

## 2

### Nanofiltração

#### 2.1.

#### Processos de Separação por Membranas (PSM)

Há algumas décadas, em adição aos processos clássicos de separação como filtração, centrifugação, destilação, troca iônica e extração por solvente, surgiu uma classe de processos que utiliza membranas como barreiras seletivas. As membranas podem ser definidas como barreiras seletivas ao transporte de matéria entre duas fases, restringindo, total ou parcialmente, o transporte de massa ou de espécies químicas presentes nas fases, tendo como forças motrizes os gradientes dos potenciais químico e elétrico, os quais contemplam as principais forças envolvidas, ou seja, gradientes de pressão, concentração, temperatura ou elétrico (Figura 2.1).

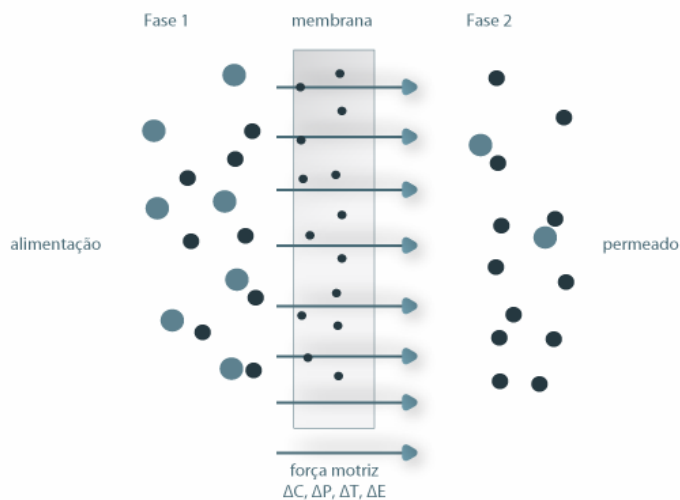


Figura 2.1: Representação esquemática de separação de sistema bifásico por uma membrana (adaptado de Mulder, 1991) [43].

O desenvolvimento das operações de separação por membranas e suas aplicações industriais é recente, surgiu na década de 60 do século passado, apesar de já haver estudos de fenômenos envolvendo membranas há mais de um século. A partir dos anos 70, surgiu uma geração de membranas que atualmente domina o mercado, à

base de diversos polímeros sintéticos. A utilização de polímeros de maior resistência química e mecânica resultou em membranas mais eficientes e de vida útil mais longa, consolidando os processos de separação por membranas como uma nova e competitiva classe de operações de separação [1]. Atualmente, os PSM têm sido utilizados nos mais diferentes setores de atividade da indústria devido a algumas vantagens que os permitem competir com as técnicas convencionais de separação, como boa seletividade e padronização industrial que proporciona boa flexibilidade no uso de membranas e nas ampliações das unidades [2].

Os PSM podem ser classificados de acordo com a força motriz utilizada no processo. Considerando que o potencial químico é função da pressão, concentração e temperatura e que a maioria dos PSM ocorre em condições isotérmicas, o gradiente de potencial químico é expresso em termos do gradiente de pressão, concentração ou pressão parcial de acordo com a seguinte equação:

$$\mu_i = \mu_o + RT \ln a_i + V_i P \quad 2.1$$

onde:

$\mu_i$  = potencial químico da espécie i;

$\mu_o$  = potencial químico de referência;

R = constante universal dos gases;

T = temperatura absoluta;

$a_i$  = atividade química da espécie i;

P = pressão;

$V_i$  = volume molar da espécie i [16].

As técnicas mais utilizadas comercialmente são as que utilizam o gradiente de pressão como força motriz. Os 4 tipos de PSM em fase líquida que utilizam a diferença de pressão como força motriz concentram, fracionam e purificam soluções diluídas e são caracterizados em função da natureza e do tipo de solutos, se diferindo pelas massas e tamanhos moleculares das substâncias de interesse ou contaminantes a serem separados da solução. São eles, na ordem inversa de

tamanho dos poros: MF, UF, NF e OI. A Tabela 2.1 apresenta as características mais importantes dos PSM: tipos de força motriz, mecanismos de ação e exemplos de aplicação [9]. A NF se caracteriza pela separação de sais multivalentes e solutos orgânicos de massa molecular maior que 500 Dalton (1 Dalton =  $1,6605 \cdot 10^{-24}$ g, unidade de massa atômica – u.m.a. - definida para ser 1/12 da massa de um átomo de carbono 12), sendo um processo movido por gradiente de pressão com características de tamanho de poros, fluxos permeados e pressão de operação que a posicionam entre a UF e a OI. Apesar do termo nanofiltração não ter sido utilizado até a metade dos anos 1980, essas membranas já existiam nos anos 1960, sendo caracterizadas como OI aberta, OI/UF intermediária, OI seletiva ou UF fechada [17].

Tabela 2.1: Características mais relevantes dos processos de separação por membranas [36].

Processo	Força motriz ( $\delta p - \delta \pi^{**}$ )	Diâmetro de poros ( $\mu\text{m}$ )	Principal mecanismo de ação	Material retido	Material permeado	Aplicações
Microfiltração (MF)	Gradiente de pressão 0,5 – 2 atm	0,09 - 10	Exclusão por tamanho	Material em suspensão, bactérias 0.1 – 10 $\mu\text{m}$ *MM > 5000 Da	Água e sólidos dissolvidos	- Clarificação de vinho e cerveja - Esterilização bacteriana
Ultrafiltração (UF)	Gradiente de pressão 1 – 7 atm	0,004 – 0,01	Exclusão por tamanho	Colóides, macromoléculas MM > 2000 Da	Água, sais e moléculas de baixa MM	-Concentração de proteínas - Recuperação de pigmentos - Recuperação de óleos
Nanofiltração (NF)	Gradiente de pressão 5 – 40 atm	0,001 – 0,005	Exclusão por tamanho /Difusão	Moléculas de MM média entre 500 e 2000 Da	Água, sais monovalentes e moléculas de baixa MM	- Purificação de proteínas - Separação de compostos orgânicos e sais divalentes - Dessulfatação de água marinha
Osmose inversa (oi)	Gradiente de pressão 10 – 80 atm	< 0,002	Difusão	Material solúvel ou em suspensão	Água (solvente)	dessalinização de águas - concentração de sucos desmineralização da água

\*MM = massa molecular; \*\* $\Delta\Pi$  = diferença de pressão osmótica

Na segunda metade dos anos 1980, os aumentos no fluxo permeado, seletividade e estabilidade das membranas de NF foram responsáveis pelo incremento de sua aplicação. Nesta época, o termo Nanofiltração foi introduzido pela Filmtec para membranas com seletividade a solutos não carregados com diâmetros de aproximadamente  $10 \text{ \AA}$  ou  $1 \text{ nm}$  [38]. Enquanto através da OI é possível remover moléculas dissolvidas, na faixa de  $0,0001\mu\text{m}$  ( $1 \text{ \AA} = \text{ångström} = 10^{-10} \text{ m}$ ), a NF remove partículas na faixa de  $0,001\mu\text{m}$  ( $1\text{nm}$ ) e é utilizada em aplicações onde a passagem parcial de minerais é desejada e o nível de sólidos dissolvidos a serem removidos é menor do que aquele tipicamente encontrado em águas salobras e marinhas. Utilizando a NF é possível remover parcialmente elementos de dureza, como cálcio e magnésio, microorganismos, como bactéria e vírus, cor e compostos orgânicos que podem gerar hidrocarbonetos clorados, pesticidas, entre outros [1, 16, 39, 40, 41, 42].

No Brasil, a NF é muito utilizada como opção para o tratamento de fluidos de injeção na indústria do petróleo em Unidades de Remoção de Sulfatos (URS). A finalidade dessas unidades é reduzir os teores de sulfatos mantendo os níveis de salinidade total, naturalmente presentes na água do mar, para utilizá-la como água de injeção. Assim, evitam-se os efeitos maléficos do sulfato, como a proliferação de bactérias sulfato-redutoras - responsáveis pela formação do gás sulfídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ) de elevada toxicidade e corrosividade – e a incrustação de sais de sulfato na tubulação dos poços. Além disso, evita-se também o inchamento das argilas e a obstrução do meio poroso no reservatório causada pela ausência de salinidade na água de injeção. Isto é possível, graças à capacidade da NF de rejeição elevada ao sulfato e baixa rejeição aos íons monovalentes como cloreto, sódio e potássio [16, 17].

## 2.2.

### **Características Estruturais das Membranas de Nanofiltração**

A membrana determina as propriedades de transporte para os diferentes componentes de uma mistura no processo de separação. Os materiais que

constituem as diferentes partes das membranas desempenham um papel determinante nas suas principais propriedades:

- permeabilidade,
- seletividade e
- resistências mecânica, térmica, química e à colmatação.

Na década de 1970, os materiais mais utilizados em membranas de NF eram o acetato de celulose e outros ésteres celulósicos, mas sua baixa estabilidade química e física limitava a aplicação industrial. Após 1975, o desenvolvimento das membranas de NF se concentrou em outros materiais, resultando na segunda geração de membranas de NF, baseada em membranas compostas não celulósicas. As membranas sintéticas são preparadas a partir de dois tipos de materiais: polímeros orgânicos e inorgânicos, à base de metais ou materiais cerâmicos, como óxidos de zircônio, alumínio ou titânio [43]. Apesar das membranas inorgânicas ou cerâmicas apresentarem maior vida útil, as membranas orgânicas constituídas por polímeros orgânicos sintéticos, como poliamidas, poliacrilonitrilas, polissulfonas, policarbonatos e poliimidas, são as mais utilizadas em NF devido a maior versatilidade para obter diferentes morfologias, maior disponibilidade comercial e por apresentarem custo significativamente menor [7, 17, 41].

Em termos de morfologia, as membranas podem ser classificadas em duas categorias: densas, que não possuem poros e a permeação dos componentes ocorre através de espaços intermoleculares na matriz do material, e porosas. As características da superfície que está em contato com a solução é que definem sua classificação. Tanto as membranas densas quanto as porosas podem ser simétricas ou isotrópicas, ou seja, apresentar as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura; ou ainda anisotrópicas ou assimétricas, de segunda geração, quando possuem uma camada seletiva superior fina (pele), densa ou com poros muito pequenos, suportada por um substrato poroso (Figura 2.2). A pele é responsável pela seletividade da membrana e o substrato proporciona resistência mecânica à pele e pouca resistência ao transporte. Quando a pele e o substrato são formados do mesmo material, a membrana é dita anisotrópica integral, caso contrário, classifica-se de anisotrópica composta.

As membranas de terceira geração, constituídas por membranas anisotrópicas compostas, onde o material do filme ou pele difere do polímero utilizado no suporte, dominam amplamente o mercado de NF através das membranas com pele de poliamida aromática e suporte de polissulfona (*TFC-Thin Film Composite*). A empresa americana FilmTech Corporation (Dow Chemicals) foi um dos primeiros usuários do termo NF para descrever a sua série de membranas compostas comerciais, mercado atualmente dominado pelas companhias GE e Koch, além da própria Dow [44, 45].

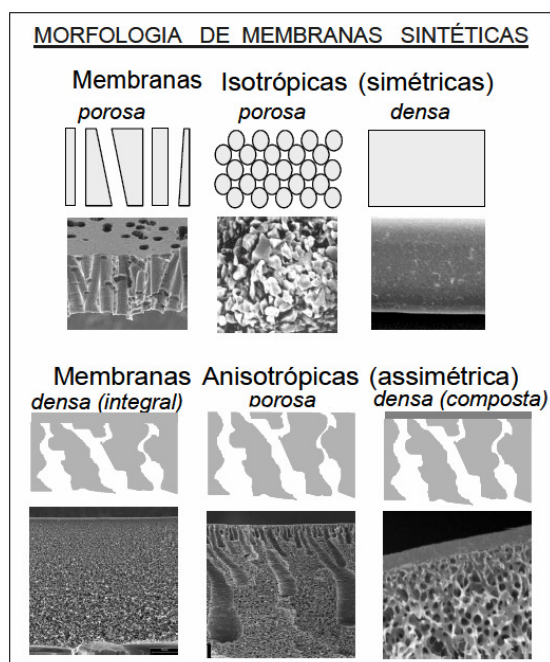


Figura 2.2: Representação esquemática e fotomicrografias ilustrativas das principais morfologias encontradas nas seções transversais de membranas sintéticas, reprodução [37].

As membranas de NF apresentam espessura de cerca de 1mm, sendo entre 0,1-0,5 $\mu$ m da pele, 10-50 $\mu$ m do suporte poroso e 0,1-1mm da base de reforço em tecido, e poros superficiais com diâmetro entre 0,001-0,005 $\mu$ m [7]. As três camadas que formam as membranas utilizadas em URS são: uma camada ultrafina de poliamida (0,2  $\mu$ m), uma camada intermediária de polissulfona (40  $\mu$ m) e uma base de poliéster (120  $\mu$ m), conforme mostra a Figura 2.3 [46].

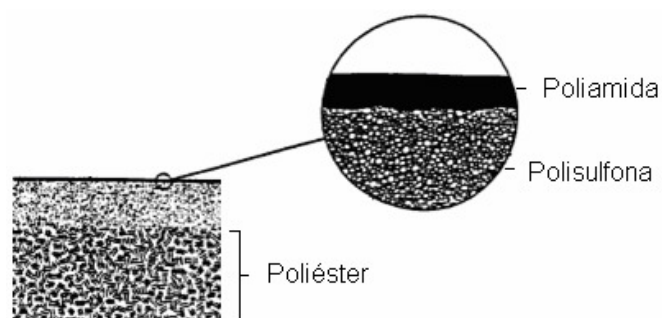


Figura 2.3: Fotomicrografias representativas das diferentes camadas de membranas de NF [47].

## 2.3.

### Modos de Operação

A Figura 2.4 mostra as 3 correntes envolvidas nos PSM: alimentação, permeado e retido ou concentrado. Os sistemas de NF possuem modos de operação classificados de acordo com a direção do fluxo de alimentação em relação à membrana, podendo ser operados em fluxo cruzado ou tangencial (*cross-flow filtration*), ou ainda na operação clássica de filtração frontal ou em fluxo direto (*dead-end filtration*), apresentados esquematicamente na Figura 2.5.

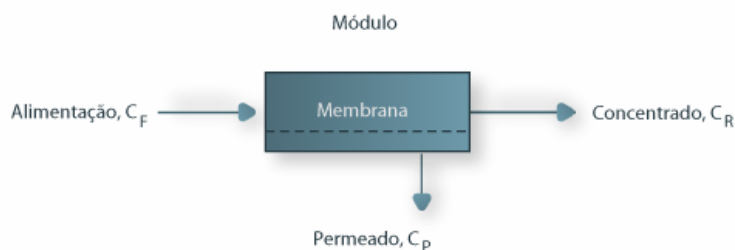


Figura 2.4: Representação das correntes do processo de NF.

No modo clássico de operação em fluxo frontal, a corrente de alimentação é pressionada perpendicularmente sobre a membrana. O fluxo permeado passa pela

membrana e os solutos são retidos, acumulando-se próximo à superfície da membrana, onde ocorre a formação de uma torta.

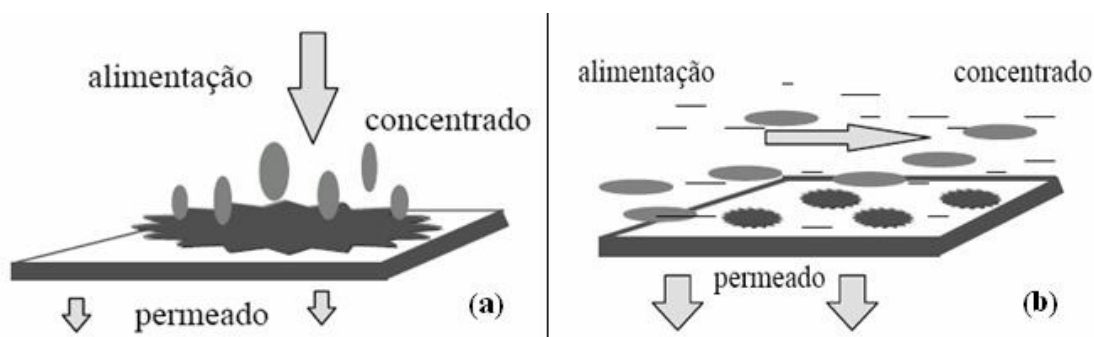


Figura 2.5: Representação esquemática dos diferentes modos de operação do processo de NF: (a) filtração frontal; (b) filtração tangencial [48].

No modo de filtração tangencial, a solução escoia paralelamente à superfície da membrana enquanto o permeado é transportado transversalmente à mesma, minimizando o acúmulo de soluto na superfície [45]. É o modo mais utilizado em sistemas industriais de NF, como no caso do processo de dessulfatação da água do mar, com esquema de fluxo ilustrado pela Figura 2.6.

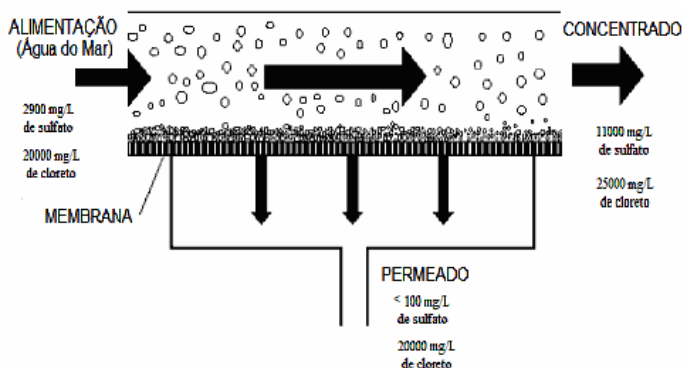


Figura 2.6: Esquema de fluxo de alimentação e correntes geradas no processo de dessulfatação da água do mar por NF [46].

## 2.4.

### Módulos de Permeação

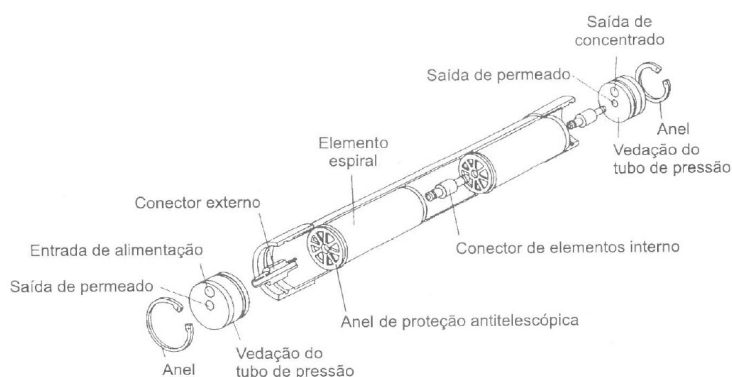


O módulo de permeação é o elemento básico de um PSM que proporciona a estrutura necessária para viabilizar a sua operação. As membranas são condicionadas no interior de elementos ou cartuchos para maximizar a superfície da membrana por volume de módulo, evitar a contaminação do permeado com o material do concentrado e limitar o acúmulo de material retido, além de permitir a limpeza eficiente da membrana, ter baixo volume morto e simplicidade de manuseio [44].

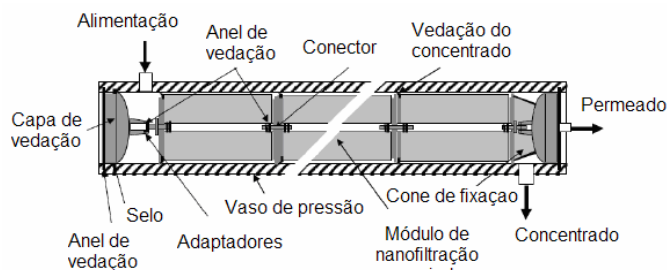
O módulo contém os seguintes itens:

- membranas;
- canais de alimentação e remoção do permeado e concentrado; e
- estruturas de suporte da pressão aplicada ao sistema.

Apesar de existirem também tipos de módulos de fibras ocas, tubulares e de placa-quadro, os mais utilizados para NF são membranas planas condicionadas em módulos espirais. Os módulos em espiral são constituídos por conjunto de tubos ou vasos de pressão construídos normalmente com plástico reforçado com fibra de vidro e de elementos ou cartuchos de membranas em espiral inseridos em série no interior do tubo ou vaso de pressão e conectados internamente como ilustra a Figura 2.7. O concentrado do primeiro cartucho torna-se a alimentação do segundo, e assim sucessivamente. Os tubos coletores de permeado são conectados pelos conectores de elementos internos. O tubo ou vaso de pressão, que normalmente aloja até seis cartuchos, garante rigidez ao conjunto de membranas, mantém a forma do cartucho sob os esforços durante a operação e o protege no manuseio e instalação [49].



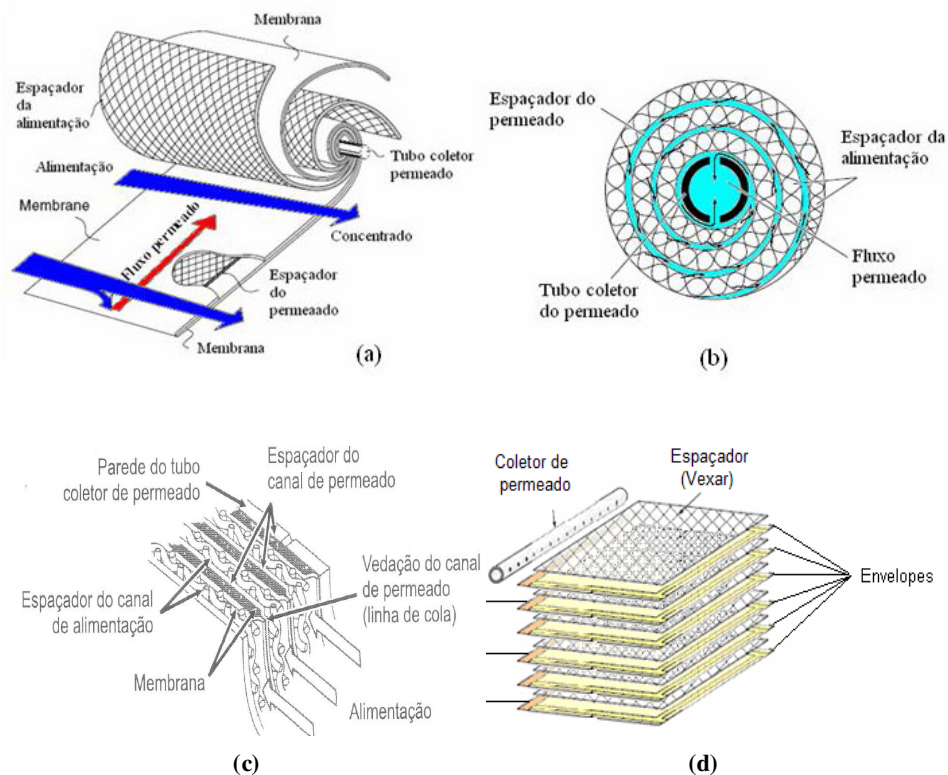
(a)



(b)

Figura 2.7: (a) Seção transversal de um módulo de permeação [44]; (b) Vaso de pressão contendo sistema de três cartuchos [46].

Cada cartucho consiste de pacote de membranas planas e espaçadores enrolados em volta de um tubo central coletor de permeado. As membranas ficam dispostas entre dois espaçadores e este conjunto está fixado e enrolado em torno do tubo coletor do permeado perfurado (Figura 2.8). Em operação, a alimentação entra no cartucho pelos canais dos espaçadores de alimentação e saem pelo lado oposto como concentrado. Uma parte da alimentação permeia através da membrana e sai pelo tubo coletor de permeado.



(c)

(d)

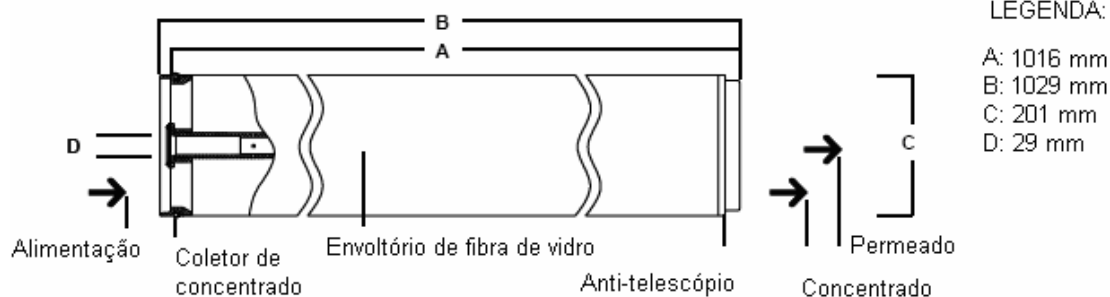
Figura 2.8: (a) Elemento de membranas em espiral; (b) seção transversal do módulo; (c) detalhe da disposição de canais de alimentação e permeado; (d) esquema com envelopes de membranas abertos. Adaptados de [46, 48].

As dimensões padrão de um cartucho industrial para dessulfatação são: 40 polegadas (1 m) de comprimento e 8 polegadas (20 cm) de diâmetro, contendo 30 envelopes com 2 membranas cada (Figura 2.9).

Apesar das limitações devido a elevada perda de carga e baixa tolerância a materiais em suspensão presentes na corrente de alimentação, ainda assim, os menores custos de reposição, simplicidade de instalação e facilidade de manutenção tornam o módulo em espiral um padrão de sistemas industriais para tratamento de água por NF. Seu formato proporciona ganho de produtividade com a elevada superfície de contato, enquanto que os espaçadores reduzem a colmatção e aumentam a eficiência da limpeza [48].



(a)



(b)

Figura 2.9: (a) Elemento ou cartucho comercial de membranas utilizado em módulos em espiral no processo de dessulfatação da água do mar; (b) Desenho do cartucho [46].

## 2.5.

### Configurações Industriais

Os sistemas de NF consistem de blocos modulares configurados para atender aos requisitos de produtividade e qualidade de produto. Uma configuração típica de NF para tratamento de água salobra contém dois ou mais estágios em série, com cada estágio contendo vasos de pressão em paralelo (Figura 2.10). Cada vaso de pressão acomoda, usualmente, 6 elementos ou cartuchos em espiral. Para compensar a queda no fluxo do concentrado na direção axial, o sistema é desenhado para que o número de vasos caia de um estágio para o outro – sistema em cascata cônica [50]. A configuração dos módulos em espiral deve considerar os seguintes limites: a) máximo de fluxo por elemento para evitar uma elevada perda de carga axial; b) mínimo de fluxo por elemento para controlar a polarização de concentração; e c) máximo de recuperação de fluxo para minimizar a colmatção [51].

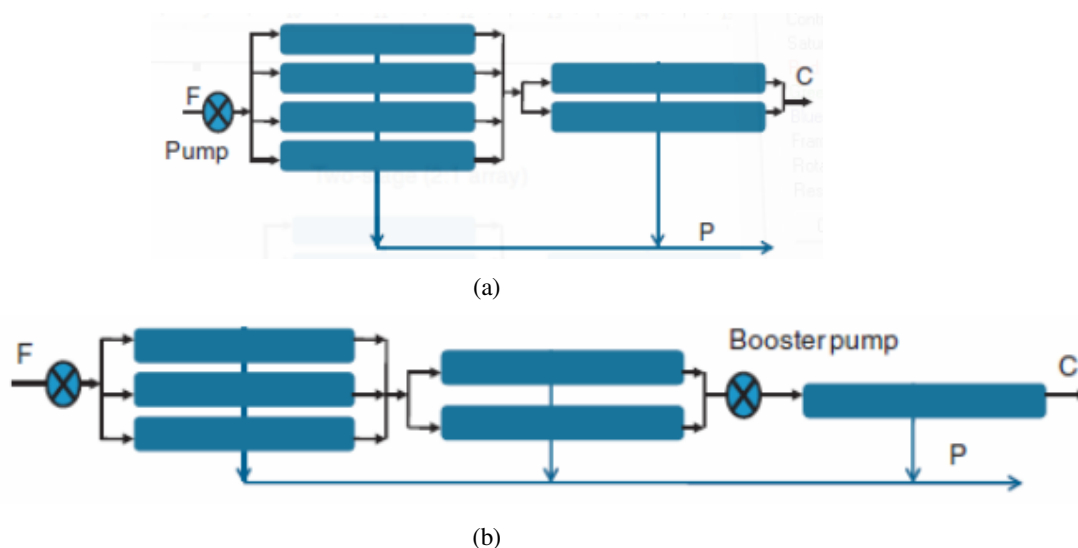


Figura 2.10: Configurações industriais típicas de membranas de NF: (a) 2 estágios em arranjo 2:1; (b) 3 estágios em arranjo 3:2:1. F: alimentação; P: permeado; C: concentrado [50].

A Figura 2.11 mostra um esquema simplificado do sistema de NF da URS, desenvolvido pelas empresas Dow Chemical-FilmTec (fabricante das membranas) e Marathon Oil (responsável pelo processo).

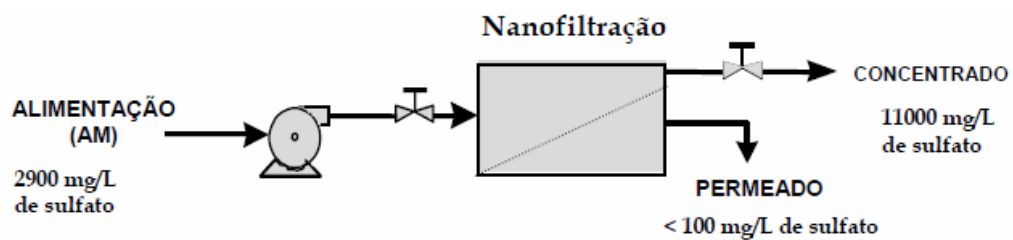
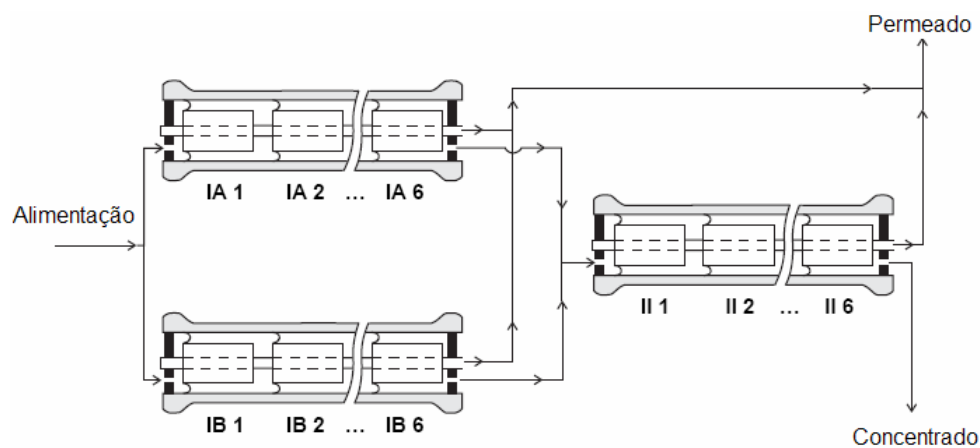


Figura 2.11: Diagrama simplificado de NF da unidade removedora de sulfato (Davis, 2002) [52, 46].

As URS utilizadas no processo de dessulfatação de água marinha possuem módulos de permeação configurados, geralmente, em dois estágios de arranjo 2:1, com vasos contendo elementos acoplados de seis em seis (Figura 2.12).



(a)



(b)

Figura 2.12: (a) Arranjo típico de dois estágios para módulos de permeação em URS de plataformas marítimas; (b) Fotos de URS, reproduzidas de [53].