

# RECUPERAÇÃO DE ÁGUA INDUSTRIAL UTILIZANDO TECNOLOGIA DE MEMBRANAS

Margarida Ribau-Teixeira e Maria João Rosa  
*Universidade do Algarve, Campus de Gambelas, 8000 Faro, PORTUGAL, e-mail:*

## SUMÁRIO

São descritos resumidamente os fundamentos sobre membranas e processos de separação com membranas. As aplicações mais frequentes dos processos de separação com membranas no tratamento de água residual industrial são discutidos. O tratamento das águas industriais através da tecnologia de membranas permite a recuperação de produtos de elevado valor económico, para além de permitir a reutilização da água do processo.

## INTRODUÇÃO

Até cerca de meados do século XX, a ciência das membranas teve um campo de aplicação na prática muito limitado. No entanto, durante os últimos 30 anos, as membranas e os processos de separação com membranas têm sido desenvolvidos desde uma ferramenta laboratorial a processos industriais de significativa importância técnica e comercial (Caetano, 1995 e Strathmann, 1992).

A situação mudou rapidamente quando cientistas e engenheiros descobriram que, com a utilização de osmose inversa, poderiam poupar energia no processo de dessalinização da água do mar. Os progressos feitos na dessalinização, seguido dos sucessos obtidos em processos de separação a grande escala, como o tratamento de água residual industrial, originaram que os processos de membrana sejam actualmente considerados como uma tecnologia muito promissora (Caetano, 1995).

A utilização das membranas em aplicações industriais, designadamente como técnica de controlo da poluição resultante da actividade industrial tem ganho, nos últimos anos, maior atenção. A tecnologia de membranas pode permitir a recuperação de resíduos de elevado valor e de água, a qual pode ser reutilizada no processo ou noutras aplicações. No entanto, os processos de separação por membranas concentram, separam e removem, mas não destroem, sendo desta forma necessário prever o seu tratamento através de outros processos como por exemplo, a oxidação, incineração e tratamento biológico.

Dentro dos processos de membranas mais utilizados no controlo da poluição destacam-se a electrodiálise, a osmose inversa e a ultrafiltração, os quais têm sido utilizados no tratamento de lixiviados dos aterros, na indústria têxtil, na indústria de tratamento de superfície, na indústria petrolífera e petroquímica, na industria alimentar e na indústria de produção de pasta de papel.

## **FUNDAMENTOS SOBRE MEMBRANAS E PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS**

### ***DEFINIÇÃO DE MEMBRANA, SUA FUNÇÃO E ESTRUTURA***

Uma membrana é uma barreira que separa duas fases e que selectivamente transfere massa entre essas fases. Podem ser fabricadas através de produtos inorgânicos como vidros porosos, grafite, porcelanas e óxidos metálicos, de produtos naturais como diacetato e triacetato de celulose, propionato-acetato de celulose, butirato-acetato de celulose e metacrilato-acetato de celulose, e de produtos sintéticos como poliamida, poliacrilonitrilo, polissulfona, e polipropileno.

As membranas podem apresentar estruturas muito diversas. As mais simples, as microporosas, apresentam dimensões de poro que variam entre 0,02 e 20  $\mu\text{m}$ , a distribuição do poro é larga e têm baixa porosidade. São produzidas pressionando ou sintetizando polímeros, cerâmica ou metal.

As membranas homogêneas e assimétricas são mais complexas na sua produção, assim como na sua estrutura. As membranas homogêneas são constituídas por filmes densos que permitem a separação de moléculas de dimensões semelhantes devido a concentrações ou solubilidades muito diferentes na matriz da membrana. As membranas assimétricas são constituídas por uma camada homogênea muito fina (camada activa ou “pele”) cuja espessura pode variar entre 0,1 a 1  $\mu\text{m}$  e por uma camada porosa com espessura de 100 a 200  $\mu\text{m}$ .

As aplicações mais importantes das membranas homogêneas são a permeação gasosa, pervaporação para membranas poliméricas e a electrodiálise. As membranas assimétricas são actualmente utilizadas na micro e ultrafiltração e ocupam um lugar de destaque na tecnologia de separação de membranas, uma vez que permitem grandes velocidades de transferência de massa de certos componentes e têm uma grande resistência mecânica.

As membranas compostas são membranas assimétricas constituídas por duas ou mais camadas de materiais diferentes. As primeiras membranas compostas foram preparadas por justaposição de um filme homogêneo muito fino numa camada porosa. Actualmente uma grande variedade de membranas compostas são preparadas por enxerto de diferentes monómeros no filme homogêneo à superfície da camada porosa.

### ***PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS: PRINCÍPIOS DE OPERAÇÃO E SUAS APLICAÇÕES***

Nos processos de separação por membranas ocorrem diferenças significativas consoante as membranas utilizadas, a força motriz para o transporte da massa aplicada e as suas aplicações. Na *Tabela 1* apresenta-se os processos de separação por membranas mais relevantes e as suas principais características.

Tabela 1. Processos de separação por membranas e suas principais características

| Processo de Separação | Tipo de Membrana                         | Força Motriz                        | Método de Separação          | Aplicações  |
|-----------------------|--|-------------------------------------|------------------------------|---|
| Microfiltração (MF)   | Microporosa<br>0,1 – 10 µm               | Pressão<br>0,1 – 1 bar              | Exclusão                     | Remoção de SS<br>Esterilização<br>Clarificação  |
| Ultrafiltração (UF)   | Assimétrica<br>Microporosa<br>10 –100 nm | Pressão<br>0,5 – 5 bar              | Exclusão                     | Separação de macromoléculas em solução  |
| Nanofiltração (NF)    | Assimétrica<br>1 – 10 nm                 | Pressão<br>15 – 40 bar              | Exclusão/<br>Difusão         | Remoção de micro-solutos orgânicos, sais multivalentes, desmineralização parcial de sais monovalentes |
| Osmose Inversa (OI)   | Assimétrica<br>Filme denso               | Pressão<br>20 – 100 bar             | Difusão                      | Remoção de sais e micro-solutos   |
| Diálise               | Microporosa<br>0,1 – 10 µm               | Gradiente de concentração           | Difusão                      | Separação de sais e micro-solutos de macromoléculas em solução  |
| Electrodiálise (ED)   | Permutadora de iões                      | Gradiente de potencial eléctrico    | Migração num campo eléctrico | Dessalinização de soluções iónicas  |
| Permeação Gasosa (PG) | Homogéneas                               | Gradiente de pressão e concentração | Solubilidade e difusão       | Separação de mistura gasosas  |
| Pervaporação (PV)     | Simétricas e assimétricas                | Gradientes de concentração          | Solubilidade e difusão       | Concentração e separação de pequenos solutos orgânicos  |

Nos processos de separação por membranas MF, UF, NF e OI a força motriz é a pressão. A corrente de alimentação é circulada sob pressão, tangencialmente a uma membrana através da qual passa a água e algumas espécies dissolvidas constituindo uma corrente, designada por permeado. A corrente de alimentação enriquecida nas espécies macromoleculares que não atravessam a membrana constitui a outra corrente de saída, designada por concentrado ou rejeitado (*Figura 1*).

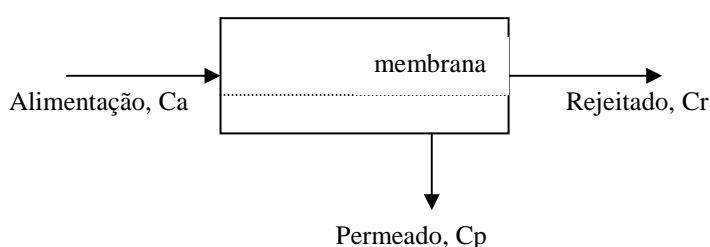


Figura 1.

A capacidade de separação é avaliada por um coeficiente de rejeição,  $f$ , obtido a partir das concentrações de soluto na alimentação e no permeado,  $C_a$  e  $C_p$  respectivamente (eq.(1)).

$$f = \frac{C_a - C_p}{C_a} \quad \text{eq. (1)}$$

A electrodiálise é um processo de separação pelo qual membranas carregadas electricamente são usadas para separar iões de uma solução aquosa por uma força motriz que é um potencial eléctrico.

A pervaporação é um processo de separação em que a mistura líquida a separar é posta em contacto directo com uma membrana sendo o permeado recolhidos, sob a forma de vapor, no lado oposto dessa membrana.

Uma das características das membranas é a polarização da concentração. Esta situação decorre do estabelecimento de um perfil de concentrações adjacente à superfície da membrana, em resultado da acumulação do soluto retido na superfície de membrana. Em estado estacionário, o fluxo convectivo de soluto em direcção à membrana é equilibrado pelo fluxo de soluto através da membrana e pelo fluxo difusivo de soluto da superfície da membrana para o seio da alimentação. Como resultado da polarização da concentração, os fluxos de permeação diminuem devido à camada de polarização se traduzir numa resistência adicional ao transporte.

Em termos de operação das membranas há que considerar o seu tempo de vida. Normalmente as membranas têm um tempo de vida superior a 2 anos, com alguma perda de eficiência de fluxo de permeado. No entanto, o tempo de vida da membrana pode ser muito reduzido se no caudal de alimentação existirem constituintes como fenóis, bactérias e fungos, assim como se forem sujeitas a elevadas temperaturas e altas ou baixas pressões.

Na aplicação da tecnologia de membranas é necessário prever um pré-tratamento. Isto porque, actualmente, os limites de aplicação directa do caudal de alimentação às membranas não deve exceder os 10 000 mg/l de SDT. A presença de constituintes como carbonato de cálcio, sulfato de cálcio, óxidos e hidróxidos de ferro, manganés, silício, bário, sulfatos de estrôncio, sulfato de zinco e fosfato de cálcio deve ser controlada, caso contrário será necessário a sua remoção posterior da membrana. Estes constituintes podem ser controlados por ajuste de pH, remoção química, precipitação, inibição e filtração. Os resíduos orgânicos e as bactérias podem ser controlados por filtração, carvão activado e cloragem. Os óleos e as gorduras devem também ser removidos para prevenir a colmatação das membranas.

## CONFIGURAÇÕES MODULARES

Embora o desenvolvimento de membranas assimétricas, altamente selectivas e simultaneamente com grandes capacidades de permeação tenha contribuído para o desenvolvimento industrial dos processos de separação por membranas, este só foi possível com o arranjo destas membranas em configurações com as seguintes características:

- grande área superficial de membrana por unidade de volume;
- capacidade de processamento de fluidos em condições hidrodinâmicas e de pressão adequadas;
- fácil limpeza e manutenção.

Desta forma, surgiram diversas configurações para as membranas, designadamente módulos planos, módulos tubulares, módulos de fibras ocas e módulos enrolados em espiral, cujas características e aplicações sintetizam-se na *Tabela 2*.

*Tabela 2. Módulos de membranas: propriedades e aplicações*

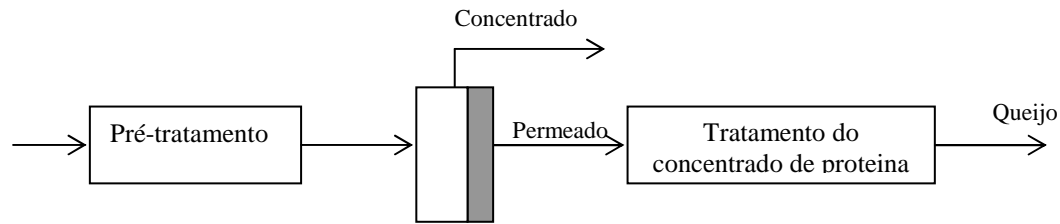
| <b>Tipo de módulo</b> | <b>Área de membrana por volume (<math>m^2 m^{-3}</math>)</b> | <b>Preço</b>  | <b>Controle da polarização de concentração</b> | <b>Aplicação</b>   |
|-----------------------|--|---------------|--|--|
| Tubular               | 20 - 30  | Muito elevado | Muito bom                                      | Filtração tangencial de soluções com elevado teor de sólidos |
| Pratos planos         | 400 - 600  | Elevado       | Razoável                                       | MF tangencial, PV, PG, OI                                    |
| Espiral               | 800 - 1000   | Baixo         | Pobre  | UF, OI, PV, PG   |
| Fibras ocas           | 600 - 1200   | Muito baixo   | Muito mau                                      | OI, PG   |

Em todos os processos de separação com membranas é importante a selecção de pré-tratamentos dos fluidos a processar e a sua conjugação com a selecção de membranas e módulos.

## APLICAÇÕES TECNOLÓGICAS RELEVANTES DAS MEMBRANAS

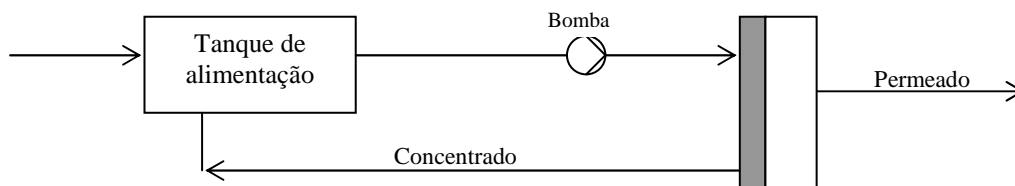
As membranas têm actualmente numerosas aplicações que vão desde a medicina ao tratamento de água residual industrial. Neste capítulo sumarizam-se as algumas das aplicações das membranas, cuja força motriz é a pressão, nos processos industriais.

### ***ULTRAFILTRAÇÃO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES DE LACTICÍNIOS***



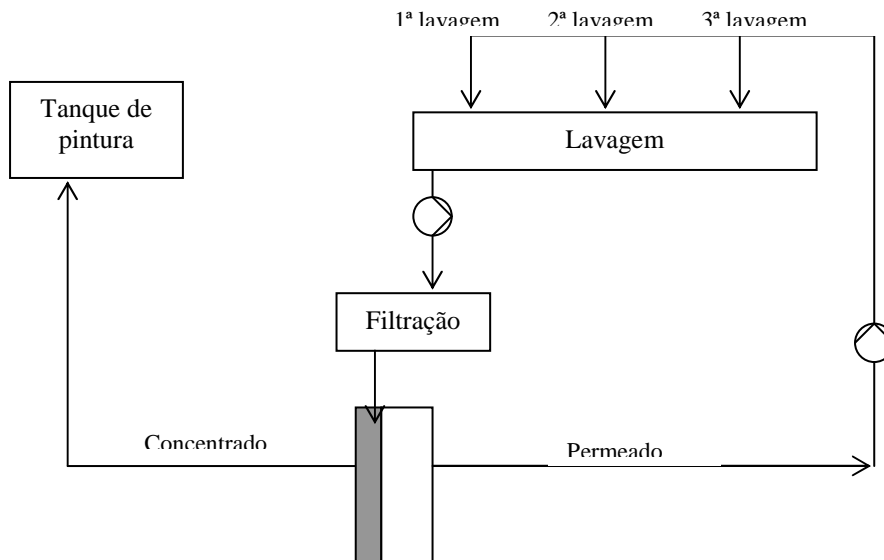
A tecnologia de membranas, em particular a ultrafiltração, tem sido aplicada no processo de tratamento de efluentes de laticínios. As proteínas do soro do leite podem ser retidas por ultrafiltração, enquanto que a lactose e compostos de baixo peso molecular passam através da membrana, podendo ser, desta forma, reaproveitados.

### ***ULTRAFILTRAÇÃO NA RECUPERAÇÃO DE CONCENTRADOS DE ÓLEOS***



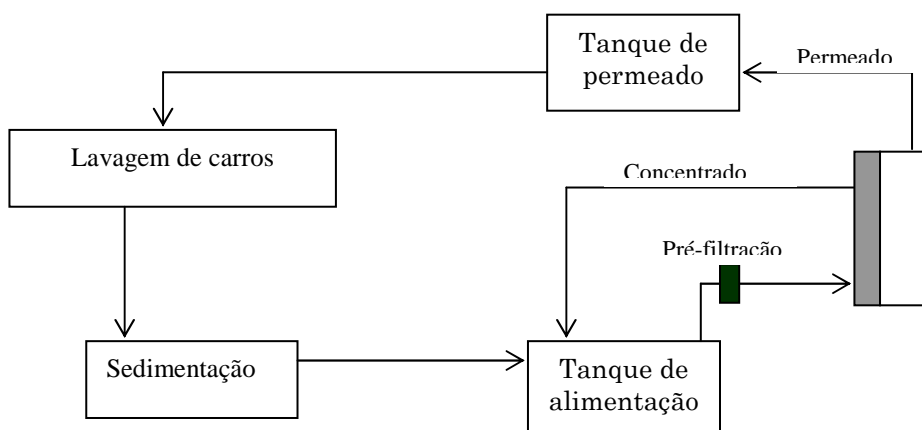
A ultrafiltração permite a remoção de óleos e gorduras de efluentes concentrados, por exemplo na indústria metalúrgica. A ultrafiltração destas emulsões água-óleo produz uma água limpa e um concentrado de óleo. A água poderá ser tratada ou descarregada directamente no sistema de drenagem. O concentrado de óleo poderá ser reintegrado no processo.

## ***TECNOLOGIA DE MEMBRANAS NO TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE***



O tratamento de superfície gera efluentes muito concentrados. Depois da pintura no tanque, o excesso de tinta tem de ser retirado, através da lavagem. A tinta diluída não pode retornar directamente ao tanque devido à água que contem, permitindo a ultrafiltração a recuperação da água e da tinta para reutilização. Desta forma, a ultrafiltração reduz significativamente a utilização de água e, em condições óptimas, o processo não produz águas residuais.

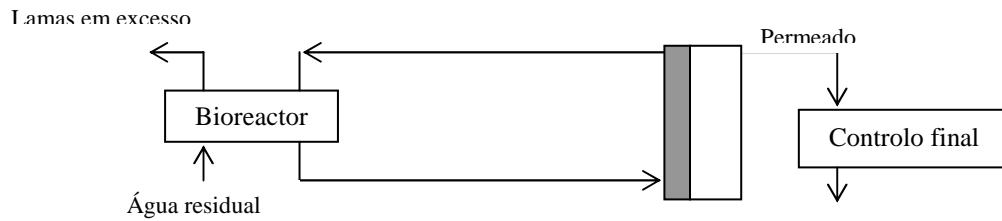
## ***ULTRAFILTRAÇÃO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES DA LAVAGEM DE CARROS***



A utilização de membranas nas estações de serviço, nos sistemas de lavagem de carros, permite a recirculação da água, reduzindo significativamente o consumo de água limpa.

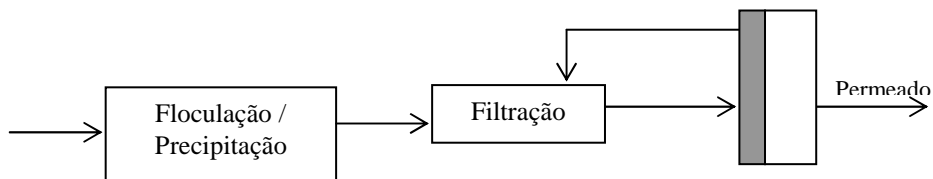


## **COMBINAÇÃO DE UM BIORREACTOR E TECNOLOGIA DE MEMBRANAS**



No tratamento biológico de águas residuais poderá ser utilizado um processo de membrana como alternativa à etapa de decantação e operar a maiores concentrações por forma a aumentar a razão volume/tempo.

## **FILTRAÇÃO DE ÁGUA ATRAVÉS DE MEMBRANAS**



A tecnologia de membranas pode também ser utilizada para produzir água industrial ou água para consumo humano. A utilização de membranas permite a redução do tamanho da estação de tratamento, o baixo consumo de energia, a redução dos químicos adicionados e origina uma menor produção lamas.