

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Caracterização Funcional de Membranas  
Cerâmicas de Micro e Ultrafiltração**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Jefferson Luís Diel

**Porto Alegre**

**2010**



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

# **Caracterização Funcional de Membranas Cerâmicas de Micro e Ultrafiltração**

Jefferson Luis Diel

Dissertação de Mestrado apresentada como  
requisito parcial para obtenção do título de  
Mestre em Engenharia

Área de concentração: Processos de Separação  
por Membranas

**Orientador:**  
**Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Isabel Cristina Tessaro**

**Porto Alegre**  
**2010**



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *Caracterização Funcional de Membranas Cerâmicas de Micro e Ultrafiltração*, elaborada por Jefferson Luís Diel, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora:

---

Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira

---

Prof. Dr. Antônio Domingues Benetti

---

Prof. Dr<sup>a</sup>. Liliana Amaral Féris



Delay is preferable to error.  
(Thomas Jefferson)



# AGRADECIMENTOS

Ao PPGEQ, pela oportunidade de realizar esse trabalho.

A minha orientadora Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Isabel Cristina Tessaro e co-orientadores Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Aline Schilling Cassini e Dr. Eng. Maurício Kipper da Silva pela amizade, conhecimento, experiência e aprendizado adquiridos.

A REUNI, pelo apoio financeiro.

Ao Eng. Eduardo F. Birnfeld e técnicos Marcos Geppert e Tatiana Calvete pela atenção, treinamento e aprendizado adquiridos na utilização dos equipamentos da Central Analítica do DEQUI (HPLC e TOC Analyzer).

Aos colegas de mestrado pelo coleguismo.

A minha família, pela paciência, apoio e incentivo.

Aos colegas do LACOP (melhor não citar nomes para que ninguém fique com ciúmes de não estar na lista), pela amizade e ótimo convívio.

Aos colegas do grupo FENOP pelas reuniões e experiências trocadas.

Ao bolsista Allan V. Morcelli, futuro Eng. Químico, pela colaboração, parceria, e coleguismo.

Por fim, agradeço a todos que de alguma forma me incentivaram ou colaboraram na realização desse trabalho.



## RESUMO

A caracterização de membranas consiste na determinação de duas naturezas de parâmetros: a natureza morfológica (tamanho de poro, distribuição de tamanho de poro, espessura efetiva da pele e porosidade superficial) e a natureza funcional (fluxo permeado e capacidade seletiva). Essa caracterização é importante, pois permite a previsão da utilização ideal da membrana no processo de separação e possibilita a determinação prévia do comportamento e interação da membrana com a solução da alimentação, visto que no processo de fabricação de membranas não existem procedimentos padronizados e cada fabricante tem um modo de caracterização diferente para a classificação nominal de suas membranas fornecidas. O objetivo principal desse trabalho está em comprovar experimentalmente as características funcionais de três membranas de ultrafiltração (UF), com massas molares de corte (MMC) de 5 kDa (UF5), 20 kDa (UF20) e 50 kDa (UF50) e duas de microfiltração (MF), com tamanhos nominais de poros de 0,1  $\mu\text{m}$  (MF1) e 0,4  $\mu\text{m}$  (MF4). Para tanto, características relativas ao fluxo permeado, permeabilidade hidráulica, retenção da membrana, compactação e *fouling* foram avaliadas. O presente trabalho foi executado em três etapas distintas: (1) verificação experimental da compactação das membranas; (2) determinação do fluxo permeado e permeabilidade hidráulica ( $L_p$ ) das membranas; e (3), avaliação da retenção e da tendência ao *fouling* das membranas. Os resultados de avaliação do fluxo permeado e consequente obtenção da  $L_p$  das membranas foram similares aos resultados encontrados em trabalhos anteriores com membranas de UF. Porém, a  $L_p$  não pode ser comparada com experimentos de outros autores, uma vez que cada membrana apresenta características diferentes entre si, tais como porosidade, tortuosidade, tamanho de poro, espessura da membrana. O *fouling* foi percebido durante os experimentos de retenção, à medida que as diferentes soluções de PEG eram recirculadas no sistema de filtração. Duas membranas de ultrafiltração (UF) foram caracterizadas quanto à capacidade seletiva. As membranas UF5 e UF20 apresentam MMC nominal de 5 kDa e 20 kDa, respectivamente. Os valores experimentais estimados para a MMC destas membranas foram de 10 kDa para UF5 e de 25 kDa para UF20. Este trabalho evidencia a importância de se caracterizar membranas no sentido de se determinar as melhores condições de operação e, desta forma, tornar os processos mais eficientes.



## **ABSTRACT**

Membrane characterization leads to the determination of structural and morphological parameters (pore size, pore size distribution, effective film thickness and surface porosity) and, also the functional parameters (permeate flux and selectivity). The characterization of commercial membranes in membrane separation applications is important in order to understand better the transport through the membranes and have a more efficient process. Although membrane manufacturers give some information about the membranes, these information could not be very accurate because there is no standard characterization procedures and each manufacturer applies different techniques to characterize their membranes. The aim of this study is to determine experimentally the functional parameters of three different ultrafiltration (UF) membranes with molar weight cutoffs (MWCO) of 5 kDa (UF5), 20 kDa (UF20) and 50 kDa (UF50) and two microfiltration (MF) membranes, nominal pore size 0.1  $\mu\text{m}$  (MF1) and 0.4  $\mu\text{m}$  (MF4). The characteristics related to permeate flux, retention, hydraulic permeability, compaction and fouling phenomena were evaluated. The results of membrane hydraulic permeability obtained from permeate flux measurements in different transmembrane pressures were similar to previous work with the same UF membranes. However, the hydraulic permeability cannot be compared with experiments of other authors, since each study involves different membranes, with different characteristics, such as porosity, tortuosity, pore radius, membrane thickness. The fouling tendency of the membranes was observed during the experiments, when different PEG solutions were used. Two UF membranes were evaluated for the selective capacity experiment. The membranes UF5 and UF20 have a MWCO rated at 5 kDa and 20 kDa, respectively, informed by the manufacturer. The experimental values found, however, were 10 and 25 kDa for UF5 and UF20, respectively. This work shows the importance of membrane characterization in order to determine the best application and achieve a more efficient process.



# SUMÁRIO

<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>OBJETIVO .....</b>	<b>2</b>
<b>FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>5</b>
2.1 CONCEITOS BÁSICOS DE PSM .....	5
2.1.1 Tipos de membranas (morfologia).....	5
2.1.2 Transporte através da membrana.....	7
2.1.3 Escoamento tangencial (crossflow).....	8
2.1.4 Escoamento convencional (dead - end).....	8
2.1.5 Modos de operação .....	9
2.1.6 Capacidade seletiva ou seletividade.....	10
2.1.7 Fluxo permeado e permeabilidade hidráulica.....	10
2.1.8 Compactação .....	12
2.1.9 Polarização por concentração.....	12
2.1.10 Teoria do filme.....	14
2.1.11 Módulos .....	16
2.1.12 Fouling .....	17
2.2 TIPOS DE PSM.....	20
2.3 CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS .....	27
2.4 APLICAÇÃO DE MEMBRANAS CERÂMICAS NO TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS.....	31
<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>35</b>
3.1 MEMBRANAS.....	35
3.2 EQUIPAMENTO – SISTEMA DE FILTRAÇÃO .....	37
3.3 SOLUÇÕES DE ALIMENTAÇÃO DA UNIDADE DE FILTRAÇÃO.....	38
3.4 DESCRIÇÃO DOS EXPERIMENTOS .....	38
3.4.1 Sistemas de medição adotados .....	39
3.4.2 Ensaios de compactação da membrana e de determinação da permeabilidade hidráulica.....	39
3.4.3 Ensaios de retenção.....	40
3.5 DESCRIÇÃO DAS ANÁLISES .....	42
3.5.1 Análise de solução de PEG no HPLC .....	42
3.5.2 Análise de alíquotas de permeado e concentrado no analisador TOC.....	43
<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>45</b>
4.1 TESTES PRELIMINARES.....	45
4.2 COMPACTAÇÃO DAS MEMBRANAS.....	48
4.3 PERMEABILIDADE HIDRÁULICA.....	55
4.4 MEDIDAS DE RETENÇÃO DAS MEMBRANAS .....	60



4.4.1 Membrana UF5 .....	60
4.4.2 Membrana UF20 .....	62
4.4.3 Coeficiente de Difusão mássica do PEG .....	63
4.4.4 Avaliação de solução de PEG no HPLC .....	64
4.5 AVALIAÇÃO DO FOULING NAS MEMBRANAS .....	67
<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>71</b>
<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>73</b>
<b>BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>75</b>
<b>ANEXO A .....</b>	<b>79</b>
<b>ANEXO B.....</b>	<b>80</b>
<b>APÊNDICE A .....</b>	<b>87</b>
<b>APÊNDICE B .....</b>	<b>91</b>
<b>APÊNDICE C .....</b>	<b>94</b>
<b>APÊNDICE D.....</b>	<b>98</b>
<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>X</b>
<b>LISTA DE TABELAS .....</b>	<b>XII</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS .....</b>	<b>XIII</b>



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 2.1:</b> Ilustração da estrutura das membranas isotrópicas (HABERT <i>et al.</i> 2006). ....	6
<b>Figura 2.2:</b> Ilustração da estrutura das membranas anisotrópicas (HABERT <i>et al.</i> 2006). .....	6
<b>Figura 2.3:</b> Conceito de escoamento tangencial (adaptado de BAKER, 2004). .....	8
<b>Figura 2.4:</b> Conceito de escoamento convencional (adaptado de BAKER, 2004). .....	9
<b>Figura 2.6:</b> Volume de controle que caracteriza o modelo do filme polarizado. Adaptado de NAJAFPOUR, 2007. ....	14
<b>Figura 2.7:</b> Retenção observada como função da pressão transmembrana em diferentes velocidades de recirculação, utilizando-se de uma solução de PEG-4000 e uma membrana com MMC 2 kDa (PRADANOS <i>et al.</i> , 1995). ....	29
<b>Figura 3.1:</b> Membranas cerâmicas tubulares do tipo multi ou monocanal. ....	36
<b>Figura 3.2:</b> Fluxograma esquemático do sistema de filtração. ....	37
<b>Figura 4.1:</b> Fluxo permeado vs. velocidade de escoamento para as pressões 2 e 4 bar, com água destilada à temperatura de 25 °C para a membrana UF20. ....	46
<b>Figura 4.2:</b> Fluxo permeado vs. temperatura na pressão constante de 4 bar para água destilada com a membrana UF20. ....	47
<b>Figura 4.3:</b> Fluxo permeado vs. pressão transmembrana. Tomadas n medidas de fluxo num intervalo t em cada pressão estabelecida na membrana UF20. ....	48
<b>Figura 4.4:</b> Fluxo permeado vs. tempo de experimento na compactação da membrana UF5 em diferentes pressões transmembrana: 2, 4, 6 e 8 bar. ....	49
<b>Figura 4.5:</b> Fluxo permeado vs. tempo decorrido de experimentos de compactação da membrana MF1 com pressão transmembrana constante e igual a 8 bar. ....	50
<b>Figura 4.6:</b> Fluxo permeado vs. tempo decorrido de experimentos de compactação da membrana UF20 com pressão transmembrana constante e igual a 8 bar. ....	51
<b>Figura 4.7:</b> Fluxo permeado vs. tempo decorrido de experimentos de compactação da membrana UF50 com pressão transmembrana constante e igual a 8 bar. ....	51
<b>Figura 4.8:</b> Fluxo permeado vs. tempo decorrido de experimentos de compactação da membrana MF4 com pressão transmembrana constante e igual a 8 bar. ....	52
<b>Figura 4.9:</b> Fluxo permeado normalizado vs. tempo decorrido de experimentos de compactação nas membranas avaliadas com pressão transmembrana constante e igual a 8 bar. ....	53
<b>Figura 4.10:</b> Fluxo permeado vs. tempo decorrido para membrana UF20, partindo-se da pressão máxima (8 bar) e imediatamente estabelecendo uma pressão constante (2 bar) no decorrer do tempo; por fim, estabelecendo novamente a pressão inicial (8 bar). ....	54
<b>Figura 4.12:</b> Retenção na membrana UF5. (a) retenção na membrana para cada solução de PEG utilizada no sistema, 2, 4, 6, 10 e 20 kDa apresentada em gráfico de caixa. (b) retenção mediana na membrana UF5 e visualização da MMC experimental. ....	61
<b>Figura 4.13:</b> Retenção na membrana UF20. (a) retenção na membrana para cada solução de PEG utilizada no sistema, 10, 15, 20 e 35 kDa apresentada em gráfico de caixa. (b) retenção mediana na membrana UF20 e visualização da MMC experimental. ....	62



<b>Figura 4.14:</b> Coeficiente de difusão mássica, $D$ , do PEG. $D_{lit}$ são valores encontrados na literatura. $D_{exp}$ são os valores determinados experimentalmente nas membranas UF5 e UF20. ....	63
<b>Figura 4.15:</b> Cromatograma característico para uma solução de PEG 2 kDa.....	64
<b>Figura 4.16:</b> Cromatograma característico para uma solução de PEG 4 kDa.....	64
<b>Figura 4.17:</b> Cromatograma característico para uma solução de PEG 6 kDa.....	65
<b>Figura 4.18:</b> Cromatograma característico para uma solução de PEG 10 kDa.....	65
<b>Figura 4.19:</b> Cromatograma característico para uma solução de PEG 35 kDa.....	65
<b>Figura 4.20:</b> Cromatograma característico para uma solução de PEG 15 kDa.....	66
<b>Figura 4.21:</b> Cromatograma característico para uma solução de PEG 20 kDa.....	66
<b>Figura 4.22:</b> Mescla dos cromatogramas característicos para soluções de PEG 15 e 20 kDa. ....	67



## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 2.1:</b> Coeficientes de difusão do PEG (BANDRUP E IMMERGUT, 1989).....	15
<b>Tabela 2.2:</b> Relação entre os valores de $J/k$ e $C_m/C_b$ determinados experimentalmente (PRADANOS <i>et al.</i> , 1995).....	16
<b>Tabela 2.4:</b> Espécies retidas nos PSM que utilizam a pressão transmembrana como força motriz (HABERT <i>et al.</i> 2006). .....	25
<b>Tabela 4.1:</b> Quadro resumido dos experimentos de compactação. Tempo de compactação, fluxos iniciais e finais e o fator de redução das membranas analisadas. ....	53
<b>Tabela 4.2:</b> Fluxo permeado para membrana MF4, em diferentes pressões e temperaturas, com o respectivo coeficiente de determinação. Fluxo médio, desvio padrão e CV%. .....	55
<b>Tabela 4.3:</b> Fluxo permeado para a membrana MF1, em diferentes pressões e temperaturas, com o respectivo coeficiente de determinação. Fluxo médio, desvio padrão e CV%. .....	56
<b>Tabela 4.4:</b> Fluxo permeado para a membrana UF50, em diferentes pressões e temperaturas, com o respectivo coeficiente de determinação. Fluxo médio, desvio padrão e CV%. .....	57
<b>Tabela 4.5:</b> Fluxo permeado para a membrana UF20, em diferentes pressões e temperaturas, com o respectivo coeficiente de determinação. Fluxo médio, desvio padrão e CV%. .....	57
<b>Tabela 4.6:</b> Fluxo permeado para a membrana UF5, em diferentes pressões e temperaturas, com o respectivo coeficiente de determinação. Fluxo médio, desvio padrão e CV%. .....	58
<b>Tabela 4.7:</b> Permeabilidade hidráulica média determinada experimentalmente. ....	58
<b>Tabela 4.8:</b> Fluxo permeado na pressão de 0,5 bar determinados nos experimentos de retenção na membrana UF5.....	68
<b>Tabela 4.9:</b> Fluxo permeado na pressão de 0,5 bar determinados nos experimentos de retenção na membrana UF20.....	68



## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

$\Delta p$	Pressão transmembrana, [bar].
$\Delta x$	Espessura da membrana, [m].
$C_b$	Concentração da alimentação (bulk) do fluido recirculante, [mg.L <sup>-1</sup> ].
$C_m$	Concentração do fluido recirculante na parede da membrana, [mg.L <sup>-1</sup> ].
$C_p$	Concentração do permeado, [mg.L <sup>-1</sup> ].
$D$	Coefficiente de difusão do soluto, [m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ].
$Da$	Dalton, unidade de massa atômica, 1 [Da] = 1 [g.mol <sup>-1</sup> ]
$ED$	Eletrodialise
$HPLC$	Cromatógrafo Líquido de Alto Desempenho
$J$	Fluxo volumétrico ou mássico do permeado, [L.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> ] ou [kg.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> ].
$k$	Coefficiente global de transferência de massa do soluto, [m.s <sup>-1</sup> ]
$L_p$	Permeabilidade hidráulica, [L.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> .bar <sup>-1</sup> ]
$MF$	Microfiltração
$MMC$	Massa molar de corte, [Da]
$MSDS$	Ficha de Segurança de Material
$NF$	Nanofiltração
$OC$	Carbono Orgânico.
$OI$	Osmose Inversa
$PEG$	Polietilenoglicol
$PG$	Permeação de Gases
$PV$	Pervaporação
$Q$	Vazão mássica ou volumétrica, [kg.h <sup>-1</sup> ] ou [L.h <sup>-1</sup> ] respectivamente.
$R$	Coefficiente de Retenção Intrínseca (na parede da membrana)
$R_m$	Resistência da membrana, [m <sup>-1</sup> ].
$R_o$	Coefficiente de Retenção Observada
$R_p$	Raio do poro, [m].
$TOC$	Carbono Orgânico Total.
$UF$	Ultrafiltração
$\delta$	Espessura da camada polarizada, [m].
$\varepsilon$	Porosidade superficial da membrana.
$\tau$	Fator de tortuosidade dos poros.
$\mu$	Viscosidade dinâmica do fluido [Pa.s].



# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

Na indústria de transformação, para se chegar aos produtos finais com as especificações desejadas, é necessário separar, concentrar e purificar as espécies químicas presentes nas diferentes correntes resultantes dessas transformações. Os Processos de Separação com Membranas (PSM) vêm ganhando espaço cada vez maior nas etapas de separação dos processos industriais. A área de tecnologia de membranas se desdobra hoje numa multiplicidade de aplicações e requer abordagem multidisciplinar, envolvendo engenheiros, físicos, químicos, bioquímicos e cientistas de materiais, entre outros.

Entre os PSM dois processos merecem ser destacados: a microfiltração (MF) e a ultrafiltração (UF). MF é o processo da classe de filtração por membranas mais similar, tanto estrutural quanto funcional, ao processo de filtração convencional, indicada para a retenção de materiais em suspensão. A UF é um processo de separação por membranas utilizada quando se deseja purificar e fracionar soluções contendo macromoléculas grandes, como proteínas e amido. A MF combinada com UF pode resolver quase todos os problemas de separação envolvendo material particulado e macromoléculas. A grande vantagem técnica desses processos está na utilização na temperatura ambiente, sem necessidade de gastos com energia para trocas térmicas que são utilizadas nos processos convencionais.

Os PSM, em sua grande maioria, promovem a separação sem que ocorra mudança de fase; são conduzidos à temperatura ambiente, e, também, são extremamente simples de operar.

O presente trabalho foi executado em três etapas distintas: determinação experimental da compactação; fluxo permeado e determinação da permeabilidade hidráulica; e, retenção e *fouling* nas membranas. A solução utilizada nos experimentos de caracterização do fluxo permeado (permeabilidade hidráulica) e compactação foi água destilada, e nos experimentos

de caracterização da capacidade seletiva foi uma solução de polietilenoglicol (PEG). O PEG é considerado uma substância modelo, pois geralmente apresenta pouca interação com o material da membrana.

No Capítulo 2 estão apresentados os conceitos básicos de PSM, a definição de membrana, tipos de membranas utilizadas no mercado consumidor e suas características principais. Também estão apresentados os conceitos teóricos dos parâmetros de caracterização funcional das membranas, um assunto mais direcionado às membranas cerâmicas, onde os processos de MF e UF, bem como membranas cerâmicas tubulares, terão maior destaque.

No Capítulo 3 estão apresentados os materiais e métodos utilizados neste trabalho experimental. Neste capítulo, estão descritas as formas de execução dos experimentos, bem como os materiais e equipamentos envolvidos no trabalho.

O Capítulo 4 apresenta os resultados e a discussão de cada etapa executada neste trabalho.

No Capítulo 5 estão apresentadas as conclusões deste presente trabalho e no Capítulo 6 foram sugeridas algumas alternativas de aplicação futura a fim de melhorar o objetivo desse trabalho de caracterização experimental de membranas cerâmicas.

## **OBJETIVO**

A caracterização de membranas consiste na determinação de duas naturezas de parâmetros: a natureza morfológica (tamanho de poro, distribuição de tamanho de poro, espessura efetiva da pele e porosidade superficial) e a natureza funcional (fluxo permeado e capacidade seletiva). A importância de se caracterizar membranas está em determinar a utilização da membrana no processo de separação e de se ter a determinação prévia do comportamento e interação da membrana com a solução da alimentação, visto que no processo de fabricação de membranas não existem procedimentos padronizados e cada fabricante tem um modo de caracterização diferente para a classificação nominal de suas membranas fornecidas.

O objetivo principal desse trabalho está em determinar experimentalmente as características funcionais das membranas avaliadas, ou seja, características relativas ao fluxo permeado, permeabilidade hidráulica, retenção da membrana, compactação e *fouling*.

Avaliando-se o fluxo permeado em diferentes pressões aplicadas ao módulo de membranas é possível a determinação da permeabilidade hidráulica. Com a avaliação do fluxo

permeado numa dada pressão muito maior que a pressão de operação do sistema, é possível determinar a compactação da membrana em função do tempo.

A partir da recirculação de uma solução de PEG no sistema com experimentos específicos para diferentes concentrações desta solução, e com diferentes solutos com tamanhos de molécula diferentes, é possível determinar a retenção da membrana.

Por fim, com a avaliação dos experimentos de retenção é possível avaliar o *fouling* na membrana, uma vez que este ocorre à medida que a membrana é utilizada para a separação das moléculas em solução.



## **CAPÍTULO 2**

### **FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Neste capítulo são apresentados os conceitos básicos de PSM tais como o conceito de membrana, transporte através de membranas, principais PSM, noções sobre caracterização de membranas. A microfiltração e a ultrafiltração são dois PSM que cresceram de um simples módulo de laboratório para, atualmente, processos adotados nas mais variadas indústrias de transformação, com grande impacto tecnológico e comercial; portanto, estes dois processos terão destaque nesse capítulo de revisão bibliográfica. Também a técnica de caracterização através de medidas de retenção e a importância de caracterizar membranas serão descritas. Por fim, algumas referências bibliográficas relacionadas diretamente com o assunto desta dissertação estão apresentadas.

#### **2.1 CONCEITOS BÁSICOS DE PSM**

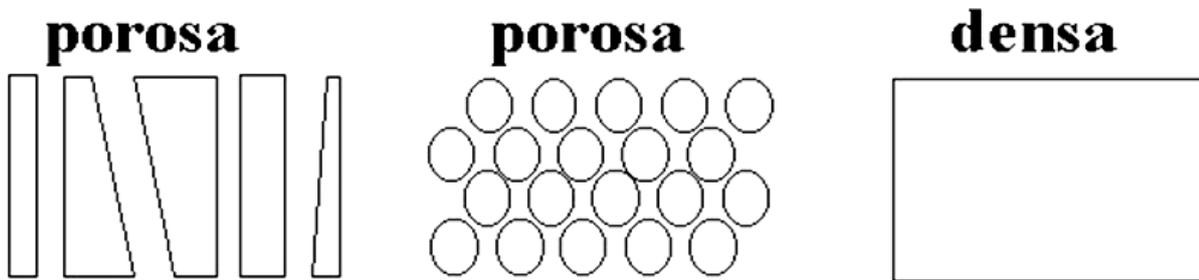
Uma definição comumente aceita para membranas é: “Membrana é uma barreira que separa duas fases e que restringe total, ou parcialmente, o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases”.

##### ***2.1.1 TIPOS DE MEMBRANAS (MORFOLOGIA)***

De acordo com o material utilizado na fabricação das membranas, pode-se classificá-las como: orgânicas e inorgânicas. A grande maioria das membranas utilizadas comercialmente é orgânica. Entretanto, o interesse pelos materiais inorgânicos tem crescido bastante. As membranas cerâmicas, por exemplo, vêm tendo uma aceitação e utilização crescente, em especial as membranas de características microporosas, nos processos de microfiltração e ultrafiltração. Membranas densas metálicas, particularmente de paládio, estão

sendo utilizadas na separação de hidrogênio das misturas gasosas. Membranas trocadoras de íons são utilizadas na eletrodialise para separar íons de soluções aquosas sob um potencial elétrico como força motriz (BAKER, 2004).

Em função das aplicações a que se destinam, as membranas apresentam diferentes morfologias. De um modo geral, as membranas podem ser classificadas em duas grandes categorias: densas e porosas. Tanto as membranas densas como as porosas podem ser isotrópicas (simétricas) ou anisotrópicas (assimétricas), ou seja, podem ou não apresentar as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura. A **Figura 2.1** mostra uma representação esquemática (da secção transversal) das estruturas das membranas isotrópicas.



**Figura 2.1:** Ilustração da estrutura das membranas isotrópicas (HABERT *et al.* 2006).

As membranas porosas isotrópicas apresentam porosidade uniforme ao longo de sua espessura. Por sua vez as membranas porosas anisotrópicas apresentam um gradiente de porosidade ao longo de sua espessura, podendo ser totalmente porosas ou com uma camada densa muito fina (pele) suportada pela estrutura porosa, como pode ser visto na **Figura 2.2**, que apresenta uma representação esquemática das membranas anisotrópicas.



**Figura 2.2:** Ilustração da estrutura das membranas anisotrópicas (HABERT *et al.* 2006).

Quando ambas as regiões são constituídas por um único material, a membrana é do tipo anisotrópica integral. Caso materiais diferentes sejam empregados no preparo de cada região a membrana será do tipo anisotrópica composta.

### **2.1.2 TRANSPORTE ATRAVÉS DA MEMBRANA**

Para que ocorra a separação, é necessário um transporte através da membrana. Em PSM existem três formas básicas de transporte de massa. A forma mais simples é o chamado “transporte passivo”, que pode ser convectivo e/ou difusivo. Neste caso, a membrana age como uma barreira física do qual todos os componentes da solução *bulk* são transportados devido a uma força motriz. O gradiente de potencial químico é a força motriz do transporte através das membranas, que pode ser causado por diferenças de pressão, concentração, temperatura entre as duas fases separadas pela membrana. A separação também pode ocorrer devido a um gradiente de potencial elétrico.

A segunda forma de transporte de massa através da membrana é o chamado “transporte facilitado”. Neste caso, a força motriz também é o gradiente de potencial químico, porém os componentes são acoplados a um transportador específico na fase membrana. O transporte facilitado é uma forma especial de transporte passivo; é o mecanismo de transporte das membranas líquidas, depende da interação entre a fase membrana e o componente.

A terceira forma de transporte é o chamado “transporte ativo”. Neste caso, os componentes são transportados contra o potencial químico. A força motriz do transporte provém de uma reação química com a fase membrana. Este é o transporte através das biomembranas, células, por exemplo, onde a membrana é chamada de membrana plasmática (PORTER, 1990; NOBLE e STERN, 1995).

O transporte de massa em uma membrana é um processo de não equilíbrio e é convencionalmente descrito por equações fenomenológicas (lei de Fick), que relacionam os fluxos de material com as forças motrizes correspondentes, ou seja, um gradiente de concentração. A constante de proporcionalidade é o coeficiente de difusão. Forças motrizes, em alguns processos de membrana podem ser interdependentes, dando origem a novos efeitos. Assim, um gradiente de concentração através de uma membrana pode resultar não somente em um fluxo de matéria, mas, sob determinadas condições, também no acúmulo de uma diferença de pressão hidrostática; este fenômeno é chamado de osmose. Da mesma forma, um gradiente de pressão hidrostática pode levar a um gradiente de concentração, bem como a um volume de fluxo através da membrana, este fenômeno é chamado de osmose inversa. Frequentemente, os fluxos dos componentes individuais são acoplados, ou seja, o fluxo de um componente interfere no fluxo de outro. Um exemplo do acoplamento de fluxos é o transporte de água ligado com um íon que é conduzido através de uma membrana por um gradiente de potencial elétrico (PORTER, 1990).

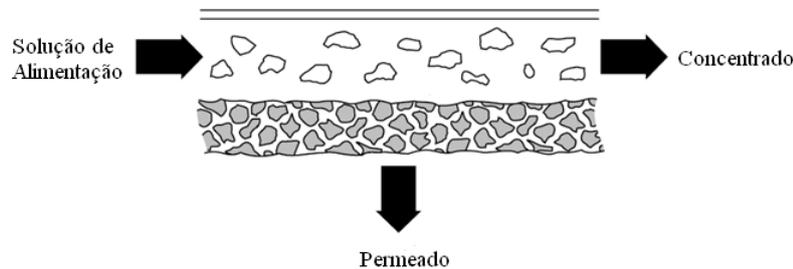
Em membranas porosas, o transporte passivo pode ser convectivo e/ou difusivo; a seletividade é pela dimensão do componente. Em membranas densas o transporte passivo é

exclusivamente difusivo; a seletividade é pela interação entre o meio filtrante e o componente e o mecanismo de solução-difusão ocorre em três etapas:

- I. sorção na interface alimentação/membrana;
- II. difusão através da membrana;
- III. dessorção na interface membrana/permeado.

### 2.1.3 ESCOAMENTO TANGENCIAL (*CROSSFLOW*)

O conceito de escoamento tangencial está apresentado na **Figura 2.3**, que representa um corte da secção transversal de uma membrana tubular ou plana. A solução a ser filtrada é escoada paralelamente à parede da membrana (meio filtrante). Após a entrada no módulo de membrana, a solução do processo divide-se em duas linhas de escoamento: a linha do permeado (perpendicular ao meio filtrante), e a linha do concentrado (paralela ao meio filtrante). O escoamento tangencial reduz a formação de torta e, por isso, é possível obter um fluxo permeado quase constante (*quasi-estacionário*) por um longo período. Esse tipo de escoamento também é chamado de filtração tangencial ou dinâmica (RIPPERGER e ALTMANN, 2002).

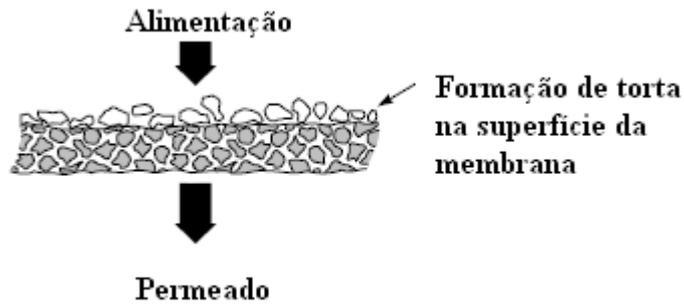


**Figura 2.3:** Conceito de escoamento tangencial (adaptado de BAKER, 2004).

O equipamento necessário para o escoamento tangencial é mais complexo quando comparado a um processo de filtração convencional (*dead-end*), porém a vida útil da membrana é muito maior (BAKER, 2004).

### 2.1.4 ESCOAMENTO CONVENCIONAL (*DEAD - END*)

O conceito de escoamento convencional está apresentado na **Figura 2.4**, que representa um corte da secção transversal de uma membrana plana. A solução a ser filtrada é escoada perpendicularmente à parede da membrana (meio filtrante).



**Figura 2.4:** Conceito de escoamento convencional (adaptado de BAKER, 2004).

O soluto acumula-se na parede da membrana, cujo fenômeno é chamado de formação de torta. Esta torta aumenta a resistência do meio filtrante e causa a diminuição do fluxo permeado de forma contínua. Este escoamento também é conhecido como filtração frontal (NOBLE e STERN, 1995).

### **2.1.5 MODOS DE OPERAÇÃO**

Os modos de operação mais simples utilizados em PSM são: reciclo total, batelada e diafiltração.

**Reciclo total:** modo de operação que consiste em retornar a corrente de permeado e concentrado para o tanque de alimentação. O objetivo deste modo de operação é determinar quais as melhores condições de operação do processo; estudo das interações entre a membrana e a solução; e, também, a caracterização de membranas.

**Batelada:** modo de operação que consiste na retirada da corrente de permeado, enquanto que a corrente de concentrado retorna para o tanque de alimentação. O objetivo principal do modo de operação batelada é a concentração de soluções. Através deste modo de operação pode ser determinado o fator de concentração.

**Diafiltração:** modo de operação que envolve a adição de solvente (diluyente) na alimentação do sistema enquanto que o permeado é retirado. Trata-se de uma forma de “lavagem” da solução problema. O objetivo é aumentar a recuperação de soluto (concentrado) ou aumentar a pureza do permeado. Diafiltração pode ser utilizada em todos os processos, desde MF a OI. Tanto sistemas em batelada como os contínuos podem ser operados por diafiltração.

### 2.1.6 CAPACIDADE SELETIVA OU SELETIVIDADE

A capacidade seletiva de uma membrana a uma determinada solução, no caso de soluções aquosas, que consistem em uma mistura de um solvente (água, geralmente) e um soluto, é expressa em função do coeficiente de retenção ( $R$ ) em relação ao soluto. Nestes casos, o soluto é parcial ou totalmente retido pela membrana, enquanto que as moléculas de solvente passam livremente por ela. O valor de  $R$  varia entre 100% (retenção completa do soluto) e 0% (soluto e solvente atravessam livremente a membrana).

A capacidade seletiva de membranas porosas está diretamente associada à relação entre o tamanho das espécies presentes e o tamanho dos poros da membrana. Nas membranas densas, compostas ou não, a capacidade seletiva depende da afinidade das diferentes espécies com o material da membrana e da difusão das mesmas através do filme polimérico.

### 2.1.7 FLUXO PERMEADO E PERMEABILIDADE HIDRÁULICA

O fluxo representa a vazão (volumétrica, mássica ou molar) de permeado por unidade de área de permeação da membrana. Para o caso de fluxo volumétrico ( $J$ ), a equação (2.1) define o volume que permeia por unidade de tempo ( $Q$ ) e unidade de área de permeação ( $A$ ). As unidades de fluxo volumétrico são geralmente representadas por [ $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ ] ou [ $m \cdot s^{-1}$ ].

$$J = \frac{Q}{A} \quad (2.1)$$

Como foi visto na seção 2.1.2, o movimento de qualquer espécie através da membrana é causado pela ação de uma ou mais forças motrizes sobre os componentes da alimentação. Para o caso de membranas porosas, a força motriz é a pressão transmembrana ( $\Delta p$ ); e o fluxo ( $J$ ), por sua vez, é determinado pela pressão transmembrana e pela resistência da membrana (ou por sua permeabilidade), que muitas vezes, são proporcionais.

PERSSON *et al.*, (1995) descreveram em seus estudos de compactação de membranas porosas que a lei de Darcy adaptada para membranas (modelo das resistências) é a descrição fenomenológica mais comum para o fluxo através de um meio poroso.

$$J = \frac{\Delta p}{\mu \cdot Rm} \quad (2.2)$$

onde:

$J$  é o fluxo permeado [ $m \cdot s^{-1}$ ].

$\Delta p$  é a pressão transmembrana [Pa].

$\mu$  é a viscosidade dinâmica do fluido [Pa.s].

$R_m$  é a resistência da membrana [ $m^{-1}$ ].

Essa constante de proporcionalidade entre o fluxo e a pressão mostrada na equação (2.2), quando o fluido é exclusivamente a água, é chamada de permeabilidade hidráulica ( $L_p$ ).

$$J = L_p \cdot \Delta p \quad (2.3)$$

A permeabilidade hidráulica pode ser obtida a partir do fluxo medido em diferentes pressões ou a partir da equação de Hagen-Poiseuille.

$$L_p = \frac{J}{\Delta p} = \frac{\varepsilon \cdot R_p^2}{8 \cdot \mu \cdot \tau \cdot \Delta x} \quad (2.4)$$

onde:

$\varepsilon$  é a porosidade da membrana.

$\tau$  é o fator de tortuosidade dos poros (para poros cilíndricos perpendiculares, a tortuosidade é igual a 1).

$\mu$  é a viscosidade dinâmica do fluido [Pa.s].

$\Delta x$  é a espessura da membrana [m].

$R_p$  é o raio do poro [m].

$L_p$  é a permeabilidade hidráulica [ $m \cdot Pa^{-1} \cdot s^{-1}$ ].

Quando a alimentação consiste de uma solução qualquer, o fluxo apresenta um comportamento linear inicial e, à medida que a pressão é aumentada, esse sofre uma diminuição. Essa diminuição de fluxo está relacionada com os fenômenos de polarização por concentração e *fouling* que serão discutidos em breve.

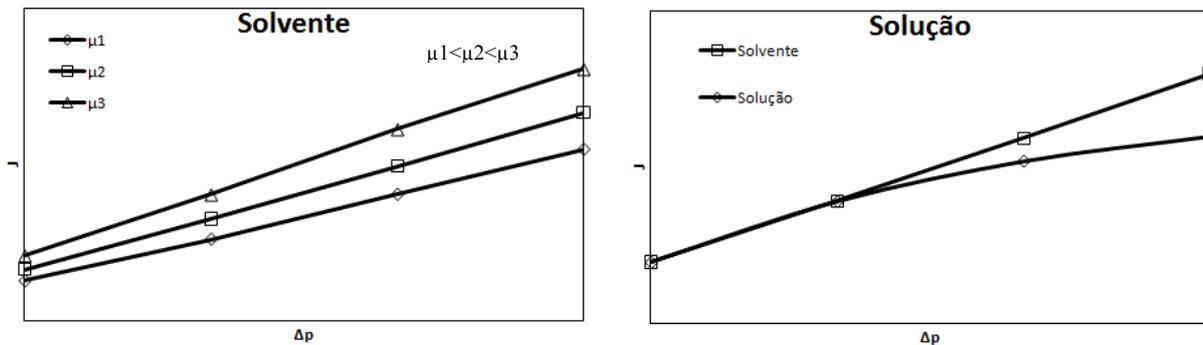
O fluxo através da membrana é fortemente influenciado pela temperatura da solução de alimentação, uma vez que o fluxo é função da viscosidade dinâmica da solução que, por sua vez, é função da temperatura.

A velocidade de escoamento também influencia no fluxo permeado, como já foi visto anteriormente, pois com o aumento da velocidade, provoca-se um aumento da turbulência do escoamento e conseqüente diminuição da camada polarizada.

Outros parâmetros importantes que afetam o fluxo através da membrana são o pH e a força iônica; o efeito de cada um deles, entretanto, varia muito em função da solução de alimentação e da membrana utilizada. Estes parâmetros influenciam, principalmente, na

solubilidade dos componentes da alimentação, alterando as interações entre essa solução e a membrana.

A **Figura 2.5** mostra de forma qualitativa os comportamentos do fluxo permeado contra uma pressão aplicada.



**Figura 2.5:** Comportamentos típicos de fluxo permeado ( $J$ ) de solvente puro com diferentes viscosidades ( $\mu$ ) ou solução contra uma pressão transmembrana aplicada,  $\Delta p$ .

### 2.1.8 COMPACTAÇÃO

Em processos que utilizam o gradiente de pressão como força motriz, o fluxo permeado é diretamente proporcional ao próprio gradiente de pressão. Quando se trata de um solvente puro e sem interação com o material da membrana, o fluxo permeado, para uma dada pressão de operação, deve ser constante com o tempo, pois a independência do fluxo permeado com o tempo é uma clara indicação da estabilidade mecânica da membrana, da pureza do solvente e da sua baixa interação com o material da membrana. Quando ocorre um decréscimo de fluxo do solvente puro com o tempo este se deve ao adensamento da microestrutura da membrana, fenômeno conhecido como compactação, o qual é função do valor da pressão aplicada e das características estruturais da membrana.

A avaliação das características de compactação das membranas é de fundamental importância, a fim de evitar erros de interpretação nos resultados dos experimentos, pois a compactação da membrana pode ser confundida com outros fenômenos responsáveis pela diminuição do fluxo permeado, tais como a polarização por concentração e/ou o *fouling*, discutidos a seguir.

### 2.1.9 POLARIZAÇÃO POR CONCENTRAÇÃO

Quando se processa uma solução com solutos de baixa massa molar ou macromoléculas utilizando-se filtração por membranas, devido à seletividade do processo,

independente da operação ser do tipo filtração frontal ou tangencial, sempre haverá aumento da concentração das espécies retidas próximo à superfície da membrana. O fato da concentração do soluto próximo à superfície da membrana ser maior do que no seio da solução, provoca um movimento difusivo deste soluto no sentido de retornar ao seio da solução. Este fenômeno, conhecido como polarização por concentração, é inerente a qualquer processo de transporte seletivo. Nas operações em escoamento tangencial a polarização por concentração se estabelece rapidamente, em questão de minutos. Ela também provoca uma resistência adicional à transferência de massa do solvente através da membrana, com consequente queda no fluxo permeado, relativa ao fluxo de solvente puro obtido na mesma pressão. A polarização por concentração é fortemente afetada pelas condições de escoamento da corrente da alimentação, quantificadas pelo número de Reynolds ( $Re$ ). A concentração da alimentação também afeta o nível de polarização. No entanto, o aumento de fluxo permeado provoca uma maior concentração das espécies retidas próximo à superfície da membrana, o que tende a provocar uma queda no fluxo permeado. Assim, a partir de um valor de pressão, um aumento adicional desta, corresponde a um aumento equivalente na resistência ao transporte do solvente, devido à polarização por concentração. A consequência é que o fluxo permeado permanece inalterado com o aumento da pressão. Este valor de fluxo constante com a pressão é chamado de fluxo limite. Do ponto de vista prático, qualquer sistema de membrana deve ser operado em pressões inferiores a menor pressão que leve o fluxo permeado ao seu valor limite.

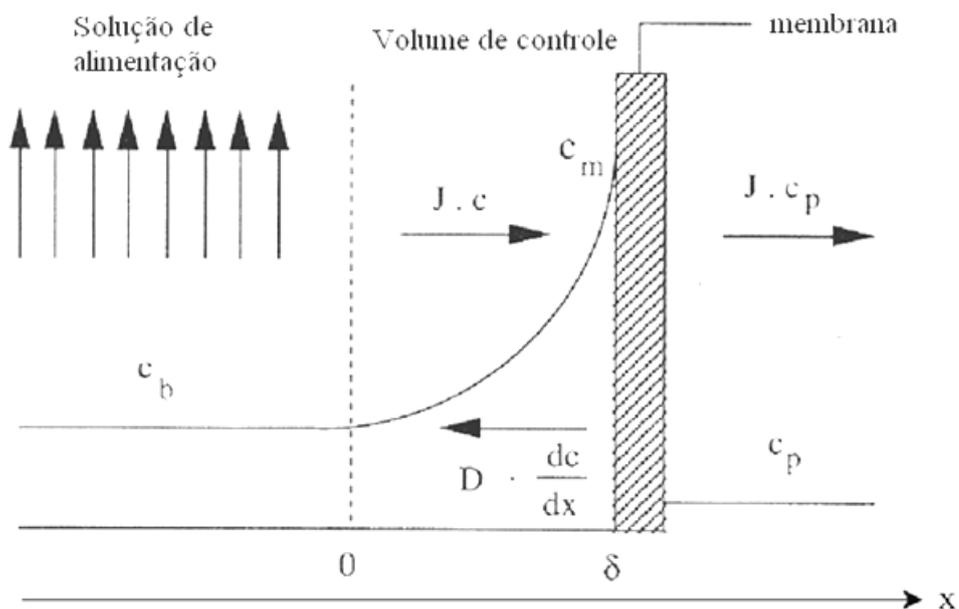
Os efeitos da polarização por concentração influenciam no projeto do módulo. Para os casos de MF e UF foram estudados e aplicados alguns métodos para redução da polarização por concentração, listados a seguir, porém a utilização desses métodos tem limitações ou restrições de uso (SCOTT, 1995).

- Aumento da velocidade de escoamento: é limitado devido às altas pressões.
- Borbulhamento de gás: o borbulhamento induz a vórtices.
- Membranas carregadas: os campos elétricos influenciam nas cargas das macromoléculas.
- Membranas giratórias ou discos.
- Membranas onduladas: promovem turbulência por causa das elevações na superfície da membrana.
- Membranas vibratórias.
- Métodos químicos: são modificações nas cargas e hidrofiliicidade da superfície das membranas.

- Oscilações no escoamento: pulsações no escoamento induzem a vórtices.
- Promotores de turbulência: a queda de pressão pode ser elevada.
- Ultrassom.

### 2.1.10 TEORIA DO FILME

Usualmente se assume que, na fronteira da membrana, a concentração na superfície da membrana ( $C_m$ ) é maior que a concentração da alimentação ( $C_b$ ), devido ao acúmulo de soluto nas paredes ocasionado pela polarização por concentração. Esse comportamento foi estudado e chamado de teoria do filme, ou modelo do filme polarizado, o qual assume que a  $C_m$  diminui para  $C_b$  à medida que a espessura da camada polarizada ( $\delta$ ) aumenta. Um balanço de massa num volume de controle nas fronteiras da parede porosa retorna uma equação para o fluxo permeado (solução da equação diferencial do balanço de massa) em função das concentrações. A **Figura 2.6** a seguir exemplifica o estudo em questão.



**Figura 2.6:** Volume de controle que caracteriza o modelo do filme polarizado. Adaptado de NAJAFPOUR, 2007.

Pelo balanço de massa no volume de controle da **Figura 2.6** é possível chegar a seguinte equação:

$$J(C - C_p) = -D \frac{dC}{dx} \quad (2.5)$$

Onde as concentrações de soluto,  $C$  e  $C_p$  são expressas em frações mássicas,  $D$  é o coeficiente de difusão do soluto,  $x$  é a distância da membrana e  $J$  é o fluxo volumétrico. Rearranjando e integrando de  $C = C_m$ , quando  $x = \delta$ , a espessura da camada polarizada, para  $C = C_b$ , a concentração de soluto na parede da membrana, quando  $x = 0$ , retorna para:

$$\frac{C_m - C_p}{C_b - C_p} = \exp\left(\frac{J\delta}{D}\right) \quad (2.6)$$

Rearranjando e substituindo a expressão  $D/\delta$  por  $k$ , o coeficiente global de transferência de massa, resulta em:

$$J = k \ln \left[ \frac{C_m - C_p}{C_b - C_p} \right] \quad (2.7)$$

Quando a membrana retém completamente o soluto, é possível reduzir a equação do fluxo, uma vez que  $R = 1$  e  $C_p = 0$ , para:

$$J = k \ln \left( \frac{C_m}{C_b} \right) \quad (2.8)$$

Onde o termo  $C_m/C_b$  é conhecido como *módulo de polarização* (NAJAFPOUR, 2007).

PRADANOS *et al.*, 1995 referenciaram alguns valores da literatura para o  $D$ , coeficiente de difusão do PEG e o correspondente número de Schmidt,  $Sc$ . Os valores de referência estão apresentados na **Tabela 2.1**.

**Tabela 2.1:** Coeficientes de difusão do PEG (BANDRUP E IMMERGUT, 1989).

Massa Molar [Dalton]	D [ $10^{-11} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ ]	Sc
300	37,65	2380
600	30,32	2960
1000	26,19	3420
2000	20,08	4460
3000	14,86	6030
4000	12,82	6990
6000	9,98	8980
10000	7,90	11350
12000	7,35	12190

PLATT *et al.*, 2002 referenciaram alguns valores para o módulo de polarização, baseado em experimentos de caracterização de membranas com soluções de PEG. Os valores determinados estão apresentados na **Tabela 2.2**.

**Tabela 2.2:** Relação entre os valores de  $J/k$  e  $Cm/Cb$  determinados experimentalmente (PRADANOS *et al.*, 1995).

$J/k$	$Cm/Cb$
0,405 – 0,693	1,52
< 1	< 2,7
< 0,18	< 1,2

Os valores elevados de  $k$  indicam um grau relativamente baixo de polarização por concentração (SCOTT, 1995). A **Tabela 2.3** apresenta o efeito do valor de  $k$  e os fatores que são influenciados no PSM.

**Tabela 2.3:** Efeito da polarização por concentração em PSM (SCOTT, 1995).

PSM	Influência	Fatores que influenciam
MF e UF	Alta	Se $k$ pequeno e $J$ grande, $Cm$ é alta
OI	Moderada	Alto $k$ , mas baixo $J$ retorna valores de $Cm$ moderados
PG	Muito baixa	Alto $k$ (alta difusividade) e baixo $J$
PV	Baixa (moderada)	Baixo $J$ , pequeno $k$ . A baixa concentração das espécies permeadas é mais suscetível
ED	Alta	Pequeno $k$ e grande fluxo iônico
Diálise	Baixa	Baixo $J$ e moderado $k$

Como pode ser observado na **Tabela 2.3**, a polarização por concentração interfere com bastante influência na MF e UF.

### 2.1.11 MÓDULOS

O módulo é o elemento básico de um sistema de membrana. É no módulo que estão todas as estruturas necessárias para viabilizar a separação de um PSM. A exigência da utilização de um módulo é que seja facilmente removido e substituído.

A escolha do módulo se dá a partir da geometria da membrana. As membranas podem ser planas ou cilíndricas e os módulos podem ser do tipo placa e quadro e espiral, para membranas planas, e do tipo fibra oca ou tubular, para membranas cilíndricas.

No caso de placa e quadro, o projeto é similar à configuração de filtros convencionais. As membranas estão dispostas paralelamente com suportes e espaçadores intermediando. O suporte fornece a resistência mecânica à membrana, quando submetida a diferenças de

pressão elevadas. A alimentação ocorre simultaneamente em todas as membranas, e o concentrado é retirado pelo duto central.

No módulo em espiral, utiliza-se a membrana entre dois espaçadores. Um desses serve como um canal para recolhimento do permeado, enquanto que o outro serve para o escoamento da solução de alimentação. As membranas e espaçadores são enrolados em torno de um duto perfurado, para o qual o permeado escoar. O conjunto é selado externamente com resina epóxi. Os módulos em espiral são utilizados, principalmente, nos processos de OI, PG e PV (HABERT *et al.* 2006).

O módulo em fibra-oca é formado por várias membranas poliméricas (feixe), na forma de cilindros finos e longos, com diâmetros menores de 0,5 mm, presos nas extremidades por placas, inseridos em um tubo maior. Essa configuração é semelhante a um trocador de calor casco e tubo. A alimentação entra no interior do tubo e o permeado é retirado na extremidade após percorrer pelo interior das fibras ou vice-versa. As principais vantagens desta configuração são a alta superfície de membrana por unidade de volume, a facilidade de operação e manutenção e o baixo consumo de energia (MULDER, 1996).

O módulo tubular é geralmente aplicado nas operações de UF e MF, onde ocorre resistência ao *fouling* pela possibilidade de aplicação de altas velocidades de escoamento. A membrana é suportada interna ou externamente por um tubo poroso. Esse tubo pode ser polimérico, fibra de vidro, cerâmica, carbono ou aço inoxidável. Esses tubos podem variar entre 4 a 18 unidades, colocados em série e ligados um ao outro a fim de atingir a taxa de recuperação desejada. O permeado é removido em cada tubo e enviado para o coletor, onde pode ser recolhido (MULDER, 1996; BAKER, 2004).

### **2.1.12 FOULING**

Em operações com escoamento tangencial é comum observar uma queda contínua do fluxo permeado com o tempo, indicando que outros fenômenos, além da polarização por concentração, devem estar presentes durante o processamento.

Este fenômeno transiente, normalmente é de alterações na retenção do soluto. Deve ser lembrado que nas operações em escoamento tangencial, em princípio, a polarização por concentração se estabiliza nos instantes iniciais do processamento. Entretanto, a estabilização do fluxo permeado, se chegar a ocorrer, pode demorar minutos, horas ou até alguns dias. Essa variação continuada do fluxo permeado com o tempo é atribuída a possíveis alterações na membrana provocada pelas espécies presentes na solução de alimentação. O conjunto dessas alterações é conhecido como *fouling* da membrana e, em alguns casos, pode levar a fluxos permeados tão baixos que chega a inviabilizar uma dada aplicação.

Geralmente, as fontes de depósitos indesejáveis na superfície da membrana podem ser divididas em quatro principais categorias: depósitos inorgânicos (*scaling*), adsorção de moléculas orgânicas (orgânico), deposição de partículas (coloidal) e adesão e crescimento microbiano (*biofouling*). Mais de uma dessas categorias podem ocorrer, simultaneamente, no mesmo sistema de membranas (BAKER, 2004).

KAZEMIMOGHADAM e MOHAMMADI (2007) investigaram o *fouling* e a recuperação de membranas de polissulfona, dos processos utilizados na desidratação do leite e concentração do soro da indústria alimentícia, através de diferentes agentes de limpeza química. A membrana de polissulfona com MMC de 30 kDa, e a alimentação do sistema era proveniente de uma indústria de pasteurização de leite constituída de água (88%), proteínas (3,4%), gorduras (3%), lactose (4,9%) e outros compostos do leite não especificados (0,7%). Um módulo de UF foi construído permitindo um escoamento tangencial numa área de permeação de 29,24 cm<sup>2</sup>. A velocidade de escoamento foi de 1 m.s<sup>-1</sup> com tempo de 30 min numa pressão de 3 bar a fim de comparar todos os experimentos nas mesmas condições de operação. Vários agentes de limpeza química foram utilizados, entre eles hidróxido de sódio, hipoclorito de sódio, ácido clorídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) e dodecil sulfato de sódio (SDS). O *fouling* foi caracterizado através da resistência à remoção e da recuperação de fluxo, pois em cada experimento foi feito um teste com água destilada para verificação do fluxo após a limpeza da membrana. Os autores tinham a expectativa de que os agentes químicos ácidos teriam os melhores desempenhos na recuperação da membrana, porém os agentes ácidos foram os mais fracos na limpeza química. Os resultados mostraram que os agentes alcalinos de limpeza tiveram um efeito moderado, mas quando combinados, os agentes quelantes (EDTA), surfactantes (SDS) e álcalis tiveram uma eficiência muito melhor. Os autores concluíram que a combinação de surfactantes (o efeito do SDS pode ser atribuído para a limpeza forçada dos emulsificantes devido à alteração da tensão superficial da água), quelantes (o EDTA é capaz de se combinar com metais) e hidróxido de sódio (o NaOH promove um pH ideal da solução para a ação de remoção do EDTA e SDS) é uma poderosa mistura para limpeza química e teve bons resultados no ensaio. Os autores também determinaram a melhor condição de operação com temperatura de limpeza, tempo e pH em 60 °C, 50 min e 12, respectivamente.

SHEN *et al.* (2009) investigaram a possibilidade de purificar e concentrar colágeno através de membrana de UF carregada. A membrana foi fabricada a partir de uma mistura de poliácridonitrila (PAN) sintetizada pela técnica da inversão de fases em água, o que modificou a hidrofobicidade para uma melhor eficiência anti-*fouling*. Um sistema de recirculação com um módulo de membrana plana-circular de UF foi montado para realizar o experimento. As membranas foram compactadas por 5 h a 500 kPa antes de qualquer experimento. As amostras concentradas e purificadas de colágenos foram secadas por congelamento antes de serem analisadas no espectrofotômetro. A quantidade de colágeno foi analisada por técnicas de espectrofotometria, utilizando corantes do tipo Coomassie G-250 azul brilhante. FTIR e

UV (espectroscopia de infravermelho e ultravioleta) foram utilizados para a obtenção dos espectros do colágeno. Os autores concluíram que a membrana PAN pode ser utilizada para concentração e purificação do colágeno e que a modificação da hidrofobicidade foi efetiva no combate ao *fouling*.

### ***Biofouling***

O *biofouling* é um tipo de incrustação decorrente do crescimento de microorganismos na superfície da membrana. As membranas de acetato de celulose são nutrientes ideais para o crescimento de bactérias, e podem ser completamente destruídas em algumas semanas. Um tratamento com bactericidas geralmente controla a incrustação biológica. Em alguns sistemas de água ultrapura, a esterilidade da alimentação é mantida por esterilizadores UV (ultravioleta) (BAKER, 2004).

### ***Mecanismos de bloqueio dos poros***

VELA *et al.* (2009) investigaram o mecanismo de bloqueio dos poros, *fouling*, mediante os modelos da teoria de Hermia adaptados para o escoamento tangencial em membranas cerâmicas tubulares. Quatro tipos de modelos de bloqueio foram estudados: bloqueio completo, bloqueio intermediário, bloqueio padrão (*fouling* interno) e o modelo com formação de camada gel. Os autores deram procedimento ao experimento em uma planta piloto com módulo de membrana tubular cerâmica da marca *Carbosep M2*, com área de permeação de 35,5 cm<sup>2</sup> e dimensões de 10 mm de diâmetro externo, 2000 mm de comprimento e com 6 mm de diâmetro interno, acoplada num sistema de recirculação. A MMC nominal da membrana era de 15 kDa, o que corresponde a um tamanho de poro na ordem de 4 nm. O polietilenoglicol (35000 Da) na concentração de 5 g.L<sup>-1</sup> foi a solução utilizada. O experimento foi conduzido em três diferentes velocidades tangenciais (1, 2 e 3 m.s<sup>-1</sup>) e quatro diferentes pressões transmembrana (0,1; 0,2; 0,3 e 0,4 MPa). Os autores concluíram que os modelos que mais se ajustaram foram os modelos com mecanismos de bloqueio completo, bloqueio intermediário e o modelo de bloqueio por formação de camada gel. Os mecanismos de bloqueio completo e intermediário ficaram mais ajustados nos instantes iniciais da ultrafiltração e o mecanismo de bloqueio por formação de camada gel ficou mais bem ajustado nos instantes finais. Ambos os modelos aprovados foram medidos nas mesmas condições de operação: velocidade tangencial 1 m.s<sup>-1</sup> e pressão transmembrana de 0,4 MPa. Esse resultado mostra que o *fouling* é mais dominante nessas condições de operação. Velocidade tangencial baixa favorece a formação de *fouling*. Não ficou determinada uma tendência ao *fouling* em função das diferentes pressões de operação.

## 2.2 TIPOS DE PSM

Quando a força motriz é a pressão transmembrana ( $\Delta p$ ), existem quatro tipos de PSM mais importantes aplicados na indústria de transformação: microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose inversa (OI). As membranas de MF e UF são exclusivamente porosas, já as membranas de NF podem ser porosas ou com estreita camada densa num suporte poroso, chamada densa composta. A OI é exclusivamente densa. Convém salientar que a força motriz para os processos de NF e OI não é exclusivamente a pressão transmembrana, mas também, em menor proporção, a difusão (gradiente de concentração) do soluto transportado através da membrana, como foi visto na secção 2.1.2. A pressão transmembrana do processo de filtração é considerada a média aritmética entre a pressão de entrada e a de saída do módulo, uma vez que a pressão do lado permeado, na maioria dos casos, é a atmosférica.

### *Microfiltração*

MF é o processo da classe de filtração por membranas mais similar, tanto estrutural quanto funcional, ao processo de filtração convencional. A MF é aplicada para separar pequenas partículas em suspensão. As membranas de MF são classificadas pelo diâmetro médio de corte dos poros, normalmente dentro da faixa de 0,1 a 10  $\mu\text{m}$ . Todas as partículas maiores que o maior tamanho de poro da membrana serão retidas pela membrana. As partículas menores que o maior tamanho de poro serão parcialmente retidas, dependendo da distribuição dos tamanhos de poros da membrana. Geralmente, somente partículas com diferença considerável em tamanho podem ser separadas de forma efetiva por MF. Por se tratar da maior faixa de tamanho médio de corte, um processo com membranas de MF requer uma menor diferença de pressão aplicada (força motriz). A diferença de pressão aplicada nos processos que usam MF está entre 0,1 a 2 bar (VALENTAS *et al.*, 1997).

Uma grande aplicação da MF está na clarificação de vinhos, cervejas e sucos. A vantagem é, nesse caso, além de ser eficiente, que o processo não altera as propriedades organolépticas dos produtos (alimentos). A concentração e fracionamento de solutos estão entre as aplicações mais importantes da UF, porém no caso do fracionamento, essa separação só é eficiente se existe uma diferença de pelo menos 10 vezes no tamanho dos solutos envolvidos. Esse tipo de processo é largamente utilizado na indústria alimentícia e em aplicações da biotecnologia.

Nas estações de tratamento de efluentes (ETE) a MF tem sido utilizada como uma etapa de pré-tratamento, auxiliando na retirada de partículas em suspensão. A MF pode ser utilizada, também, para diminuir a turbidez da linha do tratamento secundário, uma vez que as bactérias e micro-organismos são retidos pelos microporos das membranas de MF. Uma

alternativa para tratamento de efluentes também está na utilização de biorreatores com membranas. Este processo tem sido utilizado e aprimorado desde os anos 90 pela indústria, uma vez que as membranas tiveram uma redução significativa nos custos de produção.

Mais uma aplicação importante da MF é para a linha de filtros de cartuchos descartáveis. Os cartuchos são utilizados por dois consumidores da indústria moderna: microeletrônica e produtos farmacêuticos. Assim as perspectivas de mercado para o crescimento contínuo da indústria são muito boas. Além desses mercados existentes, importantes mercados potenciais existem para a microfiltração no controle de bactérias da água potável, tratamento terciário de esgoto, na indústria química, indústrias de transformação e de alimentos. A carga de partículas de todas essas águas é muito superior à atualmente tratada por microfiltração e exigiu o desenvolvimento de sistemas de filtração capazes de aumentar a vida útil dos filtros em meses ou mesmo anos. Tais sistemas já estão sendo instalados em plantas de tratamento de água municipal. As unidades podem ser limpas por retrolavagem (*backflushing*) e oferecer desempenho confiável. Tratamento de água municipal é susceptível de se transformar em uma grande aplicação futura da tecnologia da microfiltração (BAKER, 2004).

### ***Ultrafiltração***

UF é utilizada para a separação de macromoléculas grandes, como proteínas e amido. As membranas de UF são classificadas pela massa molar de corte (MMC). A MMC de uma membrana de UF é definida como a massa molar para a qual 90% dos solutos com massa molar igual são retidos pela membrana. A UF abrange uma faixa de 1 a 100 kDa de MMC. Em comparação com a MF, a diferença de pressão de operação requer valores mais elevados, na faixa de 1 a 10 bar (VALENTAS *et al.*, 1997).

A UF tem grande aplicação nas indústrias automobilísticas na recuperação de pigmentos das águas de lavagem dos *primers* no processo de eletrodeposição (*electrocoating*). Também nas indústrias alimentícias, a UF é utilizada na recuperação das proteínas do soro de queijo, esterilização de vinhos e cervejas, entre outras. Outra grande aplicação está na concentração de resíduos de emulsões de óleo em indústrias mecânicas e metalúrgicas. A UF de líquidos corrosivos, como ácidos e ésteres em solução também é uma utilização importante, visto que a inércia química dos ultrafiltros (geralmente de material cerâmicos) torna-se particularmente útil para esse fim. Outros usos, tais como separação de coloides e emulsões na recuperação de insumos da indústria têxtil, também podem ser citados. No tratamento de efluentes, a UF substitui com eficiência um sistema convencional de floculação e coagulação química seguido de flotação por ar dissolvido, por se tratar de um equipamento com baixo capital investido nas instalações e custos operacionais (CHEREMISINOFF, 2002).

A esterilização é particularmente útil para a indústria farmacêutica e na biotecnologia, uma vez que o sistema é operado na temperatura ambiente, adequada ao processamento de termolábeis. Alguns exemplos: a esterilização no tratamento da água com a redução da carga microbiológica sem a adição de produtos químicos; a esterilização de ar também é uma grande aplicação da UF, em particular para alimentar biorreatores que operam fermentações aeróbias.

A MF combinada com UF pode resolver muitos problemas de separação envolvendo material particulado e macromoléculas. A grande vantagem técnica desses processos está na aplicação em temperatura ambiente, sem necessidade de gastos com energia para trocas térmicas que são utilizadas nos processos convencionais de precipitação e destilação (SCOTT, 1995).

O alto custo por volume de permeado produzido limita a expansão da UF, na maioria dos tratamentos das águas residuais e aplicações industriais que envolvem altas taxas de permeado. Os custos são elevados por que os fluxos são modestos, grandes quantidades de energia são utilizadas para circular a solução de alimentação, para o controle de incrustações, módulos de membrana devem ser limpos com frequência, e a vida das membranas é relativamente curta. Estes todos são diferentes aspectos do mesmo problema em PSM polarização por concentração e *fouling*. Infelizmente, a incrustação da membrana e, em alguns casos, a formação de camada de gel são inerentes ao processo de UF. O desenvolvimento de membranas resistentes ao *fouling* por alteração das características de superfície de adsorção ou de carga destaca-se, pois ao reduzir a aderência da camada de gel depositada à superfície, a ação de depuração da solução de alimentação pode ser melhorada. Os módulos de membranas cerâmicas têm todas as características para reduzir o *fouling*, mas para que estas sejam amplamente aceitas, os custos devem ser reduzidos. Se esta redução de custos for alcançada, as membranas cerâmicas podem substituir as membranas poliméricas em muitas aplicações. Módulos vibratórios de membrana foram introduzidos recentemente e, embora os custos sejam elevados, seu desempenho é muito bom (BAKER, 2004).

### *Nanofiltração e Osmose Inversa*

As membranas de NF retêm moléculas de soluto numa faixa de 100 a 1000 Da de massa molar. Da mesma forma que a UF, as membranas de NF são classificadas pela MMC ou, também, como na OI, pelo percentual de íons retidos. As pressões de operação da NF estão numa faixa de 5 a 20 bar (VALENTAS *et al.*, 1997).

A NF tem utilização nos processos de redução da dureza da água pela retenção dos íons de cálcio e magnésio. Também chamados de nanofiltros, são utilizados como pré-tratamento do processo de desinfecção da água (CHEREMISINOFF, 2002).

A NF, em alguns casos, substitui a OI pelo fato de que as membranas são mais abertas e, portanto, com baixa retenção de sais, mas com fluxo elevado, dependendo da situação e necessidade do uso (HABERT *et al.* 2006).

A membrana de OI, por se tratar de uma membrana densa, é capaz de separar mesmo as menores moléculas de soluto. A classificação das membranas de OI se dá pela porcentagem de rejeição a íons em solução aquosa sob condições específicas; varia na faixa de 99,5 a 95% de rejeição. De uma maneira geral, a ordem de rejeição para íons é estabelecida da seguinte maneira: para cátions  $Fe^{3+} > Ni^{2+} \approx Cu^{2+} > Mg^{2+} > Ca^{2+} Na^+ > K^+$ ; e para ânions  $PO_4^{3-} > SO_4^{2-} > HCO_3^- > Br^- > Cl^- > NO_3^- \approx F^-$ . As pressões de trabalho são altas e estão na faixa de 10 a 100 bar (BAKER, 2004).

A utilização principal da OI é a dessalinização da água do mar. O objetivo é remover os sais dissolvidos e compostos orgânicos da água.

Como desenvolvimento recente de novas gerações de membranas, a OI está sendo aplicada em diferentes campos tais como nos processos de obtenção de água ultrapura nas indústrias de eletrônicos, no tratamento de águas de caldeiras, na indústria alimentícia para concentração de sucos e muitas outras aplicações. A OI também pode ser usada em combinação com UF, pervaporação (PV), destilação e outros processos clássicos de separação, nos chamados processos híbridos de separação, mais eficientes do que cada uma dessas técnicas aplicadas isoladamente (HABERT *et al.* 2006).

### ***Aplicações da MF e UF na indústria de transformação***

A seguir serão citados alguns estudos de aplicações da MF e UF na indústria de transformação que foram extraídos de periódicos da área de pesquisa em PSM e outros processos da indústria de transformação.

LO *et al.* (2005) investigaram a viabilidade da utilização de UF na recuperação de proteínas no tratamento de águas residuais após o tratamento primário do processamento de aves. O experimento foi conduzido com um módulo plano com membrana de polissulfona, marca Minitan-S da Milipore, com massa molar de corte de 30 kDa, área de permeação de 30 cm<sup>2</sup> acoplada num sistema de recirculação. Diferentes vazões (600 – 800 mL.min<sup>-1</sup>) e pressões transmembrana (10 a 14 psi) foram utilizadas a fim de verificar as condições ótimas de operação. O pH (5,5 a 7) também foi ajustado com adição de HCl ou NaOH 0,2 M. Após cada experimento, o módulo era desmontado e lavado com água para remover os solutos impregnados (*fouling*) e depois secado com ar comprimido para remoção do excesso de água. Uma parte da membrana suja e outra limpa eram posteriormente avaliadas no MEV, microscópio eletrônico de varredura. Para avaliar a possível recuperação da membrana, esta

foi imersa por 30 min em uma solução de hipoclorito de sódio (200 ppm) como principal agente de limpeza. Os ensaios analíticos do permeado e concentrado foram através da determinação dos sólidos totais e da demanda química de oxigênio (DQO). Os autores concluíram que a utilização do sistema de membranas de ultrafiltração teve uma retenção de quase toda a proteína bruta, reduzindo a DQO para menos de 200 mg.L<sup>-1</sup>. Comparando com o tratamento proteico convencional, a média de fluxo ficou parecida em 100 L.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>. Ao identificar os outros parâmetros de processo que foram otimizados e identificados como chave no processo de recuperação proteica, incluindo pH, vazão volumétrica e pressão transmembrana (6,74; 683 mL.min<sup>-1</sup> e 14 psi, respectivamente), o fluxo melhorou para mais de 200 L.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>. Apesar de apresentar inevitável e grave redução de fluxo e entupimento devido ao *fouling*, depois do processamento, o sistema de limpeza química foi capaz de recuperar desempenho da membrana.

DEWITT e MORRISSEY (2002) estudaram os parâmetros para estabelecer condições para recuperar em meio ácido aquecido, a protease (catepsina L) do efluente pré-tratado do processo de fabricação do surimi a partir de pescadas do Pacífico, (*Merluccius productus*). Proteases são enzimas que quebram a ligação peptídica entre os aminoácidos nas proteínas. As proteases têm muitas aplicações no processo de alimentos. Alguns exemplos de aplicações específicos são remoção de proteínas de ossos, tenderização, clarificação e fermentação. As amostras de surimi foram coletadas diretamente na produção antes do processo de lavagem, congeladas e armazenadas na temperatura de -20 °C. Três etapas diferentes foram aplicadas ao surimi recolhido. Na primeira etapa o tratamento com água, as amostras congeladas foram cortadas em pedaços, misturadas com água e vigorosamente agitadas para simular o processo de lavagem na fábrica. A segunda etapa foi o tratamento da água de lavagem anterior em meio ácido. Duas soluções ácidas foram utilizadas, uma com ácido clorídrico e outra com ácido L-ascórbico. As misturas foram centrifugadas, uma porção de sobrenadante retirado para análise e o restante foi tratado em meio ácido com aquecimento à temperatura de 55 °C por 3 min. As amostras de lavagem do surimi também foram utilizadas para avaliar a possibilidade da utilização de membranas de MF e UF na purificação (ou possível concentração) da protease. Para a avaliação das filtragens foram montadas centrífugas especiais com MMC de 300, 1000 kDa e 0,3 µm. O permeado e o concentrado após a centrifugação foram analisados posteriormente. As análises químicas foram feitas com estimativas das proteínas totais (método Bradford) e a atividade das proteases (método de Barret e Kirschke modificado). Os autores concluíram que a combinação de ácido e calor no tratamento do efluente do surimi é mais efetivo na redução de proteínas interferentes na atividade da protease. Nas condições testadas, o melhor ponto de operação com máxima atividade da protease e redução de proteínas ocorreu quando o efluente foi acidificado no pH 6, com ambos HCl ou 0,1% de ácido L-ascórbico seguido de aquecimento a 60 °C. Mesmo que o ensaio não tenha sido em escala industrial, para a possibilidade de utilização da UF no sistema de tratamento da água de lavagem do surimi, os autores comentam que a melhor opção é a utilização de membranas de 30 ou 50 kDa, desprezando tamanhos maiores e menores fora dessa faixa. Os autores

finalizam afirmando que as condições de tratamento de efluente sugeridas nesse estudo irão disponibilizar, para o processo de fabricação de surimi, redução de carga orgânica e recuperação de um composto potencialmente valioso: a protease.

A **Tabela 2.4** apresenta um comparativo entre os processos regidos pela pressão transmembrana quanto à aplicação com o tipo e tamanho de partícula ou soluto e a capacidade de retenção.

**Tabela 2.4:** Espécies retidas nos PSM que utilizam a pressão transmembrana como força motriz (HABERT *et al.* 2006).

Espécie	Massa Molar (Da)	Tamanho (nm)	Processos Aplicáveis			
			OI	NF	UF	MF
Leveduras e fungos		$10^3 \sim 10^4$				X
Células bacterianas		$300 \sim 10^4$			X	X
Coloides		$100 \sim 10^3$			X	X
Vírus		$30 \sim 300$			X	X
Proteínas	$10^4 \sim 10^6$	$2 \sim 10$			X	
Polissacarídeos	$10^3 \sim 10^6$	$2 \sim 10$		X	X	
Enzimas	$10^3 \sim 10^6$	$2 \sim 5$		X	X	
Açúcares simples	$200 \sim 500$	$0,8 \sim 1,0$	X	X		
Compostos Orgânicos	$100 \sim 500$	$0,4 \sim 0,8$	X	X		
Íons inorgânicos	$10 \sim 100$	$0,2 \sim 0,4$	X			

Uma análise das características mais comuns dos PSM, apresentados na **Tabela 2.4** permite deduzir quais os processos clássicos de separação que podem competir com esta nova tecnologia. Estes processos clássicos, por exemplo, centrifugação, ultracentrifugação, eletroforese e destilação utilizam-se da função do tamanho ou das características físico-químicas das espécies a serem separadas. Na prática, hoje, processos combinados, envolvendo processos clássicos e PSM, cada qual atuando na faixa em que é mais eficiente, têm se mostrado mais vantajoso do que a utilização de cada uma das tecnologias isoladamente.

Quando a força motriz não é a pressão transmembrana ( $\Delta p$ ), outros parâmetros como a concentração, pressão parcial (no caso de misturas gasosas), carga elétrica, entre outros, estão envolvidos no transporte através da membrana. Os processos com membranas mais importantes que não utilizam a pressão transmembrana como força motriz são: diálise, eletrodiálise (ED), permeação de gases (PG) e pervaporação (PV); estes processos serão brevemente comentados a seguir.

### ***Diálise e Eletrodiálise***

Diálise é um processo com membranas porosas onde a força motriz é a diferença de concentração dos solutos envolvidos. O mecanismo de separação se dá por difusão através dos poros da membrana. A aplicação mais utilizada no mercado de PSM é a hemodiálise, aplicada, na medicina, no tratamento de insuficiência renal crônica (conhecida como rim artificial). Quase 50% de todo mercado de PSM é em função da hemodiálise (NOBLE e STERN, 1995).

Eletrodiálise (ED) é um processo com membranas poliméricas carregadas onde íons de uma solução são transportados através das membranas de troca iônica devido a uma diferença de potencial elétrico, o mecanismo de troca é a difusão e a seletividade se deve ao princípio da exclusão de Donan. A ED tem a capacidade de concentração de sais a níveis elevados, com muito menos energia consumida do que o consumo da evaporação exigiria. Essa técnica está sendo utilizada no Japão para processar NaCl comestível, recuperando da água do mar e concentrando a 20% antes da evaporação. As plantas industriais são enormes, algumas com mais de 100 mil metros quadrados de membranas. A ED também é utilizada numa ampla variedade de aplicações na indústria de alimentos tais como dessalinização de soluções de proteína ou soro (HABERT *et al.* 2006; SCOTT, 1995; PFAFFLING e ZIEGLER, 2006).

### ***Permeação de Gases e Pervaporação***

Permeação de Gases (PG) também é conhecida como separação de gases e é um processo de separação com membranas densas ou porosas, compostas ou assimétricas. As membranas podem ser poliméricas, cerâmicas ou metálicas. A força motriz do transporte ocorre pela diferença de pressão parcial dos componentes envolvidos. O mecanismo de transporte é através da solução-difusão ou difusão de Knudsen. A PG é utilizada para separar componentes com tamanhos muito próximos e compete com tecnologias que consomem grandes quantidades de energia para efetuar a separação: destilação criogênica, absorção e adsorção. Alguns exemplos de aplicações da PG são: separação do hidrogênio de misturas gasosas; separação do gás carbônico do gás natural; separação de vapores orgânicos do ar e nitrogênio; na desidratação do ar (SCOTT, 1995).

Pervaporação (PV) é um processo especial utilizado com membranas densas compostas ou assimétricas e exclusivamente poliméricas. A PV pode separar uma mistura de

líquidos miscíveis em um produto mais concentrado em relação a um dos componentes envolvidos. A PV é um processo complexo onde ocorre a transferência simultânea de calor e massa e difere de todos PSM pelo fato de ocorrer mudança de fase durante o transporte: um líquido puro ou uma mistura de líquidos, que está em contato com a membrana no lado da alimentação a pressão atmosférica, permeia através da membrana e é removido do lado permeado na fase vapor. A membrana da PV deve apresentar caráter seletivo para cada tipo de separação tais como hidrofiliicidade e organofiliicidade, por exemplo. A PV é aplicada na indústria em dois segmentos principais: remoção de água de concentrados alcoólicos e remoção de VOC (componentes orgânicos voláteis) da água (PORTER, 1990; NOBLE E STERN, 1995; NUNES E PEINEMANN, 2001; BAKER, 2004; SCOTT, 1995).

## 2.3 CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS

A caracterização de membranas tem por objetivo determinar as características morfológicas e funcionais das membranas a fim de determinar a melhor aplicação, entender os mecanismos de transporte, garantir um controle de qualidade na indústria e fornecer informações sobre como a mudança de um parâmetro de síntese influencia nas características da membrana.

Os objetivos das diferentes técnicas de caracterização de membranas porosas permitem a determinação de duas naturezas de parâmetros: a natureza morfológica (tamanho de poro, distribuição de tamanho de poro, espessura efetiva da pele e porosidade superficial) e a natureza funcional (fluxo permeado e capacidade seletiva). Os ensaios de caracterização morfológica são destrutivos (na maioria dos casos), não possibilitando a reutilização das membranas. Os ensaios de natureza funcional, por sua vez, servem para conhecer o comportamento da membrana dentro das condições de processo recomendadas pelo fabricante.

Algumas técnicas que estão relacionadas com os parâmetros morfológicos são: microscopia eletrônica de varredura (MEV), onde o princípio está na formação de uma imagem da amostra analisada, e, por exemplo, o *software* de varredura retorna a distribuição do tamanho médio dos poros; método do ponto de bolha, onde o princípio está na avaliação dos tamanhos dos poros (geralmente poros maiores) através da medida da queda de pressão quando um gás ( $N_2$ ) é soprado através de uma membrana embebida em um líquido de baixa tensão superficial (esta técnica é utilizada para medir os poros ativos, e os efeitos de molhabilidade são importantes); porometria com mercúrio, onde o princípio é uma variação do método do ponto de bolha, neste caso, mercúrio é forçado para dentro dos poros de uma membrana seca e o seu volume é determinado para cada pressão (esta técnica determina o tamanho dos poros ativos e inativos e a sua distribuição); termoporometria, onde o princípio

está baseado em medidas calorimétricas da transição sólido líquido em um material poroso (esta técnica utiliza o DSC (varredura diferencial de calorimetria), que retorna o diagrama de fusão, e a relação entre o tamanho do poro e a temperatura é obtida através da equação de Brun).

Entre as técnicas que estão relacionadas com os parâmetros funcionais, para processos cuja força motriz é o gradiente de pressão, a capacidade seletiva da membrana, em relação a uma dada espécie, é medida através da técnica de medidas de retenção, cujo princípio consiste em medir a retenção da membrana para vários solutos com diferentes massas molares. A característica determinada por esta técnica é a massa molar de corte (MMC). Para medir a retenção de uma membrana é utilizado o Coeficiente de Retenção Observada, que é definido por uma relação entre a concentração da espécie na alimentação ( $C_b$ ) e sua concentração no permeado ( $C_p$ ).

$$Ro = 1 - \frac{C_p}{C_b} \quad (2.9)$$

onde:

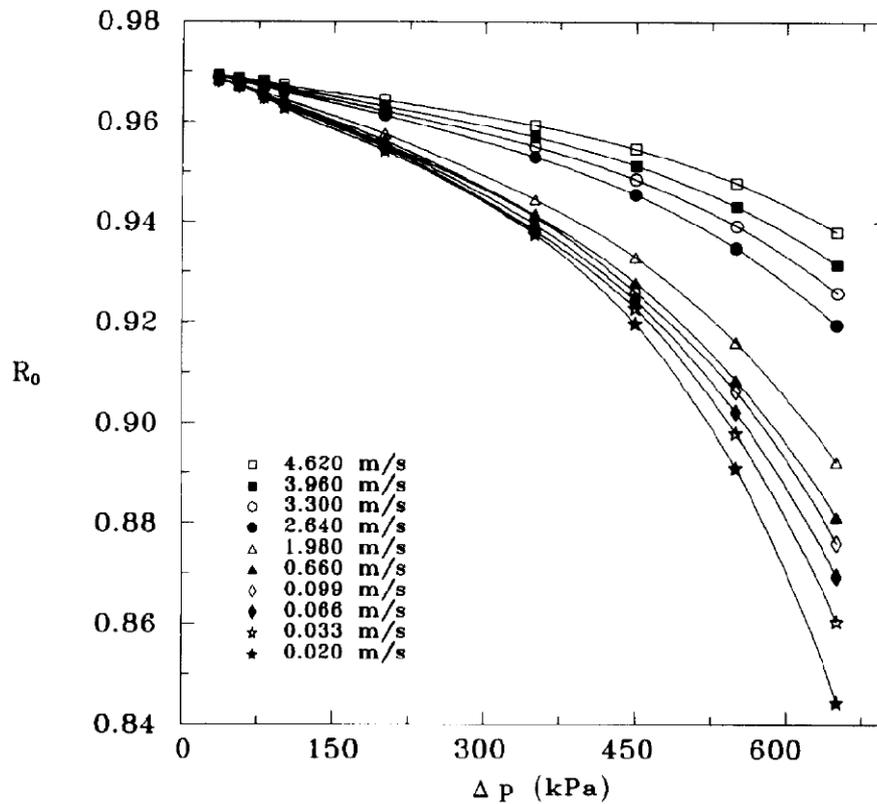
$Ro$  é o coeficiente de retenção observada.

$C_p$  é a concentração do componente na corrente de permeado.

$C_b$  é a concentração do componente na corrente de alimentação (*bulk*).

O  $Ro$  mede a capacidade da membrana de separar o soluto da corrente da alimentação, porém a medida que uma pressão transmembrana aplicada é aumentada, o fluxo aumenta e o  $Ro$  tende a diminuir.

PRADANOS *et al.* (1995) mostraram que o coeficiente de retenção, em princípio não deveria ser uma função da pressão, velocidade de recirculação e massa molar, no entanto diminui com o aumento da pressão transmembrana num processo de reciclo total. A **Figura 2.7** esclarece esse comportamento.



**Figura 2.7:** Retenção observada como função da pressão transmembrana em diferentes velocidades de recirculação, utilizando-se de uma solução de PEG-4000 e uma membrana com MMC 2 kDa (PRADANOS *et al.*, 1995).

Na **Figura 2.7** é apresentado um aumento do fluxo permeado, em função do aumento da pressão transmembrana, fazendo com que o  $R_o$  diminua, a medida que  $\Delta p$  aumenta. Também se pode observar que a diminuição do  $R_o$  em função do aumento de  $\Delta p$  é menor quando a velocidade de escoamento é maior. Esse é um comportamento típico da formação de filme polarizado por concentração.

Quando ocorre o fenômeno de polarização por concentração, dois coeficientes de retenção devem ser estudados, o  $R_o$  que já foi mencionado anteriormente e o coeficiente de retenção intrínseco ou coeficiente de retenção real ( $R$ ) que é dado pela seguinte equação (PLATT *et al.*, 2002).

$$R = 1 - \frac{C_p}{C_m} \quad (2.10)$$

onde:

$R$  é o coeficiente de retenção intrínseco.

$C_p$  é a concentração do componente na corrente de permeado.

$C_m$  é a concentração do componente na superfície (parede) da membrana.

Uma das formas de determinação experimental de  $R$  é a aplicação do modelo do filme, já discutido anteriormente.

BARREDO-DAMAS *et al.* (2010) caracterizaram membranas cerâmicas de UF através da técnica de retenção. A solução de alimentação era de um efluente da indústria têxtil com DQO na faixa de 960 a 2525 mg.L<sup>-1</sup>. As membranas de UF utilizadas tinham MMC de 150, 50 e 50 kDa e o resultado da retenção destas foi de numa faixa de 62 a 79% de redução de DQO, operando com escoamento tangencial e três diferentes velocidades de escoamento (3, 4 e 5 m.s<sup>-1</sup>). Os autores concluíram que a UF no tratamento de efluentes da indústria têxtil pode ser utilizada como pré-tratamento de um estágio de NF ou OI.

HWANG e HUANG (2009) caracterizaram membranas de MF com diâmetro médio de poros de 0,1, 0,2 e 0,4 µm utilizando uma solução de dextrana com massa molar média de 2000 kDa. O objetivo era determinar os efeitos das condições de operação no fluxo permeado. Foram determinados os parâmetros de caracterização das membranas, tais como fluxo permeado, retenção e resistência da membrana, e, também, foi realizada uma análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os autores determinaram valores baixos de retenção, à medida que o fluxo permeado era aumentado.

AIMAR e MEIRELES (2010) apresentaram uma proposta de calibração direta de membranas de UF em relação à cromatografia de coluna. Os autores relacionaram o volume hidrodinâmico das moléculas com o volume de eluição da coluna de cromatografia de exclusão por tamanho (SEC). Para tanto, foram utilizadas membranas de UF de 100 kDa, 200kDa e uma de MF de 0,1µm. As soluções foram compostas por diversos solutos, entre eles, PEG, Dextran T e albumina bovina (BSA). Os autores utilizaram a técnica da retenção para comparar e calibrar as membranas em relação ao volume de eluição. Foram medidas a retenção das soluções nas membranas e o volume de eluição na coluna SEC. Os experimentos de retenção foram feitos em modo de operação batelada, com tanque agitado. Os autores, também, utilizaram o modelo do filme polarizado para converter a retenção observada em retenção intrínseca. Tendo os dados do volume de eluição e a retenção intrínseca na membrana, foi traçada uma correlação entre estes; o resultado foi linear e mostrou que é possível esta correlação. Por fim, os autores concluíram que é possível a calibração de membranas de UF em relação à coluna SEC; esta calibração pode explicar alguns efeitos de incrustações, força iônica e pH.

## 2.4 APLICAÇÃO DE MEMBRANAS CERÂMICAS NO TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS

As membranas tubulares cerâmicas são inorgânicas, apresentam uma vida útil e resistência química maior, facilidade de limpeza, porém são mais caras do que as membranas poliméricas. Apesar do custo elevado, a utilização de membranas cerâmicas está crescendo no setor de tratamento de efluentes industriais.

AFONSO *et al.* (2002) estudaram o tratamento do efluente gerado no processo de fabricação de farinha de peixe. Esse efluente apresentou uma carga orgânica alta (grande concentração de proteínas) que pode ser concentrado por UF e retornada ao processo, melhorando a qualidade e custo do produto a partir da matéria prima. Devido ao alto teor de sólidos suspensos, um pré-tratamento por MF é necessário. O experimento foi conduzido com um módulo de membrana acoplado a um sistema de recirculação. A membrana utilizada no sistema é cerâmica tubular da marca Carbosep com 15 kDa de massa molar de corte, 1,2 m de comprimento, diâmetro interno de 6 mm que confere uma área de permeação de 0,0226 m<sup>2</sup>. Duas amostras de 50 L de efluente foram coletadas diretamente do sistema de tratamento da fábrica. Uma delas retirada diretamente do efluente bruto, isto é, após a mistura do efluente gerado do processo de fabricação da farinha de peixe com a água de resfriamento originadas de todo o resto da linha de produção, e foi chamada de efluente total. A segunda amostra foi retirada diretamente do efluente gerado pelo processo; essa contém a maior parte da proteína, e foi chamada de efluente verdadeiro. Ambas as amostras foram pré-tratadas com MF no filtro Whatman N° 1 (tamanho de poro entre 5 a 10 µm). Foi necessário manter as amostras refrigeradas a 4 °C, a fim de manter as características e estabilidade. Os métodos analíticos para caracterização das amostras permeadas foram para proteínas totais (N<sub>2</sub> orgânico, método Kjeldahl), óleos e graxas (extração Soxhlet com éter dietílico), sólidos totais (secagem a 103 – 105 °C, ASTM D 1888-61T), sólidos voláteis (calcinação a 550 – 600 °C, ASTM D 1888-61T), pH a 25 °C (ASTM D 1125-64) e condutividade elétrica a 25 °C (ASTM D 1125-64). A membrana foi compactada por 2 h com água destilada recirculando com pressão de 5 bar. Depois da compactação, água destilada foi permeada em diferentes pressões de trabalho (1 a 5 bar) a fim de medir os fluxos de permeado e determinar a permeabilidade hidráulica da membrana. O ponto ótimo de operação foi determinado na pressão de 4 bar e velocidade tangencial de 4 m.s<sup>-1</sup>. O fluxo permeado foi medido no início do experimento e depois de 15 min de operação. A limpeza química da membrana foi feita intercalando limpeza com água destilada, limpeza básica, água e limpeza química e água destilada. Os autores concluíram que a MF como pré-tratamento é eficaz, pois os teores de óleos e graxas foram reduzidos, o que poderiam prejudicar no tratamento posterior com UF, pois poderiam ser absorvidos pela membrana de UF prejudicando sua eficiência. Entretanto uma amostra significativa de proteínas (as insolúveis) também ficou retida no pré-tratamento com MF. No ponto ótimo de operação foi determinada uma retenção de 26% de proteínas. O fluxo de permeado teve um decaimento de 52% para o efluente total (diluído) e de 70% para o efluente verdadeiro (mais

concentrada). Os autores também defenderam a utilização da ultrafiltração no tratamento de efluentes e sugeriram para estudos futuros a utilização de membranas com menores MMC e até membranas de NF a fim de reduzir a carga orgânica, gerada pelos efluentes das plantas de farinha de peixe lançada no meio ambiente.

KUCA e SZANIAWSKA (2009) avaliaram a MF com membranas cerâmicas no tratamento de efluentes a partir do processamento da indústria do peixe. O experimento foi conduzido em uma unidade de filtração tangencial piloto, constituída de um módulo de membranas cerâmicas tubulares com 23 canais e MMC de 150 kDa, diâmetro interno 3,5 mm, comprimento 1178 mm, área de permeação de 0,35 m<sup>2</sup> e recirculação por bombeamento. A alimentação do sistema constituiu de um efluente da indústria de peixes com ou sem adição de 12,3% em massa de NaCl. Também foi utilizada uma solução modelo com concentração de 1 g.mL<sup>-1</sup> de albumina bovina (BSA), com ou sem adição 10% de NaCl em massa. O objetivo da adição do NaCl era verificar os efeitos na retenção da membrana nessas diferentes condições. As pressões de trabalho foram entre 0,5 e 2 bar. A velocidade tangencial do fluido foi controlada em 4 m.s<sup>-1</sup>, numa temperatura constante de 20 °C. As análises químicas do permeado e concentrado foram as determinações através dos métodos padronizados de BSA, proteínas totais, óleos e graxas, NaCl, DQO, DBO e sólidos totais. Os autores concluíram que a seletividade, permeabilidade e o *fouling* das membranas cerâmicas dependem do pH, pressão transmembrana e da presença de cloreto de sódio na alimentação. Foi observado que o aumento do pH e a adição de 10% de NaCl causaram uma redução da retenção do BSA por causa da dificuldade de agregação das proteínas e da redução da adsorção na superfície da membrana. Também foi observado que o *fouling* aumenta com a adição do NaCl da solução de BSA. Na filtração do efluente foram determinados valores consideráveis na retenção da carga orgânica, 81% de proteínas, 72% de DBO e 60% de DQO. Os autores salientaram que comparando os resultados com diferentes autores, o processo de filtração é muito influenciado pelos parâmetros de controle.

NARONG e JAMES (2008) investigaram os efeitos do pH, coagulantes e surfactantes na eficiência da UF de solução de soro em membranas tubulares de zircônia. A membrana tubular (Shumasiv® TI 01070) foi acoplada em uma unidade de filtração. A membrana apresenta 6,67 mm de diâmetro interno, 10 mm de diâmetro externo, 131 mm de comprimento e 2,75x10<sup>-3</sup> m<sup>2</sup> de área de permeação. O tamanho de poro nominal da membrana era de 0,05 µm e fabricada a partir de dióxido de zircônio depositado em um suporte de alumina. A alimentação (solução de soro 2000 mg.L<sup>-1</sup>) foi preparada a partir de soro em pó num floculador. A amostra de solução de soro era constituída de dissacarídeos (65%), lactose (13%), proteína (8%), cinzas (2%) e outros sólidos ao caracterizados (12%). Para mudar o pH das soluções de alimentação foram utilizados hidróxido de sódio (0,1 M) e ácido nítrico (0,1 M). A força iônica foi controlada com adição de cloreto de sódio (0, 0,01 e 0,001 M). Como coagulante foi usado o Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> e como surfactantes foram utilizados o SDS (dodecil sulfato de sódio) e o CTAB (brometo de cetiltrimetilamônio) nas concentrações de 1 a

6 mg.L<sup>-1</sup>. Uma pequena amostra da membrana e de solução de soro foram examinadas no SEM (microscópio eletrônico de varredura) para verificar as características do tamanho de poro, forma e textura da superfície. O potencial *zeta* da solução de soro também foi medido. Após a passagem da solução pela unidade de filtração, o permeado e concentrado foram coletados para análises de turbidez e carbono orgânico total (TOC). Os resultados mostraram que as partículas de soro apresentam formato esférico (diâmetro médio 5,3 µm), que se agregam pouco e tem distribuição normal de tamanho de partículas. A turbidez e o TOC reduziram em 98 e 28,1%, respectivamente. Porém, as condições que produziram a menor turbidez não produziram a menor redução de TOC. O pH e a concentração de sulfato de alumínio influenciaram na turbidez. Os autores concluíram que a caracterização eletrocinética das partículas e membranas é um importante passo para entender as variações do desempenho das membranas de UF.

KIM *et al.* (2007) aplicaram um sistema de MF juntamente com carvão ativado em pó (PAC), em uma unidade secundária de tratamento de água retirada de um rio. Um módulo com 320 membranas de fibra oca, 12 cm de comprimento cada e área de permeação 0,05 m<sup>2</sup> foi projetado para o experimento. O tamanho nominal de poro de cada fibra era 0,1 µm com 0,27 e 0,41 mm de diâmetro interno e externo, respectivamente. O tanque tinha capacidade para 5 L e um sensor de nível se comunicando com a bomba. O PAC foi fluidizado continuamente através de um difusor de ar instalado no fundo do tanque que operava numa vazão de 5 L.min<sup>-1</sup> e diferentes concentrações (0, 4 e 40 g.L<sup>-1</sup>). O tempo de filtração foi de 20 min e o fluxo controlado em 1 m/d (42 L.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>). Foi colocado um sistema de controle da pressão com valor máximo em 0,7 bar (o sistema para de bombear na pressão máxima). As membranas tiveram limpeza manual (por escovação da superfície) logo após o teste de filtração. O experimento foi conduzido em quatro corridas: a primeira corrida (Run-1) não teve adição de PAC; a segunda corrida (Run-2) teve adição de 4 g.L<sup>-1</sup> de PAC; a terceira corrida (Run-3) teve adição de 40 g.L<sup>-1</sup> de PAC e a quarta corrida (Run-4) teve a mesma adição de PAC da Run-3, porém com o fluxo diminuído a metade. Os parâmetros de avaliação foram a turbidez, TOC e absorção no ultravioleta (UV). A turbidez avaliou a remoção de particulados no efluente; os resultados mostraram que a filtração obteve bons resultados para a turbidez diminuindo de 3,77 NTU para 0,14; 0,12; 0,05 e 0,06 NTU nas corridas Run-1, Run-2, Run-3 e Run-4, respectivamente. Para a verificação da remoção de orgânicos foi feita a análise de TOC, e partindo de 1,61 mg.L<sup>-1</sup> do efluente obtiveram um resultado muito bom para as corrida com maior adição de PAC. Os resultados foram para o TOC 1,48; 0,98; 0,26 e 0,31 mg.L<sup>-1</sup> em Run-1, Run-2, Run-3 e Run-4, respectivamente. Em valores de taxa de remoção tem-se 8, 39, 84 e 80% para Run-1, Run-2, Run-3 e Run-4, respectivamente. Os resultados do UV tiveram o mesmo comportamento do TOC. Os resultados mostraram que a filtração propriamente dita (sem o PAC) apenas retirou os particulados, diminuindo os índices de turbidez. Já a adição de PAC mostrou a remoção de praticamente toda a matéria orgânica do efluente; as taxas de remoção avaliadas pelo UV foram 19, 68, 91 e 91% para Run-1, Run-2, Run-3 e Run-4, respectivamente. Os autores tem a expectativa de que a utilização da

microfiltração com adição de PAC em altas concentrações possa ser aplicada em sistemas avançados de tratamento de águas de rios contaminados com matéria orgânica.

## CAPÍTULO 3

### MATERIAIS E MÉTODOS

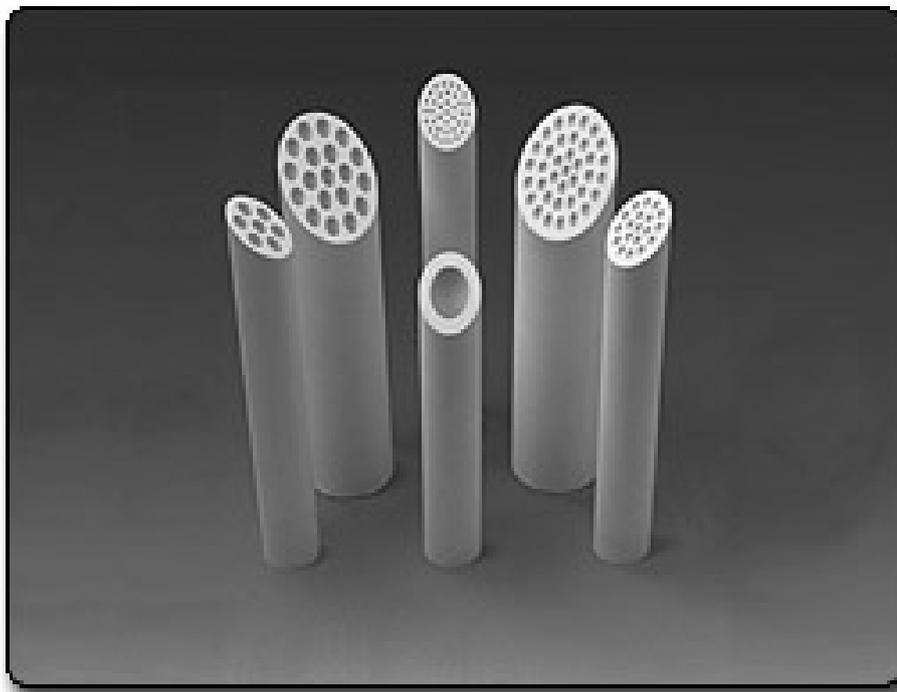
Este capítulo descreve como foram conduzidos os experimentos de caracterização das membranas. Também descreve o equipamento utilizado (sistema de filtração), tipos de membranas e as análises das amostras recolhidas durante os experimentos.

#### 3.1 MEMBRANAS

As membranas comerciais utilizadas para realizar os experimentos são cerâmicas tubulares fornecidas pela Andritz Separation. As dimensões das membranas são 250 mm de comprimento, 6 e 10 mm de diâmetro interno e externo, respectivamente, resultando em uma área de permeação de 47,12 cm<sup>2</sup>. Nos testes de caracterização, foram utilizadas três membranas de UF (MMC de 5 kDa (UF5), 20 kDa (UF20) e 50 kDa (UF50) para os testes de retenção e permeabilidade hidráulica e duas de MF (tamanhos nominais de poros de 0,1 µm (MF1) e 0,4 µm (MF4)) somente para os testes de permeabilidade hidráulica. CASSINI, (2008) utilizou membranas cerâmicas tubulares em seus estudos e obteve resultados promissores, porém sem ter o conhecimento prévio do comportamento das membranas em relação aos parâmetros de caracterização funcional; estes que se mostraram bastante significativos em seus resultados. Desta forma, esta é a razão de se ter escolhido as membranas tubulares cerâmicas.

O material das membranas de MF é  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, para as membranas de UF, além de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, foram adicionados ZrO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>. É importante salientar que estes valores de MMC e tamanho nominal de poros são valores fornecidos pelo fabricante. O fabricante também recomenda as condições de utilização das membranas, informa a resistência química e recomenda quais os agentes químicos que podem ser utilizados na limpeza química da membrana. Na **Figura 3.1** é apresentada uma imagem fotográfica que exemplifica os tipos de

membranas cerâmicas que podem ser do tipo multi ou monocanal. A folha de dados das membranas cerâmicas está disponível no Anexo A desse documento.



**Figura 3.1:** Membranas cerâmicas tubulares do tipo multi ou monocanal.

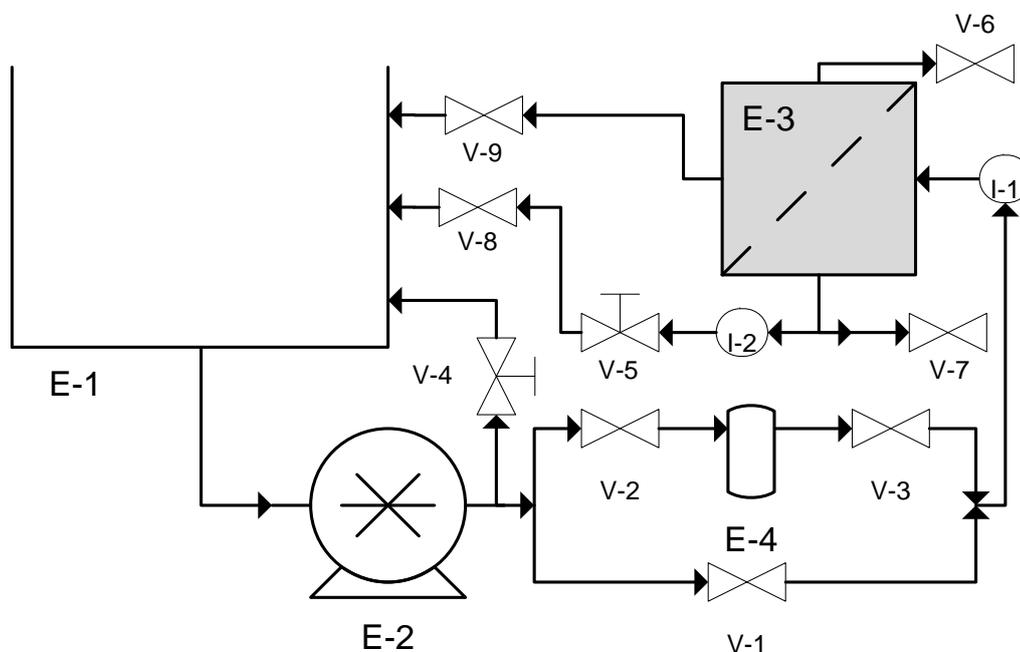
As membranas que foram utilizadas neste trabalho são do tipo monocanal, similares a membrana apresentada na **Figura 3.1**. As principais características das membranas estão apresentadas na **Tabela 3.1**.

**Tabela 3.1:** Nomenclatura, características e condições de operação das membranas utilizadas nos experimentos.

PSM	Membrana	Tamanho de poro nominal ou MMC	Pressão máxima, bar	Temperatura máxima, °C	Faixa de pH	Fabricante
MF	MF1	0,1 µm	15	120	1 – 14	Andritz Separation
	MF4	0,4 µm				
UF	UF5	5 kDa				
	UF20	20 kDa				
	UF50	50 kDa				

### 3.2 EQUIPAMENTO – SISTEMA DE FILTRAÇÃO

Os experimentos foram conduzidos em um sistema de filtração com membranas tubulares, com escoamento tangencial e operado no modo reciclo total. O sistema de filtração é apresentado, esquematicamente na **Figura 3.2**.



Legenda:

E-1: tanque.

E-2: bomba de deslocamento positivo.

E-3: módulo de membranas.

E-4: pré-filtro 1  $\mu\text{m}$ .

I-1: manômetro.

I-2: manômetro.

V-1 a V-3: válvulas macho.

V-4: válvula agulha.

V-5: válvula gaveta.

V-6 a V-9: válvulas macho.

**Figura 3.2:** Fluxograma esquemático do sistema de filtração.

Pode ser observado na **Figura 3.2** que a unidade de filtração é constituída por um tanque de acrílico (E-1) com capacidade para 26 L com sistema de controle de temperatura por troca de calor com um banho térmico via serpentina; uma bomba de deslocamento positivo (E-2), com capacidade de bombeamento de  $360 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ ; um pré-filtro (E-4) com tamanho nominal de poros de  $1 \mu\text{m}$ , cuja finalidade é reter partículas suspensas e evitar incrustações na membrana (as válvulas V-1, V-2 e V-3 são acessórios para a utilização ou não do pré-filtro) e um módulo de aço inoxidável para membranas tubulares (E-3).

O fluido bombeado para o módulo é dividido em duas correntes, a de permeado e a de concentrado. O sistema pode operar com retirada constante de permeado e/ou concentrado, ou também com reciclo de permeado e/ou concentrado ao tanque de alimentação. As válvulas V-6, V-7, V-8 e V-9 são acessórios para a configuração do modo de operação: se o sistema está

operando no modo de reciclo total, por exemplo, as válvulas V-8 e V-9 permanecem abertas e as válvulas V-6 e V-7 ficam fechadas, mas podem ser abertas eventualmente para coleta de permeado e/ou concentrado para análise.

A unidade de filtração apresenta dois indicadores de pressão manométrica com escala até 10 bar, um instalado antes da entrada do módulo (I-1) e outro instalado na saída da linha de concentrado (I-2); logo, são acessórios para a regulagem de velocidade tangencial e pressão do fluido através da membrana, cujo ajuste é feito através de uma das válvulas reguladoras, uma do tipo agulha (V-4), instalada no retorno do fluido ao tanque, e a outra do tipo gaveta (V-5), instalada no retorno da linha do concentrado ao tanque. A diferença de pressão entre os dois manômetros fornece a perda de carga no interior do módulo. A pressão transmembrana ( $\Delta p$ ), ou seja, a força motriz do processo de filtração é a média aritmética entre as pressões manométricas de entrada e de saída do módulo, uma vez que a pressão do lado permeado é a atmosférica.

### **3.3 SOLUÇÕES DE ALIMENTAÇÃO DA UNIDADE DE FILTRAÇÃO**

As soluções utilizadas nos experimentos foram solvente puro (água destilada) e soluções de polietilenoglicol (PEG) com diferentes massas molares (2, 4, 6, 10, 15, 20 e 35 kDa), na concentração de 1 g.L<sup>-1</sup>.

O PEG, nas diferentes massas molares, é um reagente p.A. fornecido pela MERCK®. O MSDS (Ficha de Segurança de Material) do PEG encontra-se no Anexo B.

As soluções de PEG foram utilizadas nos experimentos de retenção e a água destilada foi utilizada nos experimentos de permeabilidade hidráulica e compactação.

### **3.4 DESCRIÇÃO DOS EXPERIMENTOS**

Para se ter um conhecimento prévio do comportamento do sistema de filtração e também da permeabilidade hidráulica, da compactação e das vazões de permeado e concentrado de cada membrana, foram feitos alguns ensaios preliminares. Esses ensaios não tiveram controle da temperatura do sistema, visto que eram para recolher dados qualitativos. A temperatura do sistema foi controlada por um banho termostático.

Os experimentos foram divididos em três etapas distintas: estudo da compactação, estudo da permeabilidade hidráulica e estudo do fluxo permeado e retenção de solução de PEG.

Antes dos testes para determinar a permeabilidade hidráulica e/ou a retenção das membranas, foi necessária uma prévia compactação das mesmas, visto que, em testes anteriores, observou-se a descompactação das membranas quando em repouso por um grande intervalo de tempo. Mesmo assim, não foi possível repetir ensaios com o mesmo fluxo permeado em diferentes dias, em função da intensidade dos fenômenos de compactação e descompactação. Enquanto que a membrana era utilizada nas diferentes condições de processo e com diferentes soluções de alimentação, a membrana foi diminuindo o fluxo devido às incrustações. A limpeza química foi feita antes dos ensaios de compactação e permeabilidade hidráulica.

### **3.4.1 SISTEMAS DE MEDIÇÃO ADOTADOS**

O método adotado para medir a vazão do sistema de filtração foi manual, através da medida de um volume conhecido (proveta) durante o tempo para completar esse volume. A massa do volume medido também foi registrada (vazão mássica), visto que durante os testes preliminares ficou constatado que a variabilidade experimental nessas medidas era menor que nas medidas de vazão volumétrica.

As medidas de vazão volumétrica foram feitas em [mL por segundo], convertidas para [L por hora] e com a área de permeação da membrana [ $m^2$ ], foi calculado o fluxo volumétrico em [ $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ ]. O mesmo procedimento é válido para o fluxo mássico, [ $kg \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ ]. A massa foi medida em balança digital com precisão de 0,1 g. A previsão de erro de medida de massa é de 0,1% em 100g e de 10% em 10g medidos.

As medidas de  $\Delta p$  foram leituras diretas do manômetro de pressão hidrostática, em [bar].

A temperatura do sistema foi controlada por um banho termostático trocando calor com o tanque de alimentação.

### **3.4.2 ENSAIOS DE COMPACTAÇÃO DA MEMBRANA E DE DETERMINAÇÃO DA PERMEABILIDADE HIDRÁULICA**

Dois experimentos diferentes foram executados para a verificação da compactação das membranas. Os experimentos foram conduzidos em temperatura constante.

O sistema de filtração, no primeiro experimento, foi carregado com água destilada e a  $\Delta p$  foi estabelecida em 8 bar; num intervalo de 20 em 20 min, foi medida a vazão de permeado. Quando as medidas de fluxo se tornam constantes (não mudam mais com o tempo decorrido), considera-se que a membrana atingiu o grau máximo de compactação. A

membrana era deixada em repouso por uma noite (aproximadamente 12h) e, então, o experimento era repetido. Esse procedimento em duplicata foi executado em duas membranas de UF (UF5 e UF20) e em uma membrana de MF (MF1). Para as membranas UF50 e MF4 a compactação foi realizada em apenas uma etapa.

O segundo experimento foi baseado nos resultados do primeiro e executado para se verificar em qual pressão de trabalho o efeito da compactação era mais expressivo. O resultado esperado é uma diminuição do efeito de compactação com a diminuição da pressão aplicada na membrana. Escolheu-se a membrana UF5 para essa verificação (aleatoriamente).

O segundo experimento foi conduzido nas mesmas condições operacionais do primeiro, com medidas de fluxo a cada 20 min, porém em quatro diferentes pressões (8, 6, 4 e 2 bar), com intervalo de repouso de dois dias para a membrana, pois notou-se que nos resultados do primeiro experimento, houve um relaxamento da estrutura da membrana após a compactação.

Para a determinação da permeabilidade hidráulica ( $L_p$ ), foi recirculado no sistema de filtração água destilada em três diferentes temperaturas (20, 35 e 50 °C). A  $L_p$  de uma membrana é caracterizada através do coeficiente angular da reta dos pontos de medida de fluxo em diferentes pressões transmembrana. A  $L_p$  foi avaliada num intervalo de pressão de 2 a 8 bar para cada membrana estudada. Os ensaios foram feitos em duplicatas e em dias diferentes. Para cada duplicata dos experimentos foi calculado o coeficiente de variação (CV%) que indica a relação entre a média e o desvio padrão de cada medida.

### 3.4.3 ENSAIOS DE RETENÇÃO

Os ensaios de retenção foram conduzidos em quatro diferentes pontos de  $\Delta p$ . Foram recirculadas no sistema de filtração soluções de diferentes PEGs e recolhidas alíquotas de permeado e concentrado em triplicata nos primeiros ensaios da membrana UF5.

Após a análise das alíquotas, verificou-se que a solução *bulk* (concentrado) variava muito pouco durante o ensaio. Assim, para acelerar o processo de análise das amostras, foram recolhidas em cada ponto de pressão uma amostra da solução *bulk* e três amostras da corrente de permeado. Em cada ponto de pressão foram medidas as vazões volumétricas e mássicas do permeado e convertidas para fluxos volumétricos e mássicos. Os primeiros ensaios também mostraram que a concentração do permeado não mudava quando se estabelecia uma pressão de trabalho maior, visto que a linha de permeado tinha um volume morto de aproximadamente 180 mL. Dessa forma, a fim de evitar erros de medida de concentração do permeado, nos diferentes pontos de coleta, a cada pressão nova estabelecida, o volume morto era retirado do sistema e devolvido para a solução *bulk*.

A fim de minimizar o efeito do fenômeno de polarização por concentração, a velocidade tangencial da alimentação foi estabelecida no valor máximo da capacidade de bombeamento do sistema de filtração. A velocidade tangencial máxima para a solução recirculante foi medida manualmente através de um volume conhecido por tempo de coleta. Com os dados das dimensões da membrana, essa vazão foi convertida em velocidade tangencial. O valor determinado foi de  $4,4 \text{ m.s}^{-1}$ .

### ***Aplicação do modelo do filme polarizado***

A aplicação do modelo do filme é uma linearização da equação do fluxo, resultado da avaliação do volume de controle na região da parede da membrana. A linearização fornece o valor de  $k$ , coeficiente de transferência de massa global.

Partindo-se da equação do fluxo, equação (2.7), e substituindo-se as equações de retenção observada e intrínseca ( $R_o$  e  $R$ ), simplificando e manipulando algebricamente a expressão, determina-se a expressão que pode ser utilizada com dados experimentais,  $R_o$  e  $J$ , apresentada pela equação (3.1).

$$\ln \left[ \frac{1-R_o}{R_o} \right] = \ln \left[ \frac{1-R}{R} \right] + \frac{J}{k} \quad (3.1)$$

Uma vez que o valor de  $k$  é conhecido, volta-se para a equação do fluxo, e calcula-se o valor de  $C_m$ , concentração da solução próximo à superfície da membrana. Por fim, o valor de  $R$ , retenção intrínseca pode ser calculado.

Para verificar a existência do fenômeno de *fouling*, antes e após realizar os experimentos com a solução de PEG, foram feitas medidas do fluxo de água destilada no sistema para diferentes pressões transmembrana. Após o término dos experimentos em cada membrana, foi executado o procedimento de limpeza química sugerido pelo fabricante.

### ***Limpeza das membranas***

O processo de limpeza química das membranas consiste na permeação, no modo de operação reciclo total, de uma solução de base forte ( $\text{NaOH } 5 \text{ g.L}^{-1}$ ), numa temperatura elevada ( $50^\circ\text{C}$ ) por um determinado tempo (30min). Logo após, é executado o enxágue do sistema com água destilada na mesma temperatura para evitar um possível choque térmico na membrana. Neste caso, o processo de limpeza é específico para a remoção de incrustações de natureza orgânica. Para os incrustantes de natureza inorgânica, utiliza-se o ácido cítrico em solução.

### 3.5 DESCRIÇÃO DAS ANÁLISES

A análise das alíquotas recolhidas nos experimentos de retenção foram realizadas no equipamento TOC *Analyzer*, que determina a concentração da amostra em  $\text{mg.L}^{-1}$  de carbono orgânico total. Algumas amostras de solução de PEG foram analisadas no HPLC; e os resultados apresentam-se na forma de cromatogramas. As descrições das análises nos dois equipamentos citados serão especificadas a seguir.

#### 3.5.1 ANÁLISE DE SOLUÇÃO DE PEG NO HPLC

A opção de análise de soluções de PEG no HPLC surgiu pelo fato de se ter um resultado inesperado entre dois ensaios com PEGs diferentes. Nesse caso, a UF20 teve para o PEG 15 kDa uma retenção maior que o PEG 20 kDa, ao contrário do esperado. Assim, foram preparadas amostras com concentração conhecidas de PEG e avaliadas no HPLC.

O HPLC é composto de um forno e um detector por índice de refração, ambos Série 200 da marca Perkin Elmer®, mais uma interface NCI900, para comunicação com o PC, e uma coluna PolySep GFC P3000 da marca Phenomenex®, com tamanhos 300 mm de comprimento e 7,80 mm de diâmetro. De acordo com as especificações do fabricante, as colunas PolySep GFC P3000 são adequadas para a separação de polímeros solúveis em água, incluindo pequenas moléculas sintéticas, peptídeos e proteínas, especialmente as misturas que são compostos de muito baixa ou muito alta massa molar ou compostos de uma mistura de ambos. Esta coluna é recomendada para surfactantes, PEGs e polissacarídeos.

O HPLC fornece um cromatograma onde o sistema detecta (picos) os componentes separados pela coluna. Através da análise dos picos, é possível verificar a concentração do componente em estudo (sistema calibrado anteriormente). Também é possível detectar quaisquer contaminações nas amostras analisadas, visto que o sistema separa cada componente pela diferença de tamanhos e de afinidade com os caminhos preferenciais da coluna separadora. Porém tamanhos muito próximos de PEG podem causar interferência na análise, pois a coluna não consegue separar e o resultado mostra uma mistura de picos no cromatograma.

O HPLC opera com a injeção de uma amostra ( $50 \mu\text{L}$  a  $1 \text{ g.L}^{-1}$ ) no sistema, e essa amostra é bombeada para a coluna separadora com temperatura controlada pelo forno de aquecimento. Após vários minutos ( $\sim 20 \text{ min}$ ) o sistema recolhe os dados da análise e comunica para o programa de interface que mostra os resultados no monitor em forma de um cromatograma.

### **3.5.2 ANÁLISE DE ALÍQUOTAS DE PERMEADO E CONCENTRADO NO ANALISADOR TOC**

Um Analisador de Carbono Orgânico Total (TOC *Analyzer*) da marca *Shimadzu*®, modelo TOC-VCSH® foi utilizado para as análises das alíquotas de permeado e concentrado das soluções de PEG recirculadas no sistema de filtração. O TOC funciona através de uma combustão seguida de detecção por infravermelho não dispersivo. O gás de arraste é o oxigênio de alta pureza; a temperatura de combustão da alíquota é de 680 °C; trabalha na faixa de 4 ppb a 25000 ppm e os resultados são registrados em mg.L<sup>-1</sup> de carbono orgânico, carbono inorgânico e carbono total. O coeficiente de variação do equipamento nas análises é de até 2,0%. O equipamento permite análises de amostras sólidas ou líquidas.

O analisador TOC é um equipamento totalmente automatizado. Após especificar o sistema de medição (que já fora calibrado anteriormente), as amostras são acondicionadas no amostrador automático (capacidade para 16 amostras), é especificado o sistema de coleta de dados e em algumas horas as amostras estarão analisadas. É possível exportar um arquivo texto com todas as informações da análise de TOC. Em média, a análise de cada amostra leva 16 min.

Uma vez determinadas as concentrações de carbono orgânico total em cada alíquota, é possível determinar o coeficiente de retenção observada,  $R_o$ , já apresentado pela equação (2.9).



## CAPÍTULO 4

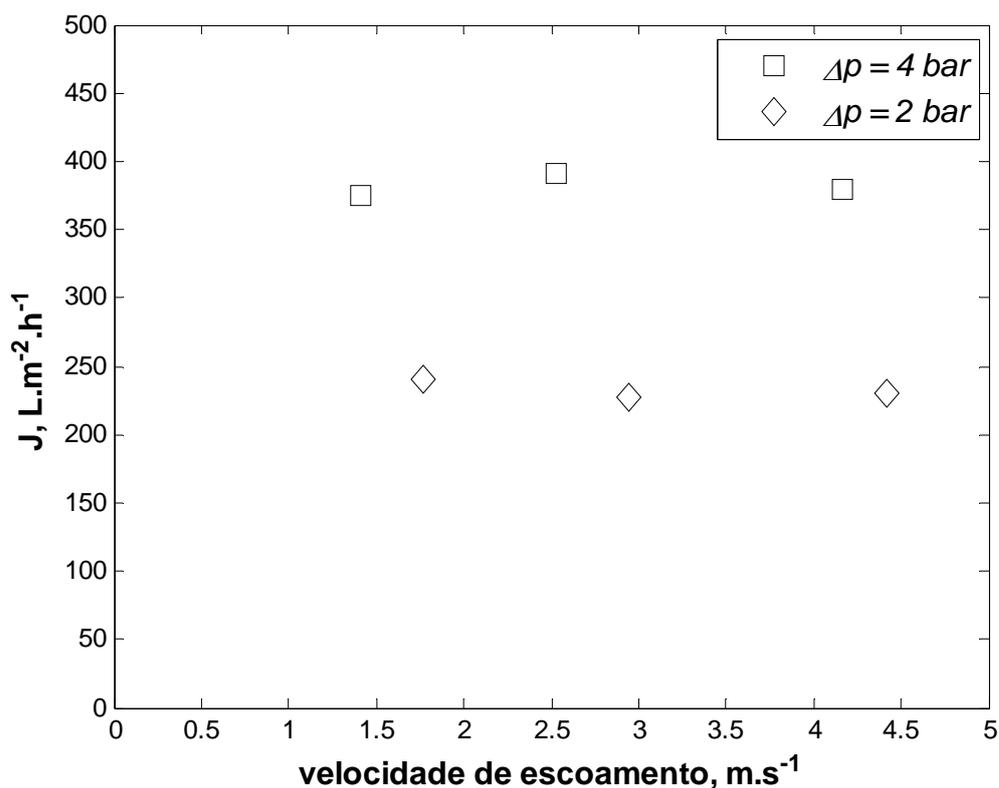
### RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos em cada uma das etapas do presente trabalho no seguinte formato: testes preliminares, que foram essenciais para o conhecimento prévio da unidade de filtração; resultados obtidos nos experimentos de compactação, permeabilidade hidráulica e retenção.

Durante os experimentos de retenção em cada membrana, ficou constatada diminuição do fluxo com o tempo de uso. Esse fato está diretamente ligado ao *fouling* da membrana. Os resultados da diminuição do fluxo permeado com o passar do tempo estão especificados no final desse capítulo.

#### 4.1 TESTES PRELIMINARES

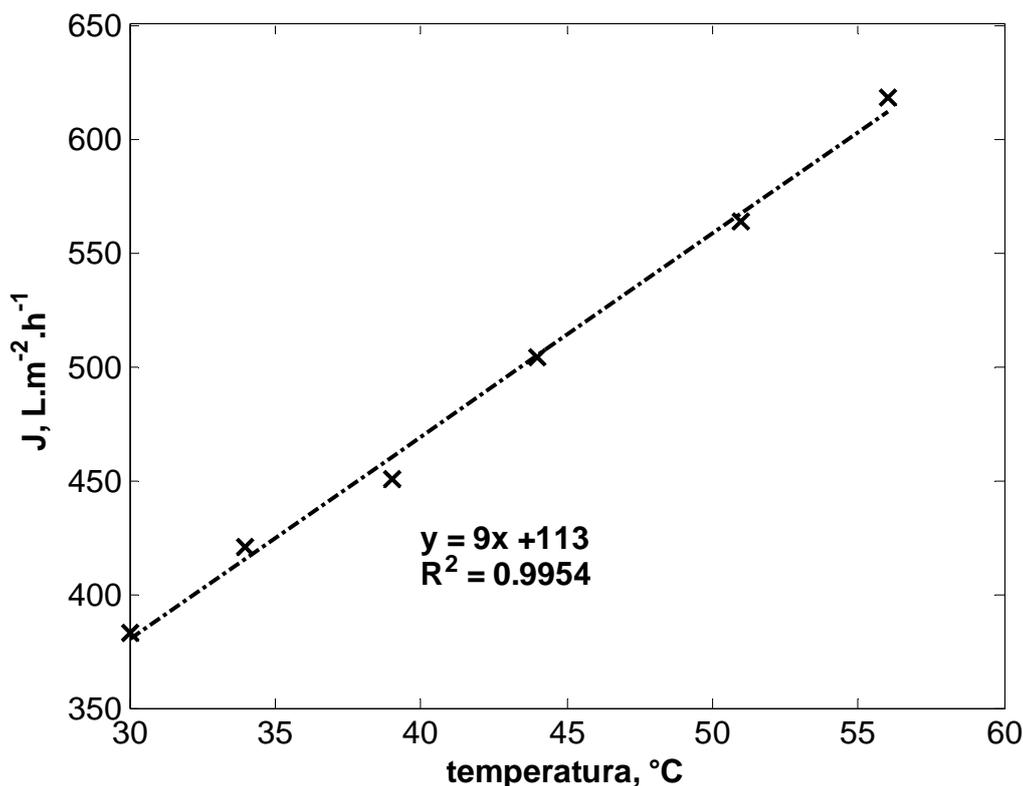
O primeiro teste preliminar foi executado com a membrana UF20 a fim de verificar a estabilidade do sistema de filtração nas medidas de vazão volumétrica em diferentes condições de operação. Foram medidas as vazões volumétricas em três velocidades de escoamento e em duas pressões de trabalho diferentes; esse teste foi conduzido com água destilada. A mudança de velocidade de escoamento e pressão foi por ajustes nas válvulas reguladoras do sistema. A **Figura 4.1** apresenta os resultados deste experimento preliminar.



**Figura 4.1:** Fluxo permeado vs. velocidade de escoamento para as pressões 2 e 4 bar, com água destilada à temperatura de 25 °C para a membrana UF20.

Como pode ser observado na **Figura 4.1**, o sistema de filtração é estável para as condições de operação avaliadas, pois as medidas de vazão volumétricas convertidas para fluxo volumétrico permaneceram estáveis nas três diferentes opções de escoamento nas duas pressões avaliadas. É importante ressaltar que a variação da velocidade de escoamento foi realizada apenas para avaliar o equipamento, uma vez que os testes foram realizados com água destilada e neste caso não existe polarização por concentração. O fenômeno de polarização por concentração é fortemente influenciado pela velocidade de escoamento tangencial.

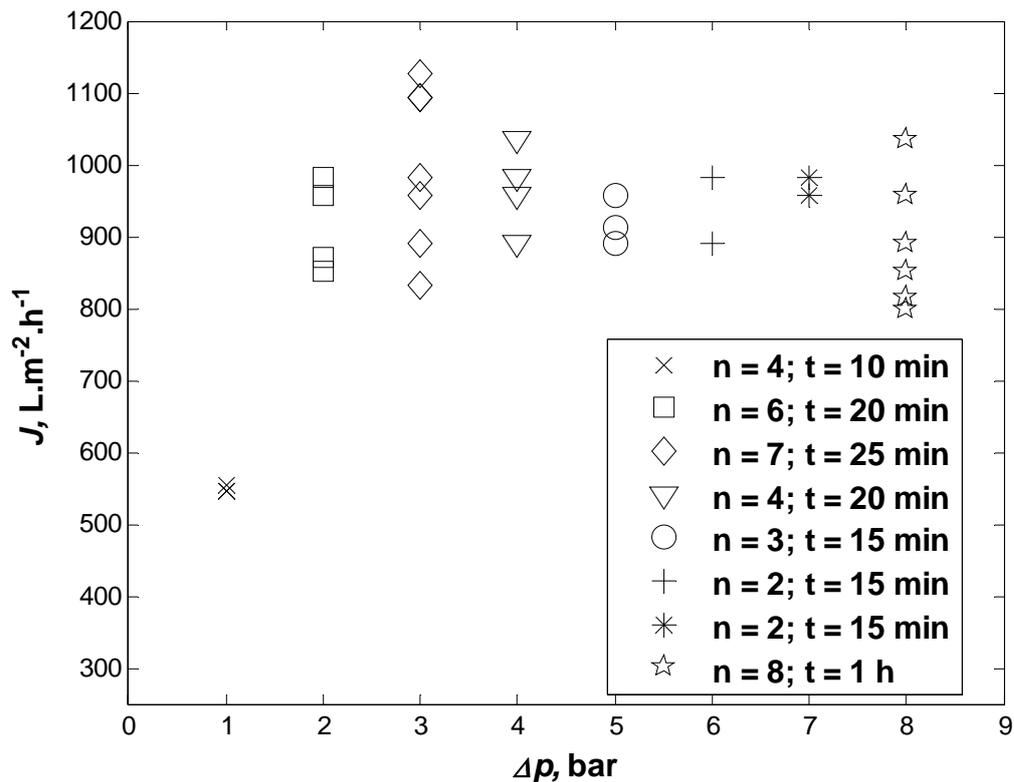
O segundo teste preliminar foi executado com a membrana UF20 a fim de verificar o comportamento do sistema com a temperatura do banho térmico. Esse teste foi conduzido com água destilada partindo-se de uma temperatura inicial de 30 °C; a pressão do sistema foi ajustada em 4 bar com velocidade de escoamento máxima (4,4 m.s<sup>-1</sup>). A **Figura 4.2** apresenta o resultado deste experimento de variação de temperatura do sistema e medida do fluxo permeado.



**Figura 4.2:** Fluxo permeado vs. temperatura na pressão constante de 4 bar para água destilada com a membrana UF20.

Pode-se verificar na **Figura 4.2** o comportamento linear do fluxo em função do aumento da temperatura do sistema. Também é possível afirmar que para as condições pré-estabelecidas do processo, a taxa de variação de fluxo com o aumento da temperatura é de  $9 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{°C}^{-1}$ ), isto é, cada grau de temperatura aumentada no sistema, aumenta 9 unidades de fluxo volumétrico. Esse resultado prevê que baixas variações de temperatura no sistema durante os experimentos não irão interferir nas medidas de fluxo volumétrico. Por exemplo, na temperatura de 30 C, a variação ou erro de medida do fluxo seria de  $(383 \pm 9) \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$  ou  $(383 \pm 2,35\%) \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ .

O terceiro teste preliminar teve como objetivo verificar o tempo de compactação da membrana UF20. O experimento foi realizado com água a velocidade de escoamento constante na pressão inicial de 1 bar, e em intervalos de 20 min foram coletadas amostras do permeado para medir a vazão volumétrica e converter para fluxo volumétrico. Esse procedimento foi repetido nas demais pressões, em intervalos de um bar até a pressão máxima de 8 bar. Os resultados estão apresentados na **Figura 4.3**.



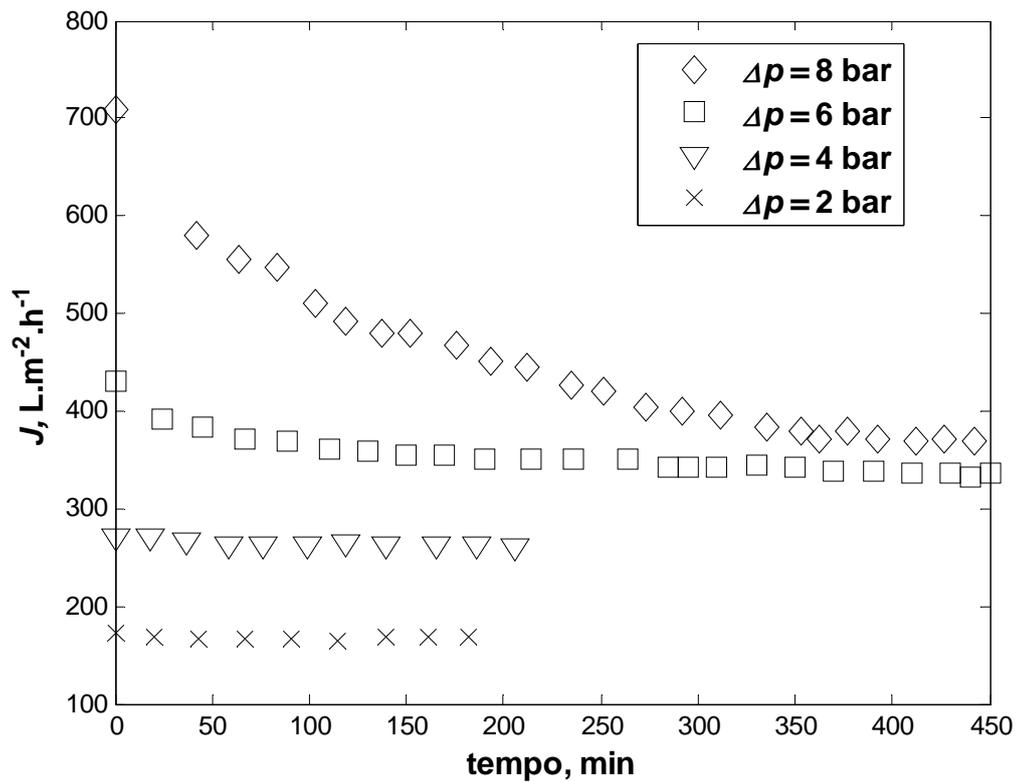
**Figura 4.3:** Fluxo permeado vs. pressão transmembrana. Tomadas  $n$  medidas de fluxo num intervalo  $t$  em cada pressão estabelecida na membrana UF20.

A **Figura 4.3** apresenta a diminuição do fluxo em função do tempo em que o sistema está sob uma determinada pressão e permite concluir que existe compactação da membrana a partir da pressão de 2 bar. A legenda apresentada na figura indica o número de medidas e o tempo de compactação decorrido em cada pressão avaliada; o tempo total do experimento ( $\Sigma(t_{\Delta p})$ , onde  $\Delta p = 1, 2, 3, \dots, 7, 8$ ) foi de 3h. Desta forma, o tempo aproximado para garantir a compactação da membrana UF20 foi estabelecido.

## 4.2 COMPACTAÇÃO DAS MEMBRANAS

A compactação das membranas cerâmicas estudadas foi um fenômeno inesperado em se tratando de membranas cerâmicas. Assim, para comprovação deste fenômeno, foram realizados experimentos de compactação.

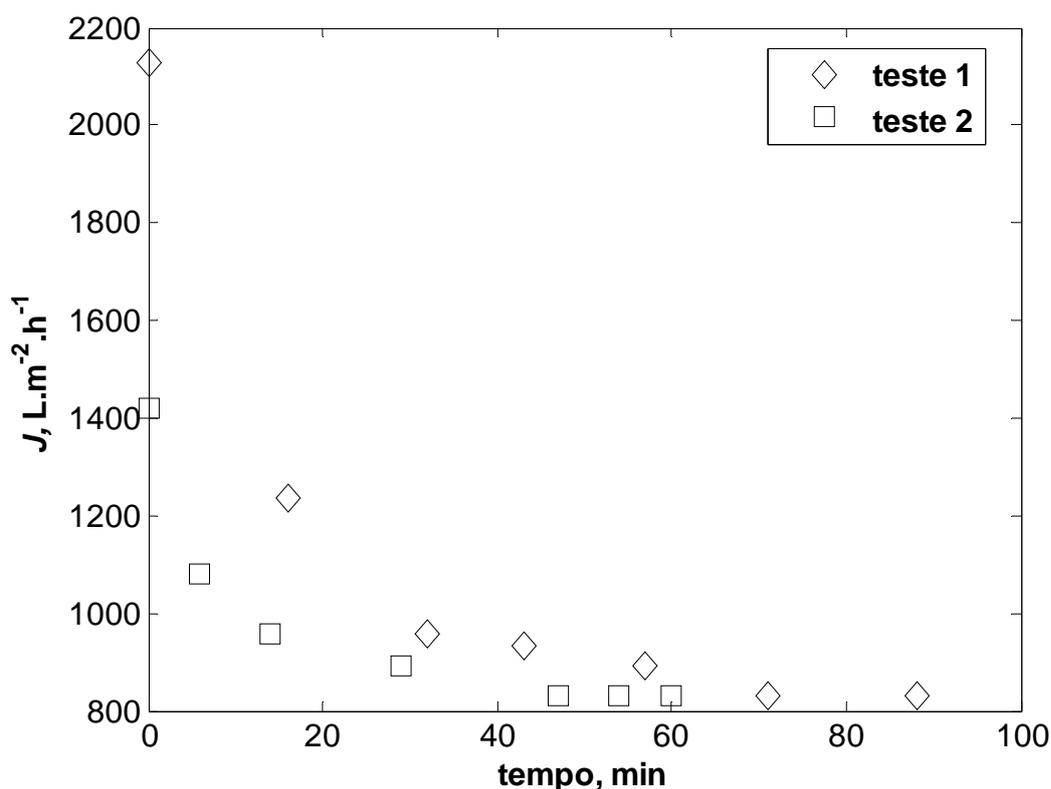
O estudo de compactação da membrana UF5 foi executado em quatro diferentes pressões e todos os resultados estão apresentados na **Figura 4.4** para fins de comparação.



**Figura 4.4:** Fluxo permeado vs. tempo de experimento na compactação da membrana UF5 em diferentes pressões transmembrana: 2, 4, 6 e 8 bar.

Como pode ser observado na **Figura 4.4**, o efeito da diminuição do fluxo permeado em função do tempo decorrido está relacionado com a pressão aplicada no sistema. Quanto maior a pressão, maior a diminuição do fluxo permeado, maior o fenômeno de compactação. Pela análise dos dados, é possível afirmar que o sistema, configurado para o módulo com a membrana UF5, poderá operar até 4 bar de pressão transmembrana sem que ocorra o fenômeno de compactação.

O estudo da compactação da membrana MF1 foi executado em duplicata. Nestes experimentos foram executados os mesmos procedimentos de coleta em determinados intervalos de tempo. A pressão aplicada foi constante e igual a 8 bar. O resultado deste experimento está apresentado na **Figura 4.5**.

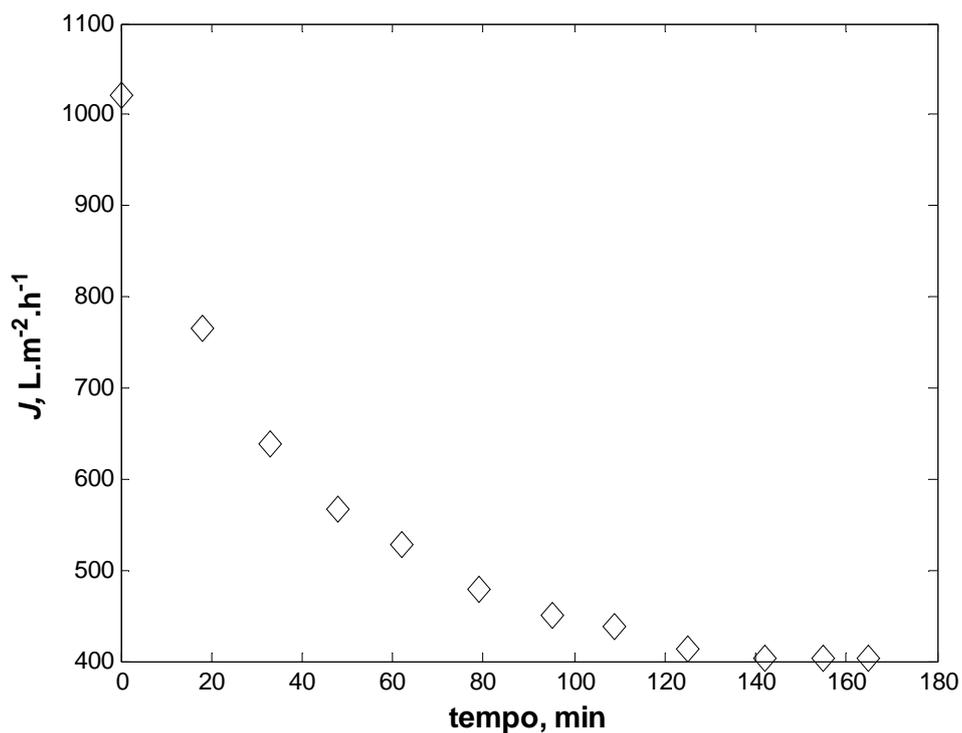


**Figura 4.5:** Fluxo permeado vs. tempo decorrido de experimentos de compactação da membrana MF1 com pressão transmembrana constante e igual a 8 bar.

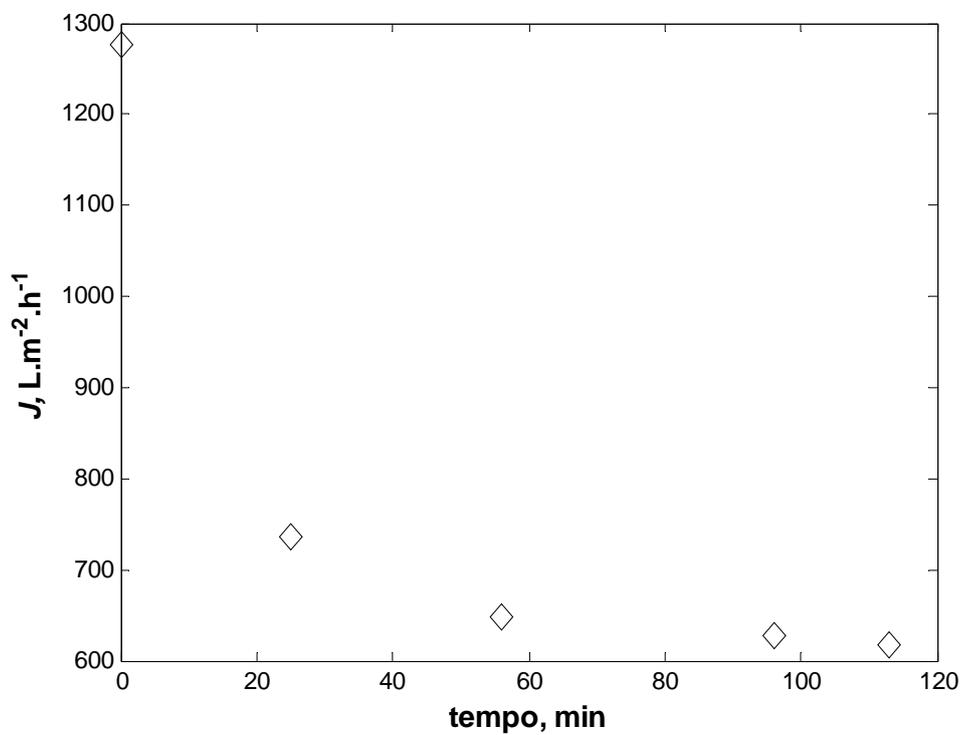
Na **Figura 4.5** observa-se que a membrana de MF, a MF1, apresentou um fluxo final, após finalizado o experimento de compactação, praticamente idêntico nos dois procedimentos. A diferença está no fluxo inicial, pois um teste foi feito aproximadamente 12h após o outro. Nesse intervalo de repouso, a membrana teve um relaxamento na sua estrutura fazendo com que a compactação perdesse o efeito. Por ter partido de um fluxo inicial menor, o tempo do experimento de compactação no segundo teste foi de 60 min, menor que o tempo do primeiro que foi de 80 min.

Nas membranas UF20, UF50 e MF4 foi realizado um experimento de compactação sem repetição, ou seja, um experimento único. Os resultados são apresentados na **Figura 4.6**, **Figura 4.7** e **Figura 4.8**, respectivamente.

Na **Figura 4.6** observa-se que o comportamento da diminuição do fluxo permeado da membrana UF20 foi muito similar ao da membrana MF1, pois se comparando os valores iniciais e finais, estes apresentam uma diminuição de fluxo até 40% do valor inicial. O tempo do experimento de compactação pode ser medido em torno de 150 min, quando o fluxo permeado permaneceu no estado estacionário na pressão aplicada.

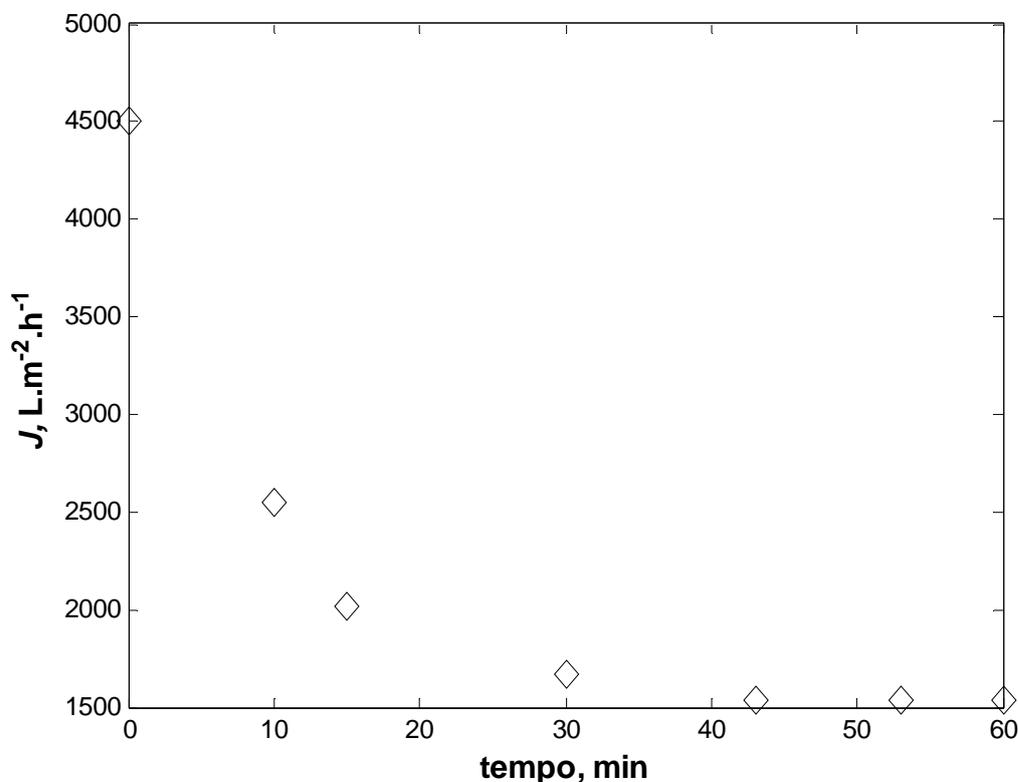


**Figura 4.6:** Fluxo permeado vs. tempo decorrido de experimentos de compactação da membrana UF20 com pressão transmembrana constante e igual a 8 bar.



**Figura 4.7:** Fluxo permeado vs. tempo decorrido de experimentos de compactação da membrana UF50 com pressão transmembrana constante e igual a 8 bar.

Na **Figura 4.7** observa-se que o tempo do experimento de compactação da membrana UF50 foi pouco mais de 100 min.

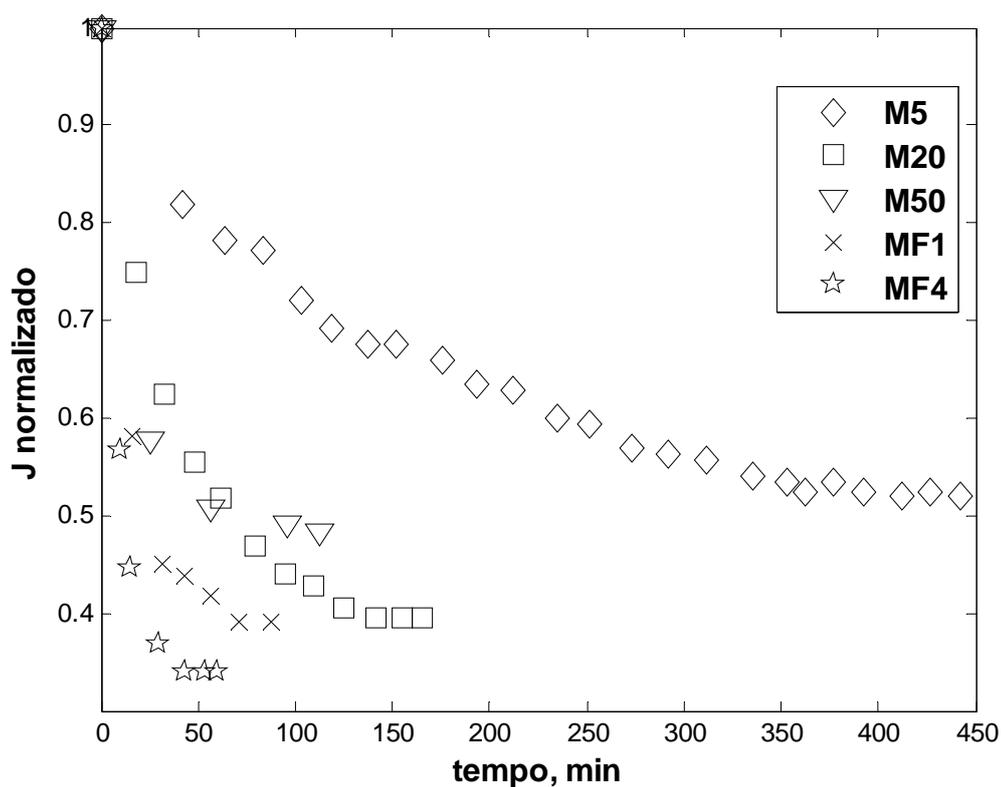


**Figura 4.8:** Fluxo permeado vs. tempo decorrido de experimentos de compactação da membrana MF4 com pressão transmembrana constante e igual a 8 bar.

Na **Figura 4.8** observa-se que o tempo do experimento de compactação da membrana MF4 foi de 60 min.

Para se ter um fator comparativo do efeito da diminuição do fluxo permeado devido à compactação entre as membranas, o fluxo foi normalizado em relação ao valor inicial de cada experimento. O fluxo normalizado é a divisão dos valores de fluxo coletados no experimento pelo valor inicial, no instante zero.

A variação do fluxo normalizado em função do tempo das diferentes membranas testadas é apresentada na **Figura 4.9**.



**Figura 4.9:** Fluxo permeado normalizado vs. tempo decorrido de experimentos de compactação nas membranas avaliadas com pressão transmembrana constante e igual a 8 bar.

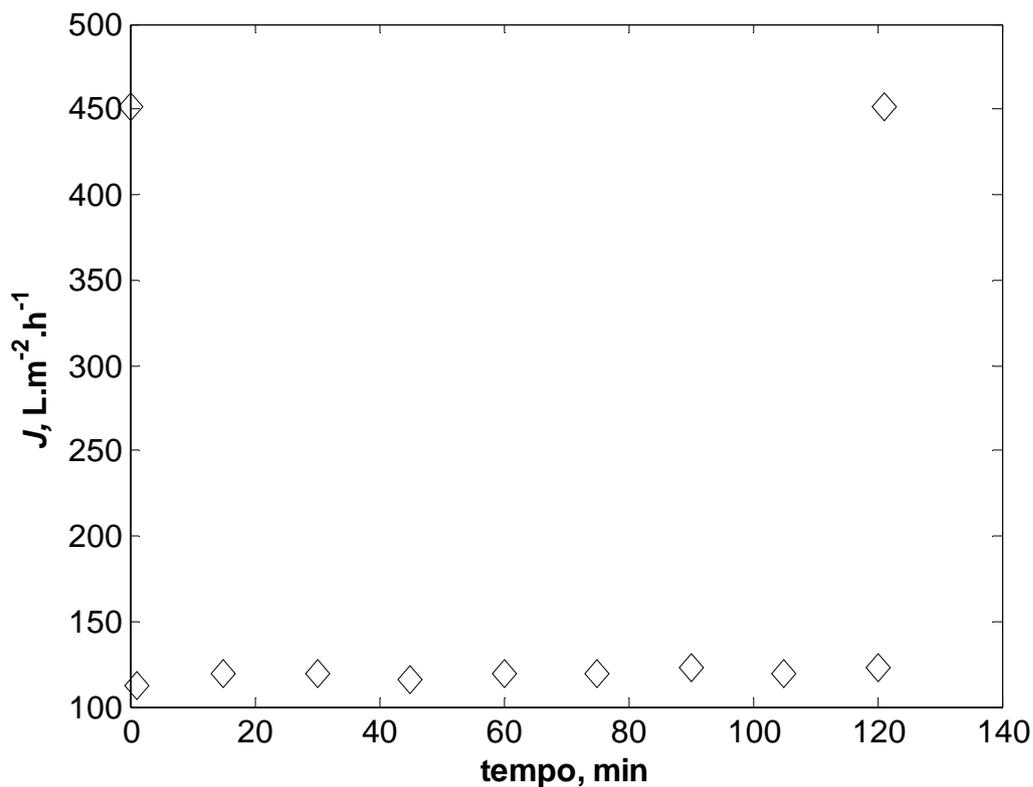
Na **Figura 4.9** é possível constatar que o efeito da pressão hidrostática aplicada no módulo da membrana está relacionado com o tamanho de poro e estrutura da membrana. Pode-se verificar que o fluxo da membrana UF5 apresentou comportamento lento para atingir o fluxo permeado no estado estacionário quando comparado com os demais casos. Além disso, é possível observar que os fluxos das membranas intermediárias estão com os tempos dos experimentos de compactação, ou seja, os tempos para atingir o fluxo permeado no estado estacionário, relacionados com seus tamanhos de poros. A **Tabela 4.1** apresenta um resumo dos resultados determinados nos testes de compactação nas membranas.

**Tabela 4.1:** Quadro resumido dos experimentos de compactação. Tempo de compactação, fluxos iniciais e finais e o fator de redução das membranas analisadas.

Membrana	Tempo de compactação, min	Fluxo inicial a 8 bar, $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$	Fluxo final a 8 bar, $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$	Fator de redução, %
UF5	380	710	370	52
UF20	160	1020	400	39
UF50	110	1270	610	48
MF1	90	2130	830	39
MF4	60	4500	1530	34

Na **Tabela 4.1** observa-se que os tempos dos experimentos de compactação são específicos para cada membrana e se relacionam com a estrutura e tamanho dos poros, pois quanto maior o tamanho de poro, menor o tempo de compactação. Também é possível verificar que o efeito de compactação é considerável, visto que o fator de redução do fluxo permeado ficou na faixa de 34 a 52% do fluxo inicial. É importante salientar que o fluido recirculante é água destilada. O fluxo diminuiu consideravelmente por causa das modificações da estrutura da membrana afetadas pela alta pressão hidrostática aplicada no módulo de membrana.

A avaliação da compactação das membranas mostrou que as membranas cerâmicas estudadas têm um relaxamento na estrutura logo após uma compactação quando deixadas em repouso. A partir da constatação do fenômeno da compactação, foi questionado se a descompactação da membrana ocorreria ou não durante o processo. A fim de esclarecer essa dúvida, a membrana UF20 foi colocada em operação para simular um processo com variação brusca de pressão hidrostática aplicada no módulo. É importante salientar que a simulação foi com água destilada. O resultado deste experimento está apresentado na **Figura 4.10**.



**Figura 4.10:** Fluxo permeado vs. tempo decorrido para membrana UF20, partindo-se da pressão máxima (8 bar) e imediatamente estabelecendo uma pressão constante (2 bar) no decorrer do tempo; por fim, estabelecendo novamente a pressão inicial (8 bar).

Na **Figura 4.10** observa-se que o fluxo permeado na membrana UF20 permanece constante com o tempo após a alteração na pressão de 8 para 2 bar aplicada no módulo. Dessa

forma, é possível afirmar que a membrana UF20, quando em operação, e logo após a compactação, não modifica a sua estrutura em função da redução da pressão.

### 4.3 PERMEABILIDADE HIDRÁULICA

A importância de se determinar a permeabilidade hidráulica está na obtenção do fluxo permeado de água destilada em diferentes pressões. Além disso, serve como referência para a avaliação do comportamento das membranas após a passagem de solução.

Foram medidos os respectivos fluxos permeados nas diferentes pressões e em três temperaturas. A permeabilidade hidráulica ( $L_p$ ) é o coeficiente angular da regressão linear dos pontos do gráfico fluxo permeado vs. pressão transmembrana.

A **Tabela 4.2** e a **Tabela 4.3** mostram os resultados dos fluxos obtidos para as membranas MF4 e MF1, respectivamente. Foram calculadas as médias, desvios e o CV % para cada temperatura do processo.

**Tabela 4.2:** Fluxo permeado para membrana MF4, em diferentes pressões e temperaturas, com o respectivo coeficiente de determinação. Fluxo médio, desvio padrão e CV%.

Membrana MF4						
		Pressão (bar)				
	Temperatura (°C)	8	6	4	2	R <sup>2</sup>
Fluxo Permeado (L.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )	20	2418	1767	1148	522	0,9999
	35	3282	2418	1584	765	0,9999
	50	4177	3063	1998	957	0,9998
	20	2297	1641	1044	488	0,9986
	35	2872	2088	1351	647	0,9994
	50	3535	2553	1641	792	0,9989
Fluxo permeado a 20°C (L.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )		2358	1704	1096	505	
Desvio Padrão		85	89	73	23	
CV%		3	5	6	4	
Fluxo permeado a 35°C (L.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )		3077	2253	1468	706	
Desvio Padrão		290	233	164	83	
CV%		9	10	11	11	
Fluxo permeado a 50°C (L.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )		3856	2808	1819	874	
Desvio Padrão		454	361	252	116	
CV%		11	12	13	13	

**Tabela 4.3:** Fluxo permeado para a membrana MF1, em diferentes pressões e temperaturas, com o respectivo coeficiente de determinação. Fluxo médio, desvio padrão e CV%.

Membrana MF1						
		Pressão (bar)				
	Temperatura (°C)	8	6	4	2	R <sup>2</sup>
Fluxo Permeado (L.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )	20	1641	1209	778	379	0,9996
	35	1998	1482	977	488	0,9999
	50	2418	1838	1209	621	0,9998
	20	1276	957	621	300	0,9999
	35	1641	1209	806	392	0,9998
	50	1998	1482	999	494	0,9999
Fluxo permeado a 20°C (L.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )		1458	1083	699	340	
Desvio Padrão		257	178	111	56	
CV%		17	16	15	16	
Fluxo permeado a 35°C (L.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )		1819	1345	892	440	
Desvio Padrão		252	193	121	67	
CV%		13	14	13	15	
Fluxo permeado a 50°C (L.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )		2208	1660	1104	557	
Desvio Padrão		297	251	148	89	
CV%		13	15	13	16	

Como pode ser observado na **Tabela 4.2** e na **Tabela 4.3**, o comportamento do fluxo permeado de água pura, com relação à pressão transmembrana, é linear.

Conforme já era esperado, a permeabilidade hidráulica aumenta à medida que aumenta a temperatura do processo. Com esses dados, é possível prever a permeabilidade hidráulica das membranas de MF estudadas dentro da faixa de temperatura de 20 a 50 °C.

A determinação da permeabilidade hidráulica para as membranas de UF foi realizada de modo semelhante, e os resultados de fluxo permeado determinados estão apresentados na **Tabela 4.4** e na **Tabela 4.5**.

Assim como nas membranas de MF, o comportamento do fluxo permeado nas membranas de UF, apresentado na **Tabela 4.4** e na **Tabela 4.5**, é linearmente proporcional à pressão.

**Tabela 4.4:** Fluxo permeado para a membrana UF50, em diferentes pressões e temperaturas, com o respectivo coeficiente de determinação. Fluxo médio, desvio padrão e CV%.

Membrana UF50						
		Pressão (bar)				
	Temperatura (°C)	8	6	4	2	R <sup>2</sup>
Fluxo Permeado (L.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )	20	901	666	450	235	0,9995
	35	1178	901	638	340	0,9994
	50	1531	1178	806	437	0,9999
	20	765	589	403	207	0,9995
	35	901	696	478	255	0,9996
	50	1178	901	612	325	0,9999
Fluxo permeado a 20°C (L.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )		833	627	426	221	
Desvio Padrão		95	54	33	20	
CV%		11	8	7	9	
Fluxo permeado a 35°C (L.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )		1039	798	558	297	
Desvio Padrão		196	144	112	60	
CV%		18	18	20	20	
Fluxo permeado a 50°C (L.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )		1355	1039	709	381	
Desvio Padrão		249	196	136	79	
CV%		18	18	19	20	

**Tabela 4.5:** Fluxo permeado para a membrana UF20, em diferentes pressões e temperaturas, com o respectivo coeficiente de determinação. Fluxo médio, desvio padrão e CV%.

Membrana UF20						
		Pressão (bar)				
	Temperatura (°C)	8	6	4	2	R <sup>2</sup>
Fluxo Permeado (L.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )	20	612	450	300	156	0,9993
	35	729	547	364	184	1,0000
	50	806	612	403	218	0,9994
	20	450	340	228	116	1,0000
	35	612	464	306	159	0,9998
	50	765	589	403	212	0,9997
Fluxo permeado a 20°C (L.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )		531	395	264	136	
Desvio Padrão		114	77	50	27	
CV%		21	19	19	20	
Fluxo permeado a 35°C (L.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )		671	505	335	172	
Desvio Padrão		82	58	41	17	
CV%		12	11	12	10	
Fluxo permeado a 50°C (L.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )		786	600	403	215	
Desvio Padrão		28	16	0	4	
CV%		3	2	0	2	

A **Tabela 4.6** apresenta os resultados determinados para a membrana com o menor tamanho de poros analisada: a membrana UF5.

**Tabela 4.6:** Fluxo permeado para a membrana UF5, em diferentes pressões e temperaturas, com o respectivo coeficiente de determinação. Fluxo médio, desvio padrão e CV%.

Membrana UF5						
		Pressão (bar)				
	Temperatura (°C)	8	6	4	2	R <sup>2</sup>
Fluxo Permeado (L.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )	20	510	425	312	186	0,9928
	35	666	528	403	239	0,9970
	50	851	696	528	340	0,9981
	20	576	461	338	210	0,9994
	35	783	623	479	304	0,9986
	50	988	802	603	400	0,9996
Fluxo permeado a 20°C (L.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )		543	443	325	198	
Desvio Padrão		46	25	18	16	
CV%		8	5	5	8	
Fluxo permeado a 35°C (L.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )		724	576	441	271	
Desvio Padrão		82	67	54	45	
CV%		11	11	12	16	
Fluxo permeado a 50°C (L.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )		919	749	565	370	
Desvio Padrão		97	75	53	42	
CV%		10	10	9	11	

A membrana UF5 apresentou um resultado de permeabilidade hidráulica, conforme a **Tabela 4.6**, semelhante às demais membranas, ou seja, a permeabilidade hidráulica é linearmente proporcional ao aumento da temperatura.

Como os experimentos foram executados em duplicata, os valores obtidos para permeabilidade em cada membrana foi calculada em função da média dos fluxos permeados medidos em cada pressão. Esses valores médios de  $L_p$  estão disponibilizados na **Tabela 4.7**.

**Tabela 4.7:** Permeabilidade hidráulica média determinada experimentalmente.

	$L_p$ , L.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> .bar <sup>-1</sup> )				
Temp, °C	MF4	MF1	UF50	UF20	UF5
20	308	187	101	65	57
35	394	229	123	83	74
50	496	275	162	95	91

Observa-se em função dos resultados apresentados na **Tabela 4.7** que as membranas MF4 e MF1 apresentam  $L_p$  diferentes; e essa diferença aumenta com a temperatura do

sistema. Já para as membranas de UF, pode-se constatar que as membranas UF20 e UF5 apresentam um valor muito próximo de  $L_p$ , independente do aumento da temperatura do sistema; e a membrana UF50 apresenta uma  $L_p$  diferente das demais membranas de UF; e essa diferença aumenta com o aumento da temperatura do sistema.

CASSINI, (2008) também estudou as membranas de UF (UF5, UF20 e UF50) e determinou resultados semelhantes para a  $L_p$ : 49, 60 e 52  $L.m^{-2}.h^{-1}.bar^{-1}$  para cada membrana, respectivamente. Os experimentos foram conduzidos na temperatura de 25 °C. Comparando com os resultados determinados pelos experimentos deste trabalho, estes diferem para a membrana UF50; e para as membranas UF5 e UF20 os valores apresentam-se na mesma ordem de grandeza.

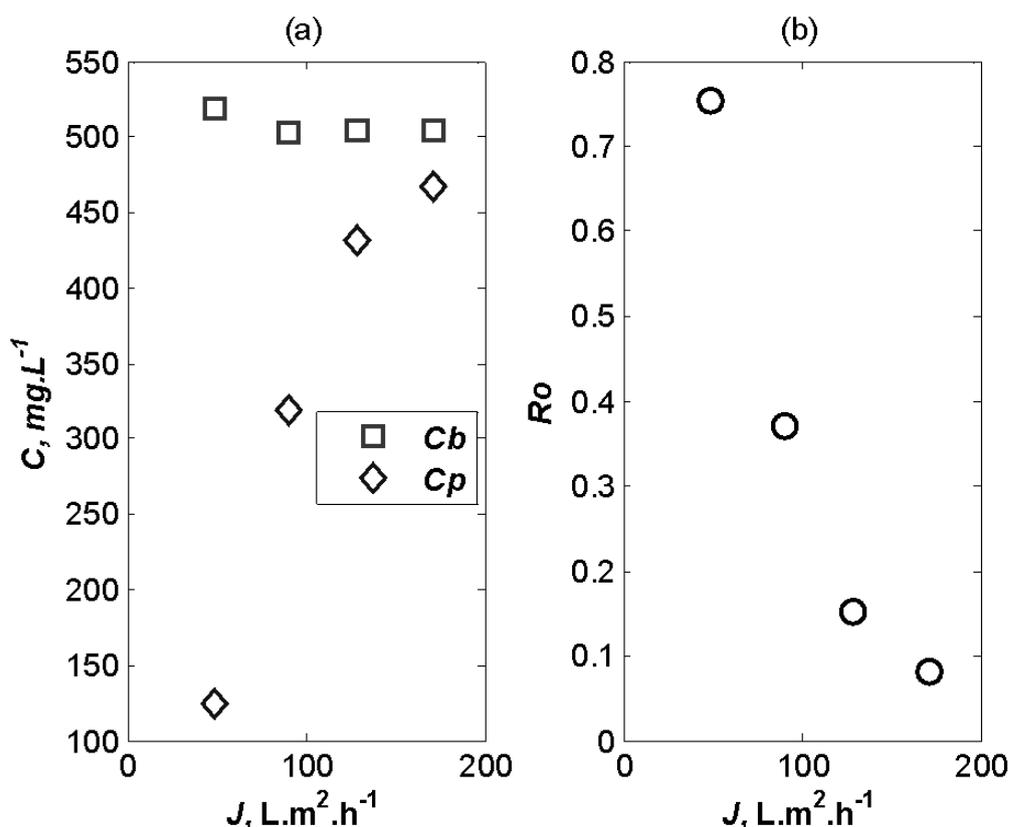
WALLBERG *et al.* (2003) em seus experimentos de UF com membrana cerâmica determinaram, para uma membrana com MMC 15 kDa, um fluxo permeado de 90  $L.m^{-2}.h^{-1}$  a 60 °C a 1 bar. Este resultado pode ser comparado com o resultado da membrana UF20 (MMC 20 kDa), que na temperatura de 50 °C, apresentou o valor de  $L_p$  igual a 95  $L.m^{-2}.h^{-1}.bar^{-1}$ ; portanto, na pressão de 1 bar, o fluxo permeado teórico apresentaria um valor de 95  $L.m^{-2}.h^{-1}$ . Os resultados são da mesma ordem de grandeza.

BARREDO-DAMAS *et al.* (2010) utilizaram em seus experimentos três membranas cerâmicas de UF com MMC de 30, 50 e 150 kDa e determinaram 91, 140 e 166  $L.m^{-2}.h^{-1}.bar^{-1}$  para a permeabilidade hidráulica das membranas, respectivamente na temperatura 30 °C. Aproximadamente, os fluxos permeados com água destilada foram 200, 300 e 370  $L.m^{-2}.h^{-1}$ ), respectivamente na pressão 2 bar. A membrana UF50 apresenta a mesma MMC da segunda membrana avaliada pelo autor, e os resultados da membrana UF50 foram 123  $L.m^{-2}.h^{-1}.bar^{-1}$  para  $L_p$  e 298  $L.m^{-2}.h^{-1}$ , a 35 °C, para o fluxo permeado. Os resultados são da mesma ordem de grandeza, as diferenças estão relacionadas com o material, com a distribuição de tamanhos dos poros, com a porosidade e a espessura da membrana, entre outros.

Os resultados de experimentos de diferentes autores mostraram que as membranas com MMC similares entre si não apresentam valores de permeabilidade hidráulica semelhantes. É muito importante salientar que a permeabilidade hidráulica, segundo a equação de Hagen-Poiseuille depende de vários parâmetros, entre eles, a porosidade, espessura da membrana, tortuosidade e tamanho do poro. Ou seja, não exatamente uma membrana com maior tamanho de poro terá uma permeabilidade maior. Os valores de permeabilidade hidráulica são inerentes a cada membrana avaliada.

#### 4.4 MEDIDAS DE RETENÇÃO DAS MEMBRANAS

Os experimentos de retenção de PEG nas membranas de UF estudadas, UF5 e UF20, foram executados de forma aleatória para cada tipo de solução de PEG. Essa seção irá direcionar para os resultados e cálculos utilizados para a determinação da MMC em função da retenção da membrana avaliada, principal objetivo da caracterização de membranas. Na **Figura 4.11** é exemplificado como se comportam a concentração da linha de concentrado e permeado e respectiva retenção observada durante os experimentos de retenção em função do fluxo permeado.



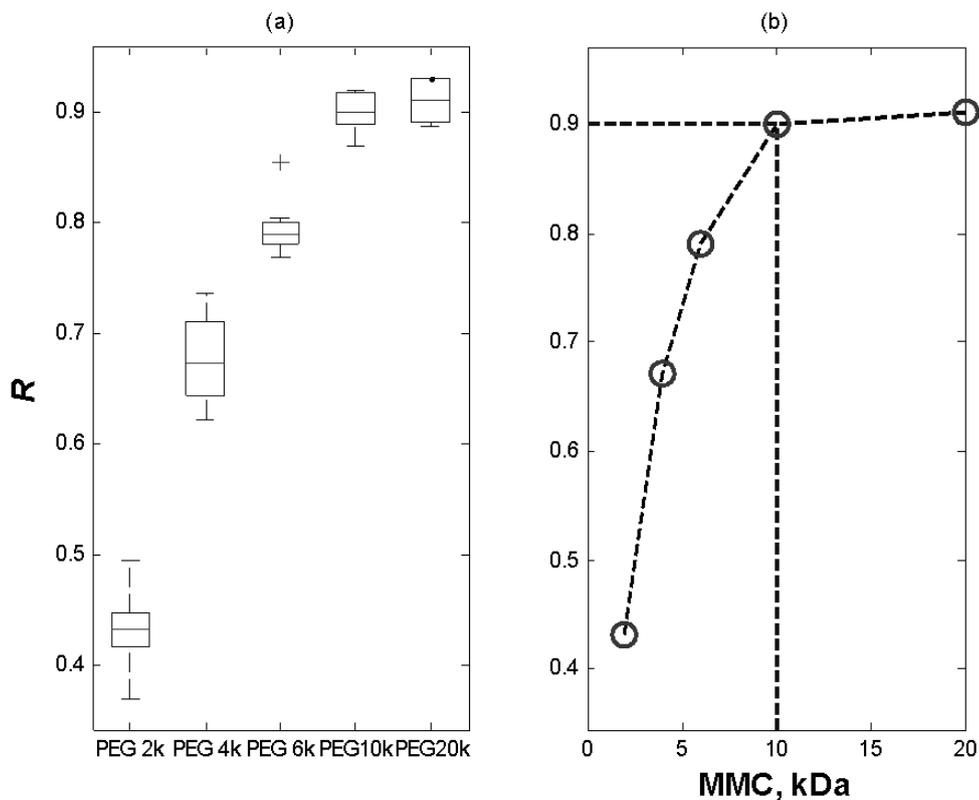
**Figura 4.11:** (a) concentração de permeado em função do fluxo permeado. (b) retenção observada em função do fluxo permeado para os experimentos de retenção.

Com os valores das concentrações apresentadas na **Figura 4.11** (a) é possível calcular a retenção observada,  $R_o$ , apresentada na **Figura 4.11** (b), de acordo com a equação (2.9).

##### 4.4.1 MEMBRANA UF5

Após a análise das alíquotas coletadas durante os experimentos de retenção, foram calculados os valores de  $R$ , coeficiente de retenção na membrana, mediante aplicação do

modelo do filme e conforme procedimento descrito anteriormente. Os resultados de retenção para a membrana UF5 estão apresentados na **Figura 4.12**.



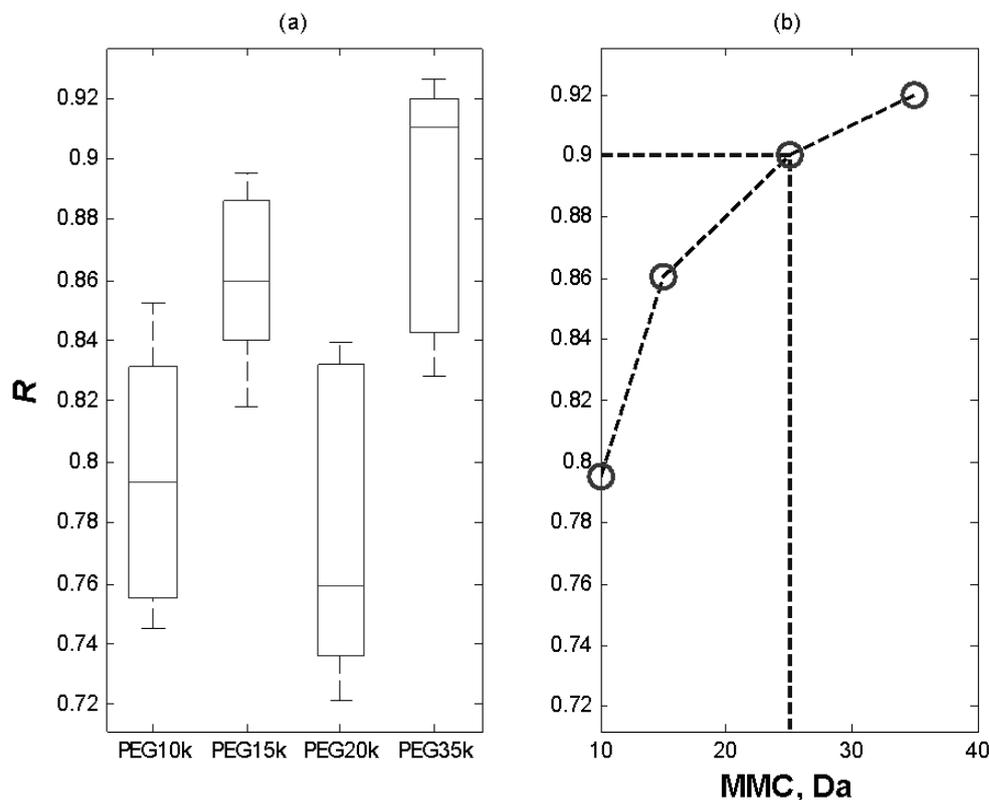
**Figura 4.12:** Retenção na membrana UF5. (a) retenção na membrana para cada solução de PEG utilizada no sistema, 2, 4, 6, 10 e 20 kDa apresentada em gráfico de caixa. (b) retenção mediana na membrana UF5 e visualização da MMC experimental.

Na **Figura 4.12** (a) são apresentadas as retenções calculadas em gráfico de caixa (*boxplot*) que fornece uma visualização de forma clara e rápida da variabilidade do processo, que ficou em torno de 1 a 10%. Na **Figura 4.12** (b) estão apresentadas as retenções medianas em função da massa molar do PEG. A MMC da membrana é determinada quando a retenção atinge 0,90; logo, a MMC determinada para a membrana UF5 foi 10 kDa, e o valor nominal fornecido pelo fabricante foi 5 kDa. Essa diferença pode ser explicada pelo fato de que o fabricante faz aferições em amostras aleatórias de membranas fabricadas num mesmo lote. O fabricante não informou como foram feitas as aferições e/ou caracterizações das membranas.

Outra hipótese para essa diferença de resultado é a possibilidade de ter sido usado um soluto diferente na caracterização. O PEG é uma molécula linear e pode, dependendo da tortuosidade dos poros da membrana analisada, ter uma retenção menor que uma molécula globular, que seria mais eficiente na caracterização da retenção na membrana, ou seja, poderia apresentar uma retenção maior.

#### 4.4.2 MEMBRANA UF20

Após a análise das alíquotas coletadas durante os experimentos de retenção, foram calculados os valores de  $R$ , coeficiente de retenção na membrana, mediante aplicação do modelo do filme e conforme procedimento descrito anteriormente. Os resultados para a membrana UF20 estão apresentados na **Figura 4.13**.



**Figura 4.13:** Retenção na membrana UF20. (a) retenção na membrana para cada solução de PEG utilizada no sistema, 10, 15, 20 e 35 kDa apresentada em gráfico de caixa. (b) retenção mediana na membrana UF20 e visualização da MMC experimental.

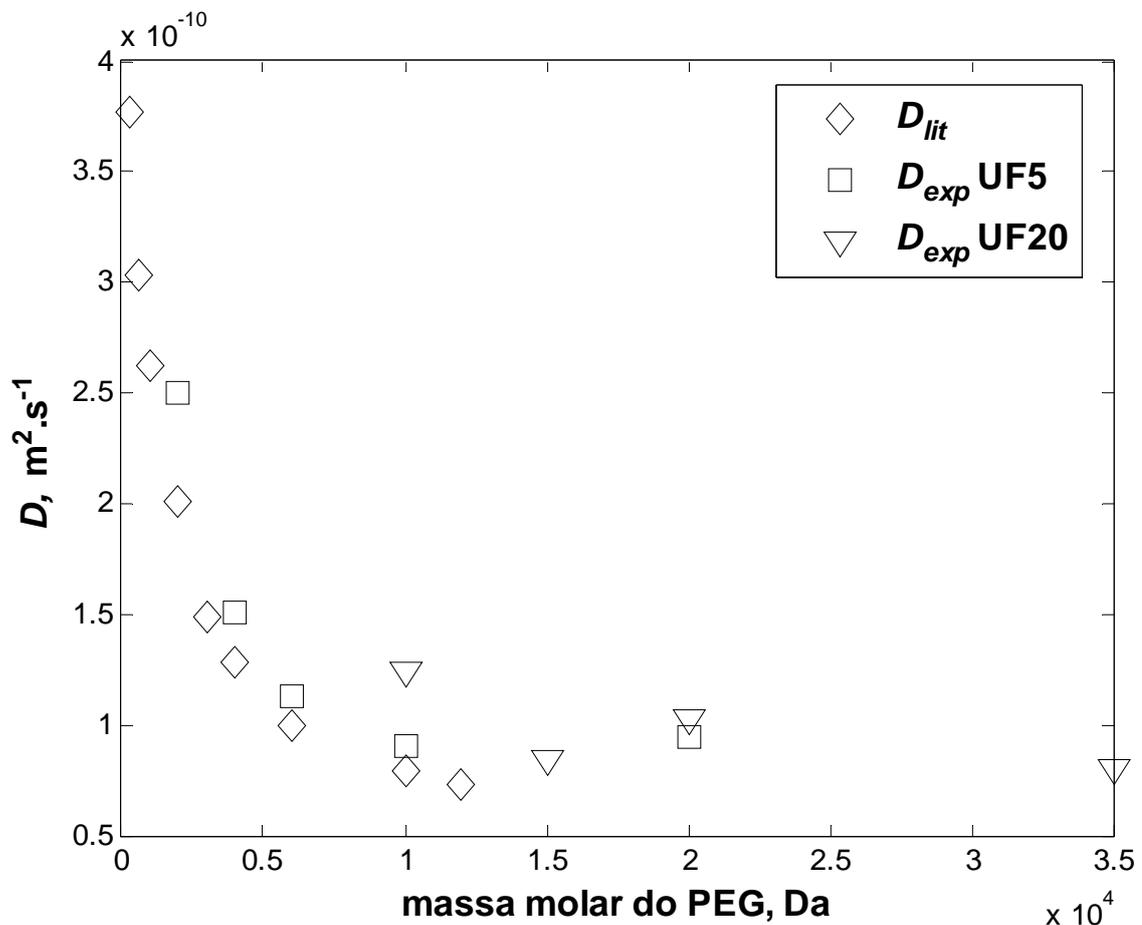
Os resultados determinados para retenção da UF20 apresentados na **Figura 4.13** (a) no formato de gráfico de caixa apresentaram uma variabilidade de 10 a 15% nos experimentos realizados. Para estimar a MMC experimental da membrana UF20, os dados da retenção da solução de PEG 20 kDa foram excluídos da análise. Dessa forma foi necessária uma avaliação visual para estimar o resultado, e a MMC experimental para a UF20 foi determinada graficamente em torno de 25 kDa. O valor nominal fornecido pelo fabricante foi 20 kDa.

### 4.4.3 COEFICIENTE DE DIFUSÃO MÁSSICA DO PEG

A fim de verificar a validade das considerações realizadas, estimou-se o coeficiente de difusão mássica do PEG ( $D$ ) com o valor de  $\delta$  (espessura da camada polarizada), e os valores de  $k$  (coeficiente global de transferência de massa), determinados experimentalmente.

JONSSON *et al.* (2006), estimaram, para  $\delta$ , o valor de 10  $\mu\text{m}$ . Esse valor pode ser aplicado para qualquer PSM.

Utilizando-se dos valores de  $k$  e  $\delta$  estimado, a **Figura 4.14** apresenta os dados da literatura comparados com os dados experimentais.



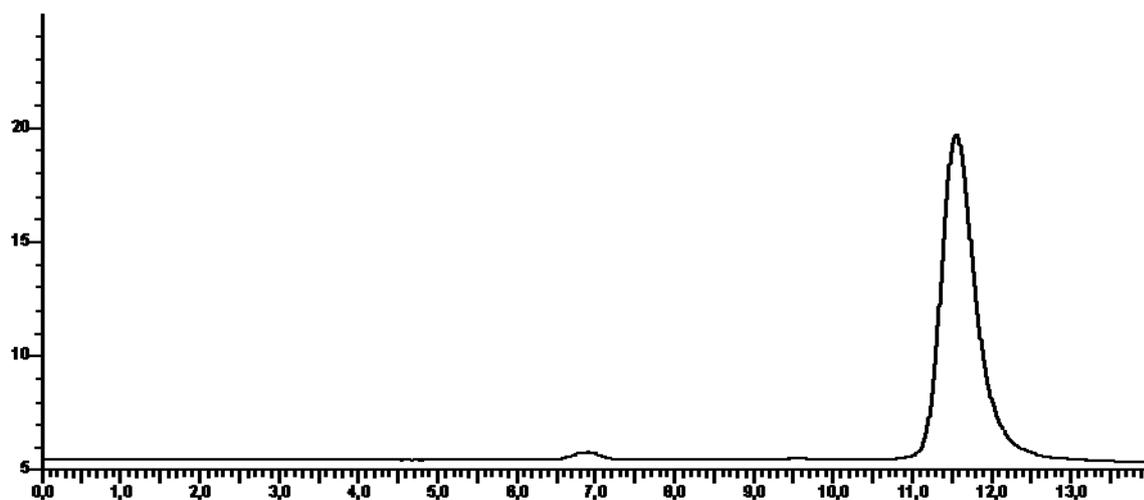
**Figura 4.14:** Coeficiente de difusão mássica,  $D$ , do PEG.  $D_{lit}$  são valores encontrados na literatura.  $D_{exp}$  são os valores determinados experimentalmente nas membranas UF5 e UF20.

Como foi apresentado na **Figura 4.14**, os valores experimentais apresentaram a mesma ordem de grandeza dos valores da literatura; com esses resultados é possível afirmar que a aproximação dos valores experimentais de  $D$ , comparados com os valores encontrados na literatura, valida o experimento de retenção na membrana UF5. Para a membrana UF20, por sua vez, o resultado determinado não foi como o esperado, por consequência de uma alta variabilidade entre as repetições.

#### 4.4.4 AVALIAÇÃO DE SOLUÇÃO DE PEG NO HPLC

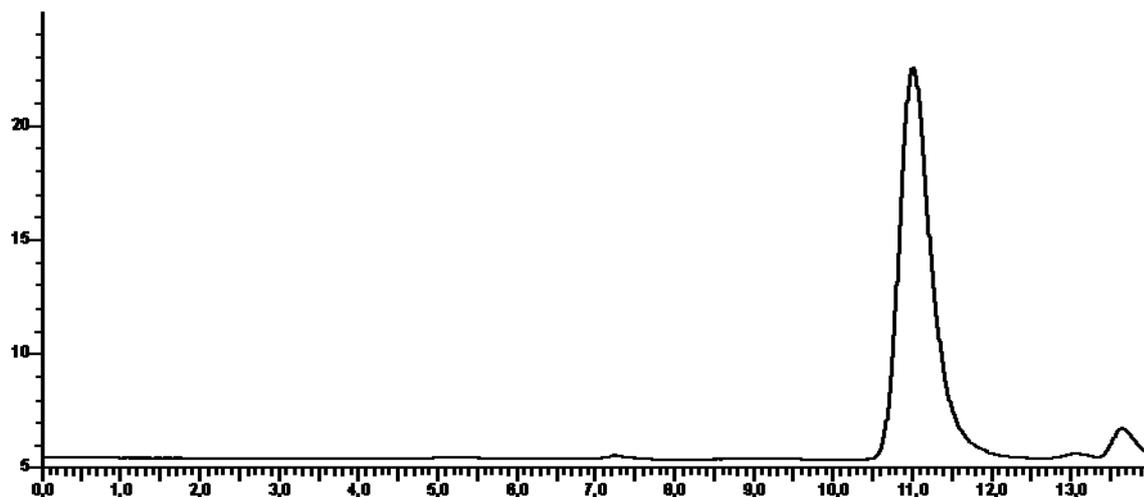
Durante os experimentos com a membrana UF20, os resultados dos experimentos com PEG 20 e 15 kDa mostraram-se não coerentes quando comparados entre si. Então, foram preparadas amostras de todas as soluções de PEG ( $1 \text{ g.L}^{-1}$ ) que foram injetadas no HPLC.

O HPLC mostra os resultados em forma de cromatograma que apresenta no eixo  $x$  o tempo decorrido da análise (tempo de retenção) e no eixo  $y$  o valor da intensidade do pico. Para fins de comparação com amostras padronizadas, é possível calcular a área do pico e converter em concentração. A seguir serão apresentados os cromatogramas com picos característicos de cada solução de PEG analisada na forma qualitativa. O cromatograma apresentado na **Figura 4.15** foi obtido com a análise da solução de PEG 2 kDa no HPLC.

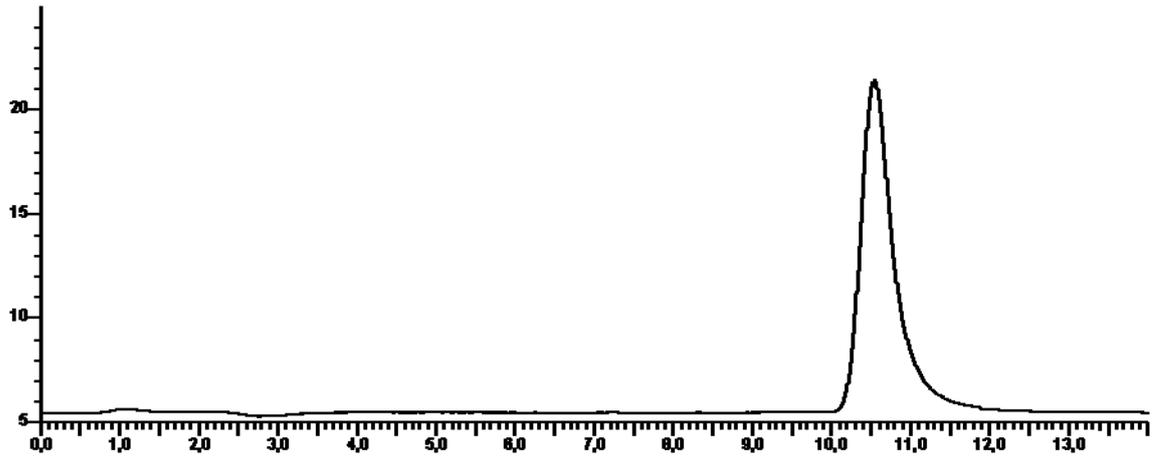


**Figura 4.15:** Cromatograma característico para uma solução de PEG 2 kDa.

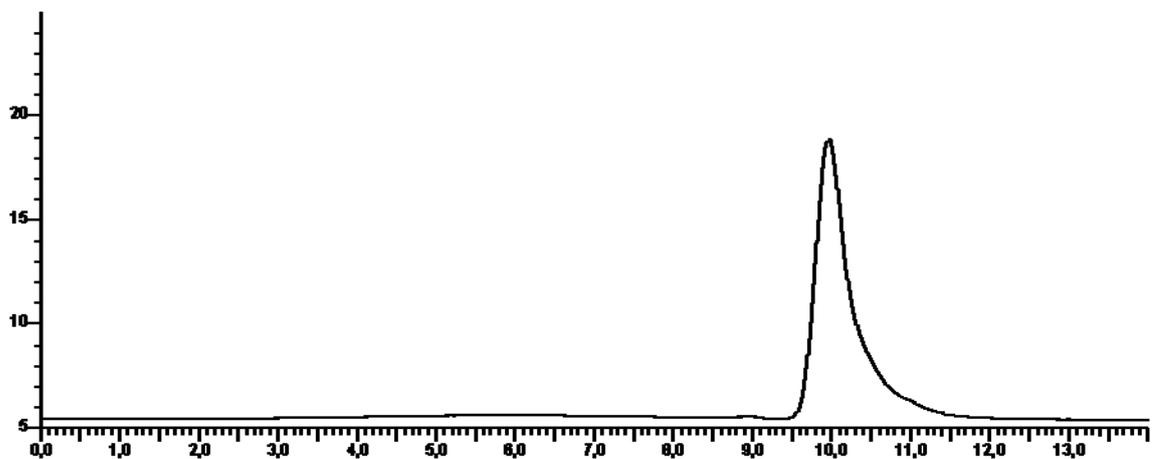
Conforme a **Figura 4.15**, a distribuição de tamanho das moléculas de PEG 2 kDa é normal de base estreita. Essa distribuição normal é apresentada nas demais soluções de PEG analisadas: 4, 6, 10 e 35 kDa, apresentados nas **Figuras 4.16 a 4.19**, respectivamente.



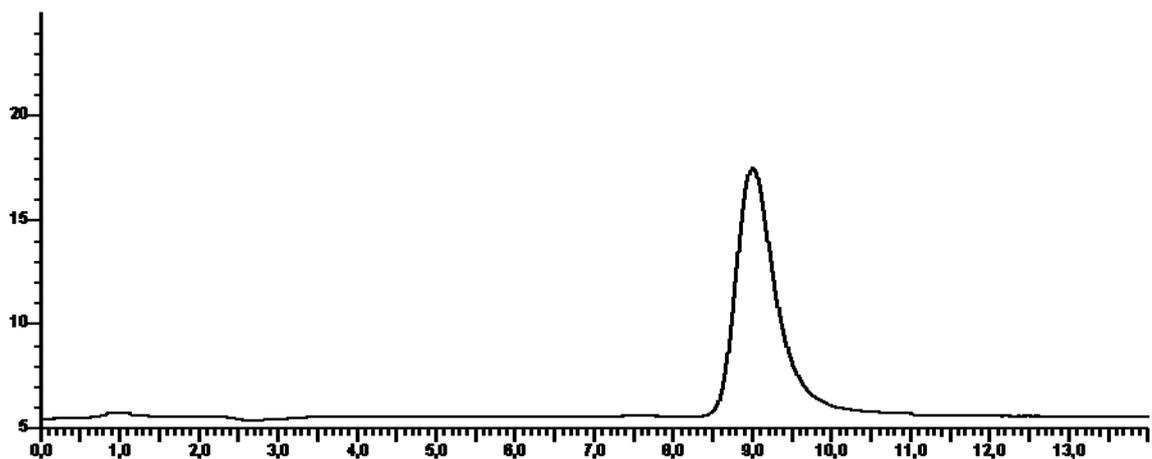
**Figura 4.16:** Cromatograma característico para uma solução de PEG 4 kDa.



**Figura 4.17:** Cromatograma característico para uma solução de PEG 6 kDa.



**Figura 4.18:** Cromatograma característico para uma solução de PEG 10 kDa.

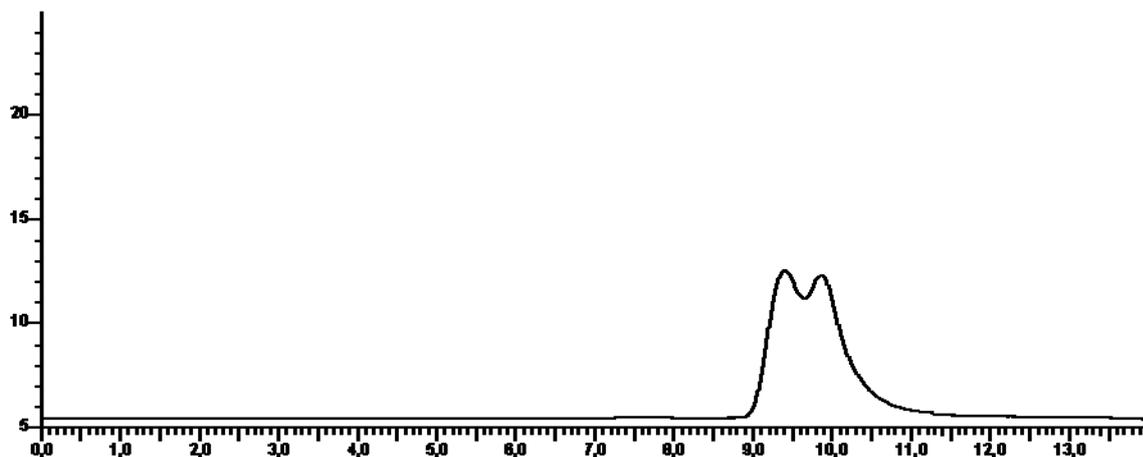


**Figura 4.19:** Cromatograma característico para uma solução de PEG 35 kDa.

Os cromatogramas das soluções de PEG 4, 6, 10 e 35 kDa, apresentados nas **Figuras 4.16 a 4.19**, respectivamente, apresentaram a mesma distribuição normal de base estreita e diferentes tempos de retenção da coluna separadora. Também é possível observar que uma mistura de tamanhos próximos de PEG não teria resolução no HPLC (a coluna separadora

usada não consegue diferenciar totalmente as duas espécies/tamanhos presentes), visto que os tempos de retenção são muito próximos.

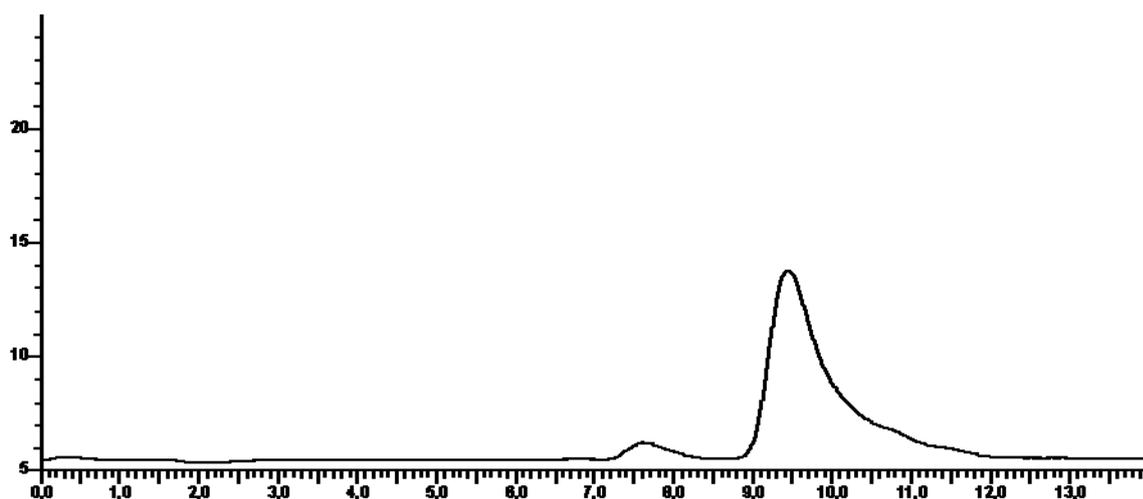
Uma situação similar a uma mistura de dois tamanhos de PEG foi resultado da análise de PEG 15 kDa, apresentada na **Figura 4.20**.



**Figura 4.20:** Cromatograma característico para uma solução de PEG 15 kDa.

De acordo com a **Figura 4.20**, o PEG 15 kDa apresentou uma distribuição de dois tamanhos médios de molécula muito próximos (distribuição bimodal), cuja coluna separadora usada não consegue diferenciar totalmente.

Finalmente, o resultado para a solução de PEG 20kDa está apresentado na **Figura 4.21**.

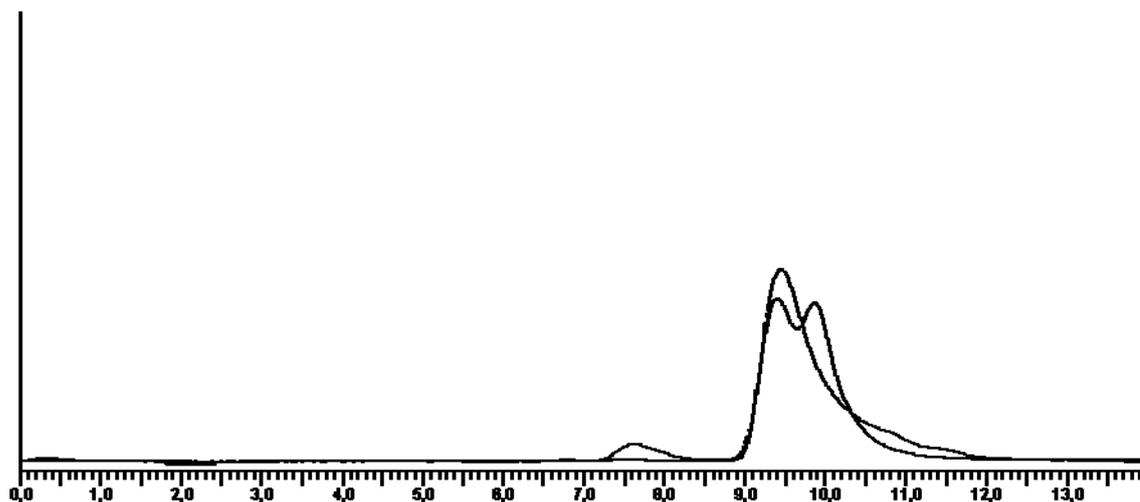


**Figura 4.21:** Cromatograma característico para uma solução de PEG 20 kDa.

De acordo com a **Figura 4.21**, o PEG 20 kDa apresentou um tamanho médio de molécula com uma distribuição com base larga (assimetria à direita). Comparando com o tempo de retenção dos outros PEGs, que apresentam distribuição normal de tamanho médio

de molécula, entende-se que a distribuição do PEG 20 kDa apresenta uma quantidade maior de moléculas pequenas do que grandes em relação a média.

Para comparar os resultados dos cromatogramas, foram mesclados os resultados dos cromatogramas das soluções de PEG 15 e 20 kDa; e estão apresentado na **Figura 4.22**.



**Figura 4.22:** Mescla dos cromatogramas característicos para soluções de PEG 15 e 20 kDa.

Como pode ser observado na **Figura 4.22**, os tamanhos de molécula das soluções de PEG 15 e 20 kDa não podem ser diferenciados pela coluna separadora do HPLC. Ou seja, pela análise do cromatograma é possível afirmar que as duas soluções de PEG analisadas apresentam um tamanho médio de molécula muito próximo. Muito provavelmente aconteceu o mesmo com a membrana UF20, pois, aparentemente, existe uma quantidade maior de moléculas pequenas em relação à média no PEG 20 kDa, e pode ser a causa do resultado de retenção menor para a solução de PEG 20 kDa na membrana UF20 do que para a solução de PEG 15 kDa.

## 4.5 AVALIAÇÃO DO *FOULING* NAS MEMBRANAS

Durante os experimentos de retenção nas membranas UF5 e UF20 ficou constatado que o fluxo permeado diminuiu à medida que as membranas eram utilizadas nos testes. Nos experimentos com a membrana UF5 não foi executado o procedimento de limpeza, ao contrário do experimento de retenção com a membrana UF20, que foi executado o experimento de compactação, além do procedimento de limpeza.

Para quantificar a diminuição do fluxo, foi escolhida a pressão de trabalho (0,5 bar) e o valor do fluxo permeado nesta pressão em cada experimento. Qualquer outra pressão de trabalho poderia ser escolhida, pois o fluxo permeado aumenta com a pressão aplicada no

módulo e é parcialmente linear. Porém quanto maior a pressão aplicada, maior o efeito da polarização por concentração. Os dados estão apresentados na **Tabela 4.8**.

**Tabela 4.8:** Fluxo permeado na pressão de 0,5 bar determinados nos experimentos de retenção na membrana UF5.

Experimento	Data	Fluxo a 0,5 bar, L.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup>
E1UF5P2*	30/10/2009	82
E1UF5P4	3/11/2009	80
E1UF5P6	9/11/2009	54
E1UF5P10	10/11/2009	51
E1UF5P20	11/11/2009	49
E2UF5P2	13/11/2009	47
E2UF5P10	20/11/2009	42
E2UF5P6	23/11/2009	39
E2UF5P4	24/11/2009	38

\*E1UF5P2 significa o experimento executado com o módulo de membrana UF5 com solução de PEG 2 kDa. P4 com solução PEG 4 kDa, e assim por diante.

Na **Tabela 4.8** é apresentada a diminuição do fluxo permeado à medida que a membrana UF5 era utilizada nos experimentos. Esta diminuição de fluxo foi causada pelo *fouling*, um entupimento dos poros com PEG residual de cada procedimento de teste de retenção.

Para a membrana UF20 foi escolhido o fluxo permeado na mesma pressão de 0,5 bar para comparação entre os experimentos de retenção na membrana. Os dados estão apresentados na **Tabela 4.9**.

**Tabela 4.9:** Fluxo permeado na pressão de 0,5 bar determinados nos experimentos de retenção na membrana UF20.

Experimento	Data	Fluxo a 0,5 bar, L.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup>
E1UF20P15	25/11/2009	50
E1UF20P20	26/11/2009	47
E1UF20P35	27/11/2009	41
E2UF20P15	30/11/2009	40
E2UF20P20	1/12/2009	39
E2UF20P35	2/12/2009	35
E1UF20P10	11/12/2009	55
E2UF20P10	14/12/2009	52

\*E1UF20P15 significa o experimento executado com o módulo de membrana UF20 com solução de PEG 15 kDa. P20 com solução PEG 20 kDa, e assim por diante.

Na **Tabela 4.9** é apresentada a diminuição do fluxo permeado à medida que a membrana UF20 foi utilizada nos experimentos. A diferença entre os comportamentos do fluxo permeado das membranas UF20 e UF5 está no fato de se ter um procedimento de limpeza e compactação entre os experimentos realizados entre as datas de 2/12/2009 e 11/12/2009. De fato, o experimento de retenção na membrana UF20 estava planejado para três soluções de PEG (15, 20 e 35 kDa), foi executado e finalizado com a limpeza da membrana. Porém, após a avaliação dos resultados de retenção, uma nova solução foi avaliada (PEG 10 kDa). Por essa razão, após a limpeza e ensaio de compactação, o fluxo permeado voltou ao estado inicial do experimento de retenção na membrana UF20.

Como na maioria dos PSM, o *fouling* é um fenômeno que existe e não pode ser desprezado nas avaliações das membranas. Porém, é um fenômeno que pode ser minimizado com a limpeza periódica das membranas e com a escolha adequada das condições de operação.



## **CAPÍTULO 5**

### **CONCLUSÕES**

Este trabalho apresenta a caracterização de membranas cerâmicas tubulares em função das propriedades funcionais, ou seja, foram avaliadas as características relativas ao fluxo permeado, retenção da membrana, permeabilidade hidráulica, compactação e *fouling*. Cada característica funcional foi avaliada em etapas previamente planejadas.

Os resultados de compactação das membranas mostraram que existe a possibilidade da membrana cerâmica tubular não ser completamente inorgânica em sua estrutura, pois era esperado que uma estrutura inorgânica com sua rigidez natural não cedesse à alta pressão hidrostática aplicada no módulo. Ao contrário do esperado, as membranas cerâmicas apresentaram alteração na estrutura devido à pressão aplicada diminuindo o fluxo permeado ao longo do tempo. Outro resultado inesperado foi o relaxamento da estrutura cerâmica quando deixada em repouso e restabelecendo um fluxo permeado maior que o último medido ao final do experimento de compactação. Por fim, os experimentos de compactação foram importantes para que se determinem os tempos necessários que as membranas estariam suscetíveis a variações de fluxo permeado quando submetidas a altas pressões. Com base nos experimentos de compactação é possível afirmar que uma pressão acima de 4 bar irá ocasionar o fenômeno de compactação, comprimindo a estrutura das membranas avaliadas e fazendo com que o fluxo permeado diminua ao longo do tempo.

Os resultados de avaliação do fluxo permeado e consequente obtenção da permeabilidade hidráulica das membranas foram similares aos resultados determinados em trabalhos anteriores com membranas de UF. Porém, a permeabilidade hidráulica não pode ser comparada com experimentos de outros autores, uma vez que cada membrana apresenta características diferentes entre si, tais como porosidade, tortuosidade, tamanho de poro, espessura da membrana, apesar de estarem classificadas pelo fabricante com a mesma MMC.

A aplicação da teoria do filme resultou na determinação da retenção na membrana UF5 com comportamento constante versus fluxo permeado medido nas diferentes pressões em cada solução de PEG alimentada no sistema. A variabilidade experimental em termos do gráfico de caixa que ficou na faixa entre um e 10% em todos os experimentos realizados. A MMC determinada foi 10 kDa em uma membrana onde a MMC nominal aferida pelo fornecedor era 5 kDa. Essa diferença pode ser explicada pelo fato de que o fabricante faz aferições em amostras aleatórias de membranas fabricadas num mesmo lote. O fabricante não informou como foram feitas as aferições e/ou caracterizações das membranas. Outra hipótese para essa diferença de resultado é a possibilidade de ter sido usado um soluto diferente na caracterização. O PEG é uma molécula linear e pode, dependendo da tortuosidade dos poros da membrana analisada, ter uma retenção menor que uma molécula globular, que seria mais eficiente na caracterização da retenção na membrana, ou seja, teria uma retenção maior.

Os resultados da retenção na membrana UF20, por sua vez, não apresentaram os resultados esperados de acordo com o planejamento experimental. Um dos experimentos de retenção apresentou um resultado inesperado em função da distribuição de tamanho de molécula do PEG analisado. Esse experimento foi excluído e logo após investigado, e pode-se salientar a importância de caracterizar a solução que está sendo utilizada também. A aplicação da teoria do filme resultou na determinação da retenção na membrana UF5 com comportamento constante versus fluxo permeado medido nas diferentes pressões em cada solução de PEG alimentada no sistema. A variabilidade experimental em termos do gráfico de caixa que ficou na faixa entre 10 e 15% em todos os experimentos realizados. A MMC determinada foi 25 kDa em uma membrana onde a MMC nominal aferida pelo fornecedor era 20 kDa.

O *fouling* foi percebido durante os experimentos de retenção, à medida que as diferentes soluções de PEG eram recirculadas no sistema de filtração. Para verificar o *fouling*, as medidas de fluxo permeado numa mesma pressão e dias diferentes foram tabeladas e comparadas. O resultado foi uma diminuição do fluxo permeado ao longo da utilização da membrana. Essa diminuição de fluxo é causada pelo *fouling*.

Como na maioria dos PSM, o *fouling* é um fenômeno que existe e não pode ser desprezado nas avaliações das membranas. Porém, é um fenômeno que pode ser minimizado com a limpeza periódica das membranas em operação e pela escolha adequada das condições de operação.

Por fim, este trabalho evidencia a importância de se caracterizar membranas no sentido de se determinar as melhores condições de operação e, desta forma, processos mais eficientes.

## **CAPÍTULO 6**

### **SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Uma alternativa para avaliação da retenção nas membranas é a utilização do Dextran, que é um polímero da glicose e é disponibilizado em diferentes tamanhos de molécula. O Dextran é produzido numa faixa de peso molar entre 1000 e 2000000 Da. Esse trabalho teria mais expressão se fossem comparadas retenções nas membranas com soluções de diferentes tipos de moléculas, no caso moléculas lineares (PEG) e moléculas globulares (Dextran).

Como projeto futuro, é recomendada uma caracterização morfológica das membranas. Infelizmente os experimentos de caracterização morfológica, na maioria dos casos, podem danificar a membrana e em casos como o de microscopia eletrônica, a membrana deve ser quebrada para avaliação dos tamanhos e distribuição dos poros. De certa forma, esses testes não foram executados nesse trabalho para evitar a ação destrutiva nas membranas, deixando-as para outros estudos e projetos de pesquisa.

Um ensaio destrutivo pode explicar o fato de uma membrana cerâmica sofrer o fenômeno de compactação, pois basta verificar se, de fato, se a membrana apresenta ou não na sua estrutura componentes orgânicos (polímeros) que apresentam maior facilidade de movimentação molecular (maleabilidade) quando expostos a uma alta pressão hidrostática. Esse ensaio pode ser feito através da comparação da massa inicial da membrana seca com a massa após uma calcinação em uma mufla a 600°C ou mais. Se existir diferença de massa entre os estados inicial e final, existe forte indício de que a membrana tem adicionados em sua estrutura cerâmica, algum material orgânico.



## BIBLIOGRAFIA

AFONSO, M. D. e BORQUEZ, R. *Review of the treatment of seafood processing wastewaters and recovery of proteins therein by membrane separation processes - prospects of the ultrafiltration of wastewaters from the fish meal industry*. Desalination, v.142, p.29 – 45, 2002.

AIMAR, P.; MEIRELES, M. *Calibration of ultrafiltration membranes against size exclusion chromatography columns*. Journal of Membrane Science, v.346, p.233 – 239, 2010.

BAKER, R. W. *Membrane Technology and Applications*. 2<sup>nd</sup> Edition. John Wiley e Sons Ltd. 2004.

BANDRUP, J. e IMMERGUT, E.H. *Polymer Handbook*. Wiley, New York, 1989.

BARREDO-DAMAS, S.; ALCAINA-MIRANDA, M.I.; BES-PIÁ, A.; IBORRA-CLAR, M.I.; IBORRA-CLAR, A.; MENDOZA-ROCA, J.A. *Ceramic membrane behavior in textile wastewater ultrafiltration*. Desalination, v. 250, p. 623 – 628, 2010.

CASSINI, A. S. *Estudo de Processos Alternativos no Pré-tratamento de Efluentes Provenientes da Produção de Isolados Protéicos*. Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia Química, UFRGS, 2008.

CHEREMISINOFF, N. P. *Handbook of Water and Wastewater Treatment Technologies*. Butterworth-Heinemann, USA, 2002.

DEWITT, M., C. A. e MORRISSEY, M. T. *Parameters for the recovery of proteases from surimi wash water*. Bioresource Technology, v. 81, p. 241 – 247, 2002.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. *Processos de Separação com Membranas*. E-papers, Rio de Janeiro, 2006.

HO, W.S.W. e SIRKAR, K.K. *Membrane Handbook*. 2<sup>nd</sup> Ed. Chapman e Hall, New York, 992.

HWANG, K-J.; P-S. HUANG, P-S. *Cross-flow microfiltration of dilute macromolecular suspension*. Separation and Purification Technology, v. 68, p. 328 – 334, 2009.

- JONSSON, A. -S.; JONSSON, B.; BYHLIN, H. *A concentration polarization model for the ultrafiltration of nonionic surfactants*. Journal of Colloid and Interface Science, v. 304, p. 191 – 199, 2006.
- KAZEMIMOGHADAM, M. e MOHAMMADI, T. *Chemical cleaning of ultrafiltration membranes in the milk industry*. Desalination, v. 204, p. 213 – 218, 2007.
- KIM, H.-S.; TANIZAWA, S.; OHGAKI, S. *Application of microfiltration systems coupled with powdered activated carbon to river water treatment*. Desalination, v. 202, p. 271 – 277, 2007.
- KUCA, M. e SZANIAWSKA, D. *Application of microfiltration and ceramic membranes for treatment of salted aqueous effluents from fish processing*. Desalination, v. 241, p. 227 – 235, 2009.
- LO, Y. M.; CAO, D.; ARGIN-SOYSAL, A.; WANG, J.; HAHM, T. -S. *Recovery of protein from poultry processing wastewater using membrane ultrafiltration*. Bioresource Technology, v. 96, p. 687 – 698, 2005.
- MULDER, M. *Basic Principles of Membrane Technology*. 2<sup>nd</sup> Edition. Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1996.
- NAJAFPOUR, G. D. *Membrane Separations Processes*. Biochemical Engineering and Biotechnology, Elsevier Science B.V., cap. 16, p. 351 – 389, 2007.
- NARONG, P. e JAMES, A. E. *Efficiency of ultrafiltration in the separation of whey suspensions using a tubular zirconia membrane*. Desalination, v. 219, p. 348 – 357, 2008.
- NOBLE, R.D. e STERN, S.A. *Membrane Separations Technology – principles and applications*. Elsevier Science B. V., Netherlands, 1995.
- NUNES, S. P.; PEINEMANN, K.-V. *Membrane Technology in the Chemical Industry*. Wiley-VCH, Germany, 2001.
- PERSSON, K. M.; GEKAS V.; TRAGARDH, G. *Study of membrane compaction and its influence on ultrafiltration water permeability*. Journal of Membrane Science, v. 100, p. 155 – 162, 1995.
- PFÄFFLING, J. R.; ZIEGLER, E. N. *Encyclopedia of Environmental Science and Engineering*. CRC Press, Boca Raton, USA, 2006.
- PLATT, S.; MAURAMO, M.; BUTYLINA, S.; NYSTROM, M. *Retention of peps in cross-flow ultrafiltration through membranes*. Desalination, v. 149, p. 417 – 422, 2002.
- PORTER, M. C. *Handbook of industrial membrane technology*. Reprint Edition. Noyes Publications. New Jersey, USA. 1990.
- PRADANOS, P.; ARRIBAS, J. I.; HERNANDEZ, A. *Mass transfer coefficient and retention of PEGs in low pressure cross-flow ultrafiltration through asymmetric membranes*. Journal of Membrane Science, v. 99, p. 1 – 20, 1995.
- RIPPERGER, S. e ALTMANN, J. *Crossflow microfiltration: state of the art*. Separation Purification Technology, v. 26, p. 19 – 31, 2002.

---

SCOTT, K. *Handbook of Industrial Membranes*. 1<sup>st</sup> Edition. Elsevier Science B. V., Oxford, UK, 1995.

SHEN, J.-N.; LI, D.-D.; QIU, J.-H.; GAO, C.-J. *Purification and concentration of collagen by charged ultrafiltration membrane of hydrophilic polyacrylonitrile blend*. *Separation and Purification Technology*, v. 66, p. 257 – 262, 2009.

VALENTAS, K. J.; ROTSTEIN, E.; SINGH, R. P. *Handbook of food engineering practice*. CRC Press, New York, 1997.

VELA V., M. C.; BLANCO, S. A.; GARCIA, J. L.; RODRIGUEZ, E. B. *Analysis of membrane pore blocking models adapted to crossflow ultrafiltration in the ultrafiltration of PEG*. *Chemical Engineering Journal*, v. 149, p. 232 – 241, 2009.

WALLBERG, O.; JONSSON, A.-S.; WIMMERSTEDT, R. *Ultrafiltration of kraft black liquor with a ceramic membrane*. *Desalination*, v. 145, p. 145 – 153, 2003.



# ANEXO A

## MEMBRANAS CERÂMICAS – FOLHA DE DADOS

Geometria..... Elementos Mono/Multicanais

Material de Suporte.....  $\alpha$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Material da Membrana

Microfiltração 1,2 / 0,8 / 0,4 / 0,2 / 0,1  $\mu\text{m}$ .....  $\alpha$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Ultrafiltração 20 kD / 5 kD / 0,05  $\mu\text{m}$ .....  $\text{ZrO}_2$  /  $\text{TiO}_2$

Pressão Transmembrana..... 15 bar

Fluxo de Permeado com  $\text{H}_2\text{O}$  destilada ( $\text{L}/\text{m}^2.\text{h}$ ) .....cfe membrana

Temperatura de Operação (máx.)..... 120°C

Estabilidade Físico- Químico

Solução de limpeza..... sob consulta

Faixa de pH..... 1 – 14

Faixa de temperatura..... é função do material das vedações

Prescrições de lavagem .....Sem limitações com respeito ao agente de limpeza e temperatura. Exceção: não utilizar ácido fluorídrico.

### OBSERVAÇÕES ESPECIAIS

PARA LAVAGEM / REGENERAÇÃO UTILIZAR AS SEGUINTESSOLUÇÕES

Solução de  $\text{NaOH}$ ..... Concentração de 0,5 a 3,0%..... Temperatura 80°C

Solução de  $\text{HNO}_3$ ..... Concentração de 0,5 a 2,0%..... Temperatura 40°C Máx.

ANDRITZ Separation Indústria e Comércio de Equipamentos de Filtração Ltda.

Rua Progresso,450 – CEP 89.107-000 – Pomerode – SC

Tel.: 47 3387-9100 - Fax: 47 3387-9103 - Home page: [www.andritz.com](http://www.andritz.com)



# ANEXO B

MSDS Number: **P5029** \* \* \* \* \* *Effective Date: 11/21/08* \* \* \* \* \* *Supersedes: 01/09/06*

**MSDS**

**Material Safety Data Sheet**

From: Mallinckrodt Baker, Inc.  
222 Red School Lane  
Phillipsburg, NJ 08865



Mallinckrodt  
CHEMICALS



24 Hour Emergency Telephone: 908-859-2151  
CHEMTREC: 1-800-424-9300

National Response in Canada  
CANUTEC: 613-996-6666

Outside U.S. and Canada  
Chemtrec: 703-527-3887

**NOTE:** CHEMTREC, CANUTEC and National Response Center emergency numbers to be used only in the event of chemical emergencies involving a spill, leak, fire, exposure or accident involving chemicals.

All non-emergency questions should be directed to Customer Service (1-800-582-2537) for assistance.

## POLYETHYLENE GLYCOL

### 1. PRODUCT IDENTIFICATION

**Synonyms:** PEG; Carbowax®; Polyglycol; Polyethylene glycol 200, 300, 400, 600,1000,1450, 3350, 4000, 6000, 8000 and 20000.

**CAS No.:** 25322-68-3

**Molecular Weight:** Not applicable to mixtures.

**Chemical Formula:** (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>n</sub>.H<sub>2</sub>O

**Product Codes:**

J.T. Baker: U204, U214, U215, U216, U218, U220, U221, U222

Mallinckrodt: 7755, H273

### 2. COMPOSITION/INFORMATION ON INGREDIENTS

Ingredient	CAS No	Percent	Hazardous
Polyethylene Glycol	25322-68-3	90 - 100%	No

### 3. HAZARDS IDENTIFICATION

**Emergency Overview**

**As part of good industrial and personal hygiene and safety procedure, avoid all unnecessary exposure to the chemical substance and ensure prompt removal from skin, eyes and clothing.**

**SAF-T-DATA<sup>(tm)</sup>** Ratings (Provided here for your convenience)

-----

Health Rating: 1 - Slight

Flammability Rating: 1 - Slight

Reactivity Rating: 1 - Slight

Contact Rating: 0 - None

Lab Protective Equip: GOGGLES; LAB COAT; VENT HOOD; PROPER GLOVES

Storage Color Code: Green (General Storage)

-----

### **Potential Health Effects**

-----

#### **Inhalation:**

No adverse health effects expected from inhalation. (May be a mechanical irritant.)

#### **Ingestion:**

Large doses of the lower molecular weight products may cause gastro-intestinal upset.

#### **Skin Contact:**

No adverse effects expected.

#### **Eye Contact:**

No adverse effects expected.

#### **Chronic Exposure:**

No information found.

#### **Aggravation of Pre-existing Conditions:**

Damaged skin.

---

## **4. FIRST AID MEASURES**

#### **Inhalation:**

Not expected to require first aid measures.

#### **Ingestion:**

If large amounts were swallowed, give water to drink and get medical advice.

#### **Skin Contact:**

In case of contact, immediately flush skin with plenty of soap and water for at least 15 minutes. Remove contaminated clothing and shoes. Wash clothing before reuse. Get medical attention if irritation develops or persists.

#### **Eye Contact:**

In case of contact, flush eyes with plenty of water for at least 15 minutes. Get medical advice if irritation develops.

---

---

## 5. FIRE FIGHTING MEASURES

**Fire:**

As with most organic solids, fire is possible at elevated temperatures or by contact with an ignition source. (increases as molecular weight increases). Flash point: 182 - 287 C.

**Explosion:**

Fine dust dispersed in air in sufficient concentrations, and in the presence of an ignition source is a potential dust explosion hazard.

**Fire Extinguishing Media:**

Water spray, dry chemical, alcohol foam, or carbon dioxide.

**Special Information:**

In the event of a fire, wear full protective clothing and NIOSH-approved self-contained breathing apparatus with full facepiece operated in the pressure demand or other positive pressure mode.

---

## 6. ACCIDENTAL RELEASE MEASURES

Remove all sources of ignition. Ventilate area of leak or spill. Wear appropriate personal protective equipment as specified in Section 8.

**Solid Spills:** Clean up spills in a manner that does not disperse dust into the air. Use non-sparking tools and equipment. Reduce airborne dust and prevent scattering by moistening with water. Pick up spill for recovery or disposal and place in a closed container.

**Liquid Spills:** Absorb with vermiculite, dry sand, earth or similar material and place in a chemical waste container. Do not use combustible materials, such as saw dust. Do not flush to sewer.

---

## 7. HANDLING AND STORAGE

Keep in a tightly closed container, stored in a cool, dry, ventilated area. Protect against physical damage. Containers of this material may be hazardous when empty since they retain product residues (dust, solids, vapors, liquid); observe all warnings and precautions listed for the product.

---

## 8. EXPOSURE CONTROLS/PERSONAL PROTECTION

**Airborne Exposure Limits:**

AIHA Workplace Environmental Exposure Level (WEEL):

Polypropylene glycols: 8-hour TWA: 10 mg/m<sup>3</sup>, as an aerosol

**Ventilation System:**

A system of local and/or general exhaust is recommended to keep employee exposures below the Airborne Exposure Limits. Local exhaust ventilation is generally preferred because it can control the emissions of the contaminant at its source, preventing dispersion of it into the general work area. Please refer to the ACGIH document, *Industrial Ventilation, A Manual of Recommended Practices*, most recent edition, for details.

**Personal Respirators (NIOSH Approved):**

For use with solids (not required for liquids): If the exposure limit is exceeded and engineering controls are not feasible, a half facepiece particulate respirator (NIOSH type N95 or better filters) may be worn for up to ten times the exposure limit or the maximum use concentration specified by the appropriate regulatory agency or respirator supplier, whichever is lowest. A full-face piece particulate respirator (NIOSH type N100 filters) may be worn up to 50 times the exposure limit, or the maximum use concentration specified by the appropriate regulatory agency, or respirator supplier, whichever is lowest. If oil particles (e.g. lubricants, cutting fluids, glycerine, etc.) are present, use a NIOSH type R or P filter. For emergencies or instances where the exposure levels are not known, use a full-facepiece positive-pressure, air-supplied respirator. **WARNING:** Air-purifying respirators do not protect workers in oxygen-deficient atmospheres.

**Skin Protection:**

Wear protective gloves and clean body-covering clothing.

**Eye Protection:**

Use chemical safety goggles. Maintain eye wash fountain and quick-drench facilities in work area.

---

## 9. PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES

**Appearance:**

Clear liquid or white solid.

**Odor:**

Mild odor.

**Solubility:**

Soluble in water.

**Density:**

range: 1.1 to 1.2 (increases as molecular weight increases)

**pH:**

No information found.

**% Volatiles by volume @ 21C (70F):**

No information found.

**Boiling Point:**

No information found.

**Melting Point:**

Melting point increases as molecular weight increases: PEG 400 = 4-8C (39-46F) PEG 600 = 20-25C (68-77F) PEG1500 = 44-48C (111-118F) PEG 4000 = 54-58C (129-136F) PEG 6000 = 56-63C (133-145F)

**Vapor Density (Air=1):**

No information found.

**Vapor Pressure (mm Hg):**

Vapor pressure is very low; as molecular weight increases, vapor pressure decreases.

**Evaporation Rate (BuAc=1):**

No information found.

**10. STABILITY AND REACTIVITY****Stability:**

Stable under ordinary conditions of use and storage.

**Hazardous Decomposition Products:**

Carbon dioxide and carbon monoxide may form when heated to decomposition.

**Hazardous Polymerization:**

Will not occur.

**Incompatibilities:**

Incompatible with polymerization catalysts (peroxides, persulfates) and accelerators, strong oxidizers, strong bases and strong acids.

**Conditions to Avoid:**

Incompatibles.

**11. TOXICOLOGICAL INFORMATION**

Oral Rat LD50 for:

PEG 200 = 28gm/kg; PEG 300 = 27.5gm/kg; PEG 400 = 30.2gm/kg; PEG 600 = 30gm/kg;

PEG 1000 = 32gm/kg; PEG 1450 = > 4gm/kg; PEG 4000 = 50gm/kg; PEG 6000 = >

50gm/kg; PEG 20000 = 31.6gm/kg

Polyethylene glycol has been investigated as a mutagen; PEG 1000 has been investigated as a tumorigen.

Ingredient Category	---NTP Carcinogen---			IARC
	Known	Anticipated		
Polyethylene Glycol (25322-68-3)	No	No		None

**12. ECOLOGICAL INFORMATION****Environmental Fate:**

No information found.

**Environmental Toxicity:**

No information found.

**13. DISPOSAL CONSIDERATIONS**

Whatever cannot be saved for recovery or recycling should be managed in an appropriate and approved waste disposal facility. Processing, use or contamination of this product may change

the waste management options. State and local disposal regulations may differ from federal disposal regulations. Dispose of container and unused contents in accordance with federal, state and local requirements.

## 14. TRANSPORT INFORMATION

Not regulated.

## 15. REGULATORY INFORMATION

```

-----\Chemical Inventory Status - Part 1\-----
Ingredient                TSCA  EC   Japan  Australia
-----
Polyethylene Glycol (25322-68-3)  Yes  No   Yes    Yes
-----\Chemical Inventory Status - Part 2\-----

```

```

-----
Ingredient                Korea  DSL   NDSL  Phil.
-----
Polyethylene Glycol (25322-68-3)  Yes   Yes   No    Yes
-----

```

```

-----\Federal, State & International Regulations - Part 1\-----
Ingredient                -SARA 302-  -SARA 313-
                        RQ    TPQ    List  Chemical Catg.
-----
Polyethylene Glycol (25322-68-3)  No    No     No    No
-----

```

```

----\Federal, State & International Regulations - Part 2\-----
Ingredient                CERCLA  -RCRA-  -TSCA-
                        No      261.33  8(d)
-----
Polyethylene Glycol (25322-68-3)  No      No      No
-----

```

Chemical Weapons Convention: No      TSCA 12(b): No      CDTA: No  
 SARA 311/312: Acute: No      Chronic: No      Fire: No      Pressure: No  
 Reactivity: No      (Pure / Solid)

**Australian Hazchem Code:** None allocated.

**Poison Schedule:** None allocated.

### WHMIS:

This MSDS has been prepared according to the hazard criteria of the Controlled Products Regulations (CPR) and the MSDS contains all of the information required by the CPR.

## 16. OTHER INFORMATION

**NFPA Ratings:** Health: **0** Flammability: **1** Reactivity: **0**

### Label Hazard Warning:

As part of good industrial and personal hygiene and safety procedure, avoid all unnecessary exposure to the chemical substance and ensure prompt removal from skin, eyes and clothing.

**Label Precautions:**

None.

**Label First Aid:**

Not applicable.

**Product Use:**

Laboratory Reagent.

**Revision Information:**

No Changes.

**Disclaimer:**

\*\*\*\*\*  
\*\*\*\*\*

**Mallinckrodt Baker, Inc. provides the information contained herein in good faith but makes no representation as to its comprehensiveness or accuracy. This document is intended only as a guide to the appropriate precautionary handling of the material by a properly trained person using this product. Individuals receiving the information must exercise their independent judgment in determining its appropriateness for a particular purpose. MALLINCKRODT BAKER, INC. MAKES NO REPRESENTATIONS OR WARRANTIES, EITHER EXPRESS OR IMPLIED, INCLUDING WITHOUT LIMITATION ANY WARRANTIES OF MERCHANTABILITY, FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE WITH RESPECT TO THE INFORMATION SET FORTH HEREIN OR THE PRODUCT TO WHICH THE INFORMATION REFERS. ACCORDINGLY, MALLINCKRODT BAKER, INC. WILL NOT BE RESPONSIBLE FOR DAMAGES RESULTING FROM USE OF OR RELIANCE UPON THIS INFORMATION.**

\*\*\*\*\*  
\*\*\*\*\*

**Prepared by:** Environmental Health & Safety

Phone Number: (314) 654-1600 (U.S.A.)

<http://www.jtbaker.com/msds/englishhtml/p5029.htm>

## APÊNDICE A

### RESULTADOS DAS ANÁLISES DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL PARA OS EXPERIMENTOS DE RETENÇÃO DA UF5.

Instruções para interpretação dos tags das amostras analisadas: C1 é a amostra um (1 de 3) retirada do tanque de recirculação no mesmo momento que foi recolhida a amostra P1 (no início do tag) da linha de permeado; P2 (no final do tag) significa que a solução é de PEG 2000 Da; E1 é o experimento 1; CV é o coeficiente de variação da média calculada; TOC é a concentração de carbono orgânico total na amostra analisada em mg.L<sup>-1</sup>; UF5 significa que a membrana de UF com MMC nominal de 5000 Da foi utilizada no módulo. As extensões do tag, por exemplo, \_0\_5 significam a pressão transmembrana do módulo no momento da coleta da amostra, nesse caso 0,5 bar.

#### Resultados das análises das alíquotas de permeado e concentrado

E1UF5P2 5/11/2009					E2UF5P2 23/11/2009				
Sample ID	TOC [mg.L <sup>-1</sup> ]	Desvio Padrão	Média	CV %	Sample ID	TOC [mg.L <sup>-1</sup> ]	Desvio Padrão	Média	CV %
C1UF5P2_0_5	460.4				C2UF5P2_0_5	527.9			
C2UF5P2_0_5	476				P1UF5P2_0_5	283			
C3UF5P2_0_5	478.1	9.670057	471.5	2.05%	P2UF5P2_0_5	334.3			
P1UF5P2_0_5	174.4				P3UF5P2_0_5	345.6	33.362	320.9667	10.39%
P2UF5P2_0_5	328.7				C2UF5P2_1_0	519.6			
P3UF5P2_0_5	346	94.47605	283.0333	33.38%	P1UF5P2_1_0	376.5			
C1UF5P2_1_0	474.7				P2UF5P2_1_0	382.1			
C2UF5P2_1_0	477				P3UF5P2_1_0	386.1	4.822171	381.5667	1.26%
C3UF5P2_1_0	474	1.569501	475.2333	0.33%	C2UF5P2_1_5	521.2			
P1UF5P2_1_0	346				P1UF5P2_1_5	415.3			
P2UF5P2_1_0	382.9				P2UF5P2_1_5	417.3			
P3UF5P2_1_0	393.7	25.0118	374.2	6.68%	P3UF5P2_1_5	424.2	4.669404	418.9333	1.11%
C1UF5P2_1_5	474.6				C2UF5P2_2_0	520.7			
C2UF5P2_1_5	483.5				P1UF5P2_2_0	458.3			





C3UF5P6_2_0	520.7	2.706166	518.5333	0.52%
P1UF5P6_2_0	475.8			
P2UF5P6_2_0	480.7			
P3UF5P6_2_0	482	3.269557	479.5	0.68%

<b>E1UF5P10</b>		<b>17/11/2009</b>		
Sample ID	TOC [mg.L <sup>-1</sup> ]	Desvio Padrão	Média	CV %
C1UF5P10_0_5	492.2			
C2UF5P10_0_5	536.8			
C3UF5P10_0_5	532.1	24.50599	520.3667	4.71%
P1UF5P10_0_5	137.2			
P2UF5P10_0_5	157.2			
P3UF5P10_0_5	166.3	14.88635	153.5667	9.69%
C1UF5P10_1_0	527			
C2UF5P10_1_0	530.2			
C3UF5P10_1_0	530.3	1.877054	529.1667	0.35%
P1UF5P10_1_0	310.9			
P2UF5P10_1_0	339.4			
P3UF5P10_1_0	354.8	22.27338	335.0333	6.65%
C1UF5P10_1_5	525.4			
C2UF5P10_1_5	524.6			
C3UF5P10_1_5	521.8	1.890326	523.9333	0.36%
P1UF5P10_1_5	433.6			
P2UF5P10_1_5	453.4			
P3UF5P10_1_5	459.3	13.46192	448.7667	3.00%
C1UF5P10_2_0	524.9			
C2UF5P10_2_0	520.1			
C3UF5P10_2_0	522.7	2.402776	522.5667	0.46%
P1UF5P10_2_0	483.6			
P2UF5P10_2_0	492.2			

<b>E2UF5P10</b>		<b>24/11/2009</b>		
Sample ID	TOC [mg.L <sup>-1</sup> ]	Desvio Padrão	Média	CV %
C2UF5P10_0_5	546.7			
P1UF5P10_0_5	107.3			
P2UF5P10_0_5	121.9			
P3UF5P10_0_5	132	12.41813	120.4	10.31%
C2UF5P10_1_0	518			
P1UF5P10_1_0	239.4			
P2UF5P10_1_0	266.4			
P3UF5P10_1_0	281.1	21.15018	262.3	8.06%
C2UF5P10_1_5	514.2			
P1UF5P10_1_5	390			
P2UF5P10_1_5	414			
P3UF5P10_1_5	421.6	16.49404	408.5333	4.04%
C2UF5P10_2_0	518			
P1UF5P10_2_0	453			
P2UF5P10_2_0	468.7			
P3UF5P10_2_0	470.3	9.559812	464	2.06%

P3UF5P10\_2\_0 491.3 4.726874 489.0333 0.97%

<b>E1UF5P20</b>	<b>18/11/2009</b>				<b>E2UF5P20</b>	<b>(não teve repetição)</b>
Sample ID	TOC [mg.L <sup>-1</sup> ]	Desvio Padrão	Média	CV %		
C1UF5P20_0_5	513.3					
C2UF5P20_0_5	510.4					
C3UF5P20_0_5	534	12.87025	519.2333	2.48%		
P1UF5P20_0_5	117.1					
P2UF5P20_0_5	122.6					
P3UF5P20_0_5	133.5	8.346856	124.4	6.71%		
C1UF5P20_1_0	500					
C2UF5P20_1_0	503.2					
C3UF5P20_1_0	505.6	2.809508	502.9333	0.56%		
P1UF5P20_1_0	298.5					
P2UF5P20_1_0	326.6					
P3UF5P20_1_0	332.4	18.13128	319.1667	5.68%		
C1UF5P20_1_5	502.9					
C2UF5P20_1_5	505.1					
C3UF5P20_1_5	506.7	1.907878	504.9	0.38%		
P1UF5P20_1_5	417.5					
P2UF5P20_1_5	437.5					
P3UF5P20_1_5	439.1	12.0355	431.3667	2.79%		
C1UF5P20_2_0	504.8					
C2UF5P20_2_0	503.6					
C3UF5P20_2_0	504.8	0.69282	504.4	0.14%		
P1UF5P20_2_0	462.4					
P2UF5P20_2_0	469.6					
P3UF5P20_2_0	468.5	3.878574	466.8333	0.83%		

## APÊNDICE B

### RESULTADOS DAS ANÁLISES DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL PARA OS EXPERIMENTOS DE RETENÇÃO DA UF20.

Instruções para interpretação dos tags das amostras analisadas: C1 é a amostra um (1 de 3) retirada do tanque de recirculação no mesmo momento que foi recolhida a amostra P1 (no início do tag) da linha de permeado; P20 (no final do tag) significa que a solução é de PEG 20000 Da; E1 é o experimento 1; CV é o coeficiente de variação da média calculada; TOC é a concentração de carbono orgânico total na amostra analisada em mg.L<sup>-1</sup>; UF20 significa que a membrana de UF com MMC nominal de 20000 Da foi utilizada no módulo. As extensões do tag, por exemplo, \_0\_5 significam a pressão transmembrana do módulo no momento da coleta da amostra, nesse caso 0,5bar.

#### Resultados das análises das alíquotas de permeado e concentrado

<b>E1UF20P15</b>					<b>E2UF20P15</b>				
<b>27/11/2009</b>					<b>2/12/2009</b>				
Sample ID	TOC, [mg.L <sup>-1</sup> ]	Desvio Padrão	Média	CV %	Sample ID	TOC, [mg.L <sup>-1</sup> ]	Desvio Padrão	Média	CV %
C2UF20P15_0_5	422				C2UF20P15_0_5	536.8			
P1UF20P15_0_5	156				P1UF20P15_0_5	138.6			
P2UF20P15_0_5	198.7				P2UF20P15_0_5	158.7			
P3UF20P15_0_5	225.6	35.09763	193.4333	18.14%	P3UF20P15_0_5	185.5	23.52963	160.9333	14.62%
C2UF20P15_1_0	494.1				C2UF20P15_1_0	536.3			
P1UF20P15_1_0	360.7				P1UF20P15_1_0	312.9			
P2UF20P15_1_0	393.4				P2UF20P15_1_0	342			
P3UF20P15_1_0	406.8	23.71378	386.9667	6.13%	P3UF20P15_1_0	361.2	24.31851	338.7	7.18%
C2UF20P15_1_5	494.6				C2UF20P15_1_5	531.4			
P1UF20P15_1_5	448.6				P1UF20P15_1_5	446.1			
P2UF20P15_1_5	461.6				P2UF20P15_1_5	462.6			
P3UF20P15_1_5	468.3	10.01649	459.5	2.18%	P3UF20P15_1_5	469.3	11.93999	459.3333	2.60%
C2UF20P15_2_0	493.6				C2UF20P15_2_0	529.3			
P1UF20P15_2_0	473.5				P1UF20P15_2_0	499.4			
P2UF20P15_2_0	475.9				P2UF20P15_2_0	496.2			
P3UF20P15_2_0	484.9	6.009992	478.1	1.26%	P3UF20P15_2_0	499.4	1.847521	498.3333	0.37%

<b>E1UF20P20</b>					<b>E2UF20P20</b>				
<b>30/11/2009</b>					<b>16/12/2009</b>				
Sample ID	TOC, [mg.L <sup>-1</sup> ]	Desvio Padrão	Média	CV %	Sample ID	TOC, [mg.L <sup>-1</sup> ]	Desvio Padrão	Média	CV %
C2UF20P20_0_5	517.4				C2UF20P20_0_5	499.7			
P1UF20P20_0_5	165.7				P1UF20P20_0_5	149.7			
P2UF20P20_0_5	190.3				P2UF20P20_0_5	168.3			
P3UF20P20_0_5	214.2	24.25084	190.0667	12.76%	P3UF20P20_0_5	181.4	15.92932	166.4667	9.57%
C2UF20P20_1_0	491.5				C2UF20P20_1_0	493.5			
P1UF20P20_1_0	344.2				P1UF20P20_1_0	303.9			
P2UF20P20_1_0	361.3				P2UF20P20_1_0	323.8			
P3UF20P20_1_0	370.1	13.16979	358.5333	3.67%	P3UF20P20_1_0	338	17.12921	321.9	5.32%
C2UF20P20_1_5	485.9				C2UF20P20_1_5	494.3			
P1UF20P20_1_5	431.2				P1UF20P20_1_5	408.8			
P2UF20P20_1_5	440.2				P2UF20P20_1_5	427.6			
P3UF20P20_1_5	446.5	7.689603	439.3	1.75%	P3UF20P20_1_5	438.7	15.11434	425.0333	3.56%
C2UF20P20_2_0	488.6				C2UF20P20_2_0	495.9			
P1UF20P20_2_0	458.6				P1UF20P20_2_0	459.4			
P2UF20P20_2_0	462.6				P2UF20P20_2_0	462.3			
P3UF20P20_2_0	461.9	2.136196	461.0333	0.46%	P3UF20P20_2_0	463.6	2.150194	461.7667	0.47%
<b>E1UF20P35</b>					<b>E2UF20P35</b>				
<b>1/12/2009</b>					<b>4/12/2009</b>				
Sample ID	TOC, [mg.L <sup>-1</sup> ]	Desvio Padrão	Média	CV %	Sample ID	TOC, [mg.L <sup>-1</sup> ]	Desvio Padrão	Média	CV %
C2UF20P35_0_5	504.4				C2UF20P35_0_5	517.1			
P1UF20P35_0_5	119.9				P1UF20P35_0_5	94.8			
P2UF20P35_0_5	141.4				P2UF20P35_0_5	113.1			
P3UF20P35_0_5	148.6	14.93196	136.6333	10.93%	P3UF20P35_0_5	125.9	15.63085	111.2667	14.05%
C2UF20P35_1_0	495.7				C2UF20P35_1_0-	561.2			
P1UF20P35_1_0	333				P1UF20P35_1_0	376.6			
P2UF20P35_1_0	367.1				P2UF20P35_1_0	390.9			

P3UF20P35_1_0	378.5	23.67495	359.5333	6.58%	P3UF20P35_1_0	432.9	29.26369	400.1333	7.31%
C2UF20P35_1_5	493.1				C2UF20P35_1_5	490.5			
P1UF20P35_1_5	436.1				P1UF20P35_1_5	450.5			
P2UF20P35_1_5	455.3				P2UF20P35_1_5				
P3UF20P35_1_5	458.6	12.15031	450	2.70%	P3UF20P35_1_5	438.8	8.273149	444.65	1.86%
C2UF20P35_2_0	497.3				C2UF20P35_2_0	484.3			
P1UF20P35_2_0	473.3				P1UF20P35_2_0	460.6			
P2UF20P35_2_0	478				P2UF20P35_2_0	467.7			
P3UF20P35_2_0	481.6	4.162131	477.6333	0.87%	P3UF20P35_2_0	460.7	4.070626	463	0.88%

<b>E1UF20P10</b>					<b>E2UF20P10</b>				
<b>14/12/2009</b>					<b>15/12/2009</b>				
Sample ID	TOC, [mg.L <sup>-1</sup> ]	Desvio Padrão	Média	CV %	Sample ID	TOC, [mg.L <sup>-1</sup> ]	Desvio Padrão	Média	CV %
C2UF20P10_0_5	476.9				C2UF20P2_0_5	482.9			
P1UF20P10_0_5	183.1				P1UF20P2_0_5	158.4			
P2UF20P10_0_5	206.2				P2UF20P2_0_5	195.9			
P3UF20P10_0_5	230.2	23.55143	206.5	11.41%	P3UF20P2_0_5	220.9	31.45764	191.7333	16.41%
C2UF20P10_1_0	479.4				C2UF20P2_1_0	469			
P1UF20P10_1_0	325.5				P1UF20P2_1_0	335.6			
P2UF20P10_1_0	373.8				P2UF20P2_1_0	371.5			
P3UF20P10_1_0	389.3	33.27557	362.8667	9.17%	P3UF20P2_1_0	378.3	22.94319	361.8	6.34%
C2UF20P10_1_5	482				C2UF20P2_1_5	501			
P1UF20P10_1_5	431.6				P1UF20P2_1_5	425.5			
P2UF20P10_1_5	438.3				P2UF20P2_1_5	447.2			
P3UF20P10_1_5	445.1	6.750062	438.3333	1.54%	P3UF20P2_1_5	476	25.33305	449.5667	5.63%
C2UF20P10_2_0	477.9				C2UF20P2_2_0	524.4			
P1UF20P10_2_0	456.2				P1UF20P2_2_0	457.2			
P2UF20P10_2_0	461.5				P2UF20P2_2_0	465.4			
P3UF20P10_2_0	460.1	2.746513	459.2667	0.60%	P3UF20P2_2_0	476	9.425497	466.2	2.02%

# APÊNDICE C

## RESULTADOS DA APLICAÇÃO DO MODELO DO FILME POLARIZADO PARA A MEMBRANA UF5.

Instruções para interpretação dos tags: A1, A2 e A3 são as alíquotas de permeado recolhidas para análise e calculado o fluxo. Cb e Cp são as concentrações do tanque e do permeado em mg.L-1 de carbono orgânico total. Ro e R são as retenções observada e na membrana (real ou intrínseca).

E1UF5P2								E2UF5P2						
	0.5	1	1.5	2				0.5	1	1.5	2			
J A1	85.3054289	127.150970	189.515244					47.58386	77.66493	116.755873	149.2803			
J A2	81.5137403	129.552480	187.581415	236.212206				46.87717	76.79797	117.580327	150.5320			
J A3	80.3704781	127.617035	189.718654	234.932250				46.97012	76.69288	115.412975				
J, L.m-2.h-1	82.3965491	128.106828	188.938438	235.704698				47.14372	77.05193	116.583058	149.3871			
Sdev	2.58320508	1.27347364		0.67986518				0.383996	0.533466	1.09396179				
CV %	3.14%	0.99%	0.62%	0.29%				0.81%	0.69%	0.94%	0.46%			
					média	sdev	CV %					média	sdev	CV %
Cb	471.5	475.233333	478.766666	480.133333	476.408	3.35073582	0.70	527.9	519.6	521.2	520.7	522.35	3.25614	0.62%
Cp	346	393.7	418.3	439.2				320.9666	381.5666	418.933333	456.1666			
RO	0.27373226	0.17360807	0.12197169	0.07810176				0.385533	0.269519	0.19798347				
J, m.s-1	2.28879E-05	3.55852E-05	5.24829E-05	6.54735E-05				1.31E-05	2.14E-05	3.23842E-05	4.159E-05			
ln((1-RO)/RO)	0.97576822	1.56026883	1.97388979	2.46842214				0.466127	0.997063	1.39894566	1.930429			
1/K	33605.5201							49451.48						
K	2.9757E-05	D, m²/s	2.976E-10					2.022E-05	D, m²/s	2.022E-10				
R²	0.98645182							0.989625						
Cm	627.415283	667.166526	757.307988	775.096587				633.6809	670.5849	725.996150	723.9470			

K*ln((Cm-Cp)/Cb-Cp))	22.8879332 6	35.5851913 1	52.4828832 6	65.4734870 6				K*ln((Cm-Cp)/Cb-Cp))	13.09545 5	21.40326 7	32.3841500 5	41.59252 6			
erro	8.62031E-12	1.51285E-09	2.65069E-10	1.62002E-09				erro	5.532E-10	2.27E-09	1.08393E-09	5.351E-10			
soma erro	3.40655E-09							soma erro	4.443E-09						
<b>R</b>	<b>0.44853112</b> 6	<b>0.40989245</b> 7	<b>0.44764876</b> 9	<b>0.43336094</b> 3	média <b>0.43485</b> 8	sdev <b>0.01562112</b> 1	CV % <b>3.59</b> %	<b>R</b>	<b>0.493488</b> 5	<b>0.430994</b> 3	<b>0.42295378</b> 1	<b>0.369889</b> 5	média <b>0.42933</b> 2	sdev <b>0.04385</b> 5	CV % <b>10.21</b> %
E1UF5P4	0.5 1	1 2	1.5 8	2 1				E2UF5P4	0.5 2	1 3	1.5 104.672361	2 132.4193			
J A1	80.1713886 1	121.554821 2	175.209480 8	224.117072 1				J A1	38.61386 2	66.78114 3	104.672361 105.663877	132.4193 1			
J A2	80.5733840 7	121.259754 1	175.880010 7	216.719073 9				J A2	38.67430 2	64.07005 3	104.672361 105.663877	132.4193 5			
J A3	79.9872020 5	120.724616 120.724616	177.743838 2	218.844984 8				J A3	38.42017 7	67.80784 8	104.581846 104.972695	134.1823 132.9815			
J, L/(m <sup>2</sup> h)	80.2439915 8	121.179730 4	176.277776 6	219.893710 3				J, L/(m <sup>2</sup> h)	38.56944 7	66.21968 1	104.972695 0.60028983	132.9815 6			
Sdev	0.29975946 2	0.42084799 1	1.31316607 6	3.80886640 4				Sdev	0.132757 3	1.931117 1	0.60028983 6	1.040591			
CV %	0.37%	0.35%	0.74%	1.73%				CV %	0.34%	2.92%	0.57%	0.78%			
Cb	463.166666 7	466.966666 7	463.833333 3	462.833333 3	média 464.2	sdev 1.63740987 9	CV % 0.35 %	Cb	520.7 206.8333	517 302.3333	513.8 385.633333	519.1 433.7333	média 517.65	sdev 2.58118 2	CV % 0.50%
Cp	273.866666 7	370.7 3	414.933333 3	434.133333 3				Cp	0.600437 3	0.415950 3	0.25503074 0.162110	0.162110 8			
RO	0.41002441 5	0.20142180 1	0.10613241 4	0.06477093 2				RO	0.600437 9	0.415950 3	0.25503074 8	0.162110 8			
J, m/s	2.229E-05	3.3661E-05	4.8966E-05	6.10816E-05				J, m/s	1.071E-05	1.839E-05	2.91591E-05	3.694E-05			
ln((1-RO)/RO)	0.36386444 9	1.37743167 4	2.13087014 5	2.66993456 8				ln((1-RO)/RO)	0.407289 9	0.339420 3	1.07195882 7	1.642605 7			
1/K	57960.3389 9							1/K	76694.22 7						
K	1.72532E-05		1.72532E-10					K	1.304E-05		1.30388E-10				
R <sup>2</sup>	0.97413011 7							R <sup>2</sup>	0.994317						
Cm	966.646854 6	1028.54270 2	1256.55988 7	1470.75852 7				Cm	785.1804 2	927.6458 4	1101.14498 6	1147.702 6			
K*ln((Cm-Cp)/CB-Cp))	22.2899979 7	33.6610248 6	48.9660468 2	61.0815710 5				K*ln((Cm-Cp)/CB-Cp))	10.71372 2	18.39433 2	29.1590721 7	36.93930 8			

erro	9.86243E-14	1.29405E-10	4.99213E-12	2.28945E-10				erro	1.848E-10	5.54E-10	9.60109E-11	2.223E-10			
soma erro	3.63441E-10							soma erro	1.057E-09						
	<b>0.71668384</b>	<b>0.63958715</b>	<b>0.66978626</b>	<b>0.70482351</b>	média	sdev	CV %		<b>0.736578</b>	<b>0.674085</b>	<b>0.64978877</b>	<b>0.622085</b>	média	sdev	CV %
<b>R</b>	<b>9</b>	<b>6</b>	<b>5</b>	<b>3</b>	<b>0.68272</b>	<b>0.03028956</b>	<b>4.44</b>	<b>R</b>	<b>6</b>	<b>4</b>	<b>6</b>	<b>4</b>	<b>0.67063</b>	<b>0.04228</b>	<b>6.31%</b>
E1UF5P6	0.5	1	1.5	2				E2UF5P6	0.5	1	1.5	2			
J A1	55.25856917	91.74241787	138.4760962	173.4636024				J A1	39.654725	68.079055	105.5570922	136.34797			
J A2	54.1146961	91.0372941	138.035222	172.4870395				J A2	40.190159	67.528869	105.1321014	134.27642			
J A3	54.30268316	91.18541033	137.2109835	172.2155692				J A3	40.010314	67.703958	104.4297555	133.59723			
J, L/(m <sup>2</sup> h)	54.55864948	91.32170744	137.9074339	172.7220704				J, L/(m <sup>2</sup> h)	39.951733	67.770627	105.0396497	134.74054			
Sdev	0.613392593	0.371796394	0.642164229	0.656373591				Sdev	0.2724817	0.2810869	0.569326351	1.4328993			
CV %	1.12%	0.41%	0.47%	0.38%				CV %	0.68%	0.41%	0.54%	1.06%			
					média	sdev	CV %						média	sdev	CV %
Cb	521.23333333	524.93333333	521.23333333	518.53333333	521.4833	2.276510488	0.44%	Cb	560.8	562	557.4	553.6	558.45	3.269174	0.59%
Cp	237.53333333	355.26666666	444.46666666	479.5				Cp	161.666667	290.933333	411.23333333	477.166667			
RO	0.544504458	0.318738215	0.147687686	0.080507527				RO	0.7105083	0.4790342	0.263616558	0.1455517			
J, m/s	1.51552E-05	2.53671E-05	3.83076E-05	4.79784E-05				J, m/s	1.11E-05	1.883E-05	2.91777E-05	3.743E-05			
ln((1-RO)/RO)	-0.1784902792964128	0.759576523	1.752853213	2.43547118				ln((1-RO)/RO)	0.8978538	0.0839123	1.027255358	1.7699248			
1/K	1.26109E-05		1.26109E-10					1/K			1.00141E-10				
K	0.996970228							K	1.001E-05						
R <sup>2</sup>								R <sup>2</sup>	0.9935177						
Cm	1181.932438	1597.685485	2050.750083	2364.690235				Cm	1118.2788	1481.2218	1899.832357	2058.2115			
K*ln((Cm-Cp)/CB-Cp))	15.15517094	25.3671407	38.30761564	47.97835319				K*ln((Cm-Cp)/CB-Cp))	11.097688	18.825178	29.17767901	37.427925			
erro	8.97151E-11	6.59647E-14	2.38367E-11	9.72883E-14				erro	2.503E-10	1.523E-11	2.16073E-12	5.058E-12			

1.13715E-10								2.727E-10							
soma erro					média	sdev	CV %					média	sdev	CV %	
<b>R</b>	<b>0.79902968</b>	<b>0.77763666</b>	<b>0.78326629</b>	<b>0.79722502</b>	<b>0.78928</b>		<b>1.15</b>	<b>0.855432</b>	<b>0.803585</b>	<b>0.78354230</b>	<b>0.768164</b>	<b>0.80268</b>	<b>0.03294</b>		
	<b>6</b>	<b>9</b>	<b>3</b>	<b>6</b>	<b>9</b>	<b>0.00908173</b>	<b>%</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>5</b>	<b>4</b>	<b>1</b>	<b>4</b>	<b>4.10%</b>	
E1UF5P10	0.5	1	1.5	2				E2UF5P10	0.5	1	1.5	2			
J A1	51.6410621	97.7318960	133.916448	172.655521				J A1	42.19221	69.88450	108.216649	142.3977			
J A2	51.7247572	96.6345237	135.097439	173.463602				J A2	42.32978	69.89088	107.866138	142.1686			
J A3	50.4550060	97.4707249	133.737186	174.081237				J A3	42.04476	69.06947	108.008100	143.1696			
J, L/(m <sup>2</sup> h)	51.2736084	97.2790482	134.250358	173.400120				J, L/(m <sup>2</sup> h)	42.18892	69.61495	108.030296	142.5786			
Sdev	0.71016452	0.57324642	0.73904893	0.71497482				Sdev	0.14254	0.472408	0.17630677	0.524426			
CV %	1.39%	0.59%	0.55%	0.41%				CV %	0.34%	0.68%	0.16%	0.37%			
					média	sdev	CV %					média	sdev	CV %	
Cb	520.366666	529.166666	523.933333	522.566666	524.008	3.23860180	0.62	Cb	546.7	518	514.2	518	524.225	13.0683	2.49%
Cp	153.566666	335.033333	448.766666	489.033333	3	7	%	Cp	120.4	262.3	408.533333	464			
RO	0.70693850	0.36063357	0.14358868	0.06674512				RO	0.770327	0.499642	0.22069086	0.114883			
	3	8	3	2					6	3	1	9			
J, m/s	1.42427E-05	2.7022E-05	3.72918E-05	4.81667E-05	2.77778E-07			J, m/s	1.172E-05	1.934E-05	3.00084E-05	3.961E-05			
ln((1-RO)/RO)	-0.8805612	0.57261529	1.78579792	2.63779713				ln((1-RO)/RO)	1.210162	0.001430	1.26164490	2.041797			
1/K	105227.047	8	4	3				1/K	116071.7	7	4	4			
K	9.50326E-06		9.50326E-11					K	8.615E-06		8.61536E-11				
R <sup>2</sup>	0.99283634							R <sup>2</sup>	0.982114						
	9								6						
Cm	1811.65702	3580.48699	4256.59416	6047.49863				Cm	1506.365	2266.268	3129.18109	4351.901			
K*ln((Cm-Cp)/CB-Cp))	14.2427814	27.0215286	37.2918277	48.1667395				K*ln((Cm-Cp)/CB-Cp))	11.71914	19.33748	30.0084126	39.60519			
erro	1.26452E-08	1.8418E-07	3.79268E-09	1.5459E-09				erro	1.555E-15	3.88E-16	8.7562E-12	7.618E-12			
soma erro	2.02163E-07							soma erro	1.638E-11						



---

	Peg2k	Peg4k	Peg6k	Peg10k	Peg20k
média	0.43485832 3	0.68272019 6	0.78928941 9	0.90884204 3	0.91001 9
LI	0.41923720 3	0.65243062 7	0.78020768 8	0.89940443 1	0.89005 8
LS	0.45047944 4	0.71300976 5	0.79837114 9	0.91827965 5	0.92998 1

	Peg2k	Peg4k	Peg6k	Peg10k	Peg20k
média	0.429331 5	0.670634 5	0.80268119 6	0.891788 9	0
LI	0.385476 9	0.628349 5	0.76973722 1	0.873360 1	0
LS	0.473186 1	0.712919 6	0.83562517 2	0.910217 7	0

# APÊNDICE D

## RESULTADOS DA APLICAÇÃO DO MODELO DO FILME POLARIZADO PARA A MEMBRANA UF20.

Instruções para interpretação dos tags: A1, A2 e A3 são as alíquotas de peReado recolhidas para análise e calculado o fluxo. Cb e Cp são as concentrações do tanque e do peReado em mg.L-1 de carbono orgânico total. Ro e R são as retenções observada e na membrana.

E1UF20P15	0.5	1	1.5	2				E2UF20P15	0.5	1	1.5	2			
J A1	49.37095461	97.64053456	140.7061625	183.9180679				J A1	40.51327	63.45084	107.0321	142.2303			
J A2	51.08199227	97.71527217	137.7786509	183.2726384				J A2	40.71282	65.43662	106.383	140.4825			
J A3	50.95060622	88.65590264	138.0683976	181.6930767				J A3	40.08989	62.45237	105.8927	142.1511			
J, L/(m <sup>2</sup> h)	50.46785103	94.67056979	138.8510703	182.961261				J, L/(m <sup>2</sup> h)	40.43866	63.77994	106.4359	141.6213			
Sdev	0.952208957	5.208988593	1.613075808	1.144711075				Sdev	0.318097	1.519103	0.57153	0.987011			
CV %	1.89%	5.50%	1.16%	0.63%				CV %	0.79%	2.38%	0.54%	0.70%			
					média	sdev	CV %						média	sdev	CV %
Cb	470.75	494.1	494.6	493.6	488.2625	10.11703	2.07%	Cb	536.8	536.3	531.4	529.3	533.45	3.192569	0.60%
Cp	193.4333333	386.9666667	459.5	478.1				Cp	160.9333	338.7	459.3333	498.3333			
Ro exp1	0.603833321	0.207461833	0.058907862	0.020813599				Ro exp2	0.698316	0.365076	0.138938	0.065829			
J, m/s	1.40188E-05	2.62974E-05	3.85697E-05	5.08226E-05				J, m/s	1.12E-05	1.77E-05	2.96E-05	3.93E-05			
ln[(1-Ro)/Ro] exp1	-0.42146317	1.340293278	2.771066486	3.851115441				ln[(1-Ro)/Ro] exp2	-0.83929	0.553398	1.824136	2.652593			
1/K	116146.1629							1/K	119978.6						
K	8.60984E-06		8.60984E-11					K	8.33E-06		8.33E-11				
R <sup>2</sup>	0.988781505							R <sup>2</sup>	0.964423						
Cm	1695.557459	2535.147464	2996.632015	4198.368452				Cm	1534.199	1863.224	2756.804	3885.597			
K*ln((Cm-Cp)/CB-Cp))	14.01888221	26.29730735	38.56965247	50.82257121				K*ln((Cm-Cp)/CB-Cp))	11.23296	17.71665	29.56554	39.33924			
erro	1.20395E-09	5.35017E-09	7.97295E-09	1.6693E-12				erro	7.28E-12	5.58E-12	1.57E-11	3.47E-11			

soma erro	1.45287E-08								soma erro	6.33E-11							
R exp1	0.885917559	0.847359307	0.846661186	0.886122429	0.866515	0.019507	2.25%		R exp2	0.895103	0.818218	0.833382	0.871749	0.854613	0.030448	3.56%	
E1UF20P20	0.5	1	1.5	2					E2UF20P20	0.5	1	1.5	2				
J A1	47.43162161	80.79719903	132.1755732	169.7977049					J A1	39.11072	68.25701	113.0564	146.4732				
J A2	47.9502596	80.15460934	132.9633341	166.4039641					J A2	39.54621	69.6114	111.4606	147.7161				
J A3	47.10009512	80.42392344	131.9175808	167.1909444					J A3	39.46132	68.50119	109.2612	147.4129				
J, L/(m <sup>2</sup> h)	47.49399211	80.45857727	132.3521627	167.7975378					J, L/(m <sup>2</sup> h)	39.37275	68.78987	111.2594	147.2008				
Sdev	0.428500258	0.322693423	0.544782418	1.776326484					Sdev	0.23086	0.721868	1.905607	0.648034				
CV %	0.90%	0.40%	0.41%	1.06%					CV %	0.59%	1.05%	1.71%	0.44%				
					média	sdev	CV %							média	sdev	CV %	
Cb	517.4	491.5	485.9	488.6	495.85	12.59851	2.54%		Cb	499.7	493.5	494.3	495.9	495.85	2.384848	0.48%	
Cp	190.0666667	358.5333333	439.3	461.0333333					Cp	166.4667	321.9	425.0333	461.7667				
RO	0.616685153	0.276931868	0.114046587	0.070216127					RO	0.66428	0.350812	0.142819	0.068737				
J, m/s	1.31928E-05	2.23496E-05	3.67645E-05	4.66104E-05					J, m/s	1.09E-05	1.91E-05	3.09E-05	4.09E-05				
ln((1-RO)/RO)	-0.4755019	0.959731942	2.050057348	2.583374148					ln((1-RO)/RO)	-0.68243	0.615473	1.792073	2.606251				
1/K	88790.49562								1/K	107852.4							
K	1.12625E-05		1.12625E-10						K	9.27E-06		9.27E-11					
R <sup>2</sup>	0.953604609								R <sup>2</sup>	0.980254							
Cm	1176.671209	1357.500231	1918.804591	2644.476921					Cm	1036.309	1270.894	1526.281	1747.869				
K*ln((Cm-Cp)/CB-Cp))	13.19276905	22.34959874	36.76449095	46.6104205					K*ln((Cm-Cp)/CB-Cp))	10.93687	19.10829	30.90539	40.88909				
erro	4.26846E-11	3.67181E-11	1.69429E-12	4.44836E-11					erro	5.35E-11	4.66E-11	5.98E-11	7.52E-11				
soma erro	1.25581E-10								soma erro	2.35E-10							
R	0.838470879	0.735887092	0.771055374	0.825661805	0.792769	0.041466	5.23%		R	0.839366	0.746714	0.721524	0.735812	0.760854	0.046201	6.07%	

E1UF20P15				E2UF20P15										
	0.5	1	1.5	2		0.5	1	1.5	2					
J A1	40.91215932	71.71886206	112.5194565	152.6217017	J A1	34.89291	66.37796	101.4513	134.2294					
J A2	41.30338175	71.97720722	113.1288076	147.007379	J A2	35.25912	62.88477	100.2212	135.169					
J A3	39.82654801	71.39131763	97.49553823	153.9303551	J A3	35.16739	61.99407	101.523	133.5972					
J, L/(m <sup>2</sup> h)	40.68069636	71.69579563	107.7146008	151.1864786	J, L/(m <sup>2</sup> h)	35.10647	63.75227	101.0652	134.3318					
Sdev	0.765141035	0.293625098	8.855210715	3.677879633	Sdev	0.190557	2.317119	0.731774	0.790863					
CV %	1.88%	0.41%	8.22%	2.43%	CV %	0.54%	3.63%	0.72%	0.59%					
					média	sdev	CV %			média	sdev	CV %		
Cb	504.4	495.7	493.1	497.3	497.625	4.188899	0.84%	Cb	517.1	490.5	484.3	497.3	14.22767	2.86%
Cp	136.6333333	359.5333333	450	477.6333333				Cp	111.2667	444.65	463			
RO	0.725429122	0.277501465	0.095704597	0.040174161				RO	0.776258	0.105872	0.068972			
J, m/s	1.13002E-05	1.99155E-05	2.99207E-05	4.19962E-05				J, m/s	9.75E-06	2.81E-05	3.73E-05			
ln((1-RO)/RO)	-0.97155394	0.956889178	2.245889749	3.173527833				ln((1-RO)/RO)	-1.24399	2.133621	2.602582			
1/K	132021.1634							1/K	145869.3					
K	7.57454E-06		7.57454E-11					K	6.86E-06	6.86E-11				
R <sup>2</sup>	0.944586433							R <sup>2</sup>	0.950806					
Cm	1741.381703	2273.980034	2923.866445	5591.463179				Cm	1510.063	2587.696	5191.843			
K*ln((Cm-Cp)/CB-Cp))	11.30021378	19.91549043	29.92080689	41.99620896				K*ln((Cm-Cp)/CB-Cp))	9.751796	28.07366	37.3144			
erro	4.14151E-10	6.99029E-11	7.13267E-09	1.23123E-09				erro	4.45E-12	3.81E-11	9.55E-12			
soma erro	8.84796E-09							soma erro	5.21E-11					
R	0.921537402	0.841892485	0.846094201	0.914578113	0.881026	0.037144	4.22%	R	0.926317	0.828168	0.910822	0.888435	0.043083	4.85%
E1UF20P10				E2UF20P10										
	0.5	1	1.5	2		0.5	1	1.5	2					
J A1	56.20468497	96.67517945	152.1467484	203.8024249	J A1	52.23149	94.97695	153.5087	201.2852					
J A2	56.4407521	99.70375062	153.9303551	205.9209912	J A2	52.60576	95.40678	154.5515	201.6739					
J A3	54.92703097	95.51782601	152.1769762	204.146441	J A3	52.22437	95.0516	154.2817	199.226					

J, L/(m <sup>2</sup> h)	55.85748935	97.29891869	152.7513599	204.6232857					J, L/(m <sup>2</sup> h)	52.35388	95.14511	154.114	200.7284				
Sdev	0.814399486	2.161545552	1.021151646	1.136932892					Sdev	0.21817	0.229668	0.541259	1.315547				
CV %	1.46%	2.22%	0.67%	0.56%					CV %	0.42%	0.24%	0.35%	0.66%				
					média	sdev	CV %							média	sdev	CV %	
Cb	476.9	479.4	482	477.9	479.05	1.921588	0.40%		Cb	482.9	469	501	524.4	494.325	20.74215	4.20%	
Cp	206.5	362.8666667	438.3333333	459.2666667					Cp	191.7333	361.8	449.5667	466.2				
RO	0.568938524	0.242528616	0.084994607	0.041297011					RO	0.612131	0.268093	0.090544	0.056896				
J, m/s	1.5516E-05	2.70275E-05	4.24309E-05	5.68398E-05					J, m/s	1.45E-05	2.64E-05	4.28E-05	5.58E-05				
ln((1-RO)/RO)	-0.27752167	1.138866054	2.376342147	3.144791182					ln((1-RO)/RO)	-0.45628	1.00432	2.307007	2.807956				
1/K	81855.19421								1/K	78962.94							
K	1.22167E-05		1.22167E-10						K	1.27E-05		1.27E-10					
R <sup>2</sup>	0.970726595								R <sup>2</sup>	0.957493							
Cm	1177.070683	1424.440534	1751.017827	2533.75935					Cm	1186.774	1514.818	1937.961	3165.453				
K*ln((Cm-Cp)/CB-Cp))	15.5159628	27.02746581	42.43093032	56.83979038					K*ln((Cm-Cp)/CB-Cp))	14.54274	26.42919	42.80945	55.75787				
erro	4.18018E-11	1.34612E-10	8.8481E-12	1.25483E-10					erro	2.35E-12	3.1E-11	3.1E-13	4.07E-11				
soma erro	3.10746E-10								soma erro	7.44E-11							
R	0.824564486	0.745256711	0.749669406	0.818741008	0.784558	0.037185	4.74%		R	0.838442	0.761159	0.768021	0.852723	0.805086	0.040882	5.08%	
	Peg10k	Peg15k	Peg20k	Peg35k						Peg10k	Peg15k	Peg20k	Peg35k				
média	0.784557903	0.86651512	0.792768787	0.88102555					média	0.805086	0.854613	0.760854	0.888435				
LI	0.747373221	0.84700855	0.751303045	0.843881976					LI	0.764205	0.824165	0.714653	0.845353				
LS	0.821742585	0.88602169	0.83423453	0.918169125					LS	0.845968	0.885061	0.807054	0.931518				