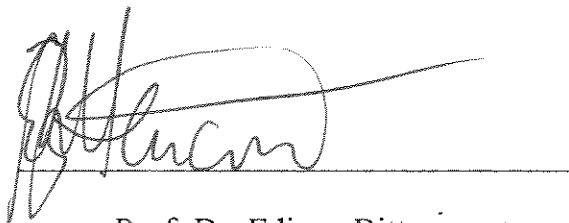


Esta versão corresponde a redação final da Tese de Mestrado, defendida pelo Eng. Vladnilson Peter de Souza Ramos e aprovada pela Comissão Julgadora em 27 de junho de 1994.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Edison Bittencourt', is written over a horizontal line. The signature is stylized and cursive.

Prof. Dr. Edison Bittencourt

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO :
CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

**CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DA ULTRAFILTRAÇÃO EM
MÓDULOS TUBULARES DE MEMBRANAS MINERAIS.**

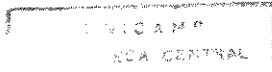
Autor : Vladnilson Peter de Souza Ramos

Orientador : Prof. Dr. Edison Bittencourt

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia Química, como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Junho de 1994

Campinas / S. P.



UNIDADE 8C
N.º CHAMADA
T/UNICAMP
R147c
V. Ex.
TOMBO BC/ 24465
PROC. 433/95
C D
PREÇO R\$ 11,00
DATA 16/05/95
N.º CPD

Um.00068709-8

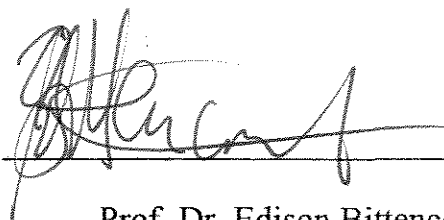
FICHA CATALOGRAFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA CENTRAL - UNICAMP

R147c Ramos, Vladnilson Peter de Souza
Contribuicao ao estudo da ultrafiltracao em modulos tubula-
res de membranas minerais / Vladnilson Peter de Souza Ramos. -
Campinas, SP : [s.n.l], 1995.

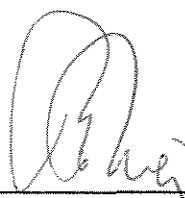
Orientador : Edison Bittencourt.
Dissertacao (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas,
Faculdade de Engenharia Quimica.

1. Ultrafiltracao. 2. Separacao (Tecnologia). 3. Simulacao.
4. Biotecnologia. I. Bittencourt, Edison. II. Universidade
Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecanica.
III. Titulo.

Tese defendida e aprovada, em 27 de Junho de 1994, pela banca examinadora constituída pelos professores:



Prof. Dr. Edison Bittencourt - Orientador



Prof^a. Dr^a. Lúcia Helena Innocentini Mei



Prof. Dr. Elias Basile Tambourgi

Dedicatória

À memória de meu Pai, à minha Mãe e aos meus irmãos.

Agradecimentos

Ao meu orientador, Dr. Edson Bittencourt, por ter me honrado com sua orientação e amizade.

Aos meus familiares pelo carinho e compreensão.

Aos amigos pelo incentivo.

A FINEP - Financiadora Nacional de Estudos e Projetos - e FAPESP - Fundação de Amparo a Pesquisa Científica do Estado de São Paulo -, pelo suporte financeiro na aquisição de equipamentos indispensáveis no andamento deste trabalho.

A todos aqueles, que de uma forma ou de outra, contribuíram para o andamento deste trabalho.

Epígrafe

"Não nos perguntamos qual o propósito útil dos pássaros cantarem, pois o canto é seu prazer, uma vez que foram criados para cantar. Similarmente, não devemos perguntar por que a mente humana se inquieta com a extensão dos segredos dos céus... A diversidade do fenômeno da natureza é tão vasta e os seus tesouros escondidos nos céus tão ricos, precisamente para que a mente humana nunca tenha falta de alimento."

(Johannes Kepler, *Mysterium Cosmographicum*)

Sumário

Lista de Figuras	vii
Lista de Tabelas	x
Terminologia	xi
Resumo	xv
Abstract	xvi
Capítulo I - Introdução	01
Capítulo II - Ultrafiltração, O Estado da Arte	05
II.1 - Introdução	05
II.2 - Influência da Pressão	06
II.2.1 - O Modelo da Pressão Osmótica	09
II.2.2 - O Modelo da Camada Gel	12
II.2.3 - O Modelo das Resistências em Série	15
II.3 - Influência da Temperatura	16
II.4 - Influência da Concentração de Alimentação	18
II.5 - O Coeficiente de Transferência de Massa	21

II.6 - Influência do Tempo	22
II.7 - Entupimento	23
II.8 - Pré-Tratamento	26
II.9 - Limpeza e Desinfecção	27
Capítulo III - Metodologia	28
III.1 - Modelagem do Processo	28
III.1.1 - Densidade e Viscosidade da Solução	32
III.1.2 - Perda de Carga	33
III.1.3 - O Coeficiente de Transferência de Massa	35
III.1.4 - A Pressão Osmótica	36
III.2 - Montagem Experimental	37
III.3 - Simulação do Processo	38
Capítulo IV - Resultados e Discussão	40
IV.1 - O Fluxo da Água Pura	40
IV.2 - Os Fluxos das Soluções de Dextrana T20	42
IV.3 - Simulação de uma Operação de Concentração	48

Capítulo V - Conclusões	50
Capítulo VI - Sugestões	52
Apêndice A - Resultados Experimentais	53
Apêndice B - Programa de Simulação	58
B.1 - O Programa SIMULTRA	58
B.2 - A Unidade FUNSIM	70
Referências Bibliográficas	76

Lista de Figuras

Figura I.1 - Esquema para o processo de Ultrafiltração; p. 02.

Figura II.1 - Visão esquemática de uma membrana assimétrica; p. 06.

Figura II.2 - Modelos alternativos para a polarização de concentração: (a) modelo da pressão osmótica, (b) modelo da camada gel e (c) modelo das resistências em série; p. 07.

Figura II.3 - Transporte de massa na ultrafiltração; p. 10.

Figura II.4 - O efeito da pressão de operação sobre o fluxo final para três membranas com permeabilidades diferentes. Os valores dos PWP's são dados em $l/m^2/h/MPa$ a $20^{\circ}C$. As linhas sem símbolos representam o fluxo de água pura para as respectivas membranas e as linhas com símbolos representam o fluxo para soluções a 1,0 % p/p de Dextrana; p. 12.

Figura II.5 - A influência da temperatura no fluxo. A linha sólida representa o fluxo de água pura para uma membrana com $PWP = 250 l \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot MPa^{-1}$ a $20^{\circ}C$. Linhas com símbolos representam o fluxo de soluções de Dextrana com concentrações da corrente principal de 0,5, 1,0 e 2,0 % p/p, com $\Delta P = 0,5 MPa$; p. 16.

Figura II.6 - A influência da pressão de operação no fluxo da água pura e no fluxo de ultrafiltração para uma solução de Dextrana a 1,0 %p/p, a 20 e $60^{\circ}C$, membrana com $PWP = 250 l \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot MPa^{-1}$, e $\Delta P = 0,5 MPa$; p. 17.

Figura II.7 - A influência da concentração principal no fluxo, a duas pressões de operação diferentes, para soluções de Dextrana a $20^{\circ}C$ e membrana com $PWP = 250 l \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot MPa^{-1}$, p. 18.

Figura II.8 - A influência da concentração da corrente principal no fluxo, para duas soluções com relações pressão osmótica-concentração diferentes (PEG- polietilenoglicol e Dextrana), a $20^{\circ}C$ e membrana com $PWP = 250 l \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot MPa^{-1}$; p. 19.

Figura II.9 - A influência da concentração da corrente principal no fluxo, para duas membranas com PWP's diferentes, para soluções de Dextrana a 20 °C e $\Delta P = 0,5$ MPa; p. 20.

Figura II.10 - Adsorção de moléculas de soluto: (a) moléculas de soluto formando uma camada gel; (b) moléculas de soluto adsorvidas dentro das paredes dos poros; p. 24.

Figura II.11 - (a) Um soluto carregado é repellido por uma membrana de mesma carga. (b) Em pH isoelétrico, o soluto não apresenta carga e pode ser adsorvido sobre a membrana; p. 25.

Figura III.1 - Esquema da ultrafiltração em um meio poroso cilíndrico; p. 29.

Figura III.2 - Esquema do módulo especial; p. 31.

Figura III.3 - Esquema da montagem utilizada em laboratório; p. 31.

Figura III.4 - Fluxograma para simulação do processo de concentração; p. 38.

Figura IV.1 - Os fluxos de água pura para as diferentes pressões de entrada utilizadas nos experimentos. Os símbolos sem cor denotam os valores experimentais, enquanto que os símbolos de cor negra denotam os valores simulados; p. 40.

Figura IV.2 - Valores dos fluxos (em $l/m^2/h$) experimentais obtidos com a pressão de 2,5 Bar para a entrada do módulo; p. 42.

Figura IV.3 - Valores dos fluxos (em $l/m^2/h$) experimentais obtidos com a pressão de 2,9 Bar na entrada do módulo; p. 43.

Figura IV.4 - Valores dos fluxos (em $l/m^2/h$) experimentais obtidos com a pressão de 3,3 Bar na entrada do módulo; p. 43.

Figura IV.5 - Valores dos fluxos (em $l/m^2/h$) simulados obtidos com a pressão de 2,5 Bar para a entrada do módulo; p. 44.

Figura IV.6 - Valores dos fluxos (em $l/m^2/h$) simulados obtidos com a pressão de 2,9 Bar para a entrada do módulo; p. 44.

Figura IV.7 - Valores dos fluxos (em $l/m^2/h$) simulados obtidos com a pressão de 3,3 Bar para a entrada do módulo; p. 45.

Figura IV.8 - Comparação entre valores reais e simulados para uma operação de concentração. Pressão de entrada no módulo de 2,5 Bar, vazão de operação de 327 l/h, concentração inicial de 1 % p/p e volume inicial de 5 litros; p. 48.

Lista de Tabelas

Tabela IV.1 - Desvios percentuais entre os valores de fluxo experimentais e simulados, à pressão de entrada de 2,5 Bar; p. 45.

Tabela IV.2 - Desvios percentuais entre os valores de fluxo experimentais e simulados, à pressão de entrada de 2,9 Bar; p. 46.

Tabela IV.3 - Desvios percentuais entre os valores de fluxo experimentais e simulados, à pressão de entrada de 3,3 Bar; p. 46.

Tabela A.1 - Valores experimentais da resistência hidráulica da membrana, $\times 10^{12} \text{ m}^{-1}$; p. 53.

Tabela A.2 - Valores experimentais da rugosidade específica da parede da membrana, $\times 10^{-4} \text{ m}$; p. 53.

Tabela A.3 - Valores experimentais de fluxo (em $\text{l/m}^2/\text{h}$), para pressão de entrada no módulo de 2,5 Bar e vazão de operação de 327,03 l/h; p. 53.

Tabela A.4 - Valores experimentais de fluxo (em $\text{l/m}^2/\text{h}$), para pressão de entrada no módulo de 2,9 Bar e vazão de operação de 364,86 l/h; p. 54.

Tabela A.5 - Valores experimentais de fluxo (em $\text{l/m}^2/\text{h}$), para pressão de entrada no módulo de 3,3 Bar e vazão de operação de 412,36 l/h; p. 55.

Tabela A.6 - Valores simulados de fluxo (em $\text{l/m}^2/\text{h}$), para pressão de entrada no módulo de 2,5 Bar e vazão de operação de 327,0 l/h; p. 56.

Tabela A.7 - Valores simulados de fluxo (em $\text{l/m}^2/\text{h}$), para pressão de entrada no módulo de 2,9 Bar e vazão de operação de 364,86 l/h; p.56.

Tabela A.8 - Valores simulados de fluxo (em $\text{l/m}^2/\text{h}$), para pressão de entrada no módulo de 3,3 Bar e vazão de operação de 412,36 l/h; p. 57.

Terminologia

A, B e C: Constantes para expressão do número de Sherwood.

a, a_j , n: constante para expressão de pressão osmótica.

C_b : Concentração da corrente principal, % p/p.

$C_{b,t}$: Concentração da corrente principal no tempo t, % p/p.

C_g : Concentração da camada gel, % p/p.

C_p : Concentração do permeado, % p/p.

C_{sol} , C: Concentração da solução, % p/p.

C_w : Concentração na parede da membrana, % p/p.

$C_{w,l}$: Concentração da parede da membrana na posição l, % p/p.

d: diâmetro do canal de escoamento, m.

d_h : Diâmetro hidráulico do canal de fluxo, m.

D, D_{AB} : Difusividade do soluto, m^2/s .

e: Rugosidade relativa da superfície, m.

f_f : Fator de fricção de Fanning (adimensional).

g: Fator de conversão dimensional, ($= 1 \text{ kg}\cdot\text{m}/\text{s}^2/\text{N}$).

h_p : Perda de carga, Pa/Kg/m³.

J, J_v : Fluxo transmembrana, m³/m²/s (l/m²/h).

J_s : Velocidade de permeação do soluto através da membrana, m/s.

$J_{v,i}$: Fluxo transmembrana na posição i , m³/m²/s (l/m²/h).

k, k_c : Coeficiente de transferência de massa, m/s.

K : Permeabilidade específica do meio filtrante, m².

L : Comprimento do canal de escoamento, m.

$M_{total\ inicial}$: massa total da solução, Kg.

M_w : Peso molecular do soluto, Kgmol/Kg.

P_1 : Pressão da solução interna da membrana, Pa (MPa, Bar).

P_{ext} : Pressão externa à membrana, Pa (MPa, Bar).

P_i : Pressão interna da membrana na posição i , Pa (MPa, Bar).

P_{per} : Pressão do permeado, Pa (MPa, Bar).

PWF : Fluxo de água pura, m³/m²/s (l/m²/h).

PWP : Permeabilidade da água pura, m³/m²/s/Pa (l/m²/h/MPa).

Q_{sol} : Vazão da solução, m³/s (l/h).

R_a : Resistência hidráulica da camada adsorvida, m⁻¹.

R_{bj} : Resistência hidráulica da camada limite, m^{-1} .

Re : Número de Reynolds, $\rho \cdot d \cdot V / \mu$.

r_e : Raio externo do módulo tubular, m.

R_g : Resistência hidráulica da camada gel, m^{-1} .

r_i : Raio interno do módulo tubular, m.

R_m : Resistência hidráulica da membrana, m^{-1} .

R_s : Resistência hidráulica do soluto, m^{-1} .

Sc : número de Schmidt, $\mu \cdot \rho / D_{AB}$.

Sh : Número de Sherwood, $k \cdot d / D_{AB}$.

V : Velocidade de escoamento, m/s.

V_{per} : Volume de permeado, m^3 (l).

V_o : Velocidade da corrente principal, m/s.

x : Variável de posição, m.

ΔP : Gradiente de pressão, Pa (MPa, Bar).

$\Delta \Pi$: Gradiente de pressão osmótica, Pa (MPa, Bar).

Δt : intervalo de tempo, s.

δ : espessura da camada limite, m.

μ : Viscosidade do fluido escoante, Pa·s.

$\mu_{\text{água}}$: Viscosidade da água, Pa·s.

μ_{sol} : Viscosidade da solução, Pa·s.

Π_j : Pressão osmótica local, Pa (MPa, Bar).

Π_w : Pressão osmótica da solução nas proximidades da parede da membrana, Pa (MPa, Bar).

ρ : Densidade do fluido escoante, Kg/m³.

$\rho_{\text{água}}$: Densidade da água, Kg/m³.

ρ_{sol} : Densidade da solução, Kg/m³.

σ : Coeficiente de reflexão, adimensional.

Resumo

A história de processos de separação por membranas na Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP teve início com a doação, pela Financiadora Nacional de Estudos e Projetos - FINEP, de dois equipamentos, sendo um para estudos de permeação gasosa em filmes poliméricos e o outro para processos de ultrafiltração.

O equipamento de ultrafiltração, um CARBOSEP (Rhonê-Pholenc), constituído de dois módulos tubulares, e utilizando membranas minerais (ZrO_2 -Grafita), foi implementado através de um projeto de pesquisa financiado pela Fundação de Amparo a Pesquisa Científica do Estado de São Paulo - FAPESP, o que proporcionou, além da implementação, a aquisição de um computador. Esta implementação proporcionou uma visão mais quantitativa do processo.

O trabalho aqui descrito, apresenta uma extensa revisão bibliográfica sobre o assunto ultrafiltração. Abordando-se o modelo da pressão osmótica, conjuntamente com correlações e dados levantados através da literatura, foi realizada uma tentativa de simulação, através de um programa de computador, da operação de concentração por ultrafiltração em módulos tubulares. Este modelo foi confrontado com dados reais através de experimentos realizados com soluções de Dextrana T20 ($M_w = 20.000$). Optou-se pelas soluções de Dextrana devido à relativa facilidade de obtenção de suas propriedades, mas o programa que foi elaborado pode ser estendido a outras soluções, desde que suas propriedades estejam disponíveis. O modelo apresentou boa correlação com os valores experimentais a baixas concentrações de alimentação ($< 4\%$ p/p).

Abstract

The history of membranes separation process in the College of Chemical Engineering - UNICAMP started with the donation of two equipments, one for gas permeation studies and the other for ultrafiltration process studies, by FINEP - National Funding of Studies and Projects.

The ultrafiltration equipment, a CARBOSEP model (from Rhonê-Pholenc), is composed of two tubular modules, and uses mineral membranes (ZrO_2 -Graphite). It has been implemented through a research project that was funded by the Support Fondation of Scientific Research of São Paulo State - FAPESP. This implementation made possible to have more quantitative view of the process.

This work presents an extensive bibliographical review about ultrafiltration process. The osmotic pressure model, together with data from the literature was used to simulate, by means of a computer program, the concentration operation in tubular modules. This model was confronted with real situation through the experiments which were conducted with Dextrane T20 ($M_w = 20,000$) solutions. Dextrane solutions were used because their characteristics are easy to find. However, the program can be extended for other solutions because of its flexibility. The model presented a good correlation with experimental data at low concentrations (< 4 wt %).

Capítulo I - Introdução

O crescente uso da técnica de ultrafiltração (UF) na indústria mundial, nas últimas décadas, pode ser ilustrado pela evolução das áreas de membranas instaladas: 300 m² em 1971, com a maior parte dos primeiros equipamentos instalados na Nova Zelândia e utilizados para o tratamento do soro do leite; 80.000 m² em 1981; e provavelmente, mais de 1.000.000 m² nos dias atuais. Em todos os países produtores de leite são encontradas plantas industriais de UF, utilizadas para tratar o soro do leite e/ou para concentrar o próprio leite. As razões para tal crescimento, que pode ser considerado ainda lento caso se considere as vantagens técnico-econômicas trazidas por tal técnica de separação, devem ser consideradas[1]:

- características bioquímicas do leite e seus subprodutos (principalmente o soro) - De fato, o peneiramento molecular destes líquidos, em uma primeira aproximação, não requer o uso de membranas de UF com cortes (cut-off) agudos devido a descontinuidade existente nos pesos moleculares dos componentes do leite. O profundo conhecimento das propriedades e características destes componentes certamente foi um dos principais fatores que contribuíram para este crescimento;
- sucessivos progressos realizados em matéria de membranas e equipamentos de UF - Três gerações de membranas foram desenvolvidas nas últimas décadas. A primeira utilizava exclusivamente acetato de celulose, sendo que, nos dias atuais, se encontra completamente abandonada devido as suas limitações de pH (3 a 8) e temperatura (≤ 50 C). A segunda, tendo como base os polímeros sulfônicos, representa a principal parte da área de membranas instaladas no mundo. A terceira, que utiliza materiais não orgânicos, essencialmente óxido de zircônio e carbono amorfo, e que nos dias atuais já conta com os materiais cerâmicos, foi completamente desenvolvida na França, onde representa mais de 20% da área total instalada;

- extensão de aplicabilidade do processo de UF - Mais e mais campos de aplicação têm sido encontrados para o processo de UF, extendendo-se desde aplicações farmacológicas até tratamento de efluentes industriais. O campo de pesquisa na área de UF ainda se mostra um terreno muito fértil, capaz de gerar inúmeros frutos por muito tempo.

As quatro configurações dos equipamentos de UF (módulos tubulares, capilares, de placas planas e espirais) são exibidas de acordo com suas vantagens e desvantagens[1], considerando a performance (expressa em volume de produto tratado ou permeado coletado por unidade de tempo e por área de membrana), custo de investimento (1500 a 3500 US\$/m² de área instalada), consumo de energia (0,2 KWh/m² para o módulo capilar, 0,5 KWh/m² para os módulos de placas planas e espiral e 0,7 a 1,0 KWh/m² para a concepção tubular), tempo de vida útil (a garantia dos fabricantes varia entre 1 a 3 anos), o pouco espaço requerido para sua instalação devido a natureza compacta dos equipamentos e a facilidade e baixo custo de limpeza.

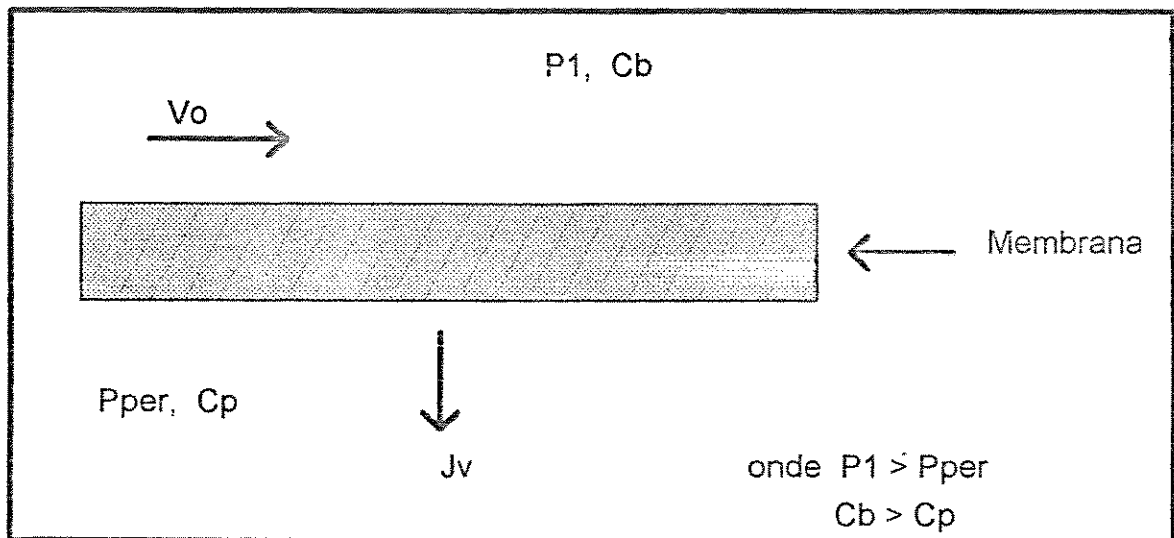


Figura I.1 - Esquema para o processo de Ultrafiltração.

Ultrafiltração conjuntamente com o processo de hiperfiltração ou osmose *reversa* (OR), constituem os primeiros processos contínuos de separação molecular que não envolvem uma mudança de fase ou transferência de massa na interfase, sendo estas duas das principais características responsáveis pelo grande interesse de profissionais nas áreas alimentícia, farmacêutica e biológica. Em sua forma mais simples, os processos de OR e UF consistem simplesmente no bombeamento de uma solução de alimentação, sob pressão, sobre a superfície de uma membrana devidamente suportada, de natureza química apropriada e configuração física otimizada, como pode ser visualizado através do esquema da Figura I.1. No processo de UF, o *gradiente* de pressão através da membrana força o solvente e as espécies menores a passarem através da membrana, enquanto que as espécies maiores são retidas. A fase retida, ou *retentato* ou ainda *concentrado*, como muitas vezes são referidos, estará enriquecida em macromoléculas, enquanto que o *permeado* estará deprecido de tais espécies.

No que diz respeito a modelagem do processo, existem algumas características do processo de UF que deveriam ser previstas por um modelo teórico bem sucedido:

- num primeiro momento, o fluxo é linearmente proporcional à pressão de operação, alcançando um determinado patamar a um certo tempo e voltando a cair posteriormente;
- membranas com um alto fluxo inicial exibem maior declínio de fluxo que membranas com baixo fluxo inicial;
- o fluxo aumenta com a temperatura;
- o fluxo diminui quando a concentração da alimentação aumenta;
- um aumento na velocidade da corrente principal, tangente à superfície da membrana, provoca um aumento no fluxo;
- o fluxo diminui com o tempo;

- membranas hidrofóbicas possuem uma maior tendência ao entupimento (*fouling*) que membranas hidrofílicas;
- solutos hidrofóbicos sofrem uma adsorção mais ampla e eficaz, sobre a superfície da membrana, que solutos hidrofílicos.

Como a UF é um processo complexo, existem muitas exceções às regras descritas acima.

Em muitos momentos, argumenta-se que a performance real de uma membrana apenas pode ser obtida através de avaliações industriais e em longos períodos. Modelos teóricos seriam de mero interesse científico. Investigações experimentais são importantes, mas também deve-se entender que o modelamento teórico do processo é necessário caso se deseje entender, e prever, a performance das membranas. O ponto mais importante é, com certeza, ser capaz de projetar e otimizar sistemas onde o equipamento de UF seja uma parte essencial. Na tentativa de se alcançar tal ponto, necessita-se dos modelos teóricos para tentar explicar o comportamento, muitas vezes imprevisível, das membranas de UF.

O objetivo do presente trabalho foi o de reunir teorias e relações empíricas, que conjuntamente, pudessem descrever a operação de concentração de soluções através do processo de ultrafiltração em módulos tubulares de membranas minerais. De posse destas teorias e relações empíricas, foi adotado um modelo para o processo, que através de um programa de simulação, teve sua validade testada em comparação a dados experimentalmente obtidos. Estes dados foram obtidos utilizando-se soluções aquosas de Dextrana ($M_w=20.000$) nos experimentos, devido à facilidade de se obter e estimar suas propriedades.

Capítulo II - Ultrafiltração, O Estado da Arte

II.1 - Introdução

Alguns modelos matemáticos disponíveis na literatura tentam descrever o mecanismo de transporte através das membranas, enquanto que outros tentam descrever o processo como um todo. Embora as técnicas operacionais da ultrafiltração (UF) e da osmose reversa (OR) sejam similares, esta última não é meramente uma separação por tamanhos. A UF, em outra mão, devido ao tamanho relativamente grande dos poros de suas membranas, pode ser primariamente visualizada como um mecanismo de *peneiramento*. Muitas aproximações serão apresentadas a partir de agora, embora seja reconhecido que a contribuição e importância da natureza química da membrana para o processo de UF não seja, ainda, claramente identificada.

II.2 - Influência da Pressão

O Fluxo através de um meio poroso pode ser descrito pela conhecida equação de Darcy[2]

$$J = \frac{K \cdot \Delta P}{\mu \cdot \Delta L} \quad (1)$$

onde J é o fluxo de fluido ($m^3/m^2/s$), K é a permeabilidade específica do meio filtrante (m^2), ΔP é a diferença de pressão através do meio filtrante (Pa), μ é a viscosidade do fluido (Pa·s) e ΔL é a espessura do meio filtrante (m).

Contudo, é difícil de se medir a espessura efetiva de uma membrana assimétrica, isto porque este tipo de membrana é constituído de duas camadas: uma camada, ou película, de espessura bem fina, e que promove a separação propriamente dita, e a outra que serve apenas de suporte mecânico para a primeira. O esquema da Figura II.1 exemplifica este tipo de membrana. Portanto, por comodidade, a espessura e a permeabilidade específica são combinadas para formar um parâmetro específico médio, a resistência hidráulica da membrana, $R_m = \frac{\Delta L}{K}$ (m^{-1}).

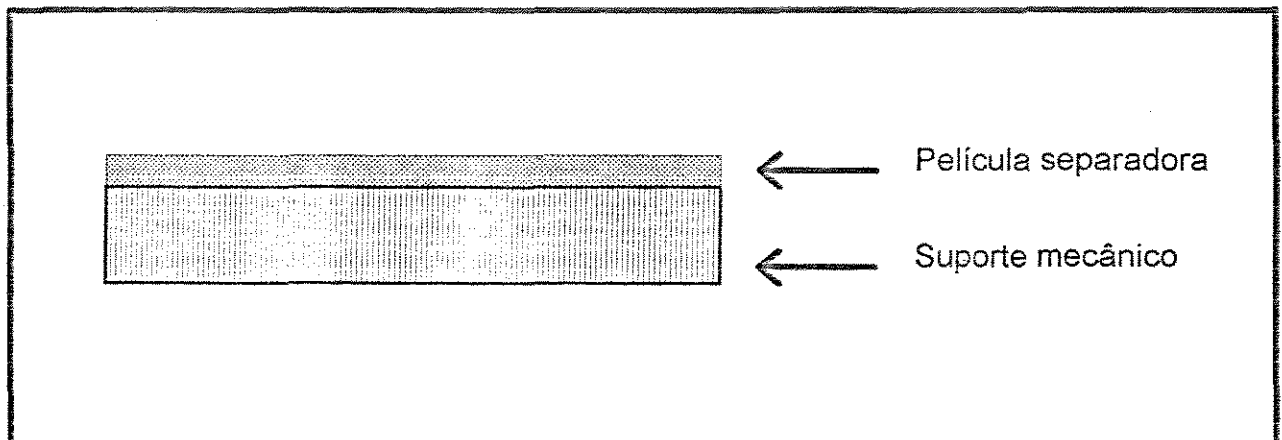


Figura II.1 - Visão esquemática de uma membrana assimétrica.

Na UF, solutos e/ou partículas são retidos pela membrana porosa, de modo que se torna necessária a introdução de relações mais completas que a equação (1) para tentar descrever o fenômeno. O soluto é transportado por convecção, em direção à membrana, imediatamente quando o transporte de solvente começa, provocando um aumento da concentração do lado da alimentação, como mostra a Figura II.2. A diferença de pressão osmótica ($\Delta\Pi$) entre os dois lados da membrana pode se tornar substancial. A força motriz para o deslocamento do fluido, neste caso, é dada por

$$\Delta P - \sigma \cdot \Delta \Pi \quad (1.a)$$

de acordo com o modelo de Kedem e Katchalsky[3,4]. O coeficiente de reflexão σ indica o grau de permeseletividade da membrana. Quando $\sigma = 1$ o soluto é totalmente retido e quando $\sigma = 0$ ele é totalmente permeado.

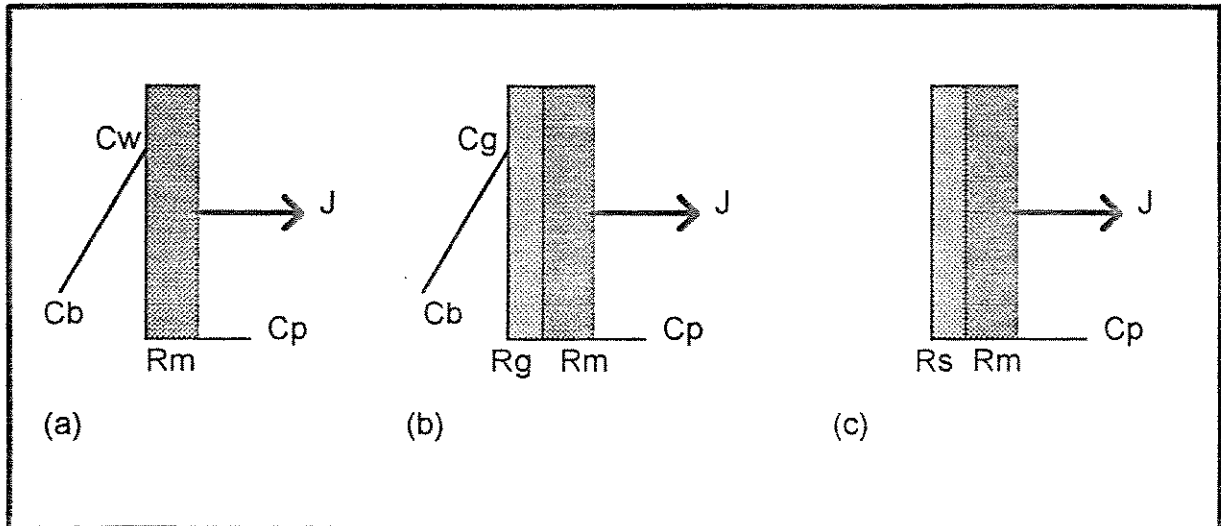


Figura II.2 - Modelos alternativos para a polarização de concentração: (a) modelo da pressão osmótica, (b) modelo da camada gel e (c) modelo das resistências em série.

A resistência do soluto acumulado sobre a membrana é, algumas vezes, representado como uma resistência hidráulica R_s . Tomando as resistências hidráulicas ao invés das

permeabilidades, e considerando a pressão osmótica, o fluxo pode ser descrito pela seguinte equação generalizada

$$J = \frac{\Delta P - \sigma \cdot \Delta \Pi}{\mu \cdot (R_m + R_s)} \quad (2)$$

Os modelos a serem abordados neste capítulo podem ser relacionados à equação (2).

Estes modelos são:

- o modelo da pressão osmótica, no qual a resistência hidráulica R_s é substituída por um gradiente de concentração contínuo, resultando em uma pressão osmótica substancial;
- o modelo da camada gel, onde assume-se que a concentração do soluto na superfície da membrana alcança um valor limite, a concentração gel C_g ; e
- o modelo das resistências em série, no qual a resistência ao fluxo é representada por uma resistência hidráulica do soluto R_s , sendo desprezados os efeitos da pressão osmótica.

A Figura II.2 mostra o fenômeno da polarização de concentração, como é conhecido, representando esquematicamente os diferentes modelos para o fluxo limite.

II.2.1 - O Modelo da Pressão Osmótica

Para concentrações típicas de alimentação em UF (< 40%) a pressão osmótica dos macrosolutos pode ser desprezada. Portanto, os efeitos osmóticos são ignorados com frequência. Porém, altas concentrações nas paredes das membranas, das quais decorrem efeitos osmóticos substanciais, têm sido analisadas para vários macrosolutos, entre os quais podem ser citados a Dextrana e o leite[5].

A concentração na superfície da membrana depende da razão entre o transporte convectivo de material para a membrana e da difusão de material de volta à corrente principal, como mostra a Figura II.3. No estado estacionário, a quantidade de soluto que chega à superfície da membrana por convecção, deve ser igual à soma entre a parcela que permeia e aquela que retorna à corrente principal por difusão. Então, o balanço de massa para o soluto, em um elemento diferencial na camada limite, é dado por

$$J_s = J_v \cdot C - D \cdot \frac{dC}{dx} \quad (3)$$

onde J_s é a velocidade de permeação do soluto através da membrana, J_v é o fluxo através da membrana, C é a concentração do soluto e D é a difusividade do soluto. Considerando o modelo da pressão osmótica, em estado estacionário, as condições de contorno podem ser dadas por

$$\begin{aligned} x = 0; & \quad C = C_b \\ x = \delta; & \quad C = C_w \end{aligned} \quad (4)$$

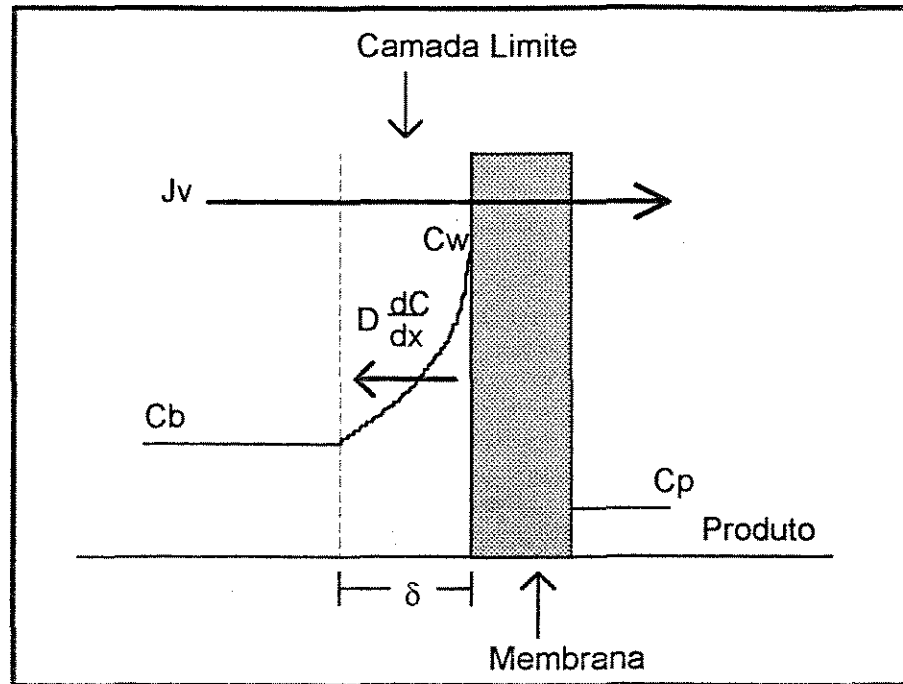


Figura II.3 - Transporte de massa na ultrafiltração[9].

O fluxo de soluto através da membrana é dado por

$$J_s = J_v \cdot C_p \quad (5)$$

Integrando-se a equação (3), considerando as condições dadas pelas equações (4) e (5), tem-se

$$J_v = k \cdot \ln \left(\frac{C_w - C_p}{C_b - C_p} \right) \quad (6)$$

onde k é o coeficiente de transferência de massa, definido como $k = D/\delta$.

A relação entre a pressão osmótica e a concentração, na parede da membrana (C_w), pode ser dada por[6]

$$\Pi_w = \sum_{i=1}^n a_i \cdot C_w^i \quad (7.a)$$

ou simplesmente por

$$\Pi_w = a \cdot C_w^n \quad (7.b)$$

onde a_i , a e n são constantes dependentes da solução. Quando o soluto é totalmente retido ($\sigma = 1$ e $C_p = 0$) e a resistência hidráulica do soluto (R_s) é desprezível em relação a R_m , a combinação das equações (2), (6) e (7) fornece a seguinte expressão relacionando o fluxo e a pressão aplicada

$$J_v = \frac{\Delta P - \sum a_i \cdot (C_b \cdot e^{J_v/k})^i}{\mu \cdot R_m} \quad (8.a)$$

ou

$$J_v = \frac{\Delta P - a \cdot (C_p \cdot e^{J_v/k})^n}{\mu \cdot R_m} \quad (8.b)$$

II.2.2 - O Modelo da Camada Gel

A permeabilidade da água pura (PWP), para membranas de UF, é dada como o fluxo da água pura (PWF) por unidade de diferença de pressão

$$PWP = \left(\frac{PWF}{\Delta P} \right) = \frac{1}{\mu \cdot R_m} \quad (9)$$

A Figura II.4 mostra o fluxo como uma função da pressão de operação para três membranas com PWP variados.

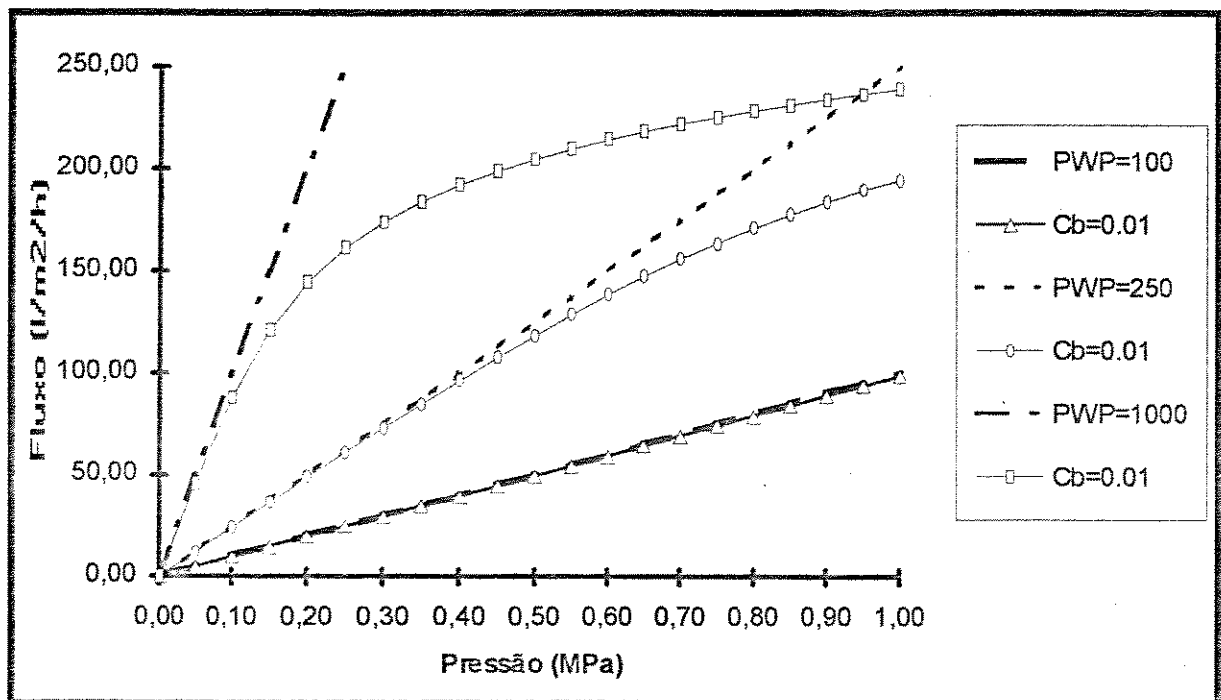


Figura II.4 - O efeito da pressão de operação sobre o fluxo final para três membranas com permeabilidades diferentes. Os valores dos PWP's são dados em l/m²/h/MPa a 20°C. As linhas sem símbolos representam o fluxo de água pura para as respectivas membranas e as linhas com símbolos representam o fluxo para soluções a 1,0 % p/p de Dextrana[10].

Inicialmente, o fluxo aumenta linearmente com a pressão, como pode ser visto na Figura II.4. Com posterior aumento do fluxo, mais e mais material é transportado até a parede da membrana, aumentando assim o efeito de polarização de concentração. Para um aumento de pressão ainda maior, o fluxo tende a alcançar um valor limite, podendo decair a pressões mais altas.

A independência do fluxo em relação a pressão, quando a pressão de operação é elevada, foi explicada por Blatt et alii[8] como sendo devido à formação de uma camada gel sobre a superfície da membrana. Constatou-se que o fluxo limite era alcançado quando a concentração do soluto na camada limite alcançava um certo valor, a concentração gel C_g . O valor limite do fluxo, para um soluto totalmente retido ($\sigma = 1$, $C_p = 0$), nas condições de camada gel, pode ser dado pela equação (6) como

$$J_v = k \cdot \ln\left(\frac{C_g}{C_b}\right) \quad (10)$$

No modelo da camada gel a pressão osmótica é desprezada, podendo o fluxo ser descrito por

$$J_v = \frac{\Delta P}{\mu \cdot (R_m + R_s)} \quad (11)$$

No entanto, como os efeitos de camada limite e camada gel ocorrem simultaneamente, a resistência hidráulica do soluto é dada por

$$R_s = R_{bl} + R_g \quad (12)$$

que substituída na equação (11) fornece

$$J_v = \frac{\Delta P}{\mu(R_m + R_{bl} + R_g)} \quad (13)$$

O modelo da camada gel prevê o fluxo como sendo independente da pressão, ou seja, um aumento da pressão é compensado por um espessamento da camada gel (maior R_S), o que retarda o fluxo ao seu valor original.

Baseando-se nas análises de alguns pesquisadores[6], conclui-se que limitações por pressão osmótica podem ser esperadas na ultrafiltração de macrosolutos com pesos moleculares até 100.000, sendo que acima deste valor as limitações se devem ao efeito da camada gel.

II.2.3 - O Modelo das Resistências em Série

Uma solução concentrada em macromoléculas, sobre a superfície de uma membrana, proporciona a formação de uma barreira fixa ao transporte de solvente e soluto. Esta resistência pode ser tratada de maneira isolada ou como sendo a soma de algumas resistências em série.

Este modelo, assim como o da camada gel, prediz um fluxo independente da pressão a altas pressões. Como no caso anterior, o aumento da pressão é compensado pelo espessamento da camada gel. Uma vantagem deste modelo é que ele torna possível distinguir, entre outros, os efeitos das interações soluto/membrana e solvente/membrana.

A resistência ao fluxo pode ser apontada como sendo a soma de um número de outras resistências: a resistência da membrana, R_m ; a resistência da camada limite, R_{bl} ; a resistência da camada gel, R_g ; e a resistência da camada adsorvida pela membrana, R_a . Esta última é responsável por predizer a influência das interações entre os componentes da solução e a membrana. Neste caso a equação (2) pode ser escrita como

$$J_v = \frac{\Delta P}{\mu \cdot (R_m + R_g + R_{bl} + R_a)} \quad (14)$$

A restrição a este modelo se encontra na dificuldade de se levantar dados precisos para os valores de R_a , R_g e R_{bl} , já que os mesmos dependem das condições do sistema e da disposição geométrica dos módulos[9].

II.3 - Influência da Temperatura

A viscosidade da solução diminui quando há um aumento de temperatura. Isto resulta em um aumento do fluxo através da membrana, pois de acordo com a equação (1), o fluxo é inversamente proporcional à viscosidade. A equação (8), que considera a polarização de concentração, prediz, contudo, uma dependência menos pronunciada. O desvio do comportamento ideal (fluxo da água pura) torna-se mais considerável com o aumento da concentração, como pode ser observado através da Figura II.5.

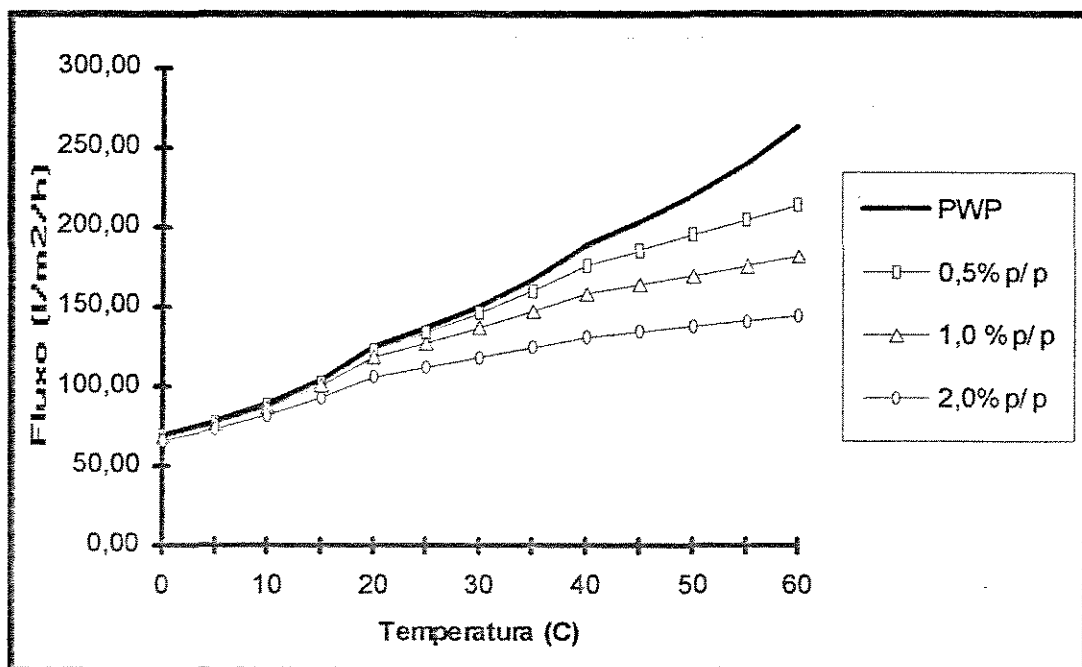


Figura II.5 - A influência da temperatura no fluxo final. A linha sólida representa o fluxo de água pura para uma membrana com $PWP = 250 \text{ l}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{MPa}^{-1}$ a $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Linhas com símbolos representam o fluxo de soluções de Dextrana com concentrações da corrente principal de 0,5, 1,0 e 2,0 % p/p, com $\Delta P = 0,5 \text{ MPa}$ [10].

A diferença entre comportamento ideal e fluxo real torna-se mais acentuada à medida que a temperatura aumenta. Isto é absolutamente natural, uma vez que a polarização de

concentração, e então a pressão osmótica sobre a membrana, crescem devido ao aumento do fluxo como consequência do aumento de temperatura. Este fenômeno é ilustrado através da Figura II.6.

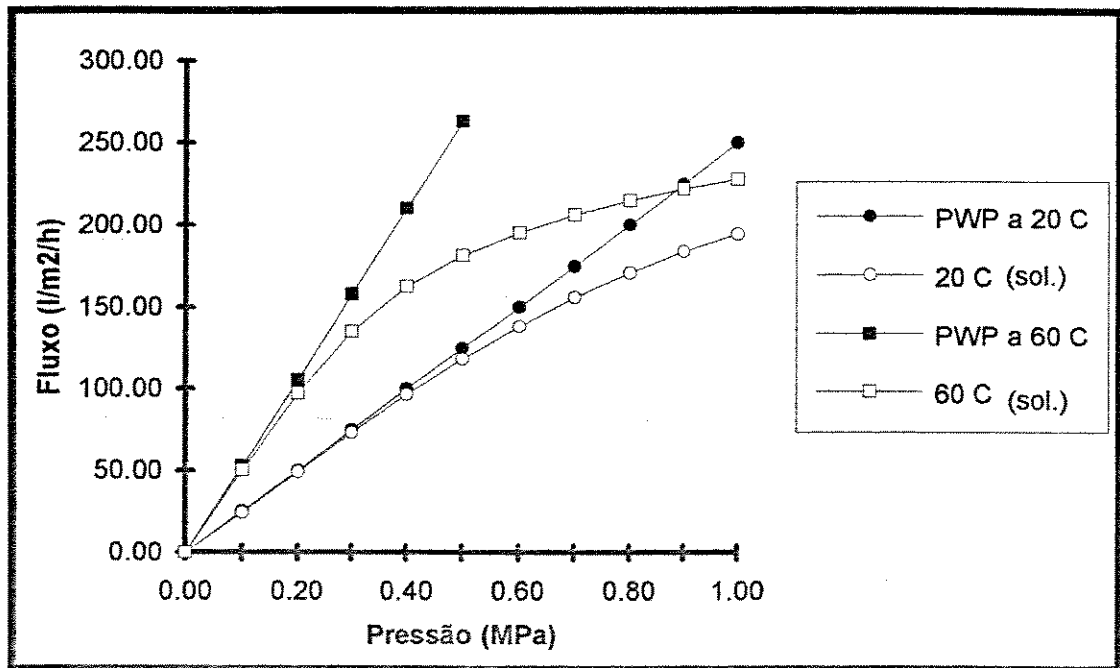


Figura II.6 - A influência da pressão de operação no fluxo da água pura e no fluxo de ultrafiltração para uma solução de Dextrana a 1,0 %p/p, a 20 e 60 °C, membrana com $PWP = 250 \text{ l}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{MPa}^{-1}$, e $\Delta P = 0,5 \text{ MPa}$ [10].

A resistência da membrana, diferentemente do fluxo, não é influenciada por variações na temperatura. Isto significa que, quando se estuda a influência da pressão a diferentes temperaturas, uma nova linha PWP é obtida a cada temperatura. Como pode ser visualizado através da Figura II.6, a diferença entre o fluxo de água pura e o fluxo real, torna-se mais acentuada com o aumento da temperatura e do próprio fluxo de água pura. Isto está em analogia com o comportamento mostrado na Figura II.4, onde se demonstra que a diferença entre o fluxo de água pura e o fluxo real é maior para membranas com maior PWP.

II.4 - Influência da Concentração de Alimentação

Um aspecto geral da operação de UF é que o fluxo diminui quando se aumenta a concentração de alimentação. A equação (6) prediz, por exemplo, que o fluxo varia proporcionalmente com o logaritmo da concentração da corrente principal e o modelo da camada gel prediz que o intercepto do gráfico de J_v versus $\ln(C_b)$ corresponde a $k \cdot \ln(C_g)$. A variação do fluxo com a concentração, como previsto pelo modelo da pressão osmótica (equação (8)), é exemplificado na Figura II.7.

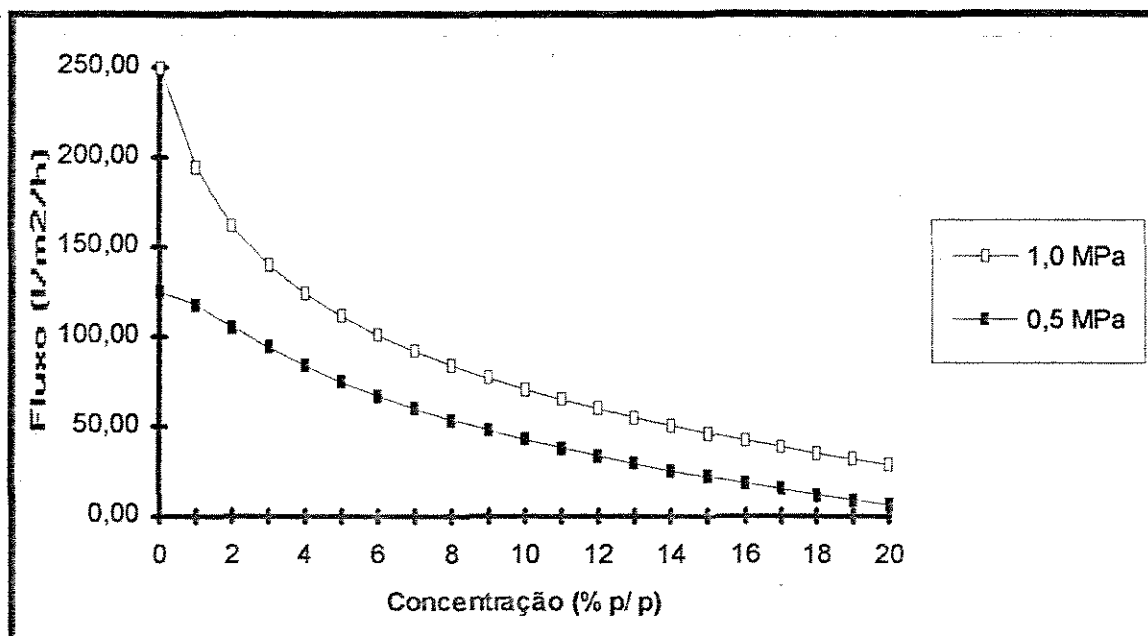


Figura II.7 - A influência da concentração principal no fluxo, a duas pressões de operação diferentes, para soluções de Dextrana a 20 °C e membrana com $PWP = 250 \text{ l} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1}$ [10].

Como esperado, o fluxo é maior a altas pressões de operação. Embora a PWP seja dobrada quando a pressão é dobrada, esta diferença considerável entre as duas curvas desaparece com o aumento da concentração. As duas curvas de fluxo, na Figura II.7, aproximam-se de zero quando a concentração da corrente principal alcança um determinado valor, no qual a pressão

osmótica se iguala à pressão de operação. Portanto, é possível aumentar a concentração final da solução, aumentando-se a pressão de operação.

A relação pressão osmótica-concentração da solução não determina apenas a concentração final do retentado, mas também a magnitude do fluxo. Na Figura II.8 os fluxos de duas soluções, com diferentes relações pressão osmótica-concentração, são apresentados. Como pode ser notado através da figura, o fluxo referente ao soluto de pressão osmótica mais alta (PEG) não é apenas menor, mas também diminui rapidamente.

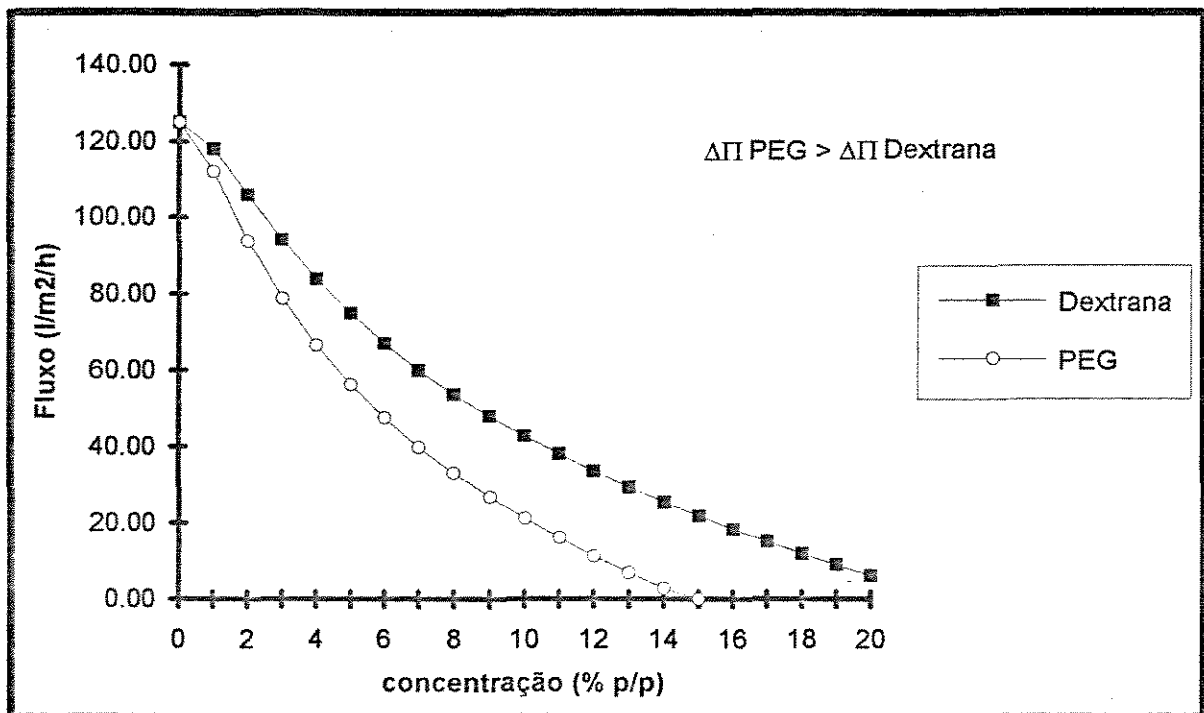


Figura II.8 - A influência da concentração da corrente principal no fluxo, para duas soluções com relações pressão osmótica-concentração diferentes (PEG- polietilenoglicol e Dextrana), a 20 °C e membrana com $PWP = 250 \text{ l}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{MPa}^{-1}$ [10].

À medida que C_b aumenta, o fluxo torna-se cada vez menos influenciado pelo PWP da membrana, como pode ser observado através da Figura II.9. Portanto, o fluxo, ao final de uma

operação de concentração, não pode ser aumentado pela introdução de uma membrana de PWP de maior valor.

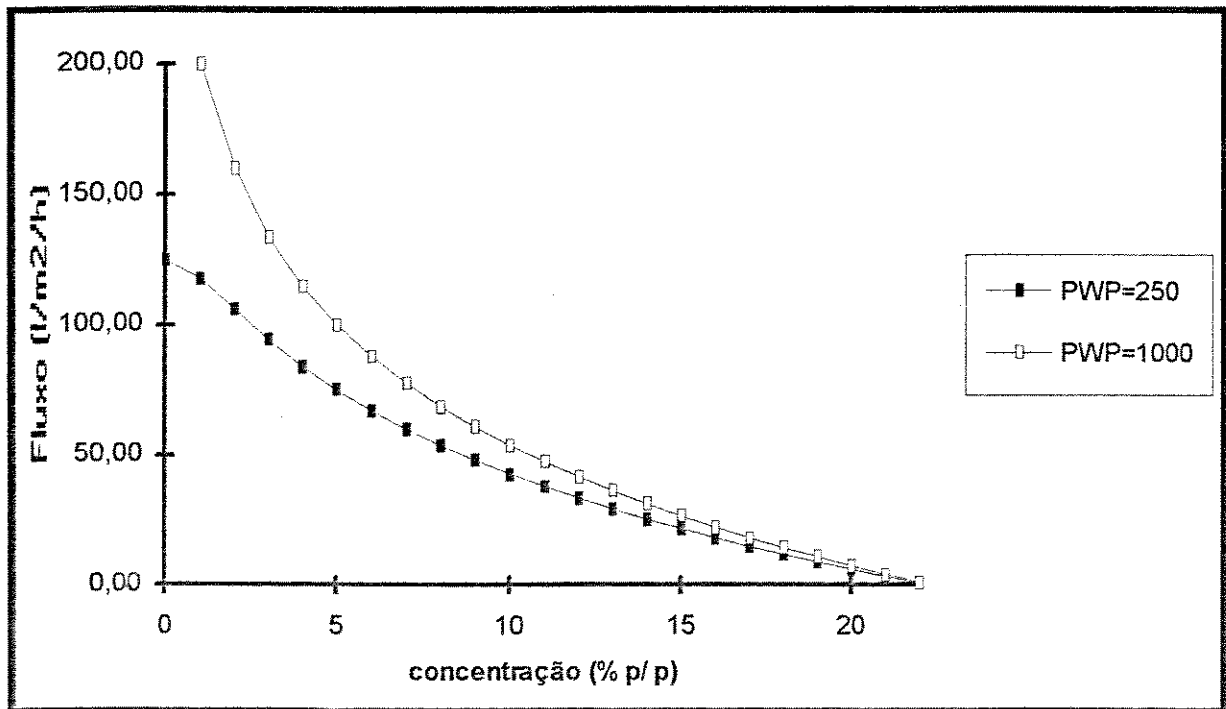


Figura II.9 - A influência da concentração da corrente principal no fluxo, para duas membranas com PWP's diferentes, para soluções de Dextrana a 20 °C e $\Delta P = 0,5 \text{ MPa}$ [10].

Wijmans et alii [6] rearranjou a relação do modelo da pressão osmótica, equação (8.b), e obteve a seguinte expressão

$$\frac{d J_v}{d \ln(C_b)} = \frac{-k}{1 + \frac{(R_m \cdot k)}{(\Delta \Pi \cdot n)}} \quad (15)$$

A equação (15) prediz uma inclinação próxima a $-k$, para um gráfico de J_v versus $\ln(C_b)$, a altas concentrações da corrente principal (altos valores de $\Delta \Pi$). Este comportamento pode também ser previsto pelo modelo da camada gel.

II.5 - O Coeficiente de Transferência de Massa

O fluxo é muito sensível a parâmetros operacionais que podem afetar o coeficiente de transferência de massa k . Este coeficiente pode ser obtido através de correlações da forma

$$Sh = \frac{k \cdot d_h}{D} = A \cdot Re^a \cdot Sc^b \cdot \left(\frac{d_h}{L}\right)^c \quad (16)$$

onde d_h é o diâmetro hidráulico do canal de fluxo (m), D é a difusividade do soluto (m^2/s). Sh , Re e Sc são os adimensionais de Sherwood, Reynolds e Schmidt. As constantes A , a , b e c variam com as condições de fluxo e geometria do canal de fluxo.

A difusividade de macrosolutos depende da concentração. Como sugere a polarização de concentração, a concentração na superfície da membrana pode diferir significativamente da concentração da corrente principal. Certamente, este fato pode modificar o coeficiente efetivo de transferência de massa. A difusividade também depende da temperatura. Contudo, o parâmetro operacional que provoca maior impacto sobre o coeficiente de transferência de massa é a velocidade da corrente principal.

II.6 - Influência do Tempo

A teoria de filtração prediz que o fluxo diminui à proporção de $t^{-1/2}$, sob condições de não agitação[11]. Este fato é também previsto pelos modelos da camada gel[12] e da pressão osmótica[13].

A influência do tempo sob condições de agitação e velocidade tangencial é mais complicada. O modelo do filme (equação (6)) prediz que uma rápida queda no fluxo ocorre tão logo a camada limite seja assentada. Muitos pesquisadores têm estudado o período inicial de polarização experimentalmente. O tempo de polarização variou de 5 a 50s[14]. O fluxo, ao final do período inicial de polarização, será o fluxo limite previsto pela equação (6).

O modelo da camada gel, assim como o da pressão osmótica, prediz que, após um período inicial de polarização, o fluxo permanece constante com o tempo. No entanto, nota-se um decaimento gradual no fluxo em muitas aplicações. Isto é devido ao fenômeno de deposição de material sobre a superfície da membrana, provocando o entupimento de seus poros (fouling). As causas deste fenômeno são muito variadas, sendo por isso difícil derivar uma expressão teórica geral para a relação fluxo-tempo.

II.7 - Entupimento

O processo de entupimento (*fouling*) é o resultado da deposição e do acúmulo de partículas sobre a superfície da membrana, e/ou da cristalização e precipitação ou adsorção de pequenos solutos e macromoléculas na superfície e dentro da estrutura porosa da membrana[15].

É muito arriscado tentar fazer um tratamento geral da influência de diferentes parâmetros sobre o fenômeno de entupimento. As muitas exceções, em comparação com as regras gerais, refletem a complexidade deste fenômeno. Contudo, uma informação compreensiva sobre o assunto pode ser encontrada em vários artigos de revisão[16-20].

O processo de entupimento, por várias vezes, tem sido atribuído à formação de uma camada gel lentamente consolidada e à obstrução dos poros da membrana. O primeiro evento pode ocorrer se as moléculas de soluto são grandes o bastante para serem retidas pela membrana. Isto está ilustrado na Figura II.10(a). À medida que a camada gel é consolidada, a resistência hidráulica R_g aumenta continuamente com o tempo.

Se, por outro lado, as moléculas de soluto são pequenas o suficiente para entrar nos poros, elas podem ser adsorvidas pelas paredes da estrutura porosa, como é mostrado pela Figura II.10(b). As moléculas adsorvidas podem, então, limitar o diâmetro efetivo do poro, aumentando a resistência (R_m) da membrana. A adsorção de moléculas afeta não somente o fluxo, mas também as características de retenção da membrana.

É comum se admitir que membranas hidrofóbicas têm uma tendência maior ao entupimento que membranas hidrofílicas. Muitas investigações[17,21] mostram que o fluxo de água pura de membranas hidrofóbicas diminui com o tempo, enquanto que no caso de membranas hidrofílicas a dependência com o tempo é menos pronunciada. Este fenômeno tem sido atribuído à contaminação da água, supostamente pura, por bactérias e traços de colóides[17] e de rejeitos de microorganismos[21].

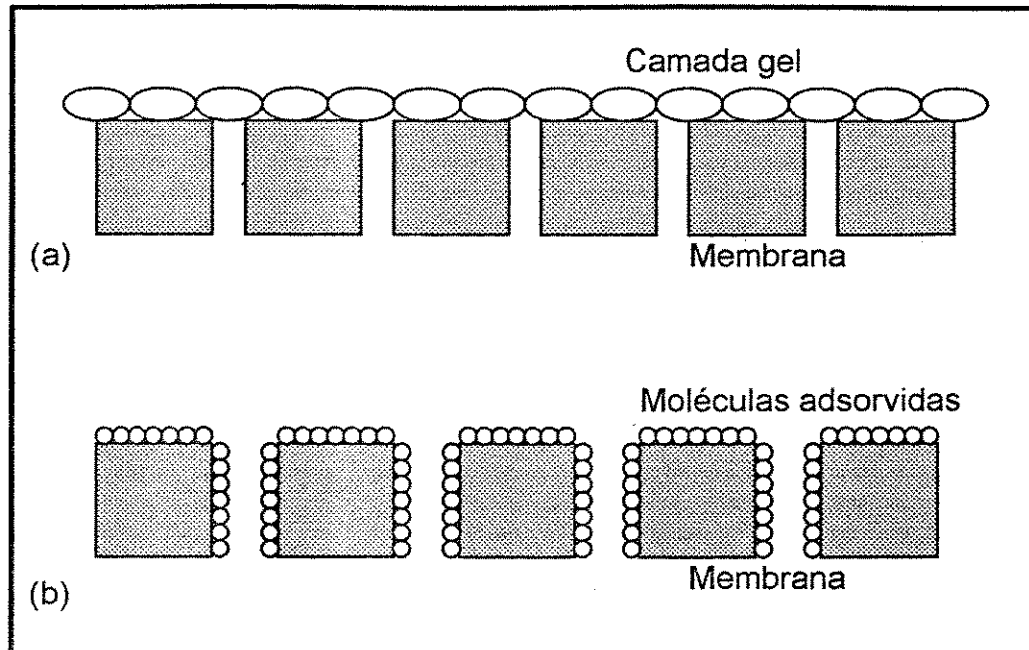


Figura II.10 - Adsorção de moléculas de soluto: (a) moléculas de soluto formando uma camada gel; (b) moléculas de soluto adsorvidas dentro das paredes dos poros.

Fenômenos químicos de superfície apresentam um importante papel no entupimento de membranas. É bem conhecido, por exemplo, que solutos hidrofóbicos (como a albumina bovina) sofrem uma adsorção mais eficaz sobre a superfície da membrana que solutos hidrofílicos. Demonstra-se, por exemplo, que o fluxo sofre um aumento se as membranas são pré-tratadas com surfactantes não-iônicos antes de serem utilizadas[22]. Isto evidencia que o processo de limpeza, devido a presença de surfactantes em suas soluções, não pode ser considerado meramente como uma operação de limpeza, mas sim como uma modificação *in situ*[23]. Contudo, alguns surfactantes podem interagir com a membrana e causar um declínio irreversível do fluxo. Muitos parâmetros podem afetar o declínio do fluxo de soluções de surfactantes, por exemplo, o material da membrana, o tamanho do poro e, certamente, a natureza do surfactante.

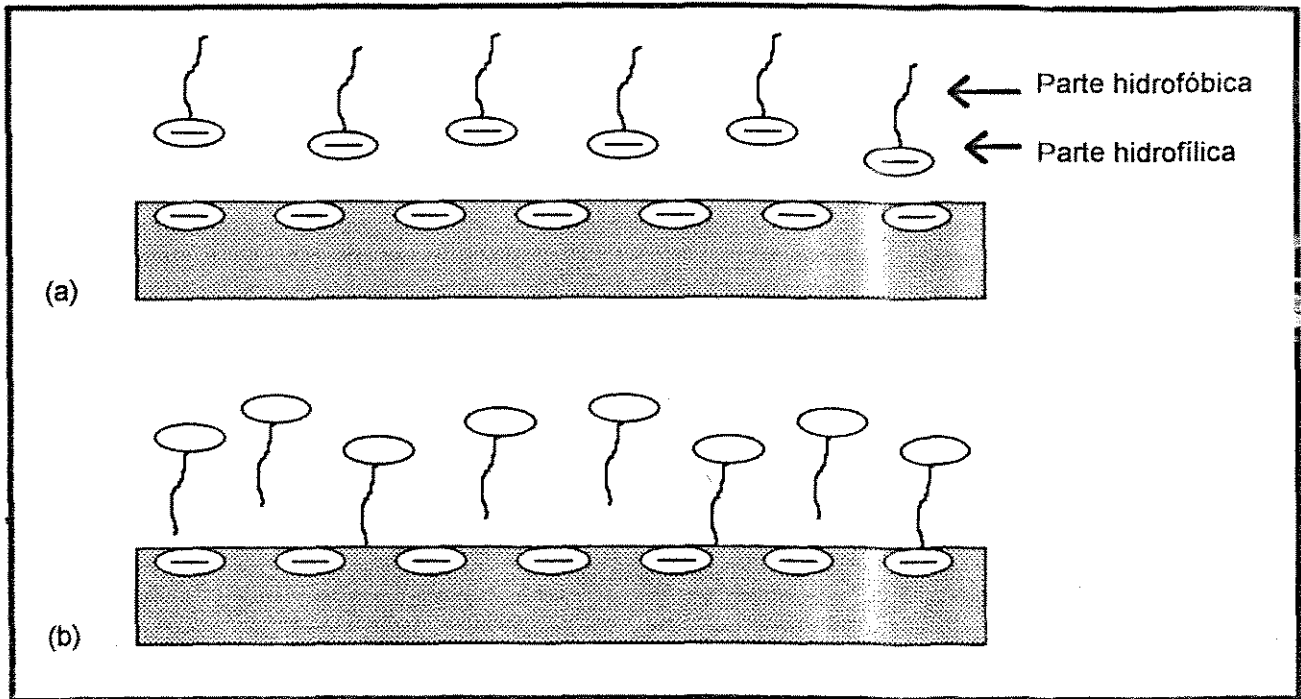


Figura II.11 - (a) Um soluto carregado é repellido por uma membrana de mesma carga. (b) Em pH isoeletrico, o soluto não apresenta carga e pode ser adsorvido sobre a membrana.

O pH e a força iônica da solução afetam a carga, a estabilidade e a tendência a agregação das moléculas de soluto, e isto, conseqüentemente, afeta a performance da membrana. Uma redução no fluxo, a pH isoeletrico, tem sido encontrada para muitos solutos[17, 24-26]. No pH isoeletrico a carga do soluto é zero. Então, um soluto que em condições normais não é adsorvido pela membrana, devido a repulsões eletrostáticas, como pode ser observado na Figura II.11(a), não é repellido a distâncias relativamente grandes a pH isoeletrico, como mostra a Figura II.11(b). Da mesma forma, o pH pode afetar a carga de superfície da membrana, ou seja, o potencial zeta da membrana, trazendo conseqüências como aquelas descritas para a alteração da carga do soluto.

A alteração do pH não apenas influencia as interações soluto-membrana, mas também as interações soluto-soluto. Se as repulsões eletrostáticas entre as moléculas do soluto diminuem, pode ocorrer um empacotamento mais denso da camada gel. O mesmo resultado pode ser obtido se sais forem adicionados ao sistema.

II.8 - Pré-Tratamento

A capacidade de entupimento por ação de uma solução pode ser reduzida por um pré-tratamento conveniente. O pré-tratamento pode ser mecânico, térmico ou químico. Modificações na solução de alimentação incluem ajuste de pH, remoção de fibras, finos etc, e tratamento térmico.

O pré-tratamento mecânico é especialmente importante quando utiliza-se módulos com canais de fluxo estreitos. O perigo de bloqueamento dos canais de fluxo é muito grande para módulos em espiral, fibras ocas e placas planas. A centrifugação é muito utilizada, por exemplo, para remover fibras e finos da solução de alimentação. O pré-tratamento térmico é necessário, muitas vezes, no sentido de evitar mudanças indesejáveis, especialmente quando no tratamento de materiais biológicos que são sensíveis a biodegradação. O pH do soro do leite, por exemplo, diminui rapidamente sem um pré-tratamento térmico. O pré-tratamento químico pode, em muitos casos, melhorar o fluxo. Como discutido anteriormente, o fluxo de soluções de proteínas sofre uma redução sob pH isoelétrico. Esta redução é evitada caso o pH seja ajustado antes da solução ser concentrada.

II.9 - Limpeza e Desinfecção

Limpeza e desinfecção de uma planta de UF são operações muito importantes, especialmente quando se processa alimentos. O processo de fuligem do equipamento, bem como a presença e proliferação de microorganismos, tornam necessários ciclos regulares de limpeza e desinfecção. Membranas utilizadas no processamento de alimentos são limpas, geralmente, uma vez ao dia, enquanto que aquelas utilizadas no tratamento de água de rejeito necessitam de limpeza menos frequente.

Um ciclo de limpeza inclui, geralmente, os seguintes estágios: remoção do produto do sistema, seguido de enxaguamento do sistema com água; limpeza em uma ou mais etapas, seguida por novo enxaguamento; e desinfecção do sistema.

Os resíduos de limpeza devem ser removidos à mesma temperatura utilizada no processo. Isto é importante, por exemplo, quando se trata de produtos que tendem a formar gel a baixas temperaturas. Retentato e permeado devem ser descarregados quando o sistema é enxaguado. O enxaguamento deve ser mantido até que o retentato e o permeado estejam claros e neutros.

Um grande número de recomendações de limpeza estão sugeridos na literatura[10]. Estudos sobre limpeza envolvem, na maioria das vezes, investigações na base da tentativa e erro, enquanto que estudos sistemáticos são raros. Temperatura, tempo, concentração e agente tensoativo são importantes parâmetros de limpeza, que variam com os materiais depositados sobre a membrana e com o material da mesma.

Na maioria das vezes, utiliza-se soluções diluídas de hipoclorito de sódio, peróxido de hidrogênio ou bissulfito de sódio para desinfecção. É importante limpar e desinfetar não somente o lado ativo, mas também o lado do permeado.

Capítulo III - Metodologia

III.1 - Modelagem do Processo

Uma tentativa audaciosa de se modelar, de uma forma mais completa possível, qualquer processo, partiria de uma avaliação das equações da continuidade e conservação de energia e momentum, considerando-se as condições de contorno para a disposição empregada no processo.

Admitindo-se, em uma primeira aproximação, que o processo de UF se desenvolva de maneira isotérmica, restaria apenas as equações da continuidade e da transferência de momentum para serem resolvidas simultaneamente. Porém, sabe-se da dificuldade para se resolver sistemas de equações diferenciais parciais não lineares[27, 28] e este poderia ser um trabalho complexo e demorado, cuja demanda de tempo não se encontra dentro dos limites disponíveis a uma dissertação de mestrado.

De um modo mais simples, considere a equação geral da lei de Darcy (equação (1)), aplicada ao escoamento de um fluido newtoniano, em um leito poroso cilíndrico[29], como aquele mostrado na Figura III.1, cuja resolução fornece a seguinte expressão

$$J_{v,l} = \frac{K(P_1 - P_{ext})}{\mu \cdot r_i \cdot \ln\left(\frac{r_e}{r_i}\right)} \quad (17)$$

onde r_i é o raio interno do módulo tubular (m), r_e é o raio externo do módulo tubular (m) e k é a permeabilidade específica do meio filtrante (m^2). Devido à dificuldade de se avaliar a espessura efetiva da membrana, fato que decorre de sua característica assimétrica, por comodidade, tem-se que

$$R_m = \left(\frac{K}{r_i \cdot \ln\left(\frac{r_c}{r_i}\right)} \right)^{-1} \quad (17.a)$$

Uma primeira hipótese seria a de que todo o soluto fosse retido pelo meio poroso, o que implicaria na utilização de uma membrana com *corte* relativamente menor que o tamanho do soluto ($\sigma = 1$, $C_p = 0$). Assim, considerando-se o efeito da pressão osmótica e a influência do atrito no escoamento, tem-se que

$$P_l = P_1 - h_p - \Pi_l \quad (a)$$

$$P_{ext} = P_{per} \quad (b) \quad (18)$$

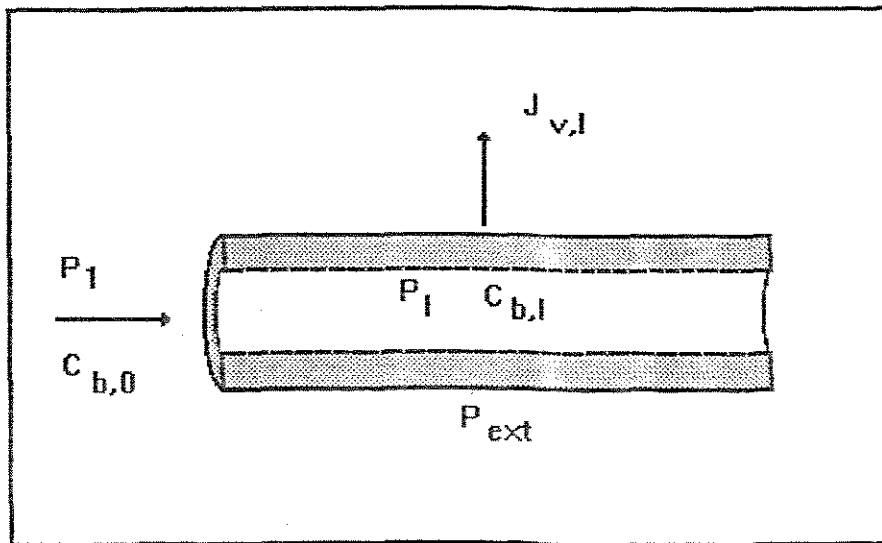


Figura III.1 - Esquema da ultrafiltração em um meio poroso cilíndrico

onde P_1 é a pressão de entrada no canal de fluxo, h_p é a perda de carga até o local do fluxo, Π_l é a pressão osmótica local e P_{per} é a pressão no lado do permeado. Considerando-se que a pressão osmótica fosse fornecida na forma da equação (7.a), e isolando-se a concentração local da parede $C_{w,l}$ da equação (6), tem-se que

$$C_{w,l} = C_{b,l} \cdot e^{J_{v,l}/k} \quad (19)$$

$$\Pi_1 = \sum_{i=1}^n a_i \left(C_{b,1} \cdot e^{J_{v,1}/k} \right)^i \quad (20)$$

Através das avaliações das equações (17) a (20), conclui-se que o fluxo pode ser dado pela resolução da equação matemática resultante da combinação das equações anteriores, ou seja,

$$J_{v,1} = \frac{(P_1 - h_p) - \sum a_i \left(C_{b,1} \cdot e^{J_{v,1}/k} \right)^i - P_{per}}{\mu \cdot R_m} \quad (21)$$

Apesar de ser uma equação de tamanho e complexidade considerável, a equação (21) pode ser resolvida utilizando-se um método numérico adequado, tendo sua precisão e rapidez obtidos através do auxílio computacional. É certo que parâmetros como a viscosidade, o coeficiente de transferência de massa, a perda de carga e a difusividade, que são funções de variáveis tais como concentração, temperatura, regime de escoamento, disposição geométrica, etc, necessitam ser estimadas através de correlações computacionalmente viáveis. A alternativa escolhida para se considerar a variável tempo foi a de se corrigir a concentração da corrente principal ($C_{b,0}$), na entrada do módulo, em intervalos determinados de tempo. Para que isto fosse feito, admitiu-se a hipótese de que a polarização de concentração fosse estabelecida de forma praticamente instantânea (ou seja, $\Delta t \gg t_{polarização}$) para cada nova concentração de entrada no módulo. Para tanto, a cada Δt , o volume de permeado foi obtido da seguinte expressão

$$V_{per} = \Delta t \cdot \int_0^1 J_{v,1} \cdot dA \quad (22)$$

Um módulo especial foi construído, de modo a se obter o fluxo em intervalos iguais do seu comprimento, como mostra a Figura III.2. A concentração foi corrigida com base na nova massa total dentro do sistema

$$C_{b,t+1} = \frac{M_{total\ inicial\ de\ Dextrana}}{M_{total\ inicial} - \rho_{\text{água}} \cdot V_{per}} \quad (23)$$

onde a concentração é dada em % p/p.

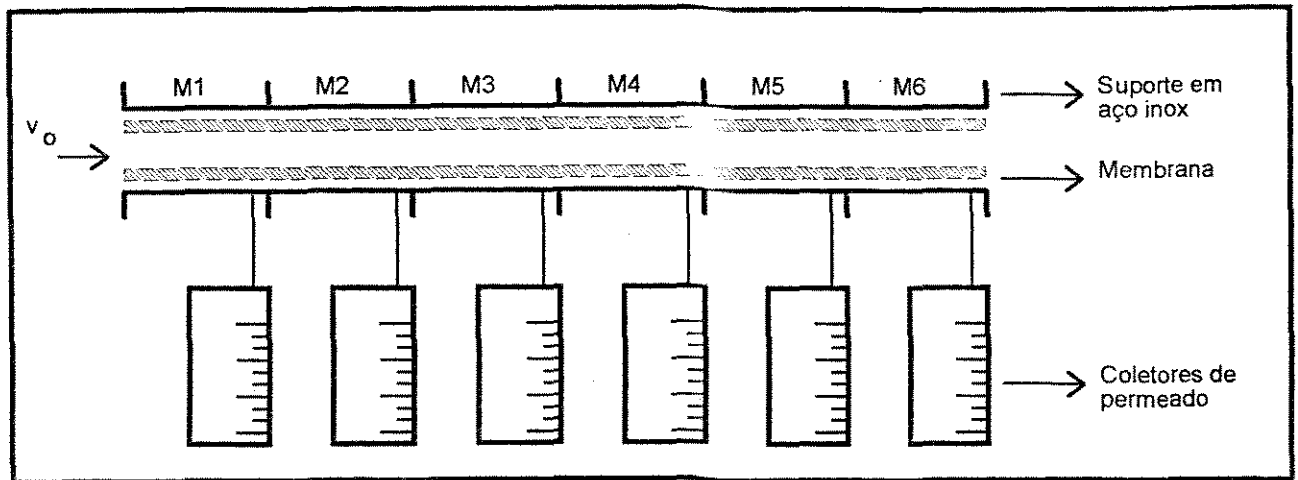


Figura III.2 - Esquema do módulo especial.

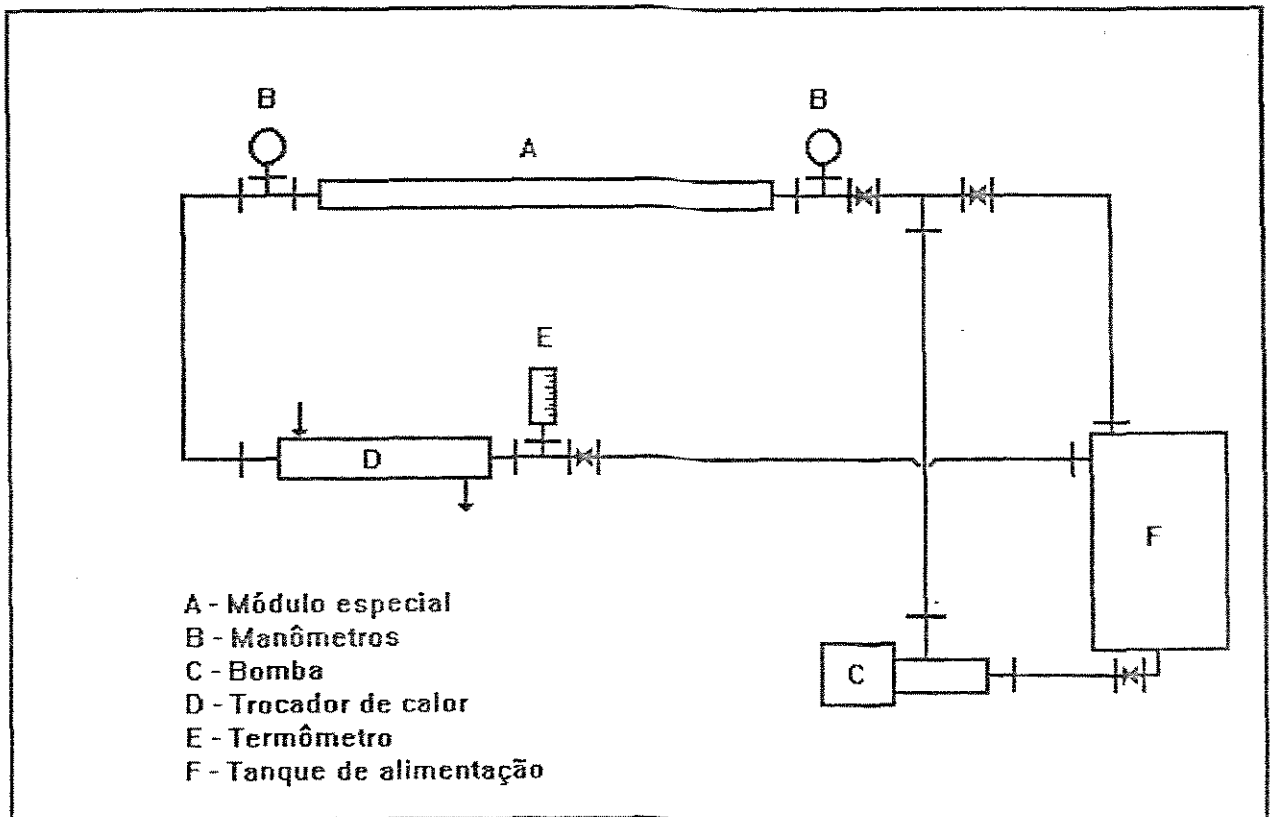


Figura III.3 - Esquema da montagem utilizada em laboratório.

III.1.1 - Densidade e Viscosidade da Solução

De acordo com Gill et alii[30], as soluções aquosas de Dextrana, a baixas concentrações, podem ser consideradas praticamente ideais, o que representa interações insignificantes entre os componentes, sendo desprezíveis variações de volume, evolução de calor de mistura etc. Para baixas concentrações (< 10 % p/p), a seguinte expressão se aplica[30]

$$\rho_{\text{sol}} = 997,98 + 3,884 \cdot C_{\text{sol}} \quad (24)$$

onde ρ_{sol} é densidade da solução (Kg/m^3) e C_{sol} é a concentração da solução (% p/p).

Para a viscosidade de soluções aquosas de Dextrana T20, Gill et alii[30] fornecem a seguinte fórmula para correlacionar os dados obtidos

$$\mu_{\text{sol}} = \mu_{\text{água}} \cdot \left[1 + 0,01 \cdot C_{\text{sol}} \cdot e^{(0,10475 \cdot C_{\text{sol}} - 1,21242)} \right] \quad (25)$$

onde μ_{sol} é a viscosidade da solução ($\text{Pa}\cdot\text{s}$) e $\mu_{\text{água}}$ é a viscosidade da água a 25 °C, sendo a equação válida para pressões menores que 0,5 MPa.

III.1.2 - Perda de Carga

Uma análise dimensional do escoamento em dutos fechados[31], mostra que a perda de carga pode ser dada por

$$h_l = \frac{\Delta P}{\rho \cdot g} = 2 \cdot f_f \cdot \frac{L}{d} \cdot \frac{v^2}{g} \quad (26)$$

onde h_l é a perda de carga (Pa/Kg/m^3), ΔP é a diferença de pressão entre os dois pontos (Pa), ρ é a densidade do fluido escoante (Kg/m^3), g é o fator de conversão dimensional ($= 1 \text{ Kg}\cdot\text{m/s}^2/\text{N}$), f_f é o fator de fricção de Fanning (adimensional), L é a distância entre os dois pontos (m), d é o diâmetro do canal de escoamento (m) e v é a velocidade de escoamento (m/s). Rearranjando-se a equação (26), pode-se obter a perda de carga diretamente em termos da pressão, ou seja,

$$h_p = \Delta P = 2 \cdot f_f \cdot \rho \cdot \frac{L}{d} \cdot v^2 \quad (27)$$

O fator de fricção de Fanning, na região de regime laminar ($\text{Re} \leq 2.300$), pode ser obtido pela seguinte expressão[31]

$$f_f = 16/\text{Re} \quad (28)$$

Para o regime de transição ($2.300 < \text{Re} < 3.000$), ele pode ser obtido pela seguinte expressão empírica[32]

$$\frac{1}{\sqrt{f_f}} = 4 \cdot \log \frac{d}{e} + 2,28 - 4 \cdot \log \left(4,67 \cdot \frac{d/e}{\text{Re} \cdot \sqrt{f_f}} + 1 \right) \quad (29)$$

onde e = rugosidade relativa da parede do duto e para regime turbulento ($Re > 3.000$) por [33]

$$\frac{1}{\sqrt{f_f}} = 4 \cdot \log \frac{d}{e} + 2,28 \quad (30)$$

III.1.3 - O Coeficiente de Transferência de Massa

O coeficiente de transferência de massa, k_c , pode ser obtido de correlações empíricas relacionando os adimensionais de Sherwood, Reynolds e Schmidt. No caso da Dextrana, que se trata de moléculas grandes e de difusividade relativamente baixa, o número de Sherwood pode ser dado por[33]

$$Sh = \frac{k_c \cdot d}{D_{AB}} = 0,0096 \cdot Re^{0,913} \cdot Sc^{0,346} \quad (31)$$

onde $Re = \rho v d / \mu$, $Sc = \mu / \rho D_{AB}$, k_c é o coeficiente de transferência de massa (m/s), d é o diâmetro do tubo (m) e D_{AB} é a difusividade do soluto (m^2/s). Os limites para a validade da equação são $400 < Sc < 100.000$ e $1000 < Re < 70.000$.

A difusividade da Dextrana em água, para soluções diluídas, pode ser obtida da seguinte relação empírica [34]

$$D_{AB} = 9,44 \times 10^{-10} \cdot M_w^{-0,32} \quad (32)$$

onde D_{AB} é a difusividade da Dextrana em água (m^2/s) e M_w é o peso molecular da Dextrana (Kgmol/Kg), a $P < 10$ bars e $T = 25$ °C.

III.1.4 - A Pressão Osmótica

Em trabalho experimental, Jonsson[5] determinou a pressão osmótica da Dextrana T20. Acima de uma concentração de 20 % p/p a pressão osmótica sofre um aumento violento. A dependência da pressão osmótica com a concentração pode ser expressa por uma expansão do virial em três termos, da seguinte maneira

$$\Pi = 0,1116 \cdot C - 0,00491 \cdot C^2 + 0,000257 \cdot C^3 \quad (33)$$

onde Π é a pressão osmótica (Atm) e C é a concentração da solução (% p/p).

III.2 - Montagem Experimental

Através da Figura III.3 pode-se observar o esquema da montagem utilizada na obtenção de dados experimentais. Todos os componentes da tubulação foram confeccionados em aço inox AISI 316. O envoltório desenvolvido para conter a membrana, cujo esquema foi apresentado na Figura III.2, foi subdividido em seis partes, de igual tamanho, de modo a se ter seis seções para coleta de permeado. O módulo utilizado foi uma membrana tubular CARBOSEP M5 (10.000 D), de óxido de zircônio suportado por uma matriz grafitica, com 1,2 m de comprimento e diâmetro interno de 6 mm. A bomba utilizada foi uma bomba centrífuga com capacidade máxima de 450 l/h a 3,5 bars de pressão de recalque. Durante os experimentos, a temperatura no sistema foi controlada e observada por um termômetro inserido na linha, e as pressões antes e depois do módulo foram registradas em indicadores visuais (manômetros de diafragma).

Após cada teste, a membrana foi enxaguada com água pura deionizada por trinta minutos, sofrendo um posterior processo de limpeza com solução de hipoclorito de sódio 5% p/p por mais trinta minutos, e novamente enxaguada com água deionizada por mais trinta minutos, recuperando então o fluxo original.

III.3 - Simulação do Processo

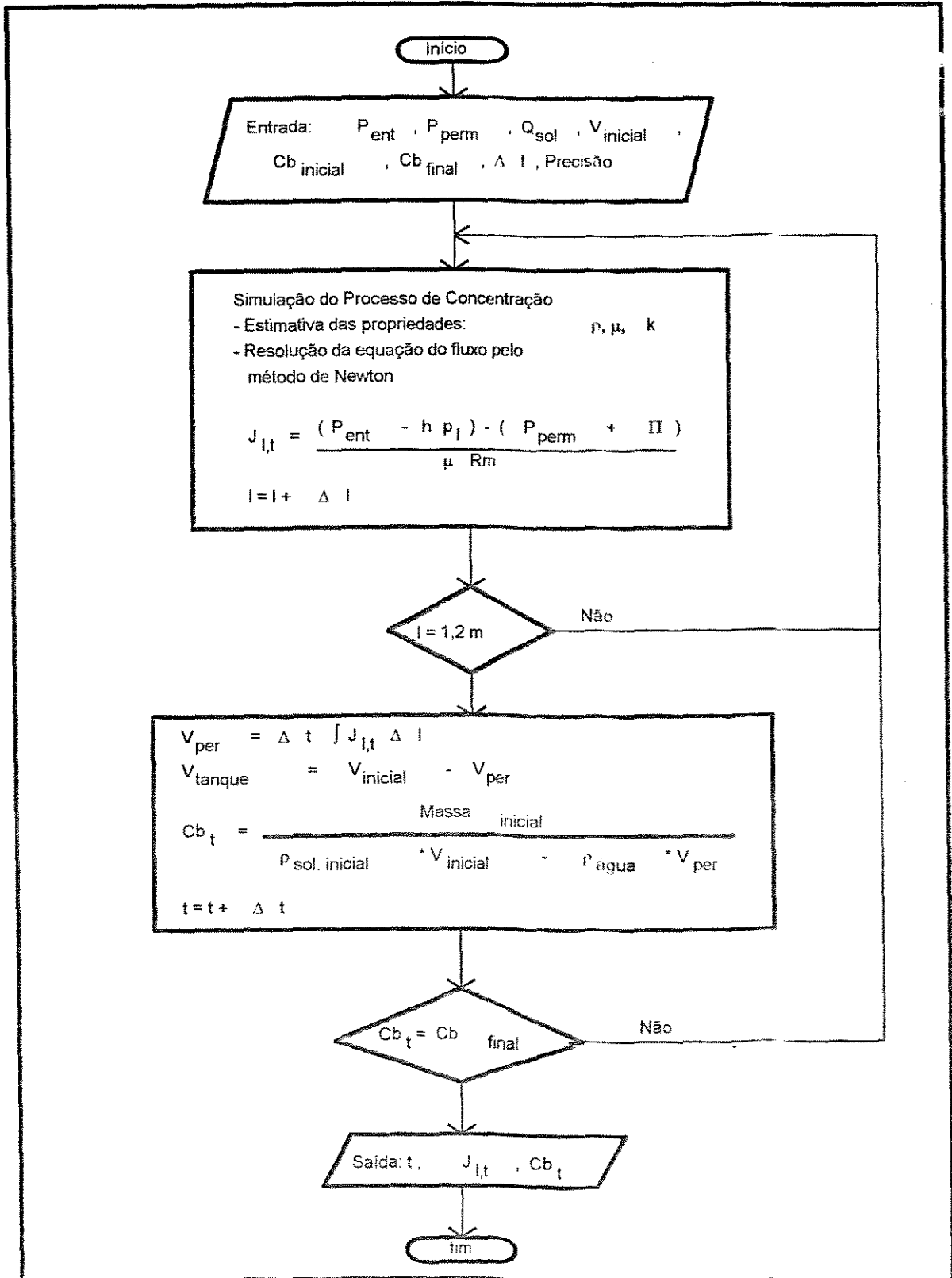


Figura III.4 - Fluxograma para simulação do processo de concentração.

A Figura III.4 apresenta o fluxograma para o processo de concentração de Dextrana T20. Os dados de entrada são fornecidos de acordo com a necessidade das condições que se deseja simular. Num primeiro momento, todas as propriedades necessárias aos cálculos são estimadas através das equações convenientes. A unidade de subrotinas FUNSIN (confira-se o Apêndice B) fornece todas as funções necessárias para o cálculo de tais propriedades. A densidade, por exemplo, é calculada utilizando-se a equação (24), a viscosidade pela equação (25), o coeficiente de transferência de massa pela equação (31), a pressão osmótica pela equação (33) e assim por diante, utilizando-se das equações descritas anteriormente.

O fluxo, em cada secção da membrana (Δl), é obtido através da resolução da equação (21) pelo método de Newton-Raphson[36]. O volume de permeado, a cada Δt , é obtido integrando-se o fluxo ao longo da membrana, utilizando-se para tanto, a regra de Simpson para integração numérica[37].

Capítulo IV - Resultados e Discussão

IV.1 - O Fluxo da Água Pura

A Figura IV.1 apresenta os PWF's para as três diferentes pressões de entrada utilizadas nos experimentos (confira-se o Apêndice A para os valores dos resultados). Como pode ser visto na figura, os valores experimentais e simulados se ajustam excelentemente. Isto é devido simplesmente ao fato de que o valor da resistência hidráulica da membrana (R_m) foi obtido através dos valores médios dos fluxos e quedas de pressão relativos aos seis sub-módulos ($R_{m\text{médio}} = 9,8 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$). A queda de pressão, ao longo do comprimento do módulo tubular, leva em consideração a rugosidade do duto (equações 29 e 30), que por sua vez também foi obtida dos valores experimentais.

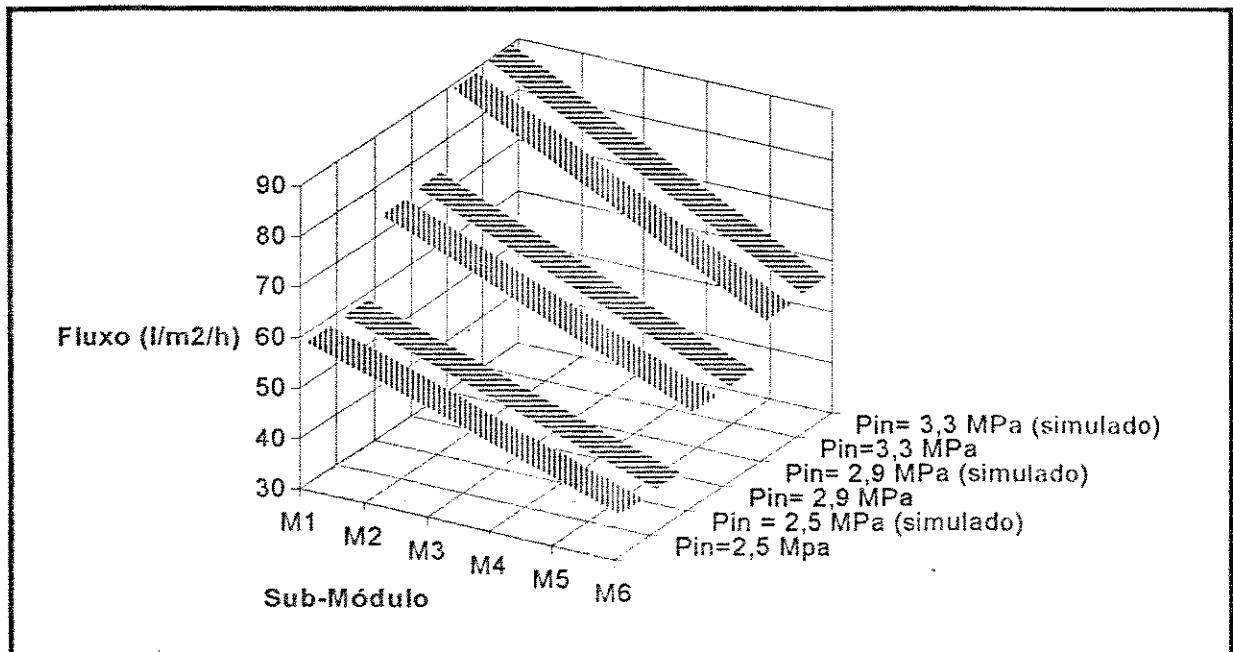


Figura IV.1 - Os fluxos de água pura para as diferentes pressões de entrada utilizadas nos experimentos. Valores experimentais e simulados para temperatura de operação de 25 °C.

O desvio médio de 0,5 % entre valores experimentais e simulados pode ser atribuído ao erro resultante do método de integração utilizado para se obter os valores simulados dos fluxos[37].

No programa SIMULTRA (Apêndice B), os fluxos da água pura (PWF) são calculados a partir da unidade FUNSIM, através da subrotina SementeFluxo, que após calcular estes valores, utiliza-os como valores iniciais para o cálculo dos fluxos das soluções. Estes fluxos, por sua vez, são avaliados para cada intervalo de tempo Δt e utilizados posteriormente como valores "semente" para o cálculo dos fluxos posteriores, o que assegura uma conversão relativamente mais rápida da rotina de Newton responsável pelo cálculo dos fluxos.

IV.2 - Os Fluxos das Soluções de Dextrana T20

Como foi dito anteriormente, o programa SIMULTRA, através da unidade FUNSIM, fornece as estimativas das propriedades das soluções de Dextrana T20 (ρ , μ , k etc). De posse destas propriedades, os fluxos para os sub-módulos são calculados a cada Δt , considerando-se a perda de carga (h_p) até a posição do referente fluxo. Portanto, devido às diferentes ΔP 's, o fluxo apresenta um perfil bem definido ao longo do módulo tubular.

Foram realizados testes em quatro níveis de concentração de alimentação (1, 3, 5 e 7 % p/p) e em três níveis de pressão de entrada no módulo (2,5, 2,9, e 3,3 Bar). Os resultados experimentais são mostrados nas Figuras IV.2, IV.3 e IV.4.

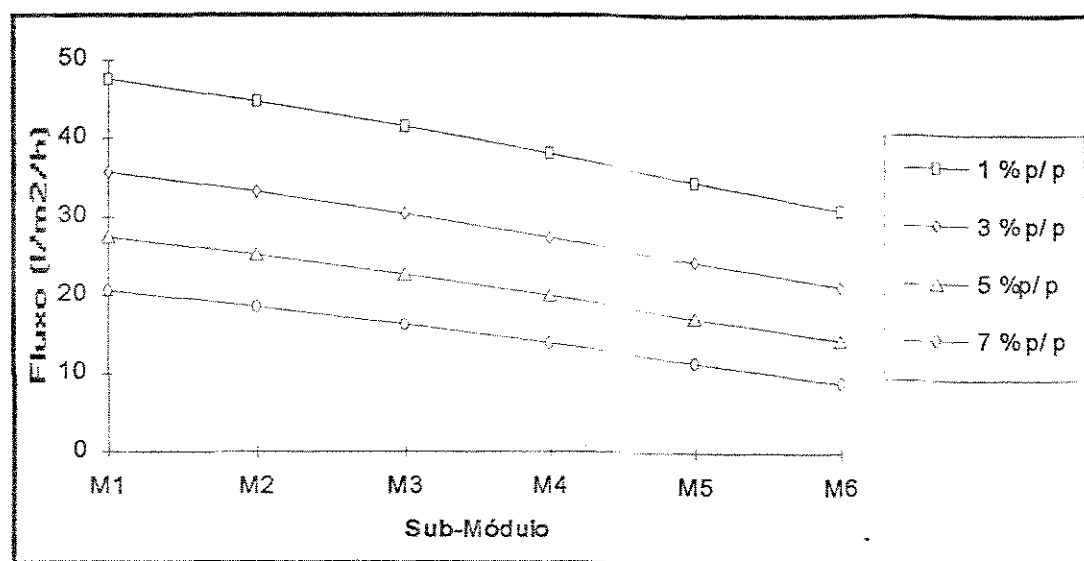


Figura IV.2 - Valores dos fluxos (em $l/m^2/h$) experimentais obtidos com a pressão de 2,5 Bar para a entrada do módulo.

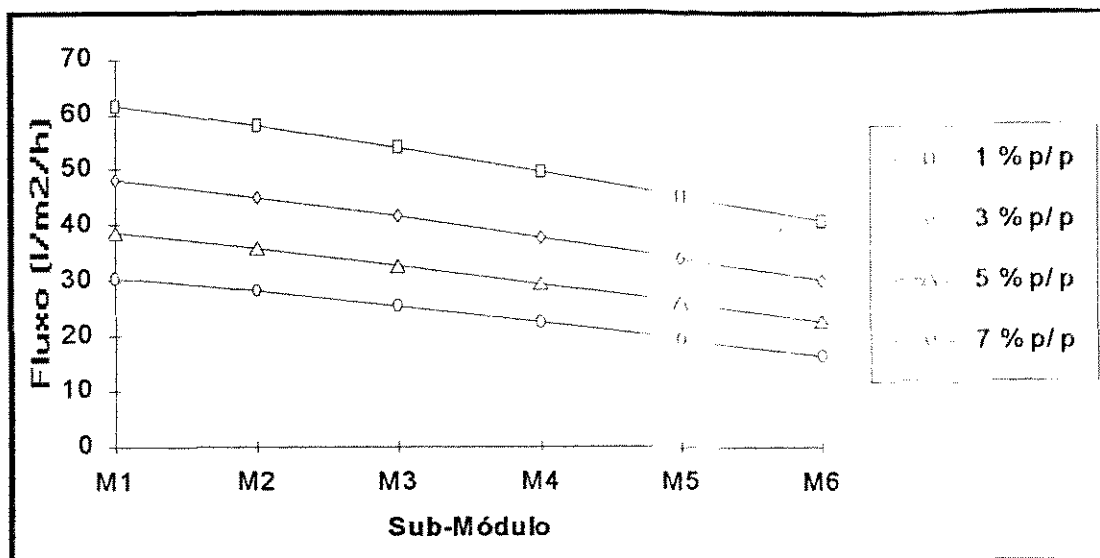


Figura IV.3 - Valores dos fluxos (em $l/m^2/h$) experimentais obtidos com a pressão de 2,9 Bar na entrada do módulo.

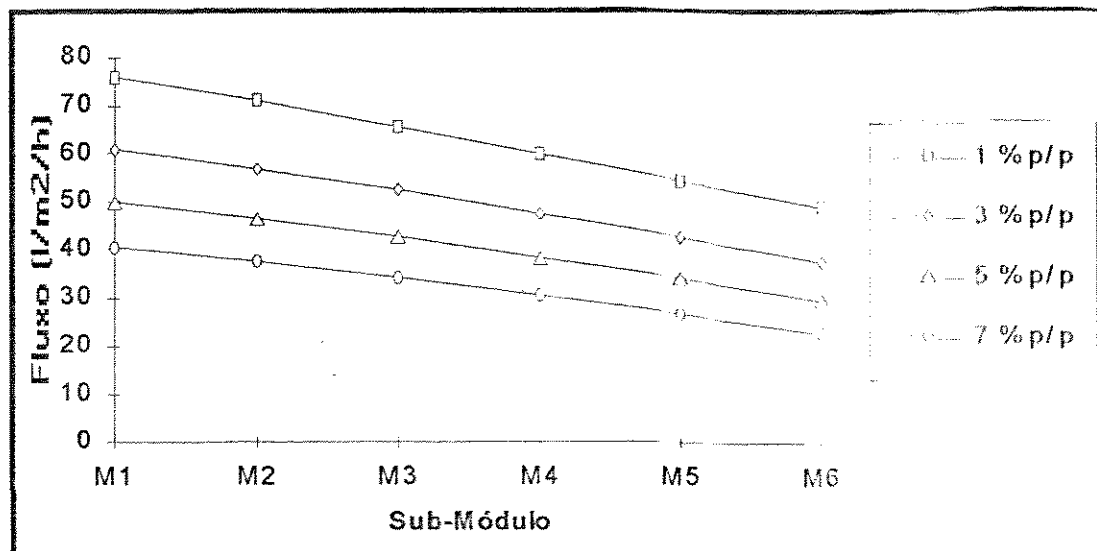


Figura IV.4 - Valores dos fluxos (em $l/m^2/h$) experimentais obtidos com a pressão de 3,3 Bar na entrada do módulo.

Estes valores de fluxo foram extraídos da média dos valores obtidos a 15, 30 e 45 minutos de operação, para cada sub-módulo, de maneira a assegurar que os dados fossem obtidos em regime estacionário de transferência de massa. Os valores simulados para as mesmas situações são apresentados nas Figuras IV.5 a IV.7.

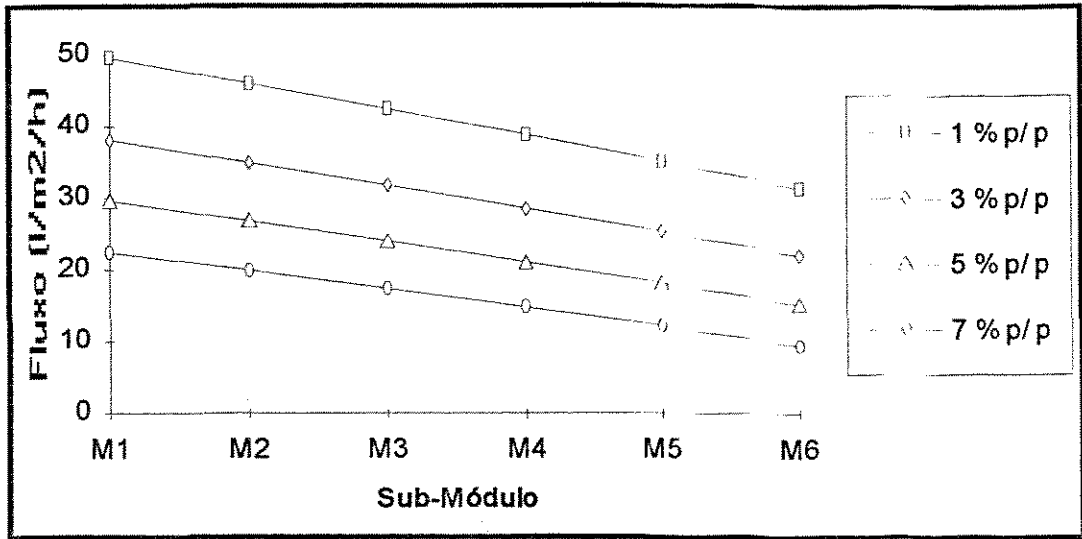


Figura IV.5 - Valores dos fluxos (em $l/m^2/h$) simulados obtidos com a pressão de 2,5 Bar para a entrada do módulo.

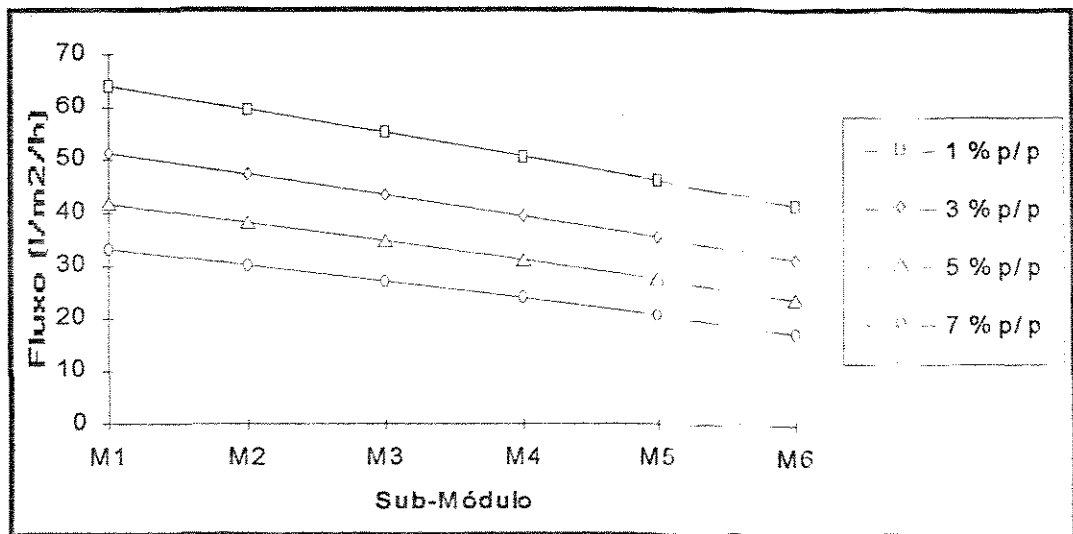


Figura IV.6 - Valores dos fluxos (em $l/m^2/h$) simulados obtidos com a pressão de 2,9 Bar para a entrada do módulo.

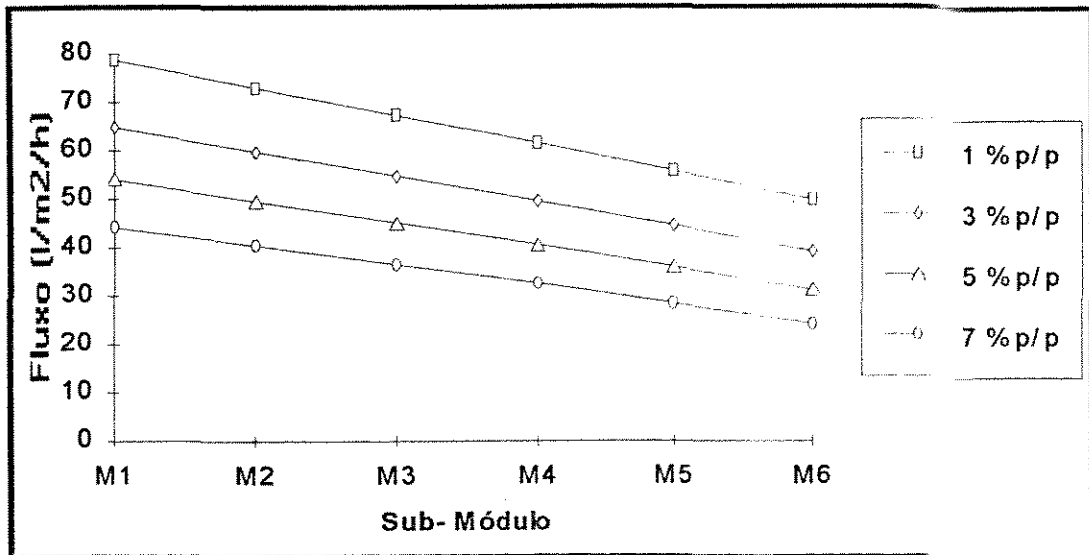


Figura IV.7 - Valores dos fluxos (em $l/m^2/h$) simulados obtidos com a pressão de 3,3 Bar para a entrada do módulo.

Como se pode notar, com excessão da diferença entre os valores obtidos, as curvas reais e simuladas se mostram bastante semelhantes. Uma comparação simultânea entre estes valores, cuja apresentação é feita através das Tabelas IV.1 a IV.3, permite notar diferentes desvios de fluxo, tanto em relação à concentração, quanto à posição do fluxo.

Tabela IV.1 - Desvios percentuais entre os valores de fluxo experimentais e simulados, à pressão de entrada de 2,5 Bar.

Concentração (% p/p)	M1	M2	M3	M4	M5	M6
0	0,67	0,50	0,50	0,50	0,52	0,71
1	4,20	2,79	2,19	2,05	2,00	1,78
3	6,60	5,14	4,50	4,38	4,32	4,04
5	8,16	6,62	6,05	5,81	5,81	5,54
7	9,12	7,58	6,92	6,76	6,74	6,51

Tabela IV.2 - Desvios percentuais entre os valores de fluxo experimentais e simulados, à pressão de entrada de 2,9 Bar.

Concentração (% p/p)	M1	M2	M3	M4	M5	M6
0	0,71	0,52	0,52	0,54	0,48	0,68
1	4,22	2,81	2,15	2,11	2,08	1,59
3	6,76	5,26	4,27	4,50	4,17	4,01
5	8,08	6,75	5,94	5,91	5,72	5,62
7	9,23	7,31	6,93	6,81	6,36	6,61

Tabela IV.3 - Desvios percentuais entre os valores de fluxo experimentais e simulados, à pressão de entrada de 3,3 Bar.

Concentração (% p/p)	M1	M2	M3	M4	M5	M6
0	0,75	0,56	0,47	0,54	0,60	0,75
1	4,03	2,70	2,73	2,84	2,26	1,88
3	6,47	5,20	4,30	4,57	4,32	4,28
5	8,24	6,80	5,59	6,06	5,52	5,58
7	9,30	7,69	6,80	6,71	6,16	6,33

Como se pode notar, os valores de fluxo à concentração 0 % p/p são os mais próximos, apresentando desvios entre valores simulados e reais que não ultrapassam a 1 %, devido aos motivos apontados na seção anterior.

Com relação à concentração, nota-se que à medida que esta aumenta, o mesmo acontece com o desvio, que chega a um valor máximo na casa dos 9 %, no caso do sub-módulo 1. Esta relação desvio versus concentração pode, provavelmente, ser atribuída à influência da difusividade, pois é sabido que a difusividade, de um modo geral, diminui com o aumento da

concentração[35]. No caso deste trabalho, relaciona-se a difusividade apenas ao peso molecular da Dextrana T20 (equação (32)), admitindo-se a hipótese de que a mesma se mantém constante a variações da concentração. Isto provavelmente explica a variação ocorrida nos dados, e que aponta também a necessidade de uma relação mais completa para a difusividade que a dada pela equação (32).

No que diz respeito à posição do sub-módulo, nota-se que os maiores desvios ocorrem na região de entrada (sub-módulo 1). Isto é devido, provavelmente, ao regime de escoamento e às características da camada limite que ocorrem na região. Sabe-se que o escoamento, na região de entrada de uma tubulação ($L/d < 50$), não é um regime bem estabelecido[31], podendo apresentar características laminares ou de transição, mesmo estando o resto da tubulação sujeita ao regime de escoamento turbulento ($Re > 4.300$). Como o regime de escoamento afeta diretamente o coeficiente de transferência de massa, k (equação 31), o valor do fluxo será dependente do regime de escoamento em questão, aumentando à medida que se aumenta a velocidade (Re) da corrente principal. Com relação à camada limite de concentração, a mesma apresenta uma maior influência no fluxo onde o regime de escoamento da corrente principal é laminar, pois este regime de escoamento é incapaz de promover uma mistura tão vigorosa da solução quanto à que acontece onde o regime é turbulento e onde os efeitos de concentração de polarização são relativamente menores. Não se deve deixar de observar também, o erro inerente ao método numérico de integração de Simpson[37], utilizado para se obter o fluxo em cada sub-módulo.

IV.3 - Simulação de uma Operação de Concentração

Na tentativa de se reproduzir uma situação mais real, realizou-se uma operação de concentração. Partiu-se de uma solução de Dextrana T20, que foi concentrada durante aproximadamente três horas. A pressão de entrada no módulo foi de 2,5 Bar com uma vazão de operação de aproximadamente 327 l/h, com um volume total de solução de 5 litros. A mesma situação foi então simulada pelo programa SIMULTRA. Os resultados obtidos são apresentados na Figura IV.8, relacionando concentração versus tempo de operação.

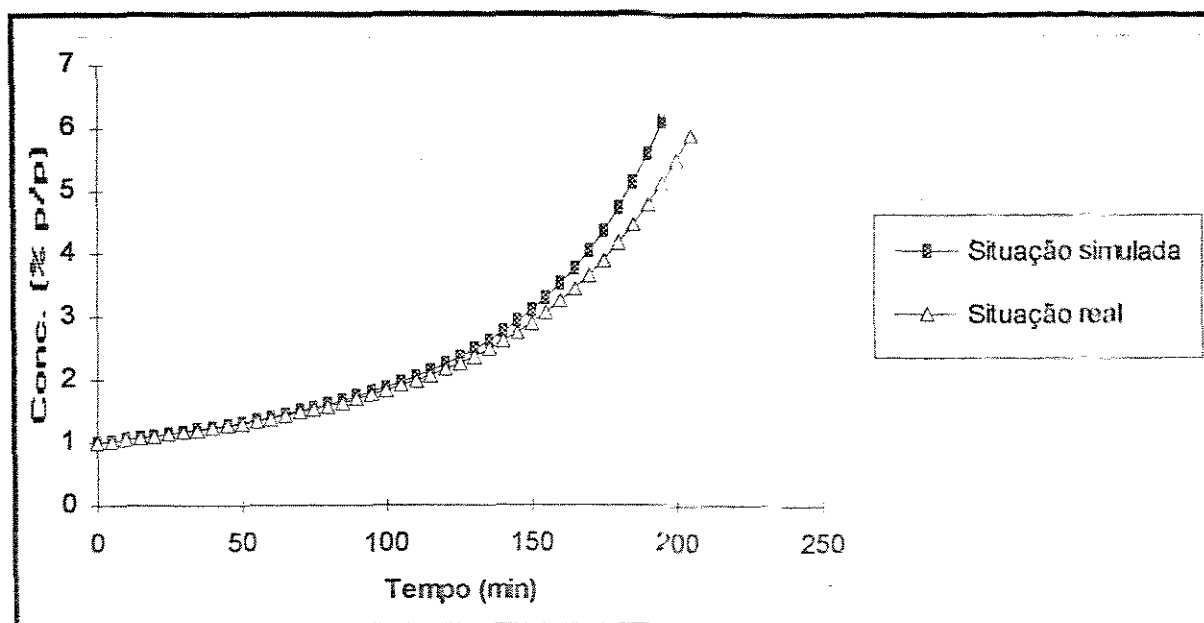


Figura IV.8 - Comparação entre valores reais e simulados para uma operação de concentração. Pressão de entrada no módulo de 2,5 Bar, vazão de operação de 327 l/h, concentração inicial de 1 % p/p e volume inicial de 5 litros.

Como pode ser observado, no estágio inicial da operação, a baixas concentrações (< 4% p/p), os valores simulados representam bem a situação real, devido às razões apresentadas na seção anterior deste capítulo. À medida que a concentração aumenta, cresce também a diferença entre os valores reais e simulados, de modo que se pode observar que o tempo necessário para se

obter uma determinada concentração será subestimado pelo programa, isto porque os valores de fluxo obtidos através da simulação são maiores que os valores reais (Seção IV.2). Portanto, a diferença entre o tempo real e o tempo estimado pelo programa, para se atingir uma determinada concentração final, será maior para maiores concentrações finais desejadas.

Capítulo V - Conclusão

De um modo geral, pode ser dito que o trabalho realizado cumpriu seu objetivo maior, que foi o de introduzir o assunto e permitir um melhor entendimento do processo de UF, proporcionando um ponto de partida em trabalhos futuros dentro do Departamento de Ciência e Tecnologia dos Materiais da FEQ-UNICAMP.

Especificamente falando, o objetivo inicial de se obter um modelo mais genérico para o processo de UF demonstrou dificuldades, isto porque a UF é um processo de separação que envolve muitas particularidades, apresentando mais exceções do que regras propriamente ditas. Por este motivo, optou-se trabalhar, a princípio, com uma solução estudo mais simples, no caso, as soluções de Dextrana T20, evitando-se casos mais complicados. Porém, não se descarta aprimoramentos futuros, envolvendo casos mais complicados, que provavelmente virão à luz com a aquisição de melhores conhecimentos na área.

O modelo adotado neste trabalho, baseado na lei de Darcy para o escoamento em leitos porosos, foi relativamente satisfatório, destacando-se o excelente ajuste a baixas concentrações ($< 4\%$ p/p) para o caso estudo em questão. Este fato pôde ser evidenciado através dos resultados obtidos, ficando bem claro através da Figura IV.8. Porém, com o aumento da concentração, o modelo deixou claro as suas falhas. A análise dos resultados mostrou a necessidade de se levantar relações mais precisas para se estimar as propriedades envolvidas no processo. Por exemplo, a difusividade das moléculas de Dextrana em solução aquosa, que por se tratar de moléculas relativamente grandes, sofre alterações significativas com o aumento da concentração da solução. Cabe ressaltar que o valor estimado da difusividade também influencia o coeficiente de transferência de massa, que terá o seu valor comprometido por esta estimativa errônea. Propriedades como ρ , μ e pressão osmótica são mais confiáveis, pois as relações que expressam as mesmas foram tratadas e confirmadas em trabalhos já publicados em literatura especializada. O valor de R_m , além de fornecido pelo fabricante das membranas, foi confirmado

através de experimentos no laboratório. O mesmo pode ser dito a respeito da rugosidade específica da superfície da membrana.

O programa SIMULTRA foi concebido de uma forma simples e demonstrou uma velocidade de cálculo relativamente rápida. Além disto, possui uma certa flexibilidade que permite uma rápida modificação, caso se queira trabalhar com uma outra solução. Para tanto, basta que se introduza na unidade FUNSIM as relações que descrevem as propriedades desta solução. O programa também permite a avaliação de comportamento do processo para vários módulos de ultrafiltração funcionando em paralelo.

Capítulo VI - Sugestões

Fica como sugestão a trabalhos futuros pontos como a tentativa de uma solução mais genérica para o problema, como o desenvolvimento de um modelo mais abrangente. Este modelo deverá ser capaz de descrever a influência, sobre o fluxo, de parâmetros importantes, tais como a natureza química da membrana, as interações soluto/membrana e solvente/membrana, e as características de separação das membranas. A tentativa na obtenção de tal modelo poderá se feita, caso possível, através de uma análise simultânea das equações diferenciais envolvendo conservação de massa, energia e quantidade de movimento, podendo-se utilizar, para o tratamento do sistema de equações resultante, o método da colocação ortogonal [27, 28].

Para tanto, esforços deverão ser despendidos no sentido de analisar, experimentalmente, as interações entre as membranas e os componentes da solução. Além deste ponto, deverão ser levantadas e analisadas as características de separação destas membranas, dando atenção necessária às curvas de partição para substâncias de interesse, com por exemplo, proteínas, fármacos, poluentes industriais etc.

Apêndice A - Resultados Experimentais e Simulados

Tabela A.1 - Valores experimentais da resistência hidráulica da membrana, $\times 10^{12} \text{ m}^{-1}$.

R_{m1}	R_{m2}	R_{m3}	R_m médio
9,42	10,03	9,95	9,80

Tabela A.2 - Valores experimentais da rugosidade específica da parede da membrana, $\times 10^{-4} \text{ m}$.

e_1	e_2	e_3	e médio
1,82	1,97	1,91	1,90

Tabela A.3 - Valores experimentais de fluxo (em $\text{l/m}^2/\text{h}$), para pressão de entrada no módulo de 2,5 Bar e vazão de operação de 327,0 l/h .

Sub- módulo	M1				M2				
	Conc. (% p/p)	J_1	J_2	J_3	J médio	J_1	J_2	J_3	J médio
0		57,42	56,85	60,30	58,19	53,94	56,38	52,46	54,26
1		45,32	51,47	46,13	47,64	47,87	45,25	41,28	44,80
3		32,78	37,45	37,02	35,75	32,60	33,68	33,50	33,26
5		28,49	25,98	27,91	27,46	26,48	24,35	24,83	25,22
7		21,23	19,48	21,15	20,62	17,56	18,63	19,61	18,60

Sub- módulo	M3				M4				
	Conc. (% p/p)	J_1	J_2	J_3	J médio	J_1	J_2	J_3	J médio
0		52,21	48,73	49,75	50,23	45,40	47,05	46,15	46,20
1		40,32	42,14	42,13	41,53	38,40	37,21	38,48	38,03
3		31,72	30,28	29,29	30,43	26,87	27,34	27,90	27,40
5		20,89	23,45	23,64	22,66	20,41	19,32	20,21	19,98
7		17,25	16,48	15,23	16,32	14,09	13,50	14,14	13,91

Tabela A.3 - continuação.

Sub- módulo	M5				M6			
	Conc. (% p/p)	J ₁	J ₂	J ₃	J médio	J ₁	J ₂	J ₃
0	41,90	42,58	42,00	42,16	38,31	39,75	36,12	38,06
1	35,33	34,07	34,04	34,48	31,25	29,40	32,23	30,96
3	25,59	24,35	23,05	24,33	20,74	21,98	21,09	21,27
5	16,92	17,31	17,40	17,21	14,85	15,31	13,16	14,44
7	10,99	12,06	11,21	11,42	9,01	8,32	9,40	8,91

Tabela A.4 - Valores experimentais de fluxo (em l/m²/h), para pressão de entrada no módulo de 2,9 Bar e vazão de operação de 364,86 l/h.

Sub- módulo	M1				M2			
	Conc. (% p/p)	J ₁	J ₂	J ₃	J médio	J ₁	J ₂	J ₃
0	74,25	73,19	73,72	73,72	68,60	69,11	68,78	68,83
1	62,45	61,30	60,99	61,58	58,31	58,60	57,33	58,08
3	47,26	48,29	48,69	48,08	44,29	45,69	45,20	45,06
5	37,99	39,01	38,77	38,59	35,80	35,08	36,67	35,85
7	29,85	31,05	30,39	30,43	29,05	28,80	26,69	28,18

Sub- módulo	M3				M4			
	Conc. (% p/p)	J ₁	J ₂	J ₃	J médio	J ₁	J ₂	J ₃
0	62,99	64,28	64,19	63,82	59,08	58,60	58,66	58,78
1	55,02	54,28	52,88	54,06	50,12	49,99	48,84	49,65
3	40,99	41,89	42,25	41,71	36,85	36,89	39,66	37,80
5	31,79	32,80	33,84	32,81	27,85	29,90	30,57	29,44
7	26,04	26,01	24,15	25,40	23,44	21,60	22,34	22,46

Tabela A.4 - continuação.

Sub- módulo	M5				M6			
	Conc. (% p/p)	J ₁	J ₂	J ₃	J médio	J ₁	J ₂	J ₃
0	52,66	53,01	55,73	53,80	49,01	48,70	48,33	48,68
1	47,62	44,29	43,72	45,21	41,27	40,39	41,16	40,94
3	33,99	34,59	33,60	34,06	29,56	30,33	30,71	30,20
5	27,47	25,73	24,98	26,06	23,09	22,50	22,18	22,59
7	20,35	20,41	17,74	19,50	16,25	15,96	16,78	16,33

Tabela A.5 - Valores experimentais de fluxo (em l/m²/h), para pressão de entrada no módulo de 3,3 Bar e vazão de operação de 412,36 l/h.

Sub- módulo	M1				M2			
	Conc. (% p/p)	J ₁	J ₂	J ₃	J médio	J ₁	J ₂	J ₃
0	88,99	89,79	88,43	89,04	83,12	82,58	82,76	82,82
1	76,04	76,32	74,92	75,76	70,96	71,30	71,25	71,17
3	59,92	61,20	61,52	60,88	57,21	56,41	56,99	56,87
5	50,68	50,00	48,99	49,89	47,02	46,80	45,62	46,48
7	41,09	40,60	39,57	40,42	38,25	37,32	37,14	37,57

Sub- módulo	M3				M4			
	Conc. (% p/p)	J ₁	J ₂	J ₃	J médio	J ₁	J ₂	J ₃
0	77,06	76,99	75,42	76,49	69,85	70,32	69,95	70,04
1	65,34	66,21	65,10	65,55	60,03	59,79	59,73	59,85
3	53,08	52,05	52,40	52,51	48,57	44,93	48,94	47,48
5	41,96	42,80	43,61	42,79	39,05	38,05	37,77	38,29
7	35,70	33,91	33,14	34,25	31,14	31,08	29,37	30,53

Tabela A.5 - continuação.

Sub- módulo	M5				M6			
	Conc. (% p/p)	J ₁	J ₂	J ₃	J médio	J ₁	J ₂	J ₃
0	64,11	64,01	62,71	63,61	57,82	57,33	56,24	57,12
1	54,80	53,96	54,74	54,50	49,22	48,36	49,27	48,95
3	43,09	42,50	42,30	42,63	38,11	36,97	37,78	37,62
5	34,99	34,20	33,02	34,07	30,18	29,73	28,74	29,55
7	26,16	27,02	27,19	26,79	22,99	23,01	22,25	22,75

Tabela A.6 - Valores simulados de fluxo (em l/m²/h), para pressão de entrada no módulo de 2,5 Bar e vazão de operação de 327,0 l/h.

Conc. (% p/p)	M1	M2	M3	M4	M5	M6
0	58,58	54,53	50,48	46,43	42,38	38,33
1	49,64	46,05	42,44	38,81	35,17	31,51
3	38,11	34,97	31,80	28,60	25,38	22,13
5	29,70	26,89	24,03	21,14	18,21	15,24
7	22,50	20,01	17,45	14,85	12,19	9,49

Tabela A.7 - Valores simulados de fluxo (em l/m²/h), para pressão de entrada no módulo de 2,9 Bar e vazão de operação de 364,86 l/h.

Conc. (% p/p)	M1	M2	M3	M4	M5	Mo
0	74,24	69,19	64,15	59,10	54,06	49,01
1	64,18	59,71	55,22	50,70	46,15	41,59
3	51,33	47,43	43,49	39,50	35,48	31,41
5	41,71	38,27	34,76	31,18	27,55	23,86
7	33,24	30,24	27,16	23,99	20,74	17,41

Tabela A.8 - Valores simulados de fluxo ($\text{cm}^3/\text{m}^2/\text{h}$), para pressão de entrada no módulo de 3,3 Bar e vazão de operação de 412,36 l/h.

Conc. (% p/p)	M1	M2	M3	M4	M5	M6
0	89,71	83,28	76,85	70,42	63,99	57,56
1	78,81	73,09	67,34	61,55	55,73	49,87
3	64,82	59,83	54,77	49,65	44,47	39,23
5	54,00	49,64	45,18	40,61	35,95	31,20
7	44,18	40,46	36,58	32,58	28,44	24,19

Apêndice B - Programa de Simulação

B.1 - O Programa SIMULTRA

Program SIMULTRA; {Simulacao do processo de ultrafiltracao em modulos tubulares de membranas minerais a temperatura de 25 C}

Uses Crt, Funsim;

Const

densagua=998.2; {Densidade da agua, Kg/m3}
 viscagua=909.25e-6; {Viscosidade da agua, Pa*s}
 Rm= 9.8e12; {Resistencia especifica da membrana, m-1}
 Pi=3.14159265;
 d=0.006; {Diametro da membrana tubular}
 L=1.20; {Comprimento da membrana tubular}
 Difusividade=3.9687e-11; {Difusividade da dextrana T20, m2/s}
 temperatura=25; {Temperatura de operacao, C}
 delta_l=0.05; {Intervalo de calculo do fluxo, m}

Var

nunteste: String[3];
 decisao: Integer;
 Pressao_in, Pressao_per, temp_oper, vaz_oper, nmod, volume_inicial,
 conc_inicial, conc_final, delta_t, precisao: Real;

 delta_P: Array[0..24,0..90] of Real;
 Fluxmod: Array[1..6,0..90] of Real;
 volume_total: Array[0..90] of Real;
 comp: Array[0..24] of Real;
 Fluxo_Semente: Array[0..24] of Real;

Procedure Enterdata; {Entrada de dados necessarios}

Begin {Enterdata}

```

Clrscr;
Write ('Forneca o numero codigo da simulacao: ');
Readln (nunteste);
Write ('Forneca a pressao de entrada no modulo, em bars: ');
Readln (Pressao_in);
Write ('Forneca a pressao de saida do permeado, em bars: ');
Readln (Pressao_per);
Write ('Forneca a vazao de operacao, em l/h: ');
Readln (vaz_oper);
Write ('Forneca o numero de modulos utilizados, em paralelo: ');
Readln (nmod);
Write ('Forneca o volume a ser tratado, em l: ');
Readln (volume_inicial);
Write ('Forneca o valor inicial da concentracao de dextrana, em % p/p: ');
Readln (conc_inicial);
Write ('Forneca o valor final desejado de concentracao, em % p/p: ');
Readln (conc_final);
Writeln ('Forneca o valor do intervalo de tempo para a correcao');
Write ('da concentracao no tanque de alimentacao, delta t em minutos: ');
Readln (delta_t);
Write ('Entre c/ o valor de precisao para o calculo do fluxo (m3/m2/s)');
Readln (precisao);
Pressao_in:= Pressao_in*1e5;    {Pressoes convertidas de Bar p/ Pa}
Pressao_per:= Pressao_per*1e5;
temp_oper:= temperatura + 273.15; {de graus C para K}
Vaz_oper:= (Vaz_oper*2.7778e-7)/nmod; {de l/h para m3/s}
volume_inicial:=volume_inicial/1000; {de l para m3}
delta_t:= delta_t*60;          {de min para s}

End; {Fim Enterdata}

```

```

Procedure Solve_Fluxo;

```

```

{Determina o valor do fluxo, em funcao da posicao, e o valor do fluxo
total, em funcao do tempo. Todos os valores obtidos serao armazenados
em arquivos de dados apropriados.}

```

Var

```

deltafluxo, conc_tanque, volume_tanque, Funcao, k, Pressao_osm,
Perda_de_carga, Funcaodx, Fluxodx, Derivada, h, modulo1, modulo2,
modulo3, modulo4, modulo5, modulo6, tempo, P1, P2: Real;
Cb: Array[0..90] of Real;
comp: Array[0..24] of Real;
Fluxo: Array[0..24,0..90] of Real;
t, x, m, y: integer;

```

Procedure Display_Data; {Mostra os dados de saida na tela}

Var

```

temposc, volumesc, concsc: Real;

```

Begin

```

Writeln ('*** Simulacao - Resultados ***');
temposc:= tempo/60;
volumesc:= volume_tanque*1000;
concsc:= Cb[t];
Write ('Tempo, (sec) ');
Write ('Volume(t), (l) ');
Writeln ('Conc.(t), (% p/p) ');
Write (temposc:13:4);
Write (Volumesc:15:4);
Writeln (concsc:18:6);
modulo1:= Fluxmod[1,t]*3.6e6;
modulo2:= Fluxmod[2,t]*3.6e6;
modulo3:= Fluxmod[3,t]*3.6e6;
modulo4:= Fluxmod[4,t]*3.6e6;
modulo5:= Fluxmod[5,t]*3.6e6;
modulo6:= Fluxmod[6,t]*3.6e6;
Writeln ('Fluxos(t), (l/m2/h) ');
Write (' Modulo 1');
Write (' Modulo 2');
Write (' Modulo 3');

```



```

Write (' Modulo 4');
Write (' Modulo 5');
Writeln (' Modulo 6');
Write (modulo1:9:5);
Write (modulo2:9:5);
Write (modulo3:9:5);
Write (modulo4:9:5);
Write (modulo5:9:5);
Writeln (modulo6:9:5);
writeln;

```

```
End; {Fim Display_Data}
```

```
Procedure OpDatArq; {Abre arquivo texto, para relatorio da simulacao}
```

```
Const
```

```

dv='b:.';
nome1='STST';
ext='.DAT';
nome2='GRTST';

```

```
Var
```

```

arq1: Text;
arq2: text;
Dp1, Dp2, Dp3, Dp4, Dp5, Dp6: Real;
y: integer;

```

```
Begin
```

```

Vaz_oper:=Vaz_oper/2.7778e-7;
Temp_oper:=Temp_oper-273.15;
Assign(arq1,dv+nome1+nunteste+ext);
Rewrite(arq1);
Writeln(arq1,'*** Teste de Simulacao numero ',nunteste,' ***');
Writeln(arq1,'');
Writeln(arq1,'Pressao de entrada: ',Pressao_in:10:2,' Pa');
Writeln(arq1,'Pressao do permeado: ',Pressao_per:10:2,' Pa');

```

```

Writeln(arq1,'Concentracao inicial de Dextrana: ',conc_inicial:5:2,
' % p/p');
Writeln(arq1,'Concentracao final desejada: ',conc_final:5:2,' % p/p');
Writeln(arq1,'Vazao de operacao: ',vaz_oper:6:2,' l/h');
Writeln(arq1,'Temperatura de operacao: ',temp_oper:6:2,' C');
volume_inicial:=volume_inicial*1000;
Writeln(arq1,'Volume inicial a ser tratado: ', volume_inicial:5:2,' l');
Writeln(arq1,'Precisao para o calculo dos fluxos: ',precisao,
' m3/m2/s');
Writeln(arq1,' ');
Writeln(arq1,' ');
Writeln(arq1,'Valores dos fluxos p/ os modulos, dados em l/m2/h');
Writeln(arq1,' ');
Write(arq1,'Tempo(min) ');
Write(arq1,' ');
Write(arq1,'Cb(t), (% p/p)');
Write(arq1,' ');
Writeln(arq1,'Volume(l) ');

```

For y:=0 to (t-1) Do

Begin

```

tempo:=(y*delta_t)/60;
volume_total[y]:=volume_total[y]*1000;
Write(arq1,tempo:9:2);
Write(arq1,' ');
write(arq1,Cb[y]:13:4);
Write(arq1,' ');
writeln(arq1,volume_total[y]:10:4);

```

End;

For y:=0 to (t-1) Do

Begin

```

tempo:=(y*delta_t)/60;

```

```

modulo1:= Fluxmod[1,y]*3.6e6;
modulo2:= Fluxmod[2,y]*3.6e6;
modulo3:= Fluxmod[3,y]*3.6e6;
modulo4:= Fluxmod[4,y]*3.6e6;
modulo5:= Fluxmod[5,y]*3.6e6;
modulo6:= Fluxmod[6,y]*3.6e6;
Write(arq1,tempo:5:2);
Write(arq1,' ');
Write(arq1,modulo1:5:2);
Write(arq1,' ');
Write(arq1,modulo2:5:2);
Write(arq1,' ');
Write(arq1,modulo3:5:2);
Write(arq1,' ');
Write(arq1,modulo4:5:2);
Write(arq1,' ');
Write(arq1,modulo5:5:2);
Write(arq1,' ');
Writeln(arq1,modulo6:5:2);

```

End;

```

Writeln(arq1,' ');
Writeln(arq1,' ');
Write(arq1,'t(m) ');
Write(arq1,' ');
Write(arq1,' Dp m1 ');
Write(arq1,' ');
Write(arq1,' Dp m2 ');
Write(arq1,' ');
Write(arq1,' Dp m3 ');
Write(arq1,' ');
Write(arq1,' Dp m4 ');
Write(arq1,' ');
Write(arq1,' Dp m5 ');
Write(arq1,' ');
Writeln(arq1,' Dp m6 ');

```

For y:=0 to (t-1) Do

Begin

```

tempo:=(y*delta_t)/60;
Dp1:=(delta_P[0,y] + delta_P[4,y])/2;
Dp2:=(delta_P[4,y] + delta_P[8,y])/2;
Dp3:=(delta_P[8,y] + delta_P[12,y])/2;
Dp4:=(delta_P[12,y] + delta_P[16,y])/2;
Dp5:=(delta_P[16,y] + delta_P[20,y])/2;
Dp6:=(delta_P[20,y] + delta_P[24,y])/2;
Write(arq1,tempo:5:2);
Write(arq1,');
Write(arq1,Dp1:8:2);
Write(arq1,');
Write(arq1,Dp2:8:2);
Write(arq1,');
Write(arq1,Dp3:8:2);
Write(arq1,');
Write(arq1,Dp4:8:2);
Write(arq1,');
Write(arq1,Dp5:8:2);
Write(arq1,');
WriteLn(arq1,Dp6:8:2);

```

End;

Close(arq1);

Assign(arq2,dv+nome2+nunteste+ext);

Rewrite(arq2);

For y:=0 to (t_1) Do

Begin

```

Tempo:=(t*delta_t)/60;
Dp1:=(delta_P[0,y] + delta_P[4,y])/2;
Dp2:=(delta_P[4,y] + delta_P[8,y])/2;
Dp3:=(delta_P[8,y] + delta_P[12,y])/2;

```

```

Dp4:=(delta_P[12,y] + delta_P[16,y])/2;
Dp5:=(delta_P[16,y] + delta_P[20,y])/2;
Dp6:=(delta_P[20,y] + delta_P[24,y])/2;
modulo1:= Fluxmod[1,y]*3.6e6;
modulo2:= Fluxmod[2,y]*3.6e6;
modulo3:= Fluxmod[3,y]*3.6e6;
modulo4:= Fluxmod[4,y]*3.6e6;
modulo5:= Fluxmod[5,y]*3.6e6;
modulo6:= Fluxmod[6,y]*3.6e6;
Write(arq2,tempo:8:2);
Write(arq2,' ');
Write(arq2,Cb[t]:4:2);
Write(arq2,' ');
Write(arq2,modulo1:9:4);
Write(arq2,' ');
Write(arq2,modulo2:9:4);
Write(arq2,' ');
Write(arq2,modulo3:9:4);
Write(arq2,' ');
Write(arq2,modulo4:9:4);
Write(arq2,' ');
Write(arq2,modulo5:9:4);
Write(arq2,' ');
Write(arq2,modulo6:9:4);
Write(arq2,' ');
Write(arq2,Dp1:10:4);
Write(arq2,' ');
Write(arq2,Dp2:10:4);
Write(arq2,' ');
Write(arq2,Dp3:10:4);
Write(arq2,' ');
Write(arq2,Dp4:10:4);
Write(arq2,' ');
Write(arq2,Dp5:10:4);
Write(arq2,' ');
Write(arq2,Dp6:10:4);
WriteLn(arq2,' ');

```

End;

Close(arq2);}

End; {Fim OpDatArq}

Begin

deltafluxo:=precisao;

conc_tanque:= conc_inicial;

Cb[0]:= conc_inicial;

t:=0;

volume_tanque:= volume_inicial;

volume_total[0]:=volume_inicial;

tempo:= 0;

For x:=0 to 24 Do

comp[x]:= x*delta_l;

While conc_tanque < conc_final Do

Begin

comp[0]:= 0.001;

For x:=0 to 24 Do

Begin

Fluxo[x,t]:=Fluxo_Semente[x];

Funcao:=1;

While ABS(Funcao) > Precisao Do

Begin

```

k:= kc(vaz_oper,Cb[t],comp[x]);
Pressao_osm:= Pr_osmotica(k,Fluxo[x,t],Cb[t]);
Perda_de_carga:= hploss(vaz_oper,Cb[t],comp[x]);
P1:= Pressao_in - Perda_de_carga - Pressao_osm;
P2:= Pressao_per;
Funcao:= ((P1-P2)/(Viscagua*Rm))-Fluxo[x,t];
Fluxodx:= Fluxo[x,t] + deltafluxo;
Pressao_osm:= Pr_osmotica(k,Fluxodx,Cb[t]);
P1:= Pressao_in - Perda_de_carga - Pressao_osm;
Funcaodx:= ((P1-P2)/(Viscagua*Rm))-Fluxodx;
Derivada:= (Funcaodx - Funcao)/deltafluxo;
Fluxo[x,t]:= Fluxo[x,t] - (Funcao/Derivada);

```

```
End;
```

```

Fluxo_semente[x]:= Fluxo[x,t];
delta_P[x,t]:=(P1-P2)/1e5;
{writeln('delta_P[x,t]=' ,delta_P[x,t]);}

```

```
End;
```

```
h:=Pi*d*delta_l;
```

```
Fluxmod[1,t]:=(h/3)*(Fluxo[0,t] + 4*Fluxo[1,t] + 2*Fluxo[2,t]
+ 4*Fluxo[3,t] + Fluxo[4,t])/(Pi*d*0.2);
```

```
Fluxmod[2,t]:=(h/3)*(Fluxo[4,t] + 4*Fluxo[5,t] + 2*Fluxo[6,t]
+ 4*Fluxo[7,t] + Fluxo[8,t])/(Pi*d*0.2);
```

```
Fluxmod[3,t]:=(h/3)*(Fluxo[8,t] + 4*Fluxo[9,t] + 2*Fluxo[10,t]
+ 4*Fluxo[11,t] + Fluxo[12,t])/(Pi*d*0.2);
```

```
Fluxmod[4,t]:=(h/3)*(Fluxo[12,t] + 4*Fluxo[13,t] + 2*Fluxo[14,t]
+ 4*Fluxo[15,t] + Fluxo[16,t])/(Pi*d*0.2);
```

```
Fluxmod[5,t]:=(h/3)*(Fluxo[16,t] + 4*Fluxo[17,t] + 2*Fluxo[18,t]
+ 4*Fluxo[19,t] + Fluxo[20,t])/(Pi*d*0.2);
```

```
Fluxmod[6,t]:=(h/3)*(Fluxo[20,t] + 4*Fluxo[21,t] + 2*Fluxo[22,t]
+ 4*Fluxo[23,t] + Fluxo[24,t])/(Pi*d*0.2);
```

```
Display_Data;
```

```
volume_tanque:= Volume_total[t] - ((Pi*d*0.2*delta_t)*(Fluxmod[1,t]
+ Fluxmod[2,t] + Fluxmod[3,t] + Fluxmod[4,t]
+ Fluxmod[5,t] + Fluxmod[6,t]))*nmod;
```

```
t:=t+1;
```

```
volume_total[t]:=volume_tanque;
```

```
Cb[t]:= (Volume_inicial*conc_inicial)/Volume_tanque;
```

```
Conc_tanque:=Cb[t];
```

```
tempo:= tempo + delta_t;
```

```
End;
```

```
OpDatArq;
```

```
End; {Fim Solve_Fluxo}
```

```
Procedure SementeFluxo; {Cria valores iniciais p/ o cauculo dos fluxos}
```

```
Var
```

```
  x: integer;
```

```
  P1, P2: Real;
```

```
Begin
```

```
  For x:=0 to 24 do
```

```
    Begin
```

```
      comp[x]:=x*delta_t;
```

```
      P1:= Pressao_in - hploss(vaz_oper,conc_inicial,comp[x]);
```

```
      P2:= Pressao_per;
```

```
      Fluxo_Semente[x]:= (P1 - P2)/(Viscagua*Rm);
```

```
    End;
```



```
End; {Fim SementeFluxo}
```

```
Begin
```

```
  Clrscr;  
  Gotoxy(1,70);  
  Writeln('Digite 1 para proceder com a simulacao ou');  
  Write('2 para terminar:');  
  decisao:=1;  
  While decisao=1 Do
```

```
    Begin
```

```
      Enterdata;  
      SementeFluxo;  
      Solve_Fluxo;  
      Gotoxy(1,70);  
      Writeln('Digite 1 para proceder com a simulacao ou');  
      Write('2 para terminar:');  
      Readln(decisao);
```

```
    End;
```

```
End.
```

B.2 - A Unidade FUNSIM

Unit FUNSIM;

Interface

Const

```
densagua=997.98;      {Densidade da agua, Kg/m3}
viscagua=909.25e-6;  {Viscosidade da agua, Pa*s}
Rm= 9.8e12;          {Resistencia especifica da membrana, m-1}
Pi=3.14159265;
d=0.006;             {Diametro da membrana tubular}
L=1.20;             {Comprimento da membrana tubular}
Difusividade=3.9687e-11; {Difusividade da dextrana T20, m2/s}
```

```
Function ViscSolucao (conc_V: Real):Real;
Function DensSolucao (conc_d: Real):Real;
Function Reynolds (Vazao_Re,conc_Re: Real):Real;
Function Schimidt (conc_Sc:Real):Real;
Function kc (vazao_k,conc_k,comp_k:Real):Real;
Function hploss (vazao_hp,conc_hp,comp_hp:Real):Real;
Function FFanning (vazao_FF,conc_FF:Real):Real;
Function Pr_Osmotica (k_Po,Fluxo_Po,conc_Po:Real):Real;
```

Implementation

```
Function ViscSolucao (conc_V: Real):Real; {Calcula a viscosidade da solucao, em Pas*s}
```

Const

```
Av1= 0.01;
Av2= 0.10475;
Av3= -1.21242;
```

Var

```
returnvalv: Real;
```

Begin

```

returnvalv:= ViscAgua*(1+Av1*conc_v*exp(Av2*conc_v+Av3));
ViscSolucao:= returnvalv;

```

```

End; {Fim ViscSolucao}

```

```

Function DensSolucao (conc_d: Real):Real;

```

```

  Var

```

```

    returnvald: Real;

```

```

  Begin

```

```

    conc_d:=conc_d/100;

```

```

    returnvald:= 997.98 + 3.884*conc_d;

```

```

    DensSolucao:= returnvald;

```

```

  End;

```

```

Function Reynolds (Vazao_Re,conc_Re: Real):Real; {Calcula o numero de
                                                    Reynolds}

```

```

  Var

```

```

    returnvalRe,

```

```

    veloc:    Real;

```

```

  Begin

```

```

    veloc:= Vazao_Re/(PI*SQR(d)/4);

```

```

    returnvalRe:= (DensSolucao(conc_Re)*veloc*d)/ViscSolucao(conc_Re);

```

```

    Reynolds:=returnvalRe;

```

```

  End; {Fim Reynolds}

```

```

Function Schimidt (conc_Sc:Real):Real; {Calcula o numero de Schimidt}

```

```

  Var

```

```

    returnvalSc: Real;

```

Begin

```
returnvalSc:= ViscSolucao(conc_Sc)/(DensSolucao(conc_Sc)*
    Difusividade);
```

```
Schimidt:= returnvalSc;
```

End; {Fim Schimidt}

Function kc (vazao_k,conc_k,comp_k:Real):Real; {Calcula o valor do coeficiente de transferencia de massa, em m/s}

Var

```
returnvalk,
```

```
Re,
```

```
Sc: Real;
```

Begin

```
Re:= Reynolds(vazao_k,conc_k);
```

```
Sc:= Schimidt(conc_k);
```

```
If Re < 1000 Then
```

```
Begin {Calculo de kc em regime de escoamento laminar}
```

```
returnvalk:= (1.62*Difusividade/d)*exp((1/3)*
    ln(Re*Sc*d/comp_k));
```

```
kc:= returnvalk;
```

```
End
```

```
Else
```

```
Begin {Calculo de kc em regime turbulento}
```

```
returnvalk:= 0.0096*(Difusividade/d)*(exp(0.913*ln(Re)))
    *(exp(0.346*ln(Sc)));
```

```
kc:= returnvalk;
```

End;

End; {Fim kc}

Function hploss (vazao_hp,conc_hp,comp_hp:Real):Real;
 {Calcula a perda de carga, em Pas}

Var

returnvalhp,

ff,

veloc_hp,

Re: Real;

Begin

veloc_hp:= vazao_hp/(PI*SQR(d)/4);

Re:= Reynolds(vazao_hp,conc_hp);

If Re < 2300 Then

ff:= 16/Re

Else

ff:= FFanning(Vazao_hp,conc_hp);

returnvalhp:= 2*ff*DensSolucao(conc_hp)*comp_hp*SQR(veloc_hp)/d;

hploss:= returnvalhp;

End; {Fim hploss}

Function FFanning (vazao_FF,conc_FF:Real):Real; {Calcula o fator de
 friccao Fanning p/ regime de
 transicao e turbulento}

Const

e=0.00019; {rugosidade especifica da superficie}

Const_FF= 0.434294482;

Var

returnval_FF,

Semente_FF,

```
Re_FF :Real;
```

```
Begin
```

```
Re_FF:= Reynolds(vazao_FF,conc_FF);
```

```
If Re_FF < 3000 Then {P/ regime de transicao}
```

```
Begin
```

```
returnval_FF:= exp(0.5*ln(1/(4*const_FF*ln(d/e) + 2.28)));
```

```
Semente_FF:=0;
```

```
While ABS(returnval_FF - Semente_FF) > 0.00001 Do
```

```
Begin
```

```
Semente_FF:=Returnval_FF;
```

```
returnval_FF:= exp(2*ln(1/(4*const_FF*ln(d/e) + 2.28  
- 4*const_FF*ln((4.67*(d/e)/(Re_FF*  
SQRT(Semente_FF)))+1))));
```

```
End;
```

```
FFanning:= returnval_FF;
```

```
End
```

```
Else {P/ regime turbulento}
```

```
Begin
```

```
returnval_FF:= exp(2*ln(1/(4*const_FF*ln(d/e) + 2.28)));
```

```
FFanning:= returnval_FF;
```

```
End;
```

```
End; {Fim FFanning}
```

```
Function Pr_Osmotica (k_Po,Fluxo_Po,conc_Po:Real):Real;
```

```
{Calcula a pressao osmotica da solucao,  
em Pas}
```

```
Const
```

```
A1_Po= 0.1116;
```

```
A2_Po= -0.00491;
```

```
A3_Po= 0.000257;
```

```
Var
```

```
Argumento_Po,
```

```
returnval_Po: Real;
```

```
Begin
```

```
Argumento_Po:= Conc_Po*exp(Fluxo_Po/k_Po);
```

```
returnval_po:= A1_Po*Argumento_Po + A2_Po*SQR(Argumento_Po) +  
A3_Po*exp(3*ln(Argumento_Po));
```

```
Pr_Osmotica:= returnval_Po*(1.013e5);
```

```
End; {Fim Pr_Osmotica}
```

```
End.
```

Referências Bibliográficas

- 1 - MAUBOIS, J. L.. Recent Developments of Ultrafiltration in Dairy Industries. In: E. Drioli e M. Nakagaki (eds), Membranes and Membrane Process, Plenum Press, New York, 1986, p.255-262.
- 2 - DARCY, H. P. G.. Les Fontaines Publiques de la Ville de Dijon, Victor Dalmont, Paris, 1856.
- 3 - KEDEM, O. e A. Katchalsky. Thermodynamic and Analysis of The Permeability of Biological Membranes to Non-Electrolytes. J. Chromatogr., (27): 229-246, 1958.
- 4 - SPIEGLER, K. S. e O. Kedem. Thermodynamic of Hyperfiltration (Reverse Osmosis): Criteria of Efficient Membranes. Desalination, (1):311-326, 1958.
- 5 - JONSSON, G.. Boundary Layer Phenomena During Ultrafiltration of Dextran and Whey Protein Solutions. Desalination, (51):61-77, 1984.
- 6 - WIJMANS, J. G., S. Nakao e A. C. Smolders. Flux Limitation in Ultrafiltration: Osmotic Pressure Model and Gel Layer Model. J. Membr. Sci., (20):115-124, 1984.
- 7 - JONSSON, G.. Characterization of Ultrafiltration Membranes: The Osmotic Pressure Model. In: G. Tragarh (ed), Proc. Conf. on Characterization of Ultrafiltration Membranes, Örenäs Slott, Studenlitteratur, Lund, 1988, p.125-140.
- 8 - BLATT, W. F. et alii. Solute Polarization and Cake Formation in Membrane Ultrafiltration: Causes, Consequences and Control Technics. In: J. E. Flinn (ed), Membrane Science and Technology, Plenum Press, New York, 1970, p.47-97.
- 9 - NAKAO, S. I., T. Nomura e S. Kimura. Characteristics of Macromolecular Gel Layer Formed on Ultrafiltration Tubular Membranes. AIChE J., (25):615-622, 1979.
- 10 - JONSSON, A. S. e G. Tragardh. Fundamental Principles of Ultrafiltration. Che. Eng. Process, (27):67-81, 1990.

- 11 - REIHANIAN, H. C., R. Robertson e A. S. Michaels. Mechanisms of Polarization and Fouling of Ultrafiltration Membranes by Proteins. J. Membr. Sci., (16):237-258, 1983.
- 12 - DEJARDIM, P et alii. Flow Rates of Solution Through Ultrafiltration Membranes Monitored by The Structure of Absorbed Flexible Polymers. In: A. R. Cooper (ed), Ultrafiltration Membranes and Applications, Plenum Press, New York, 1980, p.203-247.
- 13 - VILKER, V. L. et alii. Concentration Polarization in Protein Ultrafiltration. Part 1: An Optical Shadowgraph Technique for Measuring Concentration Profiles Near a Solution-Membrane Interface. AIChE J., (27):632-645, 1981.
- 14 - CHUDACEK, M. W. e A. G. Fane. The Dynamic of Polarization in Unstirred and Stirred Ultrafiltration. J. Membr. Sci., (9):145-160, 1984.
- 15 - ILIAS, S. e R. Gouind. Fouling of Thin-Channel and Tubular Membrane Modules by Dilute Suspensions. Sep. Sci. Technol., (23):1752-1771, 1988.
- 16 - FANE, A. G.. Ultrafiltration: Factors Influencing Flux and Rejection. In: R. J. Wakeman (ed), Progress in Filtration and Separation, Elsevier, Amsterdam, 1986, p.101-179.
- 17 - MICHAELS, A. S.. Ultrafiltration: an Adolescent Technology. CHEMTECH, (Jan):36-43, 1981.
- 18 - VAN DEN BERG, G. B., e C. A. Smolders. Flux Decline In Membrane Process. Filtr. Sep., (25):115-121, 1988.
- 19 - MATHIASSEN, E. e B. Sivik. Concentration Polarization and Fouling. Desalination, (35):59-103, 1980.
- 20 - TRAGARDH, G. (ed). Proc. Conf. on Characterization of Ultrafiltration Membranes, Örenäs Slott, Studenlitteratur, Lund, 1988.

- 21 - ERREDE, L. A. e P. D. Martinucci. Flow Rate of Water through Porous Membranes as Affected by Surface Modification on The Lower-Pressure Side of The Membrane. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., (19):573-580, 1980.
- 22 - FANE, A. G. et alii. The Effect of Surfactant Pretreatment on The Ultrafiltration of Proteins. Desalination, (53):37-55, 1985.
- 23 - JONSSON, A. S. et alii. Influence of pH and Surfactants on ultrafiltration Membranes During Treatment of Bleach Plant Effluent. Nordic Pulp Res. J., (3):159-165, 1988.
- 24 - FANE, A. G. et alii. The Effect of pH and Ionic Environment on Ultrafiltration of Protein Solution with Retentive Membranes. J. Membr. Sci., (16):195-210, 1983.
- 25 - HAYES, J. F. et alii. Studies on Whey Processing by Ultrafiltration. II - Improving Permeation Rates by Preventing Fouling. Aust. J. Dairy Technol., (Set):132-140, 1974.
- 26 - FORBES, F.. Considerations in The Optimisation of Ultrafiltration. Chem. Eng. (London), (Jan):29-34, 1972.
- 27 - VILLADSEN, J. V. e W. E. Stewart. Solution of Boundary-Value Problems by Orthogonal Collocation. Chem. Eng. Sci., (22):1483-1501, 1967.
- 28 - FINLAYSON, B. A.. Packed Bed Reactor Analysis by Orthogonal Collocation. Chem. Eng. Sci., (26):1081-1091, 1971.
- 29 - BIRD, R. B., W. E. Stewart e E. N. Lightfoot. Velocity Distributions with More Than One Variable, Cap. IV. In: Transport Phenomena, Wiley, New York, 1976, p. 123-152.
- 30 - GILL, W. N. et alii. Effect of Viscosity on Concentration Polarization in Ultrafiltration. AIChE J., (34):1563-1567, 1988.
- 31 - WELTY, J. R. et alii. Flow in Closed Conduits. In: Fundamentals of Momentum, Heat and Mass Transfer. 3^a ed., New York, John Wiley & Sons. 1984, p.202-222.

- 32 - HARRIOT, P. e R.M. Hamilton. Chem. Eng. Sci., (20):1073-1080, 1965.
- 33 - COLEBROOK, C. F.. J. Inst. Civil Engr. (London), (II):133-146, 1938.
- 34 - STANKOVIK, R. I. et alii. Study of Aqueous Dextran Solutions under High Pressures and Different Temperatures by Dynamic Light Scattering. Polymer, (32):235-240, 1991.
- 35 - WELTY, J. R. et alii. Convective Mass Transfer. In: Fundamentals of Momentum, Heat and Mass Transfer. 3^a ed., New York, John Wiley & Sons, 1984, p.589-628.
- 36 - BURDEN, R. L. e J.D Faires. Solutions of Equations in One Variable, Cap. II. In: Numerical Analysis, 3^a ed., Londres, PWS Publishers, 1985, p. 27-77.
- 37 - BURDEN, R. L. e J.D Faires. Numerical Differentiation and Integration, Cap. IV. In: Numerical Analysis, 3^a ed., Londres, PWS Publishers, 1985, p. 136-198.

Esta versão corresponde a redação final da Tese de Mestrado, defendida pelo Eng. Vladnilson Peter de Souza Ramos e aprovada pela Comissão Julgadora em 27 de junho de 1994.

Prof. Dr. Edison Bittencourt