

Texto 4

WILLIAN FERREIRA DE SOUZA

Orientação: Prof. José Luis Pires Camacho

1. SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

Os processos de separação por membranas são um conjunto de técnicas que fazem uso do emprego de membranas artificiais para separação de misturas.

As tecnologias de separação por membranas beneficiaram o desenvolvimento de novos tipos de membranas mais seletivas e mais permeáveis e tornaram-se mais competitivas, às vezes substituindo os métodos clássicos de separação, como as destilações, sublimações e cristalizações.

Esses processos são caracterizados pelo fluxo tangencial da alimentação em relação à superfície da membrana e uma região de baixa pressão do lado do permeado, como esquematizado na imagem abaixo:



Processo	Fase 1	Fase 2	Força Motriz
Microfiltração	Líquido	Líquido	ΔP
Ultrafiltração	Líquido	Líquido	ΔP
Nanofiltração	Líquido	Líquido	ΔP
Osmose Reversa	Líquido	Líquido	ΔP
Pervaporação	Líquido	Gás	ΔP
Diálise	Líquido	Líquido	Δc
Eletrodialise	Líquido	Líquido	$\Delta \epsilon$
Termo-osmose	Líquido	Líquido	$\Delta T / \Delta p$
Destilação por Membrana	Líquido	Líquido	$\Delta T / \Delta p$

Onde:

ΔP : gradiente de pressão hidrostática

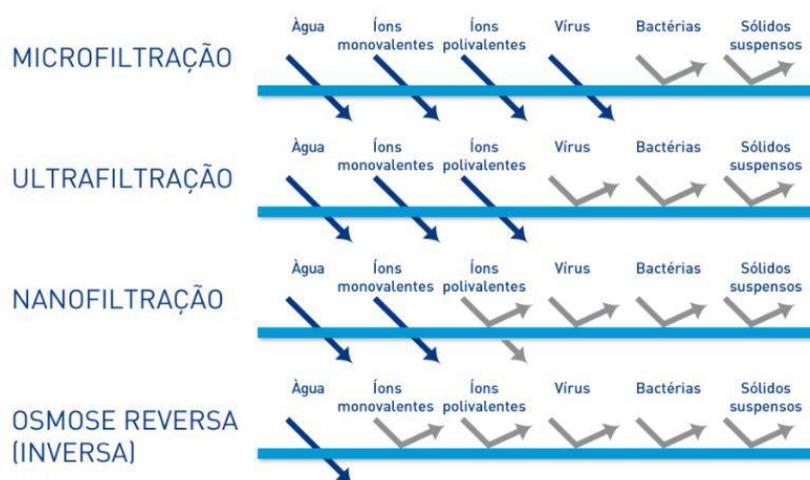
Δp : gradiente de pressão de vapor

Δc : gradiente de concentração

ΔT : gradiente de temperatura

$\Delta \epsilon$: gradiente de potencial elétrico

A imagem seguinte, ilustra alguns exemplos que nos ajudam a entender as dimensões de partículas retidas em cada um dos métodos de separação ditos acima.



Em na tabela a seguir podemos verificar em que ano, país, primeira aplicação e em que escala esses métodos de separação através de membranas foram concebidos pela primeira vez.

Processos	Escala	Ano	País	Aplicação
Microfiltração	Laboratorial	1920	Alemanha	Bioquímica
Ultrafiltração	Laboratorial	1930	Alemanha	Bioquímica
Diálise	Laboratorial	1950	Holanda	Hemodiálise
Eletrodialise	Industrial	1955	Estados Unidos	Dessalinização
Osmose Reversa	Industrial	1960	Estados Unidos	Dessalinização
Ultrafiltração	Industrial	1960	Estados Unidos	Concentração de Macromoléculas
Destilação por Membrana	Laboratorial	1981	Alemanha	Concentração de soluções aquosas
Pervaporação	Industrial	1982	Alemanha/Holanda	Desidratação de solventes orgânicos

2.MICROFILTRAÇÃO

Os processos de filtração em geral, possui como força motriz, o gradiente de pressão, ou seja, os ambientes separados pela membrana precisam estar com pressões diferentes para que a “solução concentrada” seja forçosamente empurrada contra a membrana, que tem a função de reter materiais de dimensões maiores do que o tamanho de seus poros. A Microfiltração (MF) é um processo de separação por membranas, através de uma diferença de pressão, de partículas de 10 a 0,1 μm (micrômetros). A MF é comumente empregada em indústrias de bebidas para remoção de microrganismos, como bactérias e protozoários, além de sólidos suspensos. Seu uso é muito comum para fins de clarificação de cervejas, vinhos, sucos e caldos de fermentação; além de remover microrganismos patogênicos em estações de tratamentos de águas e efluentes.

Os sistemas de MF, normalmente, operam com pressões variando entre 0,3 bar e 1,7 bar. E os valores típicos de vazão de água através da membrana é de no máximo 70 L/h por metro quadrado de membrana.

3.ULTRAFILTRAÇÃO

Na Ultrafiltração (UF) são removidas macromoléculas cujos diâmetros variam entre 10 e 200 Å (angstroms), ou seja, o processo de UF é capaz de reter partículas da dimensão de 10^{-8} metros, o que garante separar, por exemplo, vírus e proteínas.

Algumas aplicações de UF por membranas são: separação de emulsões óleo-água, concentração de partículas de látex, concentração de plasma em sangue, fracionamento e separação de proteínas, recuperação de soro de leite em fabricação de queijos, recuperação de vernizes e pigmentos de cadeia comprida, etc.

Na indústria alimentícia, no ramo dos laticínios, a UF substitui a evaporação e a separação centrífuga nos tradicionais processos de separação do soro e proteínas do leite em fabricações de queijo. Com o uso da membrana, obtém-se maior economia de energia, maior rendimento e maiores valores nutritivos. O mesmo princípio é aplicado em sucos clarificados, onde o emprego da UF promove maior aproveitamento dos nutrientes e propriedades da fruta, como no caso das frutas cítricas e ricas em vitamina C.

Tanto para Ultrafiltração (UF) e Microfiltração (MF) é feito o emprego de membranas porosas. Os sistemas de UF normalmente operam com pressões variando entre 0,7 bar a 6,9 bar. E os valores típicos de vazão de água através da membrana se situam entre 25 L/h a 50 L/h, por metro quadrado de membrana.

4.NANOFILTRAÇÃO

A Nanofiltração (NF) é um processo transicional entre a Ultrafiltração (UF) e a Osmose Reversa (OR). Nela, são removidas moléculas da ordem de nanômetro (por isso o nome), ou seja, partículas com diâmetros de 10^{-9} metros. Isso é o suficiente para reter moléculas com massa molecular de 200g/mol e íons bivalentes como cálcio e magnésio.

Assim como na Osmose Inversa, a NF faz uso de membranas densas, e por isso o mecanismo de separação na NF, não é apenas o da filtração por diferença de pressão, mas também se faz presente, a difusão e solubilidade das espécies envolvidas. Neste caso, a pressão osmótica começa a influir sobre o fluxo de permeado através da membrana.

As mais convencionais aplicações de Nanofiltração são em operações de abrandamento de águas, recuperação de lactose e açúcares em biorreatores, redução de teor de sais em alimentos e bebidas, dessalinização de tintas e vernizes, concentração de antibióticos, dentre outros.

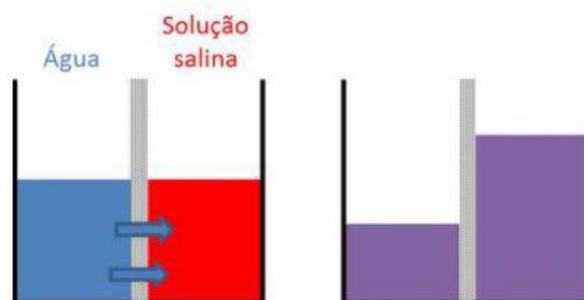
Os sistemas de UF normalmente operam com pressões variando entre 5 bar a 35 bar. E os valores típicos de vazão de água através da membrana se situam entre 20 L/h a 30 L/h, por metro quadrado de membrana.

5.OSMOSE INVERSA

O processo de separação por Osmose Reversa ou Inversa (OR) baseia-se no fenômeno natural de osmose, ou seja, na passagem de um solvente (normalmente água) através de uma membrana semipermeável seletiva, de uma solução mais diluída para uma solução mais concentrada. Neste processo, a membrana separa dois ambientes (o mais concentrado e o mais diluído), e a transferência de massa entre os ambientes é controlada pelo gradiente de potencial químico.

Na Osmose Reversa, um solvente é separado de um soluto de baixa massa molecular através de uma membrana permeável ao solvente e impermeável ao soluto. Isso acontece devido a aplicação de uma grande pressão sobre a fase concentrada, o que contraria o fenômeno de osmose natural.

Osmose regular



Osmose inversa



Na OR, é possível reter partículas menores que 10 Å (angstroms), ou seja, partículas com dimensões da ordem de grandeza de 10^{-10} metros. Isso já é suficiente para realizar a separação de íons. Por isso, algumas das aplicações da Osmose Reversa (OR) envolvem concentrações de soluções salinas, produções de produtos químicos para uso hospitalar para garantia de pureza máxima, dessalinização da água do mar e desmineralização de águas para uso em caldeiras, por exemplo. Geralmente a pressão utilizada nestes sistemas variam entre 4 bar e 80 bar.

E os valores típicos de vazão de água através da membrana se situam entre 15 e 25 L/h por metro quadrado de membrana.

6.PERVAPORAÇÃO

A Pervaporação é o processo de separação por membranas no qual um componente de uma mistura líquida é separado devido sua vaporização e permeação seletiva em uma membrana densa (não porosa). Logo, a força motriz para este processo de transferência de massa é o gradiente de pressão de vapor dos solutos. Diferentemente de outros processos envolvendo separação por membranas, na pervaporação há mudança de fase, pois o permeado atravessa a membrana na fase vapor. Usualmente são utilizadas baixas pressões do lado da mistura permeada.

A pervaporação se mostra bastante eficiente para separar misturas azeotrópicas, retirar impurezas orgânicas de uma solução aquosa, secar compostos orgânicos como desidratação de álcoois, eliminação de compostos orgânicos voláteis na água, dentre outros.

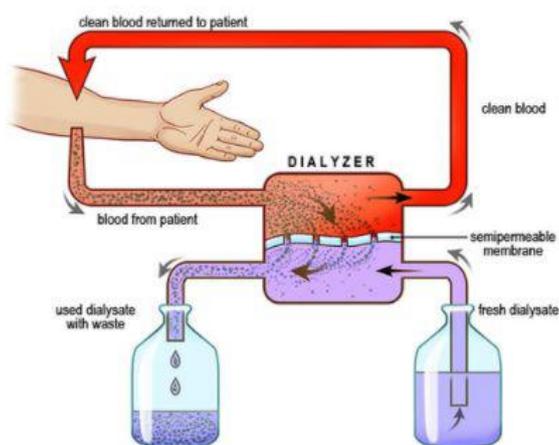
A escolha do tipo de membranas é ainda mais crucial na pervaporação.

Membranas hidrofílicas são utilizadas para remover água da mistura e membranas hidrofóbicas são utilizadas para remover solventes apolares e compostos orgânicos voláteis de soluções aquosas.

7. DIÁLISE

A Diálise é um processo de separação por membranas entre duas fases líquidas, pautada pela diferença de concentração entre as soluções. A diálise trabalha com os princípios de difusão e ultrafiltração de fluido através de uma membrana semipermeável.

A diálise é usada para uma ampla variedade de aplicações, dentre elas, dessalinização de soluções aquosas, estudos de drogas e fármacos, crescimento e alimentação de células, purificação de vírus e tratamento de sangue, este último inclusive, é conhecido como Hemodiálise, procedimento que substitui o funcionamento dos rins para pacientes com deficiência e/ou falência renal, cujo o esquema a seguir exemplifica o funcionamento.

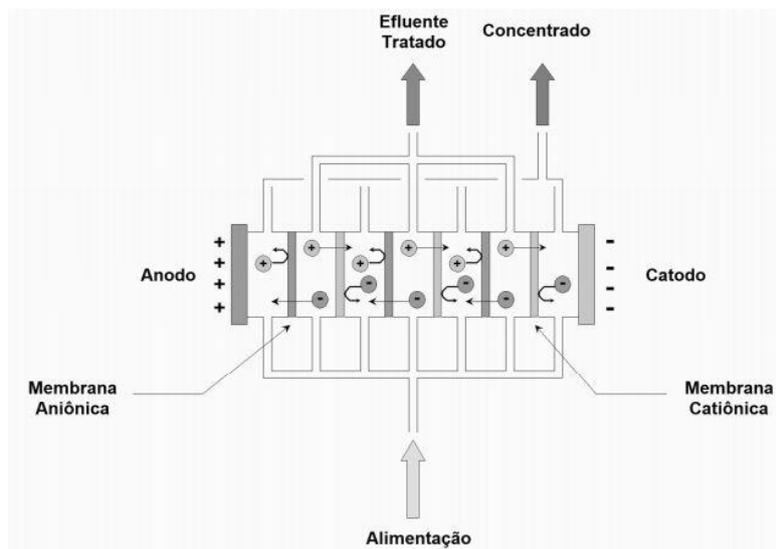


8. ELETRODIÁLISE

A eletrodiálise (ED) é usada para transportar íons de sal de uma solução através de membranas de troca iônica para outra solução sob a influência de uma diferença de potencial elétrico aplicada. Isso é feito em uma configuração chamada célula de eletrodiálise. A célula consiste em um compartimento de alimentação (diluído) e um compartimento de concentrado (salmoura) formado por uma membrana de troca aniônica e uma membrana de troca catiônica colocada entre dois eletrodos. Em quase todos os processos práticos de eletrodiálise, múltiplas células de eletrodiálise são organizadas em uma configuração chamada pilha de eletrodiálise, com membranas de troca catiônica e aniônica alternadas formando as múltiplas células de eletrodiálise. Os processos de eletrodiálise são diferentes das técnicas de destilação e outros processos baseados em membrana (como osmose reversa) em que as espécies dissolvidas são movidas para longe do fluxo de alimentação em vez do reverso. Como a quantidade de espécies dissolvidas na corrente de alimentação é muito menor do que a do fluido, a eletrodiálise oferece a vantagem prática de uma recuperação de alimentação muito maior em muitas aplicações. Uma característica da eletrodiálise importante de se relatar, é que por se tratar de soluções aquosas submetidas à cargas elétricas, poderá ocorrer a eletrólise da água, com conseqüente formação de gás hidrogênio e íons OH^- . Outro possível inconveniente da eletrodiálise é o fato de íons com baixa solubilidade podem participar na superfície das membranas.

As membranas empregadas na ED devem possuir alta permissividade iônica, ou seja, a membrana deve deixar passar alguns íons mais facilmente do que outros, além de uma boa resistência química, pois poderá operar com valores de pH muito extremos e reagentes oxidantes, além do material da membrana possuir uma baixa resistência elétrica. Esses fatores garantem um melhor desempenho e vida útil das membranas na Eletrodiálise.

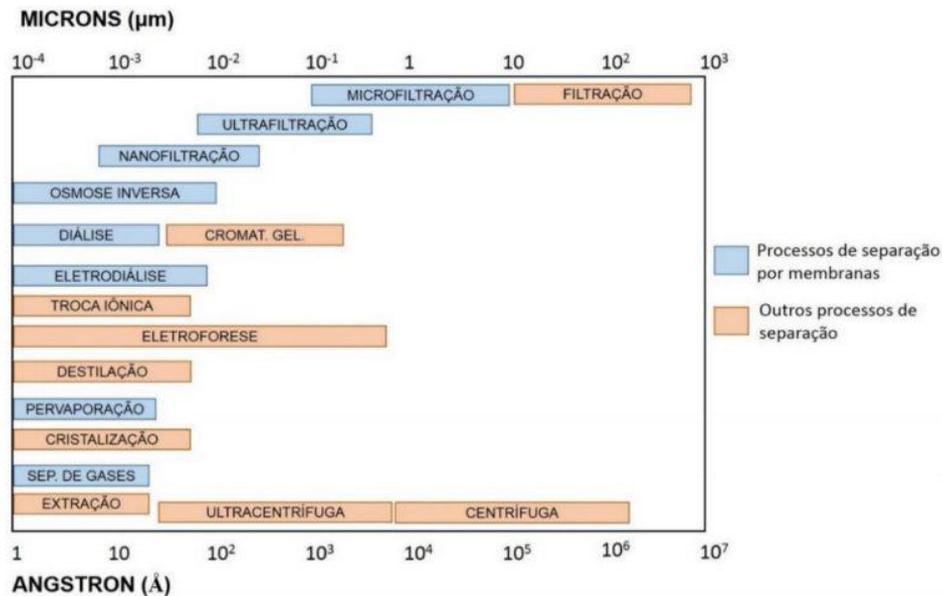
Na ED, a quantidade de íons transportados através da membrana é diretamente proporcional à densidade de corrente aplicada. Das principais aplicações desta técnica, destaca-se a produção de água potável, concentrações de sais, tratamento de efluentes e obtenção de cloro e hidróxido. Segue a representação esquemática do funcionamento de uma célula de eletrodiálise:



9. DESTILAÇÃO POR MEMBRANA

A Destilação por Membranas (DM) é um processo de separação conduzido termicamente no qual apenas moléculas de vapor transferem-se através de uma membrana hidrofóbica porosa do lado de alimentação/concentrado e são coletadas, após condensação, no lado permeado/destilado. Isto é, uma diferença de temperatura através das superfícies da membrana induz a diferença de pressão de vapor em ambos os lados. Durante o processo de separação, a fase vapor é mantida dentro dos poros da membrana. A natureza da força motriz e a característica hidro-repelente da membrana rejeitam teoricamente 100% dos solutos não voláteis, como macromoléculas, espécies coloidais, íons inorgânicos e outros compostos não voláteis.

A destilação por membranas é um processo de separação relativamente novo e ainda não é vastamente utilizado industrialmente, mas é outra possibilidade que a tecnologia de membranas fornece, aliando temperatura e pressão para separar misturas muito eficientemente.



10. MANUTENÇÃO E LIMPEZA

Ações de limpeza e manutenção das membranas em operação são necessárias e inevitáveis, pois haverá formação de depósitos e biofilmes na superfície da membrana impedindo-a de atuar como projetada. Uma membrana “suja” é dita polarizada, pois esta não está mais retendo ou deixando permear as partículas de interesse, reduzindo a eficiência e seletividade do processo de separação.

As interações entre soluto-membrana e soluto-soluto podem gerar formação de depósitos por adsorção física sobre a membrana ou por precipitação química.

Ambos fenômenos causam diminuição do fluxo de permeado, isso devido a formação de tortas sobre a membrana e/ou entupimento de poros.

Essas incrustações e depósitos na membrana podem ser minimizados realizando o projeto da instalação com o módulo de membranas, geometria, material da membrana e tamanho dos poros de modo mais conveniente. Pode ajudar bastante se a corrente de alimentação for pré-tratada antes de passar por um processo de separação por membranas.

A formação de biofilme é um problema crítico nos processos de separação por membranas, refere-se à formação de uma camada viscosa por sobre a membrana devido à adesão, acúmulo e crescimento de microrganismos, que encontram na superfície da membrana, um substrato.

A necessidade e frequência das operações de limpeza e sanitização das membranas são baseadas em parâmetros de operação do sistema como:

- Redução do fluxo de permeado;
- Aumento da perda de carga;
- Deterioração da qualidade do produto de interesse;
- Aumento na contagem de microrganismos;
- Redução da eficiência do processo de separação.

Operação de limpeza e sanitização da membrana muito frequentes reduzem a vida útil da membrana, ou tempo de campanha da membrana, isto reforça a necessidade de maior ênfase no pré-tratamento da alimentação e nas condições de operação da separação. A limpeza das membranas possui três objetivos:

- Limpeza física: remover partículas visíveis e outros materiais inconvenientes ao conjunto;
- Limpeza química: remover depósitos e incrustações;

- Limpeza biológica: eliminar microrganismos.

É comum considerar que a membrana está limpa quando o fluxo original é restabelecido, mas esta condição nem sempre é possível pois ocorre uma redução irreversível no fluxo, até que se atinja um valor estável.

Durante procedimentos de limpeza, podemos obter até 90% de remoção de sujeiras apenas com água limpa, e esse valor sobe ao realizarmos a limpeza química e sanitização, envolvendo detergentes, agentes oxidantes, redutores e soluções com pH extremos.

Todos esses reagentes e frequência de limpeza devem ser cautelosamente escolhidos de acordo com o tipo de membrana (material, módulo, espessura e tamanho de poros) e variáveis de processo (temperatura, pressão, propriedades da corrente de alimentação, etc).