

PHA 3418 – TECNOLOGIA DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS PARA TRATAMENTO DE ÁGUA E EFLUENTES

Aula 3 – Classificação dos processos de separação por membranas

Prof.: José Carlos Mierzwa

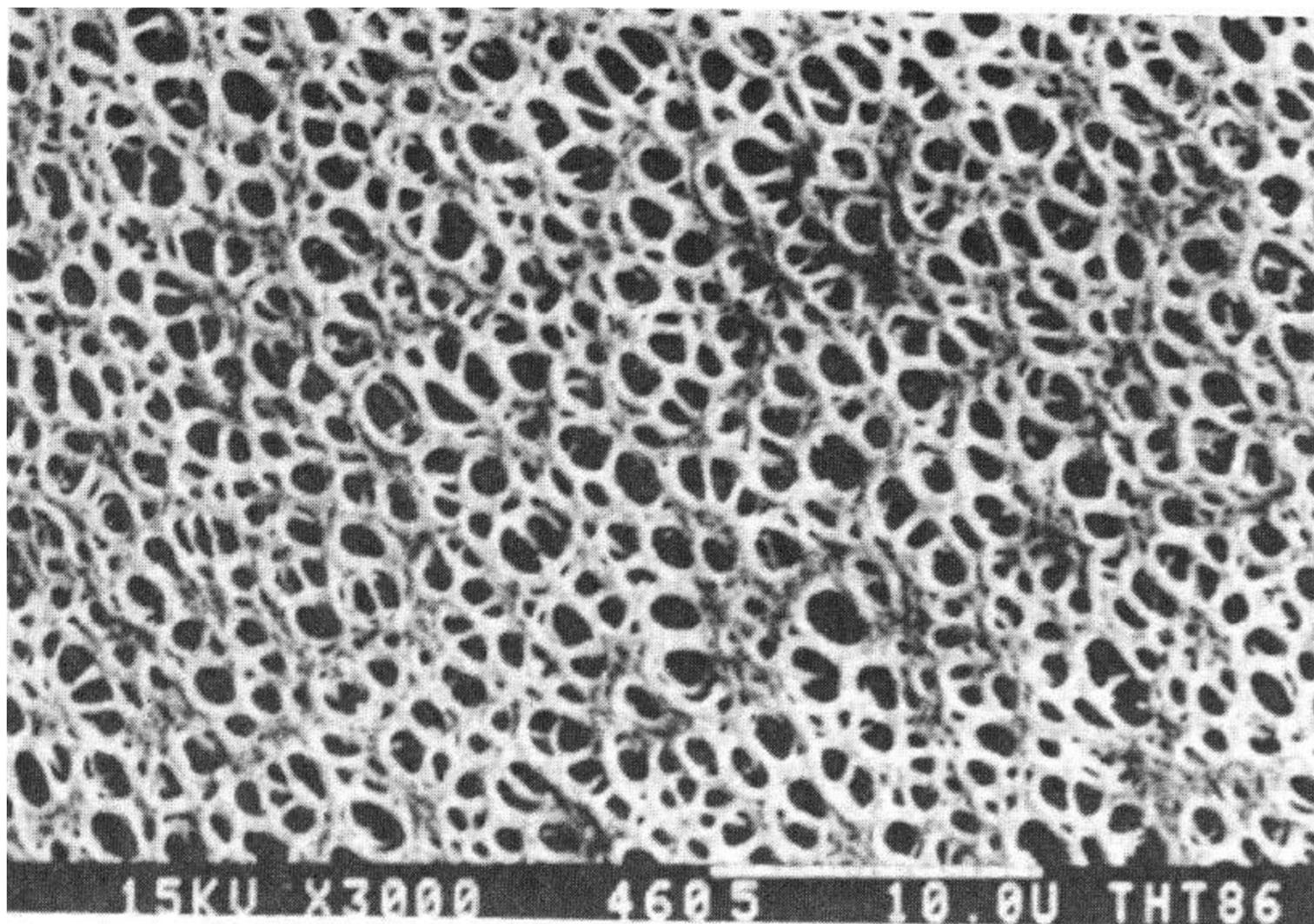
Processos de Separação por Membranas

- Processos que utilizam pressão hidráulica para promover a separação:

- *Microfiltração;*
 - *Ultrafiltração;*
 - *Nanofiltração;*
 - *Osmose reversa.*
- Membranas porosas
- Membranas densas

Membranas porosas

- É possível verificar a presença de poros, os quais com base na definição adotada pela International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), são:
 - *Macroporos* → *diâmetro* $> 0,05 \mu\text{m}$,
 - *Mesoporos* → *diâmetro* entre $0,002$ e $0,05 \mu\text{m}$;
 - *Microporos* → *diâmetro* menor que $0,002 \mu\text{m}$;
- Enquadram-se nesta classificação os processos de MF e UF.



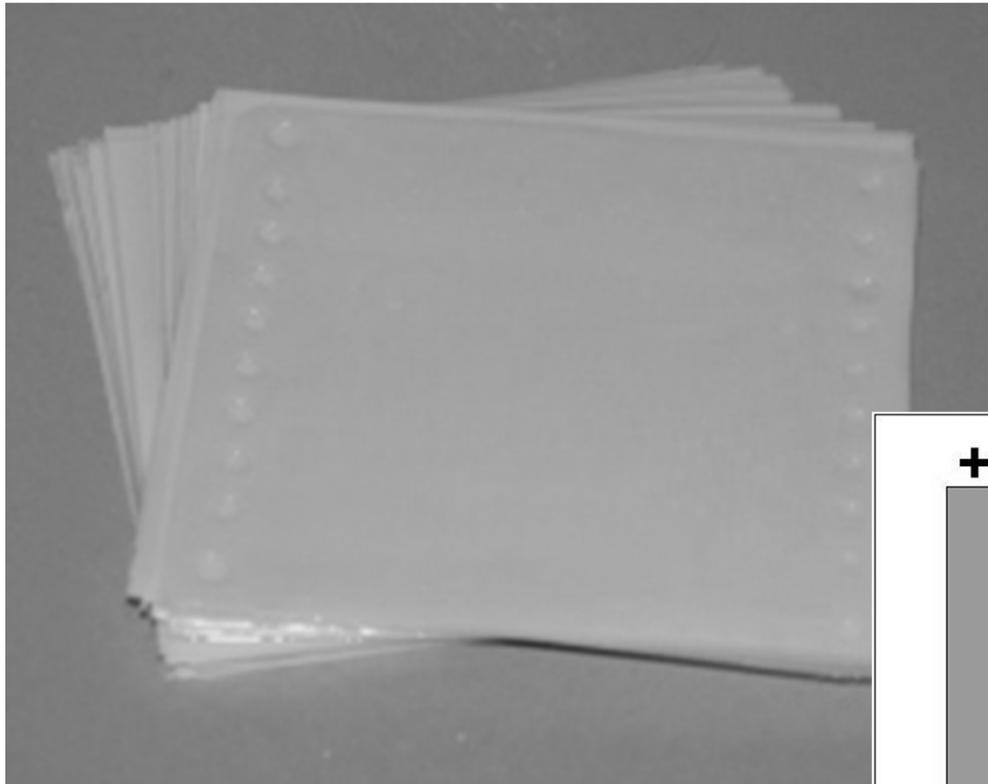
Superfície de uma membrana porosa (Marcel Mulder, 2003)

Membranas não porosas

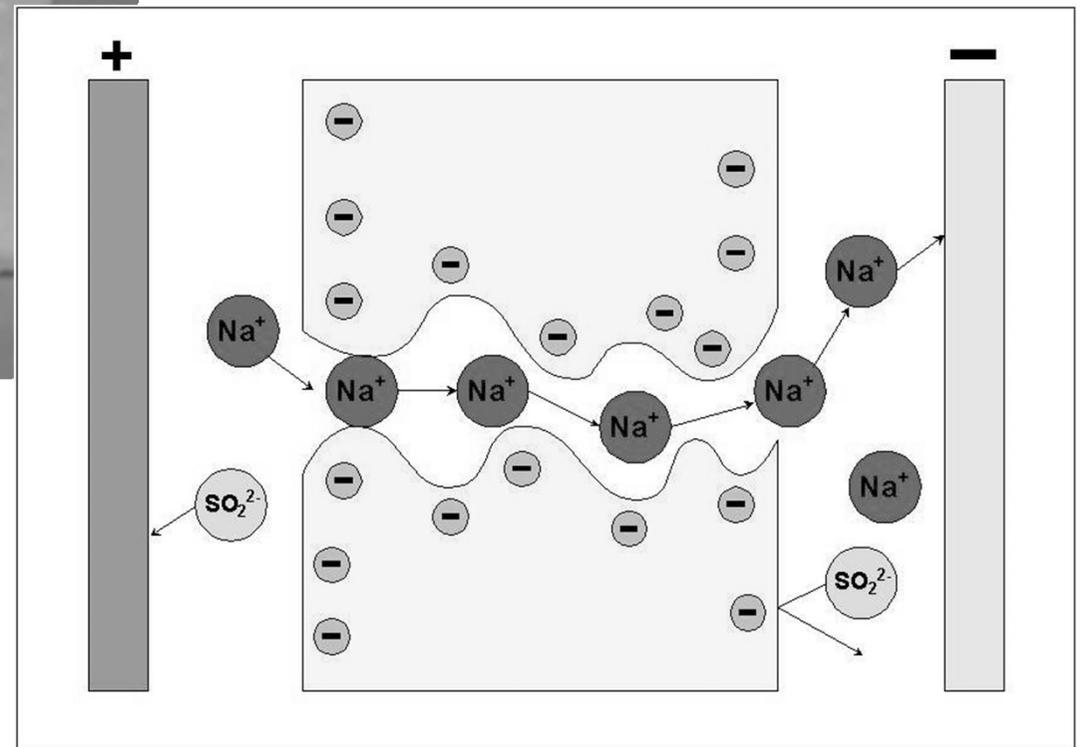
- Podem ser consideradas como um meio denso,
 - *A difusão das espécies ocorre no espaço livre entre as cadeias poliméricas;*
- Processos de Permeação de gases, Pervaporação, NF e OR utilizam este tipo de membrana.

Membranas de troca iônica

- São um tipo específico de membranas não porosas;
- Apresentam-se na forma de um gel altamente expandido, que contém cargas elétricas fixas;
- Membranas com cargas fixas positivas são denominadas de aniônicas e aquelas com cargas negativas de catiônicas.



Membranas de Troca
Iônica



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)

Membrane Type: Polysulfone

Applications: Post-treatment of ultrapure water, removal of suspended solids.

Pore Size: 0.04 micron

Recommended pH: 2.0-11.0 operating range. 2-11.5 cleaning range.

Chlorine tolerance: 5,000+ ppm days.

Maximum temperature: 122F (50C)

Element series designation: EW

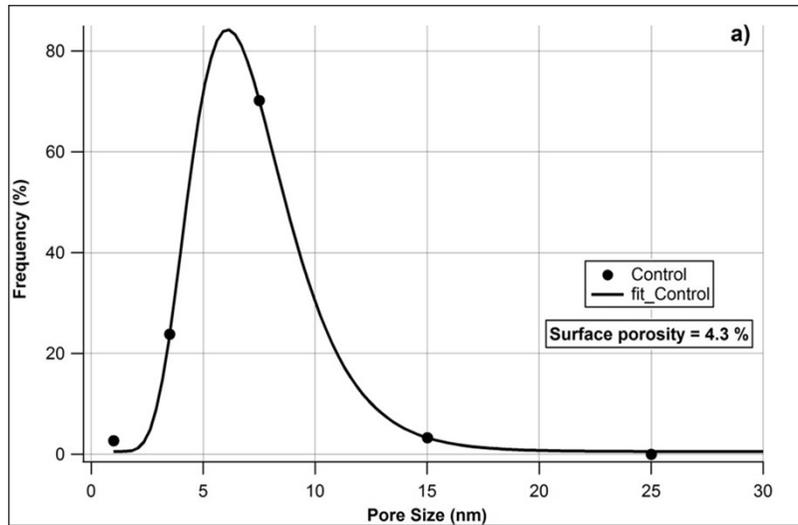
Model	GPD (m/d)	Active Area ft (m)
EW4025T	6,500 (24.57)	60 (5.57)
EW4026F	6,500 (24.57)	60 (5.57)
EW4040F	11,000 (41.58)	90 (8.36)
EW8040F	36,000 (136.08)	350 (32.52)

DS-E-500 Rejection Characteristics

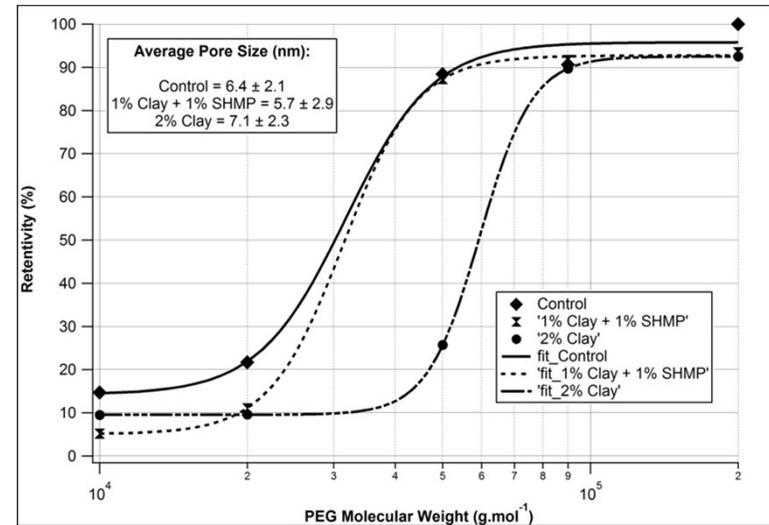
Compound	Molecular Weight	% Rejection	Test Conditions
PVA	60,000	98	11% feed, 60 psig (414 kpa) 181F (83C)
	70,000	68	1% feed
	110,000	75	7 psig (48 kpa)
Dextran	500,000	96	77F (25C)
	6,750	30	6,700 ppm feed
	35,000	73	44 psig (303 kPa)
Polyethylene Glycol	5.5x10 ⁶	93	68F (20C) 6,700 ppm feed
	5.5x10 ⁶	93	44 psig (303 kPa) 68F (20C)

Ultrafiltração

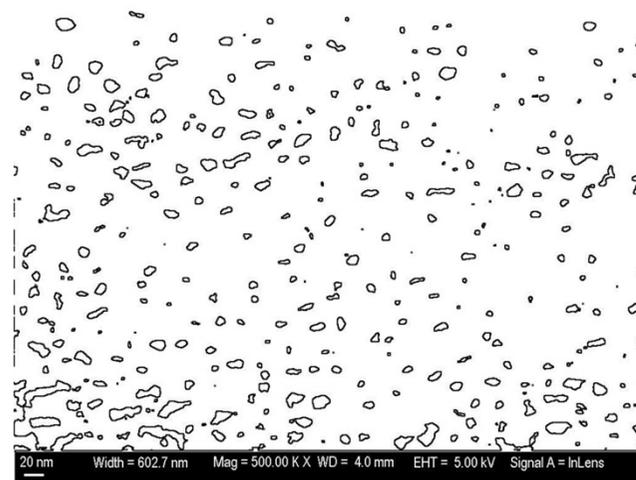
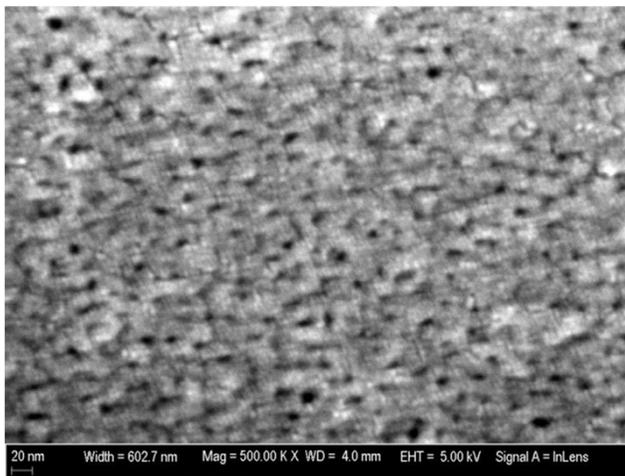
- Situa-se entre a microfiltração e a nanofiltração;
- O diâmetro dos poros das membranas varia entre 0,001 μm até 0,05 μm ;
- A pressão de operação dos sistemas pode variar de 0,7 a 6,9 bar;
- É possível obter a separação de colóides e macromoléculas com massa molar próxima de 1000 g/mol (MWCO).



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 $\sim 50.000 \text{ g.mol}^{-1}$

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;

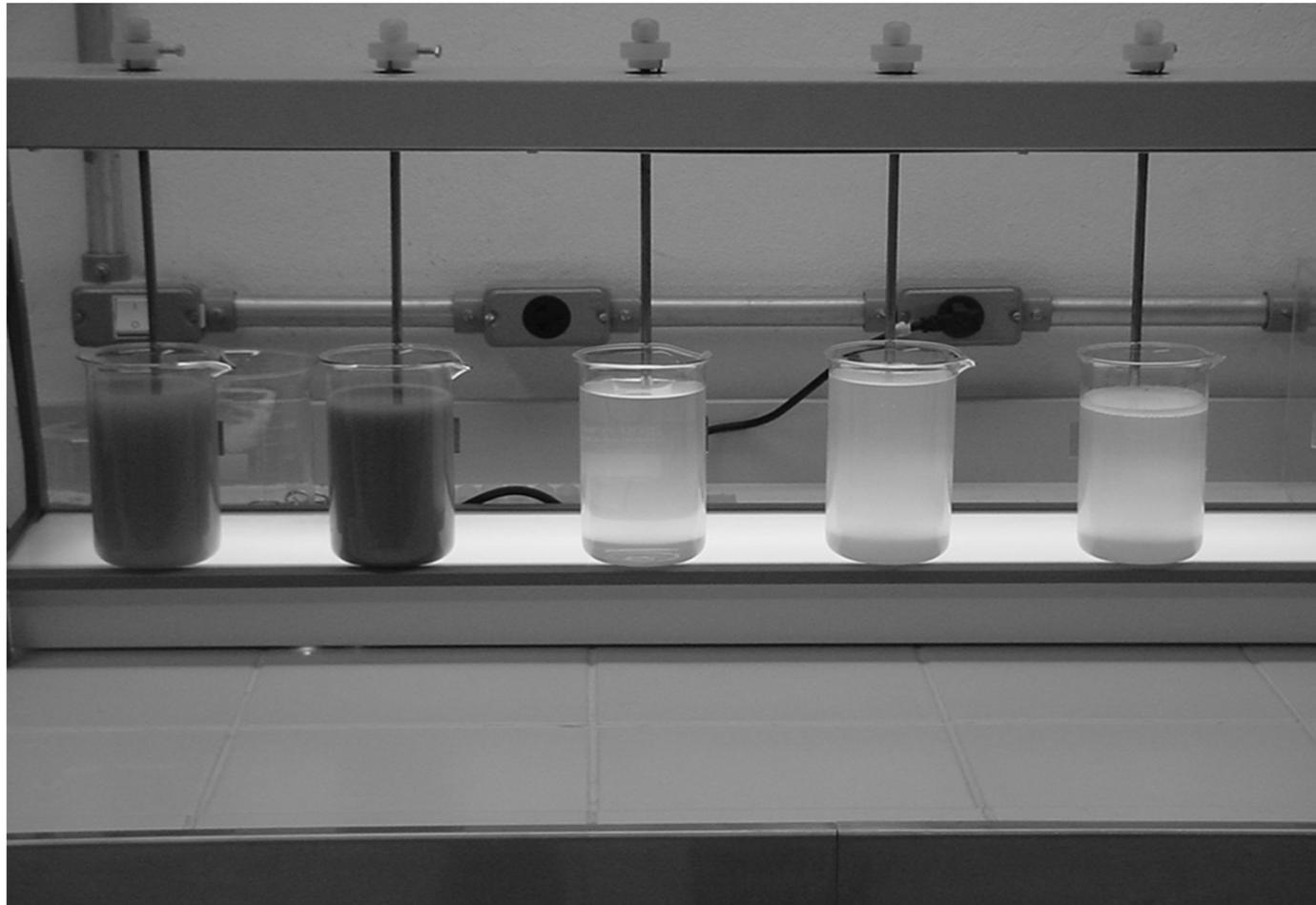
Ultrafiltração (cont.)

- 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 (HydraCap60- LD)



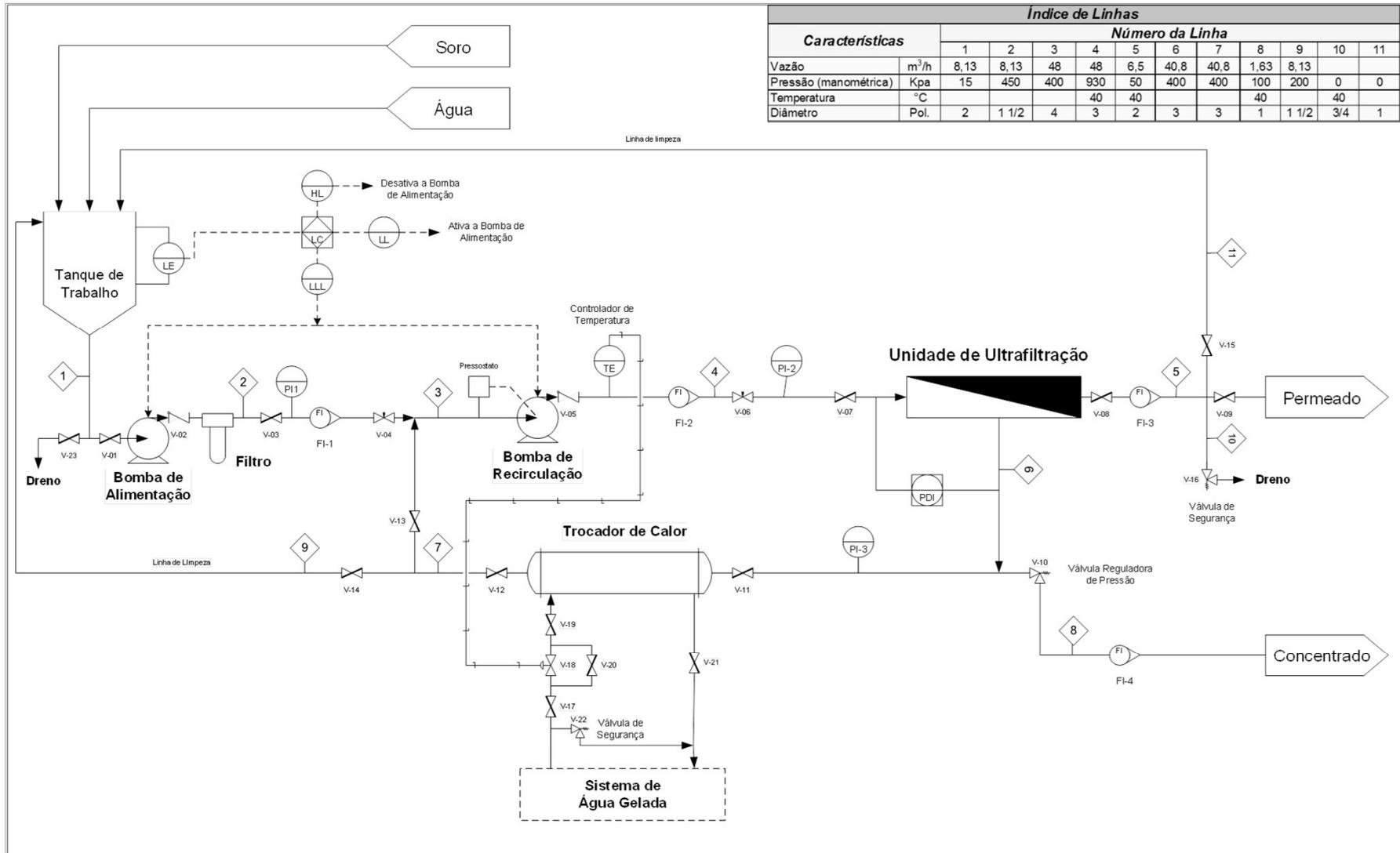
	Membrane Element	HYDRAcap60-LD
Performance:	Filtrate Flow: Filtrate Turbidity: Particles > 2 μm removal Virus removal Bacteria removal TOC Reduction	7.8 – 19 gpm (1.7 – 4.3 m^3/h) <0.1 NTU* > 4 log > 4 log > 4 log 0 – 50%†
Type	Configuration: Membrane Polymer: MWCO, nominal Nominal Membrane Area: Number of Fibers: Fiber Dimensions:	Self-Encapsulated Capillary Ultrafiltration Module (Inside - Out) Hydrophilic polyether sulfone 150,000 Daltons 323 ft^2 (30 m^2) 5,600 ID 0.047" (1.2 mm), OD 0.08" (2.0 mm)
Application Data	Typical Filtrate Flux Range: Maximum Applied Feed Pressure: Maximum Trans Membrane Pressure Instantaneous Chlorine Tolerance: Instantaneous Hydrogen Peroxide Tolerance: Maximum Feed Turbidity: Maximum Operating Temperature: pH Range: Operating Mode	35 – 85 gfd (59 – 145 $\text{l}/\text{m}^2/\text{h}$) 73 psig (5 bar) 30 psig (2 bar) 100 ppm 500 ppm** 200 NTU 104 °F (40 °C) 2.0 - 13.0 Directflow or Crossflow, Backwashable
Typical Process Conditions	Backwash Pressure: Backwash Flux: Backwash Duration: Chemical Enhanced Backwash Frequency: Chemical Enhanced Backwash Duration: Disinfections Chemicals: Cleaning Chemicals	35 psi (2.4bar) 175 – 200 gfd (298 – 340 $\text{l}/\text{m}^2/\text{h}$) 30 – 60 sec min. 1 – 2 day^{-1} , max. every backwash 1 – 10 minutes NaOCl or H_2O_2 ‡ Citric Acid, NaOH/NaOCl or NaOH/ H_2O_2



Resultado do tratamento de uma emulsão de óleo solúvel por ultrafiltração



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



		Índice de Linhas										
Características		Número da Linha										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Vazão	m ³ /h	8,13	8,13	48	48	6,5	40,8	40,8	1,63	8,13		
Pressão (manométrica)	Kpa	15	450	400	930	50	400	400	100	200	0	0
Temperatura	°C				40	40			40		40	
Diâmetro	Pol.	2	1 1/2	4	3	2	3	3	1	1 1/2	3/4	1

Lista de Equipamentos				
Componente	Função	Capacidade	Características	Modelo
Bomba de Alimentação	Alimentar o sistema	8,13 m ³ /h	AMT = 600 Kpa	Centrífuga
Bomba de Recirculação	Recirculação do soro na UF	48 m ³ /h	AMT = 930 Kpa	Centrífuga
Filtro	Remoção de material em suspensão	8,13 m ³ /h	Tela de 40 µm	
Tanque de Trabalho	Pulmão da bomba de alimentação	520 Litros	Cilindrico, com fundo cônico	
Trocador de Calor	Resfriamento do soro		Casco e tubo	
Unidade de Ultrafiltração	Concentração de proteínas	6,5 m ³ /h	48 membranas e 16 vasos de pressão	

Centro internacional de Referência em Reúso de Água

Título Unidade de Ultrafiltração para concentração de soro de leite

Escala: Sem escala **Cliente:** EJ Máquinas

Data: 08/01/2007 **Autores:** **Revisão:** A

Nanofiltração

- É um processo de transição entre a ultrafiltração e osmose reversa;
- O diâmetro dos poros da membrana é da ordem de 0,001 μm ;
- A pressão de operação nos sistemas de NF varia de 5 a 35 bar;
- É possível separar moléculas com massa molar de até 200 g/mol e íons bivalentes, como cálcio e magnésio;

Nanofiltração (cont.)

- O mecanismo de separação não é apenas o de filtração, estando envolvidos os mecanismos de solubilidade e difusão;
- Neste processo a pressão osmótica começa a ter influência sobre o fluxo de solvente através da membrana;

Nanofiltração (cont.)

- Pode ser utilizado nas seguintes aplicações:
 - *Operações de abrandamento;*
 - *Tratamento de água;*
 - *Operações industriais para concentração de sucos de frutas, açúcares e leite.*

Características de uma Membrana de NF (Filmtec)

FILMTEC Membranes

FILMTEC NF90-400 Nanofiltration Element

Features

The FILMTEC™ NF90-400 nanofiltration element is a high area, high productivity element designed to remove a high percentage of salts, nitrate, iron and organic compounds such as pesticides, herbicides and THM precursors.

The high active area membrane combined with low net driving pressure of the membrane allows the removal of these compounds at low operating pressure.

Product Specifications

Product	GMD	Nominal Active Surface Area ft ² (m ²)	Product Water Flow Rate gpd (m ³ /d)	Stabilized Salt Rejection (%)
NF90-400	149985	400 (37)		
NaCl			7,500 (28.4)	85 – 95
MgSO ₄			9,500 (36.0)	>97

1. Permeate flow and salt passage based on the following test conditions:
2,000 mg/l NaCl, 70 psi (0.48 MPa), 77°F (25°C) and 15% recovery.
2,000 mg/l MgSO₄, 70 psi (0.48 MPa), 77°F (25°C) and 15% recovery.
2. Flow rates for individual elements may vary +/-15%.
3. The above specifications are benchmark values. Please be sure to operate according to our system design guidelines.

Product	Single-Element	Dimensions – Inches (mm)		
	Recovery	A	B	C
NF90-400	15%	40 (1,016)	1.5 (38)	7.9 (201)

1. Refer to FilmTec Design Guidelines for multiple-element applications and recommended element recovery rates for various feed sources. 1 inch = 25.4 mm
2. Element to fit nominal 8.00-inch (203 mm) I.D. pressure vessel.

Operating Limits

- Membrane Type: Polyamide Thin-Film Composite
- Maximum Operating Temperature: 113°F (45°C)
- Maximum Operating Pressure: 600 psig (41 bar)
- Maximum Pressure Drop: 15 psig (1.0 bar)
- pH Range, Continuous Operation^a: 3 – 10
- pH Range, Short-Term Cleaning (30 min.)^b: 1 – 12
- Maximum Feed Flow: 70 gpm (15.9 m³/hr)
- Maximum Feed Silt Density Index: SDI 5
- Free Chlorine Tolerance^c: <0.1 ppm

^a Maximum temperature for continuous operation above pH 10 is 95°F (35°C).

^b Refer to Cleaning Guidelines in specification sheet 609-23010.

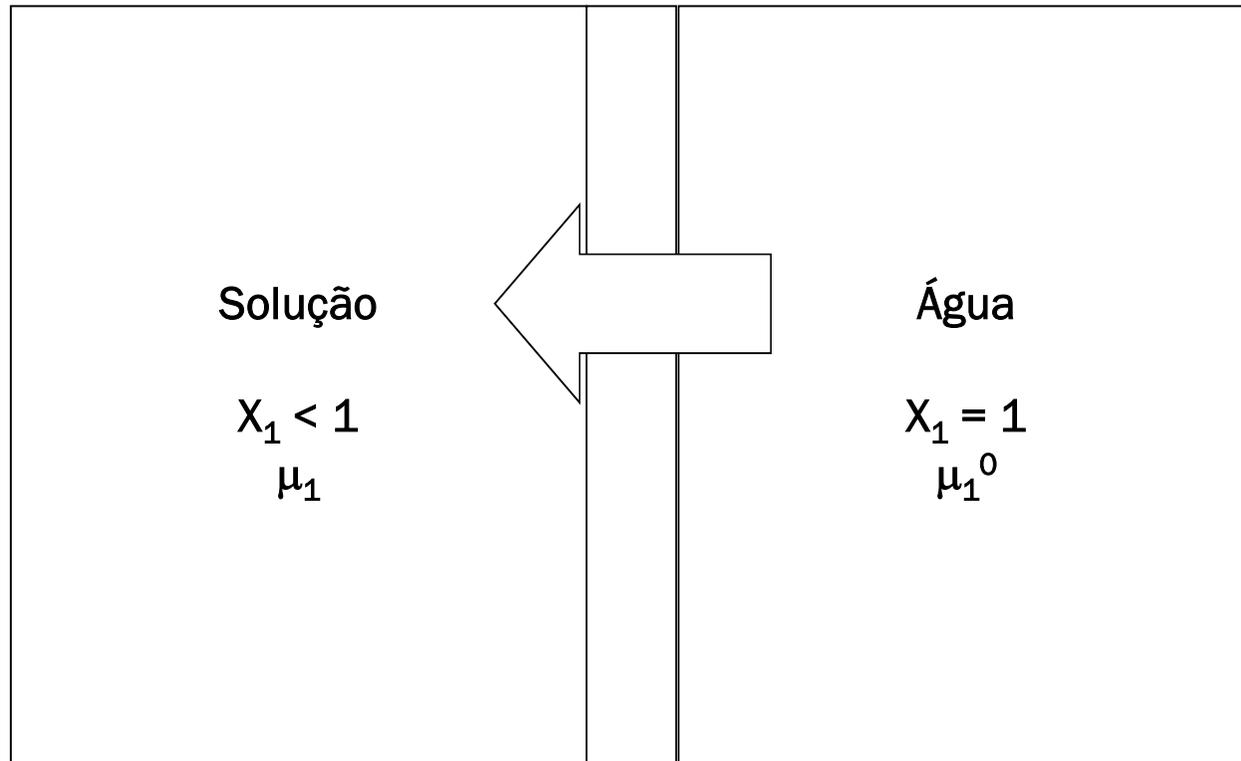
^c Under certain conditions, the presence of free chlorine and other oxidizing agents will cause premature membrane failure. Since oxidation damage is not covered under warranty, FilmTec recommends removing residual free chlorine by pretreatment prior to membrane exposure. Please refer to technical bulletin 609-22010 for more information.

Osmose Reversa

- Baseia-se no fenômeno natural de osmose:

- *Passagem de um solvente (água), através de uma membrana semi-permeável, de uma solução diluída para uma mais concentrada.*
- *A transferência de massa através da membrana é controlada pelo potencial químico das soluções de cada lado da membrana;*

Osmose (cont.)



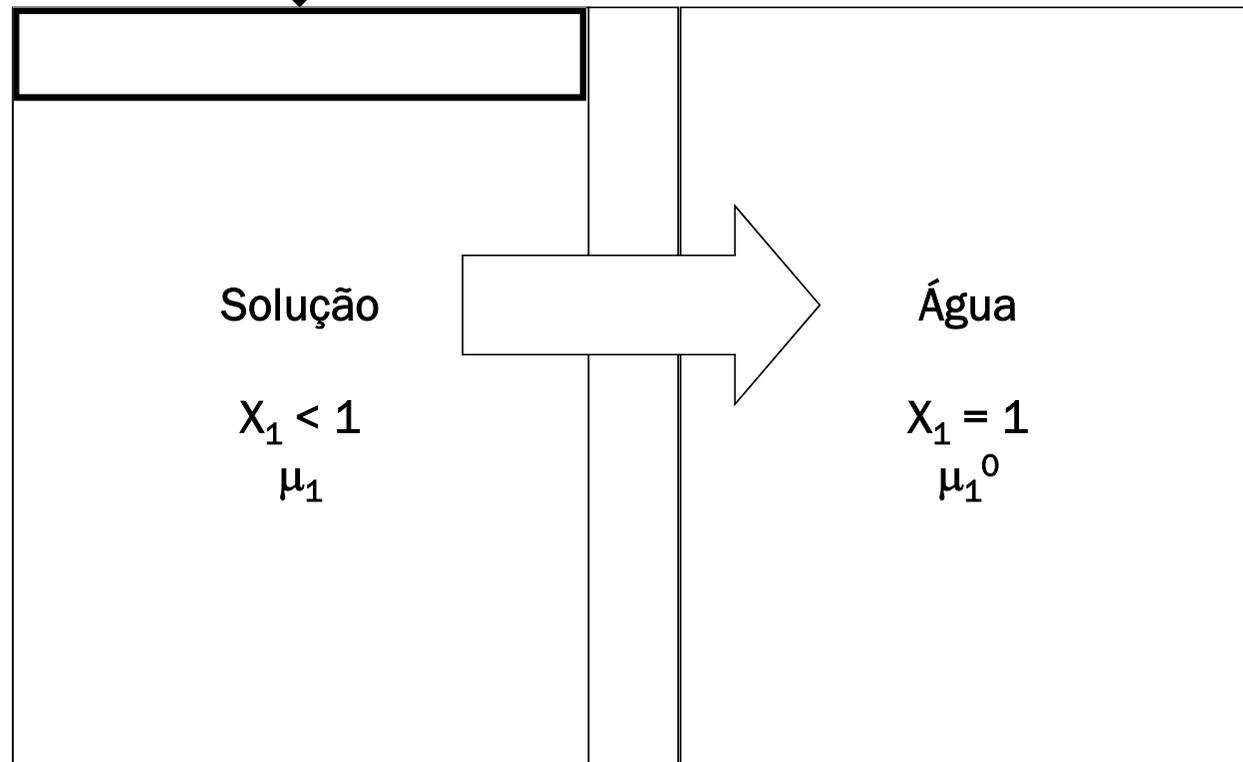
Osmose Reversa (cont.)

- O potencial químico da água em uma solução é menor que no estado puro;
- Isto justifica a passagem da água pura através da membrana semipermeável, da solução diluída para a concentrada.

Osmose Reversa (cont.)

- No processo de osmose reversa aplica-se uma pressão hidráulica superior à pressão osmótica de equilíbrio para promover a purificação da água;
- As membranas de osmose apresentam poros com diâmetro menor que $0,001 \mu\text{m}$;
- Geralmente a pressão utilizada varia de 3,4 a valores próximos de 80 bar;
- É possível separar contaminantes com baixa massa molecular, iônicos ou não.

Pressão Hidráulica
(maior que a pressão osmótica de equilíbrio)



Osmose Reversa (cont.)

■ Aplicações:

- *Dessalinização de água salina e salobra;*
- *Produção de água ultrapura;*
- *Concentração de soluções específicas para recuperar elementos de interesse;*
- *Tratamento de efluentes.*

Características de uma Membrana de OR (Filmtec)

FILMTEC Membranes

FILMTEC LE-400 High Productivity Low-Energy Brackish Water RO Element

Features

The FILMTEC™ LE-400 element is a low-energy element for industrial and municipal applications that operates at low pressure to deliver energy savings in new equipment or replacement situations where energy cost is an important factor and unit price is a key driver.

- Delivers equivalent permeate flow at 40% lower feed pressure, compared to the FILMTEC BW30-400.
- Offers the proven performance and high productivity of the FILMTEC BW30-400 element construction, with lower energy use and operating expense.
- The new FILMTEC LE-400 has an industry standard 1.125 inch ID permeate tube to facilitate element replacement.

Product Specifications

Product	Part number	Active area ft ² (m ²)	Feed spacer thickness (mil)	Permeate flow rate gpd (m ³ /d)	Stabilized salt rejection (%)	Minimum salt rejection (%)
LE-400	249109	400 (37)	28	11,500 (44)	99.3%	99.0%

1. Permeate flow and salt rejection based on the following standard conditions: 2,000 ppm NaCl, 150 psi (10.3 bar), 77°F (25°C), pH 8 and 15% recovery.
2. For comparison, the LE-400 will have a permeate flow of 12,200 gpd (46 m³/d) and stabilized salt rejection of 99.3% when normalized to a feed solution of 1,500 ppm NaCl as used by some manufacturers.
3. Flow rates for individual elements may vary but will be no more than 15% below the value shown.
4. Sales specifications may vary as design revisions take place.
5. Active area guaranteed \pm 3%. Active area as stated by FilmTec is not comparable to nominal membrane area often stated by some manufacturers. Measurement method described in Form No. 609-00434.

Operating Limits

- Membrane Type: Polyamide Thin-Film Composite
- Maximum Operating Temperature^a: 113°F (45°C)
- Maximum Operating Pressure: 600 psig (41 bar)
- Maximum Pressure Drop: 15 psig (1.0 bar)
- pH Range, Continuous Operation^b: 2 – 11
- pH Range, Short-Term Cleaning (30 min.)^b: 1 – 12
- Maximum Feed Flow: 85 gpm (19 m³/hr)
- Maximum Feed Silt Density Index: SDI 5
- Free Chlorine Tolerance^c: <0.1 ppm

^a Maximum temperature for continuous operation above pH 10 is 95°F (35°C).

^b Refer to Cleaning Guidelines in specification sheet 609-23010.

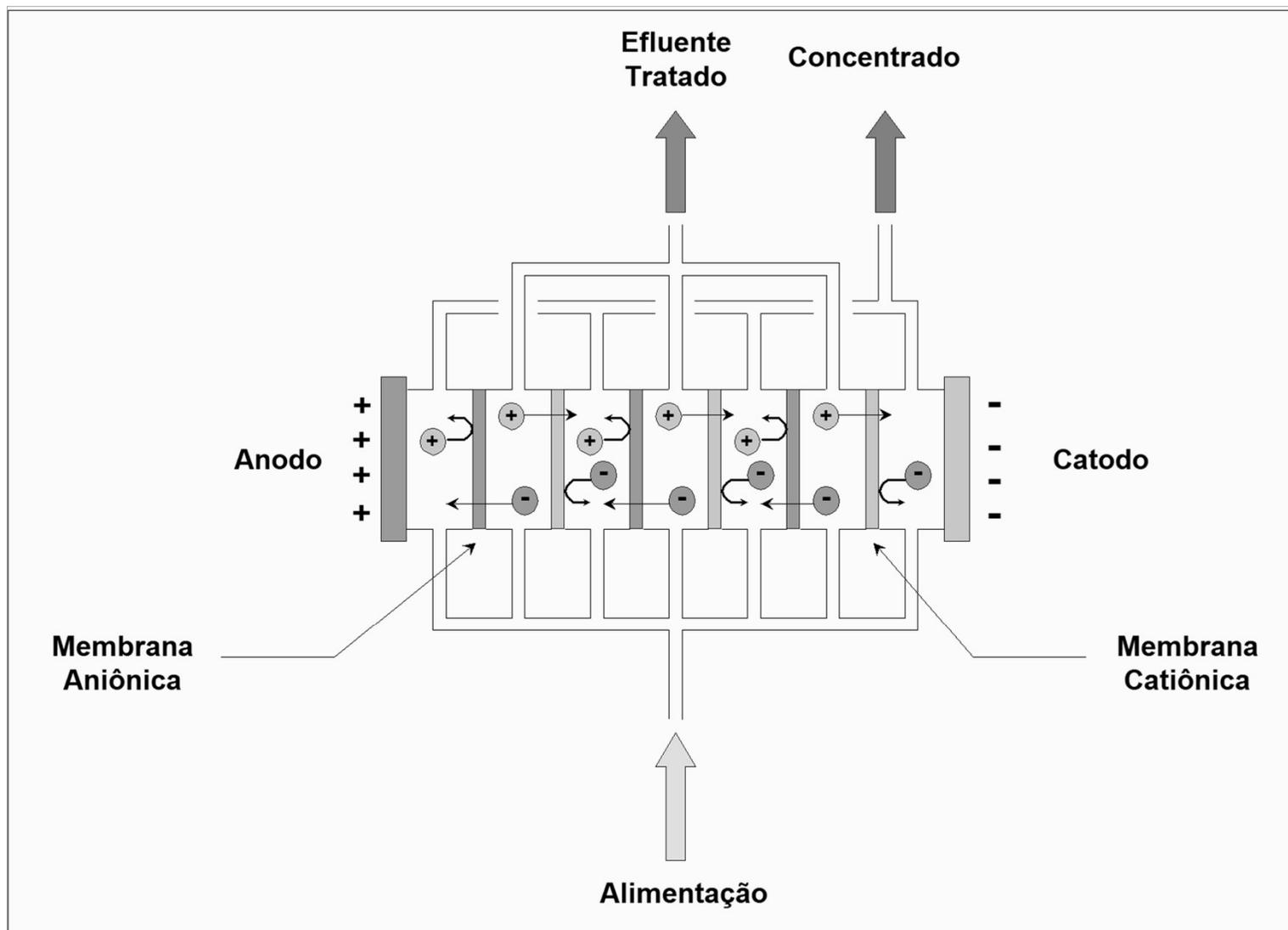
^c Under certain conditions, the presence of free chlorine and other oxidizing agents will cause premature membrane failure. Since oxidation damage is not covered under warranty, FilmTec recommends removing residual free chlorine by pretreatment prior to membrane exposure. Please refer to technical bulletin 609-22010 for more information.



Unidade de Osmose Reversa para Concentração de Leite em Indústria de Laticínios

Eletrodiálise

- Membranas com cargas elétricas são utilizadas para promover a separação de espécies iônicas;
- Neste caso utilizam-se membranas aniônicas e catiônicas dispostas alternadamente entre dois eletrodos



Representação Esquemática do Processo de Eletrodiálise

Eletrólise (cont.)

- Neste processo pode ocorrer a eletrólise da água, com consequente formação de H_2 e OH^- ;
- Em aplicações industriais centenas de pares de células são montadas em uma pilha, melhorando a eficiência do uso de energia;

Eletrodialise (cont.)

- Compostos orgânicos e não iônicos não são afetados, podendo até causar problemas à membranas;
- Compostos iônicos com baixa solubilidade podem precipitar na superfície das membranas.

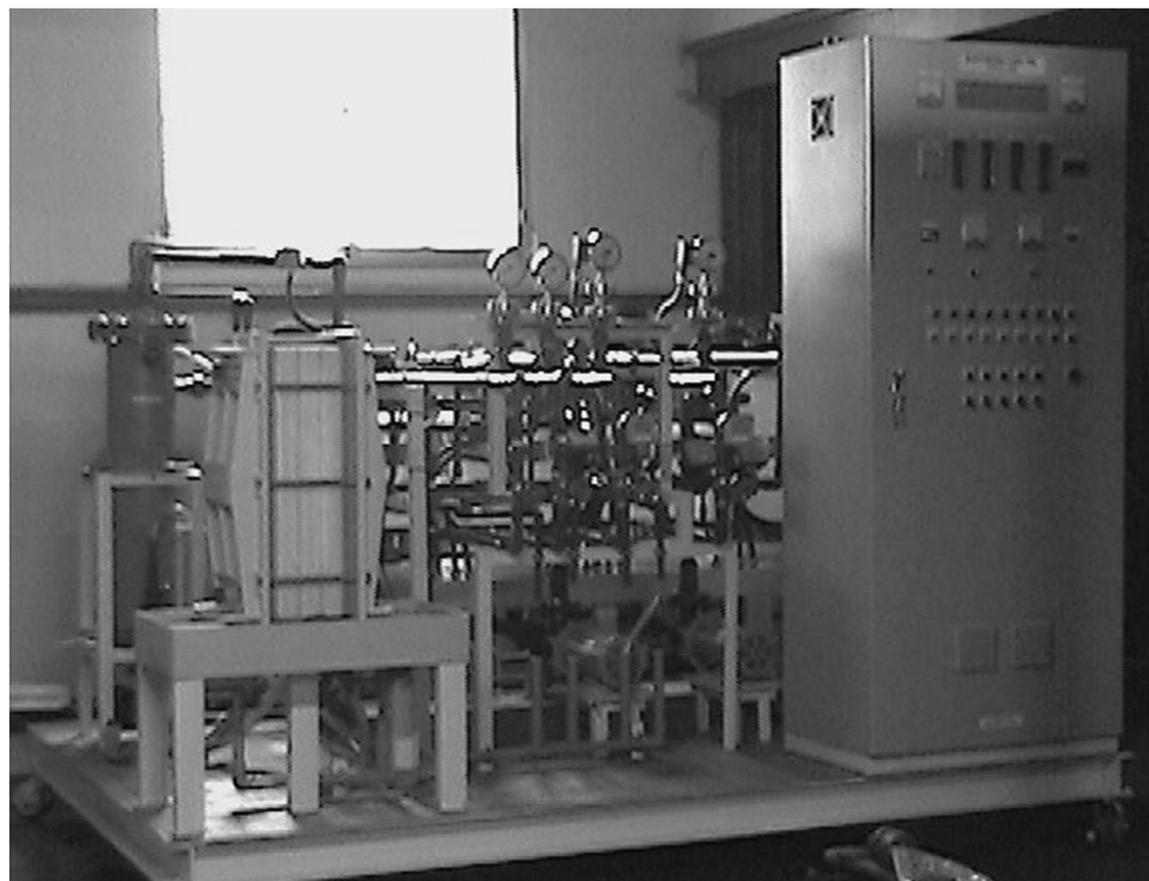
Eletrodiálise (cont.)

- Uma opção para reduzir o potencial de depósito é promover a inversão da polaridade dos eletrodos periodicamente;
- O fluxo osmótico interfere na eficiência do processo, no que diz respeito à produção de água purificada;
- Na eletrodiálise a densidade de corrente (mA/cm^2), é determinada pela tensão aplicada aos eletrodos e resistência total da pilha de membranas.

Eletrodiálise (cont.)

■ Aplicações:

- *Produção de água potável;*
- *Concentração de sais;*
- *Tratamento de efluentes;*
- *Obtenção de cloro e hidróxido.*



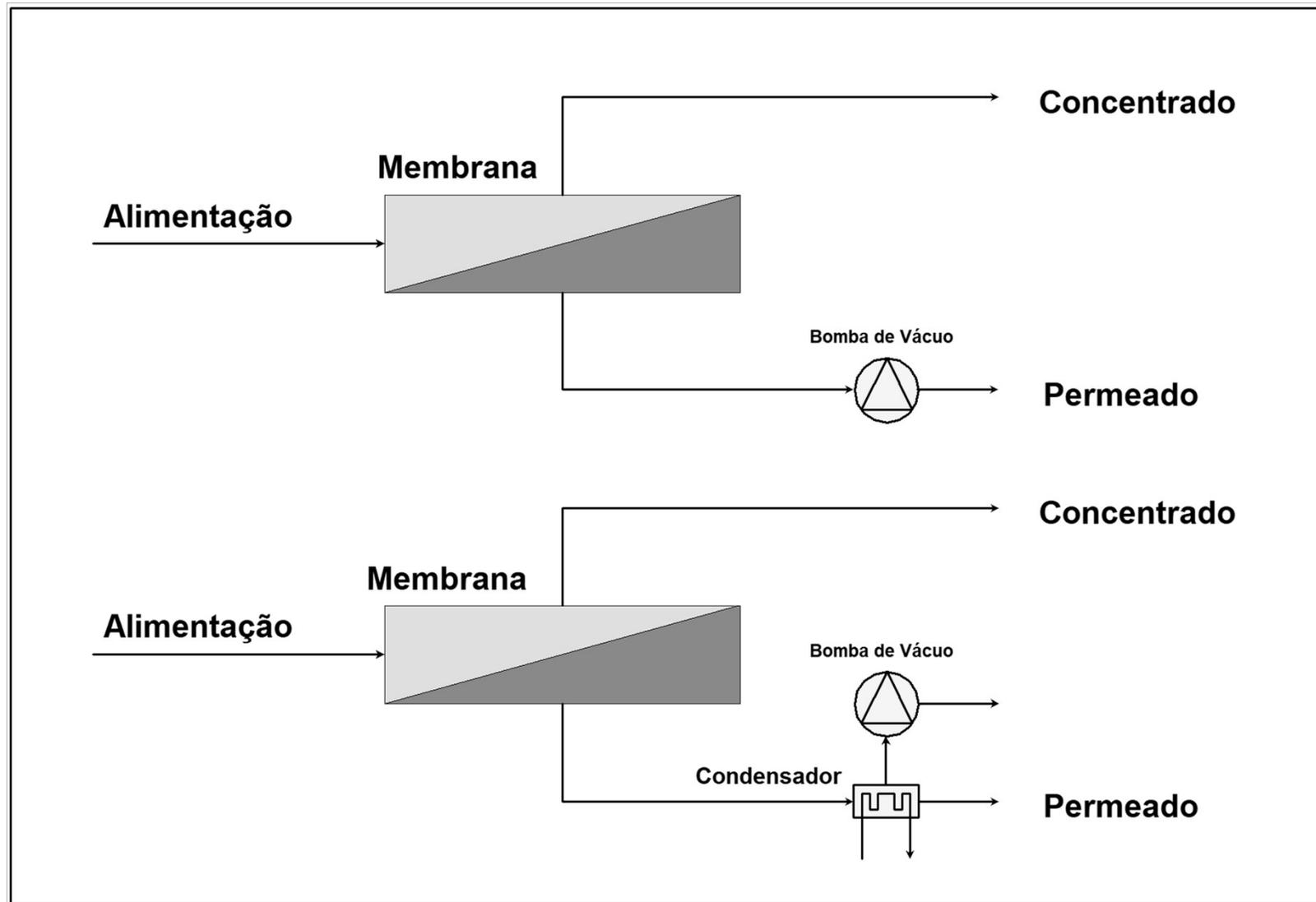
Unidade de Eletrodiálise

Pervaporação

- Processo utilizado para a separação seletiva de solventes, por meio da redução da pressão de vapor em um dos lados da membrana;
- O termo pervaporação resulta das principais etapas envolvidas no processo de separação:
 - *Permeação → dissolução e difusão de um dos componentes da solução através da membrana;*
 - *Evaporação → absorção de calor pelo componente, que passa para vapor após atravessar a membrana.*

Pervaporação (cont.)

- Para facilitar o mecanismo de transporte pode-se utilizar vácuo do lado do permeado, ou um gás de arraste.
- A pressão parcial do lado do permeado deve ser menor do que a pressão de saturação;



Arranjos do Processo de Pervaporação

Pervaporação (cont.)

- No processo de pervaporação e separação de gases é necessário utilizar membranas não porosas, embora membranas porosas possam ser utilizadas em algumas situações;
- As membranas podem ser hidrofílicas ou hidrofóbicas, dependendo do contaminante que se deseja separar;
- Geralmente considera-se como contaminante aquele que se apresenta em menor concentração na mistura;

Pervaporação (cont.)

- Membranas hidrofílicas são utilizadas para remover água de uma mistura;
- Membranas hidrofóbicas são utilizadas para remover solventes apolares de uma solução aquosa ou outros solventes polares;
- Pode-se utilizar a pervaporação para a remoção de compostos orgânicos voláteis da água;
- Este processo foi aplicado em escala industrial em 1982 na Alemanha e Holanda.

Extração à Vácuo

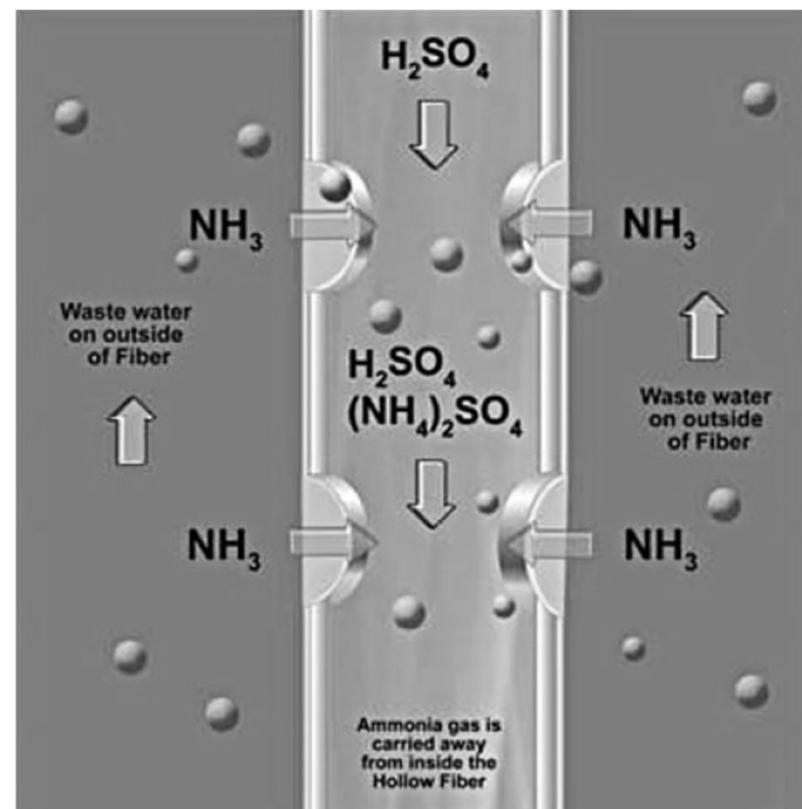
- É um processo que pode ser utilizado para a separação de gases ou compostos voláteis e semivoláteis de uma solução aquosa;
- Para se obter a separação utiliza-se vácuo e uma membrana com micro poros;
- As membranas apresentam uma grande área específica criando uma extensa superfície de contato;

Extração à Vácuo (cont.)

- Para esta operação são utilizadas membranas hidrofóbicas, com diâmetro de poro próximo de $0,1 \mu\text{m}$ e porosidade de 70%;
- Também podem ser utilizadas membranas não porosas;
- Por ser hidrofóbica os poros da membrana permanecem secos e preenchidos com gás ou vapor dos compostos que estão sendo removidos;

Extração à Vácuo (cont.)

- A vantagem da utilização de membranas não porosas está no fato de não haver potencial de penetração de líquido através da membrana;
- O processo de extração a vácuo pode ser utilizado para:
 - *Extração de gases da água;*
 - *Remoção de produtos voláteis;*
 - *Extração de amônia.*



Extração de Amônia:

Capacidade do sistema = $10 \text{ m}^3/\text{h}$;
Concentração de NH_3 = 1.100 mg/L ;
Eficiência de remoção = 95%

Atividade (Entrega via Moodle - 18/03)

- Considerando-se os processos de separação por membranas que utilizam a pressão hidráulica como força motriz, quais são as razões para existirem processos com diferentes capacidade de separação, considerando-se que a osmose reversa tem capacidade para separar qualquer contaminante? Apresente argumentos com fundamentos técnicos.