELA PRESSÃO (CONT.)

- No modelo apresentado devem ser válidas as seguintes condições:
  - Escoamento laminar através dos poros;
  - A densidade do fluído é constante;
  - Regime permanente;
  - Outros efeitos são desprezíveis.
- Qualquer desvio destas condições pode tornar o fluxo menos dependente da pressão aplicada, sendo necessário utilizar outros modelos.

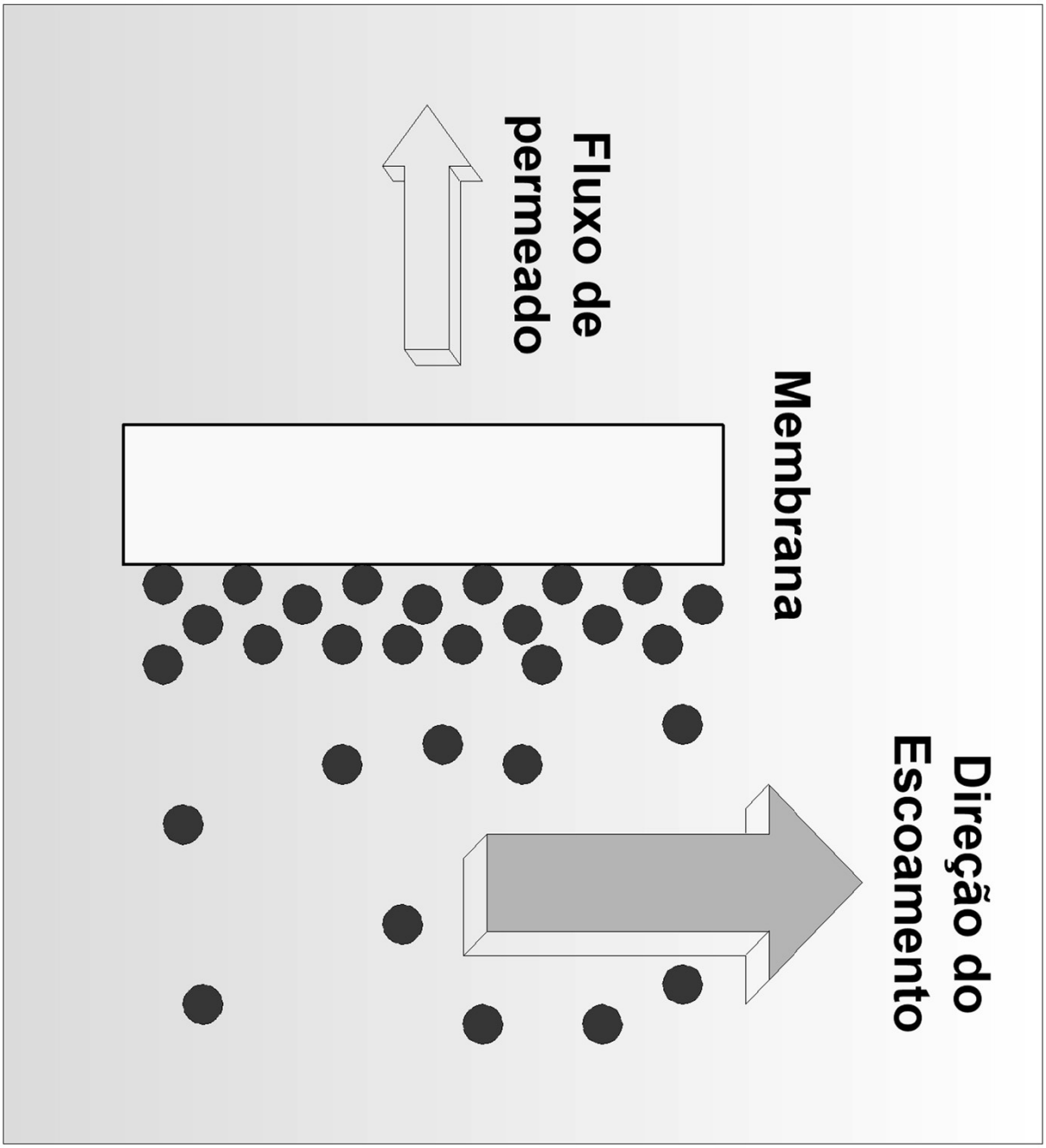
POLARIZAÇÃO DE CONCENTRAÇÃO

- É uma complicação adicional nos processos de separação por membranas;
- Este fenômeno resulta da separação de solutos na superfície das membranas;
- Os compostos que são rejeitados pela membrana tendem a formar uma camada sobre a sua superfície;
- Dependendo do tipo de soluto esta camada pode ser bastante viscosa ou se tornar um gel.

POLARIZAÇÃO DE CONCENTRAÇÃO (CONT.)

- Isto resulta em uma maior resistência ao fluxo de permeado, além daquela imposta pela própria membrana;
- Este fenômeno não deve ser confundido com o de depósito, o qual ocorre devido às interações entre o soluto e a membrana;
- Dependendo das condições operacionais a camada de polarização de concentração pode tornar o fluxo independente da pressão.

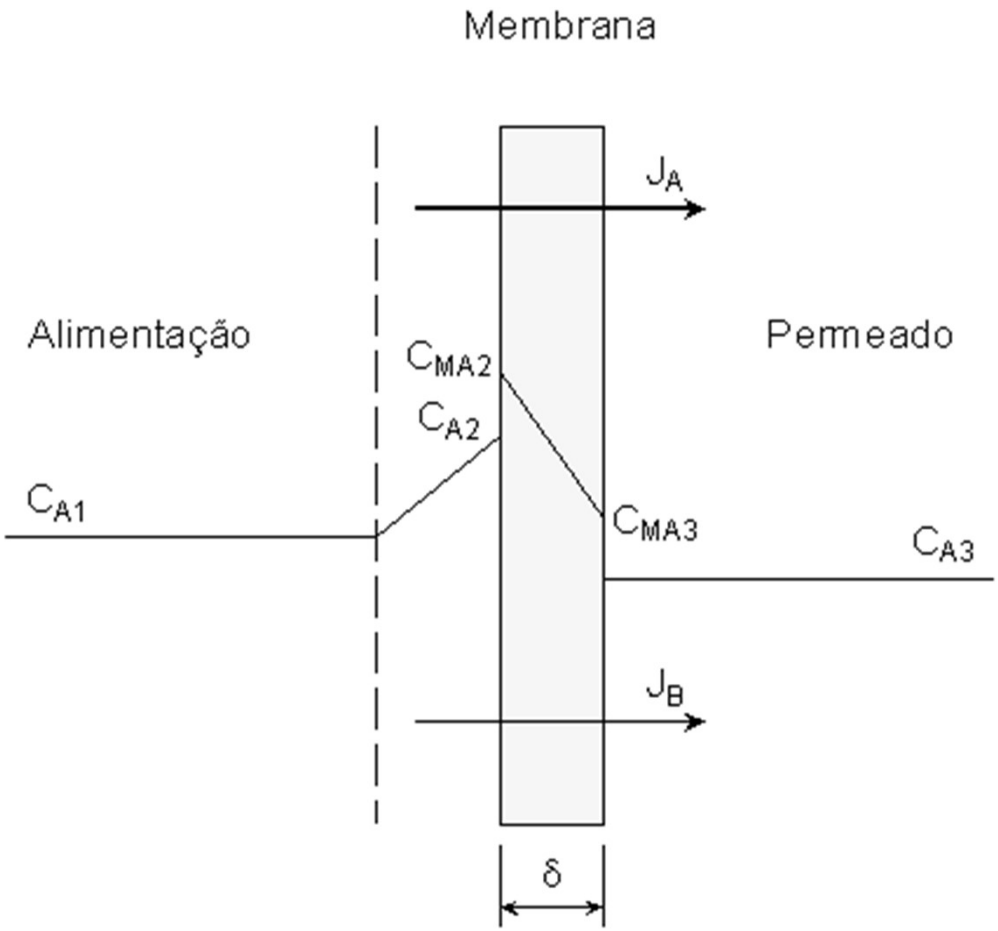
Representação do processo de polarização de concentração



POLARIZAÇÃO DE CONCENTRAÇÃO (CONT.)

- Quando a camada de polarização está estabelecida:
  - O aumento da pressão faz com que a mesma se torne mais densa e espessa;
  - Isto pode acabar reduzindo o fluxo de permeado através da membrana.
- Nos sistemas onde o fluxo independe da pressão:
  - É preciso minimizar a espessura da camada de polarização;
  - A taxa de transferência das moléculas polarizadas de volta para a solução deve ser melhorada.

MODELO COM PASSAGEM DE SOLUTO PELA MEMBRANA



Legenda:

J_A - Fluxo de soluto (kmol/m^2.s);
J_B - Fluxo de solvente (kmol/m^2.s);
C_{A1} - Concentração de soluto na alimentação;
C_{A2} - Concentração de soluto na camada de polarização;
C_{MA2} - Concentração de soluto na membrana no lado da alimentação;
C_{MA3} - Concentração do soluto na membrana do lado do permeado;
C_{A3} - Concentração de soluto no permeado.
δ - Espessura da membrana

- O fluxo de soluto através da membrana é difusivo:

$$J_A = \frac{D_{AM}}{\delta}.(C_{MA2} - C_{MA3}) \quad (1)$$

- D_{AM} = Difusividade do soluto na membrana (m^2/s);
- Admite-se que C_{MA2} e C_{MA3} estejam em equilíbrio com as concentrações de soluto na camada de polarização, de maneira que:
  - $C_{MA2} = C_{A2} * K_A$ (2)
  - $C_{MA3} = C_{A3} * K_A$ (3)

- Substituindo (2) e (3) em (1):

$$J_A = \frac{D_{AM}.K_A}{\delta}(C_{A2} - C_{A3}) \qquad (4)$$

- O primeiro termo da equação (4) refere-se ao parâmetro de transporte de soluto (m/s), além disso:
  - $C_{A1} = C_1 * X_{A1}$ (5) ➔ $C_1 = C_{A1} + C_{H2O}$
  - $C_{A2} = C_2 * X_{A2}$ (6) ➔ $C_2 = C_{A2} + C_{H2O}$
  - $C_{A3} = C_3 * X_{A3}$ (7) ➔ $C_3 = C_{A3} + C_{H2O}$
- Onde C_1 e X_{A1}, C_2 e X_{A2} e C_3 e X_{A3} são as concentrações molares totais e frações molares do soluto na alimentação, camada limite e no permeado

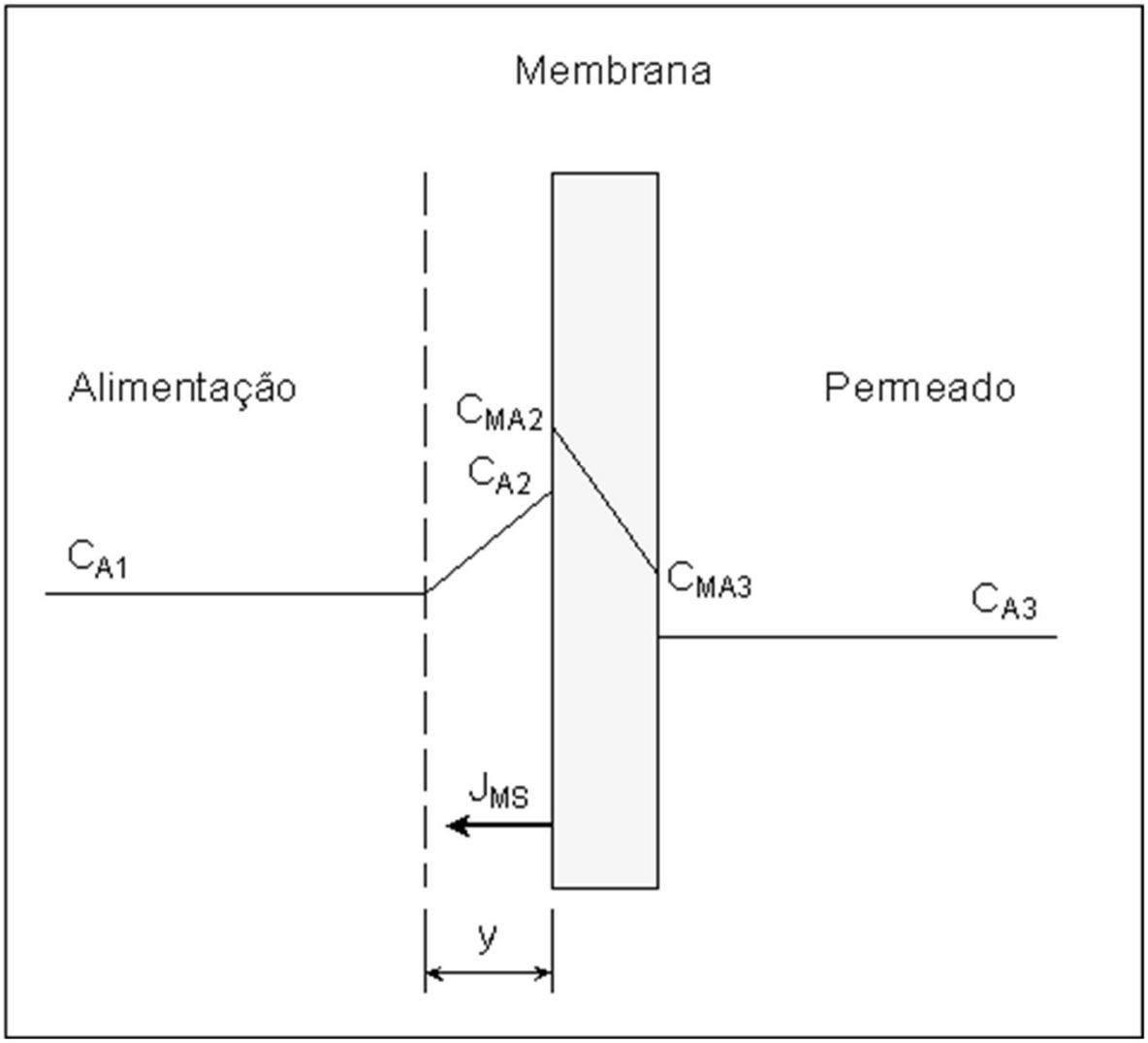
- Substituindo (6) e (7) em (4):

$$J_A = \frac{D_{AM}.K_A}{\delta}(C_2.X_{A2} - C_3.X_{A3}) \qquad (8)$$

- Sabendo-se que:
  - $X_{A3} = J_A/(J_A+J_B)$, tem-se:
  - $J_B/J_A = (1-X_{A3})/X_{A3}$ (9)
- Substituindo (9) em (8):

$$J_B = \frac{D_{AM}.K_A}{\delta}.\left(\frac{1-X_{A3}}{X_{A3}}\right)(C_2.X_{A2} - C_3.X_{A3}) \qquad (10)$$

- TRANSPORTE DE MASSA NA CAMADA LIMITE PELA TEORIA DO FILME:



- No processo de osmose reversa, com o efeito da polarização de concentração, haverá um fluxo de soluto de volta para a solução:

$$J_{MS} = -D_{AB} \cdot \frac{dC_A}{dy} \qquad (11)$$

- Assim, o fluxo de soluto na camada limite será dado pelo fluxo que chega pelo processo convectivo, o fluxo que atravessa a membrana e o fluxo de retorno para a solução:

$$(J_A + J_B) \cdot \frac{C_{A_1}}{C_1} = -D_{AB} \cdot \frac{dC_A}{dy} + J_A \qquad (12)$$

$$(J_A + J_B).\frac{C_A}{C_1} - J_A = -D_{AB}.\frac{dC_A}{dy}$$

$$(J_A + J_B).C_A - J_A.C_1 = -D_{AB}.\frac{dC_A}{dy}.C_1$$

$$C_A + \frac{J_A.C_1}{(J_A + J_B)} = -\frac{D_{AB}.C_1}{(J_A + J_B)}.\frac{dC_A}{dy}$$

$$dy = -\frac{D_{AB}.C_1}{(J_A + J_B)}.\frac{dC_A}{\left(C_A - \frac{J_A.C_1}{(J_A + J_B)}\right)}$$

$$(J_A + J_B) = J_A / X_{A3} \qquad (13)$$

$$(J_A + J_B) = -\frac{D_{AB}}{y}.C_1.\ln\frac{C_{A1} - C_1.X_{A3}}{C_{A2} - C_1.X_{A3}} \qquad (14)$$

- Assumindo que as concentrações molares da solução, na camada limite e no permeado sejam as mesmas (soluções diluídas):
  - $C_1 = C_2 = C_3$ e substituindo (13) em (14), tem-se:

$$J_A = -\frac{D_{AB}}{y}.C_1.X_{A3}.\ln\frac{X_{A1}-X_{A3}}{X_{A2}-X_{A3}} \quad (15)$$

$$J_A = J_B.\frac{X_{A3}}{(1-X_{A3})} \quad (9)$$

  - (16) em (15), incluindo o sinal negativo no logaritmo:

$$J_B = \frac{D_{AB}}{y}.C_1.(1-X_{A3}).\ln\frac{X_{A2}-X_{A3}}{X_{A1}-X_{A3}} \quad (16)$$

DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DOS COEFICIENTES DE TRANSPORTE MASSA

- Fluxo de água através da membrana:
  - $J_B=A(\Delta P-\Delta\pi)$
  - $J_B=A(P_h-P_{XA3}-(\pi_{XA2}-\pi_{XA3}))$
- Onde:
  - A = constante de permeabilidade;
  - P_h = Pressão transmembrana;
  - P_{XA3} = Pressão no lado do permeado;
  - π_{XA2} = Pressão osmótica na camada limite;
  - π_{XA3} = Pressão osmótica do permeado.

EQUAÇÕES BÁSICAS DE CÁLCULO

$$J_B = A.(P_h - P_{XA3})$$

$$J_B = A.[P_h - P_{XA3} - (\pi_{A2} - \pi_{A3})]$$

$$J_B = \frac{D_{AM}.K_A}{\delta}.\left(\frac{1 - X_{A3}}{X_{A3}}\right).(C_2.X_{A2} - C_3.X_{A3})$$

$$J_B = \frac{D_{AB}}{y}.C_1.(1 - X_{A3}).\ln\frac{X_{A2} - X_{A3}}{X_{A1} - X_{A3}}$$

ROTEIRO DE CÁLCULO

- A partir de ensaios de laboratório, com água ultra-pura, determina-se a permeabilidade da membrana;
- A partir do ensaio com a solução, determina-se a pressão osmótica na camada de polarização;
- A partir da pressão osmótica na camada de polarização determina-se a concentração de soluto junto a superfície da membrana:
  - Aqui deve-se dispor da relação entre a pressão osmótica e concentração a molar do soluto ($C_{A2}=f(\pi_{A2})$);
  - C_2 e X_{A2} devem ser calculados
- Pode-se calcular o fator de polarização de concentrações (C_{A2}/C_{A1});
- Determinar os coeficientes de transferência de massa.

Modelo de Resistências

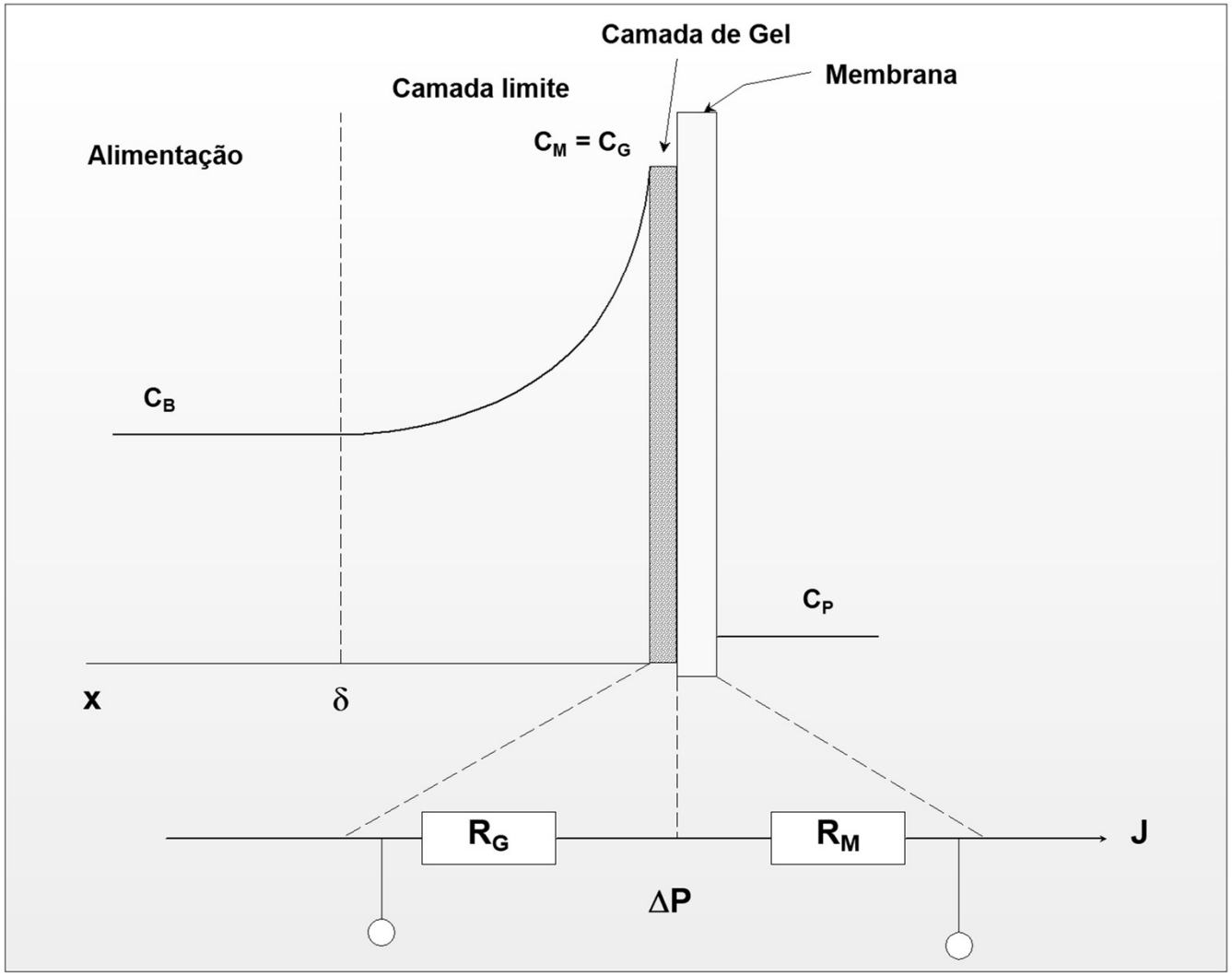
- Nenhum dos modelos apresentados descreve o comportamento dos sistemas de MF e UF;
- Para estes casos a melhor abordagem é utilizar os Modelo de Resistências em Série;
- Em um sistema ideal pode-se utilizar a seguinte expressão:
  - $J = A.P_T/\mu$, onde A é a permeabilidade da membrana;

MODELO DE RESISTÊNCIAS (CONT.)

- Para uma alimentação particular e temperatura definida, a viscosidade é incluída na constante A, que passa a ser representada por $1/R_M$;
  - $J = P_T / R_M$:
    - R_M = resistência da membrana, determinada utilizando-se água pura como alimentação.
- Para sistemas que operam com outras soluções as interações entre a membrana e os solutos presentes irão resultar no aumento da resistência à passagem de água.

MODELO DE RESISTÊNCIAS (CONT.)

- Em condições reais o fluxo através da membrana é influenciado por diversos tipos de resistências:
  - R_d = resistência devido à formação de depósito;
  - R_G = resistência devido à camada de polarização de concentração;
  - R_M = resistência da membrana



Representação esquemática do modelo de resistência

MODELO DE RESISTÊNCIAS (CONT.)

- Com base nestas condições, o fluxo através da membrana será dado pela seguintes relação:

$$J = \frac{P_T}{R_M + R_d + R_G}$$

- Como a resistência devido à depósitos resulta de interações físico-químicas, assume-se que ela não é afetada pelos parâmetros operacionais;

MODELO DE RESISTÊNCIAS (CONT.)

- Assim, para um determinado tipo de alimentação a resistência causada pelo depósito pode ser incorporada na resistência da membrana:

$$J = \frac{P_T}{R'_M + R_G}$$

- RG é função da permeabilidade da camada de gel e de sua espessura, que são função da pressão aplicada.

MODELO DE RESISTÊNCIAS (CONT.)

$$R_G = \phi . P_T$$

- Associando-se as expressões apresentadas tem-se:

$$J = \frac{P_T}{R'_M + \phi . P_T}$$

- Este modelo se adequa, conceitualmente, aos dados típicos de fluxo de permeado em função da pressão.

MODELO DE RESISTÊNCIAS (CONT.)

- Em baixas pressões o termo R_G será pequeno comparado com R'_M e o fluxo será função da pressão;
- Para pressões elevadas o termo R_G se torna relativamente elevado e o fluxo se torna menos dependente da pressão;
- O limite para o fluxo de permeado será dado por $1/\phi$;

MODELO DE RESISTÊNCIAS (CONT.)

- O termo ϕ será função das variáveis que afetam a transferência de massa:
  - Viscosidade, velocidade de escoamento ou taxa de cisalhamento e temperatura;
- A pressão ótima para operar sistemas que se enquadram neste modelo é o ponto onde R'_M e R_G são iguais;
  - $(P_T)_{ótima} = R'_M / \phi$

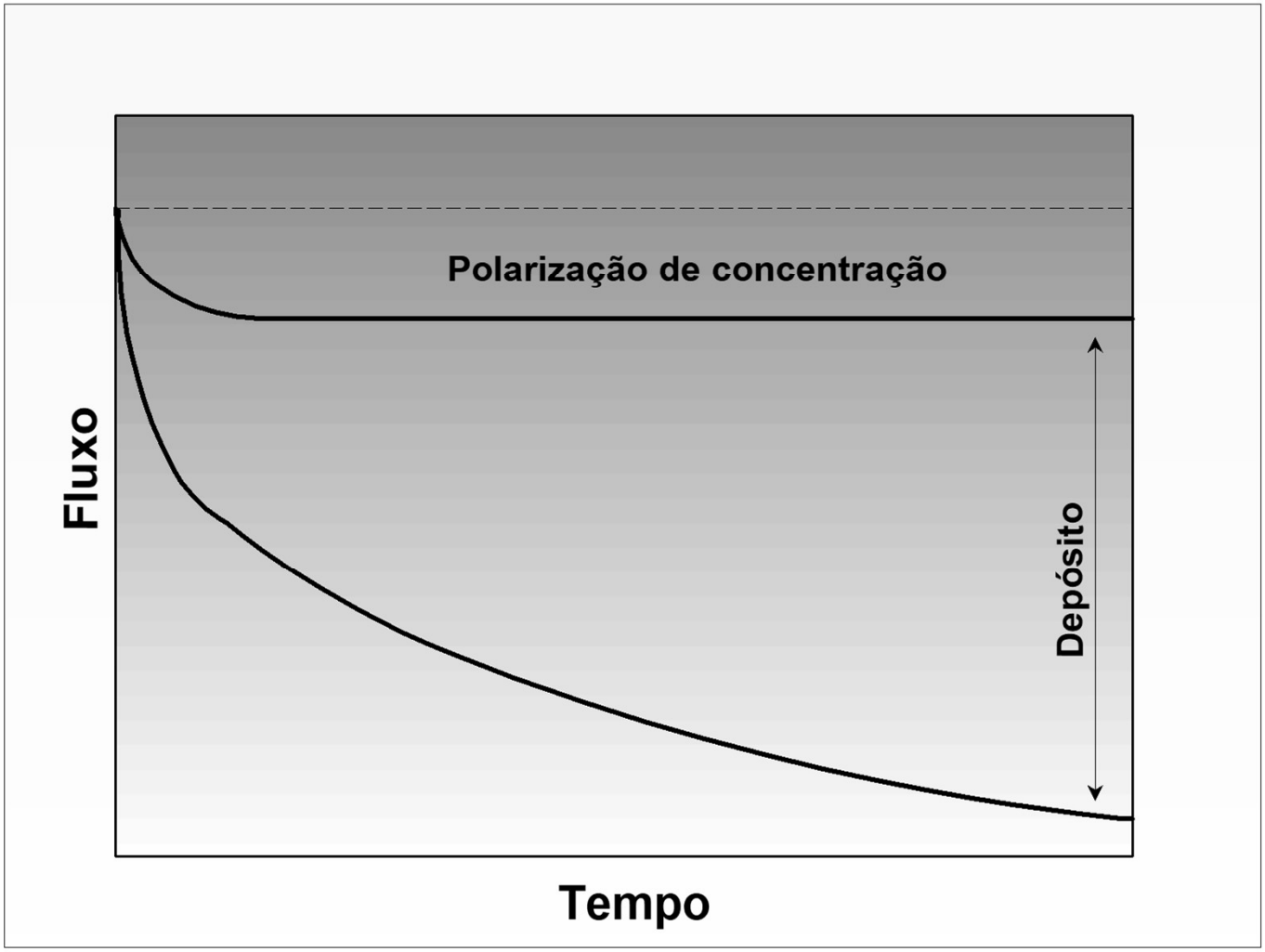
DEPÓSITOS

- A formação de depósitos é resultado da interação dos contaminantes com a membrana;

- Ao contrário da polarização de concentração, a formação de depósito é caracterizada por uma redução irreversível no fluxo;

- Dependendo das características do sistema o declínio no fluxo ocorre em um ou mais estágios;

- Esta redução é geralmente rápida no primeiro estágio, seguida de uma redução gradual.



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

DEPÓSITOS (CONT.)

- Na prática todos os componentes presentes na alimentação podem conduzir a formação de depósitos;
- A natureza e extensão do depósito sobre a membrana são fortemente influenciadas pelas características físico-químicas das membranas e dos solutos;
- Os efeitos do depósito estão diretamente associados aos custos dos sistemas:
  - Menor produção por área de membrana;
  - Necessidade de limpezas químicas periódicas;

DEPÓSITOS (CONT.)

- 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;

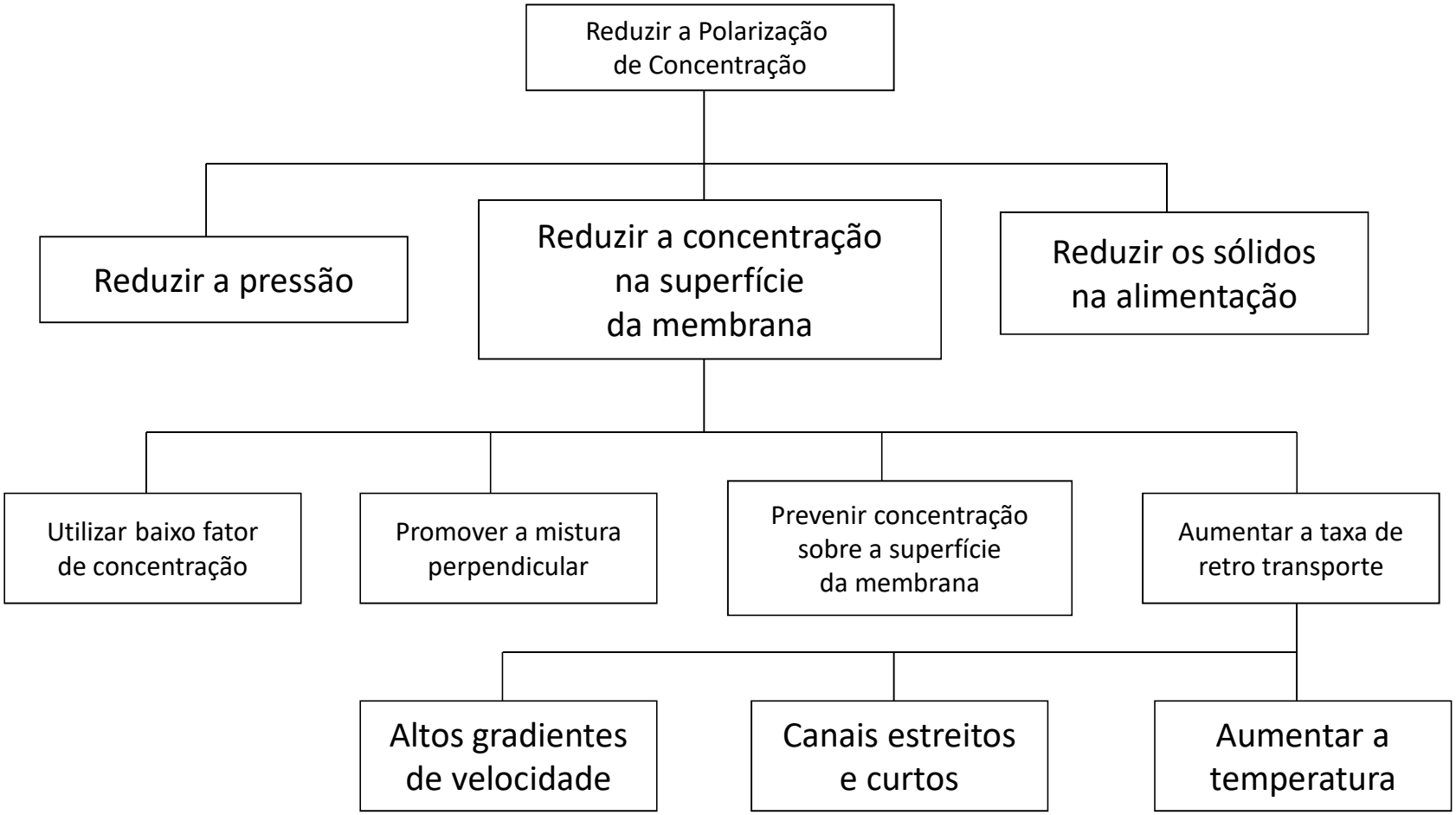
DEPÓSITOS (CONT.)

- 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.

DEPÓSITOS (CONT.)

- De modo geral três tipos de materiais que formam depósitos são distinguidos:
  - Precipitados orgânicos (macromoléculas e substâncias biológicas);
  - Precipitados inorgânicos (hidróxidos metálicos, sais de cálcio, etc.);
  - Particulados.

MÉTODOS PARA REDUZIR A FORMAÇÃO DE DEPÓSITOS

- Em função da complexidade do fenômeno de formação 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:
  - Pré-tratamento da corrente de alimentação;
  - Seleção adequada da membrana;
  - Tipo de módulo e condições de processo;
  - Operações periódicas de limpeza.

Métodos para aumentar o fluxo em sistemas de MF e UF