

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

PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE  
MEMBRANAS POLIMÉRICAS MICROPOROSAS  
ASSIMÉTRICAS

FATIMA DE JESUS BASSETTI

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> LEILA PERES  
Orientadora

Prof. Dr. JOSÉ CARLOS CUNHA PETRUS  
Co-orientador

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia  
Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do  
título de DOUTOR EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Campinas - São Paulo  
Outubro/2002

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL  
SEÇÃO CIRCULANTE

UNIDADE	<u>Be</u>
Nº CHAMADA	<u>UNICAMP</u> <u>B294 p</u>
V	EX
TOMBO BC/	<u>53250</u>
PROC.	<u>124103</u>
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	<u>R\$ 11,00</u>
DATA	<u>23/04/03</u>
Nº CPD	

CM00182253-3

118 ID 289759

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

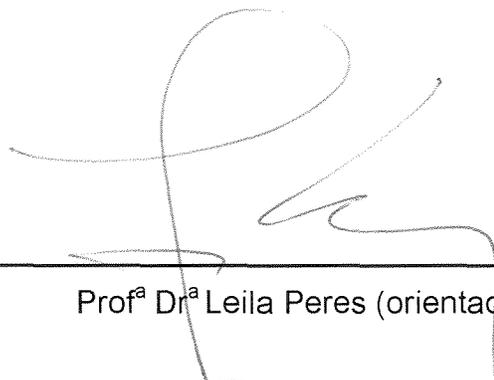
B294\$ p

Bassetti, Fatima de Jesus  
Preparação, caracterização e aplicação de membranas  
poliméricas microporosas assimétricas / Fátima de Jesus  
Bassetti. --Campinas, SP: [s.n.], 2002.

Orientadores: Leila Peres e José Carlos Cunha Petrus..  
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de  
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

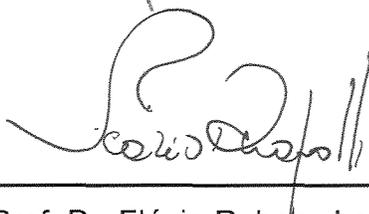
1. Membranas (Tecnologia). 2. Ultrafiltração. 3. Soro  
de queijo. 4. Polímeros de vinil. 5. Modelagem de dados.  
I. Peres, Leila. II. Petrus, José Carlos Cunha. III.  
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de  
Engenharia Química. IV. Título.

Tese de Doutorado defendida por Fatima de Jesus Bassetti e aprovada em 10 de outubro de 2002 pela Banca Examinadora constituída pelos Doutores:



---

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Leila Peres (orientadora)



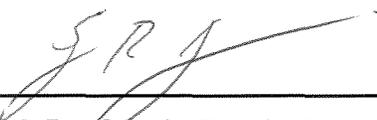
---

Prof. Dr. Flávio Rubens Lapolli (titular)



---

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Lucia Helena Innocentini Mei (titular)



---

Prof. Dr. Sergio Persio Ravagnani (titular)

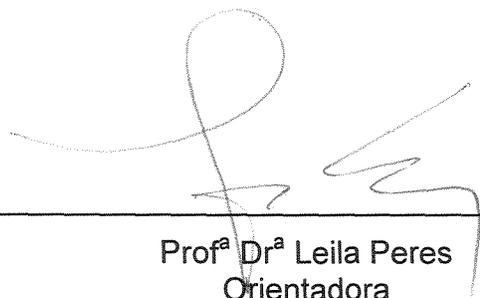


---

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Sueli Teresa Davantel de Barros (titular)

021.3538

Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado em Engenharia Química, defendida por Fatima de Jesus Bassetti e aprovada pela Comissão Julgadora em 10 de outubro de 2002.



---

Prof.ª Dr.ª Leila Peres  
Orientadora

**Aos meus pais,  
Mário Bassetti e  
Evangelina Borini Bassetti**

## AGRADECIMENTOS

Ao Departamento de Tecnologia de Polímeros da UNICAMP por me dar a oportunidade de fazer o Doutorado.

Ao Departamento de Engenharia Química e Alimentos/UFSC e ao LABSEM, por ter me concedido o espaço para realizar a parte experimental deste trabalho.

A Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Leila Peres, pela orientação, apoio, incentivo, confiança e amizade.

Ao Prof. Dr. José Carlos Cunha Petrus, pela orientação, apoio, sugestões, discussões na realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Marinho B. Quadri, por ceder o modelo matemático, e pela disponibilidade da orientação na aplicação, assim como na discussão dos resultados.

Ao Cefet-CM, por ter me liberado para a realização deste trabalho.

Aos Professores, Valdir Soldi e Alfredo T. Nunes Pires pelas sugestões dadas.

A Empresa de Laticínios Tirol LTDA, por fornecer o soro de queijo.

A BASF por fornecer o PVA.

Ao CNPQ pelo suporte financeiro desta pesquisa.

As pessoas amigas que me ajudaram de algum modo: Eunice, Cinthia, Giulliana, Marilda, Marcelo, João, Toni, Marquinho, Mires, Fernanda, Joelma, Luciene.

A todos meus amigos que me ajudaram a tornar a mais suave esta jornada, em especial a Rosângela, Deisi e Margareth.

Ao meu amigo Péricles Alves Medeiros, pelas fotos, traduções e por estar muito presente durante esta etapa da minha vida.

Aos meus pais e minha irmã Cida, que aceitaram com muita paciência a minha ausência.

## SUMÁRIO

<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	<b>ix</b>
<b>SUMÁRIO</b> .....	<b>xi</b>
<b>NOMENCLATURA</b> .....	<b>xv</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>xxi</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>7</b>
2.1 Processos de separação com membranas.....	7
2.1.1 Diferentes tipos de processos por membranas, suas características e aplicações .....	7
2.1.2 Membranas .....	10
2.1.2.1 Morfologia, configuração, seletividade e transporte.....	12
2.1.3 Caracterização das membranas assimétricas.....	15
2.1.3.1 Espessura.....	15
2.1.3.2 Porosidade e diâmetro dos poros .....	16
2.1.3.3 Massa molar média de corte.....	18
2.1.3.4 Permeabilidade da membrana.....	19
2.1.4 Fenômenos que influenciam o desempenho da membrana.....	22
2.1.4.1 Polarização por concentração .....	22
2.1.4.2 Formação da camada de gel .....	24
2.1.4.3 Colmatagem .....	25
2.1.4.4 “Fouling” .....	26
2.1.5 Parâmetros operacionais do processo de ultrafiltração por membranas .....	28
2.1.6 Materiais, mecanismos e técnica na preparação de membranas microporosas assimétricas.....	30
2.1.6.1 Materiais .....	30
2.1.6.2 Mecanismos e Técnica de Preparação de Membranas Microporosas Assimétricas.....	31
2.2 Aplicações relevantes da UF na valorização do soro de queijo e do álcool polivinílico (PVA) .....	41
2.2.1 Soro de queijo .....	41
2.2.1.1 Definição.....	41
2.2.1.3 Carga poluente e processos utilizados no tratamento e reaproveitamento do soro de queijo.....	42
2.2.1.4 Ultrafiltração do soro de queijo .....	44
2.2.1.5 Aplicações dos concentrados protéicos.....	49
2.2.2 Valorização do efluente de engomagem e desengomagem da indústria têxtil.....	50
2.2.2.1 Operações de engomagem e desengomagem do processo de produção têxtil.....	50
2.2.2.2 Remoção de gomas dos efluentes têxteis por UF .....	51
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>53</b>
3.1 Materiais .....	53
3.1.1 Materiais poliméricos.....	53
3.1.2 Reagentes e enzima .....	54

3.1.3 Soro de queijo .....	55
3.1.4 Dispositivos e equipamentos utilizados nos ensaios de ultrafiltração ...	55
3.1.5 Equipamentos utilizados na realização das análises físico-químicas....	58
3.2 Métodos .....	58
3.2.1 Preparação das membranas .....	58
3.2.2 Comportamento reológico das soluções poliméricas .....	60
3.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	60
3.2.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	61
3.2.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) .....	61
3.2.6 Ensaios de ultrafiltração .....	62
3.2.6.1 Ensaios em célula de filtração perpendicular .....	62
3.2.6.2 Ensaios em unidade piloto com filtração tangencial .....	63
3.2.7 Determinações analíticas dos concentrados e permeados .....	66
3.2.8 Viscosidade .....	67
3.2.9 Massa específica da partícula sólida.....	68
3.2.10 Limpeza e sanitização das membranas .....	68
3.2.11 Cálculo dos parâmetros para avaliação do desempenho e da eficiência do processo de ultrafiltração .....	69
3.2.12 Determinação dos raios aparentes médios dos poros das membranas .....	71
3.3 Modelo matemático utilizado .....	71
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>77</b>
4.1 Membranas de PVDF .....	77
4.1.1 Influência da concentração de LiCl na morfologia e no desempenho das membranas de PVDF .....	78
4.1.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	79
4.1.1.2 Análises de FTIR .....	81
4.1.1.3 Filtração de solução de BSA .....	83
4.1.2 Influência da Concentração de PVDF na Morfologia e Desempenho das Membranas .....	85
4.1.2.1 Microscopia eletrônica de varredura.....	86
4.1.2.2 Filtração com solução de BSA.....	87
4.1.3 Influência da Concentração de PVDF (comercial) na Morfologia e Desempenho das Membranas .....	88
4.1.3.1 Microscopia eletrônica de varredura.....	89
4.1.3.2 Filtração de solução de BSA .....	89
4.1.4 Efeito da Adição de Polietilenoglicol-PEG (35.000 g/gmol) na Morfologia e Desempenho das Membranas de PVDF .....	90
4.1.4.1 Microscopia eletrônica de varredura.....	91
4.1.4.2 Análises de FTIR .....	94
4.1.4.3 Filtração de solução de BSA .....	94
4.1.5 Efeito da Adição de PVAC na Morfologia e Desempenho das Membranas de PVDF .....	96
4.1.5.1 Microscopia eletrônica de varredura.....	97
4.1.5.2 Análises de DSC.....	99
4.1.5.3 Análises de FTIR .....	100
4.1.5.4 Filtração de solução de BSA .....	101
4.2 Membrana de PES .....	102

4.2.1	Influência da Concentração de PES nas Características Morfológicas e nas Propriedades Funcionais das Membranas .....	103
4.2.1.1	Microscopia eletrônica de varredura.....	103
4.2.1.2	Filtração de solução de BSA .....	105
4.2.2	Influência da Concentração de PVP (360.000 g/gmol) nas Características Morfológicas e nas Propriedades Funcionais das Membranas de PES .....	105
4.2.2.1	Microscopia eletrônica de varredura.....	107
4.2.2.2	Análises de FTIR .....	110
4.2.2.3	Filtração com solução de BSA.....	111
4.2.3	Influência da Massa Molar Média da PVP nas Características das Membranas de PES .....	113
4.2.3.1	Microscopia eletrônica de varredura.....	114
4.2.3.2	Análises de FTIR .....	115
4.2.3.3	Filtração de Solução de BSA.....	119
4.3	Raios Médios Aparentes dos Poros das Membranas .....	120
4.4	Aplicação das membranas.....	122
4.4.1	Solução de PVA .....	122
4.4.2	Soro de queijo .....	126
4.5	Ensaio consecutivos de ultrafiltração do soro de queijo com a membrana F3 e procedimento de limpeza .....	133
4.6	Varição nas condições operacionais para a solução de PVA .....	134
4.6.1	Influência da pressão no fluxo permeado.....	135
4.6.2	Influência da temperatura no fluxo permeado .....	137
4.6.3	Influência da velocidade tangencial no fluxo permeado .....	138
4.7	Influência do pH no fluxo permeado de soro .....	139
4.8	Varição nas Condições Operacionais com o Soro de queijo .....	142
4.8.1	Influência da Pressão no Fluxo Permeado.....	143
4.8.2	Influência da temperatura no fluxo permeado .....	144
4.8.3	Influência da velocidade tangencial no fluxo permeado .....	145
4.9	Modelagem .....	147
4.9.1	Parâmetros da modelagem .....	147
4.9.2	Resultados das simulações.....	149
4.9.2.1	Solução de PVA.....	150
4.9.2.2	Resultados das simulações com soro de queijo .....	153
<b>5.</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>159</b>
5.1	Sugestões e Recomendações para futuros trabalhos: .....	164
<b>6</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>167</b>
<b>ANEXO I</b>	.....	<b>177</b>
<b>ANEXO II</b>	.....	<b>179</b>
<b>ANEXO III</b>	.....	<b>180</b>

## NOMENCLATURA

<i>a</i>	Área útil da membrana [m <sup>2</sup> ]
<i>A</i>	Permeabilidade
BSA	Albumina do Soro Bovino
<i>C<sup>*</sup></i>	Concentração de soluto na interface camada de gel-solução [kg.m <sup>-3</sup> ]
<i>C<sub>b</sub></i>	Concentração de soluto na solução (fora da zona de polarização) [kg.m <sup>-3</sup> ]
<i>C<sub>c</sub></i>	Concentração de moléculas presentes no concentrado/retentado, [kg.m <sup>-3</sup> ]
<i>C<sub>g</sub></i>	Concentração de soluto junto à membrana (zona de polarização) [kg.m <sup>-3</sup> ]
<i>C<sub>i</sub></i>	Concentração inicial de solutos na solução de alimentação [kg.m <sup>-3</sup> ]
CMC	Carboximetil celulose
<i>C<sub>p</sub></i>	Concentração de soluto no permeado [kg.m <sup>-3</sup> ]
<i>C<sub>s</sub></i>	Concentração de soluto, no seio da solução [kg.m <sup>-3</sup> ]
<i>D</i>	Coefficiente de difusão do soluto [m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ]
<i>D<sub>AB</sub></i>	Coefficiente de difusão do soluto na solução [m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ]
<i>D. <math>\frac{dC}{dx}</math></i>	Fluxo de massa de soluto no sentido membrana solução [kg.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> ], [kg.h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> ]
<i>d<sub>h</sub></i>	Diâmetro hidráulico da célula de ultrafiltração [m]
<i>dL<sub>g</sub></i>	Incremento finito da espessura do gel [m]
DMA	Dimetilacetamida
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
<i>d<sub>p</sub></i>	Diâmetro de esfera [m]
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DSC	Calorimetria de Exploratória Diferencial
ED	Eletrodialise
FTIR	Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier

GPC	Cromatografia de Permeação em Gel
$J$	Fluxo permeado [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ], [ $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ ]
$J_C$	Fluxo de massa de soluto no sentido seio da solução [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ], [ $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ ]
$J_{C_p}$	Fluxo de massa de soluto que atravessa a membrana [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ], [ $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ ]
$J_p$	Densidade de fluxo de permeado [ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ]
$K=D/\delta$	Coeficiente de transferência de massa [ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ]
$K_m$	Coeficiente convectivo de transferência de massa [ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ]
$L_f$	Espessura efetiva da membrana [m]
$L_g$	Espessura efetiva da camada de gel [m]
$m$	Massa [kg]
$m_{am}$	Massa da amostra [g]
MET/TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV/SEM	Microscopia Eletrônica de Varredura
MF	Microfiltração
$m_{Tol}$	Massa do tolueno contido no picnômetro [g]
NF	Nanofiltração
NG	Nucleação e crescimento
NNC	Nitrogênio não-caséico
$N_{Re} = (v\rho d_h)/\mu_p$	Número de Reynolds
$N_{Sc} = \mu_p/(\rho D_{AB})$	Número de Schmidt
OI	Osmose Inversa
P	Pressão (Pa)
$p$ e $q$	Constantes a serem determinadas e que dependem das condições de operação - tipo de membrana empregada e solutos retidos
$p.a$	Padrão analítico
PA	Poliamida
PEG	Poli(etil)enoglicol
PEI	Poli(eter)imida
PES	Poli(eter)sulfona
PG	Permeação de Gases

pH	Potencial Hidrogeniônico
pl	Ponto Isoelétrico
PM	Peso Molecular
PV	Pervaporação
PVA	Poli(álcool vinílico)
PVAc	poli(acetato de vinila)
PVDF	poli(fluoreto de vinilideno)
PVP	Polivinilpirrolidona
$r$	Raio médio dos poros da membrana [m]
$R$	Retenção percentual do soluto [%]
$R_c$	resistência de colmatagem [ $m^{-1}$ ]
$R_{cl}$	Resistência de colmatagem limite para um tempo suficientemente grande [ $m^{-1}$ ]
$r_f$	Resistência específica da membrana [ $m^{-2}$ ]
$R_f$	Resistência da Membrana [ $m^{-1}$ ]
$R_g$	Resistência da camada de gel [ $m^{-1}$ ]
$r_g$	Resistência específica da camada de gel [ $m^{-2}$ ]
$R_m$	Resistência intrínseca da membrana [ $m^{-1}$ ]
$R_p$	Resistência da zona de polarização [ $m^{-1}$ ]
$r_s$	Raio médio do soluto [m]
SD	Decomposição espinodal
$S_v$	Superfície específica da partícula em relação ao seu volume [ $m^{-1}$ ]
T	Temperatura [ $^{\circ}C$ ]
$t$	tempo [s]
TAC	Triacetato de celulose
$T_g$	Temperatura de transição vítrea [ $^{\circ}C$ ]
THF	Tetrahidrofurano
UF	Ultrafiltração
V	velocidade média de escoamento [ $m.s^{-1}$ ]
$V_{am}$	Volume da amostra [ $cm^3$ ]
$V_p$	Volume do picnômetro [ $cm^3$ ]
$V_{Tol}$	Volume do tolueno contido no picnômetro [ $cm^3$ ]
$x$	Fração mássica de soluto presente na solução [ $kg.kg^{-1}$ ]

$\gamma$  Tensão interfacial

### Letras Gregas

$\Delta C$	Diferença de concentração [ $\text{kg.m}^{-3}$ ]
$\Delta\pi$	Diferença de pressão osmótica [Pa, bar]
$\Delta P$	Diferença de pressão [Pa, bar]
$\Delta V$	Diferença de potencial elétrico
$\Delta t$	Variação do tempo [h, s]
$\delta$	Espessura do filme estagnado [m]
$\varepsilon$	Porosidade do gel, adimensional
$\phi$	Esfericidade das partículas
$\dot{\gamma}$	Taxa de Cisalhamento [ $\text{s}^{-1}$ ]
$\tau$	Tortuosidade, adimensional
$\theta$	Ângulo de contato entre o líquido e a membrana
$\mu_p$	Viscosidade dinâmica do permeado [ $\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ]
$\rho$	Massa específica do permeado [ $\text{kg.m}^{-3}$ ]
$\rho_s$	Massa específica da partícula sólida [ $\text{kg.m}^{-3}$ ]
$\rho_{Tol}$	Massa específica do tolueno [ $\text{kg.m}^{-3}$ ]

## RESUMO

Primeiramente foi feita a preparação de membranas poliméricas microporosas assimétricas, através da técnica de inversão de fases. O poli(fluoreto de vinilideno)-PVDF foi utilizado puro, ou associado ao cloreto de lítio e a um dos seguintes aditivos poliméricos: poli(acetato de vinila)-PVAc ou polietilenoglicol – em diversas concentrações. A polietersulfona-PES também foi utilizada pura, ou associada à polivinilpirrolidona-PVP, de diversas massas moleculares médias: 10.000, 40.000 e 360.000 g/gmol, e em diversas concentrações. O solvente utilizado foi a N, N-dimetilformamida - DMF. A caracterização das soluções poliméricas e das membranas preparadas foi feita através das seguintes técnicas: Viscosimetria, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), e ensaios de permeabilidade à água e retenção de albumina de soro bovino (BSA). O aumento das concentrações dos polímeros base (PVDF ou PES), levou à formação de membranas de maior espessura, pele filtrante com menor diâmetro médio e/ou número de poros, subcamada com menores cavidades e maior região esponjosa. De um modo geral, aumento das concentrações dos aditivos LiCl, PEG e PVAc na solução polimérica de PVDF levou à formação de membranas de maior espessura, maior porosidade superficial, e subcamada com maiores cavidades e menores regiões esponjosas. O aumento da massa molecular média da PVP levou à formação de membranas mais espessas, com menor porosidade superficial e, menor permeabilidade.

A seguir, procedeu-se a seleção das melhores membranas preparadas, através da ultrafiltração de soro de queijo (pH 6,5) e de solução a 1,5% em massa, de poli(álcool vinílico) (PVA), sob as seguintes condições operacionais: temperatura de 50°C, pressão de 300 kPa e velocidades tangenciais de 0,64 m.s<sup>-1</sup> (soro) e 0,5 m.s<sup>-1</sup> (PVA). As membranas de melhor desempenho apresentaram um fluxo permeado no estado estacionário, de cerca de 40 kg.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup> para o soro de queijo e de 11 kg.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup> para a solução de PVA, compatíveis ou até superiores aos relatados na literatura, para aplicações semelhantes. A membrana **F3**

(16%PVDF/3%LiCl), selecionada entre as melhores, foi utilizada no estudo da influência da variação dos parâmetros operacionais: temperatura, pressão e velocidade tangencial, na ultrafiltração de soro de queijo e de solução a 0,8 % em massa de PVA. A temperatura e a velocidade tangencial foram os parâmetros que influenciaram mais fortemente na taxa de permeação.

Por último, aplicou-se um Modelo Matemático de Resistências em Série (membrana, colmatagem e camada de gel), na simulação do fluxo permeado, com a variação dos parâmetros operacionais, tanto do soro de queijo, quanto da solução de PVA e a comparação com as curvas experimentais obtidas. O modelo representou bem o efeito da variação dos parâmetros operacionais testados, no fluxo permeado para a solução de PVA. Para o soro de queijo, na maioria dos casos, o modelo também correspondeu muito bem ao fenômeno observado. A resistência da camada de gel, em comparação com as demais também calculadas, foi a grande responsável pelo declínio do fluxo permeado, tanto para o soro de queijo, quanto para a solução de PVA.

**Palavras chaves:** membranas assimétricas, ultrafiltração, soro de queijo, solução de PVA, modelagem.

## ABSTRACT

This work starts with the preparation of asymmetric microporous polymeric membranes through phase inversion technique by immersion-coagulation in the presence of a non-solvent. The poly(vinylidene fluoride)-PVDF was used pure or blended with lithium chloride and one of the following polymeric additives: poly(vinyl acetate)-PVAc or poly(ethylene glycol)-PEG, of various concentrations. The polyethersulfone -PES was also utilized pure or blended with polyvinylpyrrolidone-PVP of different average molecular weights such as: 10,000 40,000 and 360,000 g/gmol, in various concentrations. The solvent utilized in every case N,N-dimethylformamide- DMF. The characterization of the polymeric solutions and the prepared membranes was carried out through the following techniques: Viscosimetry, Electron Microscopy, Fourier Transformed Infra-Red Spectroscopy, Differential Scanning Calorimetry, and water permeability tests and retention of bovine serum albumin. An increase in base polymer concentrations (PVDF or PES) led to the formation of thicker membranes, filtering skins with smaller mean diameters and/or number of voids, smaller cavity sub-layers, larger spongy regions and, therefore, a lower permeability. In general, the increase in the concentrations of additives LiCl, PEG and PVAc concentrations, in the PVDF polymeric solution, led to thicker membranes formation, higher superficial porosity, larger cavity sub-layers and smaller spongy region. The PVP mean molecular weight increase resulted in thicker membrane formation with lower superficial porosity and permeability.

Afterwards, a selection of the best membranes prepared through ultrafiltration of whey (pH 6.5) and PVA 1.5 % wt solution was done. The operational conditions were: temperature of 50 ° C, pressure of 300 kPa and tangential velocities of 0.64 m.s<sup>-1</sup> (whey) and 0.50 m.s<sup>-1</sup> (PVA). The best performance membranes showed a steady state permeate flux of 40 kg.h<sup>-1</sup>.m<sup>2</sup> of whey and, 11 kg.h<sup>-1</sup>.m<sup>2</sup> of PVA solution. These figures are comparable with, and even higher than, those reported in the literature for similar applications. The F3 membrane (16%PVDF/3%LiCl), was selected as among the best ones to be used for the study of the influence of the operational parameters: temperature, pressure

and tangential velocity, for the ultrafiltration of cheese whey and PVA 0.8 % wt. solution. For both cheese whey and the PVA solution, the temperature and tangential velocity were the most influencing parameters on the permeating rate.

At last, a serial resistances mathematical model (membrane, fouling and gel layer) was tested for permeate flux simulation. Both the whey and PVA solution operational parameters were varied. Also, the calculated and observed permeate flux curves were compared. For the PVA solution permeate flux, the model simulated adequately the variations in the operational parameters variation tested. As to whey, the results mostly showed good agreements. Among the different model resistances, the gel layer one had the strongest influence on the permeate flux decrease. This was valid for both cheese whey and PVA solution.

**Keywords:** asymmetric membranes, ultrafiltration, whey, PVA solution, mathematical modeling.

# 1 INTRODUÇÃO

O crescimento da população, assim como de seu nível de exigência, tanto em qualidade, quanto em quantidade, levou a indústria a produzir cada vez mais alimentos, remédios, roupas e todo tipo de bens duráveis e não duráveis necessários, direta e indiretamente, ao homem. Frente a essa realidade, novas tecnologias têm surgido para atender tal demanda e exigências da população.

No final da década de 60, junto dos processos clássicos de separação, a tecnologia de separação com membranas se consolidou como uma alternativa importante em nível industrial. Processos com membranas caracterizam-se principalmente, por sua relativa simplicidade, alta seletividade, baixo consumo de energia e por operarem sob condições moderadas.

Os processos de separações com membranas são empregados com muita frequência nas indústrias de alimentos, químicas, farmacêuticas e bioquímicas, onde são utilizados para purificar, fracionar e concentrar soluções, principalmente as aquosas. Esse tipo de processo ocorre, na maioria de suas modalidades, sem mudança de fase, fazendo com que não ocorra a desnaturação de substâncias lábeis, como por exemplo, proteínas, enzimas e vitaminas. Além disso, ficam preservadas as principais propriedades organolépticas, nutricionais e funcionais destas substâncias. Uma das conseqüências destes benefícios é o aumento do valor comercial, dos produtos obtidos com o auxílio deste tipo processo.

Uma ampla gama de substâncias, de distintas faixas de massas moleculares, pode ser submetida aos processos de separação com membranas, que se estendem desde a osmose inversa, até a microfiltração.

As membranas de ultrafiltração estão situadas entre os extremos citados, sendo capazes de reter substâncias macromoleculares, com massa molecular entre 2.000 e 200.000 g/gmol. Por sua versatilidade, são amplamente utilizadas em processos de separação nas indústrias de alimentos, química e têxtil, dentre outras.

Por exemplo, com a crescente produção de soro de queijo na indústria de laticínios, há um grande interesse na recuperação de suas proteínas, devido a seu

alto valor nutritivo e suas excelentes propriedades funcionais. Também deve ser ressaltado que o soro de queijo, caso não tenha condição de ser economicamente aproveitado, apresenta-se como um dos efluentes de maior carga poluidora da indústria de alimentos, principalmente pela presença de proteínas e lactose. Portanto, pelos motivos mencionados, a ultrafiltração se apresenta como uma ótima alternativa, tanto para recuperar as proteínas, quanto reduzir a Demanda Biológica de Oxigênio (DBO) do efluente resultante.

Outro ramo da indústria que se deseja considerar é o têxtil, caracterizado por um consumo intensivo de água, gomas, corantes e outros produtos químicos. Cabe aqui salientar que a água é um recurso limitado, e que a indústria têxtil consome cerca de 15% da água utilizada na indústria em geral (SILVA, 1994).

Segundo estudos realizados, a carga poluidora dos efluentes da indústria têxtil, é aproximadamente três vezes superior a proveniente das águas residuárias, sendo os produtos oriundos da desengomagem, os principais responsáveis por esta carga contaminante (PACHECO, 1996).

Na indústria têxtil, dentre as gomas sintéticas utilizadas na etapa de engomagem dos fios, é muito utilizado o poli(álcool vinílico) - PVA, que após as etapas de tecelagem e desengomagem, pode ser recuperado pelo processo de ultrafiltração, para posterior reutilização, pois suas características são mantidas. No processo de ultrafiltração, a água que é separada da goma também pode ser reutilizada, podendo em alguns casos, se constituir no principal insumo recuperado no processo.

Um dos principais fatores limitantes nos processos de ultrafiltração é o declínio do fluxo permeado com o tempo, devido à polarização por concentração, à formação da camada de gel e a colmatagem. No caso do soro de queijo, isso é atribuído ao acúmulo, na superfície e estrutura interna da membrana, de substâncias macromoleculares ou partículas coloidais tais como: proteínas, gorduras, microorganismos e sais inorgânicos. A intensidade deste declínio depende, portanto, de fatores hidrodinâmicos e também da interação dos solutos e/ou espécies presentes, com o material da membrana.

Muitas pesquisas têm sido desenvolvidas no sentido minimizar o declínio do fluxo permeado, com o tempo. O aumento da velocidade tangencial, a limpeza adequada das membranas e o pré-tratamento do soro são medidas bastante estudadas nestes trabalhos.

Ainda nesse sentido, vários pesquisadores vêm estudando a minimização do caráter hidrofóbico das membranas, especialmente das poliméricas, realizando a modificação da superfície da membrana, pela enxertia ou geração de grupos específicos, por várias técnicas, ou então fazendo a utilização de aditivos de caráter hidrofílico, portanto diferente daquele do polímero mãe, na solução polimérica formadora da membrana.

Os esforços das empresas fornecedoras de membranas e dos pesquisadores vêm sendo também dirigidos ao desenvolvimento de polímeros com maiores resistências, tanto química quanto física. Tais propriedades têm proporcionado a produção de membranas poliméricas mais duráveis e com maior aplicabilidade nos mais diferentes ramos da indústria, favorecendo a utilização cada vez maior dos processos por membranas.

Nos últimos anos, a literatura tem apresentado um grande número de trabalhos abordando estudos tanto da termodinâmica das soluções poliméricas, quanto da cinética de transferência de massa, na formação da pele filtrante e da subcamada das membranas poliméricas assimétricas. Mesmo assim, ainda há muito a ser feito, tendo em vista que essa tecnologia é relativamente nova, restrita a poucos países e, portanto, com custo muito elevado (PETRUS, 1997).

Também deve ser considerados que esta tecnologia está em estágio inicial de aplicação no Brasil, país com uma indústria têxtil importante e grande produtor de soro de queijo. Em muitos casos, especialmente nas micro e pequenas empresas, o soro de queijo, sub-produto de grande valor nutricional, é desperdiçado, sendo simplesmente descartado, causando sérios danos ao meio ambiente, ou quando muito, utilizado na alimentação de animais. Isso é, na verdade, um fato injustificável, sobretudo em um país que tem uma porcentagem muito grande da população, com problemas sérios de desnutrição.

Nesse contexto tecnológico, econômico e social, é que se insere, portanto, a relevância do presente trabalho de tese, que teve como **principais objetivos**:

- ✓ Preparação de membranas microporosas e assimétricas, pelo processo de inversão de fases, a partir de dois polímeros bases: poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) e polietersulfona (PES), puros ou associados a outros aditivos;
- ✓ Realização de um estudo da influência da composição dos polímeros bases e dos aditivos: LiCl, polietilenoglicol (PEG), poli(acetato de vinila) (PVAc) e polivinilpirrolidona (PVP), na viscosidade da solução polimérica e na morfologia e propriedades funcionais das membranas;
- ✓ Caracterização das soluções poliméricas e das membranas preparadas, através das seguintes técnicas:
  - Viscosimetria;
  - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
  - Espectroscopia de Absorção na Região de Infravermelho, com Transformada de Fourier (FTIR);
  - Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC);
  - Ensaios de permeabilidade à água e retenção de albumina de soro bovino (BSA);
- ✓ Aplicação das membranas preparadas, na ultrafiltração de soro de queijo (pH 6,5) e de solução a 1,5% em massa de poli(álcool vinílico) (PVA), utilizando as condições operacionais: temperatura de 50°C, pressão de 300 kPa e velocidades tangenciais de: 0,64 (soro de queijo) e 0,50 m.s<sup>-1</sup>, para seleção das melhores membranas preparadas;
- ✓ Realização de um estudo sobre a influência de parâmetros operacionais: pressão, temperatura e velocidade tangencial, inclusive com a variação destes parâmetros ao longo dos experimentos, na ultrafiltração (fluxo permeado e %retenção de proteína ou PVA) de soro de queijo e de solução a 0,8% em massa PVA, com as membranas preparadas, de melhor desempenho para cada fluido;

- ✓ Avaliação da influência do pré-tratamento de correção de pH natural do soro de queijo de 6,5 para 5,5 e 4,5; na ultrafiltração (fluxo permeado e % retenção de proteína) de soro de queijo;
- ✓ Aplicação do Modelo Matemático de Resistências em Série, com a variação dos parâmetros operacionais, na simulação do fluxo permeado, tanto do soro de queijo, quanto da solução de PVA e comparação com as curvas experimentais obtidas.

## **2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 Processos de separação com membranas**

#### **2.1.1 Diferentes tipos de processos por membranas, suas características e aplicações**

As tecnologias de microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração, osmose inversa, diálise, eletrodialise e pervaporação são conhecidas como processos com membranas, ou seja, processos que envolvem a separação de componentes de uma suspensão/solução através de membranas semi-permeáveis especiais, permitindo assim, a concentração, o fracionamento e a purificação destes compostos.

Estes processos diferem entre si quanto ao tipo de membrana utilizada na separação, as condições de operação e a força motriz promotora do movimento. As forças motrizes podem ser de natureza distinta, tais como diferenças de potencial elétrico, diferenças de concentração, diferenças de pressão e de pressão de vapor, (LOPES, 1999). Um resumo das características e aplicações dos processos principais de separação por membranas pode ser vista através da Tabela 1.

A eletrodialise difere dos outros processos porque sua força motriz é a diferença de potencial elétrico; neste caso, os íons passam através da membrana de acordo com a carga. Portanto, este é um processo de deionização.

Os processos de ultrafiltração, microfiltração e osmose inversa são técnicas similares a processos de filtração comum, nos quais uma solução contendo sólidos solúveis e/ou em suspensão, é forçada através de uma membrana por uma diferença de pressão, a qual permite a passagem do solvente, retraindo assim total ou parcialmente os solutos. Estes processos têm sido utilizados para concentrar e fracionar soluções diluídas. A diferença entre os três processos é função do diâmetro das partículas a serem separadas e da diferença de pressão utilizada, o que pode ser observado através da Tabela 1 e Figura 1.

Além disso, a microfiltração e ultrafiltração diferem da osmose inversa com relação do mecanismo de transporte, que é convectivo para as primeiras e difusivo para a última.

**TABELA 1** - Processos de separação com membranas comerciais

Processo	Força Motriz	Material Retido	Material Que Permeia	Aplicações
Microfiltração (MF)	$\Delta P$ (0,5–2 atm)	Material em suspensão Bactérias PM>500.000 (0,01 $\mu\text{m}$ )	Água e sólidos dissolvidos	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Esterilização bacteriana</li> <li>• Clarificação de vinhos e cervejas</li> <li>• Oxigenação do Sangue</li> </ul>
Ultrafiltração (UF)	$\Delta P$ (1–7 atm)	Colóides macromoléculas PM>5000	Água (Solvente) Sais solúveis de baixo PM	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Fracionamento e concentração de proteínas</li> <li>• Recuperação de pigmentos</li> <li>• Recuperação de óleos</li> </ul>
Nanofiltração (NF)	$\Delta P$ (5–25 atm)	Moléculas de peso molecular médio 500<PM<2000	Água, sais e moléculas de baixo PM	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Purificação de enzimas</li> <li>• Bioreatores a membrana</li> </ul>
Osmose Inversa (OI)	$\Delta P$ (15–80 atm)	Todo material solúvel ou em suspensão	Água (Solvente)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Dessalinização de água</li> <li>• Concentração de suco de frutas</li> <li>• Desmineralização de águas</li> </ul>
Diálise (D)	$\Delta C$	Moléculas de PM>5000	Íons e orgânicos de baixo PM	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Hemodiálise – rim artificial</li> <li>• Recuperação de NaOH</li> </ul>
Eletrodiálise (ED)	$\Delta V$	Macromoléculas (compostos não iônicos)	Íons	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Concentração de soluções salinas</li> <li>• Purificação de águas</li> </ul>
Permeação de Gases (PG)	$\Delta P \Rightarrow \Delta C$ (0,5–2 atm)	Gás menos permeável	Gás mais Permeável	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Recuperação de hidrogênio</li> <li>• Separação CO<sub>2</sub>/ CH<sub>4</sub></li> </ul>
Pervaporação (PV)	Pressão de Vapor	Líquido menos permeável	Líquido mais permeável	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Desidratação de álcoois</li> </ul>

**Fonte:** Modificado de HABERT *et al.* (1997)

PM: peso molecular

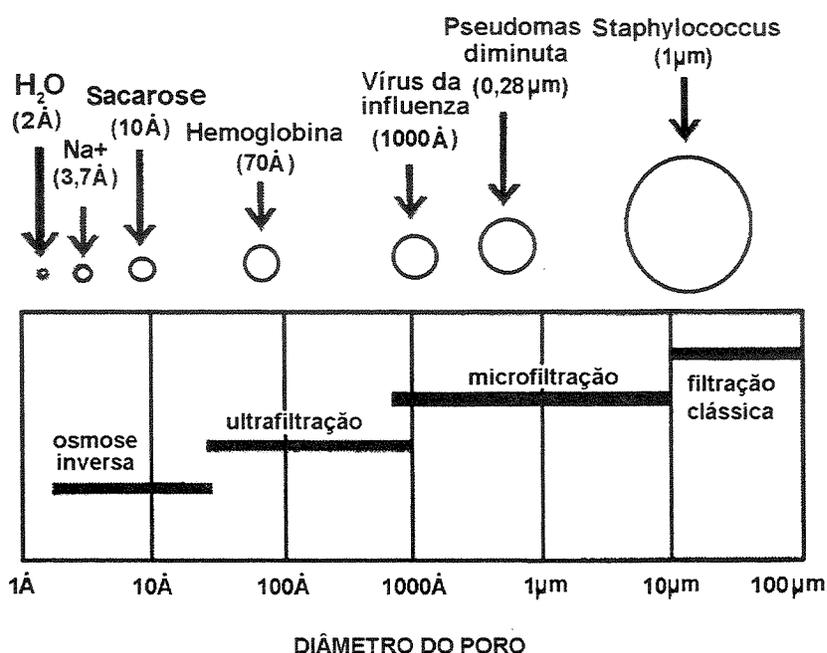
$\Delta P$ : diferença de pressão

$\Delta C$ : diferença de concentração

$\Delta V$ : diferença de potencial elétrico

O processo de ultrafiltração utilizando membranas assimétricas é o de maior interesse neste trabalho, embora, em nível de comparação, serão comentados algumas vezes os de microfiltração, nanofiltração e osmose inversa.

A Figura 1 apresenta alguns processos de separação com membranas em comparação com a filtração clássica, em função da faixa de tamanho das espécies a serem separadas.



**FIGURA 1** - Limites de retenção em função do tamanho das espécies, e exemplos de espécies retidas nos processos de osmose inversa, ultrafiltração, microfiltração e filtração clássica (HABERT *et al.* 1997)

Até o período de 1970, o processo de separação por membranas só era utilizado na forma de filtração convencional, onde o fluido a ser filtrado escoava perpendicularmente à superfície filtrante. Com isso, os sólidos suspensos retidos na membrana formavam uma torta que crescia rapidamente, diminuindo a taxa de filtração. Após este período, os sistemas de fluxo tangencial foram introduzidos em escala industrial. Nos últimos anos a filtração tangencial tem sido utilizada amplamente, obtendo-se uma maior eficiência na separação (MURASE & KIMATA, 1995), pois nestes processos a solução a ser filtrada escoava

paralelamente à superfície da membrana, minimizando a formação da torta sobre a membrana.

Os processos com membranas tornam-se viáveis em escala industrial a partir da escolha adequada da membrana, para o processamento de um determinado produto. A membrana deve apresentar; alto fluxo permeado, alta retenção, altas resistências química, mecânica e térmica, bem como uma vida útil relativamente longa.

### **2.1.2 Membranas**

Levando-se em consideração que, fenômenos envolvendo membranas vêm sendo estudados há mais de um século, pode-se afirmar que o desenvolvimento dos processos de separação com membranas e suas aplicações industriais ainda são relativamente recentes.

As membranas sintéticas surgem como uma tentativa de reprodução das membranas naturais, principalmente com relação às suas características singulares de seletividade e permeabilidade.

Embora os processos de diálise e microfiltração tenham atingido a escala comercial desde 1930, os processos de separação que utilizam membranas densas (sem poros) não evoluíram com a mesma velocidade, devido à elevada espessura das membranas disponíveis, e conseqüentemente, dos valores reduzidos dos fluxos permeados (HABERT *et al.* 1997).

Os processos de separação com membranas deixaram, realmente, de ser uma curiosidade científica e uma técnica exclusivamente laboratorial no final da década de 50. Nesta época foi desenvolvida uma pesquisa nos Estados Unidos para dessalinização de águas, que resultou em duas descobertas importantes. Uma delas, em 1953, mostra o relato de Reid e Breton de que membranas homogêneas de acetato de celulose, quando utilizadas em osmose inversa, podiam apresentar retenção salina desejada. A outra se refere à experiência de Loeb e Sourirajan, que ocorreu no início da década de 60, com o desenvolvimento da primeira membrana assimétrica de acetato de celulose, considerada de

segunda geração. Foi a partir do desenvolvimento desta membrana, que os processos com membranas microporosas obtiveram um grande avanço. Estas membranas se caracterizavam por apresentarem em sua estrutura uma camada fina e densa (pele), responsável pela seletividade, sustentada por um substrato poroso, que conferia à mesma, resistência mecânica. Tal morfologia permite que estas membranas possuam características excelentes de separação, ou seja, alto fluxo permeado e alta seletividade (SANTOS *et al.* 1991).

Até este período, existiam no mercado apenas membranas poliméricas de acetato de celulose, densas, espessas, conhecidas como membranas de primeira geração e que proporcionavam alta resistência mecânica, mas baixos fluxos permeados. Estas membranas foram inicialmente desenvolvidas para dessalinização da água do mar. Segundo MAUBOIS *et al.* (1981) esta primeira geração de membranas apresenta limites de trabalho com relação a pH (3 a 8) e temperatura (50°C), além de sensibilidade a microorganismos e desinfetantes. Além disso, DAUFIN *et al.* (1991) relatam que as membranas de primeira geração são limitadas à concentração de compostos clorados (10-50 mg/l) e que o tempo de vida da membrana é curto – menos de seis meses.

Atualmente, as membranas mais utilizadas mundialmente são as chamadas membranas de segunda geração, produzidas a partir de polímeros sintéticos como as poliamidas, polisulfonas, poliacrilonitrila, policarbonatos, polieterimida, poli(fluoreto de vinilideno), entre outros. São mais resistentes à ação de ácidos e bases fortes (pH de 2 a 12) e também suportam temperaturas próximas ou mesmo superiores a 100°C. Possuem também boa resistência a compostos clorados (até 200 ppm), apesar de apresentarem baixa resistência à compactação mecânica. E, ainda, de acordo com NUNES & PEINEMANN (1991) estas membranas podem ser utilizadas com solventes não-aquosos. Segundo DAUFIN *et al.* (1991) o tempo de vida médio da membrana de segunda geração excede a dezoito meses.

No início dos anos 80, na França e nos Estados Unidos tornaram-se disponíveis comercialmente as membranas minerais ou inorgânicas, conhecidas como membranas de terceira geração. Dentre elas destacam-se as membranas preparadas a partir de materiais cerâmicos, tais como a alumina ( $\gamma$  e  $\alpha$ ), zircônia,

sílica e hematita (NYSTRÖM *et al.* 1995). Embora estas membranas possuam custo bem mais alto do que as membranas orgânicas, são de grande utilidade, pois possuem grande resistência mecânica, suportam altas pressões (20 bar), toleram qualquer valor de pH e temperaturas superiores a 400°C (CHERYAN, 1986). Devido às suas propriedades mecânicas e físico-químicas, esta terceira geração de membranas possibilitou a novas aplicações na indústria de laticínios e em biotecnologia, por permitir a obtenção de níveis mais elevados de concentração e esterilização a vapor.

Os materiais cerâmicos despertaram grande interesse pelo fato de permitirem a formação de estruturas microporosas bem variadas, caracterizadas por elevadas resistências térmica e química, embora confirmam às membranas desvantagens como pouca flexibilidade na configuração e custo elevado (HABERT *et al.* 1997). Membranas preparadas a partir de materiais inorgânicos apresentam maior vida útil e permitem limpezas mais eficientes.

### **2.1.2.1 Morfologia, configuração, seletividade e transporte**

#### **Morfologia**

Em função das aplicações a que se destinam, as membranas apresentam diferentes estruturas. De um modo geral as membranas podem ser classificadas em duas grandes categorias: densas e porosas.

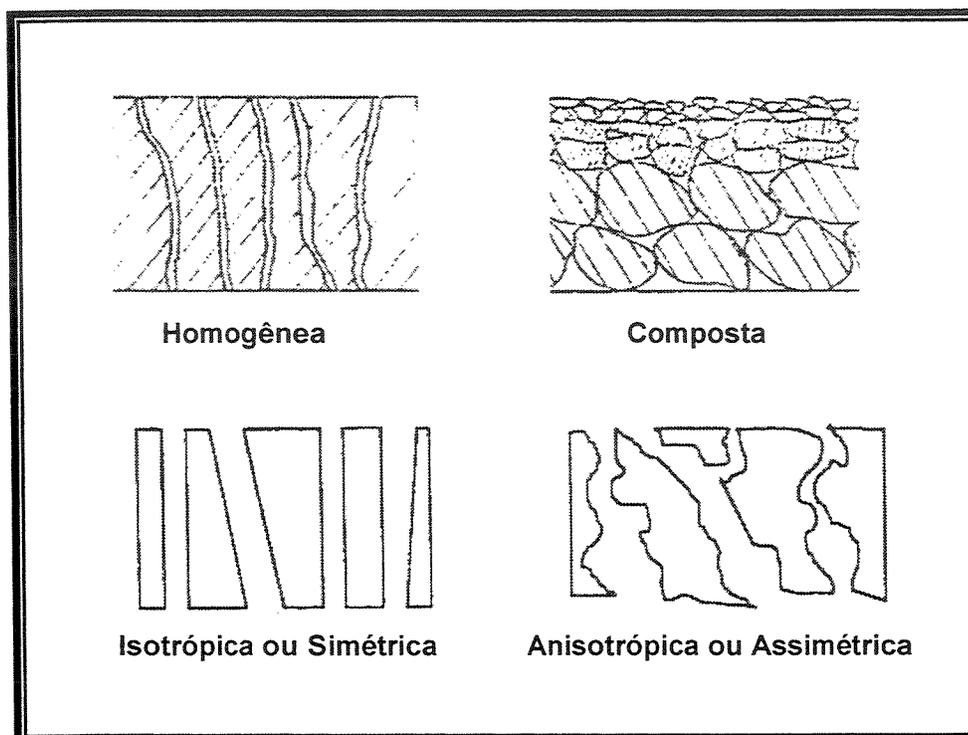
As características da superfície da membrana que está em contato com a solução problema é que definirá se é densa ou porosa.

Quanto à morfologia, as membranas podem ser classificadas em homogêneas, compostas, simétricas ou isotrópicas e assimétricas ou anisotrópicas, conforme apresentados na Figura 2.

As membranas homogêneas são constituídas por apenas um material, enquanto as compostas são formadas por mais de um material.

Membranas que apresentam as mesmas características morfológicas ao longo de toda a sua espessura são conhecidas como membranas simétricas ou

isotrópicas. Por outro lado, membranas que apresentam gradiente de porosidade na direção perpendicular à superfície, são chamadas de assimétricas ou anisotrópicas. Estas últimas apresentam uma região superior muito fina (ao redor de  $1\mu\text{m}$ ), mais fechada (com poros ou não), conhecida como pele filtrante, que é suportada por uma estrutura porosa (HABERT *et al.* 1997).



**FIGURA 2** – Representação esquemática dos diferentes tipos de morfologia de membranas

Fonte: Modificado de PERES (1997) e HABERT *et al.* (1997)

### Configurações das membranas

Quanto à configuração as membranas podem ser classificadas em planas, capilares, fibras-ocas e tubulares.

- Planas: Este tipo de configuração é muito utilizada em microfiltração e osmose inversa. Geralmente, as membranas planas são encontradas em módulos (quadro e placa), que consistem de placas de membranas empilhadas alternadamente em placas-suporte porosas, e também em módulos (espirais), que são os mais encontrados nas indústrias. Neste último, utiliza-se a membrana entre dois

espaçadores. Um destes serve como um canal coletor para o permeado, enquanto o outro fornece espaço para escoar a solução de alimentação. As membranas e os espaçadores são fixados e enrolados em torno de um duto coletor perfurado, para o qual o permeado escoar (LOPES, 1999).

- **Fibras-ocas e capilares:** a diferença entre fibras ocas e capilares é baseada no diâmetro, ou seja, considera-se fibra quando o diâmetro externo for inferior a 0,5 mm e capilar quando o diâmetro externo encontra-se na faixa de 0,5 a 3,0 mm. Os cartuchos contêm cerca de 45 a 3000 destas fibras ou capilares, que são fabricadas à base de material polimérico. A excelente relação área de permeação/volume do módulo é a grande vantagem desta configuração, o que se constitui em um fator de redução de custos (NÓBREGA & CHAVES, 1991).
- **Tubulares:** são formadas por tubos de material polimérico, cerâmico ou de carbono, arranjados em feixes dentro de módulos, com diâmetro variando de 0,5 a 1,0 cm.

As vantagens e desvantagens de cada tipo de configuração são função, principalmente, do tipo de aplicação a que se destina (NÓBREGA & CHAVES, 1991).

### **Seletividade e transporte**

Nos processos que utilizam membranas porosas, a seletividade é definida pela relação de tamanho entre as espécies presentes na solução e os poros da referida membrana. E dependendo do tipo de força motriz utilizada, o transporte das espécies através das mesmas pode ser tanto convectivo quanto difusivo. No caso da microfiltração e ultrafiltração, para os quais a força motriz é o gradiente de pressão, o transporte é fundamentalmente convectivo. Já no caso da diálise, a força motriz utilizada é o gradiente de concentração, o transporte das espécies ocorre pelo transporte difusivo.

Nos processos que empregam as membranas densas, como é o caso da osmose inversa, pervaporação e permeação de gases, a capacidade seletiva das membranas depende da afinidade e da difusão das diferentes espécies a serem transportadas, com o material da membrana. O transporte do permeado através

destas membranas será de natureza difusiva, independente da força motriz aplicada, uma vez que a membrana não apresenta praticamente poros na interface com a solução a ser processada. Neste caso, retêm-se íons metálicos, sais em solução e até açúcares de baixa massa molar, como a glicose, frutose e sacarose. É comum ocorrer nestes tipos de processos, interações entre o material utilizado na preparação da membrana e as moléculas presentes na solução a filtrar. Por isso, a natureza química do material que constitui a membrana, têm uma grande importância na separação.

### **2.1.3 Caracterização das membranas assimétricas**

É muito importante conhecer a estrutura das membranas, para que se possa entender melhor os fenômenos envolvidos nos processos de separação, obtendo-se assim as informações que venham ajudar a selecionar o melhor tipo de membrana, para a separação desejada.

É necessário caracterizar a membrana, qualquer que seja a técnica empregada no seu preparo. Cabe ressaltar aqui que, pequenas variações nas condições de preparo de uma membrana poderão acarretar variações significativas em sua estrutura, alterando completamente o seu desempenho. O que se busca com as técnicas de caracterização é relacionar as propriedades estruturais das membranas, tais como espessura, porosidade, diâmetro médio dos poros com a seletividade e permeabilidade da membrana.

#### **2.1.3.1 Espessura**

As membranas normalmente utilizadas industrialmente apresentam a espessura basicamente subdividida em três regiões, que são: pele filtrante, subcamada e o suporte macroporoso.

- Pele filtrante: é camada superficial da membrana onde ocorre a maior resistência ao fluxo de massa.

- Subcamada: a resistência da subcamada vai depender de sua estrutura mais ou menos fechada e de sua espessura. Normalmente para membranas com características morfológicas semelhantes, quanto maior a espessura da subcamada, maior será a resistência ao fluxo permeado.
- Suporte macroporoso: para que a membrana tenha uma resistência mecânica maior, na sua elaboração ela é depositada sobre um outro material denominado suporte. Este oferece também uma resistência à filtração, mas sempre inferior à da subcamada.

Logo, a pele filtrante, a subcamada e o suporte macroporoso, funcionam como resistências decrescentes em série ao fluxo permeado.

As espessuras da pele filtrante, bem como da subcamada, podem ser observadas através de fotomicrografias de fraturas das membranas, feitas através de microscopia eletrônica de varredura. Através destas fotomicrografias também podem ser vistas as características morfológicas da subcamada, tais como os tipos e a formação dos poros. Estas características ajudam a estabelecer a influência das variações das condições de preparo, no desempenho (fluxo permeado e seletividade) da membrana.

### **2.1.3.2 Porosidade e diâmetro dos poros**

Os seguintes parâmetros: porosidade superficial, tamanho médio de poro distribuição de tamanhos de poros, são de relevante importância na caracterização das membranas microporosas assimétricas.

A porosidade relaciona a parte sólida e a quantidade de vazios (poros). Ela pode ser denominada, em relação à região superficial da membrana, como densidade de poros, a qual é definida como quantidade de poros por unidade de área da membrana. A porosidade (ou volume de vazios) também pode ser referida à membrana como um todo (exceto o suporte), podendo ser expressa como  $\{1 - (\text{massa específica da membrana} / \text{massa específica do polímero})\}$ .

Independente da forma dos poros é imprescindível que estes sejam passantes, pois são estes que contribuem efetivamente para o fluxo permeado.

Segundo BOTTINO *et al.* (1991), a determinação do tamanho médio de poro e da distribuição de tamanhos de poros é de grande importância na avaliação e caracterização de membranas microporosas. Como os poros de uma membrana não são idênticos e uniformes, não é correto se referir a tamanho único de poros. Devido à variedade de tamanho de poros encontrada numa membrana, é feita uma curva de distribuição de tamanho de poros, conhecida como curva de corte, para determinação do tamanho médio destes poros. Desta curva é definido o valor da massa molar da menor espécie, para a qual se obtém uma rejeição de 90%.

São mostrados a seguir alguns métodos utilizados para a determinação de diâmetro médio de poros e porosidade:

### **Microscopia eletrônica**

É uma técnica de medida direta que permite a caracterização rápida da estrutura microporosa, tanto superficial quanto em corte transversal, e, em muitos casos com alta precisão.

A caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) é muito utilizada no caso de porosidade superficial, quando a membrana apresenta poros não muitos pequenos, levando em conta, que uma boa resolução do aparelho está na faixa de 50-100Å. Para membranas de microfiltração é uma técnica muito adequada, pois os diâmetros dos poros estão em uma faixa de 1000-100.000 Å. Já no caso de ultrafiltração a faixa é de 10-1000 Å, portanto, se os poros estiverem muito abaixo do limite de resolução, esta técnica fica limitada. Neste caso, ter-se-ia que utilizar a Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET/TEM), a qual tem uma resolução bem menor na faixa de 3-4 Å (CHERYAN, 1986).

Portanto através de fotomicrografia por microscopia eletrônica da superfície da membrana e com auxílio de um tratamento de imagens, pode-se fazer medidas de diâmetro de poros, bem como fazer uma curva de distribuição de tamanho de poros.

### Porosimetria pelo método da intrusão de mercúrio

A caracterização dos poros é efetuada através de medidas do volume de mercúrio que penetra os poros de uma membrana seca, em função da pressão aplicada. Portanto, a força aplicada entre o mercúrio e o material da membrana, é proporcional ao diâmetro dos poros, ao ângulo de contato e à tensão interfacial do material constituinte da membrana, segundo a equação de Cantor abaixo, citada por BOTTINO *et al.* (1991):

$$r = 2y \cos\theta / P \quad (1)$$

onde:

$r$  - Raio do poro (m)

$y$  - Tensão interfacial (Pa.m)

$\theta$  - Ângulo de contato entre o líquido e a membrana

$P$  - Pressão aplicada (Pa)

Tendo em vista que o volume pode ser medido com precisão, o método permite uma determinação precisa da distribuição do diâmetro dos poros da membrana como um todo, incluindo superfície e subcamada. Deve ser salientado que o referido método apresenta restrições, no caso da presença de poros muito pequenos, sendo assim necessário o uso de pressões muito elevadas, em torno de 100 kPa, o que pode deformar a estrutura da membrana (BOTTINO *et al.* 1991).

#### 2.1.3.3 Massa molar média de corte

Uma outra maneira de caracterizar as membranas microporosas, muito utilizada também pelos fabricantes, é através da sua massa molar média de corte, determinado através de experimentos de rejeição de solutos polidispersos. A partir de medidas de rejeição de solutos com diferentes massas molares, tais como o polietilenoglicol ou a dextrana, se obtém uma curva de corte de uma membrana. A qual pode apresentar-se com rejeição de moléculas numa faixa estreita de massa

molar, ou numa faixa bastante ampla, correspondendo assim a membranas com distribuição estreita e larga de tamanhos de poros, respectivamente. O ponto de corte de uma membrana é definido como o valor de massa molar para qual a membrana têm uma rejeição de 90%, como já mencionado anteriormente.

Esta técnica tem a vantagem de detectar apenas poros ativos da membrana e de efetuar sua caracterização utilizando a própria filtração. No entanto, como não existe uma relação unívoca entre a massa molar das moléculas e suas dimensões, independente de sua natureza, se torna difícil uma caracterização completa da membrana utilizando apenas a massa molar como parâmetro. Também, deve-se levar em conta, a forma e a flexibilidade das macromoléculas, bem como eventuais interações entre o material e a membrana. Outro fenômeno que deve ser considerado é a polarização da membrana por concentração de solutos. A consequência dos fatores citados acima é, a obtenção de uma curva de corte diferente para uma mesma membrana, em função das condições de operação ou do soluto utilizado.

A curva de corte de uma membrana pode ser obtida através de um único experimento, caso utilize-se como soluto um polímero que apresentem uma distribuição de massa molar bastante ampla. Comparando-se, as curvas de distribuição de massa molar do polímero utilizado como soluto, pela análise em GPC (Cromatografia de Permeação em Gel), da solução de alimentação e do permeado de um sistema, por exemplo, de ultrafiltração, é possível calcular a retenção da membrana para cada fração de diferente massa molar e respectiva curva de corte da membrana (HABERT *et al.* 1997).

#### **2.1.3.4 Permeabilidade da membrana**

Permeabilidade é um parâmetro muito importante de caracterização, pois através deste pode-se quantificar o material que permeia a membrana, bem como, avaliar a porosidade superficial de poros e a porosidade da subcamada. A água é uma substância muito importante para fazer esta avaliação, pois é um material inerte e, portanto, não compromete a membrana, além de fornecer informações a respeito do caráter hidrofóbico-hidrofílico das membranas. JÖNSSON &

JÖNSSON (1995) afirmam que as propriedades hidrofílicas/hidrofóbicas do material que constitui a membrana influenciam significativamente o fluxo permeado, quando se trata de soluções contendo solutos hidrofóbicos.

De acordo com NUNES & PEINEMANN (1991), geralmente, as membranas poliméricas são altamente hidrofóbicas; muitos estudos têm sido realizados a fim de torná-las menos hidrofóbicas ou mais hidrofílicas. A permeabilidade da membrana depende das condições operacionais, da viscosidade da solução a ser filtrada e das características geométricas da membrana, como porosidade, tortuosidade e distribuição de tamanho de poros.

Admitindo-se que a membrana apresente um conjunto de poros na forma de capilares, o transporte aquoso pode ser estimado pela equação de Hagen-Poiseuille abaixo, citada por CHERIAN (1986):

$$J = \frac{\varepsilon \cdot r^2 \cdot \Delta P}{8 \cdot \mu \cdot \tau \cdot l} \quad (2)$$

Onde:  $J$  é o fluxo permeado,  $\varepsilon$  é a fração de área dos poros,  $\Delta P$  é a pressão transmembrana,  $r$  é o raio equivalente do poro,  $\mu$  é a viscosidade do fluido nos poros,  $\tau$  é a tortuosidade e  $l$  é o comprimento do poro.

A permeabilidade ( $A$ ) da membrana, obtida a partir da equação 2 é, portanto, definida por:

$$A = \frac{\varepsilon \cdot r^2}{8 \cdot \tau \cdot l} \quad (3)$$

Portanto, a equação 3 pode ser escrita da seguinte forma:

$$J = \frac{A \cdot \Delta P}{\mu} \quad (4)$$

Para **água pura**, o coeficiente  $A$  pode ser escrito como  $1/R_m$ , onde  $R_m$  é a resistência intrínseca da membrana. Logo, a equação 4 pode ser escrita da seguinte forma:

$$J = \frac{\Delta P}{\mu \cdot R_m} \quad (5)$$

Para **soluções macromoleculares (quimicamente complexas)**, tais como: produtos lácteos, efluentes das mais variadas indústrias, no cálculo do fluxo permeado devem-se considerar outras resistências oferecidas ao transporte de massa durante o processo de ultrafiltração, devido à ocorrência dos fenômenos responsáveis pelo declínio de fluxo, que serão mencionadas no item 3.1.4. Desta forma a equação 5 é desdobrada, da seguinte forma:

$$J = \frac{\Delta P - \Delta \pi}{\mu \cdot (R_m + R_p + R_g + R_c)} \quad (6)$$

onde:

$J$  - fluxo permeado

$\Delta P$  - pressão transmembrana

$\Delta \pi$  - pressão osmótica

$R_m$  - resistência intrínseca da membrana

$R_p$  - resistência da zona de polarização

$R_g$  - resistência da camada de gel

$R_c$  - resistência devido à colmatagem

Nos processos de ultrafiltração de soluções coloidais complexas ou macromoleculares, o efeito da pressão osmótica é considerado desprezível.

O fluxo permeado geralmente é expresso em  $\text{l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$  ou  $\text{kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ . É desejável expressá-lo desta forma, pois se permite que a permeabilidade de uma membrana específica seja comparada com a permeabilidade de outras membranas, com áreas distintas.

## **2.1.4 Fenômenos que influenciam o desempenho da membrana**

No processo de separação com membranas, nos casos de ultrafiltração e microfiltração, observa-se uma queda inicial do fluxo de permeado com o tempo, sendo que este decréscimo é ocasionado por fenômenos que limitam o transporte de solvente tais como, polarização por concentração, formação de uma camada de gel e a colmatagem. É comum encontrar na literatura o termo “fouling”, que se caracteriza pela associação de dois fenômenos – formação da camada de gel e da colmatagem.

### **2.1.4.1 Polarização por concentração**

Quando se processa uma solução utilizando-se principalmente ultrafiltração ou microfiltração, independente da operação ser perpendicular ou tangencial, ocorre um aumento da concentração de soluto na interface membrana/solução, uma vez que o fluido sob pressão promove o transporte convectivo dos solutos à superfície filtrante, que é seletiva a partículas macromoleculares. A este fenômeno caracterizado pelo aumento da concentração de macromoléculas na superfície da membrana dá-se o nome de polarização por concentração. Tal fenômeno se estabelece rapidamente, provocando uma queda acentuada do fluxo permeado nos instantes iniciais da ultrafiltração. No caso da ultrafiltração tangencial a polarização por concentração depende das condições hidrodinâmicas do escoamento da solução a ser filtrada. Quanto maior a velocidade de escoamento tangencial da solução, menor a intensidade da polarização por concentração, para uma mesma pressão de operação. Imediatamente inicia-se o processo de contra-difusão dos solutos em direção ao seio da solução, estabelecendo-se, rapidamente, um perfil de concentração de soluto nesta região próxima à interface membrana/solução. As moléculas de soluto se difundem no sentido contrário ao do solvente que permeia a membrana, a fim de dissipar o gradiente de concentração estabelecido, conforme apresentado na Figura 3. No entanto, o solvente e as partículas, com dimensões menores que o diâmetro médio dos poros da membrana, atravessam-na.

O modelo de filme é utilizado em filtração tangencial e, admite que o escoamento da solução a ser filtrada paralelo à membrana, pode ser dividido em duas regiões: uma constituída por um filme estagnado, de espessura  $\delta$  e outra onde a solução escoava livremente, conforme indicado na Figura 3. HABERT *et al.* (1997) nas condições de regime estabelecido de transferência de massa, o balanço para o soluto no interior do filme estagnado pode se expresso como:

$$J.C - D \cdot \frac{dC}{dx} = J.C_p \quad (7)$$

onde:

$J.C_p$ – Fluxo de massa de soluto que atravessa a membrana

$J.C$ – Fluxo de massa de soluto no sentido seio da solução → membrana

$D \cdot \frac{dC}{dx}$ – Fluxo de massa de soluto no sentido membrana → seio da solução, que obedece à lei de Fick (conhecido como retro difusão do soluto)

$D$ – Coeficiente de difusão

Integrando-se a equação acima ao longo da espessura  $\delta$  (zona de polarização), considerando-se  $D$  constante, sabendo-se que em  $x=0$ ,  $C=C_g$  e em  $x=\delta$ ,  $C=C_b$ , segundo HABERT *et al.* (1997), têm-se:

$$J = K \cdot \ln \left[ \frac{C_g - C_p}{C_b - C_p} \right] \quad (8)$$

onde:

$K=D/\delta$  - Coeficiente de transferência de massa

$D$  - Coeficiente de difusão do soluto

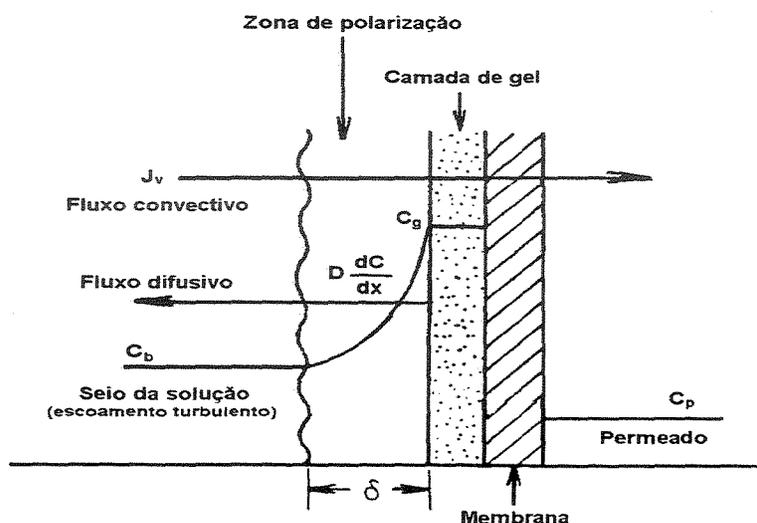
$\delta$  - Espessura do filme estagnado

$C_g$  - Concentração de soluto junto à membrana (zona de polarização)

$C_p$  - Concentração de soluto no permeado

$C_b$  - Concentração de soluto na solução (fora da zona de polarização)

Deve ser salientado que tanto  $J$ ,  $C_b$ ,  $C_p$ ,  $\delta$ , dependem de vários fatores tais como: características da membrana e também das condições operacionais utilizadas (pressão, temperatura, velocidade tangencial entre outras).



**FIGURA 3** - Representação esquemática do processo de ultrafiltração e dos fenômenos que o influenciam: polarização por concentração e formação da camada de gel.

Fonte: Modificado de NAKAO *et al.* (1979) e BADER & VEENSTRA (1996)

#### 2.1.4.2 Formação da camada de gel

A partir da formação da polarização por concentração, uma situação de equilíbrio ocorre quando a concentração de partículas próximas à superfície filtrante excede seu limite de solubilidade, ocorre então a gelificação (formação de uma camada de gel) da solução, devido à precipitação por supersaturação de macromoléculas (LOPES, 1999). Forma-se então, uma "torta" altamente viscosa e delgada na superfície da membrana, conhecida como camada de gel ou "membrana dinâmica secundária". Esta cria uma resistência adicional ao fluxo permeado – resistência da camada de gel ( $R_g$ ) – perturbando o funcionamento

hidrodinâmico do sistema. A resistência ao fluxo permeado aumenta, à medida que aumenta a espessura da camada de gel (SONG, 1998).

A título de exemplo, CHAMCHONG & NOOMHORM citados por SCHWAB & KESSLER (1994), observaram que os permeados obtidos através dos processos de micro e ultrafiltração eram mais límpidos e possuíam viscosidade reduzida com o aumento da pressão transmembrana. Tal fato foi atribuído à camada de gel depositada sobre a membrana que atuou como um “filtro dinâmico” secundário. Através da ultrafiltração das proteínas do soro, LEE & MERSON (1975) e CHERYAN & MERIN (1980) observaram por meio de microscopia eletrônica, camadas de proteína com espessura de 0,5-1,0  $\mu\text{m}$ . Segundo HIDDINK *et al.* (1981), o fluxo permeado de laticínios é aproximadamente 1/20 a 1/5 do fluxo de água pura, mesmo utilizando-se temperaturas bem altas. Isto se deve ao depósito formado na superfície da membrana durante a ultrafiltração, que forma uma barreira adicional para a permeação do fluido, além daquela já existente (membrana).

A formação dessa camada adicional também conhecida como segunda membrana é causada pelo desequilíbrio entre os mecanismos difusivo e convectivo, que dão origem a concentrações de soluto mais altas na superfície da membrana do que na corrente de alimentação. A extensão deste desequilíbrio depende apenas da competição entre estes dois mecanismos. Contudo, fatores tais como distribuição da corrente de alimentação, geometria do módulo da membrana, material da membrana e identidades químicas, em número e em fração de solutos rejeitados, depositados na superfície da membrana possuem uma função importante (BADER & VEENSTRA, 1996).

#### **2.1.4.3 Colmatagem**

O declínio de fluxo permeado pode ocorrer também devido a um fenômeno conhecido como colmatagem. Trata-se da ação mecânica de bloqueamento dos poros superficiais e/ou internos da membrana, dependendo de sua morfologia. Em membranas assimétricas este fenômeno normalmente é

superficial, uma vez que as menores dimensões de poros estão na superfície (HABERT *et al.* 1997).

A ocorrência deste fenômeno é função da distribuição dos tamanhos dos poros da membrana e dos solutos. Quando uma membrana apresenta distribuição de diâmetro de poros muito próxima à dos diâmetros dos solutos presentes na solução, a colmatagem é favorecida. Fatores tais como: condições operacionais, tipo de membrana e soluto, podem intensificar ainda mais este fenômeno, bem como alterar as propriedades da membrana como, redução da permeabilidade e aumento de retenção. Neste sentido os solutos com diâmetros menores que os dos poros da membrana, mas adsorvidos por ela, podem tanto reduzir parcial ou totalmente os poros. Portanto, quando possível é importante utilizar membranas com diâmetro médio dos poros bem inferior aos dos solutos a serem retidos. Mas, no caso de soluções complexas, como por exemplo, alimentos e efluentes da indústria de laticínios, isto se torna bastante complicado, tendo-se, desta forma, que se utilizar outras ferramentas para minimizar este fenômeno.

#### **2.1.4.4 “Fouling”**

Um dos principais problemas associado aos processos com membranas é, a formação desde os primeiros instantes de filtração de uma camada adicional sobre a superfície da membrana, conhecida por “bolo” ou “torta”, formada devido à rejeição das moléculas maiores pela membrana. Esta tende a se acumular sobre a membrana, limitando a transferência de massa (CABASSUD *et al.* 1997). Apenas o solvente e os solutos de baixa massa molecular atravessam o filtro (LOPES, 1999). A “torta”, embora delgada, oferece uma resistência ao fluxo permeado e altera a seletividade da membrana (LEE & MERSON, 1976).

PATOCKA & JELEN (1987) relatam que “fouling” é uma condição na qual uma membrana encontra-se entupida e coberta por componentes presentes na solução de alimentação. “Fouling” é geralmente atribuído ao acúmulo de partículas coloidais ou macromoleculares (tais como proteínas, lipídios, microorganismos ou sais inorgânicos) na superfície da membrana e a possível cristalização e precipitação de solutos que, normalmente atravessam os poros da membrana,

como por exemplo, açúcares e sais (BAKER *et al.* 1972; MAUBOIS, 1980; MERIN e CHERYAN, 1980 e KUO & CHERYAN, 1983).

Segundo DAUFIN *et al.* (1991 e 1993) dois tipos principais de fenômenos limitantes do fluxo permeado são encontrados durante a filtração: um reversível (polarização por concentração) e outro irreversível (“fouling”). “Fouling” difere do fenômeno da polarização por concentração, pois os efeitos deste último são reversíveis, uma vez que podem ser amenizados diminuindo-se a pressão ou a concentração da solução, ou aumentando-se a velocidade tangencial. Por outro lado, “fouling” é caracterizado por um declínio irreversível de fluxo permeado, devido à adsorção de espécies/solutos na superfície da membrana, promovida pelas interações entre o soluto e a membrana e/ou agregação destas nos poros, provocando um bloqueio parcial ou mesmo total dos mesmos. Quando existe afinidade entre o soluto e o material da membrana ocorre o fenômeno da adsorção das moléculas de soluto na superfície filtrante. Neste caso, as interações físico-químicas entre as partículas acumuladas e a membrana, e entre as próprias espécies presentes na solução ocorrem de tal forma que os efeitos de transferência de massa pela contra-difusão ou o arraste de partículas devido à hidrodinâmica do escoamento podem-se tornar desprezíveis. A extensão do “fouling” depende da natureza da solução e também das condições operacionais do sistema.

Segundo JÖNSSON & JÖNSSON (1995) o declínio de fluxo causado por solutos hidrofóbicos de baixa massa molar é geralmente atribuído à adsorção destas partículas na superfície filtrante. INGHAM *et al.* segundo MAZID (1988) observaram que concentrações de proteína na solução entre 0,001 e 0,01 mg/ml produziram adsorção considerável, reduzindo o fluxo permeado em 37%. Isto leva à conclusão óbvia de que, aproximadamente todos os valores de concentração de proteína na solução a ser filtrada são suficientes para causar adsorção na membrana e, conseqüentemente, reduzir o fluxo permeado de forma bem significativa (MAZID, 1988).

TONG *et al.* (1988) relatam que o “fouling” pode acarretar um aumento nos custos referentes à limpeza, mão-de-obra e energia, além de reduzir o tempo de vida útil da membrana. Segundo LEE & MERSON (1975), no soro, o “fouling”

superficial é caracterizado pela deposição orientada de macromoléculas, microorganismos e agregados de proteínas em matrizes aglomeradas, com materiais preenchendo os interstícios. Estes materiais formam uma camada compacta de depósitos sobre a membrana.

### **2.1.5 Parâmetros operacionais do processo de ultrafiltração por membranas**

Embora exista uma grande variedade de artigos na literatura referentes aos fatores que afetam a taxa de permeação durante a ultrafiltração, nenhum desses é totalmente satisfatório, uma vez que a dificuldade de modelar precisamente o fenômeno que ocorre próximo à superfície filtrante é bastante significativa.

Para reduzir os efeitos dos fenômenos de polarização por concentração, formação da camada de gel e colmatagem alguns parâmetros devem ser controlados. Dentre eles, pode-se destacar os parâmetros operacionais – pressão, temperatura, velocidade de escoamento da solução e turbulência – além das propriedades físicas da solução – viscosidade, difusividade, massa específica.

A diferença de pressão é a força motriz promotora da separação e, em geral, aumentando-a, observa-se um aumento no fluxo permeado. Mas, na prática, ocorrem desvios consideráveis desta relação teórica. As possíveis causas para o desvio da linearidade incluem a polarização por concentração, a formação da camada de gel, a colmatagem e a mudanças nas propriedades da membrana (deterioração física e/ou química) e da solução. TARNAWSKI & JELEN (1986) não constataram um aumento no fluxo permeado a partir da pressão crítica (pressão onde ocorre o maior fluxo permeado, mantendo os outros parâmetros constantes), durante a ultrafiltração de líquidos contendo proteína. Na ultrafiltração de soluções macromoleculares, acima de um certo limite de pressão específica para cada processo, o aumento da pressão pode não mais corresponder a um aumento no fluxo permeado, e em alguns casos, pode até mesmo, reduzi-lo, comprometendo a integridade física da membrana. Pressões elevadas podem provocar a compactação da membrana, caracterizada pela deformação mecânica e/ou compressão, levando a um aumento em sua massa específica, e

conseqüentemente, a uma diminuição no tamanho dos poros, aumento na resistência hidráulica e diminuição na taxa de permeação (TARNAWSKI & JELEN, 1986). Segundo KUO & CHERYAN (1983), a compactação da membrana e a deterioração química desta, também causam um declínio de fluxo permeado com o tempo de filtração, levando a uma diminuição da vida útil da membrana.

Geralmente, temperaturas mais elevadas promovem maiores taxas de permeação. Isto pode ocorrer devido à alteração na porosidade da membrana, diminuição da viscosidade da solução a um aumento da velocidade de difusão. Com o objetivo de se obter fluxo permeado alto, é desejável trabalhar com a maior temperatura possível, desde que esta seja compatível com a estabilidade da membrana e do produto.

Para a escolha da temperatura em cada processo, fatores de ordem química e microbiológica devem ser levados em consideração. Normalmente, utilizam-se temperaturas entre 30°C e 60°C. Segundo HIDDINK *et al.* (1981), atualmente, é possível realizar o processo de ultrafiltração utilizando-se temperaturas até 65°C para membranas poliméricas. O controle da temperatura é de grande importância, pois dependendo da membrana, temperaturas elevadas podem intensificar a compactação e a colmatagem e alterar as suas características físicas e a sua seletividade, além de provocar alterações indesejáveis nas propriedades funcionais da solução, como por exemplo, desnaturação protéica. Por outro lado, temperaturas baixas em torno de 25°C, normalmente não são recomendadas, na maioria dos casos, pois há um maior risco de crescimento microbiano.

A alta velocidade de escoamento próxima à superfície filtrante, também favorece um aumento da taxa de permeação, por promover turbulência nesta região. A agitação e a mistura da solução reduz o perfil de concentração na zona de polarização e controla o crescimento da camada de gel. De acordo com TONG *et al.* (1988) alta turbulência e um elevado atrito da solução com a membrana, minimizam o acúmulo de solutos sobre a sua superfície.

O fator de concentração também é responsável pela redução do fluxo permeado nas operações de ultrafiltração. À medida que se processa uma

determinada solução, há um aumento no teor de sólidos e, conseqüentemente, na viscosidade do fluido. Com o aumento da concentração de sólidos ocorre um aumento da massa específica e, posteriormente, um decréscimo da difusividade, acarretando numa diminuição significativa no fluxo permeado.

O controle dos parâmetros operacionais é fundamental, pois permite que os efeitos causados pelos fenômenos responsáveis pelo declínio do fluxo permeado sejam reduzidos, além de favorecer a uma redução nos custos.

## **2.1.6 Materiais, mecanismos e técnica na preparação de membranas microporosas assimétricas**

### **2.1.6.1 Materiais**

No mercado há uma gama grande de polímeros disponíveis, os quais podem ser utilizados puros ou com aditivos, na síntese de membranas de natureza polimérica de diferentes características morfológicas e funcionais. A seleção de um material adequado para a preparação de uma determinada membrana é de grande importância. Informações sobre suas características, como, estrutura e massa molecular, solubilidade, afinidade material-soluto, em termos de adsorção, entre outras, devem também ser levadas em consideração.

Dentre os polímeros mais utilizados na preparação de membranas estão o poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF), polietersulfona (PES), poliamida (PA) e triacetato de celulose (TAC). Trataremos especificamente dos dois primeiros, pois estes foram os polímeros base utilizados no desenvolvimento das membranas deste trabalho.

O poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) possui características muito importantes, tais como, boa flexibilidade e excelentes resistências química, mecânica e térmica. É hidrofóbico, semi-cristalino e não-tóxico. Sua temperatura de transição vítrea é de  $-35^{\circ}\text{C}$  (Rowan, 1988). A sua solubilidade é bastante restrita; os solventes orgânicos mais utilizados na preparação de soluções à base de PVDF são a dimetilformamida (DMF), dimetilacetamida (DMA), dimetilsulfóxido

(DMSO) e o tetrahidrofurano (THF). Mesmo tendo uma Tg baixa, o PVDF pode ser utilizado em temperaturas mais elevadas sem perda da sua estabilidade dimensional devido à presença de regiões cristalinas em sua estrutura.

A polietersulfona (PES) é um derivado da polisulfona, totalmente livre de grupos hidrocarbonetos alifáticos. Seu nome advém da presença de grupos éter e sulfona na sua cadeia principal. Estes polímeros são normalmente amorfos e, possuem temperatura de transição vítrea muito alta, devido aos grupos sulfonas serem muito rígidos. É um excelente material para preparação de membranas de ultrafiltração, pois confere a estas, altas resistências química e mecânica, além de ser disponível comercialmente e relativamente barato. Portanto uma membrana melhorada de polietersulfona, isto é com menor tendência ao "fouling" teria um grande impacto econômico na indústria de membranas de ultrafiltração (HAMZA *et al.* 1997). A sua Tg é elevada, cerca de 220°C.

As características de uma membrana específica são definidas através da escolha do material e aditivos adequados, da técnica empregada e das condições de preparo da mesma.

#### **2.1.6.2 Mecanismos e Técnica de Preparação de Membranas Microporosas Assimétricas**

A metodologia a ser utilizada para transformar um dado material em uma membrana microporosa, ou seja, em um meio poroso, com espessura relativamente pequena, depende da natureza do material e das características finais desejadas.

A principal finalidade de se preparar uma membrana com estrutura microporosa é a obtenção de uma barreira seletiva, capaz de promover a separação com base no tamanho médio dos poros.

As membranas assimétricas são caracterizadas por possuírem uma pele mais densa, que lhes confere a seletividade, suportada por uma estrutura porosa responsável pela resistência mecânica da membrana e pela baixa resistência ao escoamento do permeado, o que acarreta um maior fluxo quando comparada a

uma membrana totalmente densa, ou mesmo com uma porosidade da região superficial.

O processo de síntese de membranas microporosas é caracterizado pela desestabilização de uma solução polimérica, a qual se consegue pela indução a um estado de supersaturação, através da adição de um outro componente, tal como: um não solvente para o polímero ou uma outra substância, ou pela mudança de temperatura da solução polimérica. A solução torna-se termodinamicamente instável e tende a se separar em pelo menos duas fases, uma rica (gel) e outra pobre (sol) em polímero. A fase rica dará origem à fase sólida da estrutura microporosa, e a pobre aos poros. Dependendo da natureza do sistema, podem ocorrer interações físico-químicas entre as cadeias poliméricas, podendo levar a gelificação, vitrificação ou até mesmo à formação de regiões cristalinas (HABERT *et al.* 1997).

Os fenômenos que levam à solidificação do sistema dependem do tipo de polímero utilizado. Na maioria das vezes acredita-se que a vitrificação do material polimérico seja a principal responsável pela fixação e estrutura da membrana. Este é um processo resultante do aumento da viscosidade do sistema até atingirem-se valores característicos de um sólido. Este estado ocorre pelo aumento da concentração do polímero na fase rica.

Quando se utilizam polímeros semicristalinos, que são constituídos por uma fase amorfa e outra cristalina, existe a possibilidade de ocorrer outro tipo de transição no sistema, que seria a cristalização do polímero. Esta transição não depende somente das condições termodinâmicas do sistema, mas também da cinética, uma vez que as moléculas do polímero necessitam de um certo tempo hábil para se ordenar.

Outro fenômeno que pode ocorrer é conhecido como gelificação. Esta pode ser definida como um processo no qual há a formação de uma estrutura tridimensional, devido ao aparecimento de interações físico-químicas entre os segmentos de cadeia polimérica e os solutos de baixo peso molecular.

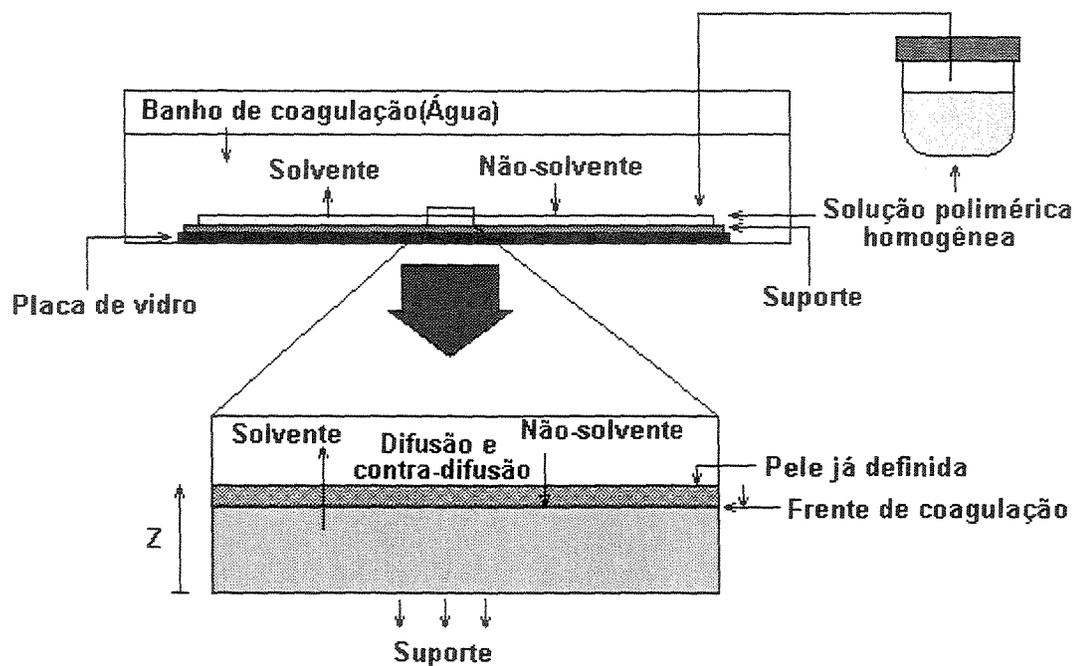
A preparação de membranas pode ser realizada de várias formas. A técnica mais utilizada industrialmente e a que foi empregada neste trabalho, é a de

inversão de fases por difusão induzida, que leva à coagulação (ou precipitação) dos polímeros. Esta consiste na transformação de uma solução polimérica em um sistema de duas fases, devido à instabilidade termodinâmica que ocorre na mesma. A fase polimérica concentrada em polímero forma a estrutura sólida da membrana, enquanto a fase diluída em polímero dá origem aos poros (NÓBREGA & CHAVES, 1991).

O procedimento para a realização desta técnica consiste inicialmente, na preparação da solução polimérica homogênea, contendo um polímero puro ou associado a outro, e um solvente adequado. Posteriormente, a solução é imersa em um banho de coagulação que contém o não-solvente. A solução é convertida a uma estrutura polimérica porosa devido à difusão do solvente para o banho de coagulação e do não-solvente para a solução polimérica.

Na formação da membrana assimétrica o processo de coagulação é responsável pela formação da assimetria. A formação da pele e da subcamada porosa é resultante da transferência de massa entre a solução e o banho (processo cinético), e da conseqüente inversão de fase, ambos dependentes do sistema termodinâmico envolvido (polímero/solvente/não-solvente). Portanto, durante a preparação de membranas, além da termodinâmica do processo, deve-se levar em consideração a cinética de transferência de massa. A Figura 4 apresenta o esquema da técnica de inversão de fases por difusão induzida, descrita acima.

A separação de fases e a coagulação ocorrem inicialmente na superfície do filme, que está em contato direto com o banho de coagulação. Forma-se então, a pele filtrante – camada superficial da membrana, onde ocorre maior resistência ao fluxo de massa e parte funcional da mesma – com espessura variando de 0,5 a 3 micra. Após a formação da superfície filtrante, ocorre à formação das outras partes da membrana. Todo este processo de formação leva apenas alguns segundos, devido à fina espessura do filme polimérico (0,2 a 0,5 mm) espalhado no suporte.



**FIGURA 4** – Diagrama esquemático da técnica de inversão de fases por difusão induzida, pela coagulação da solução polimérica em banho de não-solvente, para preparação de membranas microporosas assimétricas

Fonte: Reproduzido de PETRUS (1997)

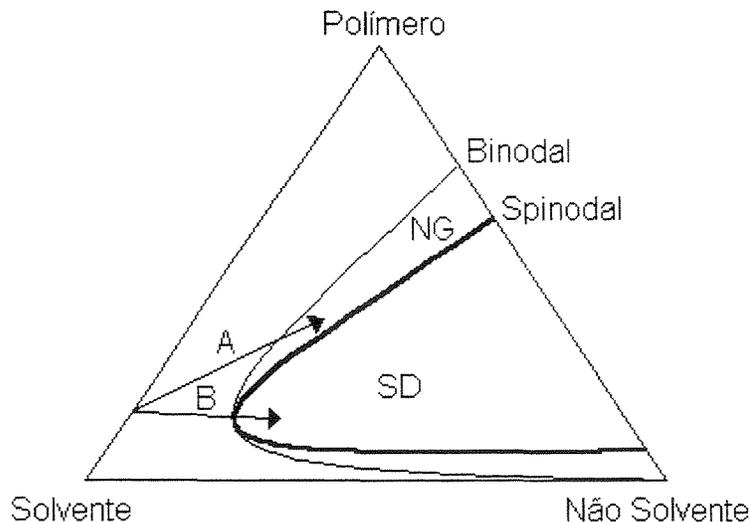
### Mecanismos de separação de fases

Considerações sobre o equilíbrio termodinâmico e diagrama de fases são usados para explicar o processo dinâmico de formação de membranas por inversão de fases. A indução de separação de fases em uma solução polimérica estável envolve mudanças no sistema, que pode ser analisada através da variação de Energia Livre de Gibbs de mistura e/ou do parâmetro de interação de Flory-Huggins polímero/solvente segundo SANDLER citado por (SCHUMACHER *et. al.*, 2001).

Os parâmetros de equilíbrio termodinâmico descrevem a tendência de um sistema polímero/solvente a miscibilidade ou à separação de fases, enquanto o estudo da dinâmica de separação de fases permite determinar parâmetros envolvidos no processo, tais como: coeficiente de difusão e o parâmetro de interação termodinâmico, bem como prever a morfologia resultante (SCHUMACHER, 2001).

Dependendo da faixa de temperatura ou de composição na região miscível do diagrama de fases, a separação de fases líquido-líquido de uma solução polimérica pode ocorrer de duas formas distintas. A primeira denominada decomposição espinodal (SD) e a segunda nucleação e crescimento (NG) (NUNES, 1996).

NG é um mecanismo esperado quando um uma solução polimérica parte de uma região de condição estável no diagrama de fases e entra lentamente na região meta-estável entre a binodal e a espinodal, através do caminho A da Figura 5. Núcleos dispersos são formados e tornam-se estáveis, se a energia de formação destes for maior que a energia livre superficial. Sendo esta uma região com alta concentração de polímero, a matriz será formada pela fase gel (rica em polímero) e os poros pela fase sol (pobre em polímero). A formação dos poros é lenta, e ocorrerá o aparecimento de orifícios na superfície da membrana (NUNES & INOUE, 1996).



**FIGURA 5** – Diagrama ternário para o sistema polímero/solvente/não-solvente.

Fonte: NUNES & INOUE, (1996)

Quando a solução polimérica estável segue o caminho B da Figura 5, o sistema entra direto na região de instabilidade, abaixo da curva espinodal, e ocorrerá a separação de fases através do mecanismo de decomposição espinodal (SD). No primeiro momento, o mecanismo de separação de fases por este

caminho é diferente daquele por nucleação e crescimento, pois o crescimento dos domínios ocorre a uma taxa constante, somente o tamanho dos núcleos muda com o tempo.

Segundo NUNES & INOUE (1996), no mecanismo SD, o processo deve ser tratado como um problema de difusão, no qual se observam três estágios de separação: no primeiro, ocorrem flutuações na concentração com uma amplitude crescente no sistema; no segundo a amplitude aumenta com o tempo e no terceiro ocorre a coalescência das fases. A morfologia observada no estágio inicial é de duas fases contínuas entrelaçadas, podendo evoluir por coalescência para uma morfologia do tipo matriz/domínios dispersos, mas com uma forte ligação entre os domínios.

A SD é tratada puramente como um processo difusivo, portanto já existe uma teoria que a quantifica. CAHN citado por SCHUMACHER (2001), derivou a equação de difusão que descreve a cinética de SD em misturas binárias isotrópicas. A base do tratamento teórico é a suposição que a variação de energia livre de Gibbs é função principalmente do gradiente de concentração. No entanto, para tratar os dados obtidos a teoria linear de CAHN normalmente é utilizada, sendo aplicada somente nos instantes iniciais da SD. A morfologia obtida é caracterizada por uma alta interconectividade e uma superfície com estrutura nodular. Portanto, é uma morfologia muito interessante para formação da pele filtrante de uma membrana de ultrafiltração.

Muitos pesquisadores utilizam medidas de espalhamento de luz com dependência angular para identificar os mecanismos de separação de fases.

REVEURS *et al.* (1987) e LAGE *et al.* (1993), através de um modelo para sistemas ternários, admitiu dois diferentes tipos de separação de fases na interface solução/banho, pode ser instantânea ou atrasada (retardada).

Separação instantânea ocorre no momento em que a solução é colocada em contato com o não-solvente. Neste caso ocorre uma rápida separação de fases, formando-se assim uma camada interfacial fina, com concentração de polímero mais baixa quando comparada com a retardada, mas com uma concentração suficiente para dificultar a transferência de massa entre as camadas

de solução abaixo dela e o banho de coagulação. A separação que ocorre neste caso é do tipo líquido-líquido e a porosidade superficial é função da relação entre a taxa de saída do solvente e entrada de solvente. Portanto, quanto maior for a taxa de saída do solvente, mais a fase rica em polímero ficará concentrada no momento da precipitação e conseqüentemente menos porosa será a pele filtrante (camada superficial da membrana) (LAGE *et al.* 1993).

A estrutura da subcamada da membrana é afetada pelo tipo de interface formada. Quanto mais densa for esta interface, mais difícil será a transferência de massa entre a solução polimérica e o banho de coagulação, tornando assim o processo mais lento. A instabilidade termodinâmica iniciada na interface solução polimérica/banho de coagulação é transferida para as camadas inferiores, até atingir toda a seção transversal da membrana. Admite-se nesta região uma separação de fases tipo líquido-líquido com nucleação e crescimento da fase diluída, os quais poderão se expandir ao longo da seção transversal da membrana (LAGE *et al.* 1993).

Para o caso de separação interfacial instantânea, a entrada de não solvente é dificultada, devido à rápida precipitação da interface. A instabilidade iniciada na interface gerará núcleos na camada subsequente, os quais poderão crescer através da retirada de solvente da solução polimérica das camadas inferiores, que permanece estável por um certo tempo. Esta transferência de solvente para os núcleos continuará até o momento em que a entrada de não-solvente acarrete um aumento da viscosidade da fase rica em polímero impedindo a continuidade do processo. Membranas cujos núcleos tiveram tempo para se expandir são caracterizadas por uma estrutura do tipo digitiforme, isto é uma estrutura composta por macrovazios (LAGE *et al.* 1993).

A separação atrasada somente inicia após um certo período de contato entre a solução e o banho de coagulação. Neste período há normalmente um alto fluxo de saída de solvente, enquanto que a entrada de não-solvente é relativamente pequena. Assim a concentração de polímeros na interface é alta no momento de precipitação, gerando desta forma, uma camada superficial mais densa e espessa. Neste tipo de separação, tem-se tempo para que ocorram todos os tipos de difusão de solvente e não-solvente, antes da separação de fases.

Assim a entrada de não-solvente do banho de coagulação para a solução polimérica ocorre mais rapidamente do que no caso anterior, gerando um número maior de núcleos da fase diluída, antes que os efeitos viscosos impeçam a continuação da transferência. Neste caso, a membrana resultante apresenta uma estrutura tipicamente esponjosa (LAGE *et al.* 1993).

### **Fatores no processo de fabricação de membrana que alteram a sua morfologia e propriedades**

Um dos métodos para modificar a cinética da transferência de massa e, conseqüentemente, a morfologia da membrana é criar condições de preparação que alteram a separação interfacial entre solução polimérica e banho de coagulação. Dependendo das características do sistema, como por exemplo, natureza do polímero, do solvente e do não-solvente, presença ou não de aditivos e das condições de precipitação podem-se controlar o processo, obtendo-se diferentes tipos de morfologia. Desta forma, pode-se obter membranas com morfologias adequadas a diferentes aplicações, desde a microfiltração até a separação de gases (HABERT *et al.* 1997).

Várias alterações que podem ser feitas na morfologia e/ou propriedades das membranas serão discutidas a seguir.

Variação nos procedimentos de preparação: espessura do filme de solução polimérica espalhada no suporte, o tempo de exposição da solução polimérica espalhada e à imersão no banho de coagulação; temperatura do banho de coagulação.

PETRUS (1997), obteve membranas a partir de uma solução polimérica de PVDF e DMF menos permeáveis e com maiores níveis de retenção, quando aumentou a temperatura do banho de coagulação (água destilada). TOMASZEWSKA (1996) sintetizou membrana de destilação a partir de solução de PVDF em DMA, e também verificou que, uma maior temperatura do banho de coagulação levou a formação de membranas com menor permeabilidade ao gás nitrogênio. Isto deve ter ocorrido pelo fato da membrana apresentar uma pele mais densa.

SHIH *et al.* (1990) estudaram o efeito da evaporação parcial do solvente de um filme polimérico de PVDF exposto ao ambiente, antes da imersão em banho de coagulação, nas características e propriedades das membranas. Foram testados tempos de 3 e 7 minutos. Maior tempo de exposição do filme polimérico, levou a formação de membranas com maior tamanho médio de poros e redução tanto da porosidade efetiva quanto da permeabilidade ao nitrogênio.

TOMASZEWSKA (1996) estudou a influência da concentração de PVDF na solução polimérica sobre as características das membranas produzidas, e observou que o aumento da concentração do polímero levou a formação de membranas de menor porosidade e permeabilidade ao gás nitrogênio. SHIH *et al.* (1990) também estudaram a influência do PVDF nas características das membranas formadas, e atribuíram a formação de membrana mais fechada com aumento da concentração do PVDF, à baixa precipitação do filme polimérico mais concentrado. Os autores afirmaram que as gotas (vazios) formadas durante a separação de fases tendem a ser pequenas e com paredes grossas, produzindo, deste modo, membranas com poros pequenos e de baixa porosidade efetiva.

Variação da composição da solução polimérica e do banho de coagulação: aumento da concentração de polímero na solução polimérica; adição de não-solvente, aditivos poliméricos ou inorgânicos na solução polimérica; adição de solvente ou outros aditivos solúveis no banho de coagulação.

A modificação das características das membranas normalmente é feita no sentido de melhorar sua permeação bem como a retenção de solutos. Em muitos casos são feitas alterações no polímero, na composição polimérica, ou modificações na superfície das membranas com o objetivo de minimizar a perda do fluxo permeado, ocasionado por fenômenos como colmatagem, camada de gel e/ou fouling. Tais fenômenos são ocasionados pela adsorção de substâncias na superfície e/ou nos poros das membranas.

BLICHE *et al.* (1993) com o objetivo de dar um caráter mais hidrofílico a membrana de UF poli(eter imida), prepararam uma solução polimérica com uma mistura com poli(eter sulfonamida). Entretanto em muitos casos onde os polímeros são imiscíveis, uma forma de compatibilização é adicionar camadas poliméricas

de um determinado polímero sobre a superfície de uma membrana ativa. Podendo desta forma ocorrer mudanças nas propriedades e características da membrana. Neste sentido, polímeros hidrofílicos foram adsorvidos na superfície de membranas hidrofóbicas de UF e MF, com o objetivo de reduzir o fouling (HANEMAAIJER *et al.* (1989); SIVIK *et al.* (1990); BRINK & ROMIJN (1990); KIM *et al.* (1988)). Membranas de polietersulfona de MF e UF tiveram seu caráter modificado através da pré-adsorção de polímeros solúveis em água (FANE *et al.* 1985). A superfície da membrana de fibra oca de polietersulfona foi modificada através de enxerto de polietilenoglicol utilizando o método de irradiação (MOK *et al.* 1994).

HAMZA *et al.* (1997) desenvolveram uma membrana de UF de polietersulfona com superfície modificada através da adição de macromoléculas na solução polimérica. As substâncias utilizadas foram: poli(propileno diol), diisocianato de metileno bis-fenil e fluorotelomer. As membranas com a superfície modificada se apresentaram mais hidrofóbicas, e foram menos susceptíveis ao fouling devido a ultrafiltração da emulsão óleo/água.

BOTTINO *et al.* (2000) com objetivo de obter uma membrana de melhor hidrofiliabilidade resistente ao fouling fizeram duas modificações químicas do PVDF. A primeira foi feita por meio da desidrofluorinação do polímero, na presença de soluções alcalinas obtendo o PVDFM. O qual foi submetido à segunda modificação na presença de solução ácida, obtendo desta forma o PVDFMF. Membranas preparadas a partir do polímero puro e dos modificados foram submetidas à filtração com leite desnatado, e a que apresentou melhor fluxo permeado e maior caráter hidrofílico foi a PVDFMF.

## **2.2 Aplicações relevantes da UF na valorização do soro de queijo e do álcool polivinílico (PVA)**

### **2.2.1 Soro de queijo**

#### **2.2.1.1 Definição**

O soro de queijo é o principal subproduto da indústria de laticínios, e pode ser definido como a parte aquosa do leite que permanece após a separação da parte sólida (coágulo), proveniente da coagulação do leite por ácido ou através de enzimas proteolíticas (ZALL, 1984; MIZUBUTI, 1994).

Tradicionalmente, o soro tem sido considerado indesejável devido ao seu alto poder poluente, alto custo do seu manuseio e baixo valor comercial “in natura”.

De acordo com o grau de acidez, o soro pode ser classificado em soro doce, soro com acidez média e soro ácido, com os valores de acidez titulável em torno de 0,10 a 0,20%; 0,20 a 0,40% e acima de 0,40%, respectivamente, e valores de pH de 5,8 a 6,6; 5,0 a 5,8 e abaixo de 5,0, respectivamente. Em geral, soro com acidez média ou soro ácido são os provenientes da fabricação de caseína ou de queijos por coagulação ácida. Já o soro obtido através da produção de queijos ou caseína por coagulação enzimática possui baixa acidez (soro doce) (MIZUBUTI, 1994; HARPER & SEILBERLING, 1976).

A composição do soro varia consideravelmente, dependendo da variedade de queijo produzido ou do método de fabricação empregado. Consiste de cerca de 85 a 90% do volume de leite utilizado para a produção de queijo e é composto por, aproximadamente, 55% dos nutrientes do leite que o originou, incluindo lipídios, lactose, proteína, minerais e vitaminas (MIZUBUTI, 1994).

A água é o maior constituinte do soro de queijo, destacando-se em seguida a lactose (representando cerca de 75% da matéria seca). A quantidade de proteína também é significativa; encontrando-se geralmente em torno de 9-11% da matéria seca. A fração protéica contém em média, 55-65% de  $\beta$ -lactoglobulina, 15-

25% de  $\alpha$ -lactoalbumina, 10-15% de imunoglobulinas, 5-6% de soroalbuminas, 1-2% de caseínas solúveis e menos de 0,5% de outras frações protéicas menores. As  $\beta$ -lactoglobulinas, que se encontram em maior quantidade, constituem aproximadamente 10% da proteína total do leite (MIZUBUTI, 1994).

As proteínas do soro de queijo possuem alto valor biológico e nutricional e por isso, devem ser recuperadas e reutilizadas na alimentação humana. O valor nutricional do soro de queijo deve-se principalmente as suas proteínas, que embora não estejam presentes em quantidades significativas, são de excelente qualidade. As proteínas do leite, do soro e a caseína contêm todos os aminoácidos necessários aos seres vivos, em diferentes quantidades e possuem um excedente de aminoácidos essenciais, que as tornam valiosas na suplementação de proteínas vegetais.

### **2.2.1.3 Carga poluente e processos utilizados no tratamento e reaproveitamento do soro de queijo**

Em comparação com outros resíduos da indústria de alimentos, o soro de queijo é um dos resíduos mais prejudiciais ao meio ambiente. Dentre os dejetos lácteos este é o que possui maior carga poluente, como pode ser observado na Tabela 2.

Devido à sua elevada quantidade de matéria orgânica, o descarte direto do soro de queijo em cursos d'água, sem nenhum tratamento prévio e adequado, resulta em sérios problemas ambientais, tais como: mortalidade de peixes e da flora aquática e dificuldade na purificação dessa água para consumo humano e para utilização industrial.

Várias alternativas têm sido utilizadas com o objetivo de evitar tal problema. Os sistemas de tratamento direto ou reaproveitamentos mais comuns são: biológicos (lodo ativado, filtros biológicos, lagoas aeradas, lagoas de estabilização, digestão anaeróbia), concentração e secagem, desmineralização e os processos de separação com membranas, mais especificamente a ultrafiltração e a osmose inversa.

**TABELA 2 – Demanda Biológica de Oxigênio dos Resíduos de Laticínios e outros**

	<b>Resíduos</b>	<b>DBO (mg/l)</b>
<b>Resíduos do Processamento de Laticínios</b>	Processamento de sorvetes	2500
	Processamento de queijo “Cottage”	6000
	Processamento de soro em pó	40
<b>Outros Resíduos de Processamento de Alimentos</b>	Confeitaria	2500
	Enlatamento de Carnes	1500
	Planta de Produtos Açucarados	4000
	Abatedouro de Aves	5000
<b>Resíduos Brutos</b>	Soro Doce	35000
	Soro Ácido	45000
	Água de Processamento de Peixe	50000
	Esgoto Doméstico	300

Fonte: JELEN (1979)

O soro se constitui no resíduo da indústria de laticínios mais difícil de se tratar através de qualquer um dos métodos mais comuns de tratamento biológico.

Os processos de separação com membranas, mais especificamente a ultrafiltração, são algumas das alternativas mais interessantes do ponto de vista tecnológico e econômico para o reaproveitamento do soro de queijo. Através da ultrafiltração recuperam-se as proteínas do soro. Em muitos países desenvolvidos, notadamente nos Estados Unidos, França e Dinamarca o soro é reconhecido como uma matéria-prima valiosa, com grande potencial de retorno financeiro. Este processo atérmico, de baixo custo energético, tem resultado na produção de concentrados protéicos de soro com propriedade funcional emulsificante, que é de interesse considerável para a indústria láctea e de alimentos em geral, o que o torna um importante substituto de ingredientes como leite em pó, albumina de ovo e soja.

A ultrafiltração do soro de queijo reduz em 10% a DBO, sendo ainda necessário viabilizar o uso do permeado rico em lactose e sais. Deste permeado,

a lactose pode ser recuperada para uso farmacêutico ou alimentício. O permeado pode, ainda, ser utilizado em ração animal, como meio de fermentação na produção de álcool, ácido e biomassa.

#### 2.2.1.4 Ultrafiltração do soro de queijo

A ultrafiltração é uma técnica muito importante que pode ser usada para concentrar e fracionar soluções protéicas. O principal problema que ocorre na ultrafiltração, particularmente em fluidos multi-componentes como o soro de queijo, é o “fouling” da membrana, que leva a um declínio do fluxo permeado com o tempo de processamento, onde os parâmetros operacionais, tais como: pressão transmembrana, velocidade tangencial, temperatura e fator concentração são mantidos constantes (CHERYAN, 1986).

Segundo HIDDINK *et al.* (1981), o fluxo permeado de soro de queijo doce é aproximadamente 1/20 a 1/5 do fluxo de água pura, mesmo utilizando-se temperaturas bem altas. No caso do soro de queijo, este declínio do fluxo permeado tem sido atribuído à precipitação de sais de cálcio e/ou adsorção de proteínas do soro, que ocorrem na superfície e dentro dos poros da membrana durante a ultrafiltração, que forma uma barreira adicional para a permeação do fluido, além daquela já existente (membrana). Portanto, a redução desta resistência (“fouling”), é de importância relevante na indústria de laticínios, pois permite maiores taxas de permeação, maior vida útil da membrana, menor custo e maior rentabilidade operacional.

O “fouling” é o resultado das interações específicas entre o material da membrana e os vários componentes da solução e, entre estes já adsorvidos, com outros da solução (LEE *et al.* 1976; MAUBOIS, 1980). Cada componente reage diferentemente com a membrana, portanto, esta interação depende da configuração, carga e, outros fatores (CHERYAN, 1986).

No caso do soro de queijo, quase todos constituintes podem ser responsáveis, de alguma forma, pelo “fouling” da membrana no processo de ultrafiltração. Proteínas, lipídeos, sais de cálcio e microorganismos são

freqüentemente mencionados na literatura. As proteínas e os sais são altamente influenciados pelo pH do soro de queijo, portanto, o pH é um fator bastante estudado no sentido de melhorar a eficiência do processo de ultrafiltração, reduzindo o “fouling” na membrana (HIDDINK *et al.* 1981; CHERYAN, 1986).

HIDDINK *et al.* (1981) estudaram o efeito do pH, proteínas, lipídios e sais de cálcio no fluxo permeado durante a ultrafiltração do soro e ficou evidente que o tipo de soro é um fator importante, pois afeta consideravelmente a taxa de permeação. Quando soro ácido é ultrafiltrado, o “fouling” é principalmente causado por proteínas (LEE & MERSON, 1976), já com a ultrafiltração do soro doce o “fouling” ocorre devido ao fosfato de cálcio, pois a sua solubilidade diminui com o aumento do pH e da temperatura (MAUBOIS, 1980).

A influência do pH da solução no “fouling” da membrana também foi estudada pelos autores McDONOUGH *et al.* (1990); RICQ *et al.* (1999); REIS *et al.* (1999) e HUISMAN *et al.* (2000). Eles observaram que a solução em um determinado pH igual ao ponto isoelétrico da proteína, o “fouling” na membrana é severo. Neste valor de pH os fluxos são mínimos e estes aumentam para valores de pH menores ou maiores. Isto ocorre devido às interações proteína-proteína e proteína-membrana.

A mudança no pH afeta as proteínas de duas maneiras: solubilidade e conformação. A solubilidade de uma proteína é mais baixa no seu ponto isoelétrico e, de um modo geral, o fluxo permeado também é mais baixo neste ponto e, aumenta à medida que se distancia deste (CHERYAN, 1986; SUKI *et al.* 1984). Segundo MULLER & HARPER (1979), os fluxos permeados são altos abaixo de pH 3,0 e baixos na faixa de 4,0-5,0. A interação entre proteínas e membranas também muda com o pH.

Muitos autores afirmam que as proteínas são fortemente hidrofóbicas nos seus pontos isoelétricos e, sua adsorção é aumentada sobre a membrana de mesmo caráter (McDONOUGH *et al.* 1990; RICQ *et al.* 1999; HUISMAN *et al.* 2000; NYSTRÖM, *et al.* 1994). Portanto o “fouling” ocorre mais rapidamente em membranas hidrofóbicas do que em hidrofílicas (MATTHIASSEN, 1983). Outros autores apontam que as proteínas em solução podem agregar mais facilmente em

seus pontos isoelétricos, pois, a repulsão eletrostática é reduzida e, esses agregados podem causar o “fouling” (McDONOUGH *et al.* 1990, KELLY *et al.* 1995). Esta explicação é suportada através da descoberta que a pré-filtração de uma solução protéica reduziu o “fouling” (KELLY *et al.* 1995). FANE *et al.* (1983a e b) afirmam que a permeabilidade da camada de fouling é menor no ponto isoelétrico, pois as proteínas são menores neste estado, formando uma camada mais densa.

Os sais minerais exercem uma influência muito grande sobre o “fouling” de membranas. Estes podem interagir diretamente com a membrana ou precipitar sobre a mesma, reduzindo desta forma a sua permeabilidade. Ou podem contribuir na força iônica da solução, que por sua vez, afeta a conformação e dispersão das proteínas e conseqüentemente o “fouling” (CHERYAN, 1986).

No caso do soro de queijo, os complexos: caseinato de cálcio e o fostato de cálcio denominados “apatita” e “hidroxiapatita” respectivamente, desempenham papel fundamental no “fouling” da membrana (CHERYAN, 1986). O tamanho dos complexos de caseinato de cálcio afeta a sua tendência ao “fouling”.

Como os valores de pKa do fosfato de cálcio são 2,14; 7,20 e 12,4, um aumento do pH do soro leva a uma maior quantidade de sais de cálcio insolúveis, que desta forma precipitam sobre a membrana aumentando o “fouling”. Logo para melhorar a permeação das membranas, é importante ajustar o pH em uma determinada faixa que reduza a precipitação dos sais, isto é, em um pH que aumente a solubilidade destes (KUO & CHERYAN, 1983). Segundo os autores anteriormente citados, uma redução do pH para soro ácido proporcionou um aumento da permeabilidade da membrana, pois a solubilidade dos sais foi aumentada nas referidas condições.

Os sais são mais estáveis no soro, devido ao efeito estabilizante ou protetor das proteínas, mas se desestabilizam dentro dos poros da membrana, na ausência dessas proteínas (MAUBOIS, 1980). O mecanismo pelo qual o cálcio dissociado pode causar redução do fluxo, durante a ultrafiltração do soro de queijo, ainda causa dúvidas. Mas segundo CHERYAN (1986), os íons cálcio podem interagir e ligar-se a grupos carregados negativamente, através de efeitos

de cargas ou eletrostáticos. Nesse sentido, pode formar uma “ponte salina” entre a membrana e as proteínas, ocasionando o “fouling”. Em adição ao fenômeno anterior, o permeado que atravessa os poros da membrana é, normalmente, uma solução de lactose, sais minerais e nitrogênio não protéico. Esta solução torna-se mais concentrada ao atravessar os poros, devido à resistência friccional exercida pelas paredes destes, levando à precipitação ou a cristalização de parte dos sais dentro dos poros, bloqueando-os parcialmente (MAUBOIS, 1980). O fato, ajuda a explicar a redução do fluxo permeado do soro de queijo, através do processo de ultrafiltração.

### **Pré-tratamentos do soro de queijo**

Muitos pré-tratamentos do soro de queijo têm sido propostos para aumentar a eficiência do processo de ultrafiltração, isto é, reduzir a membrana secundária ocasionada principalmente por precipitação de sais de cálcio e/ou adsorção de proteínas do soro de queijo, na superfície e interior dos poros da membrana. Portanto, todo o tratamento que venha a reduzir parcial ou totalmente esta camada secundária, promoverá uma melhor permeação através da membrana. Nesse sentido, há na literatura vários trabalhos de pré-tratamentos do soro de queijo, onde são alteradas as características físico-químicas do soro que afetam a permeação, tais como pH, força iônica, tratamento térmico e presença de tipos de íons no soro de leite (LEE & MERSON, 1976; KUO & CHERYAN, 1983; HENG & GLATZ, 1991; VIOTTO & ROIG, 1994).

Dentre os vários pré-tratamentos que podem ser feitos para melhorar a permeabilidade das membranas ao soro de queijo, pode-se destacar a clarificação através de pré-filtração (por ex. microfiltração), centrifugação e decantação no sentido de remover partículas maiores de gordura, lipoproteína, microorganismos, finos de caseína etc; a utilização de agentes precipitantes de sais de cálcio, a desmineralização (parcial ou completa) e o ajuste de pH, associado ou não com aquecimento, dentre outros, (LEE & MERSON, 1976; MULLER & HARPER, 1979; ENNIS *et al.* 1981).

LEE & MERSON (1976) propuseram a pré-filtração em diferentes filtros, com o objetivo de remover partículas em suspensão como gordura, finos de

caseína, microorganismos, etc. O fluxo permeado de UF, do soro pré-filtrado obtido através de um filtro com malha de 0,4  $\mu\text{m}$ , foi três vezes maior do que com soro não tratado.

PATOCKA & JELEN (1987), centrifugaram o soro antes de submetê-lo ao processo de ultrafiltração e, como resultados obtiveram uma taxa de permeação duas vezes maior nas primeiras horas de filtração, do que para o soro sem tratamento.

De WIT *et al.* citados por MAUBOIS (1980) obtiveram altas taxas de permeação com soro decantado. A decantação ocorreu com um produto quelante, e o pH foi ajustado a 4,6.

Tratamentos que reduzam a quantidade de sais de cálcio no soro proporcionam maior permeabilidade através da membrana. Nesse sentido, vários pesquisadores têm sugerido o uso de agentes quelantes de cálcio iônico como EDTA, polifosfatos ou ácido cítrico (LEE & MERSON, 1976; PATOCKA & JELEN, 1987; HIDDINK *et al.* 1981). PATOCKA & JELEN (1987), obtiveram melhores fluxos permeados de soro de queijo ácido, utilizando 1 meq EDTA/ 1meq Ca ou 1,25 meq ácido cítrico/ 1meq Ca. HENG & GLATZ (1991), utilizaram EDTA como agente quelante de cálcio, e obtiveram melhores resultados na mesma concentração utilizada pelo autor citado anteriormente. RAMACHANDRA RAO *et al.* (1994a), utilizaram EDTA em concentrações equivalentes em nível de cálcio, no soro de queijo doce. O fluxo permeado foi maior na presença de EDTA e, também se estabilizou mais rápido.

O tratamento térmico do soro de queijo muitas vezes é, combinado com o ajuste de pH para maximizar o fluxo permeado. O mais comum é aquecer o soro a 72-85°C por 15 segundos e, depois, no caso do soro ácido, ajustar também o pH (HAYES *et al.* 1974). Se o ajuste for acima do ponto isoelétrico das proteínas, deve ser feito cuidadosamente para que não forme a apatita com características propícias a aumentar a taxa de "fouling". Quando o pH é ajustado lentamente a, apatita formada possui estrutura e forma física diferente e, assim, ocasiona menor taxa de "fouling" (CHERYAN, 1986). Os tratamentos térmicos em muitos casos melhoram o fluxo permeado do soro de queijo, HICKEY *et al.* (1980) atribuem esta

melhora a uma interação entre a albumina do soro bovino (BSA) e a  $\beta$ -lactoglobulina, enquanto DALFIN *et al.* (1993) atribuem-na a uma possível interação entre a caseína e a  $\beta$ -lactoglobulina, complexos esses com características não favoráveis à formação de “fouling”.

VIOTTO & ROIG, (1994) avaliaram o efeito combinado de pré-tratamentos do soro de queijo tais como: clarificação por centrifugação, tratamento térmico e ajuste do pH, sobre a taxa de permeação da membrana durante a ultrafiltração do soro de queijo doce. Nesse sentido, observaram que a clarificação não exerceu nenhum efeito sobre a taxa de permeação, porém, o tratamento térmico e o ajuste do pH do soro, provocaram uma melhora do fluxo permeado. Dentre os tratamentos efetuados, a combinação de tratamento térmico de 68°C/ 1 minuto e ajuste do pH a 6,5 propiciou fluxos mais elevados.

#### **2.2.1.5 Aplicações dos concentrados protéicos**

Conforme citado anteriormente, o soro obtido do resíduo da produção de caseína e queijo vem sendo empregado de diversas formas: em formulações de alimentos infantis, sopas, cremes e bebidas lácteas, complementos dietéticos especiais, alimento para animais, bem como em processos fermentativos para a produção de proteínas, vitaminas, álcool, ácido cítrico, ácido lático e lactato de amônio (MIZUBUTI, 1994). São apresentadas algumas possibilidades de aproveitamento do soro lácteo.

- Bebidas carbonatadas e fermentadas.
- Precipitados de albuminas e globulinas como aditivos alimentares.
- Preparados de albuminas utilizados como suplemento de valor nutritivo de alguns elementos.
- Preparados cosméticos e farmacêuticos.
- Fabricação de álcool.
- Produção de lactose.
- Fabricação de queijo de soro, Ziger, Urda, Ricotta, etc.
- Fabricação de ácido lático para a indústria farmacêutica ou alimentícia.

## **2.2.2 Valorização do efluente de engomagem e desengomagem da indústria têxtil**

### **2.2.2.1 Operações de engomagem e desengomagem do processo de produção têxtil**

#### **Engomagem**

Na transformação de fios em tecidos, substâncias químicas, denominadas genericamente por gomas, são aplicadas ao urdume de maneira a aumentar sua resistência à tração e à lubrificação durante a tecelagem. Através deste processo obtém-se um melhor estiramento do tecido que está sendo trabalhado.

As gomas podem ser naturais ou sintéticas. Dentre as naturais e semi-sintéticas destacam-se os amidos e seus derivados, a carboximetil celulose (CMC) e os derivados protéicos, tais como colas e gelatinas. Já os poliacrilatos, poli(acetato de vinila) e o poli(álcool vinílico) são gomas sintéticas.

Os resíduos gerados nesta etapa do processo são provenientes da água de lavagem dos reservatórios e cozinhadores de goma e das descargas das engomadeiras.

#### **Desengomagem**

A desengomagem tem como objetivo a remoção da goma aplicada nos fios na preparação para a tecelagem. Neste processo substâncias presentes nos fios são removidas por meio de solubilização, hidrólise ou oxidação da goma na forma solúvel. Os métodos de desengomagem dependem da goma utilizada, por isso a variação do efluente neste setor de produção (PERES & ABRAHÃO citado SCHRANK, 2000).

No pré-tratamento de tecidos planos de algodão cerca de 50% da carga contaminante, expressa em termos de DQO, é produzida ao eliminarem-se as gomas (desengomagem), sendo que 40% provém das impurezas naturais e 10% resultam de produtos químicos utilizados nas diferentes etapas e eliminados em lavagens (SILVA, 1994).

### **2.2.2.2 Remoção de gomas dos efluentes têxteis por UF**

Segundo SANIN (1997) os métodos convencionais mais utilizados industrialmente para a eliminação das gomas dos efluentes têxteis, são a degradação biológica, bioeliminação (adsorção sobre lodo ativado) e a precipitação.

Atualmente, novas possibilidades de remoção da goma de efluentes têxteis são oferecidas pela filtração com membranas, utilizando-se a ultrafiltração. Comparando-se com outros processos de separação, este ainda é muito pouco utilizado, mas esta tecnologia vem se difundindo em nível industrial, e existe uma grande tendência ao seu emprego em diferentes ramos industriais com diversos fins. As membranas orgânicas vêm se tornando economicamente viáveis, e mais resistentes aos agentes químicos de limpeza, apresentando vida útil maior em relação às primeiras que surgiram no mercado.

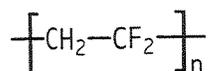
## 3 MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.1 Materiais

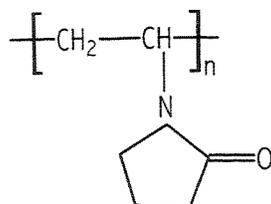
Os materiais poliméricos e reagentes, relacionados a seguir, foram utilizados no preparo das membranas, nas soluções para os ensaios de ultrafiltração, de limpeza e sanitização ou, ainda, como soluções teste para se verificar a resistência química das membranas.

#### 3.1.1 Materiais poliméricos

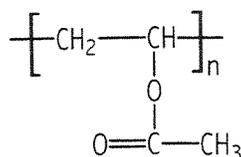
- PVDF - Poli(fluoreto de vinilideno) – Aldrich, código 18,270-2 - PM 534.000 g/gmol



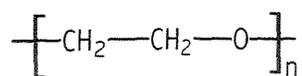
- PVP - Polivinilpirrolidona – SIGMA, 9003-39-8 – PM 10.000, 40.000 e 360.000 g/gmol



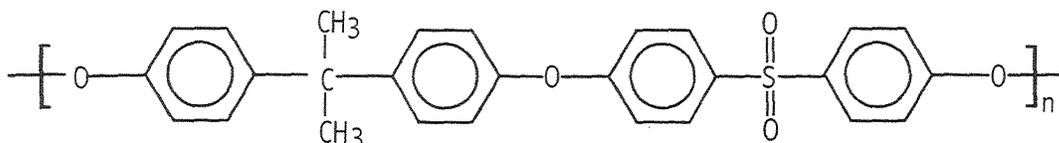
- PVAc - Poli(acetato de vinila) – Aldrich, código 18,248-6 – PM - 167.000 g/gmol



- PEG - Polietilenoglicol– Merck, código 818892 - PM 35.000 g/gmol



- PES - Polietersulfona - BASF PM 101.900 g/gmol



- Poliéster-Propileno - Viledon filter - Carl Freudenberg, suporte para deposição da membrana

### 3.1.2 Reagentes e enzima

- DMF - N'N'Dimetilformamida - C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO – Merck art. 3034
- Ácido láctico - VETEC
- Ácido nítrico - HNO<sub>3</sub> – Merck
- Cloreto de lítio – LiCl – Synth C1. 054
- Cloreto de sódio - NaCl – Merck
- Hidróxido de sódio - Merck
- Hipoclorito de sódio - NaOCl – VETEC
- BSA – Albumina do soro bovino – GIBCOBRL código 11018 -17 PM - 67.000 g/gmol
- PVA - Poli(álcool vinílico) – BASF – PM - 72.000 g/gmol

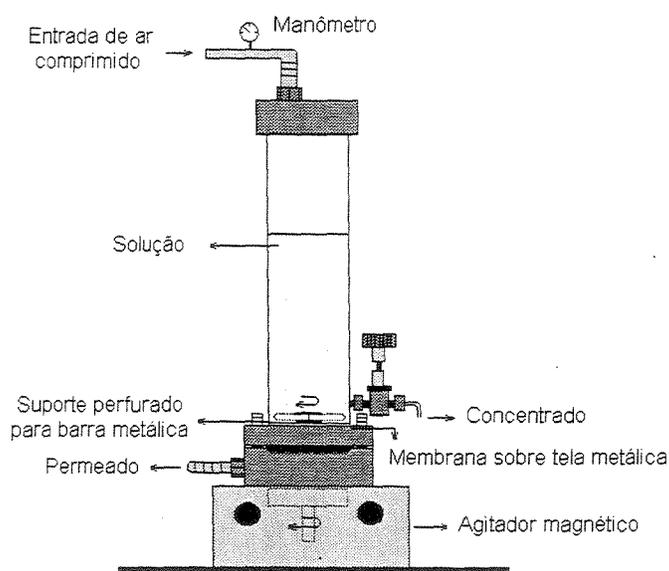
### 3.1.3 Soro de queijo

O soro de queijo doce (minas frescal e mussarela) foi cedido pela empresa LACTICÍNIOS TIROL LTDA., localizada em Treze Tílias/SC. O soro foi peneirado, pasteurizado a 76°C/1 minuto, resfriado a 5°C e estocado por 15 horas no freezer. Após este tempo foi descongelado à temperatura de 25°C e, a seguir foi feito o ajuste do pH do experimento com solução de hidróxido de sódio e/ou ácido láctico. Depois desta etapa foi aquecido à temperatura desejada para cada experimento.

### 3.1.4 Dispositivos e equipamentos utilizados nos ensaios de ultrafiltração

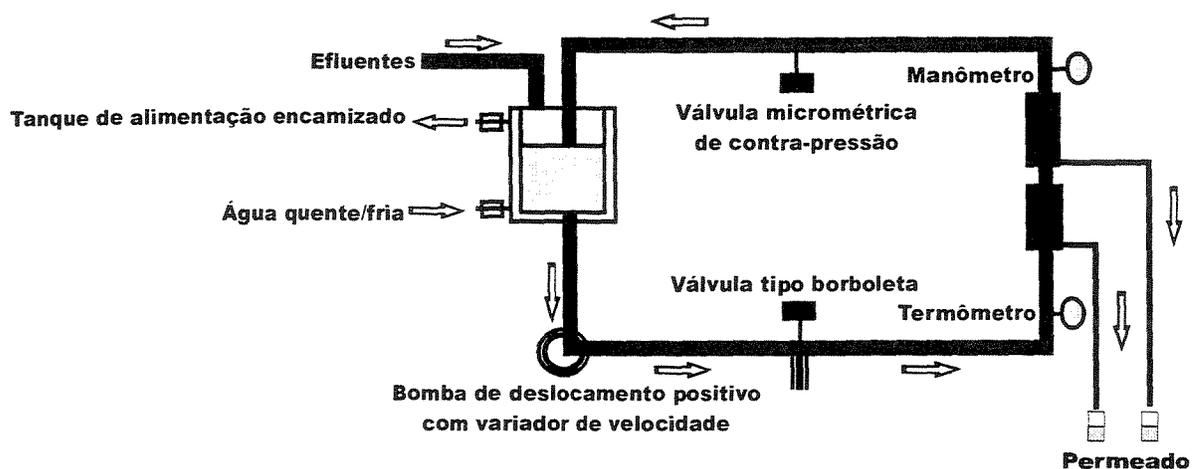
Dois dispositivos foram utilizados. Nos ensaios preliminares com a BSA (solução modelo) e com solução de PVA a 1,5% de concentração, utilizou-se uma célula de filtração perpendicular mostrada na Figura 6, com capacidade para 250 cm<sup>3</sup>, confeccionada em aço inoxidável AISI 316. O permeado e o retentado foram recolhidos simultaneamente, quando necessário, em intervalos regulares de tempo, para quantificação do fluxo permeado e determinação dos níveis de retenção. A área da membrana utilizada foi de 10,2x10<sup>-4</sup> m<sup>2</sup>.

Para os ensaios com soro de queijo e, com a solução de PVA foi utilizado um equipamento representado na Figura 7 e Figuras do Anexo I, construído em aço inoxidável AISI 316. A bomba helicoidal de deslocamento positivo foi acionada por um motor com variador de velocidade que, manipulado conjuntamente com a válvula micrométrica, permitiu trabalhar com velocidades tangenciais à pressão constante e, pressões distintas à velocidade tangencial constante. Um banho termostaticado com circulação de água, através da camisa do tanque de alimentação, manteve a temperatura de processo no nível desejado. As células de ultrafiltração utilizadas neste equipamento foram confeccionadas em acrílico transparente.



**FIGURA 6** - Célula de ultrafiltração utilizada nos ensaios laboratoriais

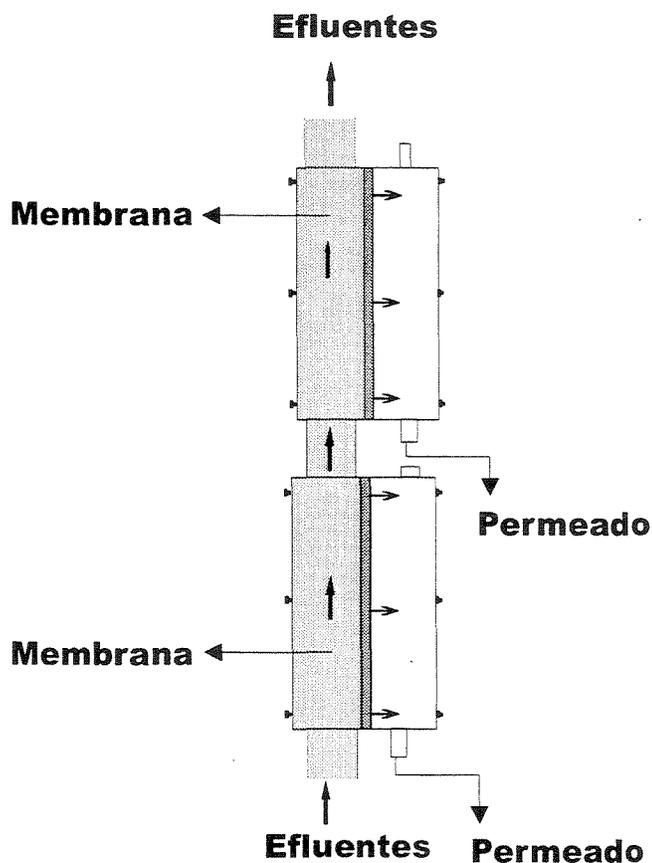
Fonte: Reproduzido de PETRUS (1997)



**FIGURA 7** - Esquema do equipamento piloto de ultrafiltração

Em todos os ensaios no equipamento piloto foram utilizadas duas células de filtração simultânea, e, em série, com membranas de um mesmo lote, conforme mostrado na Figura 8. Amostras de permeado de cada célula foram

coletadas e pesadas, separadamente, em balança analítica eletrônica, com precisão de 0,001g, para determinação do fluxo permeado médio e para a realização das análises em duplicata. Quando a amostra obtida do filtrado de cada célula apresentava uma variação nas massas maior que 20%, estas membranas eram descartadas e colocavam-se novas. E reiniciava-se todo o procedimento de filtração. Neste sentido, dados de permeado foram obtidos com maior confiabilidade, já que as outras condições de temperatura, pressão e velocidade tangencial foram praticamente às mesmas em cada célula. A área de membrana em cada célula foi de  $18,75 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ , perfazendo no total uma área de  $37,5 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ .



**FIGURA 8** - Disposição das células de ultrafiltração no equipamento piloto

### 3.1.5 Equipamentos utilizados na realização das análises físico-químicas

- Microscópio eletrônico de varredura - MEV Phillips, modelo XL-30
- Espectrômetro de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier - FTIR Perkin Elmer
- Equipamento de filtração para água - "Milli-Q™ Water system" - Millipore
- Refratômetro - Bausch & Lomb
- pHmetro - Micronal, modelo B 374
- Reômetro de cilindros concêntricos - Mettler RM 180 – Rheomat
- Reômetro cone/prato Brookfield modelo LVDV-III
- Banho termostaticado com circulação - Microquímica, modelo MQBTZ99-20
- DSC Shimadzu, modelo DSC-50
- Espectrofotômetro - Hewlett Packard-HP, modelo 8452-A
- Espectrotômetro de Emissão Ótica por Plasma com Acoplamento Induzido ICP-OES)- Perkin Elmer – Optima 3000 DV.
- Sistema Mini-Protean II com fonte da Bio Rad

## 3.2 Métodos

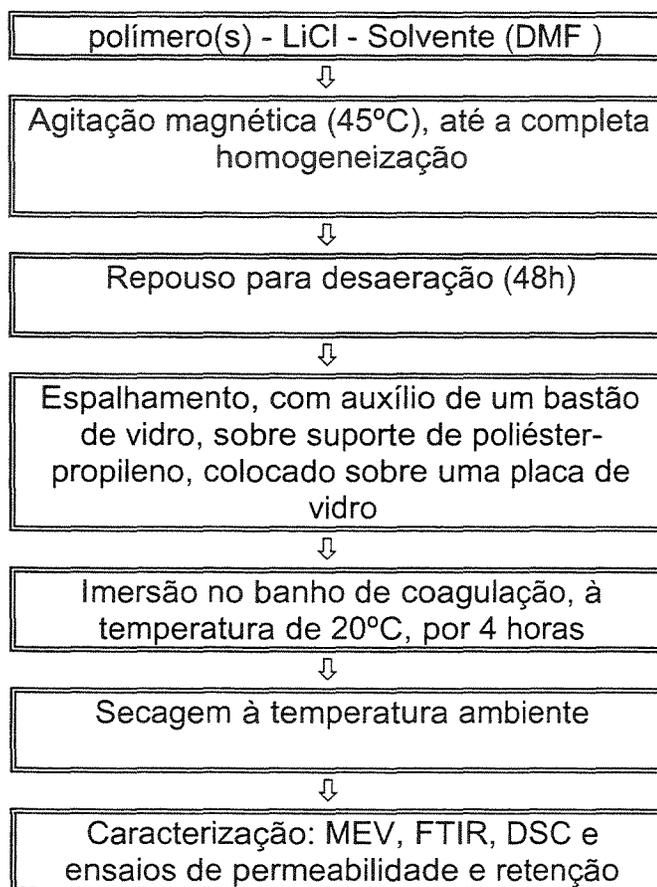
### 3.2.1 Preparação das membranas

As membranas foram preparadas a partir de uma solução homogênea contendo PVDF ou PES, associados ou não a aditivos tais como: LiCl, PEG, PVAc e PVP, em diferentes concentrações (massa/massa). O DMF foi o solvente utilizado em todas soluções poliméricas. A técnica utilizada para a preparação de membranas foi a da inversão de fases induzida através da coagulação em banho de não-solvente (água). As condições de preparo das membranas podem ser vistas através das Figuras 4 e 9.

Tendo em vista a grande variedade de membranas preparadas, optou-se por apresentar a composição de cada solução polimérica no capítulo de resultados e discussão, no início de cada tópico que lhes são pertinentes.

A variação nas espessuras das membranas foi controlada através da espessura do fio de náilon, utilizado como "guia" no espalhamento da solução polimérica sobre o suporte de poliéster.

As seguintes técnicas foram utilizadas:



**FIGURA 9** – Procedimento utilizado na preparação das membranas

A caracterização das membranas foi feita para se obterem informações sobre as suas propriedades físicas e características morfológicas, além do desempenho quanto à permeabilidade e retenção de solutos.

### 3.2.2 Comportamento reológico das soluções poliméricas

Neste estudo, foi utilizado um reômetro "rotativo com geometria de cilindros coaxiais". As medidas foram realizadas à temperatura de 25°C, o tempo de variação da taxa de deformação foi de 0,1 min. O comportamento reológico foi expresso em forma de modelos da literatura. O estudo do comportamento reológico de várias soluções poliméricas, foi mais uma ferramenta utilizada, com o objetivo de explicar a formação das membranas.

### 3.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Esta é uma técnica muito utilizada no estudo da morfologia de membranas, pois permite uma caracterização rápida e precisa da superfície e subestruturas porosas. A área a ser analisada é bombardeada por um fino feixe de elétrons de alta voltagem, e como resposta uma série de radiações são emitidas e, captadas, as quais fornecem informações da natureza da amostra.

Para manter perfeita estrutura interna da membrana, na observação da seção transversal, os materiais foram cuidadosamente fraturados em nitrogênio líquido, à temperatura de -160°C. As fotomicrografias da seção transversal das membranas foram apresentadas sem o suporte de poliéster-polipropileno, devido à impossibilidade de fraturá-lo, mesmo a temperaturas muito baixas. Durante o congelamento, as membranas foram cuidadosamente descoladas do suporte.

Como as membranas deste trabalho, são preparadas a partir de materiais poliméricos, portanto, maus condutores de elétrons, foi necessário fazer uma metalização das amostras. Este processo consiste no recobrimento da superfície com uma camada fina de ouro (cerca de 350 Angstroms), para posterior observação e registro. As fotos foram obtidas através de impressora térmica e gravadas em "compact disc" para posterior análise mais detalhada, através de uma estação de tratamento de imagens.

### **3.2.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)**

A espectroscopia na região do infravermelho mede o nível vibracional de moléculas, portanto, é uma ferramenta muito importante e, freqüentemente utilizada no estudo de membranas poliméricas.

A técnica permite avaliar os compostos presentes em sua estrutura, bem como a possível ocorrência ou não, de interações entre os mesmos, através da observação do deslocamento de bandas características de seus grupos funcionais.

Como o material analisado apresenta grande tendência a opacidade, utilizou-se, neste trabalho, a espectroscopia por reflexão interna, onde o material entra em contato com um cristal com alto índice de refração e baixa absorção na região do infravermelho. Dependendo do ângulo de incidência e do comprimento de onda, a radiação emitida pode atingir uma profundidade entre 0,1 e 5,0  $\mu\text{m}$ .

Foram feitas, seqüencialmente, cerca de 10 leituras de cada amostra na região entre 400 e 2000  $\text{cm}^{-1}$  (excepcionalmente entre 400 e 4000  $\text{cm}^{-1}$ ) e o espectro resultante representou a média destas medidas. Para a análise quantitativa das blendas, considerou-se a relação entre intensidades de bandas de componentes diferentes em um mesmo espectro. Foi feito desta forma, para compensar a variação na intensidade das bandas de cada espectro.

### **3.2.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)**

A Calorimetria Exploratória Diferencial é uma técnica muito utilizada no estudo de blendas poliméricas, a qual pode fornecer informações a respeito da miscibilidade entre os componentes poliméricos. Este estudo é realizado através da avaliação das transições térmicas ocorridas nas amostras, quando estas são aquecidas.

O processo consiste no aquecimento simultâneo de uma referência e de uma amostra, com um aumento linear da temperatura com o tempo. Desta forma,

a variação da temperatura produz uma diferença de potencial e, este é captado por dois termopares conectados na amostra e na referência. A variação de temperatura ocorrida é compensada por um fluxo de calor, os quais são registrados em um termograma.

Neste trabalho, as amostras foram submetidas à variação de temperatura de  $-50$  a  $300^{\circ}\text{C}$ , com taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C} / \text{minuto}$ .

### **3.2.6 Ensaios de ultrafiltração**

Foram realizados ensaios em célula de filtração perpendicular e em unidade piloto com filtração tangencial, sob diferentes condições operacionais, conforme especificado a seguir:

#### **3.2.6.1 Ensaios em célula de filtração perpendicular**

Nos ensaios preliminares, de permeabilidade à água e com solução modelo de BSA, foi utilizada a célula de ultrafiltração perpendicular, mostrada na Figura 6. Quando não especificado nos experimentos, as condições empregadas foram as seguintes:

- Temperatura:  $25^{\circ}\text{C}$
- Pressão: 200 KPa
- Agitação: 400 rpm (rotação por minuto)

A medida de permeabilidade à água é um método muito importante para caracterização de membranas. A determinação é simples, não destrutiva e fornece informações sobre a membrana tais como: porosidade, o caráter hidrofílico-hidrofóbico. Nestes ensaios foi utilizada água destilada.

A BSA - Albumina do soro bovino, com massa molar de  $67.000 \text{ g/gmol}$ , foi utilizada como soluto teste nos ensaios para determinação do nível de retenção das membranas. Foram preparadas soluções salinas de BSA a  $0,06\%$  (600 ppm) em  $0,5\text{M}$  de NaCl. Foi utilizada uma baixa concentração de BSA para se evitar a

interação entre as moléculas desta proteína, o que poderia aumentar artificialmente o seu diâmetro.

As amostras tanto da água destilada, como do permeado da solução de BSA foram coletadas a cada 10 minutos, durante 1 hora de filtração, e pesadas em balança analítica eletrônica. A partir destes resultados foi determinado o fluxo permeado em  $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ . A área de cada membrana utilizada nestes ensaios foi de  $10,2\times 10^{-4} \text{ m}^2$ .

Para a determinação do nível de retenção da BSA, as amostras de permeado e retentado foram coletadas simultaneamente, após 1 hora do início da filtração sem reciclo total, sendo então feita através de leitura espectrofotométrica a 280 nm, da amostra. A absorbância foi transformada em concentração pelo uso de uma curva padrão, absorbância x concentração de proteína. A retenção foi calculada através da equação 13.

### **3.2.6.2 Ensaios em unidade piloto com filtração tangencial**

O equipamento e a célula de ultrafiltração tangencial são mostrados na Figura 7, com membranas de área total filtrante útil  $37,5\times 10^{-4}\text{m}^2$ .

Previamente ao processo de ultrafiltração com soro de queijo ou solução de PVA, foram feitas medidas de permeabilidade com água destilada até sua estabilização.

#### **a) Aplicação das membranas produzidas na ultrafiltração de soro de queijo e solução de PVA**

As condições operacionais empregadas na ultrafiltração de soro de queijo e solução de PVA (1,5% em massa), foram:

- Pressão: 300 kPa
- Temperatura: 50°C
- Velocidade tangencial:  $0,64 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  para o soro de queijo e  $0,50 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  para a solução de PVA

A velocidade tangencial utilizada nesta parte do trabalho com a solução de PVA foi inferior a do soro de queijo, porquê na época dos referidos experimentos o equipamento que estava em uso atingia a velocidade máxima  $0,50 \text{ m.s}^{-1}$ .

O tempo de ultrafiltração para cada ensaio realizado foi normalmente de 3 horas, sendo que, a cada 10 minutos, amostras de permeado foram coletadas, pesadas para posterior determinação de fluxo permeado, expresso em termos de  $(\text{kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2})$ . Quando necessário, as amostras foram congeladas para eventuais análises.

As análises feitas no soro de queijo e seu permeado foram: gordura, proteína total, nitrogênio não-protéico e não caséico, cujas metodologias estão apresentadas no item 3.2.7. Para a solução de PVA e respectivo permeado, foram feitas análises de concentração de PVA através da medida do índice de refração, pelo uso de uma curva padrão, absorvância x concentração de PVA.

#### **b) Variação dos parâmetros operacionais**

Foram feitas três variações em cada um dos seguintes parâmetros: temperatura, velocidade tangencial e pressão, tanto para solução de PVA (0,8% em massa) quanto para o soro de queijo. Ainda para o soro de queijo foram feitas variações nos seguintes pHs (4,5; 5,5; e 6,5).

Em todos estes experimentos com variação dos parâmetros, as amostras coletadas de permeado foram pesadas em uma balança acoplada ao experimento, com leitura a cada 10 minutos. Sendo que no início da filtração e, quando foi feita alguma alteração em um dos parâmetros, os dados foram medidos a cada 2 minutos. A membrana utilizada em cada ensaio desta etapa, foi a que apresentou um melhor desempenho, quando aplicada tanto para o soro de queijo quanto à solução de PVA (item 3.2.6.2.a). No caso, foi a membrana F3, preparada a partir de uma solução polimérica (16%PVDF/3%LiCl/81%DMF). Para cada experimento foi utilizada uma membrana nova, pré-condicionada em água destilada nas condições operacionais de cada experimento durante 1 hora.

Todos ensaios foram realizados com reciclo total de permeado e retentado.

## **Solução de PVA**

### Pressão

Foram realizados três ensaios com três horas de duração, às pressões de 200, 300 e 400 kPa. Em todos casos foram mantidas constantes: a temperatura de 50°C e a velocidade tangencial de 0,64 m.s<sup>-1</sup>.

### Temperatura

Foram realizados três ensaios com três horas de duração, às temperaturas de: 20, 35 e 50°C. Em todos casos, foram mantidas a pressão de 300 kPa e a velocidade tangencial de 0,64 m.s<sup>-1</sup>.

### Velocidade tangencial

Também foram realizados três ensaios com três horas de duração, às velocidades tangenciais de: 0,17, 0,41 e 0,64 m.s<sup>-1</sup>. Em todos casos, foram mantidas a temperatura de 50°C e a pressão de 300 kPa.

## **Soro de queijo**

Com o objetivo de verificar a eficácia do modelo, bem como o comportamento experimental dos parâmetros, alterou-se cada parâmetro em estudo após três horas de filtração em reciclo total. Que pode ser visto em cada item a seguir.

### Pressão

Foram realizados três ensaios. No primeiro, iniciou-se à pressão de 400 kPa , e no final de três horas de filtração , alterou-se para 300 kPa, continuando o procedimento por mais três horas. No segundo foi conduzido inteiramente na pressão de 300 KPa, durante 6 horas. E no terceiro, começou-se a 200 kPa , com mudança para 300 kPa , depois de três horas, seguindo-se nesta pressão até

completar 6 horas. Foram mantidos constantes em todos casos: a temperatura de 50°C, a velocidade tangencial de 0,64 m.s<sup>-1</sup> e pH 6,5.

#### Temperatura

Foram realizados três ensaios. Iniciou-se o experimento à temperatura de 50°C, e no final de três horas de filtração, alterou-se para 35°C, continuando-se por mais três horas. No segundo, o processo foi conduzido inteiramente à temperatura de 35°C, durante 6 horas. E no terceiro, começou-se à 20°C, com mudança para 35°C depois de três horas, seguindo-se nesta temperatura até completar 6 horas. Foram mantidos em todos os casos: a pressão de 300 kPa, a velocidade tangencial de 0,64 m.s<sup>-1</sup> e pH 6,5.

#### Velocidade tangencial

Foram realizados três ensaios. Iniciou-se com velocidade 0,64 m.s<sup>-1</sup>, e no final de três horas de filtração, alterou-se para 0,41 m.s<sup>-1</sup>, continuando-se a filtração por mais três horas. No segundo, o experimento foi conduzido inteiramente na velocidade de 0,41 m.s<sup>-1</sup>, durante 6 horas. E no terceiro, iniciou-se a 0,17 m.s<sup>-1</sup>, com mudança para 0,41 m.s<sup>-1</sup>, depois de três horas, seguindo-se nesta velocidade até completar 6 horas. Foram mantidos em todos os casos: a temperatura de 50°C, a pressão de 300 kPa e pH 6,5.

### **3.2.7 Determinações analíticas dos concentrados e permeados**

#### **Solução de PVA**

A determinação do nível de retenção do PVA foi feita através de leitura do índice de refração das amostras de permeado e concentrado (Refratômetro). A retenção foi calculada através da equação 14.

## Soro de queijo

### Determinação da porcentagem de proteína

Foi obtida através das determinações de porcentagem de nitrogênio total (NT) (INTERNATIONAL DAIRY FEDERATION, 1962), e de porcentagem de nitrogênio não-protéico (NNP) (ASCHAFFENBURG & DREWRY, 1958), ambas obtidas através do método de micro-Kjeldahl, utilizando-se o fator 6,38 para correção da proteína, conforme a expressão: porcentagem de proteína = (porcentagem NT – porcentagem NNP)\* 6,38.

### Determinação da porcentagem de nitrogênio não-caséico (%NNC)

Foi realizada usando-se o método micro-Kjeldahl (INTERNATIONAL DAIRY FEDERATION, 1964).

### Determinação da porcentagem de gordura

Realizada pelo método Gerber (ATHERTON & NEWLANDER, 1981).

### Determinação do perfil eletroforético das proteínas

O perfil eletroforético das proteínas soro de queijo, foi determinado em um Sistema Mini-Protean II com fonte da Bio Rad (SDS-PAGE). Foi utilizado um gel de resolução com concentração total do monômero acrilamida a 12%.

## 3.2.8 Viscosidade

Foram feitas medidas de viscosidade absoluta ( $\eta$ ), tanto da solução de PVA (0,8% em massa) quanto do soro de queijo, nas temperaturas de 20, 35 e 50°C. As medidas foram realizadas em um reômetro Brookfield modelo LVDV-III, com taxa de cisalhamento ( $\dot{\gamma}$ ) variável, na faixa de  $10^{-1}$  a  $10^3$  s<sup>-1</sup>.

### 3.2.9 Massa específica da partícula sólida

Foi usado o método do deslocamento de fluido em picnômetro. Para os sólidos o tolueno foi o fluido utilizado nas análises, e a temperatura do experimento foi 25°C. Foram determinadas as massas específicas das partículas sólidas de PVA e, do soro de queijo previamente seco em estufa a vácuo. As determinações foram feitas da seguinte maneira:

$$V_{Tol} = m_{Tol} \cdot \rho_{Tol} \quad (9)$$

$$V_{am} = V_p - V_{Tol} \quad (10)$$

$$\rho_{am} = m_{am} / V_{am} \quad (11)$$

onde:

$m_{Tol}$  = massa do tolueno contido no picnômetro, g

$\rho_{Tol}$  = massa específica do tolueno a 20°C = 0,8669 g.cm<sup>-3</sup> (LIDE, 1994)

$V_{Tol}$  = volume do tolueno contido no picnômetro, cm<sup>3</sup>

$V_p$  = volume do picnômetro, cm<sup>3</sup>

$V_{am}$  = volume da amostra, cm<sup>3</sup>

$m_{am}$  = massa da amostra, g

$\rho_{am}$  = massa específica da amostra, g

Para as soluções de soro de queijo e PVA a 0,8% em massa, as massas específicas foram medidas em picnômetro às temperaturas de 20, 35 e 50°C.

### 3.2.10 Limpeza e sanitização das membranas

A limpeza das membranas é de fundamental importância, tendo como objetivo eliminar-se a camada de gel e a colmatagem, restaurando parcial ou

totalmente, o fluxo permeado original. A sanitização elimina ou reduz drasticamente os microorganismos presentes na membrana e no equipamento.

Foram realizados cinco experimentos consecutivos de ultrafiltração de soro de queijo, utilizando-se a membrana F3, anteriormente citada no item 3.2.6.2.b. Após cada ensaio, a membrana foi submetida a um programa de limpeza e sanitização, conforme especificado a seguir:

- Circulação de água destilada à temperatura de 50°C e pressão de 100 kPa , até não se notar mais opacidade.
- Circulação de solução de NaOH 0,5% (fração mássica) + NaOCl (300 ppm) por 30 minutos, à temperatura de 50°C, pressão de 300 kPa e velocidade tangencial de 0,64 m.s<sup>-1</sup>.
- Lavagem da unidade com água destilada a 50°C até atingir pH neutro na saída do permeado.
- Circulação de solução de HNO<sub>3</sub> 0,5%(fração mássica) por 30 minutos, nas mesmas condições da solução básica.
- Lavagem da unidade com água destilada a 50°C até atingir pH neutro na saída de permeado.

Após os procedimentos anteriores, medidas de permeabilidade à água destilada foram realizadas.

### **3.2.11 Cálculo dos parâmetros para avaliação do desempenho e da eficiência do processo de ultrafiltração**

O processo de ultrafiltração pode ser analisado em termos do desempenho e eficiência, através de alguns parâmetros muito importantes.

#### **Fluxo Permeado**

Este parâmetro permite avaliar a quantidade de permeado que atravessa a membrana por unidade de tempo, em uma determinada área, ou seja, o desempenho da membrana ou capacidade de produção.

$$J = \frac{m}{\Delta t \cdot a} \quad (12)$$

onde:

$J$  - fluxo permeado ( $\text{kg} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ )

$m$  - massa (kg)

$\Delta t$  - variação do tempo (h)

$a$  - área útil da membrana ( $\text{m}^2$ )

### **Coefficiente de Retenção**

É uma medida quantitativa da capacidade de retenção de moléculas pela membrana, sob determinadas condições operacionais.

Na seleção de uma membrana é necessário conhecer suas características de retenção ou rejeição. Esta é definida pela equação:

$$R\% = \left(1 - \frac{C_p}{C_c}\right) \cdot 100 \quad (13)$$

onde:

$C_c$  - concentração de moléculas presentes no concentrado/retentado.

$C_p$  - concentração de moléculas presentes no permeado.

Ou então; para ensaios em reciclo total, pela equação:

$$R\% = \left(1 - \frac{C_p}{C_i}\right) \cdot 100 \quad (14)$$

onde:

$C_p$  - concentração de moléculas presentes no permeado,

$C_i$  - concentração inicial de moléculas na solução de alimentação.

A rejeição ou retenção é o fator mais importante para se determinar a eficiência de uma membrana, ou seja, o rendimento e a seletividade de separação de uma membrana particular.

Alguns fatores podem afetar a retenção das membranas, como por exemplo, o tamanho e a forma da molécula, o tipo de material da membrana, a configuração da mesma, a presença de outros solutos, a adsorção de solutos pela membrana e o efeito do microambiente, como pH e força iônica da solução, além da concentração do soluto.

### 3.2.12 Determinação dos raios aparentes médios dos poros das membranas

Os raios aparentes médios dos poros das membranas foram calculados através da equação:

$$R\% = \left(\frac{r_s}{r}\right).100 \quad (15)$$

onde:

$R$  - retenção percentual do soluto de massa molecular e diâmetro conhecido, no caso deste trabalho, foi usada a BSA.

$r_s$  - raio médio do soluto

$r$  - raio médio dos poros da membrana

## 3.3 Modelo matemático utilizado

O modelo escolhido, dentre os vários apresentados na literatura, o que será discutido e utilizado neste trabalho foi desenvolvido por QUADRI (1997) e, apresentado em um primeiro momento por QUADRI & PETRUS (1997).

Este modelo tem como base nas teorias conhecidas utilizadas para descrever a filtração tradicional, isto é fluxo perpendicular ao meio filtrante. Onde foram feitos ajustes ao caso da ultrafiltração com fluxo tangencial. Foi considerado

no modelo além da resistência da própria membrana, da camada de gel e da colmatagem.

A equação utilizada para o fluxo instantâneo de permeado em função da diferença de pressão aplicada e do tempo, foi a seguinte:

$$J_p(\Delta P, t) = \frac{\Delta P}{\mu_p(r_f L_f + r_g L_g(t) + R_c(t))} \quad (16)$$

onde:

$J_p$  - densidade de fluxo permeado [ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ];

$\Delta P$  - diferença de pressão aplicada [ $\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$ ];

$\mu_p$  - viscosidade dinâmica do permeado [ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ];

$r_f$  e  $r_g$  - resistências específicas da membrana e da camada de gel, respectivamente [ $\text{m}^{-2}$ ];

$L_f$  e  $L_g$  - espessuras efetivas da membrana e da camada de gel, respectivamente [m];

$R_c$  - resistência de colmatagem [ $\text{m}^{-1}$ ];

$t$  - tempo [s].

Foi definido que:  $R_f = r_f L_f$  e  $R_g = r_g L_g$  são as resistências da membrana e da camada de gel, respectivamente [ $\text{m}^{-1}$ ].

O efeito da pressão osmótica da solução, foi negligenciado tendo em vista a elevada massa molecular do poli(álcool vinílico) e de grande parte das proteínas do soro de queijo e, por suas concentrações utilizadas serem relativamente baixas (0,8% em massa).

A camada de gel foi considerada como um leito compacto de partículas rígidas, sendo sua resistência específica  $r_g$ , modelada segundo a expressão de Carman-Kozeny para escoamento laminar (QUADRI & PETRUS, 1997):

$$r_g = \frac{5(1-\varepsilon)^2(S_v\phi)^2}{\varepsilon^3} \quad (17)$$

onde:

$\varepsilon$  - é a porosidade do gel;

$S_v$  - é a superfície específica da partícula em relação ao seu volume ( $S_v=6/d_p$ , para esferas, com  $d_p$  = diâmetro de esfera);

$\phi$  - é a esfericidade das partículas.

Para o cálculo da resistência de colmatagem,  $R_c$ , a qual varia ao longo do tempo (t), admitiu-se o seguinte modelo exponencial (QUADRI & PETRUS, 1997):

$$R_c = R_{cl}(1 - pe^{-qt}) \quad (18)$$

onde:

$R_{cl}$  - é a resistência de colmatagem limite para um tempo suficientemente grande [ $m^{-1}$ ];

$p$  e  $q$  - são constantes a serem determinadas e que dependem das condições de operação, tipo de membrana empregada e, solutos retidos.

A camada de gel formada sobre a membrana, foi descrita de acordo com o seguinte balanço de massa diferencial:

$$(1-\varepsilon)\rho_s AdL_g = R_t(dV + \varepsilon A dL_g)\rho\left(\frac{x}{1-x}\right) - K_m A(C^* - C_s)\Delta t \quad (19)$$

Dividindo a equação (19) por A e, fazendo  $\frac{dV}{Adt} = J_p$  com  $\Delta t \rightarrow dt$ , tem-se a seguinte equação:

$$(1-\varepsilon)\rho_s dL_g = R_t(J_p dt + \varepsilon dL_g)\rho\left(\frac{x}{1-x}\right) - K_m(C^* - C_s)dt \quad (20)$$

onde:

$\rho_s$  - massa específica da partícula sólida [ $\text{kg.m}^{-3}$ ];

$R_t$  - retenção de soluto pelo meio filtrante (variando de 0 a 1);

$\rho$  - massa específica do permeado [ $\text{kg.m}^{-3}$ ];

$x$  - fração mássica de soluto presente na solução [ $\text{kg.kg}^{-1}$ ];

$K_m$  - coeficiente convectivo de transferência de massa [ $\text{m.s}^{-1}$ ];

$C^*$  - concentração de soluto na interface camada de gel-solução [ $\text{kg.m}^{-1}$ ];

$C_s$  - concentração de soluto, no seio da solução [ $\text{kg.m}^{-3}$ ].

A partir da equação 20, pode-se obter um aumento instantâneo da espessura da camada de gel  $dL_g$ , da seguinte maneira:

$$\frac{dL_g}{dt} = \frac{R_t \rho x J_p - K_m (1-x)(C^* - C_s)}{[\rho_s (1-\varepsilon)(1-x) - R_t \varepsilon \rho x]} \quad (21)$$

O modelo adotado para estimar  $K_m$  foi o clássico empregado para o escoamento turbulento em tubos (QUADRI & PETRUS 1997):

$$K_m = \frac{0,023 D_{AB} (N_{Re})^{0,83} (N_{Sc})^{0,33}}{d_h} \quad (22)$$

onde:

$D_{AB}$  - é o coeficiente de difusão do soluto na solução [ $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ];

$d_h$  - diâmetro hidráulico da célula de ultrafiltração [m], que é definido como: (4 vezes área da seção transversal ao fluxo/ perímetro molhado);

$N_{Re} = (v \rho d_h) / \mu_p$  - é o número de Reynolds, sendo  $v$ , a velocidade média de escoamento [ $\text{m.s}^{-1}$ ];

$N_{Sc} = \mu_p / (\rho D_{AB})$  - é o número de Schmidt.

A condição inicial pode ser expressa por:

$$t = 0 ; \quad J_p = \frac{\Delta P}{\mu r_f L_f} \quad (23)$$

Tendo como única resistência ao fluxo, a da membrana. Utilizando-se o valor de  $J_p$ , calculado através da equação 23, no cálculo de um aumento finito da espessura da camada de gel,  $dL_g$ , para um intervalo de tempo  $\Delta t$  na Equação 20, pode-se recalculer  $J_p$  para nova espessura. Paralelamente, a resistência de colmatagem é atualizada segundo a Equação 18. Mantendo sucessivamente este procedimento, pode-se calcular o aumento do volume de permeado acumulado em função do tempo, e, conseqüentemente através da derivada pode-se determinar a velocidade de filtração. O método numérico utilizado de resolução foi um algoritmo do tipo Runge-Kutta de quarta ordem, com passo de tempo variável, isto é, o passo inicial mais um fator multiplicativo do tempo atual.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Membranas de PVDF

O poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF), é um polímero semi-cristalino contendo uma fase amorfa e uma cristalina. Essa característica é muito importante para fabricação de membranas assimétricas, pois a fase cristalina tem grande influência na formação da estrutura da membrana e a amorfa na porosidade. Este polímero também apresenta uma boa resistência química e mecânica. Portanto, por apresentar muitas qualidades, o PVDF é um material altamente atrativo para fabricar membranas microporosas assimétricas (BOTTINO *et al.* 2000).

Membranas de PVDF são largamente aplicadas em processos de UF e MF, embora apresentem, devido à sua hidrofobicidade, maior tendência ao declínio do fluxo permeado, causado pelos fenômenos de “fouling”, especialmente quando se trabalha em processos alimentícios e em bioseparação, pela presença de proteínas.

A tensão superficial crítica do PVDF é baixa, logo a penetração do coagulante (água) na solução polimérica durante a etapa de coagulação do processo de fabricação da membrana, por inversão de fases, é muito pequena. Desta forma a taxa de coagulação e a solidificação desta “nascente” membrana são lentas, devido à fraca interação entre o coagulante (água) e o polímero, levando à formação de membranas menos porosas, o que também causa redução de fluxo permeado. Um dos métodos mais eficientes no sentido de minimizar a redução de fluxo permeado é aumentar a hidrofilicidade e a porosidade superficial das membranas, através da adição de aditivos inorgânicos ou poliméricos, na solução polimérica formadora da membrana (DONGLIANG & TEO, 2000). Um dos aditivos inorgânicos mais usados é o cloreto de lítio, LiCl.

#### 4.1.1 Influência da concentração de LiCl na morfologia e no desempenho das membranas de PVDF

Várias são as teorias propostas para explicar a influência de aditivos na formação das membranas, mas ainda faltam estudos sistemáticos a respeito deste processo (TERMONIA, 1995; DONGLIANG & TEO, 2000; BOOM *et al.* 1994).

O cloreto de lítio (LiCl) é um sal bastante higroscópico e altamente solúvel em água, álcool e acetona. Devido às características apresentadas e com o objetivo de verificar a sua influência na estrutura e nas propriedades de transporte das membranas, o cloreto de lítio foi utilizado como aditivo na solução polimérica formadora da membrana.

Nesta etapa do trabalho, foi feito um estudo da influência deste sal, através da caracterização das membranas preparadas por: microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de absorção na região do infravermelho – FTIR e ultrafiltração de solução de albumina de soro bovino (BSA). Foi também verificada a influência do LiCl na viscosidade das soluções poliméricas usadas na preparação das membranas.

Nos experimentos foram utilizadas membranas preparadas a partir de soluções a 16% (em massa) de PVDF em DMF, variando-se apenas a concentração de LiCl entre 0,0 a 6,0% como pode ser visto na Tabela 3. As condições durante o preparo foram mantidas conforme item 4.2.1. Na referida Tabela, foram apresentadas as curvas reológicas das soluções poliméricas com melhores ajustes segundo o modelo de Ostwald.

Verifica-se que a presença do LiCl na solução polimérica levou a um aumento da viscosidade, como pode ser visto através do índice de consistência (*a*) da equação de Ostwald apresentados na Tabela 3. O modelo anteriormente citado, foi escolhido dentre os outros, por apresentar a equação com melhor ajuste. Segundo BOTTINO *et al.* (1988), o aumento da viscosidade se deve, provavelmente, pela interação LiCl-solvente e do cátion Li<sup>+</sup> com um grupo doador de elétrons do PVDF, favorecendo assim uma conformação mais espalhada das cadeias poliméricas em solução.

**TABELA 3** - Composição das soluções poliméricas à partir de 16% de PVDF/LiCl usadas na preparação de membranas, e equações do modelo de Ostwald para as soluções poliméricas

Membrana	PVDF (%)	LiCl (%)	Modelo de Ostwald $\tau = aD^n$	K*
F3(b)	16	0	$\tau = 9,677D^{0,6566}$ r=0,98	1,00
F3(d)	16	1	$\tau = 11,33D^{0,6535}$ r=0,99	1,17
F3	16	3	$\tau = 13,43D^{0,7212}$ r=0,99	1,39
F3(c)	16	6	$\tau = 29,71D^{0,6252}$ r=0,98	3,07

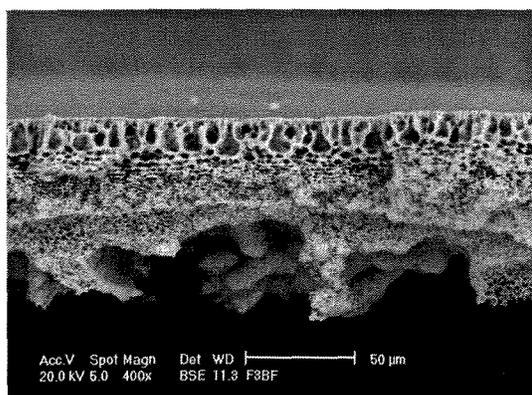
\*quociente do índice de consistência (a) das membranas em relação ao da membrana F3(b)

#### 4.1.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

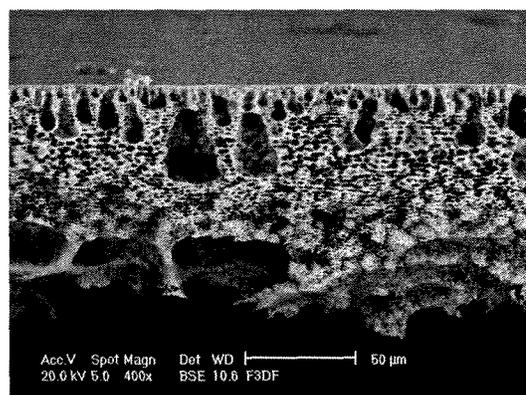
As morfologias das fraturas das membranas preparadas a partir das soluções poliméricas apresentadas na Tabela 3, podem ser verificadas na Figura 10.

Um aumento na concentração de LiCl na solução polimérica alterou a estrutura da membrana. A presença desse aditivo aumentou significativamente a viscosidade das soluções poliméricas, e provavelmente, também influenciou a cinética e o equilíbrio termodinâmico do sistema polímero/solvente/não-solvente durante a etapa de separação de fases e coagulação. Portanto, este sal alterou a taxa de precipitação do PVDF ocasionando, desta forma, um aumento das cavidades da subcamada das membranas e, conseqüentemente, da espessura das mesmas, como pode ser visto na Figura 10.

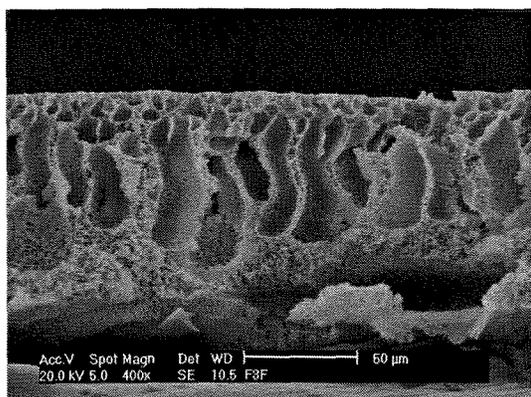
O LiCl é altamente hidrofílico e higroscópico, e mais solúvel em água do que em DMF, o que deve ter favorecido uma maior difusão do não-solvente (água) para o filme polimérico, aumentando a taxa de coagulação do PVDF durante a formação da membrana. Desta forma, obteve-se: uma maior porosidade superficial, maiores cavidades na subcamada das membranas, e conseqüentemente maior espessura das membranas. Estas mudanças devem ter ocorrido por vários fatores, tais como: uma maior tendência do LiCl em se misturar com água deixando maior porosidade com sua saída para o banho, ocorrência de interações do cátion  $\text{Li}^+$  com PVDF, LiCl-DMF, (BOTTINO *et al.* 1988; TOMASZEWSKA, 1996; DONGLIANG & TEO, 2000).



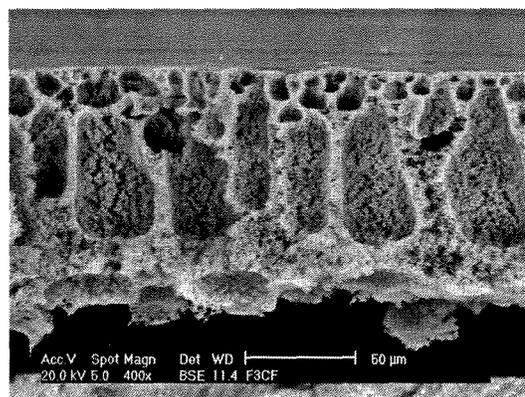
**F3b** – 16% PVDF/ 0% de LiCl



**F3d** – 16% PVDF/ 1,0% de LiCl



**F3** – 16% PVDF/ 3% de LiCl



**F3c** – 16% PVDF/ 6% de LiCl

**FIGURA 10** - Fotomicrografias das fraturas de membranas, obtidas a partir de soluções a 16% em massa de PVDF e diferentes concentrações de LiCl, mostrando o efeito da concentração de LiCl na morfologia das membranas

Para maiores concentrações de LiCl na solução polimérica foi observado um aumento significativo da espessura da membrana, do tamanho dos macroporos na subcamada e uma diminuição da região esponjosa. Estas características, quando muito relevantes, podem comprometer a resistência mecânica das membranas. DONGLIANG & TEO (2000), obtiveram boas resistências mecânicas quando trabalharam com 2,0 e 5,2% (em massa) deste sal numa solução polimérica 20%PVDF/DMAC (dimetilacetamida)/Propanol.

HUANG & FENG segundo PETRUS, (1997) trabalhando com o sistema PEI (Polieterimida) – DMA – água e nitrato de lítio, demonstraram que a presença de 2,0% deste sal na solução polimérica fez reduzir, em um terço, da quantidade de água necessária para coagular o polímero. Assim o sal, na solução polimérica, reduziu sua miscibilidade à água. Ainda segundo os autores, o nitrato de lítio pode

se difundir para o banho de coagulação durante a preparação da membrana, contribuindo para a geração de poros. Os autores concluíram que o nitrato de lítio atuou mais como um agente porógeno do que formador de poros, como são conhecidos os sais de lítio na literatura.

PETRUS (1997), monitorou através da técnica de absorção atômica a taxa de saída do LiCl para o banho de coagulação (água), durante a etapa de preparação da membrana. Verificou-se que nos primeiros minutos foi alta a taxa de saída deste sal e, que após 20 minutos, ele se difundira quase que completamente para o banho de coagulação.

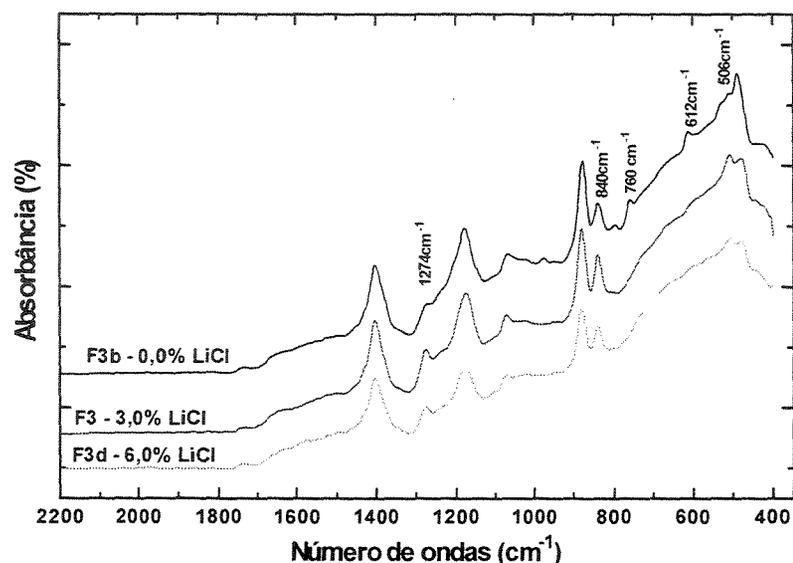
#### **4.1.1.2 Análises de FTIR**

Um aditivo é utilizado na preparação de uma membrana, com vários objetivos tais como; melhorar o seu desempenho em termos de permeabilidade e rejeição de solutos, e diminuir o problema de “fouling” ocasionado por adsorção de espécies presentes, dentre outras. Portanto, é importante saber se este aditivo é lixiviado ou não para o banho de coagulação, bem como para o permeado e/ou retentado quando a membrana é submetida à filtração. Dependendo do tipo de sal, da sua massa molar, da concentração utilizada e de suas propriedades, a sua saída da estrutura da membrana pode comprometer a eficiência desta, alterando as propriedades de transporte e rejeição de solutos, bem como a resistência mecânica, além de contaminar o permeado e/ou retentado.

A Figura 11 mostra os espectros na região do infravermelho, de membranas preparadas a partir de soluções poliméricas a 16% de PVDF, variando-se a concentração de LiCl ( 0,0; 3,0 e 6,0%), após permanecerem por 4 horas no banho de coagulação.

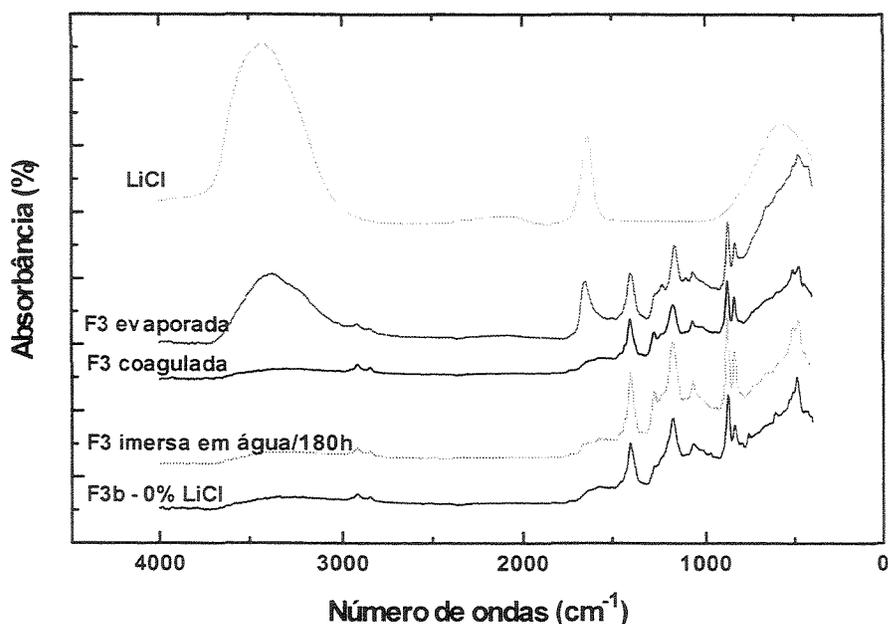
Pode-se observar, através dos espectros da Figura 11, alterações nas intensidades das bandas localizadas entre os comprimentos de onda 400 a 1300  $\text{cm}^{-1}$ . Frente a esses resultados, foram feitos mais estudos com a membrana F3. Esta membrana depois de coagulada e seca, foi mergulhada em água destilada por 180 horas sob agitação, com trocas de água a cada 8 horas, e depois de seca

foram feitas as seguintes análises: a) espectroscopia de absorção em infravermelho – FTIR. Também foram levantados os seguintes espectros: LiCl puro, membrana de PVDF puro, e da membrana F3 evaporada, coagulada, conforme apresentados na Figura 12; b) a espectrometria de emissão ótica por plasma com acoplamento induzido.



**FIGURA 11** - Espectros de infravermelho de membranas preparadas com e sem LiCl, a partir de solução polimérica a 16% de PVDF em DMF, após permanência de 4 horas no banho de coagulação com água

Através das análises dos espectros de infravermelho da membrana F3 coagulada e a imersa em 180 horas em água na Figura 12, pode-se verificar que não há diferenças visíveis em todos os picos do PVDF. As bandas características do LiCl, também não aparecem nas referidas membranas. O resultado obtido através da espectrometria ótica, foi  $88,6 \pm 30,1$  mg de Li/kg de membrana. Apresentando desta forma, somente traços do LiCl na membrana.



**FIGURA 12** - Espectros de FTIR: da solução polimérica (F3-16%PVDF/3%LiCl/81%DMF) evaporada, coagulada e após 180 horas de imersão; da solução polimérica (F3b-16%PVDF/84%DMF) coagulada e do LiCl puro

Pode ser que, os traços do LiCl presentes na membrana, esteja influenciando nas bandas entre  $400$  e  $1300\text{cm}^{-1}$ , ou, alterações eletrostáticas que devem ter ocorrido no PVDF pela presença do LiCl.

#### 4.1.1.3 Filtração de solução de BSA

As condições utilizadas neste experimento, para os ensaios de permeabilidade à água e de ultrafiltração de solução de BSA, bem como o cálculo da porcentagem de retenção desta proteína pelas membranas, foram apresentadas no item 3.2.6.1. Os resultados são mostrados na Tabela 4.

Através dos resultados apresentados na Tabela 4, pode-se verificar que os fluxos permeados tanto para água quanto para a solução de BSA, foram mais altos para membranas preparadas a partir de maiores concentrações de LiCl na solução polimérica. Este aumento de permeabilidade deve ter ocorrido por vários

fatores, tais como: um aumento no tamanho e/ou no número de poros superficiais, maior interconectividade entre as cavidades da subcamada, ou aumento da hidrofiliçidade da membrana.

**TABELA 4** - Dados de fluxo permeado de água destilada e solução de BSA, bem como da % de retenção de BSA, em membranas preparadas a partir de PVDF e LiCl. (condições operacionais utilizadas: P=200 kPa, T=25°C e agitação de 400 rpm)

Membrana	PVDF (%)	LiCl (%)	Fluxo permeado de água** (kg.h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> )	Fluxo permeado de sol. BSA (kg.h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> )	Retenção BSA (%)**	Espessura* (µm)
F3(b)	16	0	45,99	28,00	83,67	75
F3(d)	16	1	70,00	56,04	73,00	97
F3	16	3	155,16	145,00	65,00	108
F3(c)	16	6	125,89	117,13	67,00	110

\*Espessura da membrana sem o suporte de poliéster-propileno

\*\* Após 1 hora de filtração

Para uma variação na concentração de LiCl, até 3% em massa na solução polimérica, a permeabilidade à água e fluxo permeado da solução de BSA aumentaram sensivelmente, enquanto a retenção teve comportamento inverso. Este comportamento deve ter ocorrido tanto pelo aumento do número, quanto do diâmetro médio dos poros. Para uma concentração de 6% em massa de LiCl na solução polimérica, houve uma redução tanto da permeabilidade quanto do fluxo de BSA, e a retenção praticamente não se alterou. Nesta concentração do aditivo, pode ter ocorrido uma redução na quantidade e/ou do diâmetro médio dos poros. Esta mudança deve ter ocorrido por alterações tanto no equilíbrio termodinâmico, quanto na transferência de massa na interface, pois a concentração de LiCl na solução polimérica aumentou significativamente, bem como a viscosidade da solução. Portanto, os melhores resultados de fluxo e retenção, estes foram obtidos com a membrana preparada a partir de 3% de LiCl na solução polimérica. Pode ser que, em concentrações intermediárias entre 3,0 e 6,0% de LiCl, apresentassem melhores resultados.

BOTTINO *et al* (1988), trabalharam com um sistema PVDF/DMF/LiCl-água, e demonstraram, através de ensaios de ultrafiltração com uma solução de dextrana, que membranas preparadas a partir de soluções poliméricas com

maiores concentrações de LiCl, apresentaram maior fluxo permeado enquanto a retenção teve um pequeno aumento, da ordem de 3%, para cada aumento de 2% de LiCl na solução polimérica. Estes autores atribuíram o aumento do fluxo permeado a uma maior porosidade da membrana, ocasionada pela influência do sal na taxa de coagulação do polímero. E quanto à retenção, concluíram que o tamanhos médios dos poros da pele filtrante obtidos para as concentrações de LiCl usadas continuaram menores que as moléculas de dextrana.

#### 4.1.2 Influência da Concentração de PVDF na Morfologia e Desempenho das Membranas

Nesta etapa do trabalho foi feito um estudo da influência da concentração do PVDF, usada na solução de preparação da membrana, na morfologia e desempenho da membrana produzida. As seguintes técnicas de caracterização foram usadas: MEV, UF de solução de BSA, bem como foram determinadas as equações reológicas das soluções poliméricas usadas.

Nos experimentos foram preparadas membranas a partir de soluções poliméricas com diferentes concentrações de PVDF (10,12,14,16,18 e 20%) em DMF e LiCl como aditivo inorgânico, na concentração de 3% conforme Tabela 5. As condições de preparo foram mantidas constantes conforme apresentadas no item 3.2.1. Na referida Tabela, foram apresentados os comportamentos reológicos das soluções poliméricas com melhores ajustes segundo o modelo de Ostwald.

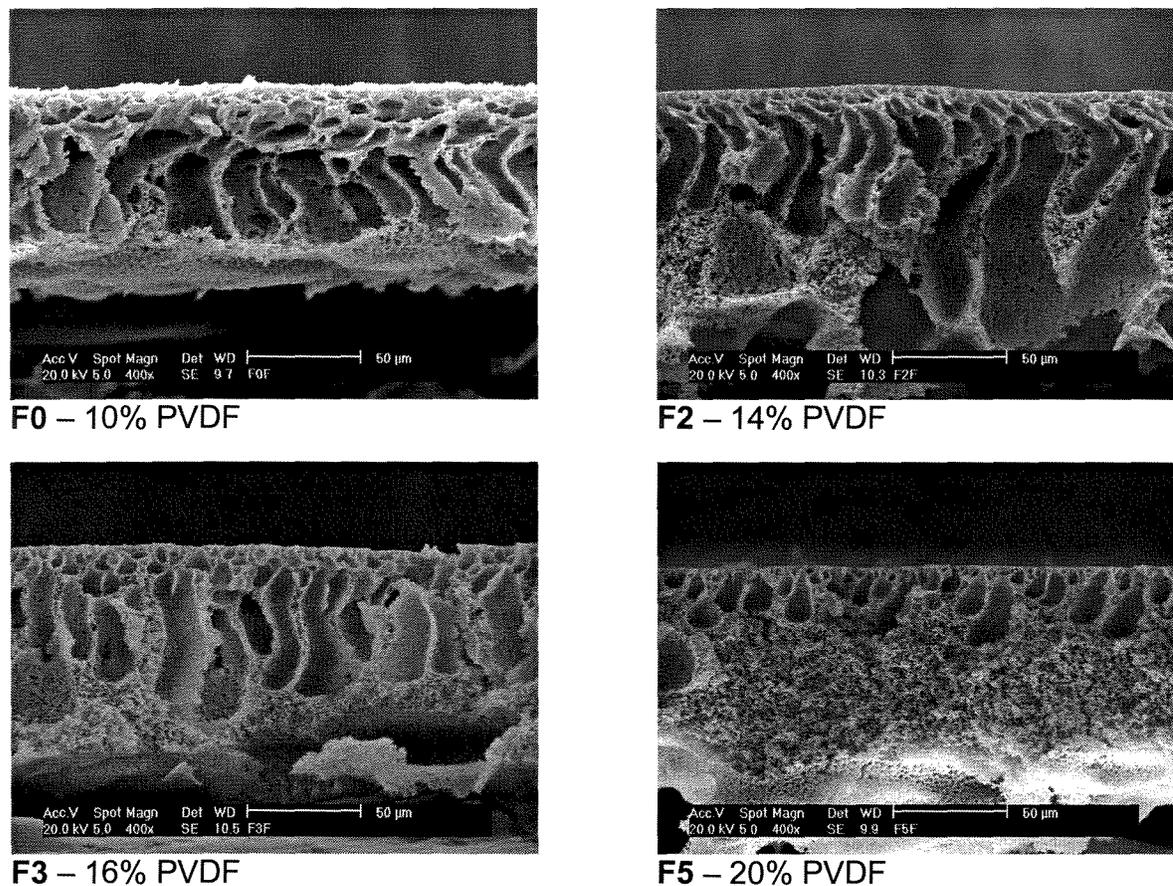
**TABELA 5** – Composição das soluções poliméricas de PVDF e 3% de LiCl usadas na preparação de membranas, e equações do modelo de Ostwald obtida para as soluções poliméricas

Membrana	PVDF (%)	LiCl (%)	Modelo de Ostwald $\tau = aD^n$	K*
F1	12	3	$\tau = 3,821D^{0,7461}$ r=1,00	1,00
F2	14	3	$\tau = 8,923D^{0,6825}$ r=0,99	2,34
F3	16	3	$\tau = 13,43D^{0,7212}$ r=0,99	3,52
F4	18	3	n.a	
F5	20	3	$\tau = 42,34D^{0,6100}$ r=0,98	11,08

\*quociente do índice de consistência (a) das membranas em relação a F1; n.a = Não avaliado

#### 4.1.2.1 Microscopia eletrônica de varredura

As morfologias das membranas preparadas a partir das soluções poliméricas apresentadas na Tabela 5, podem ser verificadas na Figura 13.



**FIGURA 13** - Fotomicrografias das fraturas de membranas preparadas a partir de soluções com diferentes concentrações de PVDF, com 3% de LiCl, em DMF

Um aumento na concentração de PVDF levou a um aumento da viscosidade da solução polimérica, como pode ser visto através dos índices de consistência (a) do modelo de Ostwald na Tabela 5. Soluções poliméricas mais viscosas, ocasionadas pelo aumento da concentração do polímero, tendem a retardar o processo de difusão do solvente e contra-difusão do não solvente durante a etapa de separação de fases e, coagulação do polímero. Soluções poliméricas mais concentradas se encontram mais próximas da coagulação, portanto, necessitam-se de menores quantidades de solvente e não solvente se

difundindo, para que o equilíbrio final seja alcançado. Desta forma, a coagulação ocorre mais rapidamente na superfície, quando comparada às soluções poliméricas de menor concentração do mesmo polímero. Uma coagulação mais rápida da superfície filtrante limita o processo de difusão do solvente nas subcamadas do filme polimérico, ocasionando assim pequenas cavidades e um aumento na formação da região esponjosa, como pode ser visto na Figura 13.

Todas as membranas apresentaram estrutura assimétrica com subestruturas esponjosas e com cavidades variando em tamanho em função da concentração de PVDF na solução polimérica.

Observou-se, através das fotomicrografias apresentadas na Figura 13, que maiores concentrações de PVDF levaram à produção de membranas com maior espessura, uma subcamada com menores cavidades e um aumento na região esponjosa. Esta variação na morfologia interna é resultado dos fenômenos termodinâmicos e cinéticos que ocorrem durante a coagulação da superfície da membrana. Tais estruturas também influenciam na resistência mecânica das membranas quando estas são submetidas à pressão. As membranas que apresentam menores cavidades e uma maior região esponjosa apresentam maior resistência mecânica.

#### **4.1.2.2 Filtração com solução de BSA**

As condições utilizadas neste experimento, para os ensaios de permeabilidade à água e de ultrafiltração de solução de BSA, bem como o cálculo da % de retenção desta proteína pelas membranas, foram apresentadas no item 3.2.6.1. Os resultados são mostrados na Tabela 6.

Verifica-se, através dos dados apresentados na Tabela 6, que a variação na concentração de PVDF na solução polimérica influenciou consideravelmente a permeabilidade à água e à solução de BSA, bem como na retenção desta proteína.

Um aumento na concentração de PVDF na solução polimérica resultou em membranas com menores permeabilidades à água e de solução de BSA, e um aumento na retenção desta proteína.

**TABELA 6** – Dados de fluxo permeado de água destilada e solução de BSA, bem como da % de retenção de BSA, em membranas preparadas a partir de PVDF e 3% de LiCl. (condições operacionais utilizadas: P=200 kPa, T=25°C e agitação de 400 rpm)

Membrana	PVDF (%)	LiCl (%)	Fluxo de água (kg.h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> )**	Fluxo sol. BSA (kg.h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> )**	Retenção BSA (%)	Espessura* (µm)
F0	10	3	3551,00	752,00	0,00	90
F1	12	3	1279,80	321,75	13,21	90
F2	14	3	833,37	211,70	33,21	112
F3	16	3	135,16	116,44	65,00	109
F4	18	3	90,14	80,85	71,08	110
F5	20	3	60,45	47,75	85,00	113

\*Sem o suporte de poliéster-propileno

\*\* Após 1 hora de filtração

A coagulação do filme polimérico com altas concentrações de polímero gera uma superfície filtrante com uma rede polimérica mais fechada (as cadeias poliméricas estão mais próximas), com tendência à formação de poros menores. Portanto, de uma maneira geral, membranas com menores fluxos permeados e maiores níveis de retenção, são formadas a partir de soluções poliméricas mais concentradas em polímero.

#### 4.1.3 Influência da Concentração de PVDF (comercial) na Morfologia e Desempenho das Membranas

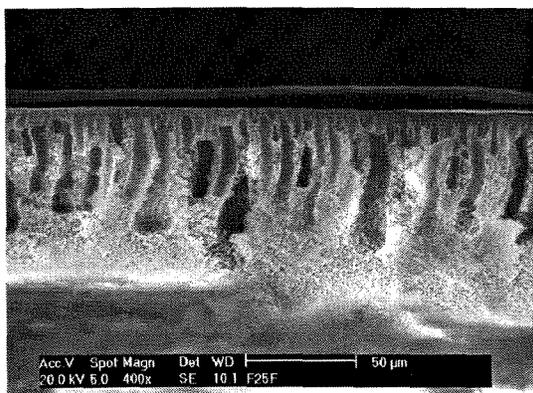
Nesta etapa deste trabalho, foi feito um estudo da influência da concentração do PVDF (comercial) na estrutura e permeabilidade da membrana, através de: MEV, UF de solução de BSA.

Nestes experimentos, foram preparadas membranas a partir de soluções poliméricas com diferentes concentrações de PVDF (10,12,14,16,18 e 20%) em DMF, e LiCl como aditivo inorgânico na concentração de 3%, conforme a Tabela

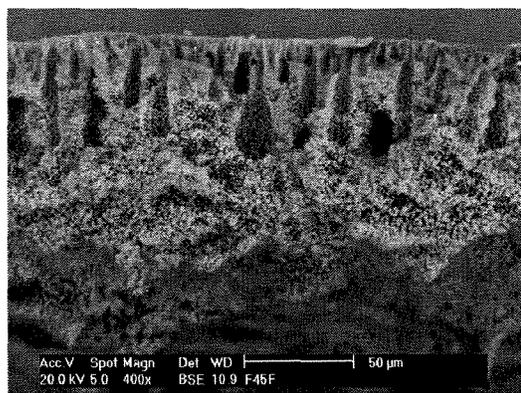
7. As condições de preparo foram mantidas constantes conforme apresentadas no item 3.2.1.

#### 4.1.3.1 Microscopia eletrônica de varredura

As morfologias das fraturas das membranas preparadas a partir das soluções apresentadas na Tabela 7, podem ser verificadas na Figura 14.



**F25 – 12% PVDF**



**F45 – 16% PVDF**

**FIGURA 14** - Fotomicrografias das fraturas de membranas preparadas a partir de diferentes concentrações de PVDF (comercial), em DMF, com 3% de LiCl

Um aumento na concentração de PVDF comercial na solução polimérica ocasionou praticamente os mesmos efeitos das membranas de PVDF (p.a.). A diferença ocorrida para as mesmas concentrações de polímero, foi à formação de membranas com pele filtrante mais densa, isto é, com menor tamanho médio de poro superficial. Vários são os fatores que podem ter alterado na taxa de difusão do solvente e contra-difusão do não solvente, durante a etapa de separação de fases e coagulação do polímero, tais como a diferença de massa molar, bem como impurezas presentes junto ao PVDF (comercial).

#### 4.1.3.2 Filtração de solução de BSA

As condições utilizadas neste experimento, para os ensaios de permeabilidade à água e de ultrafiltração de solução de BSA, bem como o cálculo

da % de retenção desta proteína pelas membranas, foram apresentadas no item 3.2.6.1. Os resultados são mostrados na Tabela 7.

As membranas de PVDF comercial tiveram comportamento similar aquelas de PVDF (p.a.). Um aumento na concentração de PVDF na solução polimérica resultou em membranas com menores permeabilidades à água e de solução de BSA, e um aumento na retenção desta proteína.

**TABELA 7** – Dados de fluxo permeado de água destilada e solução de BSA, bem como da % de retenção de BSA, em membranas preparadas a partir de PVDF (comercial) e LiCl. (condições operacionais utilizadas: P=200 kPa, T=25°C e agitação de 400 rpm)

Membrana	PVDF (%)	LiCl (%)	Fluxo de água (kg.h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> )**	Fluxo sol. BSA (kg.h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> )**	Retenção BSA (%)	Espessura* (µm)
F20	10	3	1670,30	312,53	14,5	
F25	12	3	311,21	150,28	30,28	90
F21	14	3	140,70	121,20	63,30	
F45	16	3	100,12	80,53	73,02	104
F46	18	3	78,26	35,29	86,71	104

\* Espessura média da membrana sem o suporte de poliéster-propileno

\*\* Após 1 hora de filtração

Comparando, as membranas de PVDF comercial e (p.a.), obtidas através das mesmas concentrações do polímero, verifica-se que a permeabilidades tanto à água, quanto à solução de BSA são levemente maiores para as membranas do polímero (p.a.), enquanto a retenção é ligeiramente menor. Indicando, mais uma vez, que ocorreram pequenas alterações na estrutura e propriedades das membranas, ocasionadas por fatores já mencionados anteriormente, tais como; massa molar e impurezas do polímero comercial.

#### 4.1.4 Efeito da Adição de Polietilenoglicol-PEG (35.000 g/gmol) na Morfologia e Desempenho das Membranas de PVDF

O polietilenoglicol é um polímero solúvel em água, e tem sido utilizado principalmente como aditivo polimérico em recobrimentos de membranas. É de grande interesse em aplicações biotecnológicas, devido às suas propriedades

específicas, como baixa energia interfacial de superfície, cadeias orientadas aleatoriamente e flexibilidade da cadeia polimérica (YANG et al. 1999).

Objetivando verificar a influência deste aditivo polimérico na morfologia das membranas, bem como nas propriedades de transporte e retenção de soluto, foram feitas as seguintes caracterizações: microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de absorção na região do infravermelho – FTIR e filtração de solução de albumina de soro bovino (BSA).

Nestes experimentos, foram preparadas membranas a partir de soluções poliméricas contendo 20% de PVDF, 3% LiCl, variando-se a concentração PEG (0,3% e 5%) em DMF, conforme Tabela 8. Foram mantidas constantes todas as condições durante o preparo, apresentadas no item 3.2.1. Ainda na Tabela 8, foi apresentada a espessura média das membranas obtidas através de medidas de fotomicrografias.

**TABELA 8** – Composição das soluções poliméricas de PVDF, 3% de LiCl e PEG, usadas na preparação de membranas, e espessura média das membranas

Membrana	PVDF (%)	LiCl (%)	PEG (%)	Espessura ( $\mu\text{m}$ )
F5	20	3	0	113
F9	20	3	3	113
F10	20	3	5	119

\*Espessura média da membrana sem o suporte de poliéster-propileno  
n.a = Não avaliado

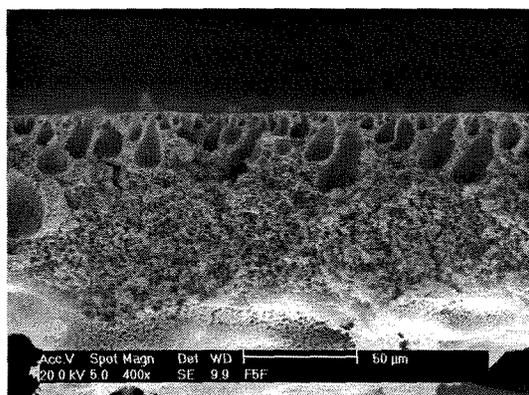
#### 4.1.4.1 Microscopia eletrônica de varredura

As morfologias das fraturas das membranas preparadas a partir das soluções poliméricas apresentadas na Tabela 8, podem ser vistas na Figura 15, 16 e 17.

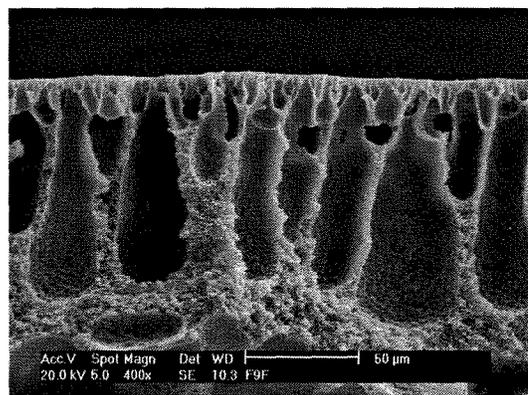
O PEG é um polímero fortemente hidrofílico, e a sua presença como aditivo polimérico, teve um efeito importante na morfologia e transporte das membranas. As membranas obtidas a partir de soluções poliméricas na presença deste aditivo, apresentaram subestruturas com cavidades maiores, menor região esponjosa e um aumento da espessura, (Figura 15). A região esponjosa foi

praticamente inibida, restringindo-se, ao interior das paredes e em uma fina camada na parte inferior da membrana. A estrutura morfológica está sempre associada à taxa de precipitação do polímero na parte superior, que está em contato direto com o banho de coagulação.

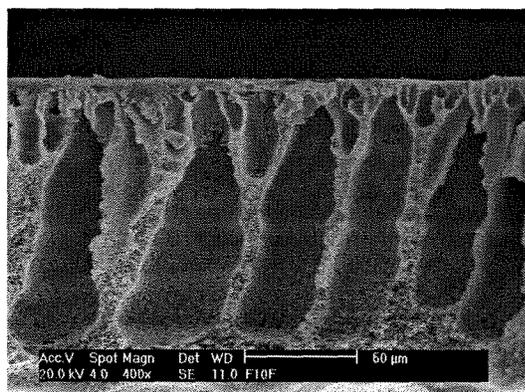
A adição de um aditivo mais hidrofílico a uma solução polimérica, favorece o transporte mais rápido de água (não solvente) para dentro do filme, do que a taxa de saída do solvente para o banho de coagulação, ocasionando a formação de grandes cavidades na subcamada (NUNES & PEINEMANN,1993; PETRUS, 1997). O PEG, também, deve ter reduzido a tensão interfacial entre a superfície do filme e o banho de coagulação, ocasionando uma rápida difusão da água para o interior do filme polimérico.



**F5** – 20% PVDF/ 3% LiCl/ 0% PEG



**F9** – 20% PVDF/ 3% LiCl/ 3% PEG



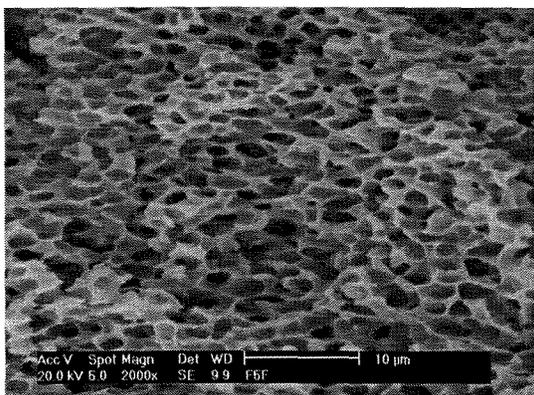
**F10** – 20% PVDF/ 3% LiCl/ 5% PEG

**FIGURA 15** - Fotomicrografias das fraturas das membranas F5, F9 e F10 mostrando a influência do PEG na morfologia da membrana

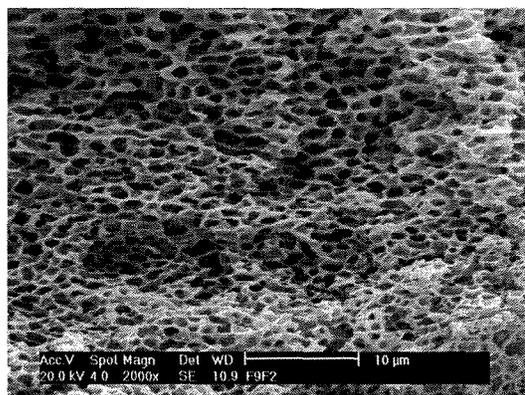
STRATHAMM, citado por XIULI *et al* (1998), mostra que existe uma correlação entre estrutura da membrana e taxa de precipitação. Em geral, sistema

com separação de fases rápida tendem a formar subestruturas com grandes poros, entretanto, para àquelas com separação lenta, a subestrutura é do tipo esponja. E no caso do PEG como aditivo, o autor confirma a correlação fenomenológica mencionada anteriormente.

Na presença do PEG, as células da região esponjosa, localizadas nos interiores das paredes das grandes cavidades, ficaram menores, conforme mostrado na Figura 16, indicando uma menor taxa de precipitação da superfície da membrana. Mesmo com retardo na coagulação da pele filtrante, a sua solidificação gerou uma rede polimérica mais fechada, com diâmetros de poros aparentes menores, como pode ser visto na Figura 17.

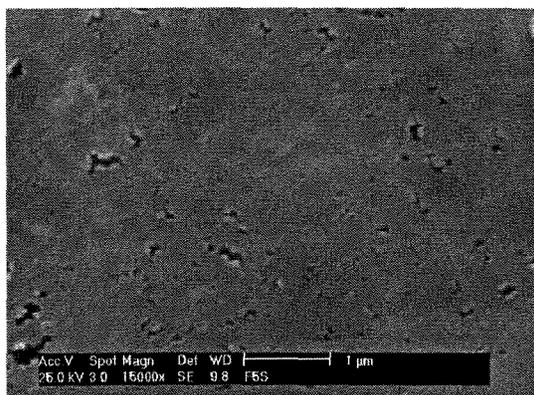


**F5 - 20% PVDF/ 3% LiCl/0% PEG**

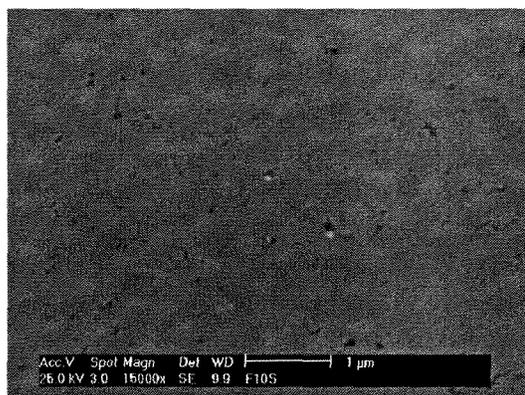


**F9 - 20% PVDF/ 3% LiCl/3% PEG**

**FIGURA 16** - Fotomicrografias das fraturas das membranas F5 e F9 mostrando detalhes da região esponjosa



**F5 - 20%PVDF/ 3%LiCl/0% PEG**

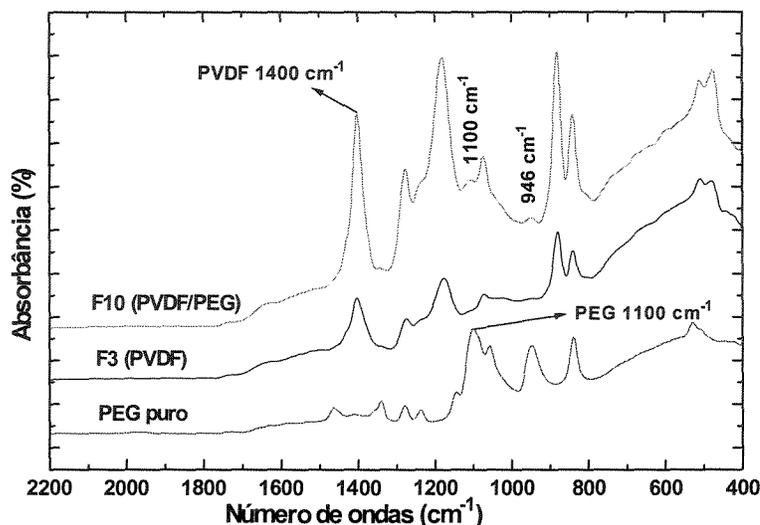


**F10 - 20%PVDF/ 3%LiCl/5%PEG**

**FIGURA 17** - Fotomicrografias das superfícies das membranas F5 e F9

#### 4.1.4.2 Análises de FTIR

A Figura 18 mostra os espectros de FTIR para membranas de PVDF, PEG e para a mistura dos respectivos polímeros, após permanecerem por 4 horas no banho de coagulação.



**FIGURA 18** – Espectros no infravermelho das membranas obtidas a partir de PVDF (F3-16%PVDF/3%LiCl), PEG puro e da blenda resultante dos referidos polímeros (F10-16%PVDF/3%LiCl/5%PEG)

Através dos espectros de FTIR, pode-se verificar que o PEG permanece na estrutura da membrana depois de imersa em água durante 4 horas no banho de coagulação, pois há alterações nas intensidades das bandas 946 e 1100cm<sup>-1</sup>. Segundo a literatura a banda característica do PEG está na região entre 1070-1150 cm<sup>-1</sup>.

#### 4.1.4.3 Filtração de solução de BSA

As condições utilizadas neste experimento, para os ensaios de permeabilidade à água e de ultrafiltração de solução de BSA, bem como o cálculo da % de retenção desta proteína pelas membranas, foram apresentadas no item 3.2.6.1. Os resultados são mostrados na Tabela 9.

LI *et al.* (1998), estudaram o efeito da massa molar do PEG na permeabilidade e retenção de CO<sub>2</sub>, em membranas de acetato de celulose. Os resultados experimentais mostraram que membrana de acetato de celulose com 10% de PEG de massa molar 20.000 g/gmol, apresentou maior permeabilidade que com PEG de massa molar 200 a 6.000 g/gmol.

**TABELA 9** – Dados de fluxo permeado de água destilada e solução de BSA, bem como da % de retenção de BSA, em membranas preparadas a partir de PVDF, LiCl e PEG (condições operacionais utilizadas: P=200 kPa, T=25°C e agitação de 400 rpm)

Membrana	PVDF (%)	PEG (%)	LiCl (%)	Fluxo de água (kg.h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> )*	Fluxo sol. BSA (kg.h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> )*	Retenção BSA (%)
F5	20	0	3	60,45	47,75	85
F9	20	3	3	152,95	106,58	88
F10	20	5	3	70,00	56,04	98

\* Após 1 hora de filtração

NUNES & PEINEMANN (1993), trabalharam com membranas assimétricas de PVDF obtidas pelo processo de inversão de fases, que foram recobertas com a solução do copolímero polietilenoglicol e poliamida, que são membranas compostas. Estas membranas, segundo o autor, apresentaram um melhor desempenho, com efeitos de “fouling” minimizado, quando comparadas com as de PVDF puro, pois provavelmente tiveram sua hidrofiliçidade aumentada, visto o copolímero ser mais polar que o PVDF.

XIULI *et al.* (1998), trabalharam com um sistema Poliacrilonitrila – PVDF - PEG (600 g/gmol) – dimetilacetamida. Quando submetem as membranas, obtidas a partir da alteração da concentração de PEG de 5 para 10 % na solução polimérica, à filtração com solução de BSA, foram obtidos maior fluxo permeado e retenção ligeiramente maior desta proteína.

Os ensaios experimentais deste trabalho mostraram que, a presença do PEG na solução polimérica de PVDF proporcionou um aumento significativo da permeabilidade à água das membranas, sendo que foi mais acentuado para concentração de 3% deste aditivo, enquanto para concentração de 5% o acréscimo foi menos pronunciado. Normalmente quando ocorre um aumento da

permeabilidade hidráulica, significa que deve ter ocorrido alterações devidas a um aumento do número e/ou diâmetro médio dos poros, uma alteração na subestrutura, e/ou uma maior hidrofobicidade das membranas.

As membranas preparadas a partir da concentração de 3% de PEG na solução polimérica, proporcionaram tanto um aumento da permeabilidade quanto da retenção de BSA. Assim, a presença deste aditivo na referida concentração levou à formação da camada superficial com maior número de poros, porém com menor diâmetro médio. Para membranas preparadas a partir da concentração de 5% de PEG, a redução dos poros foi maior quando comparada com a influência de 3% de PEG. Além de apresentar maior retenção, também ocorreu uma redução da permeabilidade à água. Esta evidência pode ser vista, tanto nos resultados da Tabela 9, quanto nas fotomicrografias de superfície da Figura 17.

#### **4.1.5 Efeito da Adição de PVAC na Morfologia e Desempenho das Membranas de PVDF**

Nas últimas décadas, tem aumentado o interesse pela obtenção de novos materiais, resultantes da mistura física de dois ou mais polímeros e/ou copolímeros já existentes. Essas misturas denominadas “blendas poliméricas”, permitem obter novos materiais com propriedades mais adequadas, que as dos polímeros individuais, para a aplicação desejada (MAGGIONI, 1995).

A produção de polímeros com objetivos e aplicações mais específicas, a partir de novos monômeros envolve custos elevados. Já as blendas podem ser desenvolvidas muito mais rapidamente, com grande eficiência, e requer menor investimento.

O PVAc, poli(acetato de vinila), é um polímero amorfo, incolor, e a baixas concentrações apresenta um bom escoamento a frio. É utilizado como formador de filmes, por apresentar boa plasticidade e flexibilidade. Também apresenta menor hidrofobicidade, comparado ao PVDF (ALGER, 1989).

Mediante as características apresentadas, fez-se a escolha deste polímero para a preparação de membranas com PVDF, objetivando estudar a sua influência

na morfologia das membranas, bem como nas propriedades de transporte e retenção de soluto em níveis desejados.

Foram feitas as seguintes caracterizações das membranas preparadas: microscopia eletrônica de varredura, calorimetria diferencial exploratória - DSC, espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier – FTIR e filtração de solução de albumina de soro bovino (BSA).

Nestes experimentos foram preparadas membranas a partir de soluções poliméricas contendo PVDF e PVAc, em diversas concentrações, em DMF, 3% de LiCl, dissolvidos em DMF, conforme Tabela 10. Foram mantidas constantes todas as condições durante o preparo, apresentadas no item 3.2.1. Também foi apresentada na mesma Tabela, a espessura média das membranas obtidas através de medidas de fotomicrografias.

**TABELA 10** - Composição das soluções poliméricas de PVDF, 3% de LiCl e PVAc, usadas na preparação de membranas, e espessura das membranas obtidas

Membrana	PVDF (%)	PVAc (%)	LiCl (%)	Espessura* ( $\mu\text{m}$ )
F2	14	0	3	109
F11	14	6	3	>113
F3	16	0	3	108
F12	16	4	3	>113
F4	18	0	3	110
F13	18	2	3	>113
F5	20	0	3	113

\*Espessura média da membrana sem o suporte de poliéster-propileno

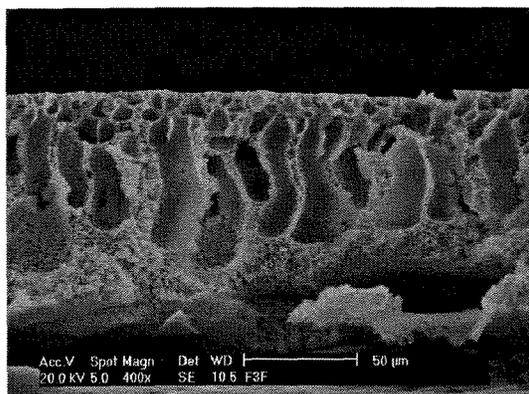
#### 4.1.5.1 Microscopia eletrônica de varredura

As morfologias das fraturas das superfícies de algumas membranas preparadas a partir das soluções poliméricas apresentadas na Tabela 10, podem ser verificadas nas Figuras 19 e 20.

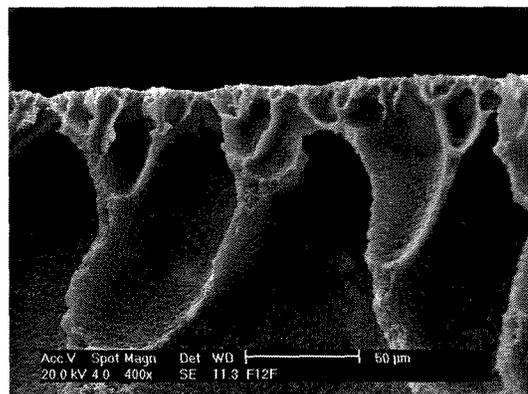
O PVAc alterou as características morfológicas das membranas de PVDF como pode se visto na Figura 19. Por ser menos hidrofóbico que o PVDF, ele atuou alterando a taxa de coagulação do PVDF, facilitando, desta forma, a entrada de maior quantidade de água (não solvente) na solução polimérica, resultando, na

formação de membranas mais espessas, com grandes cavidades, que crescem em comprimento e diâmetro, no sentido perpendicular à pele filtrante.

Também pode ser visto através das fotomicrografias de superfície, na Figura 20, um aumento significativo do diâmetro e/ou da quantidade de poros na superfície da membrana na presença de PVAc (F12). A presença deste polímero deve ter diminuído a taxa de coagulação do PVDF.

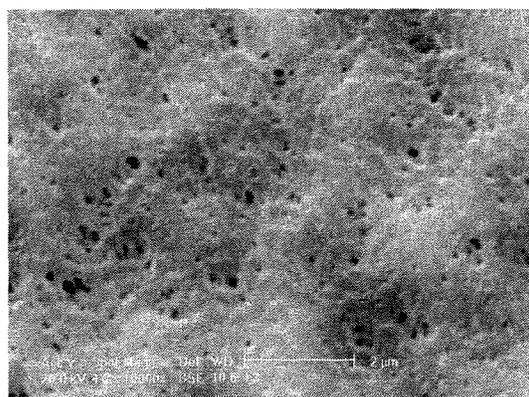


**F3 – 16% PVDF/ 3% LiCl/ 0 % PVAc**

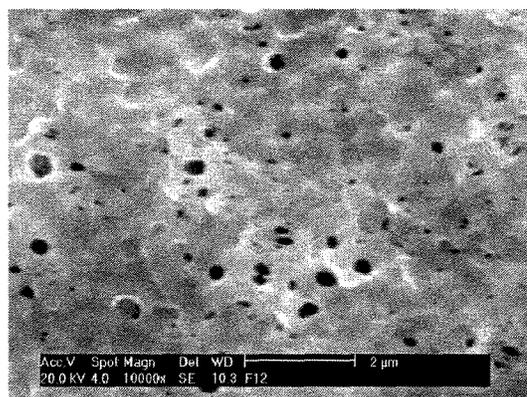


**F12 – 16%PVDF/ 3%LiCl/4% PVAc**

**FIGURA 19 - Fotomicrografias das fraturas das membranas F3 e F12, mostrando a influência do PVAc - poli(acetato de vinila)**



**F3–16% PVDF/ 3% LiCl/ 0 % PVAc**



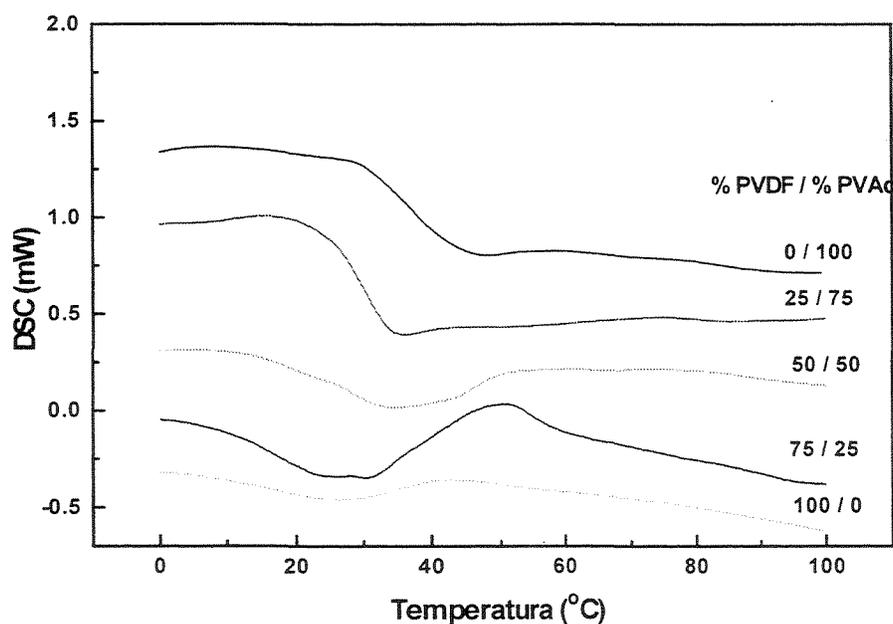
**F12 – 16% PVDF/3% LiCl/4% PVAc**

**FIGURA 20 - Fotomicrografias das superfícies das membranas F3 e F12**

#### 4.1.5.2 Análises de DSC

Esta técnica é bastante utilizada no estudo de blendas poliméricas, pois, fornece informações com relação à compatibilidade entre os componentes poliméricos.

A Figura 21a apresenta as curvas de DSC para os polímeros utilizados neste trabalho, puros e de algumas misturas. Segundo BRANDRUP & IMMERGUT (1989), o PVAc apresenta uma Tg de 32°C e o PVDF uma Tg de -40°C. De acordo com os resultados dos termogramas apresentados na referida figura, a Tg do PVAc usado está em torno de 37,8 °C, e do PVDF não foi detectada, pois o aparelho utilizado oferece limitação para temperaturas muito baixas.

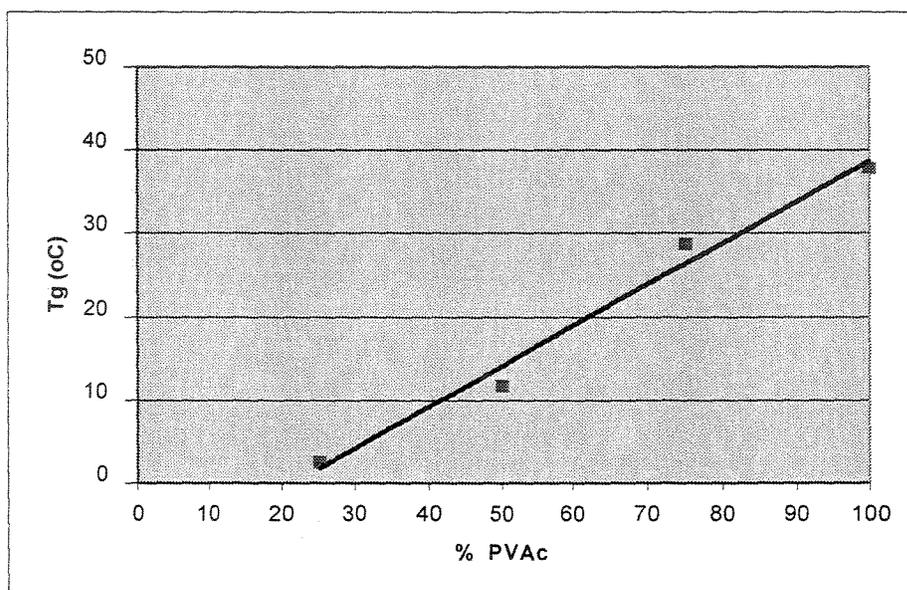


**FIGURA 21a** - Curvas de DSC para o PVDF e o PVAc puros, e de suas blendas

Através dos termogramas das misturas na Figura 21a, verifica-se que ocorreu uma redução gradativa da Tg de cada blenda, à medida que houve um aumento da relação mássica PVDF/PVAc na blenda, sendo que estes valores ficaram intermediários aos dos polímeros puros. Observa-se, também, que cada

blenda possui uma temperatura de transição vítrea. As constatações anteriores indicam que as blendas de PVDF/PVAc são miscíveis.

Analisando os dados da Figura 21b, pode-se verificar que a Tg diminui com a redução da concentração de PVAc nas blendas, indicando, também, que este polímero forma uma blenda miscível com o PVDF.

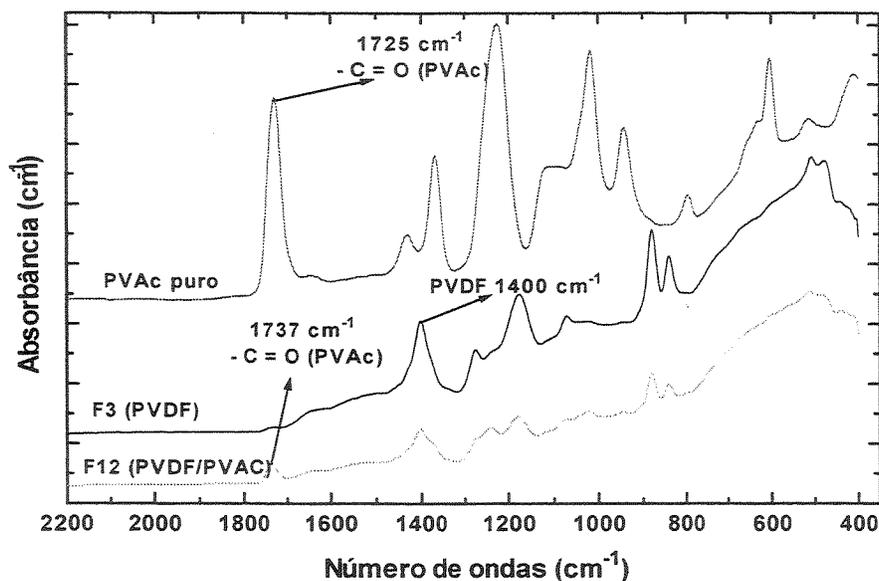


**FIGURA 21b** - Temperatura de transição vítrea em função da porcentagem em peso de PVAc na blenda formada com PVDF

#### 4.1.5.3 Análises de FTIR

A miscibilidade de blendas poliméricas, também pode ser avaliada por análises de espectroscopia de absorção em infravermelho – FTIR, que pode ser feita através da observação do deslocamento de bandas características, que ocorre devido à existência de interações específicas. A Figura 22 mostra os espectros de FTIR para o PVDF (F3), PVAc puro e para a blenda dos respectivos polímeros obtida a partir da formulação F12.

O espectro na região do infravermelho, apresentado na Figura 22, mostra que o PVAc permanece na estrutura da membrana de PVDF, e que houve um deslocamento na banda de PVAc de  $1725\text{ cm}^{-1}$  para  $1737\text{ cm}^{-1}$ , mostrando, que os referidos polímeros formam uma blenda miscível.



**FIGURA 22**– Espectros no infravermelho do PVDF (F3-16%PVDF/3%LiCl), PVAc puro e da blenda resultante dos referidos polímeros (F12-16%PVDF/3%LiCl/4%PVAc)

#### 4.1.5.4 Filtração de solução de BSA

As condições utilizadas neste experimento, para os ensaios de permeabilidade à água e de ultrafiltração de solução de BSA, bem como o cálculo da % de retenção desta proteína pelas membranas, foram apresentadas no item 3.2.6.1. Os resultados são mostrados na Tabela 11.

A adição de PVAc à solução polimérica, além de alterar a morfologia, também proporcionou um efeito pronunciado nas propriedades de transporte e de retenção de BSA das membranas. A presença do PVAc na solução polimérica de PVDF, aumentou a permeabilidade à água da membrana, reduziu o fluxo permeado da solução de BSA e aumentou a porcentagem de retenção da proteína, como pode ser visto na Tabela 11.

Tanto o aumento da permeabilidade à água, bem como a diminuição do fluxo permeado da solução de BSA, verificados na presença de PVAc, podem ser explicados pelo maior tamanho do diâmetro médio e/ou maior número de poros

obtidos na superfície das membranas preparadas com PVDF/PVAc. O ocorrido indica uma possível colmatagem dos poros superficiais da membrana, o qual se deva a uma distribuição de diâmetro médio dos poros estar muito próximo do diâmetro da proteína presente na solução, proporcionando uma maior retenção de proteínas.

**TABELA 11** – Dados de fluxo permeado de água destilada e solução de BSA, bem como da % de retenção de BSA, em membranas preparadas a partir de PVDF, LiCl e PVAc (condições operacionais utilizadas: P=200 kPa, T=25°C e agitação de 400 rpm)

Membrana	PVDF (%)	PVAc (%)	LiCl (%)	Fluxo permeado de água t=60 min (kg.h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> )	Fluxo permeado de BSA t=60 min (kg.h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> )	Retenção BSA (%)
F2	14	0	3	833,37	211,70	33,21
F11	14	6	3	3760,82	152,67	34,00
F3	16	0	3	135,16	116,44	65,00
F12	16	4	3	396,90	92,5	69,00
F4	18	0	3	90,14	80,85	71,00
F13	18	2	3	305,05	70,08	73,00
F5	20	0	3	60,45	47,75	85,00

Como o PVAc é um polímero amorfo e hidrofílico, a sua adição na solução polimérica levou à obtenção de membranas com maior região amorfa e mais hidrofílica, quando comparadas às membranas exclusivamente de PVDF, e tais características também levam a membrana a apresentar uma maior permeabilidade.

## 4.2 Membrana de PES

A polietersulfona (PES) é um material de grande interesse na preparação de membranas para ultrafiltração, devido às suas propriedades serem adequadas para formação de filmes, apresentando alta estabilidade química, térmica e mecânica (WIENK *et al.* 1995). É um polímero essencialmente amorfo, apresentando geralmente com 95% de regiões não-cristalinas. A Tg deste polímero é bastante elevada, cerca de 220°C (HAMZA *et al.* 1997). Além disso, é comercialmente disponível no mercado, a baixo custo.

#### 4.2.1 Influência da Concentração de PES nas Características Morfológicas e nas Propriedades Funcionais das Membranas

Mediante as características relevantes apresentadas anteriormente, nesta etapa do trabalho foi feito um estudo da influência da concentração deste polímero, na morfologia, e nas propriedades de transporte e na capacidade de retenção de soluto das membranas. Foram feitas as seguintes caracterizações das membranas preparadas: microscopia eletrônica de varredura e filtração de solução de albumina de soro bovino (BSA).

Nestes experimentos, foram preparadas membranas a partir de soluções poliméricas variando as concentrações de PES (12, 15, 18 e 20%) em DMF, conforme apresentado na Tabela 12. As outras condições durante o preparo foram mantidas conforme item 3.2.1. Também foram apresentadas na referida Tabela, as espessuras médias das membranas, obtidas através de medidas de fotomicrografias.

**TABELA 12** - Composição das soluções poliméricas de PES usadas na preparação de membranas, e espessuras médias das membranas

Membrana	PES(%)	Espessura* ( $\mu\text{m}$ )
F32	12	69
F33	15	122
F34	18	140
F14	20	155

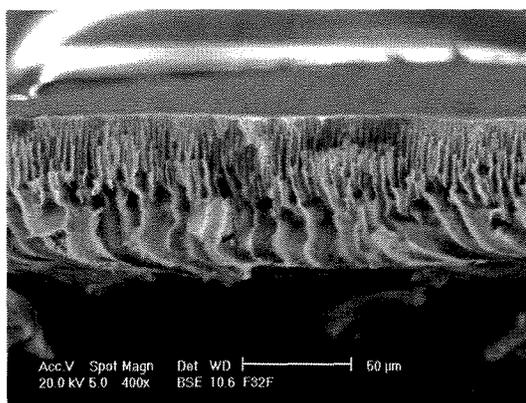
\*Espessura média da membrana sem o suporte de poliéster-propileno

##### 4.2.1.1 Microscopia eletrônica de varredura

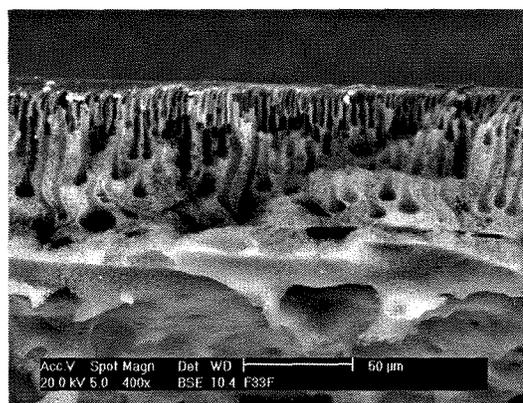
Na Figura 23 pode se ver a estrutura morfológica das membranas obtidas a partir de diferentes concentrações de PES.

Soluções poliméricas mais viscosas, obtidas pelo aumento da concentração do polímero, tendem a retardar o processo de difusão do solvente e contra-difusão do não solvente, durante a etapa de separação de fases, na coagulação do polímero, como já foi mencionado. Soluções poliméricas mais

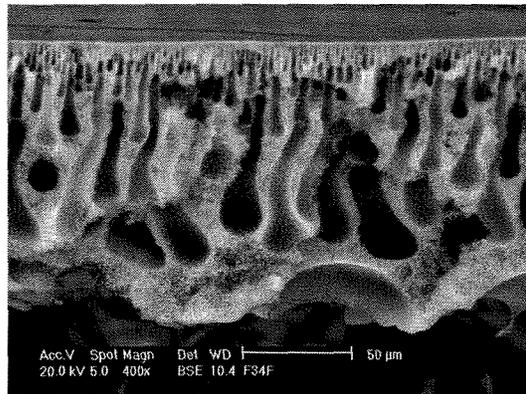
concentradas se encontram mais próximas da coagulação, necessitando, portanto, que menor quantidade de solvente e de não solvente se difundam, para que o equilíbrio seja alcançado. Desta forma, a coagulação ocorre mais rapidamente na superfície, quando em comparação às soluções poliméricas de menor concentração do mesmo polímero, dificultando o processo de transferência de massa nas subcamadas do filme polimérico, formando-se por isso, cavidades seguidas de regiões esponjosas, como pode ser visto na Figura 23.



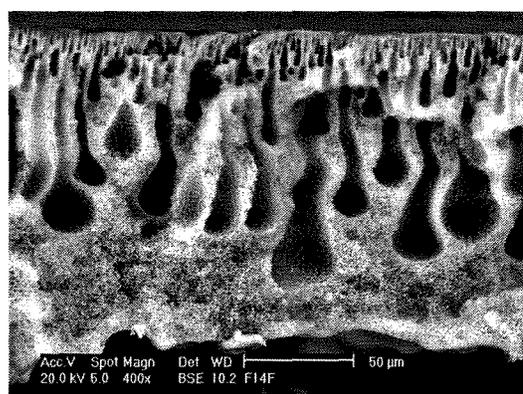
**F32 - 12% PES**



**F33 - 15% PES**



**F34 - 18% PES**



**F14 - 20% PES**

**FIGURA 23 - Fotomicrografias das fraturas das membranas preparadas a partir de diferentes concentrações de PES**

Verifica-se que as membranas preparadas a partir de menores concentrações de PES, possuem “canais” mais delgados na subcamada, enquanto a espessura e região esponjosa aumentam para maiores concentrações de polímero. Todas as membranas apresentaram estrutura assimétrica, ou seja, uma não uniformidade estrutural na sua subcamada, caracterizada pela formação de um gradiente de porosidade perpendicular à superfície.

#### 4.2.1.2 Filtração de solução de BSA

As condições utilizadas neste experimento, para os ensaios de permeabilidade à água e de ultrafiltração de solução de BSA, bem como o cálculo da % de retenção desta proteína pelas membranas, foram apresentadas no item 3.2.6.1. Os resultados são mostrados na Tabela 13.

**TABELA 13** - Dados de fluxo permeado de água destilada e solução de BSA, bem como da % de retenção de BSA, em membranas preparadas a partir de PES. (condições operacionais utilizadas: P=400 kPa, T=25°C e agitação de 400 rpm)

Membrana	PES (%)	Fluxo de água (kg.h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> )*	Fluxo sol. BSA (kg.h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> )*	Retenção BSA (%)
F32	12	241,72	151,2	87,75
F33	15	73,49	72,90	96,67
F34	18	58,29	45,92	100
F14	20	9,5	8,3	100

\*Após 1 hora de filtração

Para maiores concentrações de PES foi verificada uma menor permeabilidade tanto para água como para a solução de BSA, e uma maior % de retenção da proteína. O aumento da concentração do polímero levou à formação de uma membrana mais densa na superfície, com diâmetro médio e/ou quantidade de poros mais reduzidos. Isto deve ter acontecido devido à solução polimérica estar mais concentrada e, portanto, mais próxima do seu ponto de coagulação, pois há uma maior proximidade entre as cadeias do polímero.

O controle da porosidade superficial, e dos tamanhos dos poros é extremamente importante na funcionalidade de uma membrana, pois são os principais responsáveis pela permeabilidade e seletividade (HABERT *et al.* 1997).

#### 4.2.2 Influência da Concentração de PVP (360.000 g/gmol) nas Características Morfológicas e nas Propriedades Funcionais das Membranas de PES

A polivinilpirrolidona (PVP) apresenta propriedades coloidais incomuns. É hidrossolúvel, fisiologicamente inerte e, miscível com muitos polímeros e solventes

orgânicos. Tem sido amplamente utilizada como aditivo polimérico na preparação de membranas. A fórmula estrutural de sua unidade monomérica lhe confere um caráter anfifílico, que se deve à presença do grupo amida, altamente polar, com propriedades hidrofílicas, e, por outro lado, os grupos metileno e metino, possuem propriedades hidrofóbicas (SILVEIRA, 1993).

A presença deste aditivo na solução polimérica de preparação proporciona à membrana uma característica hidrofílica, que se torna muito importante em aplicações industriais com soluções protéicas, pois se sabe que materiais mais hidrofílicos são menos susceptíveis à adsorção de proteínas (WIENK *et al.* 1995). Estas membranas são bastante interessantes quando se trabalha com soluções aquosas de um modo geral, pois se obtém maiores fluxos permeados, pois são mais facilmente molháveis (LAGE *et al.* 1993).

Muitos trabalhos têm sido realizados, utilizando PVP como aditivo polimérico no preparo de membranas de ultrafiltração. Tem-se verificado que este aditivo apresenta diversos efeitos na morfologia, tanto da superfície quanto da subestrutura, bem como no transporte através das membranas. A PVP confere uma boa interconectividade entre os poros da subcamada da membrana, devido a sua grande solubilidade em água (BOOM *et al.* 1994; WIENK *et al.* 1995).

Segundo CABASSO, citado por BOOM *et al.* (1994), a PVP, na verdade, não se mistura ao polímero principal, mas criam-se domínios de PVP, que ficam presos na matriz polimérica. ROESINK citado também pelo mesmo autor, observou que este aditivo, de alta massa molar, fica retido na matriz polimérica, pela sua baixa difusividade em soluções poliméricas concentradas.

Nestes experimentos, foram preparadas membranas a partir de soluções poliméricas variando-se as concentrações de PES e PVP (360.000 g/gmol) em DMF, conforme Tabela 14. Na mesma tabela, são mostrados os melhores comportamentos reológicos, segundo o modelo de Bingham.

A presença da PVP na solução polimérica levou a um aumento muito grande da viscosidade, como pode ser visto através do índice de consistência ( $\eta$ ) do modelo de Bingham. Este aumento intenso da viscosidade deve ter ocorrido por: uma maior interação da PVP com o solvente, sua massa molar ser mais que o

triplo da polietersulfona, por estar em concentrações relativamente altas na solução polimérica.

**TABELA 14** – Composição das soluções poliméricas de PES/PVP(360.000 g/gmol) usadas na preparação de membranas, e equações do modelo de Bingham obtidas para algumas destas soluções poliméricas

Membrana	PES (%)	PVP (%)	Modelo de Bingham $\tau = \tau_0 + \eta D$	k
F32	12	0	$\tau = 1,6100 + 0,0568D$ $r=1,00$	1,00
F41	12	2	$\tau = 7,8830 + 0,2782D$ $r=0,99$	4,90
F40	12	4	$\tau = 8,8610 + 0,5909D$ $r=1,00$	10,40
F33	15	0	n.a	
F36	15	2	n.a	
F37	15	4	n.a	
F34	18	0	$\tau = 0,1514 + 0,3087D$ $r=1,00$	1,00
F35	18	2	$\tau = 15,5200 + 0,9560D$ $r=1,00$	3,10
F39	18	4	n.a	
F14	20	0	n.a	

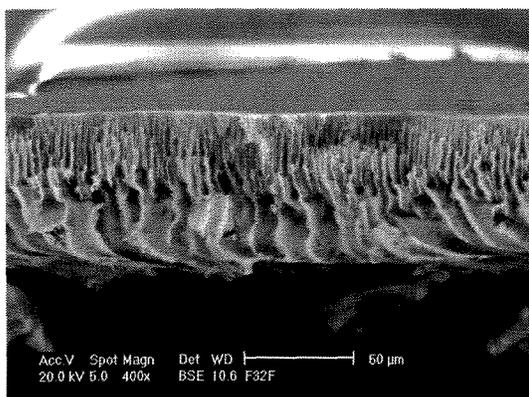
n.a = Não analisado

k- Quociente do índice de consistência (a) entre as membranas de mesma concentração de PES

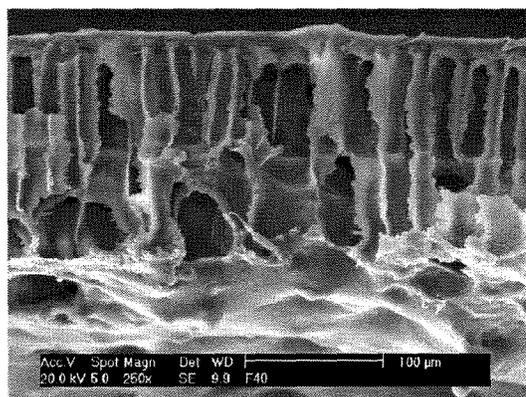
#### 4.2.2.1 Microscopia eletrônica de varredura

As morfologias de fraturas e de superfície de algumas membranas, preparadas a partir das soluções poliméricas apresentadas na Tabela 14, podem ser verificadas nas Figuras 24 e 25. Observa-se que as magnitudes das fotomicrografias são distintas, mas estão identificadas na parte inferior de cada uma com o sinal de (x).

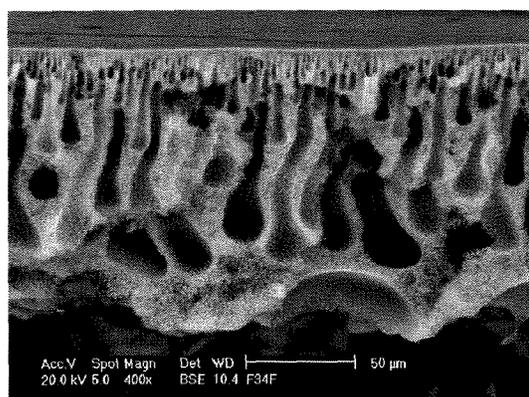
A PVP utilizada é um polímero bastante hidrofílico, com alta massa molar. Portanto, a sua presença como aditivo polimérico nas concentrações utilizadas, teve um efeito importante na morfologia das membranas de PES. As membranas obtidas a partir de soluções poliméricas na presença deste aditivo, de forma geral, apresentaram subestruturas com cavidades mais alongadas, e um aumento da espessura, (Figura 24).



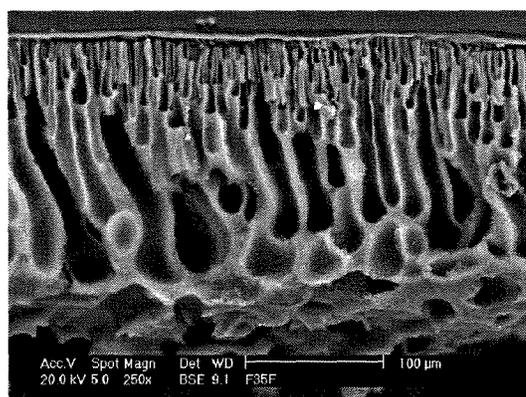
F32 - 12% PES - (400x)



F41 - 12%PES / 2%PVP - 250x)



F34 - 18% PES - (400x)



F35 - 18% / 2%PVP - (250x)

**FIGURA 24** - Fotomicrografias das fraturas das membranas preparadas a partir de PES e PES/PVP-360.000 g/gmol, (entre parênteses encontram-se as magnitudes de ampliação das imagens)

Membrana obtida a partir da solução polimérica com 12% PES/(2% PVP)/DMF, apresentou uma região esponjosa junto à superfície, seguida de cavidades (canais) com diâmetros maiores e constantes, ao longo de toda subestrutura. A ocorrência desta região esponjosa na superfície talvez seja devido a um forte aumento da viscosidade ( $\eta$ ) da solução polimérica (12%PES/2%PVP), quando comparada com a de 12% de PES puro. A Tabela 14 apresenta os correspondentes valores dos índices de consistência ( $\eta$ ). Soluções mais viscosas, quando em contato com o banho de coagulação, normalmente retarda a difusão do solvente e a contra-difusão do não-solvente, mesmo na presença de um polímero mais hidrofílico que é o caso do PVP. Ocasionalmente, portanto, uma taxa de coagulação mais lenta na subcamada, que favorece a formação de regiões mais esponjosas e até mesmo mais densas, devido à proximidade das cadeias do polímero, na rede polimérica. Outro fator que deve ser levado em conta é que no

momento da coagulação, na parte superior da membrana, deveria ter uma grande concentração da PVP, que ajudou a deixar esta região da membrana mais densa. Por outro lado, membrana com maior concentração de PES (18%) e para a mesma concentração de PVP (2%), apresentou cavidades mais delgadas, partindo da superfície, menor região esponjosa nas partes inferiores das membranas, quando comparada às obtidas a partir de 18% de PES.

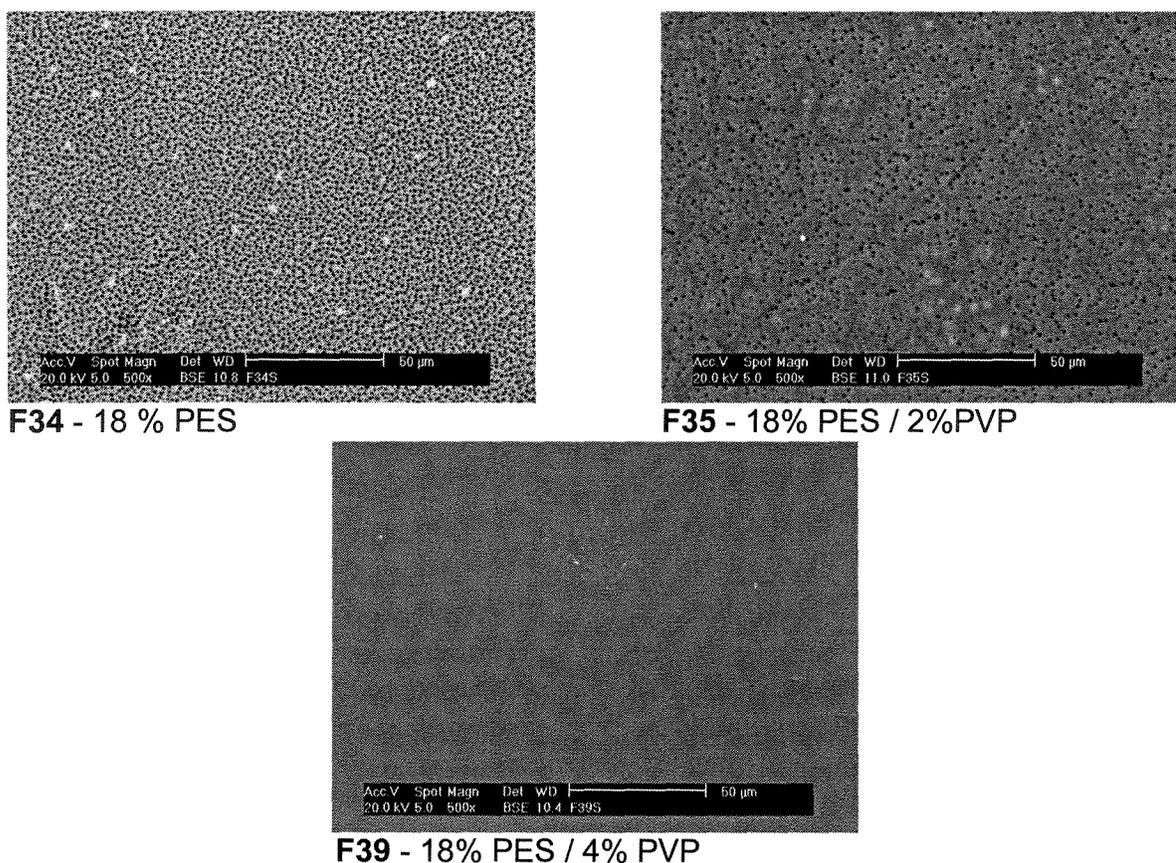
Logo, foi observada uma influência muito significativa da presença e nível de concentração de PVP, na morfologia das membranas de PES.

Foi também, determinante, na morfologia obtida, a própria concentração de PES utilizada.

Através das fotomicrografias da Figura 25, pôde-se verificar que as membranas de PES, obtidas a partir de soluções poliméricas com a presença de PVP, apresentaram com o aumento da concentração do aditivo, uma redução de diâmetro médio dos poros superficiais, proporcionando, portanto, membranas com camadas superficiais mais densas.

Sabe-se que soluções poliméricas mais viscosas, quando em contato com o banho de coagulação, normalmente retardam a taxa de difusão do solvente, e a contra-difusão do não solvente para o interior da solução polimérica, como comentado anteriormente. Isso leva a formação de uma membrana com superfície mais densa, isto é, com menores diâmetros médios e quantidade de poros. Tal fato ocorreu mesmo na presença de um aditivo mais hidrofílico, como é o caso da PVP.

MUNARI *et al.* (1988), trabalhando com o sistema polisulfona/PVP (750.000 g/gmol)-DMA (dimetilacetamida), verificaram que para maiores concentrações de PVP na solução polimérica, as membranas apresentaram uma camada superficial mais densa, ocasionada por uma separação de fases atrasada, e uma subcamada com poros menores. Para a concentração de 15% de polisulfona na solução polimérica, e variando a concentração da PVP até 15% em massa, obtiveram morfologias também distintas.



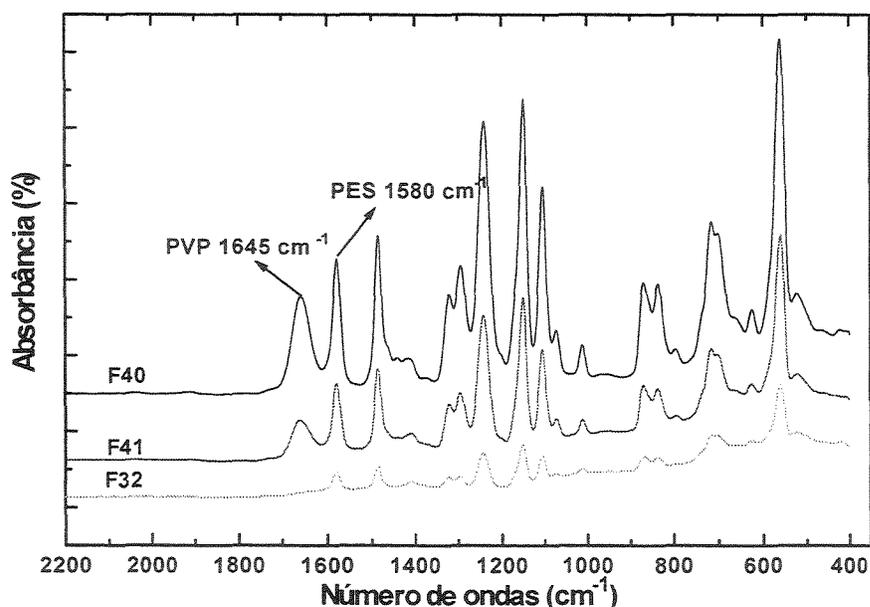
**FIGURA 25** - Fotomicrografias das superfícies das membranas preparadas a partir de 18% de PES e PES/PVP-360.000 g/gmol

#### 4.2.2.2 Análises de FTIR

Nos tópicos anteriores já foi discutida a importância de quantificar o aditivo polimérico que permanece na membrana, após o banho de coagulação, bem como, após ultrafiltração com água.

A Figura 26 mostra os espectros na região do infravermelho de membranas preparadas a partir de soluções poliméricas com 12% de PES e variando as concentrações de PVP, após permanecerem por 4 horas no banho de coagulação.

A PVP é altamente hidrofílica, mas permaneceu na estrutura das membranas, para as concentrações de polímeros utilizadas, mesmo depois de permanecer por 4 horas no banho de coagulação, como pode ser visto nos espectros na região do infravermelho – FTIR, das Figuras 26 e 27.



**FIGURA 26** – Espectros na região do infravermelho de membranas preparadas a partir de PES e PES/PVP-360.000 g/gmol: F32 (12%PES), F41 (12%PES/2%PVP) e F40 (12%PES/4%PVP)

Pode-se verificar na Figura 26, através de uma reação entre os picos de PES E PVP dos espectros de infravermelho das membranas F40 (12%PES/4%PVP) e F41(12%PES/2%PVP), que a PVP ficou “aprisionada” na estrutura da membrana. Sendo que para uma maior concentração de PVP na membrana, no caso a F40, uma menor quantidade do aditivo lixiviou para o banho de coagulação, indicando provavelmente, uma separação de fases com maior atraso, devido ao aumento da viscosidade com a concentração de PVP, e, uma maior taxa de coagulação da superfície da membrana. Isto levou a uma superfície mais densa, impedindo desta forma que grande parte do aditivo lixviasse para o banho de coagulação, mesmo permanecendo por 4 horas em imersão.

#### 4.2.2.3 Filtração com solução de BSA

As condições utilizadas neste experimento, para os ensaios de permeabilidade à água e de ultrafiltração de solução de BSA, bem como o cálculo

da % de retenção desta proteína pelas membranas, foram apresentadas no item 3.2.6.1. Os resultados são mostrados na Tabela 15.

**TABELA 15** - Dados de fluxo permeado de água destilada e solução de BSA, bem como da % de retenção de BSA, em membranas preparadas a partir de PES. PVP (360.000 g/gmol). (condições operacionais utilizadas: P=400 kPa, T=25°C e agitação de 400 rpm)

Memb	PES (%)	PVP (%)	Fluxo de água (kg.h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> )**	Fluxo sol. BSA (kg.h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> )**	Retenção BSA (%)	Espessura * (µm)	% PVP em relação ao PES na solução polimérica
F32	12	0	286,04	125,08	87,00	69,00	0,00
F41	12	2	32,57	36,04	100,00	160,00	14,29
F40	12	4	5,93	10,76	100,00	185,00	25,00
F33	15	0	73,49	72,90	96,00	122,00	0,00
F36	15	2	21,71	21,91	100,00	n.a	11,76
F37	15	4	***			n.a	21,05
F34	18	0	58,29	45,92	100,00	130,00	0,00
F35	18	2	15,02	16,94	100,00	215,00	10,00
F39	18	4	***			n.a	
F14	20	0	***			n.a	

\* Espessura média da membrana sem o suporte de poliéster-propileno

\*\* Após 1 hora de filtração

\*\*\* Não houve permeação

n.a =Não analisado

As filtrações foram feitas a uma pressão de 400 kPa, pois a maioria das membranas não apresentaram fluxo à pressões menores. E, mesmo sob tais condições de pressão, as membranas F37, F39 e F14, não apresentaram fluxos.

Na Tabela 15, observa-se que as membranas obtidas a partir de soluções poliméricas contendo PVP, tiveram uma redução drástica, tanto da permeabilidade à água bem como à solução de BSA, e um aumento na retenção da proteína, nas condições operacionais utilizadas nesses experimentos. Portanto, confirma-se através destes resultados, que as membranas na presença deste aditivo, apresentaram-se com menor densidade e tamanho médio de poros, conforme mostrado na Figura 25, para as membranas com 18% de PES e PVP. Um aumento da concentração de PES também diminuiu bastante o desempenho da membrana.

MUNARI *et al.* (1988), trabalhando com o sistema Polissulfona-PVP (750.000 g/gmol)-DMA (dimetilacetamida), observaram que para concentrações até 3% de PVP, ocorreu um aumento do fluxo permeado a partir de solução com dextrana, e para concentrações maiores do aditivo houve uma redução do fluxo permeado. Quanto à retenção, foi aumentando discretamente com o aumento da concentração de PVP na solução polimérica. Segundo os autores, o decréscimo do fluxo permeado foi ocasionado por uma superfície filtrante da membrana mais densa, como resultado de uma separação de fases retardada.

#### 4.2.3 Influência da Massa Molar Média da PVP nas Características das Membranas de PES

Dando continuidade ao estudo do efeito da PVP sobre as características morfológicas e as propriedades funcionais obtidas de membranas a partir de 12%PES/2%PVP, nesta etapa do trabalho, utilizou-se polivinilpirrolidonas com diferentes massas molares médias – 10 000 g/gmol (F41b), 40.000 g/gmol (F41c) e 360.000 g/gmol (F41), e também foram obtidas as curvas reológicas das soluções poliméricas, apresentando a de melhor resultado, segundo o modelo de Bingham, conforme a Tabela 16.

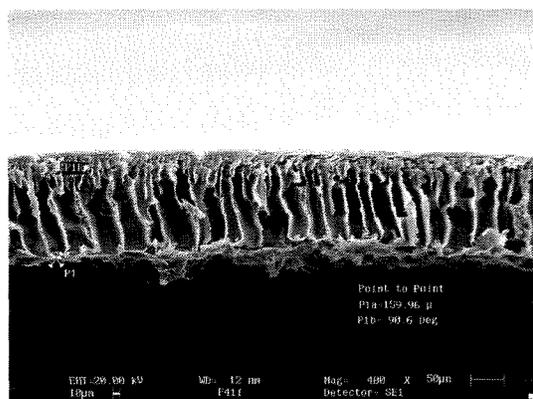
**TABELA 16** - Composição das soluções poliméricas de PES/PVP(10.000, 40.000 e 360.000 g/gmol) usadas na preparação de membranas, e equações dos modelos de Bingham

Memb.	PES (%)	PVP (%)	Modelo de Bingham $\tau = \tau_0 + \eta D$	k
F32	12	0	$\tau = 1,6100 + 0,0568D$ r=1,00	1,00
F41	12	2 (360.000 g/gmol)	$\tau = 7,8830 + 0,2782D$ r=0,99	4,90
F41c	12	2 (40.000 g/gmol)	$\tau = 1,0970 + 0,0996D$ r=1,00	1,75
F41b	12	2 (10.000 g/gmol)	$\tau = 0,0550 + 0,0749D$ r=1,00	1,32

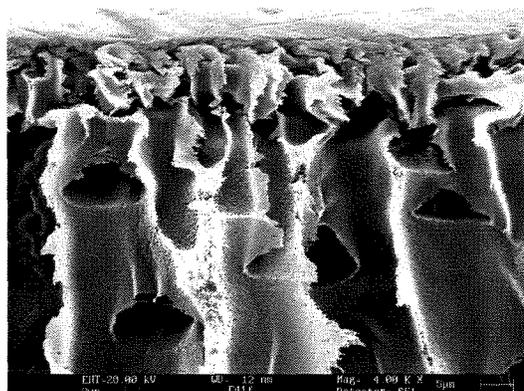
k- Quociente do índice de consistência ( $\eta$ ) entre as membranas de mesma concentração de PES

### 4.2.3.1 Microscopia eletrônica de varredura

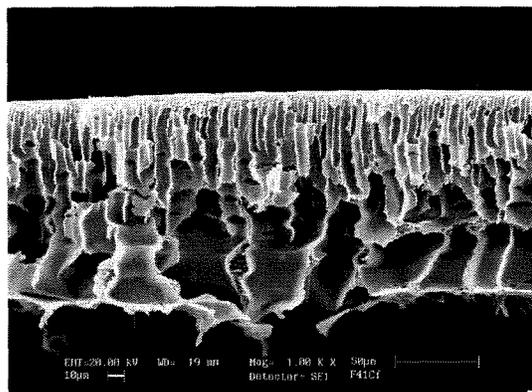
As fotomicrografias mostrando a influência das massas molares médias da PVP na morfologia das membranas estão apresentadas na Figura 27, sendo que os aumentos utilizados são: F41 (1):400x; F41 (2):4000x e F41b e F41c:1000x.



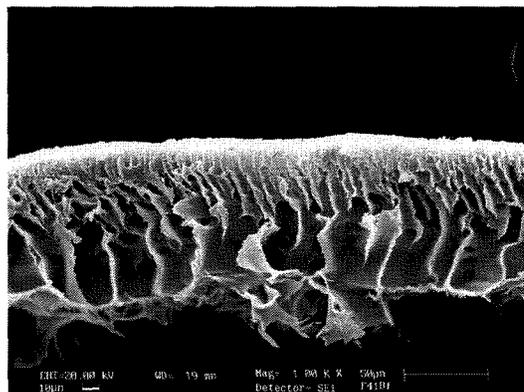
**F41 (1) - 12% PES / 2% PVP (360.000)**



**F41 (2) - 12% PES / 2% PVP (360.000)**



**F41c- 12% PES / 2% PVP (40.000)**



**F41b - 12% PES / 2% PVP (10.000)**

**FIGURA 27** - Fotomicrografias das fraturas de membranas, mostrando o efeito da massa molecular da PVP na morfologia obtida. F41 (1):400x; F41 (2):4000x e F41b e F41c:1000x

Um aumento na massa molar média da PVP levou à soluções poliméricas mais viscosas conforme os índices de consistência ( $\eta$ ) do modelo de Bingham e conseqüentemente, à formação de membranas com maior espessura, como pode ser visto na Figura 27. Provavelmente ocorreu uma coagulação mais rápida da superfície polimérica quando em contato com o banho de coagulação, e, desta forma, não houve tempo para que a PVP migrasse totalmente para o banho de

coagulação. A difusividade do aditivo macromolecular é muito baixa em relação à do solvente, e, portanto, grande parte deve ter ficado aprisionado na matriz polimérica.

Através de uma análise dos espectros das Figuras 28, 29 e 30 verifica-se que este aditivo permaneceu na membrana, mesmo depois de ser mantida por 96 horas em água sob agitação.

#### **4.2.3.2 Análises de FTIR**

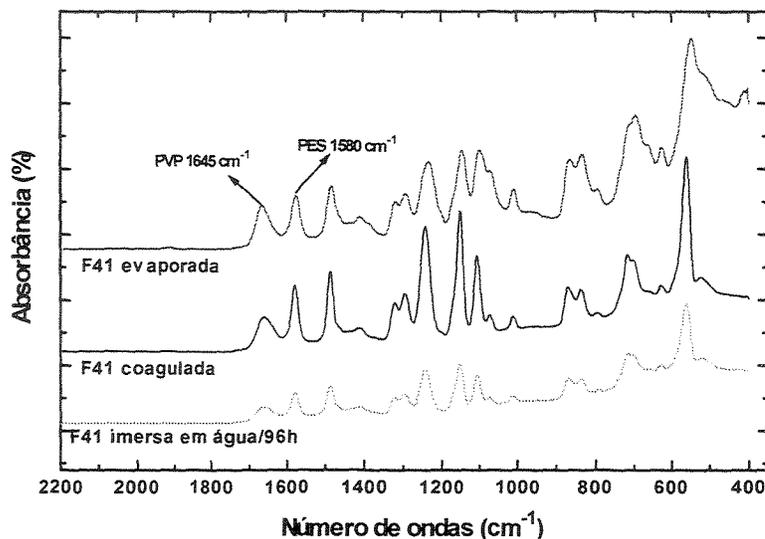
Foi feito um estudo quanto à permanência de PVP nas membranas, através da espectroscopia de absorção em infravermelho – FTIR. Foram levantados os espectros e, feitos uma relação entre as alturas dos picos dos polímeros PES e PVP. As membranas estudadas foram obtidas através dos seguintes procedimentos: a) evaporação completa do solvente DMF da solução polimérica, para se conhecer a relação entre os picos dos polímeros, neste caso sem perda alguma de PVP; b) pela coagulação da solução polimérica em banho de não-solvente (água), para verificar se houve lixiviação de PVP para o banho, após 4 horas de imersão; c) a membrana preparada no item b depois de seca, foi colocada em água destilada por 96 horas com agitação, com trocas de água a cada 8 horas, sendo em seguida analisada para verificar a quantidade de PVP que permaneceu na estrutura da membrana depois desse tempo de imersão.

Membranas preparadas a partir de 12% PES e de 12% de PVP, de massas moleculares médias 10.000, 40.000 e 360.000 g/gmol, pelos três procedimentos acima descritos, foram analisadas através de análises de FTIR. Teve como objetivo verificar a permanência do segundo polímero em suas estruturas, em função da massa molar média da PVP usada.

##### *Verificação da permanência de PVP-360.000 g/gmol na membrana de PES*

Os espectros das membranas F41-12%PES/2%PVP(360.000 g/gmol): evaporada, coagulada e imersa em água por 96 horas, podem ser vistos na Figura 28.

Analisando os espectros de FITR da Figura 28 da membrana F41, e a partir de uma relação entre os picos, verificou-se que ocorreu lixiviação de 27,3% da PVP para o banho de coagulação, e mais 6% durante a imersão em água por 96 horas.

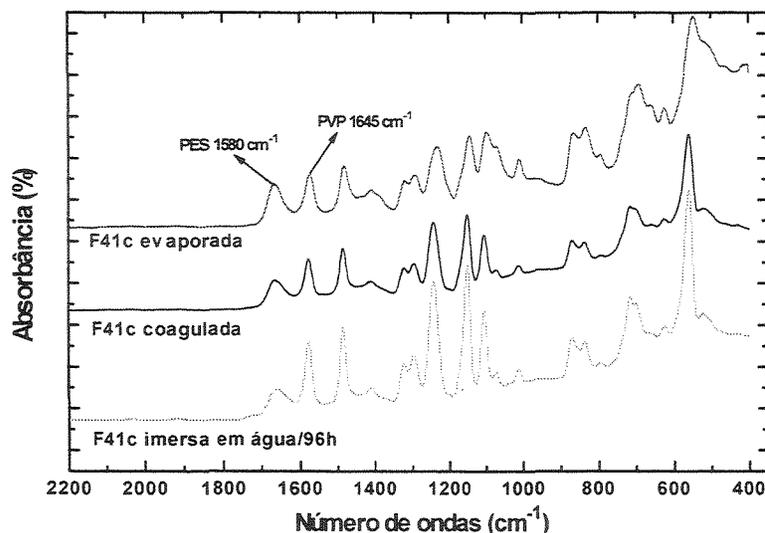


**FIGURA 28** – Espectros na região do infravermelho obtidos de membranas preparadas a partir de 12% PES / 2%PVP(360.000 g/gmol)-(F41), através de três procedimentos: a) evaporação total do solvente DMF; b) coagulação em água, após 4 horas de imersão e c) após coagulação descrita o item b, a membrana é seca e imersa em água por 96 horas, com troca da água a cada 8 horas

#### *Verificação da permanência de PVP-40.000 g/gmol na membrana de PES*

Os espectros da membrana F41c-12%PES/2%PVP(40.000 g/gmol) evaporada, coagulada e imersa em água, podem ser vistos na Figura 29.

Observando-se os espectros de FITR da Figura 29 da membrana F41c, constatou-se que, 27% da PVP foi lixiviada para o banho de coagulação, e mais 37,5% durante o banho de imersão por 96 horas.



**FIGURA 29** – Espectros na região do infravermelho obtidos de membranas preparadas a partir de 12%PES/2%PVP(40.000 g/gmol)-(F41c), através de três procedimentos: a) evaporação total do solvente DMF; b) coagulação em água, após 4 horas de imersão e c) após coagulação descrita o item b, a membrana é seca e imersa em água por 96 horas, com troca da água a cada 8 horas

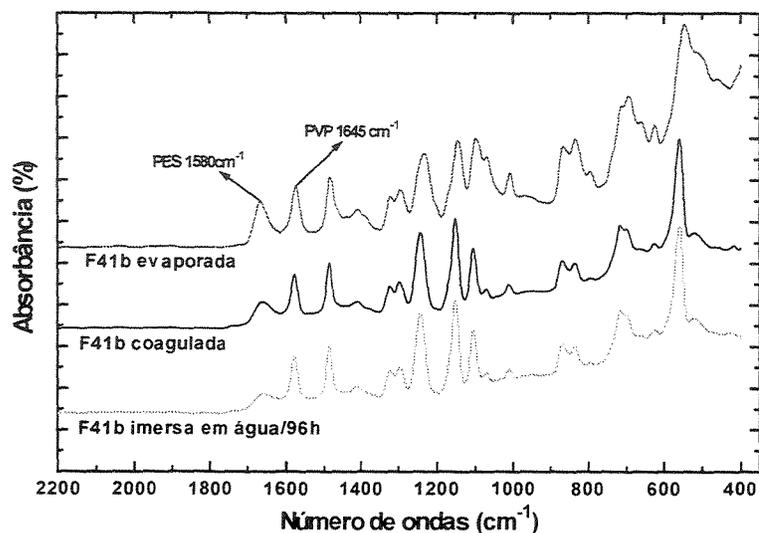
#### *Verificação da permanência de PVP-10.000 g/gmol na membrana de PES*

Os espectros da membrana F41b-12%PES/2%PVP(10.000 g/gmol) evaporada, coagulada e imersa em água, podem ser vistos na Figura 30.

Analisando-se os espectros de FTIR na Figura 30 da membrana F41b, constatou-se que 30,5% da PVP foi lixiviada para o banho de coagulação, e mais 34,5% durante o banho de imersão por 96 horas.

Comparando-se os resultados dos espectros FTIR para as membranas F41, F41c e F41B, pôde-se observar que entre as membranas F41b e F41c não houve diferenças significativas de lixiviação, tanto para as membranas coaguladas quanto para as imersas. Já para a F41 houve uma menor perda de PVP, sendo que a diferença foi muito significativa quando imersa por 96 horas em água, mostrando desta forma, que o aditivo com alta massa molar, no caso 360.000 g/gmol, lixiviou menos durante o processo de coagulação, devido maior viscosidade da solução, permanecendo “aprisionado” na estrutura da membrana.

Pela maior viscosidade da solução, deve ter ocorrido uma coagulação mais rápida da superfície polimérica quando em contato com o banho de coagulação, e desta forma não houve tempo para que a PVP migrasse totalmente para a fase mais pobre em polímero, e desta para o banho de coagulação. A difusividade do aditivo macromolecular é muito baixa em relação à do solvente, logo quantidades significativas ficaram “aprisionadas” na matriz polimérica, permanecendo em parte mesmo depois de 96 horas imerso em água, sob agitação.



**FIGURA 30** – Espectros na região do infravermelho obtidos de membranas preparadas a partir de 12%PES/2%PVP(10.000 g/gmol)-(F41b), através de três procedimentos: a) evaporação total do solvente DMF; b) coagulação em água, após 4 horas de imersão e c) após coagulação descrita o item b, a membrana é seca e imersa em água por 96 horas, com troca da água a cada 8 horas

O maior efeito da imersão por 96 horas para a membrana de PVP-360.000 g/gmol, pode estar associado ao maior tempo de difusão proporcionado à água na membrana, plastificando-a, e permitindo maior saída do aditivo macromolecular. Quanto maior a massa molar do aditivo, menor a sua mobilidade e maiores espaços livres entre as cadeias de PES devem estar disponíveis, para a sua saída.

### 4.2.3.3 Filtração de Solução de BSA

As condições utilizadas neste experimento, para os ensaios de permeabilidade à água e de ultrafiltração de solução de BSA, bem como o cálculo da % retenção desta proteína pelas membranas, foram apresentadas no item 3.2.6.1. Os resultados são mostrados na Tabela 17.

**TABELA 17** - Dados de fluxo permeado de água destilada e solução de BSA, bem como da % de retenção de BSA, em membranas preparadas a partir de 12%PES/2%PVP (10.000, 40.000 e 360.000 g/gmol) (Condições operacionais utilizadas: P=400 kPa, T=25°C e agitação de 400 rpm)

Memb.	PES (%)	PVP (%)	PVP Massa molecular (g/gmol)	Fluxo de água ( $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ )	Fluxo sol. BSA ( $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ )	Retenção BSA (%)	Espessura média* ( $\mu\text{m}$ )
F32	12	0	0	241,72	151,20	87	69
F41	12	2	360.000	32,57	36,04	100	160
F41c	12	2	40.000	94,97	81,77	100	125
F41b	12	2	10.000	216,25	142,04	90	105

\* Espessura média da membrana sem o suporte de poliéster-propileno.

Verifica-se, a partir da Tabela 17, que as reduções observadas dos fluxos permeados de água e de solução de BSA, foram diretamente proporcionais à massa molar média da PVP utilizada na preparação das membranas. Entretanto, para a membrana preparada com a PVP 10.000 g/gmol (F41b), os fluxos permeados e a retenção, foram muito semelhantes aos obtidos para a membrana preparada exclusivamente com a PES (F32).

Estes resultados indicam que o aditivo nas concentrações utilizadas causou um retardamento nos processos de difusão do solvente e contra-difusão do não solvente na etapa de coagulação do polímero, pelo aumento da viscosidade, levando assim a formação de membranas com menor porosidade superficial, isto é, mais densas, mesmo na presença de um aditivo mais hidrofílico.

CHUANG *et al.* (2000), trabalhando com poli(álcool vinílico) (PVA) – PVP(10.000 g/gmol) – água e meio coagulante  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$ , obtiveram membranas aparentemente idênticas quando analisadas através de

fotomicrografias. Entretanto, o resultado da filtração de solução de dextrana através das membranas, indicou uma compactação da pele filtrante, com o aumento da concentração de PVP na solução polimérica. Concluíram que a taxa de precipitação diminuiu com o aumento da quantidade de PVP na solução polimérica, de maneira que a blenda teve um tempo maior para se rearranjar e, efetivamente bloquear as cavidades intersticiais no seio da camada superficial, gerando um volume livre menor (poros) e uma estrutura mais compacta antes da separação de fases. Também, observaram que para maiores massas molares do aditivo polimérico na solução polimérica, mais densas foram as camadas superficiais das membranas.

Os resultados da Tabela 20, indicam também, que o aditivo de 10.000 g/gmol é provavelmente o mais adequado para tornar a membrana desse PES mais hidrofílica, mantendo-se boas características de desempenho (fluxo permeado) e eficiência (alta % retenção de BSA) da membrana, levando a escolha da formulação F41b como uma das mais promissoras para avaliações mais aprofundadas.

Para avaliação da diminuição do 'fouling', pelo aumento da hidrofilicidade, seriam necessários, por exemplo, ensaios mais longos e completos, envolvendo solutos hidrofóbicos e/ou hidrofílicos.

### **4.3 Raios Médios Aparentes dos Poros das Membranas**

Os raios aparentes médios dos poros das membranas foram calculados a partir da % de retenção de BSA, cujo raio aparente médio é de 40 Angstroms (PETRUS, 1997) através equação 15. Os resultados estão apresentados nas Tabelas 18 e 19.

### 4.3.1 Membranas de PVDF

**TABELA 18** - Raio médio aparente dos poros das membranas de PVDF puro ou associado ao LiCl e/ ou a um dos seguintes polímeros PEG ou PVAc

Membrana	PVDF (%)	PVDF (%) comercial	LiCl (%)I	PEG (%)	PVAc (%)	Retenção BSA (%)	Raio médio aparente dos poros(Å)
F1	12		3			13,21	302,80
F2	14		3			33,21	120,45
F3	16		3			65,00	61,54
F4	18		3			71,00	56,34
F5	20		3			85,00	47,06
F3b	16		0			83,67	47,78
F3d	16		1			73,00	54,79
F3c	16		6			67,00	54,70
F9	20		3	3		88,00	45,45
F10	20		3	5		98,00	40,82
F11	14		3	6	6	34,00	117,65
F12	16		3	4	4	69,00	57,97
F13	18		3	2	2	73,00	54,79
F20		10	3			14,50	275,86
F25		12	3			30,28	132,10
F21		14	3			63,30	63,19
F45		16	3			73,02	54,78
F46		18	3			86,71	46,13

Através da Tabela 18, pode ser observada uma certa variação de raios médios aparentes dos poros, em função da concentração dos polímeros bases, bem como dos aditivos adicionados. A maioria situou-se em torno de 50 Angstroms.

### 4.3.2 Membranas de PES

Na Tabela 19 são apresentados os raios médios aparentes dos poros das membranas de PES pura ou associado à PVP.

**TABELA 19** - Raio médio aparente dos poros das membranas de PES pura ou associada à PVP e retenção de BSA (%)

Membrana	PES(%)	PVP(%)	Retenção (%)	Raio médio aparente dos poros (Å)
F32	12	0	87	46
F41	12	2 (360.000 g/gmol)	100	*
F41b	12	2 (10.000g/gmol)	90	44
F41c	12	2 (40.000g/gmol)	100	*
F40	12	4 (360.000g/gmol)	100	*
F33	15	0	96	41
F36	15	2 (360.000 g/gmol)	100	*
F37	15	4 (360.000 g/gmol)	**	**
F34	18	0	100	*
F35	18	2 (360.000 g/gmol)	100	*
F39	18	4 (360.000 g/gmol)	**	**
F14	20	0	**	**

\*raio menor que 40 Angstroms

\*\* não houve filtração com as membranas

## 4.4 Aplicação das membranas

Esta etapa do trabalho teve como objetivo analisar o desempenho de determinadas membranas, obtidas a partir de polímeros puros ou associados a aditivos, com a solução de poli(álcool vinílico)-PVA e o soro de queijo.

### 4.4.1 Solução de PVA

Com a solução de PVA foi analisado o desempenho de membranas de PVDF/3%LiCl, associado ou não aos aditivos poliméricos PEG ou PVAc.

Na Tabela 20 é apresentada a influência da composição de PVDF/3%LiCl da solução polimérica formadora da membrana, na permeabilidade à água destilada, no fluxo permeado da solução de PVA e na % retenção de PVA.

Como pode ser visto na Tabela 20, a concentração de PVDF na solução polimérica também influenciou muito na permeabilidade à água da membrana, no processo de ultrafiltração tangencial. Com o aumento da concentração de PVDF houve uma diminuição da permeabilidade à água, enquanto para o fluxo permeado da solução de PVA a influência não foi tão significativa. Isto deve ter

ocorrido pela deposição de um filme de PVA, possivelmente um gel, sobre a superfície da membrana, que passou a funcionar como uma membrana dinamicamente formada, com propriedades seletivas. A retenção de PVA para todas membranas foi de 100%, no estado estacionário.

**TABELA 20** – Composição das soluções poliméricas formadoras e dados de fluxo permeado de água e solução de PVA e % de retenção para PVA (1,5% em massa) em membranas de PVDF/3% LiCl (filtração tangencial, P=300 kPa, T=50°C e v=0,5 m.s<sup>-1</sup>)

Memb.	PVDF (%)	LiCl (%)	Fluxo permeado de água * (t=90min) (kg.h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> )	Fluxo do PVA (t=180 min) (kg.h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> )	Fluxo permeado de água ** (t=90min) (kg.h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> )	Retenção de PVA (%) (t= 5min)	Retenção de PVA (%) (t= 180 min)
F1	12	3	1057,50	12,45	458,58	37	100
F2	14	3	538,90	12,11	288,74	68	100
F3	16	3	305,80	11,70	174,00	100	100
F4	18	3	255,95	11,43	152,87	100	100
F5	20	3	245,49	11,30	138,54	100	100

\* Fluxo permeado de água antes da filtração com solução de PVA

\*\* Fluxo permeado de água após a filtração com solução de PVA

t- tempo de operação, antes da realização da medida

A Tabela 21 mostra a influência da composição de PVDF/PEG/3%LiCl na solução polimérica formadora da membrana, na permeabilidade à água destilada, ao fluxo permeado da solução de PVA e na %retenção de PVA.

**TABELA 21** – Composição das soluções poliméricas formadoras e dados de fluxo permeado da água e da solução de PVA (1,5% em massa) e % de retenção para PVA de membranas de PVDF/PEG/(3%LiCl) (filtração tangencial, P=300 kPa, T=50°C e v=0,5 m.s<sup>-1</sup>)

Memb.	PVDF (%)	PEG (%)	Fluxo permeado de água * (t=90min) (kg.h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> )	Fluxo do permeado da sol. de PVA (t=180min) (kg.h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> )	Fluxo permeado de água ** (t=90min) (kg.h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> )	Retenção de PVA (%) (t=5min)	Retenção de PVA (%) (t=180min)
F5	20	0	245,49	11,30	138,54	100	100
F9	20	3	333,09	11,17	160,70	100	100
F10	20	5	133,09	10,62	88,58	100	100

\* Fluxo de água antes da filtração com solução de PVA

\*\* Fluxo de água após a filtração com solução de PVA

t- tempo de operação, antes da realização da medida

Como discutido anteriormente no item 4.1.4, normalmente quando ocorre um aumento da permeabilidade hidráulica, significa a ocorrência de alterações, tais como um aumento do número e/ou diâmetro médio dos poros, uma alteração na subestrutura, e ou uma maior hidrofiliçidade das membranas.

A membrana preparada a partir da concentração de 3% de PEG na solução polimérica formadora, proporcionou um aumento da permeabilidade à água e uma ligeira redução do fluxo permeado para a solução de PVA. Enquanto a membrana preparada com 5% de PEG, proporcionou tanto redução da permeabilidade à água, quanto do fluxo permeado da solução de PVA. Portanto, a presença deste aditivo deve ter levado à formação de uma camada superficial com maior número de poros, porém com diâmetros menores. Tais evidências podem ser vistas também através das fotomicrografias de superfície na Figura 17.

As membranas preparadas a partir da concentração de 5% de PEG, apresentou uma redução maior dos poros das membranas, quando comparada com a influência de 3% de PEG. Pois, além de apresentar um menor fluxo permeado da solução de PVA, também apresentou uma redução da permeabilidade à água, como mencionado anteriormente.

NUNES & PEINEMANN (1993), trabalharam com membranas assimétricas de PVDF obtidas pelo processo de inversão de fases, recobertas com a solução dos copolímeros polietilenoglicol e poliamida (PA). Estas membranas, segundo os autores, apresentaram melhores desempenhos no tratamento do efluente água-óleo, com efeitos de "fouling" minimizados, quando comparadas com as de PVDF puro.

A Tabela 22 apresenta resultados da influência da composição de PVDF/3%LiCl/PVAc da solução polimérica formadora da membrana e na % de retenção de PVA, na permeabilidade à água destilada e no fluxo permeado da solução de PVA.

A adição de PVAc à solução polimérica proporcionou um efeito pronunciado nas propriedades de transporte e % de retenção das membranas. A presença do PVAc na solução polimérica de PVDF, aumentou tanto a

permeabilidade à água da membrana, quanto o fluxo permeado da solução de PVA, enquanto a sua retenção foi fortemente reduzida.

**TABELA 22** – Composição das soluções poliméricas formadoras e dados de fluxo permeado de água e da solução de PVA (1,5% em massa) e % de retenção para PVA em membranas de PVDF/PVAc/3%LiCl (filtração tangencial, P=3 bar, T=50°C e v=0,5 m.s<sup>-1</sup>)

Memb.	PVDF (%)	PVAc (%)	Fluxo de água * (t=90min) (kg.h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> )	Fluxo de PVA (t=180 min) (kg.h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> )	Fluxo de água ** (t=90min) (kg.h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> )	Retenção de PVA (%) (t=5min)	Retenção de PVA (%) (t=180min)
F2	14	0	538,90	12,11	288,74	68	100
F11	14	6	1469,41	31,07	727,48	0	30
F3	16	0	305,80	11,70	174,00	100	100
F12	16	4	752,14	13,32	361,12	45	100
F4	18	0	255,95	11,63	132,87	100	100
F13	18	2	440,48	10,90	229,23	100	100
F5	20	0	245,49	11,30	138,54	100	100

\* Fluxo de água antes da filtração com solução de PVA

\*\* Fluxo de água após a filtração com solução de PVA

t- tempo de operação, antes da realização da medida

Tanto o aumento da permeação das membranas na presença PVAc, como a redução da retenção do PVA, significam a ocorrência de um aumento dos diâmetros médios dos poros superficiais das membranas, como pode ser visto através dos resultados da Tabela 22 e das fotomicrografias da Figura 20.

Como já foi mencionado no item 4.1.5, o PVAc é um polímero amorfo e hidrofílico e a sua adição à solução polimérica formadora, leva a obtenção de membranas com maior região amorfa e mais hidrofílica, quando comparadas às membranas de PVDF, e tais características também levam a uma membrana mais permeável.

Os fluxos permeados no estado estacionário (t=180 min), para todas as membranas utilizadas neste trabalho, com solução de PVA, foram superiores aos encontrados por BUCKLEY *et al.* (1982 e 1983) e inferiores aos de PORTER,(1998), apresentados na Tabela 22. Vale ressaltar que os autores citados na Tabela 23, trabalharam sempre à temperaturas e/ou pressões mais altas, que as utilizadas neste trabalho.

Considerando, que a membrana F3(16%PVDF/3%LiCl) proporcionou bons resultados na taxa de permeação e retenção, quando comparadas aos de outras membranas aplicadas com solução de PVA neste trabalho, ela foi escolhida para a avaliação de parâmetros operacionais desta solução.

**TABELA 23** - Dados de fluxo permeado de solução de PVA encontrados na literatura e da membrana F3 utilizada neste trabalho

Membrana	Pressão kPa	T(°C)	Vazão de reciclo (m <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup> )	Fluxo permeado L.h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup>	Concentração %(m/m) de PVA	Referência
Abcor HFM 180	250	73	1	5,5	1,8-2,0	BUCKLEY <i>et al.</i> (1982)
Abcor SWM-100	300	75	1	6,7	1,8-2,0	BUCKLEY <i>et al.</i> (1983)
Óxido de zircônia	700	90	6	50,0	1,0	PORTER (1998)
PVDF/LiCl F3	300	50	0,7	11,7	1,5	Este trabalho

#### 4.4.2 Soro de queijo

Foi analisado o desempenho de membranas de PVDF/LiCl, PES pura ou associada a PVP, com o soro de queijo.

#### Membranas de PVDF

A Tabela 24 apresenta a influência da concentração de PVDF/LiCl na permeabilidade à água destilada e ao fluxo permeado para a soro de queijo.

**TABELA 24** - Composição das soluções poliméricas formadoras das membranas e dados de fluxo permeado de água e para o soro em membranas de PVDF/3%LiCl – (filtração tangencial, P=300 kPa, T=50°C e v=0,64 m.s<sup>-1</sup>)

Membrana	PVDF (%)	LiCl (%)	Fluxo permeado de água * (t=90 min) (kg.h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> )	Fluxo permeado do soro (t=5 min) (kg.h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> )	Fluxo permeado do soro (t=180min) (kg.h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> )	Fluxo de água ** (t=90min) (kg.h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> )
F2	14	3	501,00	86,83	40,02	133,60
F3	16	3	283,34	84,34	40,92	124,42
F4	18	3	272,21	82,16	38,21	115,54
F5	20	3	237,14	80,84	36,74	106,90

\* Fluxo de água antes da filtração com soro

\*\* Fluxo de água após a filtração com soro

t - Tempo total de operação, antes da realização da medida

A Tabela 25 apresenta a influência da concentração de PVDF(comercial)/LiCl na permeabilidade à água destilada e ao fluxo permeado para o soro de queijo.

**TABELA 25** - Composição das soluções poliméricas formadoras das membranas e dados de fluxo permeado de água e de o soro de queijo em membranas de PVDF(comercial)/3%LiCl – (filtração tangencial, P=300 kPa, T=50°C e v=0,64 m.s<sup>-1</sup>)

Membrana	PVDF (%)	LiCl (%)	Fluxo permeado de água* (t=90min) (kg.h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> )	Fluxo permeado do soro (t=5min) (kg.h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> )	Fluxo permeado do soro (t=180min) (kg.h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> )	Fluxo de água ** (t=90min) (kg.h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> )
F20	10	3	488,06	91,85	43,42	167,00
F25	12	3	179,94	93,52	36,74	136,50
F21	14	3	121,72	83,5	35,91	102,00
F45	16	3	85,00	76,12	33,44	95,00
F46	18	3	32,05	63,46	28,39	89,72

\* Fluxo de água antes da filtração com soro

\*\* Fluxo de água após a filtração com soro

t -Tempo de operação, antes da realização da medida

Verifica-se, através dos dados apresentados nas Tabelas 24 e 25, que um aumento na concentração de PVDF (p.a. e o comercial) na solução polimérica causou um decréscimo acentuado da permeabilidade à água das membranas. Este fato indica uma redução do diâmetro e/ou número de poros, como já foi discutido anteriormente. Para o soro de queijo houve uma redução mais discreta

do fluxo permeado, indicando a presença de outros fenômenos envolvidos, tais como: a formação da camada de gel e colmatagem, ocasionados pela presença de várias substâncias constituintes nesta solução.

Verificou-se também, que a redução do fluxo permeado de soro de queijo, foi mais significativa para as membranas de PVDF (comercial), quando comparada com a de PVDF (p.a.), obtidas a partir de mesmas concentrações de polímero. Do mesmo modo, a permeabilidade à água das membranas de PVDF (comercial), foi mais reduzida, com o aumento da concentração desse polímero; do que as de PVDF (p.a.). Provavelmente isto se deve a fatores já discutidos no item 4.1.3, relacionados à pureza e à curva de distribuição de massas molares, que é mais estreita para o PVDF (p.a.).

CASIRAGHI & PERI (1982), trabalharam com membranas de PVDF, modificadas através da adição de grupo sulfônico, no sentido de aumentar a densidade de cargas. Maiores fluxos permeados de soro de queijo foram obtidos com as membranas de maior densidade de carga (que foi expressa em escala relativa). Os fluxos permeados do soro de queijo também variaram em função da sua velocidade tangencial, apresentando os valores máximos de  $60 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$  e  $33 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$  nas respectivas velocidades  $1,2 \text{ m.s}^{-1}$  e  $0,62 \text{ m.s}^{-1}$ . As outras condições operacionais mencionadas foram:  $50^{\circ}\text{C}$  e  $200 \text{ kPa}$ . Portanto, as condições operacionais assim como os resultados de fluxos obtidos são da mesma ordem de grandeza deste trabalho.

PVDF foi modificado também por tratamento químico ácido e básico, no sentido de obter um polímero mais adequado à preparação de membranas mais hidrofílicas e resistentes ao "fouling", por BOTTINO *et al.* (2000). As membranas obtidas a partir do polímero (15% em massa), dissolvidos em DMF, foram aplicadas no processo de ultrafiltração de leite desnatado diluído. As condições operacionais das filtrações foram:  $200 \text{ kPa}$ ,  $25^{\circ}\text{C}$ , velocidade tangencial  $5 \text{ m.s}^{-1}$ . Os resultados dos fluxos permeados para o leite desnatado diluído foram 4 e 6  $\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ , para os dois tipos de modificações feitas ao polímero, ou seja, muito abaixo dos fluxos permeados obtidos neste trabalho, para o soro de queijo.

Membranas de PVDF também foram utilizadas na ultrafiltração de soro de queijo doce desengordurado por MUCCHETTI *et al.* (1993). Nas condições operacionais das filtrações: 290 kPa, 50°C e velocidade tangencial  $6 \text{ m.s}^{-1}$ , o fluxo permeado foi  $55 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ . O fluxo permeado foi maior que o obtido neste trabalho, mas foi utilizado uma velocidade tangencial da ordem de dez vezes maior, parâmetro que influencia fortemente na operação de ultrafiltração.

### Membranas de PES

Os resultados da influência da concentração de PES, pura ou associada a PVP, na permeabilidade à água destilada e, no fluxo permeado para soro de queijo, são apresentados na Tabela 26.

**TABELA 26** - Composição das soluções poliméricas formadoras das membranas e dados de fluxo permeado de água e para o soro de queijo em membranas de PES pura e PES/PVP(360.000 g/gmol) – (filtração tangencial,  $P=300 \text{ kPa}$ ,  $T=50^\circ\text{C}$  e  $v=0,64 \text{ m.s}^{-1}$ )

Membrana	PES (%)	PVP (%)	Fluxo permeado de água* (t=90min) ( $\text{kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ )	Fluxo permeado do soro (t=5min) ( $\text{kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ )	Fluxo permeado do soro (t=180min) ( $\text{kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ )	Fluxo permeado de água** (t=90min) ( $\text{kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ )
F32	12	0	454,95	85,07	22,40	144,02
F41	12	2	129,93	46,78	28,40	54,28
F40	12	4	25,05	#	#	#
F33	15	0	176,66	63,54	21,54	72,68
F36	15	2	45,93	#	#	#
F37	15	4	11,00	#	#	#
F34	18	0	147,39	59,76	27,46	48,79
F14	20	0	38,40	22,08	13,50	29,28

\* Fluxo de água antes da filtração com soro

\*\* Fluxo de água após a filtração com soro

# Não houve filtração nas mesmas condições operacionais das outras membranas

t- Tempo de operação, antes da realização da medida

Membranas obtidas a partir de uma concentração crescente de PES na solução polimérica, apresentam permeabilidades decrescentes, tanto à água, quanto ao soro de queijo, como pode ser visto na Tabela 26, observando-se as membranas F32, F33, F34 e F14. Como já foi discutido anteriormente no item 4.2.1, um aumento da concentração do polímero leva à formação de uma

membrana mais densa na superfície, com redução do diâmetro médio e/ou quantidade de poros.

Ainda na Tabela 26, observa-se que as membranas obtidas a partir de soluções poliméricas contendo PES/PVP, tiveram uma redução ainda mais significativa da permeabilidade à água. Quanto ao soro de queijo, somente a membrana F41 foi permeável nas condições operacionais utilizadas nos experimentos, indicando desta forma, que a presença deste aditivo na solução polimérica, deve ter ocasionado uma menor densidade de poros na superfície da membrana, onde, o efeito já foi discutido anteriormente, no item 4.2.2.

A redução da taxa do fluxo permeado do soro de queijo, em relação ao tempo de operação em reciclo total,  $t$ , observada para as membranas obtidas a partir de soluções poliméricas mais concentradas de PES (F34 e F14) e também para a membrana F41 (PES/PVP), foi menos significativa do que as reduções verificadas no fluxo permeado de soro de queijo, para as membranas obtidas a partir de soluções mais diluídas de PES (F32 e F33), conforme Tabela 26.

Esta menor redução do fluxo permeado do soro de queijo, para as membranas F34 e F12, deve ter ocorrido possivelmente por um menor bloqueio dos poros, que são menores e/ou menor número que os das membranas F32 e F33, reduzindo desta forma a entrada no poro da membrana de substâncias, especialmente as hidrofóbicas, de maior massa molar e sua adsorção nas paredes internas dos poros.

PIZZICHINI *et al.* (1995), ultrafiltraram soro de ricota de leite de cabra, através de uma membrana de polisulfona de 20.000 g/gmol, a uma temperatura variando de 23-30°C, e pressão de 140 kPa e velocidade tangencial de 2,3 m.s<sup>-1</sup>. Após 3 horas de operação o fluxo permeado obtido foi 20 L.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>.

MUNARI *et al.* (1988), trabalhando com o sistema polisulfona-PVP (750.000 g/gmol)-DMA (dimetilacetamida), observaram que para concentrações de até 3% de PVP, ocorreu um aumento do fluxo permeado a partir de solução de dextrana, e para concentrações maiores do aditivo ocorreu uma redução do fluxo permeado. Quanto à retenção, houve um aumento discreto, com o aumento da concentração de PVP na solução polimérica. Segundo os autores, o decréscimo

do fluxo permeado foi ocasionado por uma superfície filtrante da membrana mais densa, como resultado de uma separação de fases retardada.

Segundo RACHAMANDRA *et al.* (1994), a redução do fluxo permeado do soro de queijo doce de  $95 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$  (início) para  $38,7 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ , após 3 horas de filtração, com membranas de PES, foi devida à adsorção de proteínas na superfície da membrana e bloqueamento dos poros, pela precipitação do fosfato de cálcio.

Dados de fluxo permeado de soro de queijo, através de diferentes tipos de membranas, são apresentados na Tabela 27. Como pode ser visto, os fluxos permeados variam muito em função do tipo e massa molar média de corte da membrana, bem como das condições operacionais utilizadas.

A membrana F3, empregada em vários experimentos, neste trabalho, teve um bom desempenho quando comparada às demais, mesmo que se trabalhou com baixa velocidade tangencial.

Mediante os resultados obtidos para o fluxo permeado de soro de queijo, da Tabela 26, pôde-se observar que as membranas de PVDF/LiCl apresentaram bons resultados. Portanto, a membrana F3 foi utilizada para analisar a influência de parâmetros operacionais na ultrafiltração de soro de queijo.

**TABELA 27** – Dados de fluxo permeado do soro de queijo encontrados na literatura e para membrana F3 utilizada neste trabalho

Material da membrana	P (kPa)	T (°C)	Vel. Tangencial (m.s <sup>-1</sup> )	Fluxo permeado (L.h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> )	pH do soro	Referência
PVDF	200	50	0,62	33**	*	CASIRAGHI & PERI (1982)
PS	70	25		50**	6,5 *	KIM <i>et al.</i> (1989)
PS	27,6	45		13,5	6,0*	KARLESKIND <i>et al.</i> (1995)
PS	27,6	45		23	3,0*	KARLESKIND <i>et al.</i> (1995)
PES	400	50		38,7	6,0-6,3*	RAMACHANDRA RAO <i>et al.</i> (1994b)
PS	100	50		60***	6,5	ROIG & VIOTTO (1994)
n.a	180	50		24	6,7	TAKAHASHI <i>et al.</i> (1976)
n.a	180	50		38	6,5	TAKAHASHI <i>et al.</i> (1976)
Poliacrilo-nitri-la	300	55	2,2	28	6,6	HIDDINK <i>et al.</i> (1981)
Poliacrilo-nitrila	300	55	2,2	53	7,5	HIDDINK <i>et al.</i> (1981)
PS	140	23-30		20		PIZZICHINI <i>et al.</i> (1995)
PS	300	30		32	6,5	DA COSTA <i>et al.</i> (1993)
Cerâmica	320	55		28	6,5	FACHIN (2000)
PVDF	290	50	6	55		MUCHETTI <i>et al.</i> (1993)
Celulose (espiral)	360	45	2,3	48		MUCHETTI <i>et al.</i> (1993)
PVDF/LiCl	300	50	0,64	41	6,5	Este trabalho

\*pré-tratamento

\*\*após 3 horas de operação

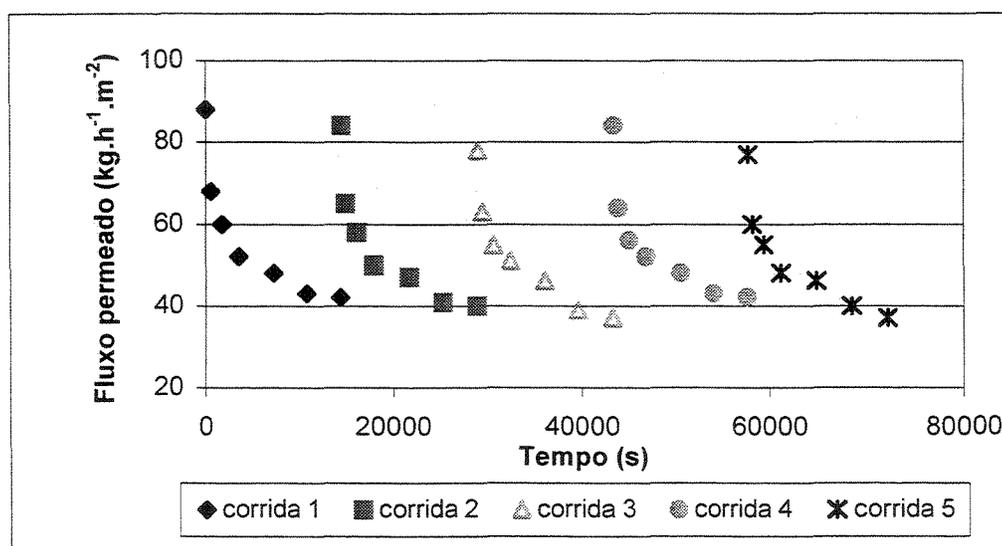
\*\*\*pré-tratamento, tempo da medida, 1 hora

n.a- não especificado

## 4.5 Ensaios consecutivos de ultrafiltração do soro de queijo com a membrana F3 e procedimento de limpeza

Foram realizados cinco ensaios consecutivos de ultrafiltração tangencial com o soro de queijo, com a membrana F3. Após cada ensaio, a membrana foi submetida a um programa de limpeza e sanitização conforme especificado no item 3.2.10.

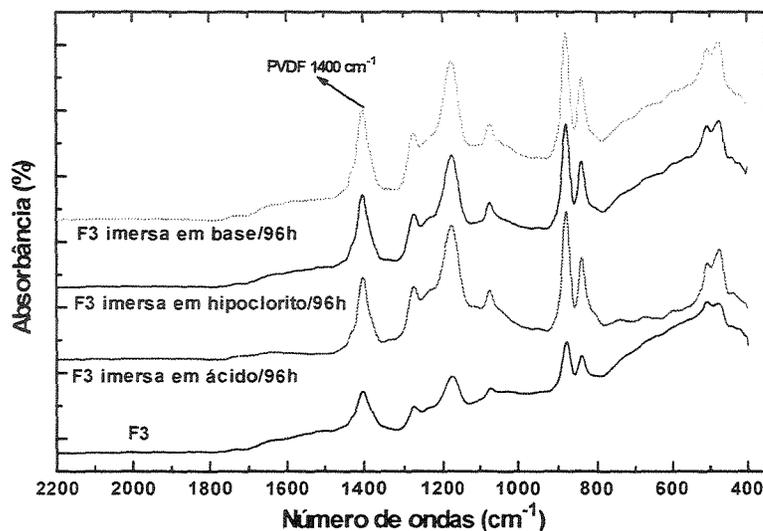
A Figura 31 apresenta o comportamento da membrana em função do fluxo permeado. Cada ensaio teve uma duração de 4 horas e as condições operacionais utilizadas foram: 200 kPa (pressão), 50°C, 0,64 m.s<sup>-1</sup> (velocidade tangencial) e pH 6,5 do soro de queijo.



**FIGURA 31** - Comportamento do fluxo permeado do soro de queijo durante 5 ensaios consecutivos de 4 horas, através da membrana F3, intercalados pelo programa de limpeza da membrana ( $v=0,64\text{m.s}^{-1}$ ,  $P=300\text{ kPa}$ ,  $T=50^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH } 6,5$ )

Pôde-se verificar, através da Figura 31, que a membrana F3 respondeu bem ao processo de limpeza, não apresentando uma discrepância muito grande no fluxo permeado, após cada ensaio. Portanto, os resultados mostram que os reagentes químicos utilizados no procedimento de limpeza foram eficientes e que não alteraram as propriedades físicas da membrana.

Ainda, no sentido de confirmar se os agentes químicos utilizados na limpeza e sanitização alteraram a estrutura da membrana F3 (16%PVDF/3%LiCl), ela foi submetida por 96 horas à ação de cada um deles. Os efeitos de cada agente podem ser vistos através dos espectros de infravermelho na Figura 32.



**FIGURA 32** - Espectros no infravermelho da membrana F3, submetida a diferentes soluções de limpeza e sanitização. Reagentes usados: ácido nítrico (0,5% em massa), hidróxido de sódio (0,5% em massa) e hipoclorito de sódio (300 ppm)

Como pode ser visto na Figura 32 não houve alteração na banda característica do PVDF ( $1400\text{ cm}^{-1}$ ). Portanto, os resultados apresentados para a membrana F3, mostram uma boa resistência aos agentes de limpeza e sanitização.

#### 4.6 Variação nas condições operacionais para a solução de PVA

Devido às características particulares de cada tipo de membrana, assim como de cada solução a ser filtrada, para otimização de um processo com membranas, é necessária uma avaliação dos efeitos das condições operacionais sobre as mesmas, tais como, pressão, temperatura, velocidade tangencial e propriedades do fluido.

A retenção de PVA da membrana F3 foi de 100%, para todos os casos em que se variaram os parâmetros operacionais, que serão mostrados a seguir.

#### 4.6.1 Influência da pressão no fluxo permeado

Como já foi discutido anteriormente, de uma forma geral, o aumento da pressão resulta em um aumento proporcional do fluxo permeado. Na prática, entretanto, esta correlação linear deixa de ocorrer a partir de um valor limite (crítico) para a pressão, que é específico para cada sistema em estudo. Fatores tais como: efeitos de polarização por concentração, "fouling" e compactação da membrana, estão sempre presentes, colaborando, para a não linearidade (CHERYAN, 1986).

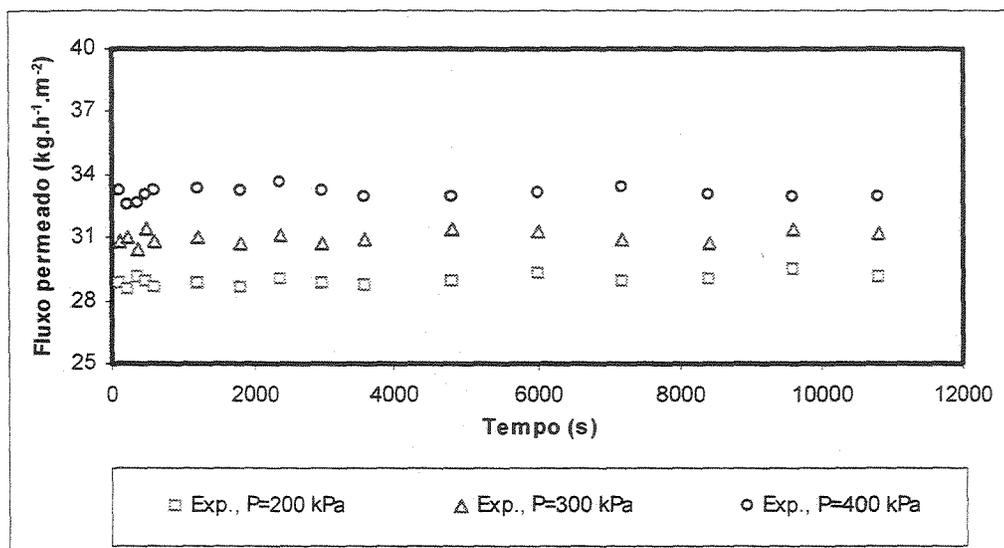
Processos onde se trabalha com baixas pressões, soluções pouco concentradas e velocidade tangencial alta, portanto, condições onde os efeitos de polarização por concentração são reduzidos, o fluxo permeado será altamente influenciado pela pressão (CHERYAN, 1986). Todavia, em processos onde há um desvio relevante das condições anteriores, o fluxo permeado poderá ser independente da pressão aplicada.

Para uma determinada membrana, onde as características geométricas estão fixadas, o fluxo permeado depende apenas da pressão aplicada e da viscosidade do solvente. Logo, se os parâmetros não variam, o fluxo permeado deveria ser constante e o fator tempo não deveria intervir. Na prática, um aumento de pressão pode provocar a compactação de membranas orgânicas, modificando assim a sua característica morfológica, resultando, desta forma, numa redução do fluxo (PERSSON *et al.* 1995).

A Figura 33 apresenta a influência da pressão no fluxo permeado da solução de PVA (0,8% em massa).

Pôde-se observar através das curvas da Figura 33, que para cada pressão ocorreu uma estabilização rápida do fluxo permeado. Isto deve ter ocorrido pela formação de uma membrana dinâmica de PVA na superfície da membrana, desde o início da filtração, a qual se manteve constante e praticamente com a mesma

porosidade aparente ao longo do processo, pois foi formada por um tipo de substância de mesma massa molar, no caso o PVA.



**FIGURA 33** - Efeito da pressão sobre fluxo permeado ( $T=50^{\circ}\text{C}$ ,  $v=0,64 \text{ m.s}^{-1}$ ) de solução de PVA a 0,8% em massa, para a membrana F3 (16%PVDF/ 3% LiCl), em relação ao tempo de reciclo total

Maiores pressões resultaram em maiores fluxos permeados de solução de PVA, como pode ser visto na Figura 33, embora os aumentos nos fluxos permeados não tenham sido proporcionais aos aumentos de pressão. Isto se deve à provável ocorrência da compactação da membrana e da camada de gel formada pelo PVA sobre a membrana, o que deve ter levado a uma redução tanto dos diâmetros aparentes dos poros da membrana, quanto da porosidade da camada de gel.

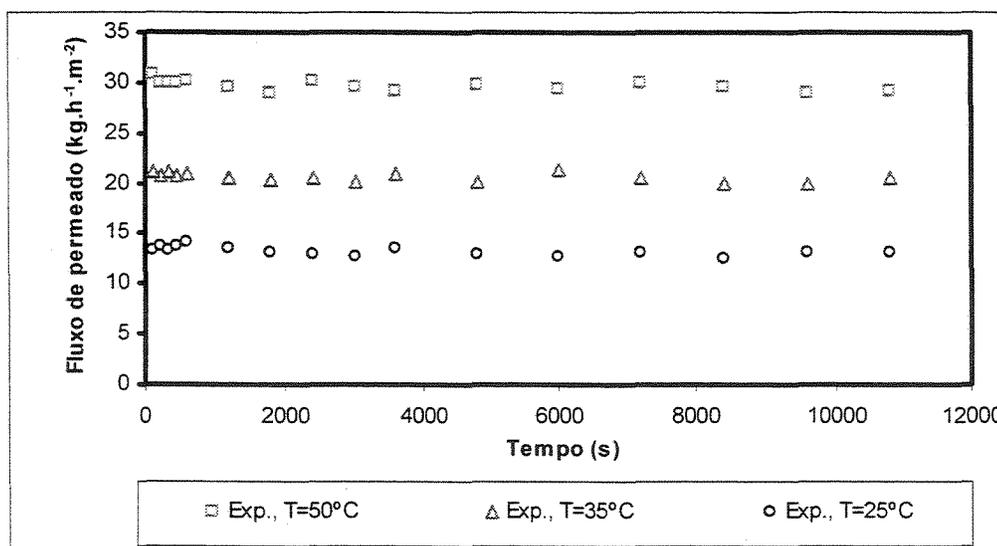
BUCKLEY *et al.* (1982), também obtiveram maiores taxas de permeação com o aumento da pressão, na ultrafiltração com membranas poliméricas (Abcor HFM 180), de um efluente de desengomagem, com concentração de  $15 \text{ g.L}^{-1}$  de PVA à  $73^{\circ}\text{C}$ . Os fluxos permeados obtidos foram de  $5,5 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$  (100 kPa) e de  $6,7 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$  (300 kPa), e portanto, inferiores aos obtidos neste trabalho, que para 300 kPa,  $50^{\circ}\text{C}$  e  $0,64 \text{ m.s}^{-1}$  foram superiores a  $30 \text{ kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ .

#### 4.6.2 Influência da temperatura no fluxo permeado

De um modo geral, temperaturas mais altas resultam em maiores fluxos permeados. Mas, em algumas situações, podem ocorrer fenômenos contrários. Os sais de cálcio presentes no soro são insolúveis em temperaturas maiores e, podem interagir diretamente com a membrana ou precipitarem-se sobre a mesma e nos poros, causando uma redução do fluxo permeado (CHERYAN, 1986).

A Figura 34 apresenta a influência da temperatura no fluxo permeado da solução de PVA (0,8% em massa).

O aumento de temperatura resultou em um aumento altamente significativo do fluxo permeado, como pode ser visto na Figura 34. Esta maior taxa de permeação a maiores temperaturas, ocorreu devido a uma diminuição da viscosidade da solução e, conseqüentemente, a um aumento da difusividade através da camada de gel e da própria estrutura da membrana.



**FIGURA 34** - Efeito da temperatura sobre o fluxo permeado ( $P=300$  kPa,  $v=0,64$  m.s<sup>-1</sup>) solução de PVA a 0,8% em massa, para a membrana F3 (16%PVDF/ 3% LiCl), em relação ao tempo de reciclo total

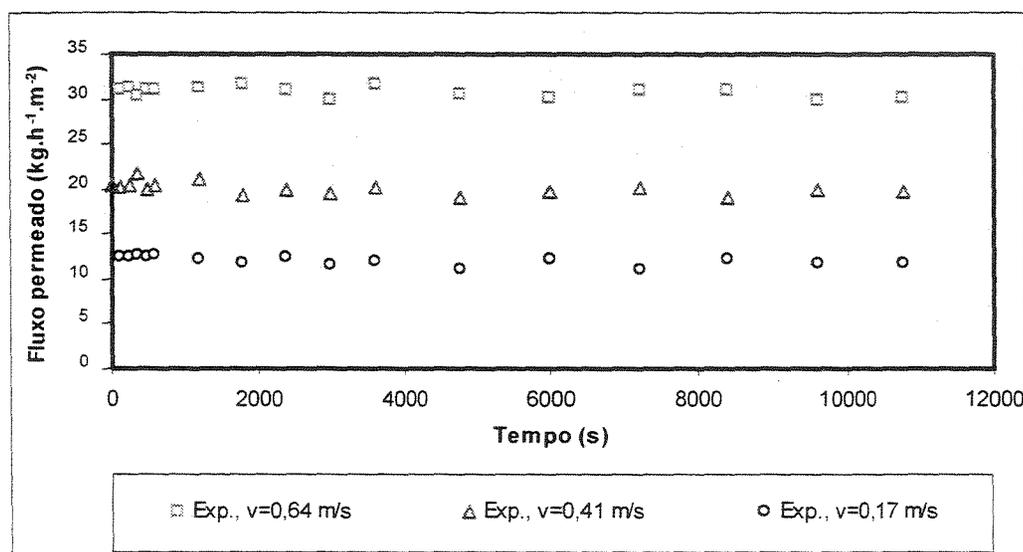
BUCKLEY *et al.* (1982), também obtiveram melhores taxas de permeação com aumento de temperatura, na ultrafiltração com membranas poliméricas (Abcor HFM 180) de um efluente de desengomagem, com concentração de 15 g.L<sup>-1</sup> de PVA à pressão de 500 kPa. Os fluxos permeados foram: 4,8 L.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup> (50°C) e

$7,5\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$  ( $70^\circ\text{C}$ ). Portanto, inferiores aos obtidos neste trabalho, que para  $300\text{ kPa}$ ,  $50^\circ\text{C}$  e  $0,64\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , foram superiores a  $30\text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ .

#### 4.6.3 Influência da velocidade tangencial no fluxo permeado

A turbulência gerada por agitação próxima à superfície da membrana, é um fator muito importante no controle da formação da camada de gel, e, conseqüentemente, no fluxo permeado. Quanto maior a turbulência, menor será a espessura da camada de gel, e, portanto, maior será o fluxo permeado.

A Figura 35 apresenta a influência da velocidade tangencial no fluxo permeado da solução de PVA (0,8% em massa).



**FIGURA 35** - Efeito da velocidade tangencial sobre o fluxo permeado ( $P=300\text{ kPa}$ ,  $T=50^\circ\text{C}$ ), de solução de PVA a 0,8% em massa, para a membrana F3 (16%PVDF/ 3% LiCl), em relação ao tempo de reciclo total

Os efeitos mais benéficos da turbulência ocorrem na ultrafiltração tangencial, pois esta pode estar associada a maiores velocidades de escoamento do fluido junto à superfície da membrana. A influência destes parâmetros pode ser observada através dos resultados de fluxo permeado na Figura 35.

Maiores velocidades do fluido sobre a membrana resultaram em maiores fluxos permeados, indicando, desta forma, que a espessura da camada de gel foi

reduzida, proporcionando uma resistência menor à permeação. Quando se trabalhou com uma velocidade de escoamento muito baixa ( $0,17 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) sobre a superfície da membrana e, se aumentou a velocidade, ocorreu um aumento proporcional da taxa de permeação. Este fato deixa evidente que, a camada de gel formada não está fortemente adsorvida na superfície da membrana, tendo sido parcialmente arrastada.

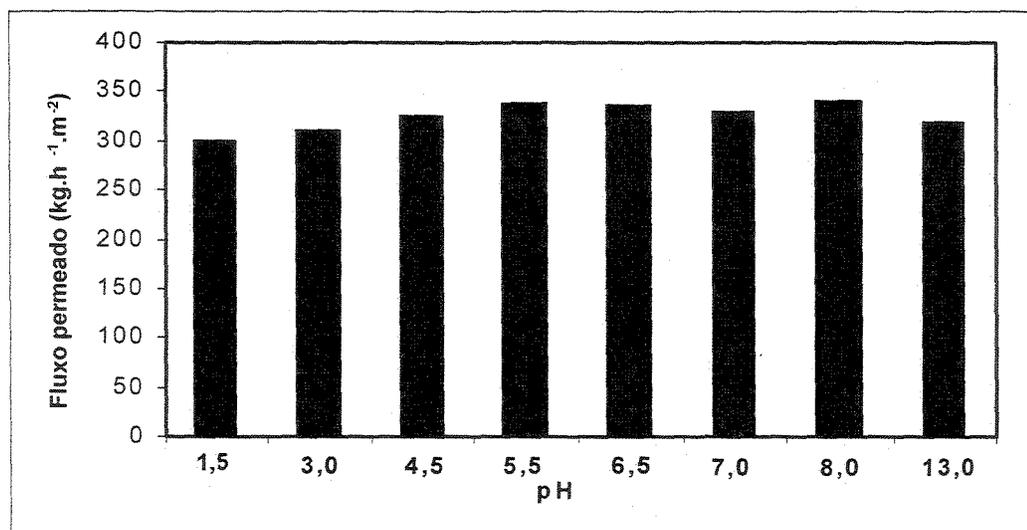
BUCKLEY *et al.* (1983), também obtiveram melhores taxas de permeação em maiores vazões de reciclo (ou seja maiores velocidades tangenciais), na ultrafiltração com membrana polimérica (Abcor SWM-100), de um efluente de desengomagem com concentração de  $13 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  de PVA. Os resultados obtidos foram: fluxo permeado de  $5,6 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$  a uma vazão de  $1 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$  e  $9,4 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$  à  $2 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ . Os experimentos foram obtidos na temperatura de  $73^\circ\text{C}$  e pressão de  $500 \text{ kPa}$ .

Mesmo para a máxima velocidade tangencial usada neste trabalho,  $0,64 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , considerada baixa para UF, conseguiu-se para  $300 \text{ kPa}$  e  $50^\circ\text{C}$ , um fluxo permeado de  $30 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ , muito superior ao obtido por BUCKLEY *et al.* (1983).

#### **4.7 Influência do pH no fluxo permeado de soro**

Antes da aplicação da membrana F3 com o soro de queijo em diversos níveis de pH, foi realizado um estudo do desempenho da membrana com água destilada em uma faixa de pH (1,5 a 13,0). A intenção desta investigação foi a de verificar se o desempenho da membrana era afetado quimicamente, na referida faixa de pH.

A Figura 36 mostra a permeabilidade em relação à variação do pH da água destilada, utilizando-se a membrana F3 (16%PVDF/3%LiCl na solução polimérica).



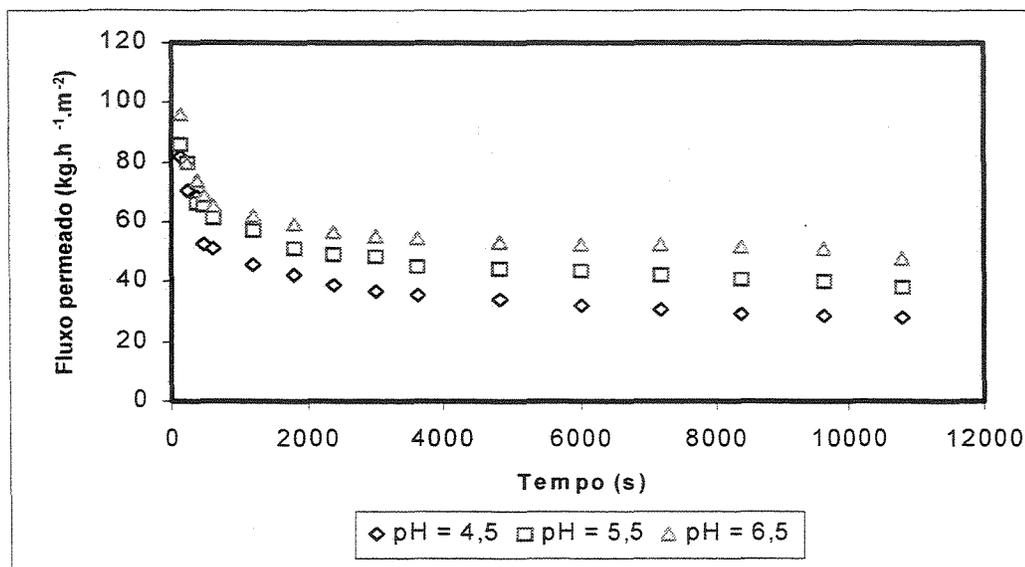
**FIGURA 36** - Efeito do pH sobre fluxo de água destilada ( $v=0,64 \text{ m.s}^{-1}$ ;  $P=300 \text{ kPa}$ ,  $T=50^{\circ}\text{C}$ ) para a membrana F3 (16%PVDF/3% LiCl), em relação ao tempo de reciclo total

Como pode ser visto através da Figura 36, não houve variações significativas de fluxos permeados mediante a variação do pH da água destilada. Portanto, há um indicativo que esta membrana não sofre influência química, nesta faixa de pH.

Na seqüência, foi feito um estudo da influência de alguns níveis de pH do soro de queijo, no fluxo permeado através da membrana F3. Foi escolhida uma faixa de pH bem restrita, partindo-se de um valor aproximado do natural do soro de queijo doce (6,5) e, baixando-se para 5,5 e 4,5. Estes dois valores menores foram utilizados levando em conta que, muitas vezes o soro depois de algum tempo sem nenhum tratamento acidifica, reduzindo o pH. Baseado nisso, o interesse em se trabalhar em pH ácido, foi o de verificar redução do fluxo permeado, nestas situações. Este parâmetro é muito importante no soro de queijo, pois pode afetar a solubilidade do fosfato de cálcio, a carga elétrica e a hidratação das proteínas presentes neste fluido, influenciando assim a taxa de permeação. A solubilidade do fosfato de cálcio aumenta com a diminuição do pH e, abaixo de 5, já não é mais provável a sua precipitação. Já que com as proteínas, quanto mais afastado estiver do seu ponto isoelétrico (pI), maior será a carga líquida e, portanto, melhor será a dispersão e menor sua tendência à deposição (HIDDINK *et al.* 1981).

O comportamento do fluxo permeado em relação à variação de pH, para ensaios realizados com o soro de queijo, utilizando-se a membrana F3 (16% PVDF/3%LiCl) está apresentado na Figura 37, bem como as condições utilizadas no experimento.

Para o soro de queijo, o método de ajuste do pH é muito importante. Se for feito rapidamente, o fosfato de cálcio formará apatitas de natureza gelatinosa, com características fortes para formar “fouling” e, quando ajustado lentamente, há um tempo para que o equilíbrio seja alcançado e, a apatita formada apresente natureza e forma física diferente, com menor tendência ao “fouling” (CHERYAN, 1986).



**FIGURA 37-** Efeito do pH sobre fluxo permeado do soro de queijo ( $v=0,64 \text{ m.s}^{-1}$ ;  $P=300 \text{ kPa}$ ,  $T=50^{\circ}\text{C}$ ), para a membrana F3 (16%PVDF/3% LiCl), em relação ao tempo de reciclo total

Segundo vários autores, o cálcio é o grande responsável pela formação de pontes entre proteínas e membranas e, a sua concentração na forma solúvel é uma condição favorável para que o fato ocorra (LEE *et al.* 1975; PATOCKA & JALEN, 1987; HENG & GLATEZ, 1991). A forma solúvel também favorece a precipitação de sais de cálcio nos poros da membrana, reduzindo seus diâmetros. Os pH 4,5 e 5,5, utilizados neste trabalho, proporcionaram condições mais

favoráveis para que o cálcio esteja na forma solúvel, portanto, podem contribuir para que a permeação da membrana seja reduzida.

O tratamento térmico do soro de queijo também é freqüentemente combinado com o ajuste do pH, para maximizar a permeação. O tratamento térmico mais comum para o soro de queijo doce é na faixa de temperatura de 72-85°C por 15 segundos e, o ajuste do pH, se for o caso, deve ser feito cuidadosamente. O pré-tratamento feito da forma anterior proporciona a formação da apatita com menos tendência a reduzir a permeação, mesmo que, os sais de cálcio presentes no soro tenham a tendência de diminuir a solubilidade em temperaturas mais elevadas (LEE & MERSON, 1976) e, em pH mais próximo do neutro.

Através dos resultados de UF usando-se a membrana F3, apresentados na Figura 37, pôde-se verificar a influência significativa que o pH teve no fluxo permeado do soro de queijo. O pH mais alto (6,5) resultou na maior taxa de permeação e sua redução levou a um declínio significativo, principalmente em 4,5. A menor taxa de permeação pode ser atribuída a uma maior proximidade do ponto isoelétrico das proteínas do soro ( $\cong 4,5$ ), facilitando a sua precipitação.

Como as condições de tratamento térmico dos experimentos deste trabalho foram 76°C /1 minuto e, o ajuste de pH foi feito lentamente, a apatita formada deve ter as características desejáveis, mencionadas anteriormente. A taxa de permeação, também foi melhor para pH 6,5, ou seja, favorável a maior solubilidade dos sais de cálcio, que o pH 5,5 e principalmente 4,5 proporcionaram, com conseqüente queda de fluxo permeado de soro, verificada.

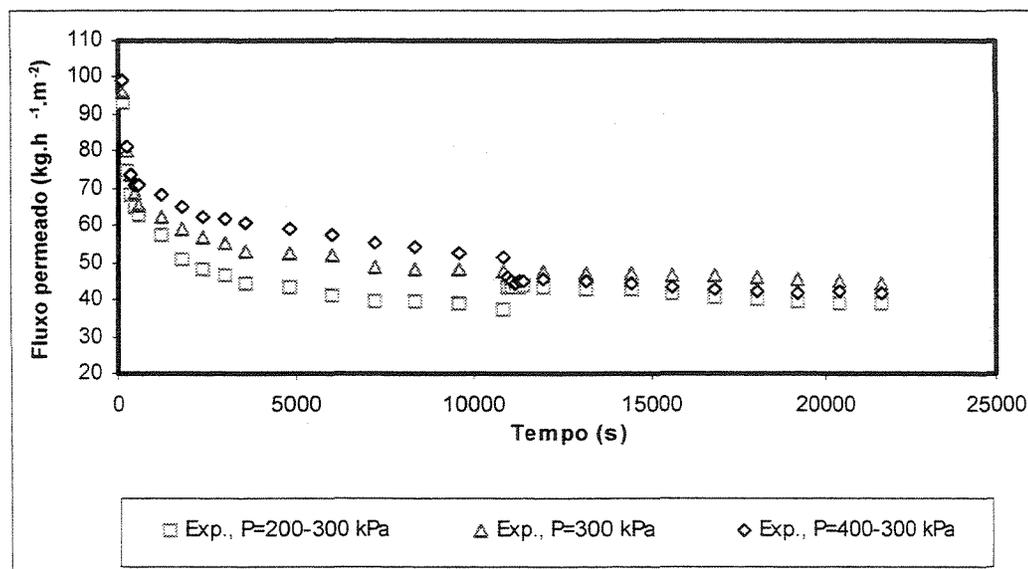
#### **4.8 Variação nas Condições Operacionais com o Soro de queijo**

Assim como foi feito com a solução de PVA, também se fez uma avaliação dos efeitos das condições operacionais na taxa de permeação do soro de queijo. Também foi feita uma alteração de cada parâmetro operacional, no transcorrer de cada experimento, que pode ser visualizado nas figuras de cada item.

#### 4.8.1 Influência da Pressão no Fluxo Permeado

A Figura 38 mostra o comportamento do fluxo permeado em relação à pressão, para ensaios realizados com soro de queijo, utilizando-se a membrana F3 (16% PVDF / 3% LiCl).

Como pode ser visto na Figura 38, maiores pressões proporcionaram maiores fluxos permeados, embora que não tenham sido tão significativos. Deve ter ocorrido uma compactação da membrana frente a pressões mais elevadas, e com isso uma redução do diâmetro dos poros, e conseqüentemente uma redução da permeabilidade da membrana. A camada de gel deve ter se apresentada menos permeável frente à pressão mais elevada.



**FIGURA 38** - Efeito da pressão sobre fluxo permeado do soro de queijo (pH 6,5; T=50°C, v=0,64 m.s<sup>-1</sup>) para a membrana F3 (16%PVDF/ 3% LiCl), em relação ao tempo de reciclo total

KUO & CHERYAN (1983), estudaram o efeito da pressão no fluxo permeado, através da ultrafiltração de soro ácido, com membrana de polisulfona em módulo espiral, à 50°C de temperatura. Os autores concluíram que o fluxo permeado aumentou com o acréscimo de pressão, até 335 kPa e, para 485 kPa ocorreu um decréscimo muito grande na permeação. Aparentemente, à pressão

mais elevada de 485 kPa, a camada de gel tornou-se mais compacta e menos permeável.

TARNAWSKI & JELEN (1986), trabalharam com membranas GR60P (De Danske Sukkerfabrikker, Dinamarca), com ponto de corte de 25.000 g/gmol, na ultrafiltração de soro de queijo “cottage”. As condições dos experimentos foram: 21°C e vazão de 8 L.min<sup>-1</sup>. Os autores concluíram que a redução do fluxo permeado, devida à compactação da membrana, foi mais acentuada do que devido ao “fouling”, em pressões maiores que 500 kPa, e que em pressões abaixo de 300 kPa, os efeitos tiveram magnitudes quase similares. Também concluíram que a compactação das membranas, provocada pela pressão aplicada, ocasionou uma deformação mecânica e/ou compressão da subcamada ou da pele filtrante, levando a uma diminuição do diâmetro dos poros e, um aumento da resistência hidráulica.

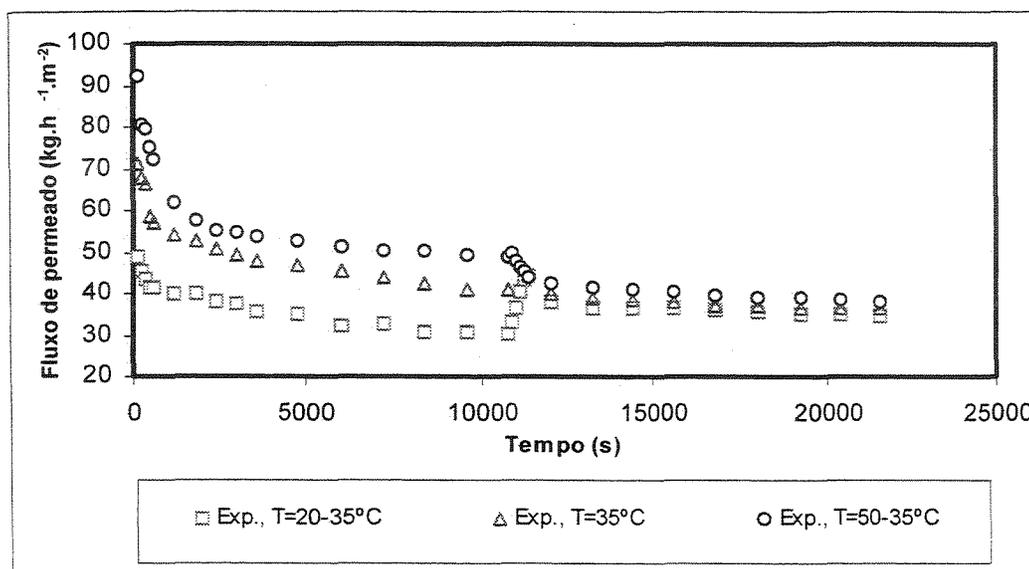
MERIN *et al.* (1992), trabalharam com membrana inorgânica da Carbosep M5 (carbono-ZrO<sub>2</sub>), também com ultrafiltração do soro de queijo desengordurado. Condições operacionais: temperatura de 50°C, velocidades tangenciais de 4,5; 5,5 e 8,5 m.s<sup>-1</sup>, pH 6,5 e a pressão variando de 0 a 800 kPa. Concluíram que o fluxo permeado nas referidas condições operacionais aumentou linearmente com o aumento da pressão.

RAMACHANDRA RAO *et al.* (1994b), trabalharam com membrana de PES, na ultrafiltração do soro de queijo desengordurado, nas seguintes condições operacionais: 50°C, vazão de reciclo de 1360 kg.h<sup>-1</sup> e nas pressões 250, 350 e 450 kPa. O fluxo permeado aumentou com o acréscimo das pressões, sendo que foi bastante significativo entre as duas primeiras variações.

#### **4.8.2 Influência da temperatura no fluxo permeado**

A Figura 39 mostra o comportamento do fluxo permeado em relação à temperatura, para ensaios realizados com soro de queijo, utilizando-se a membrana F3 (16% PVDF / 3%LiCl).

Um aumento de temperatura resultou em um aumento do fluxo permeado, como pode ser visto na Figura 39. Isto se deve aos efeitos benéficos do aumento da temperatura, como a diminuição da viscosidade da solução e, conseqüentemente, um aumento da difusividade através da camada de gel e da própria membrana. Estes superam os efeitos prejudiciais da perda de solubilidade dos sais de cálcio, sobre a taxa de permeação, em temperaturas mais elevadas (KUO & CHERYAN, 1983).



**FIGURA 39** - Efeito da temperatura sobre o fluxo permeado do soro de queijo (pH 6,5; P=300 kPa, v=0,64 m.s<sup>-1</sup>) para a membrana F3 (16%PVDF/ 3% LiCl), em relação ao tempo de reciclo total

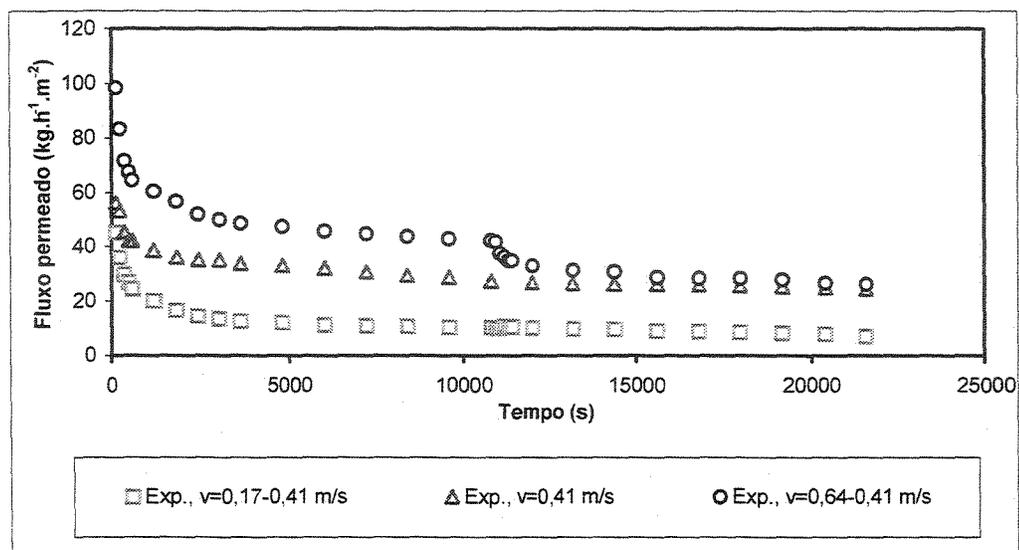
Portanto, quanto ao aumento de temperatura deve-se atentar para: os problemas relacionados ao “fouling”, as propriedades da solução a ser filtrada, bem como as características da própria membrana, além do custo relacionado com maior consumo de energia.

#### 4.8.3 Influência da velocidade tangencial no fluxo permeado

Os efeitos mais benéficos da turbulência ocorrem na ultrafiltração tangencial, pois, está associada a maiores velocidades de escoamento do fluido junto à superfície da membrana. A influência destes parâmetros pode ser

observada através dos resultados de fluxos permeados, apresentados na Figura 40.

A Figura 40 mostra o comportamento do fluxo permeado em relação à velocidade tangencial, para ensaios realizados com soro de queijo, utilizando-se a membrana F3 (16% PVDF / 3%LiCl).



**FIGURA 40** - Efeito da velocidade tangencial sobre o fluxo permeado do soro de queijo (pH 6,5; P=300 kPa; T=50°C) para a membrana F3 (16%PVDF/ 3% LiCl), em relação ao tempo de reciclo total

Os resultados da influência da velocidade tangencial na UF do soro de queijo com a membrana F3 foram altamente significativos, como pode ser visto na Figura 40. Maiores velocidades do fluido sobre a membrana resultaram em maiores fluxos permeados, indicando que a espessura da camada de gel pode ter sido reduzida, proporcionando uma resistência menor à permeação do filtrado. No caso em que se trabalhou com uma velocidade de escoamento muito baixo (0,17 m.s<sup>-1</sup>) sobre a superfície da membrana, mesmo aumentando-se a velocidade na ordem de 2,4 vezes não ocorreu aumento do fluxo permeado. Este último fato, leva à evidência da existência de uma espessa camada de gel fortemente adsorvida na membrana, que não foi arrastada por um aumento de velocidade, da magnitude do proporcionado.

Segundo TZENG & ZALL (1990), um dos métodos mais efetivos para o controle da polarização por concentração é a turbulência sobre a superfície da membrana, normalmente ocasionada em ultrafiltração tangencial pelo aumento da velocidade. Esta agitação sobre a superfície arrasta os sólidos acumulados, diminui a espessura da camada limite e aumenta o fluxo permeado.

## 4.9 Modelagem

### 4.9.1 Parâmetros da modelagem

Os valores experimentais de massas de filtrados versus tempo, obtidos a partir dos resultados dos ensaios de ultrafiltração (itens 4.6 e 4.8), foram aplicados ao modelo (item 3.3).

No modelo, foi considerada só a espessura da pele filtrante da membrana. Que é a responsável pela seletividade na retenção de solutos, e que, oferece maior resistência ao fluxo de massa. O valor utilizado da espessura foi da ordem de  $10^{-6}$  m, obtido a partir de medidas da fotomicrografias da membrana F3.

A permeabilidade específica das membranas,  $k$ , foi determinada através da equação 23. Os dados utilizados foram obtidos a partir de experimentos no equipamento piloto (Figura 7), utilizando-se membranas novas e água destilada nas condições operacionais de cada experimento, especificados no item 3.2.6.2. Os valores de permeabilidade específica estão apresentados no Quadro 1.

**QUADRO 1** - Permeabilidade específica da membrana F3, em relação aos parâmetros P, T e v

Parâmetros operacionais	Pressão (kPa)			Temperatura (°C)			Velocidade tangencial (m.s <sup>-1</sup> )		
	200	300	400	20	35	50	0,17	0,41	0,64
*	T=50°C v=0,64 m.s <sup>-1</sup>			P=300 kPa v=0,64 m.s <sup>-1</sup>			T=50°C v=0,64 m.s <sup>-1</sup>		
K x 10 <sup>-19</sup> (m <sup>2</sup> )	2,0	2,35	2,8	2,04	2,2	2,35	1,67	1,95	2,35

\*Parâmetros operacionais constantes durante o experimento

Os valores da massa específica e da viscosidade da água foram retirados de PERRY E CHILTON (1980). As massas específicas do soro de queijo (solução) e da solução de PVA foram determinadas através de picnômetro nas temperaturas 20, 35 e 50°C. As viscosidades foram obtidas através de viscosímetro nas mesmas temperaturas anteriores. Os valores da massa específica e viscosidade para a água, soro de queijo doce e solução de PVA a 0,8% em massa estão apresentados no Quadro 2.

**QUADRO 2** – Massa específica e viscosidade da água, soro de queijo doce e solução de PVA a 0,8% em massa

Temperatura	Massa específica (kg.m <sup>-3</sup> )			Viscosidade (Pa.s)		
	20°C	35°C	50°C	20°C	35°C	50°C
Soro de queijo	1021,8	1017,1	1012,2	1,30	1,04	0,90
Solução de PVA (0,8%)	1001,9	997,7	991,8	2,15	1,40	0,98
Água	998,2	994,2	988,1	1,005	0,7228	0,5494

A massa específica do soro de queijo em pó e do PVA sólido foi obtida através também do picnômetro, segundo a metodologia apresentada no item 3.2.9. Os valores encontrados foram: 1558,2 kg.m<sup>-3</sup> para o soro de queijo em pó e 1487,75 kg.m<sup>-3</sup> para o PVA.

Para se utilizar o modelo, algumas propriedades adicionais das soluções a serem filtradas devem ser conhecidas ou estimadas. A massa molar utilizada para a solução de PVA foi 72.000 g/gmol, que é a do próprio álcool polivinílico, enquanto para o soro de queijo, foi utilizada uma média ponderada dos resultados obtidos através da eletroforese apresentados no Quadro 4 do Anexo II. O coeficiente de difusão,  $D_{AB}$ , do soluto através de soro de queijo é na verdade relativo a um pseudo-componente capaz de representar a difusão da miscelânea de compostos que de fato compõem o soro de queijo. No caso do PVA é do componente específico. Para o coeficiente de  $D_{AB}$ , adotou-se o valor  $1,0 \times 10^{-11} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ , baseado em resultados experimentais obtidos por PRADANOS *et al.* (1992) para o polietilenoglicol numa ampla faixa de massas moleculares e, também utilizados por QUADRI *et al.* (1998) com solução de PVA. O efeito de  $D_{AB}$  foi

avaliado com base na equação de Stokes-Einstein para a difusão de não eletrólitos em fase líquida QUADRI *et al.* (1998):

$$D_{AB(T_2)} = \frac{T_2 \cdot \mu_{p(T_1)}}{T_1 \cdot \mu_{p(T_2)}} \cdot D_{AB(T_1)}$$

onde:  $T_1$  e  $T_2$  são dadas em Kelvin.

Adotou-se como diâmetro médio das partículas o valor de 100 Angstroms, baseado em resultados experimentais obtidos por TAM & TREMBLAY (1990) para o polietilenoglicol numa ampla faixa de massas moleculares e também utilizados por QUADRI *et al.* (1998) com solução de PVA.

#### 4.9.2 Resultados das simulações

Os parâmetros e considerações feitos no item 4.9.1 foram aplicados no modelo conforme detalhado no item 3.3. Os dados de entrada utilizados no modelo estão apresentados em um exemplo na Figura 47 do Anexo III.

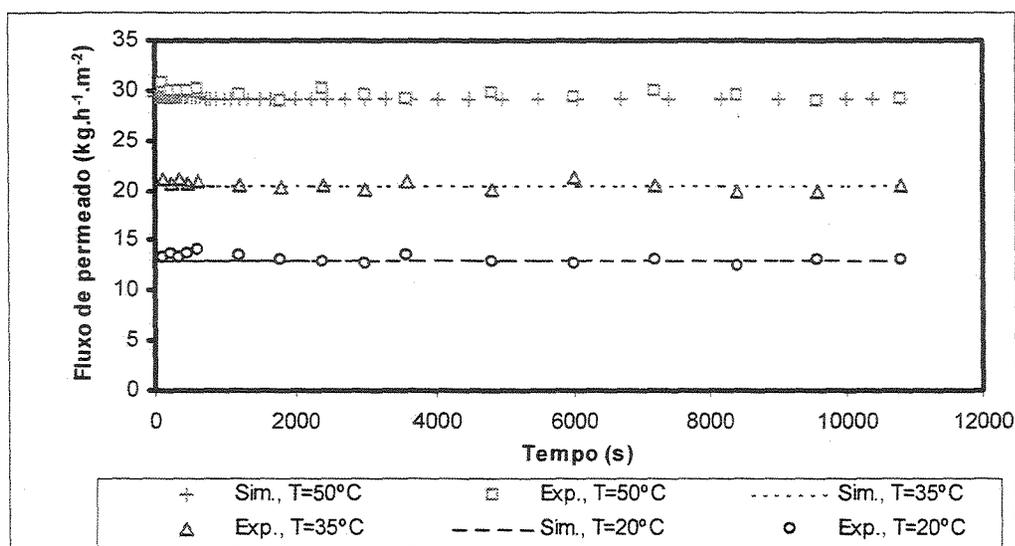
A partir dos resultados de índice de refração, considerou-se em todas simulações, a retenção de 100% para a solução de PVA, visto que se chegou a este resultado desde o início de cada processo de ultrafiltração.

No caso do soro de queijo, utilizou-se retenção de 80% de proteína total, determinada no tempo de uma hora de ultrafiltração, em reciclo total, à partir dos resultados apresentados no Quadro 3 do Anexo II.

Nas simulações, chegou-se a valores estimados para  $C^*$  em torno de 13 vezes o da concentração média  $C_s$ , para o PVA e de, 14 vezes para a concentração de proteína total do soro de queijo doce. Deve-se enfatizar que há limitações experimentais, até o momento, para medir o  $C^*$ , portanto os valores foram estimados.

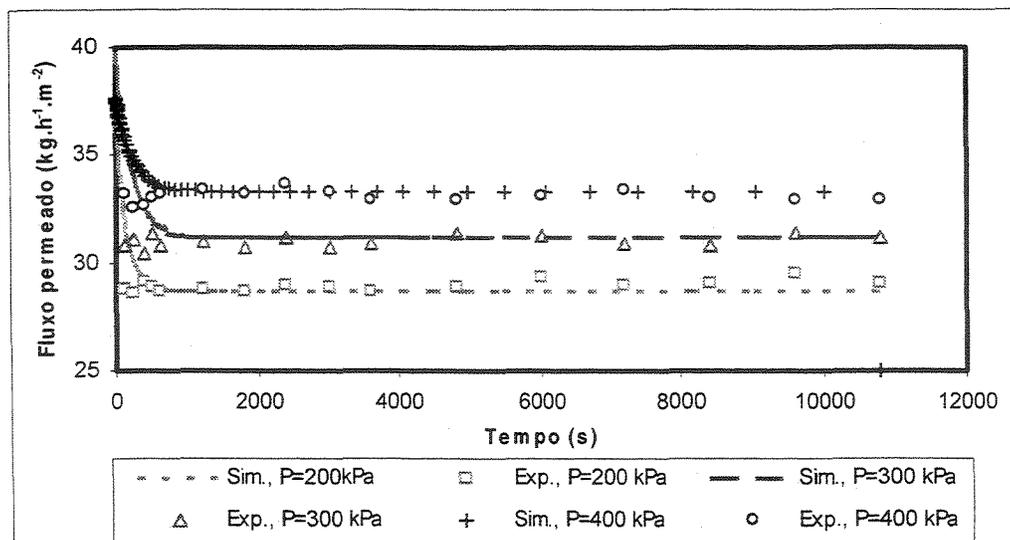
#### 4.9.2.1 Solução de PVA

As Figuras 41 a 43 apresentam os resultados experimentais e simulados de fluxo permeado da solução de PVA, obtidos a partir da variação de três parâmetros: temperatura, pressão e velocidade tangencial.

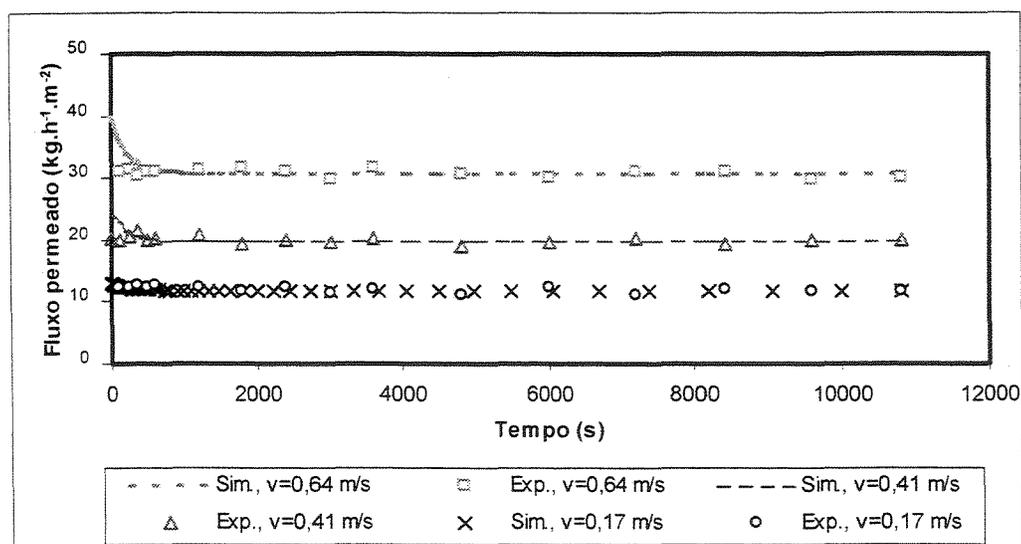


**FIGURA 41** – Comparação entre os resultados experimentais e simulados de fluxo permeado para os ensaios de ultrafiltração de solução de PVA (0,8% em massa), com a membrana F3 em diferentes temperaturas e pressão e velocidade tangencial constantes:  $P=300$  kPa,  $v=0,64$   $m.s^{-1}$

Através dos resultados apresentados nas Figuras 41 a 43, pode-se observar um bom desempenho do modelo, que representa bem os dados experimentais. Os bons resultados obtidos com a aplicação do modelo matemático proposto, indicam que, as considerações feitas, juntamente com as equações fenomenológicas do processo utilizadas, são pertinentes.



**FIGURA 42** - Comparação entre os valores experimentais e simulados de fluxo permeado para os ensaios de ultrafiltração de solução de PVA (0,8% em massa), com a membrana F3 em diferentes pressões e temperatura e velocidade tangencial constantes:  $T=50^{\circ}\text{C}$ ,  $v=0,64\text{ m.s}^{-1}$



**FIGURA 43** – Comparação entre os resultados experimentais e simulados de fluxo permeado para os ensaios de ultrafiltração de solução de PVA (0,8% em massa), com a membrana F3 em diferentes velocidades tangenciais, à pressão e temperatura constantes:  $P=300\text{ kPa}$ ,  $T=50^{\circ}\text{C}$

O modelo matemático permite quantificar entre várias coisas, a importância relativa das diferentes resistências ao fluxo permeado, no final de cada filtração. Na Tabela 28 são apresentadas as contribuições relativas das resistências oferecidas ao fluxo permeado da solução de PVA para cada condição

de temperatura, pressão e velocidade tangencial, considerada no modelo. As resistências da membrana, camada de gel e colmatagem, foram calculadas a partir de parâmetros de ajustes do modelo aplicados nas equações 16 à 18, respectivamente.

**TABELA 28** – Contribuição das diferentes resistências ao fluxo permeado da solução de PVA (0,8% em massa), na membrana F3, em cada condição de temperatura, pressão e velocidade tangencial utilizada

T (°C)	Resistências	Rf	Rc	Rg	Rt
20	(m <sup>-1</sup> )	4,878E+12	6,300E+10	1,817E+13	2,311E+13
	(%)	21,10	2,73E-01	78,62	100,00
35	(m <sup>-1</sup> )	4,444E+12	3,700E+10	1,485E+13	1,934E+13
	(%)	22,99	1,91E-01	76,82	100,00
50	(m <sup>-1</sup> )	4,167E+12	3,000E+10	1,282E+13	1,701E+13
	(%)	24,49	1,76E-01	75,33	100,00
<b>P (kPa)</b>					
200	(m <sup>-1</sup> )	4,762E+12	1,700E+10	7,396E+12	1,217E+13
	(%)	39,11	1,40E-01	60,75	100,00
300	(m <sup>-1</sup> )	4,167E+12	2,350E+10	1,364E+13	1,783E+13
	(%)	23,37	1,32E-01	76,50	100,00
400	(m <sup>-1</sup> )	3,571E+12	3,000E+10	2,474E+13	2,834E+13
	(%)	12,60	1,06E-01	87,29	100,00
<b>v (m.s<sup>-1</sup>)</b>					
0,17	(m <sup>-1</sup> )	5,882E+12	6,700E+10	3,160E+13	3,755E+13
	(%)	15,66	1,78E-01	84,16	100,00
0,41	(m <sup>-1</sup> )	5,128E+12	4,000E+10	1,912E+13	2,429E+13
	(%)	21,11	1,65E-01	78,72	100,00
0,64	(m <sup>-1</sup> )	4,167E+12	2,600E+10	1,348E+13	1,767E+13
	(%)	23,58	1,47E-01	76,28	100,00

Para variações da: temperatura, mantiveram-se constantes (P=300 kPa e v=0,64 m.s<sup>-1</sup>); pressão mantiveram-se constantes (T=50°C e v=0,64 m.s<sup>-1</sup>) e, velocidade tangencial mantiveram-se constantes (T=50°C e P=300 kPa). R<sub>f</sub>- resistência da membrana; R<sub>c</sub>- resistência da colmatagem; R<sub>g</sub>- resistência da camada de gel; R<sub>t</sub>- resistência total

Os três parágrafos a seguir se referem aos resultados da Tabela 28.

Um aumento da temperatura reduziu ligeiramente as resistências da membrana, camada de gel e colmatagem. Em temperaturas mais altas; a solução

se apresenta com menor viscosidade, levando a uma menor camada de deposição de solutos, e, a membrana e a camada de gel se apresentam mais permeáveis, proporcionando resistências adicionais menores.

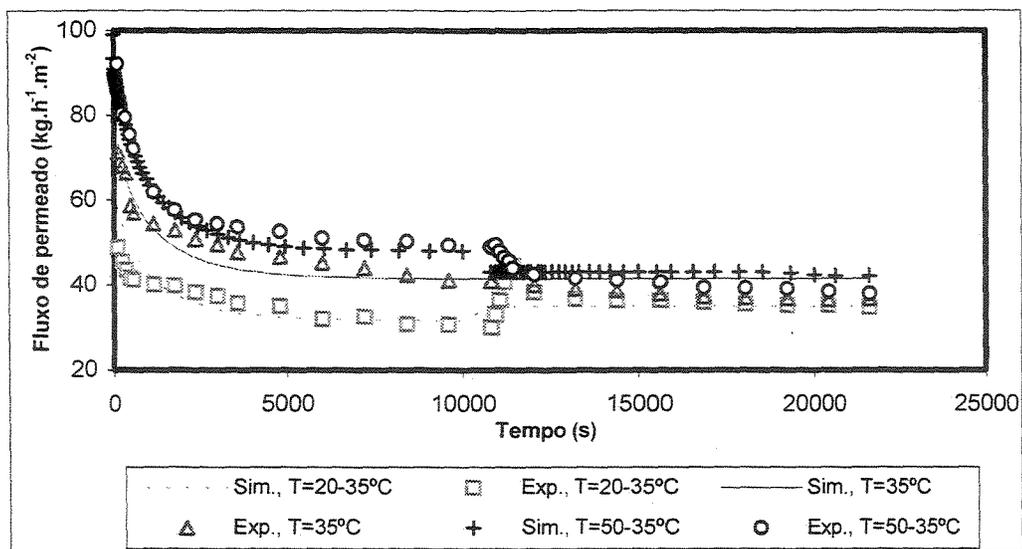
Já no caso da pressão, o seu aumento, proporcionou uma redução da resistência da membrana e, aumentos nas resistências da camada de gel e colmatagem.

Em menores velocidades tangenciais ocorreu um aumento (%) gradual tanto da colmatagem quanto do gel. Os referidos aumentos são ocasionados por um incremento da deposição de sólidos em velocidades mais baixas, formação da camada de polarização por concentração/camada de gel.

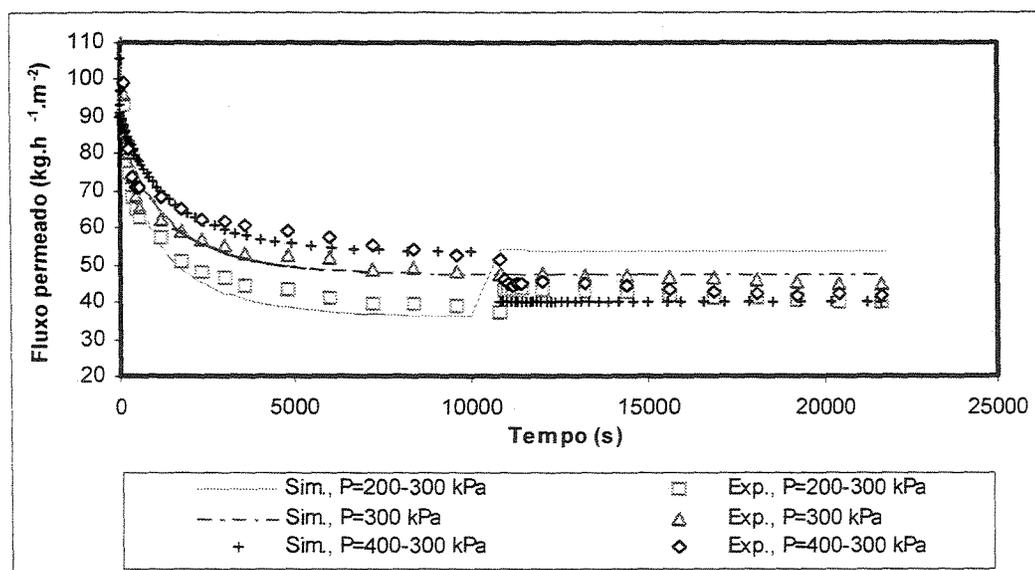
#### **4.9.2.2 Resultados das simulações com soro de queijo**

As Figuras 44 a 46 apresentam os resultados experimentais e simulados de fluxo permeado do soro de queijo doce, obtidos a partir da variação de três parâmetros: temperatura, pressão e velocidade tangencial. Nestes experimentos alterou-se cada parâmetro, após três horas de filtração em reciclo total. Tais mudanças tiveram como objetivo analisar a eficácia do modelo, bem como o comportamento experimental dos parâmetros.

Na Figura 44 pode-se verificar que o efeito de mudança de temperatura durante o ensaio de 20 para 35°C foi simulado de uma maneira bastante satisfatória. Nos ensaios a 50-35°C e 35°C o modelo descreveu bem a evolução do fluxo permeado até aproximadamente a metade do processo, não tendo sido capaz o modelo adotado, de reproduzir bem a sensível queda observada no fluxo permeado desta etapa até o final.



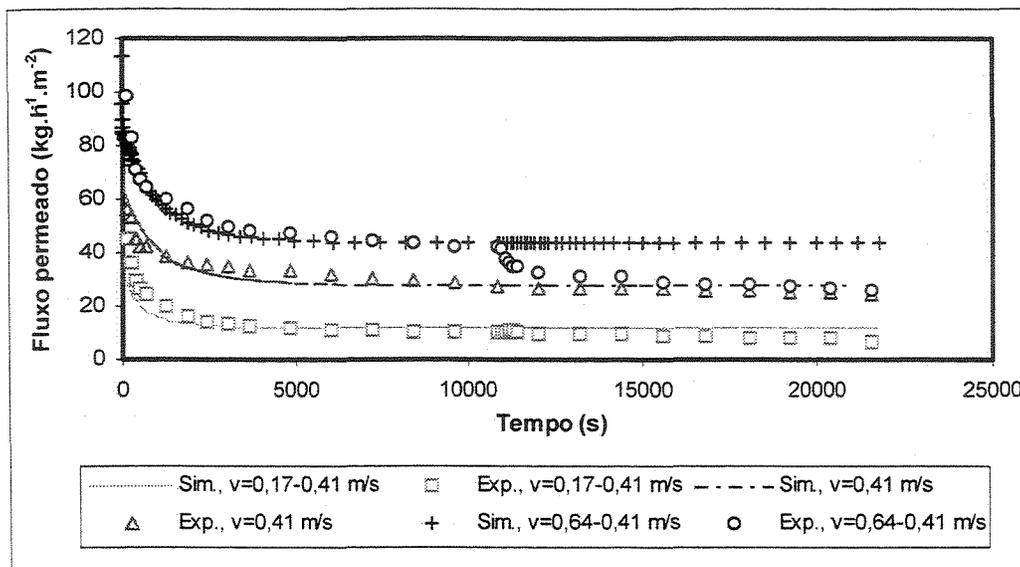
**FIGURA 44** – Comparação entre os resultados experimentais e simulados de fluxo permeado para os ensaios de ultrafiltração do soro de queijo, com a membrana F3 em diferentes temperaturas e, pressão, velocidade tangencial e pH constantes:  $P=300$  kPa,  $v=0,64$  m.s<sup>-1</sup>, pH 6,5



**FIGURA 45** – Comparação entre os resultados experimentais e simulados de fluxo permeado para os ensaios de ultrafiltração do soro de queijo, com a membrana F3 em diferentes pressões e, temperatura, velocidade tangencial e pH constantes:  $T=50^{\circ}\text{C}$ ,  $v=0,64$  m.s<sup>-1</sup>, pH 6,5

Um incremento na pressão de 200 para 300 kPa provocou um aumento de fluxo inferior ao que o modelo previa, assim como a redução da pressão de 400 para 300 kPa levou a um fluxo permeado experimental bem inferior ao simulado,

como pode ser visto na Figura 45. Tais discrepâncias devem ter ocorrido, pelo fato do modelo não levar em conta, por exemplo, a compactação da membrana e da camada de gel. Para a pressão fixa de 300 kPa o modelo descreveu relativamente bem o comportamento do fluxo permeado no tempo, afastando ligeiramente no final.



**FIGURA 46** – Comparação entre os resultados experimentais e simulados de fluxo permeado para os ensaios de ultrafiltração do soro de queijo, com a membrana F3 em diferentes velocidades tangenciais e, temperatura, pressão e pH constantes: T=50°C, P=300 kPa, pH 6,5

Um aumento da velocidade de 0,17 para 0,41 m.s<sup>-1</sup>, não proporcionou um acréscimo no fluxo permeado. Este fato se deve a uma forte adsorção de solutos na superfície da membrana, não sofrendo desta forma, a influência do arraste por uma velocidade mais alta. O efeito fenomenológico foi bem representado através da simulação como pode ser visto na Figura 46. Quando se reduziu a velocidade tangencial ocorreu uma redução do fluxo permeado experimental, enquanto a simulação não previa este decaimento neste tempo. Para esta alteração fenomenológica o modelo não se apresentou satisfatório. Para a velocidade fixa de 0,41 m.s<sup>-1</sup>, a simulação teve uma boa concordância com os resultados experimentais de fluxo permeado.

Na Tabela 29 são apresentadas as contribuições relativas das resistências oferecidas ao fluxo permeado do soro de queijo, para cada condição de

temperatura, pressão e velocidade tangencial considerada no modelo. As resistências da membrana, camada de gel e colmatagem, foram calculadas a partir de parâmetros de ajustes do modelo aplicados nas equações 16 a 18, respectivamente.

**TABELA 29** – Contribuição das diferentes resistências ao fluxo permeado do soro de queijo, na membrana F3, em cada condição de temperatura, pressão e velocidade tangencial utilizada

<b>T(°C)</b>	<b>Resistências</b>	<b>Rf</b>	<b>Rc</b>	<b>Rg</b>	<b>Rt</b>
20 - 35	(m <sup>-1</sup> )	4,878E+12	9,000E+09	1,286E+13	1,775E+13
	(%)	27,48	5,07E-02	72,47	100,00
35	(m <sup>-1</sup> )	4,444E+12	9,999E+09	1,045E+13	1,490E+13
	(%)	29,83	6,71E-02	70,10	100,00
50 - 35	(m <sup>-1</sup> )	4,167E+12	1,000E+10	8,992E+12	1,317E+13
	(%)	31,64	7,59E-02	68,28	100,00
<b>P (kPa)</b>					
200-300	(m <sup>-1</sup> )	4,444E+12	8,998E+09	4,267E+12	8,720E+12
	(%)	50,97	1,03E-01	48,93	100,00
300	(m <sup>-1</sup> )	4,167E+12	1,100E+10	1,000E+13	1,418E+13
	(%)	29,38	7,76E-02	70,54	100,00
400-300	(m <sup>-1</sup> )	3,571E+12	9,999E+09	1,422E+13	1,780E+13
	(%)	20,06	5,62E-02	79,88	100,00
<b>v (m.s<sup>-1</sup>)</b>					
0,17 - 0,41	(m <sup>-1</sup> )	5,988E+12	5,800E+10	3,097E+13	3,702E+13
	(%)	16,18	1,57E-01	83,67	100,00
0,41	(m <sup>-1</sup> )	5,000E+12	2,000E+10	1,509E+13	2,011E+13
	(%)	24,86	9,94E-02	75,04	100,00
0,64 - 0,41	(m <sup>-1</sup> )	4,167E+12	1,200E+10	9,924E+12	1,410E+13
	(%)	29,55	8,51E-02	70,37	100,00

Para variações da: temperatura manteve-se constante (P=300 kPa e v=0,64 m.s<sup>-1</sup>); pressão manteve-se (T= 50°C e v=0,64 m.s<sup>-1</sup>) e, velocidade tangencial manteve-se ( T=50°C e P=300 kPa). R<sub>f</sub>- resistência da membrana; R<sub>c</sub>- resistência da colmatagem; R<sub>g</sub>- resistência da camada de gel; R<sub>t</sub>- resistência total

Os três parágrafos a seguir se referem aos resultados da Tabela 29.

Observa-se que em temperaturas maiores, a camada de gel teve uma menor contribuição, devido a menor deposição de sólidos em decorrência de uma

menor viscosidade da solução. Enquanto a colmatagem teve uma maior contribuição, que deve ter ocorrido pela maior deposição de sais de cálcio nos poros da membrana em temperaturas maiores, já que a solubilidade deste sal é reduzida com o aumento da temperatura.

Destaca-se a grande importância da elevação da resistência do gel e da colmatagem mediante o aumento da pressão. Tais efeitos são ocasionados pela maior compactação dos solutos depositados na superfície e poros da membrana, em pressões mais elevadas.

Uma maior contribuição das resistências do gel e colmatagem ocorreu em velocidades tangenciais menores, como era previsto, pela maior polarização por concentração e menor arraste da camada de gel.

## 5. CONCLUSÕES

### Preparação e caracterização das membranas

A concentração do polímero base e/ou do aditivo influenciaram significativamente a estrutura morfológica e, as propriedades funcionais da membrana, como transporte e retenção de macrossolutos.

Maiores concentrações dos polímeros bases (PVDF ou PES), levaram à formação de membranas de maior espessura, mas com a subcamada com menores cavidades e maior região esponjosa, e pele filtrante com menor diâmetro médio e/ou número de poros, característica responsável pela sua menor permeabilidade.

De um modo geral, maiores concentrações dos aditivos LiCl, PEG e PVAc na solução polimérica de PVDF levou a formação de membranas de maior espessura, maior densidade superficial de poros, e subcamadas com maiores cavidades e menores regiões esponjosas.

O PEG, embora solúvel na água, permaneceu na estrutura da membrana, como demonstrado através de análise de FTIR. O PVAc também permaneceu na estrutura da membrana, formando uma blenda miscível com o PVDF, como pode ser visto através de análises de FTIR, e de DSC (apenas uma Tg). Já o LiCl embora seja altamente solúvel em água, permaneceu em traços na membrana de PVDF, conforme pôde ser visto através de análise de FTIR e de Espectrometria de Emissão Ótica por Plasma.

A PVP (10.000, 40.000 e 360.000 g/gmol), alterou significativamente as propriedades morfológicas e de transporte das membranas de PES. Embora sendo altamente hidrofílica, a presença da PVP levou à formação de membranas mais espessas, mas menos permeáveis devido à redução do diâmetro médio e do número de poros da pele filtrante. Quanto maior a massa molecular média da PVP usada, mais acentuado foi o efeito da queda de permeabilidade das membranas obtidas. Estes efeitos na morfologia das membranas podem ser devidos, mais

uma vez, a um retardamento na inversão de fases, com a diminuição da taxa de coagulação da pele filtrante.

Através de análises de FTIR, pôde-se verificar que parte da PVP ficou aprisionada na estrutura da membrana, sendo que a quantidade retida foi função da proporção PVP/PES usada e da massa molecular média da PVP utilizada na solução polimérica. Quanto maior a quantidade e maior a massa molecular média da PVP usada, maior quantidade permaneceu retida, devido às dificuldades associadas à difusão do aditivo para o banho de coagulação e mesmo ao aumento da viscosidade da solução polimérica formadora da membrana.

### **Seleção das membranas mais promissoras**

Para a seleção das melhores membranas para as aplicações desejadas, foram feitos ensaios de ultrafiltração de solução a 1,5% em massa de PVA e soro de queijo. As condições operacionais utilizadas foram: temperatura de 50°C, pressão de 300 kPa e velocidade tangencial de 0,64 m.s<sup>-1</sup>.

### **Solução de PVA**

O fluxo permeado da solução de PVA (1,5% em massa) nas membranas utilizadas se apresentou praticamente constante desde o início da filtração. O ocorrido se deve provavelmente, à deposição de um filme de PVA (gel) sobre a superfície da membrana, que passou a funcionar como uma membrana dinâmica, com propriedades seletivas importantes. Este gel oferece uma alta resistência à passagem do solvente e microssolutos, que explica o baixo fluxo permeado e praticamente 100% de retenção de PVA, observado praticamente para todas as membranas testadas no experimento.

Nas condições experimentais utilizadas, para todas as membranas testadas com solução de PVA (1,5% em massa), sejam de PVDF ou de PES, os fluxos permeados no estado estacionário foram em média de 11 kg.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>. Com as referidas membranas, não foi observada diferença significativa entre os fluxos permeados obtidos através das mesmas. Os resultados de fluxos permeados

obtidos neste trabalho, ainda que utilizando temperaturas mais baixas, foram superiores aos encontrados na literatura.

Frente aos resultados obtidos, o processo de ultrafiltração com as membranas fabricadas neste trabalho, se mostrou muito promissor na valorização do efluente de desengomagem das indústrias têxteis, permitindo a recuperação do PVA, para posterior reciclo à engomagem e, ao mesmo tempo, a possibilidade da reutilização da água pela própria indústria, melhorando o processo do ponto de vista econômico e ambiental.

### **Soro de queijo**

Também para o soro de queijo, maiores concentrações dos polímeros base (PVDF ou PES) na solução polimérica formadora da membrana, proporcionaram menores fluxos permeados.

Em todas filtrações com soro de queijo, ocorreu um declínio acentuado do fluxo permeado, principalmente, na primeira hora de ultrafiltração. Isso, normalmente ocorre devido à adsorção de proteínas na superfície e, de sais minerais nos poros da membrana.

Dentre as membranas testadas com o soro de queijo, as de melhor desempenho foram as de PVDF (p.a e comercial), apresentaram fluxo permeado, no estado quase estacionário, de cerca de  $40 \text{ Kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ . Este resultado demonstra um bom desempenho das membranas preparadas neste trabalho, ainda que utilizando velocidades tangenciais baixas, pois é semelhante ou em até maior que vários resultados da literatura.

As membranas de PVDF deste trabalho podem contribuir muito para a valorização dos subprodutos e efluentes das indústrias de laticínios, através do processo de ultrafiltração. A valorização pode ser feita tanto pelo melhor aproveitamento das proteínas de do soro de queijo de alto valor nutricional, quanto do ponto de vista econômico e ambiental.

## **Influência dos parâmetros operacionais no fluxo permeado e % retenção para o de soro de queijo e solução a 0,8 % em massa de PVA**

A membrana F3 (16%PVDF/3%LiCl), selecionada entre as melhores, foi utilizada neste estudo.

### *Pressão*

Tanto para a solução de PVA, quanto para o soro de queijo, um aumento da pressão, na faixa de valores utilizados: 200, 300 e 400 kPa, levou a um aumento no fluxo permeado, mas não de forma linear. Fatores tais como: compactação da membrana, formação da camada de gel, entupimento dos poros, devem ter sido influenciados pela pressão, colaborando desta forma para a não linearidade observada.

### *Temperatura*

Tanto para a solução de PVA, quanto para o soro de queijo, o aumento da temperatura, na faixa de valores utilizados: 20, 35 e 50°C, resultou em aumentos significativos do fluxo permeado. O aumento na taxa de permeação mostra que ocorreu uma diminuição da viscosidade e, conseqüentemente, aumentou a permeação através da camada de gel e da própria membrana.

### *Velocidade tangencial*

Maiores velocidades tangenciais do fluido, na faixa de valores utilizados: 0,17; 0,41 e 0,64 m.s<sup>-1</sup>, resultaram em maiores fluxos permeados, indicando, portanto, que a espessura da camada de gel e a polarização por concentração foram reduzidas, proporcionando uma menor resistência à permeação.

## **Influência do pH do soro de queijo no fluxo permeado**

Para a membrana F3 também foi avaliada a influência do pré-tratamento de modificação do pH natural do soro de queijo, de 6,5 para 5,5 e 4,5; na ultrafiltração de soro de queijo (fluxo permeado e % retenção de proteína), mostrando que o pH natural favorece o aumento do fluxo permeado, por reduzir a colmatagem causada

pelo maior teor de sais dissolvidos no soro de queijo, em níveis de pH mais ácidos.

## **Desempenho do Modelo de Resistências em Série Utilizado**

### **Solução de PVA**

Para a solução de PVA, o modelo matemático utilizado teve um bom desempenho para todas variações dos parâmetros operacionais utilizados, indicando, que as considerações feitas, juntamente com as equações fenomenológicas adotadas descreveram de forma adequada o processo real.

### **Soro de Queijo**

#### *Temperatura*

De um modo geral o modelo teve boa concordância com os dados experimentais, mesmo na presença de alterações feitas na temperatura de 20-35°C e 50-35°C, na metade de cada ensaio.

#### *Pressão*

Neste caso o modelo respondeu bem na ausência de alteração do parâmetro no meio do ensaio. Porém, quando a pressão foi alterada na metade dos ensaios, de 200-300 kPa, e de 400-300 kPa, houve discrepâncias entre os resultados experimentais e os simulados. O modelo previa uma proporcionalidade do fluxo permeado na mesma intensidade da alteração da pressão, porém, isto não ocorreu nos resultados experimentais deste trabalho.

#### *Velocidade tangencial*

O modelo matemático não respondeu bem apenas para a alteração feita na metade do ensaio de 0,64-0,41m.s<sup>-1</sup>. Pois, este previa a deposição de uma camada de gel, depois de um tempo grande de ultrafiltração, que acabou sendo mais rápida nas condições do trabalho.

## Resistências Calculadas

Tanto para a solução de PVA quanto para o soro de queijo, os resultados obtidos para as resistências calculadas mostram que da camada de gel foi a predominante, ficando em segundo lugar a da membrana. O valor da resistência à colmatagem foi muito pequeno em comparação aos das outras, sendo portanto de pouquíssima influência no fluxo permeado.

### 5.1 Sugestões e Recomendações para futuros trabalhos:

- Verificar a influência de concentrações de PEG abaixo de 5%, em membranas a base de PVDF, na seguinte faixa de concentração: 15 a 18% em massa. A baixa concentração de PEG foi sugerida para que ele atue como aditivo, sem aumentar muito a porosidade da membrana, nas referidas concentrações de PVDF. Esta faixa de concentração de PVDF foi sugerida porque a 20% já foi feito o estudo, e acima desta concentração as membranas ficaram muito fechadas para a UF, e abaixo de 15%, muito abertas para o objetivo do estudo;
- Fazer um estudo da PVP (10.000, 40.000 e 360.000 g/gmol) como aditivo para membranas de PVDF. As concentrações deste aditivo também devem ser bem baixas (< 5%), e do PVDF na mesma faixa apresentada acima;
- Verificar a influência de concentrações de LiCl abaixo de 5% em massa, em membranas de PES, com concentração em massa de 13 a 18%;
- Testar com soro de queijo a membrana do item acima que apresentar maior caráter hidrofílico frente à solução de BSA, pois membranas mais hidrofílicas são menos susceptíveis ao problema de adsorção de proteínas, e conseqüentemente, isto minimizaria a perda de fluxo permeado devido à colmatagem;
- Fazer ultrafiltrações com a solução de PVA em temperaturas na faixa de 50 a 80°C, com a membrana F3, que foi utilizada nesse trabalho. As referidas temperaturas parecem interessantes, pois a água de desengomagem na indústria têxtil está a uma temperatura por volta de 80°C e, portanto,

reduziriam gastos adicionais com energia, e o que é mais importante: em temperaturas maiores a viscosidade da solução diminui, e desta forma, a tendência é, melhorar o desempenho da membrana;

- Quanto ao modelo matemático, fazer as seguintes alterações: a) nas equações que regem a pressão, adicionar um ou mais parâmetros, que levem em conta a influência da compactação, tanto da camada de gel quanto da membrana, com o tempo de filtração; b) nas equações relacionadas à velocidade tangencial, no caso de soluções complexas, adicionar parâmetro(s) que possibilite(m) calcular a deposição ao longo de toda a filtração, ou quando a velocidade tangencial sofre uma redução; adicionar ao modelo a influência da pressão osmótica.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALGER, M.S.. **Polymer Science Dictionary**. Elsevier applied Science: England, 1989. p.343.

ASCHAFFENBURG, R.; DREWRY, J. New procedure for the routine determination of various non-casein proteins of milk. In: INTERNATIONAL DAIRY CONGRESS, 15. London, 1958. **Proceeding International Dairy Federation**. V. 3, p. 1631-7, 1958.

ATHERTON, H.V.; NEWLANDER, J.A. **Chemistry and testing of dairy products**. Westport: AVI Publishing Co., 1981. 396 p.

BADER, M.S.H.; VEENSTRA, J.N. Analysis of concentration polarization in ultrafiltration under turbulent flow conditions. **Journal of Membrane Science**, v.144, p.139-148, 1996.

BAKER, R.W.; EIRICH, F.R.; STRATHMANN, H. Low pressure of sucrose and raffinose solutions with onisotropic membranes. **J. Phys. Chem.**, v. 76, p. 238-242, 1972.

BLICKE, C.; PEINEMANN, K.V.; NUNES, S.P. Ultrafiltration membranes from poly(ether sulfonamide)/poly(ether imide) blends. **Journal of Membrane Science**, v. 79, p. 83-91, 1993.

BOOM, R.M.; BOOMGAARD, Th van den; SMOLDERS, C.A. Mass transfer and thermodynamics during immersion precipitation for a two-polymer system. Evaluation with the system PES-PVP-NMP-Water. **Journal of Membrane Science**, v. 90, p. 231-249, 1994.

BOTTINO, A.; CAPANNELLI, G.; MUNARI, S.; TURTURRO, A. High performance ultrafiltration membranes cast from LiCl doped solutions. **Desalination**, v. 68, p. 167-177, 1988.

BOTTINO, A.; CAPANNELLI, G.; PETIT-BON, P. Pore size and pore-size distribution in microfiltration membranes. **Separation Science and Technology**, v. 26, n.10/11, p.1315-1327, 1991.

BOTTINO, A.; CAPANNELLI, G.; MONTICELLI, O.; PIAGGIO, P. Poly(vinylidene fluoride) with improved functionalization for membrane production. **Journal of Membrane Science**, v. 166, p. 23-29, 2000.

BRANDRUP, J.; IMMERGUT, F.H. **Polymer Handbook**. Wiley: New York, 1989.

BRINK, L.E.S.; ROMIJN, D.J. Reducing the protein fouling of polysulfone surfaces and polysulfone ultrafiltration membranes; Optimization of the type of presorbed layer. **Desalination**, v. 78, p. 209-233, 1990.

BUCKLEY, C.A.; TOWNSEND, R.B.; GROVES, G.R. The performance of an ultrafiltration pilot-plant for the closed loop recycling of textile desizing effluents. **Wat. Sci. Tech.**, v. 14, p. 705-713, 1982.

BUCKLEY, C.A.; FLEMER, R.L.C.; GROVES, G.R. Fouling studies and mathematical of ultrafiltration of textile desizing effluents. **Desalination**, v. 47, p. 171-179, 1983.

CABASSUD, C.; LABORIE, S.; LAINÉ, J.M. How slug flow can improve ultrafiltration flux in organic hollow fibres. **Journal of Membrane Science**, v. 128, p. 93-101, 1997.

CASIRAGHI, E.M.; PERI, C. Performance of new membranes in milk and whey ultrafiltration. **Lebensm. -Wiss. u. -Technol.**, v. 15, n. 4, p. 191-194, 1982.

CHERYAN, M.; MERIN, U. A Study of the fouling phenomena during ultrafiltration of cottage cheese whey. In: **Ultrafiltration Membranes and Applications**. A. R. Cooper: New York, 1980, p. 619-629.

CHERYAN, M. **Ultrafiltration Handbook**. Pennsylvania: Technomic Publishing Co., 1986. 360p.

CHUANG, W.Y.; YOUNG, T.H.; CHIU, W.Y.; LIN, C.Y. The effect of polymeric additives on the structure and permeability of poly(vinyl alcohol) asymmetric membranes. **Polymer**, v. 41, p. 5633-5641, 2000.

DA COSTA, A.R.; FANE, A.G.; WILEY D.E. Ultrafiltration of whey protein solutions in spacer-filled flat channels. **Journal of Membrane Science**, v. 76, p. 245-254, 1993.

DAUFIN, G.; MERIN, U.; LABBÉ, J. P. et al. Cleaning of inorganic membranes after whey and milk ultrafiltration. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 38, p.82-89, 1991.

DAUFIN G.; MICHEL, F.; LABBÉ, J.P. et al. Ultrafiltration of defatted whey: improving performance by limiting membrane fouling. **Journal of Dairy Research**, v. 60, p. 79-88, 1993.

DONGLIANG, W.; LI, K.; TEO, W.K. Porous PVDF asymmetric hollow fiber membranes prepared with the use of small molecular additives. **Journal of Membrane Science**, v. 178, p. 13-23, 2000.

ENNIS, B.M.; JOHNS, J.E.M.; O'CONNELL, M.T. The effect of the replacement of calcium with sodium on the ultrafiltration of acid whey. **New Zealand Journal of Dairy Science and Technology**, v. 15, p. 69-78, 1981.

FACHIN, L. **Ultrafiltração do soro de queijo – influência do nível de pH e tratamento térmico no fluxo de permeado e nas propriedades emulsificantes do concentrado protéico de soro**, 2000. 120 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos). – Departamento de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, 2000.

FANE, A.G.; FELL, C.J.D.; SUKI, A. The effect of ph and ionic environment on the ultrafiltration of protein solutions with retentive membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 16, p. 195-210, 1983a.

FANE, A.G.; FELL, C.J.D.; WATERS, A.G. Ultrafiltration of protein solutions through partially permeable membranes – effect of adsorption and solution environment. **Journal of Membrane Science**, v. 16, p. 211- 224, 1983b.

FANE, A.G.; FELL, C.J.D.; KIM, K.J. The effect of surfactant pretreatment on the ultrafiltration of proteins. **Desalination**, v. 53, p. 37-55, 1985.

HABERT, A.C.; BORGES, C.P.; NÓBREGA, R. **Processos de Separação com Membranas**. Rio de Janeiro: UFRJ, 1997.

HAMZA, A.; PHAN, V.A.; MATSUURA, T.; SANTERE, J.P. Development of membrane with low surface energy to reduce the fouling in ultrafiltration applications. **Journal of Membrane Science**, v. 131, p.217-227, 1997.

HANEMAAIJER, J.H.; ROBBERTSEN, T.; BOOMGAARD Th van den; GUNNIK, J.W. Fouling of ultrafiltration membranes. The role of protein adsorption and salt precipitation. **Journal of Membrane Science**, v. 40, p. 199-217, 1989.

HARPER, W.J.; SEIBERLING, D.A. **General Processing for Manufactured Products**. In: HARPER, W.J.; HALL, C.W., ed. Dairy Technology and Engineering. Westport, Connecticut, AVI Publishing Company, 1976. Cap.5, p.185-212.

HAYES, J.F.; DUNKERLEY, J.A.; MULLER, L.L.; GRIFFIN, A.T. Studies on whey processing by ultrafiltration: II Improving permeation rates by preventing fouling. **Australian Journal of Dairy Technology**, v. 29, n. 3, p. 132-140, 1974.

HENG, M.H.; GLATZ, C.E. Chemical treatments an fouling in acid cheese whey ultrafiltration. **Journal Dairy Science**, v. 74, p. 11-19, 1991.

HICKEY, M.W.; HILL, R.D.; SMITH, B.R. Investigations into the ultrafiltration and reverse osmosis of wheys. I. The effect of certain of certain pretreatments. **New Zealand Journal Dairy Science Technology**, v. 15, p. 109-122, 1980.

HIDDINK, J.; DE BOER, R.; NOOY, P.F.C. Effect of various pre-treatments on the ultrafiltration of sweet cheese whey at about 55°C. **Milchwissenschaft**, v. 36, n. 11, p. 657-663, 1981.

HUISMAN, I.H.; PRADANOS, P.; HERNÁNDEZ, A. The effect of protein-protein and protein-membrane interactions on membrane fouling in ultrafiltration. **Journal of Membrane Science**, v. 179, p. 79-90, 2000.

INTERNATIONAL DAIRY FEDERATION. Determination of the total nitrogen content of milk by Kjeldahl method: FIL-IDF 20. Brussels: **International Dairy Federation**, 1962.

INTERNATIONAL DAIRY FEDERATION. Determination of the casein content of milk by Kjeldahl method: FIL-IDF 29. Brussels: **International Dairy Federation**, 1964.

JELEN, P. Physic-chemical properties of milk and whey in membrane processing. **Journal Dairy Science**, v. 62, p. 1343-1351, 1979.

JÖNSSON, C., JÖNSSON, A.S. Influence of the membrane material on the adsorptive fouling of ultrafiltration membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 108, p. 79-87, 1995.

KARLESKIND, D.; LAYE, I.; MORR, C.V. Chemical pretreatment and microfiltration for making delipidized whey protein concentrate. **Journal of Food Science**, v. 60, n. 2, p. 221-226, 1995.

KELLY, S.T.; ZYDNEY, A.L. Mechanisms for BSA fouling during microfiltration. **Journal of Membrane Science**, v.107, p. 115-124, 1995.

KIM, K.J.; FANE, A.G.; FELL, C.J.D. The performance of ultrafiltration membranes pretreated by polymers. **Desalination**, v. 70, p. 229-249, 1988.

KIM, S.H.; MORR, C.V.; SEO, A.; SURAK, J.G. Effect of whey pretreatment on composition and functional properties of whey protein concentrate. **Journal Food Science**, v. 54, n. 1, p. 25-29, 1989.

KUO, K.; CHERYAN, M. Ultrafiltration of acid whey in a spiral-wound unit: effect of operating parameters on membrane fouling. **Journal of Food Science**, v. 48, p.1113-1118, 1983.

LAGE, L.E.C.; HARBERT, A.C.; NOBREGA, R. Fibras ocas de polietersulfona para ultrafiltração. In: anais do 2<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Polímeros, São Paulo, 1993, p. 461-466.

LEE, D.N.; MERSON, R.L. Examination of cottage cheese whey proteins by scanning electron microscopy: relationship to membrane fouling during ultrafiltration. **Journal of Dairy Science**, v. 58, n. 10, p. 1423-1432, 1975.

LEE, D.N.; MIRANDA, M.G.; MERSON, R.L. Scanning electron microscope studies of membrane deposits from whey ultrafiltration. **J. Fd. Technol**, v. 10, p. 139-146, 1975.

LEE, D.N.; MERSON, L. Chemical treatments of cottage cheese whey to reduce fouling of ultrafiltration membranes. **Journal of Food Science**, v. 41, p. 778-786, 1976.

LI, H.; FANE, A.G.; COSTER, H.G.L.; VIGNESWARAN, S. Direct observation of particle deposition on the membrane surface during crossflow microfiltration. **Journal of Membrane Science**, v.149, p. 83-97, 1998.

LIDE, D.R. Handbook of organic solvents. Boca Raton, CRC Press, 1994.

LOPES, C.N. **Remoção de cor de efluentes têxteis através do processo de nanofiltração**, 1999. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). – Departamento de Engenharia Química e Alimentos, UFSC, 1999.

MAGGIONE, F. J. **Obtenção e estudo da miscibilidade de blendas binárias de poliamidas com oligômeros ou copolímeros**, 1995. 71p. Dissertação (Mestrado em Química). – Departamento de Química, UFSC, 1995.

MATTHIASSEN, E. The role of macromolecular adsorption in fouling of ultrafiltration membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 16, p. 23-36, 1983.

MAUBOIS, J.L. Ultrafiltration of whey. **Journal of Society of Dairy Technology**, v. 33, n. 2, p. 55-58, 1980.

MAUBOIS, J.L.; BRULE, G.; GOURDON, P. L'ultrafiltration du lactosérum. **La Technique Laitière**, n. 952, p. 29-33, 1981.

MAZID, M.A. Separation and fractionation of macromolecular solutions by ultrafiltration. **Separation Science and Technology**, v. 14-15, p.191-2210, 1988.

McDONOUGH, F.E.; MATTINGLY, W.A.; VESTAL, J.H. Protein concentrate from cheese whey by ultrafiltration. **Journal of Dairy Science**, v. 54, n. 10, p. 1406-1409, 1990.

MERIN, U.; CHERYAN, M. Factors affecting the mechanism of flux decline during ultrafiltration of cottage cheese whey. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 4, p. 183-198, 1980.

MERIN, U.; DAUFIN, G.; MICHEL, F. Ultrafiltration of defatted whey: influence of some physicochemical characteristics. Research Paper, v. 47, p. 7-13, May, 1992.

MIZUBUTI, I.Y. Soro de leite: composição, processamento e utilização na alimentação. **Semina Ciências Agrárias**, v. 15, n. 1, p. 80-94, 1994.

MOK, S.; WORSFOLD, D.J.; FOUADA, A.; MATSUURA, T. Surface modification of polyethersulfone hollow-fibre membranes by  $\gamma$ -ray irradiation. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 51, p. 193-199, 1994.

MUCCHETTI, G.; TAGLIETTI, P.; GATTI, M.; NEVIANI, E. Whey ultrafiltration: evaluation of protein retention with different membranes. **Ital. J. Food Sci.**, n. 2, p. 99-106, 1993.

MULLER, L.L.; HARPER, W.J. Effects on membrane processing of pretreatments of whey. **J. Agri. Food Chem.**, v. 27, n. 4, p. 662-664, 1979.

MUNARI, S.; BOTTINO, A.; CAPANNELLI, G.; MORETTI, P.; BON, P.P. Preparation and characterization of polysulfone-polyvinylpyrrolidone based membranes. **Desalination**, v. 70, p. 265-275, 1988.

MURASE, T.; OHN, T.; KIMATA, K. Filtrate flux in crossflow microfiltration of dilute suspension forming a highly compressible fouling cake-layer. **Journal of Membrane Science**, v. 108, p. 121-128, 1995.

NAKAO, S.I.; NOMURA, T.; KIMURA, S. Characteristics of macromolecular gel layer formed on ultrafiltration tubular membrane. **AIChE Journal**, v. 25, n. 4, p. 615-622, 1979.

NÓBREGA, R.; CHAVES, R.M.D.M. Síntese e caracterização de membranas tipo fibra-oca para ultrafiltração. In: **Anais do I Congresso Brasileiro de Polímeros**. São Paulo, 1991. p. 257-262.

NUNES, S.P.; PEINEMANN, K.V. Ultrafiltration membranes of PVDF/PMMA blends. In: **Anais do I Congresso Brasileiro de Polímeros**. São Paulo, 1991. p. 263-266.

NUNES, P.S.; PEINEMANN, K.V. Membranas para ultrafiltração a partir de blendas e copolímeros bloco. **Anais do 2º Congresso Brasileiro de Polímeros**. São Paulo, 1993, p.478-481.

NUNES, P.S.; INOUE, T. Evidence for spinodal decomposition and nucleation and growth mechanisms during membrane formation. **Journal of Membrane Science**, v.111, p. 93-103, 1996.

NYSTRÖM, M.; PIHLAJAMAKI, A.; EHSANI, N. Characterization of ultrafiltration membranes by simultaneous streaming potential and flux measurements. **Journal of Membrane Science**, v. 87, p. 245-256, 1994.

NYSTRÖM, M.; KAIPIA, L.; LUQUE, S. Fouling and retention of nanofiltration membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 98, n. 3, p. 249-262, 1995.

PAIVA, F.S.; CARVALHO, D.L.; ARAÚJO, D.J.; CARDOSO, V.L. Aplicação de membranas de acetato de celulose e polisulfona em processos de ultrafiltração. In: **Anais do XIII Congresso Chileno de Ingeniería Química**. Chile, 1998. p.169-178.

PACHECO, A. S., A indústria têxtil e o meio ambiente. **Química Têxtil**: v. 20, n. 46, p. 13-34, 1996.

PATOCKA, J.; JELEN, P. Calcium chelation and other pretreatments for flux improvement in ultrafiltration of cottage cheese whey. **Journal of Food Science**, v. 52, n. 5, p. 241-244, 1987.

PERES, L. **Estudo da ultrafiltração por membranas minerais de leite coagulado enzimaticamente**, 1997. 135p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos). - Faculdade de Engenharia de Alimentos – UNICAMP, 1997.

PERSSON, K.M.; GEKAS, V.; TRAGARDH, G. Study of membrane compaction and its influence on ultrafiltration water permeability. **Journal of Membrane Science**, v. 100, p. 155-162, 1995.

PERRY, R.H.; CHILTON, C.H. **Manual de Engenharia Química**, Rio de Janeiro – BR, Editora Guanabara Dois S. A., 1980.

PETRUS, J. C. C. **Preparação, modificação e caracterização de membranas assimétricas para clarificação de suco de frutas**, 1997. 139p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos). Faculdade de Engenharia de Alimentos – UNICAMP, 1997.

PIZZICHINI, M.; ZEDDITA, G.; COMENDADOR, F.J. et al. Recupero di sieroproteine e acqua depurata dalla scotta ovina con tecnologie di membrana. **Scienza e Tecnica Lattiero-Casearia**, v. 46, n. 6, p. 361-379, 1995.

PORTER, J.J. Recovery of polyvinyl alcohol and hot water from the textile wastewater using thermally stable membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 151, p. 45-53, 1998.

PRADANOS, P.; ARRIBAS, J.I.; HERNÁNDEZ, A. Hydraulic permeability, mass transfer, and retention of PEGs in cross-flow ultrafiltration through a symmetric microporous membrane. **Separation Science and Technology**, v. 27, n. 15, p. 2121-2142, 1992.

QUADRI, M. B. Departamento de Engenharia Química e Alimentos – UFSC –SC – e.mail: m\_quadri@enq.ufsc.br, 1997.

QUADRI, M. B.; PETRUS, J.C.C. Um Modelo numérico para o processo de ultrafiltração com fluxo tangencial. In: Anais do **Anais do Encontro sobre Escoamento em Meios Porosos**, 25, São Carlos-SP, 1997, p.251-256.

QUADRI, M.B.; BASSETTI, F. J.; PETRUS, J.C.C. FRANCO, D. P. Experimentação e modelagem dos efeitos de temperatura em um processo de ultrafiltração com fluxo tangencial. In: Anais do **Anais do Encontro sobre Escoamento em Meios Porosos**, 26, Teresópolis-RJ, 1998, p.105-111.

RAMACHANDRA RAO, H.G.; GRANDSON, A.S.; LEWIS, M.J. Effect of soluble calcium of milk on fouling of ultrafiltration membranes. **J. Sci. Food Agric.**, v. 65, p. 249-256, 1994a.

RAMACHANDRA RAO, H.G.; GRANDSON, A.S.; LEWIS, M.J. Flux pattern and fouling of membranes during ultrafiltration of some dairy products. **J. Sci. Food Agric.**, v. 66, p. 563-571, 1994b.

RICQ, L.; NARÇON, S.; REGGIANI J.C.; PAGETTI, J. Streaming potential and protein transmission ultrafiltration of single proteins and proteins in mixture: b-lactoglobulin an lysozyme. **Journal of Membrane Science**, v. 156, p. 81-96, 1999.

REIS, R.V.; BRAKE, J.; CHARKOUDIAN, J.; BURNS, D.B.; ZYDNEY, A.L. High-performance tangential flow filtration using charged membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 159, p. 133-142, 1999.

REVEURS, A.J.; BERG, J.W.A.; van den SMOLDERS. Formation of membranes by means of immersion precipitation. Part I. A model to describe mass transfer during immersion precipitation. **Journal of Membrane Science**, v. 34, p. 45-46, 1987.

ROWAN, H.I. Thermoplastic fluoropolymers. In: **Engineered Materials Handbook – Engineering Plastics**, E.U.A: ASM International, v. 2, p. 115-119, 1988.

SANIN, L.B.B. A indústria têxtil e o meio ambiente. **Química Têxtil**, v. 20, n. 46, p.13-34, 1997.

SANTOS, L.M.C.; NÓBREGA, R.; HABERT, A.C. Desenvolvimento de membranas poliméricas microporosas. In: **Anais do I Congresso Brasileiro de Polímeros**. São Paulo, 1991. p. 218-221.

SCHRANK, S.G. **Tratamento anaeróbio de águas residuárias da indústria têxtil**, 2000. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). – Departamento de Engenharia Química e Alimentos, UFSC, 2000.

SCHUMACHER, E.; SOLDI, V.; PIRES, A.T. N. PMMA or PEO in THF/H<sub>2</sub>O mixture: phase diagram, separation mechanism and application. **Journal of Membrane Science**, v. 184, p. 187-196, 2001.

SCHWAB, C.; KESSLER, H.G. Deposited whey protein layers influence solute rejection in reverse osmosis. **Journal of Food Science**, v. 59, n. 5, p. 1119-1122, 1994.

SHIH, H.C.; YEH, Y.S.; YASUDA, H. Morphology of microporous poly(vinylidene fluoride) membranes studied by gas permeation and scanning electron microscopy. **Journal of Membrane Science**, v. 50, p. 299-317, 1990.

SILVA, M.N. Produtos químicos utilizados na indústria têxtil e a questão ecológica. **Química Têxtil**, v. 17, n. 37, p.11-17, 1994.

SILVEIRA, B.I. Hidrogéis de polivinilpirrolidona. Síntese, caracterização e difusão. Campinas, 1993. Tese (Doutorado em Engenharia Química). - Faculdade de Engenharia de Química–UNICAMP, 1993.

SIVIK, B.; WAHLGREN M.; MIEZIS Y.A. Rheological screening method for modifying polymers. **Desalination**, v. 77, p. 181-193, 1990.

SONG, L. Flux decline in crossflow microfiltration and ultrafiltration: mechanisms and modeling of membrane fouling. **Journal of Membrane Science**, v. 139, p.183-200, 1998.

SUKI, A.; FANE, A.G.; FELL, C.J.D. Flux decline in protein ultrafiltration. **Journal of Membrane Science**, v. 21, p. 269-283, 1984.

TAKAHASHI, S.; PIERROTTI, J.A.; VALLE, J.L.E. Ultrafiltração de soro de queijo em membranas "Hollow Fibers". **Col. ITAL**, v. 10, p. 169-186, 1979.

TAM, C.M.; TREMBLAY, A.Y. Membrane pore characterization – comparison between single and multicomponent solute probe techniques. **Journal of Membrane Science**, v. 57, p. 271-287, 1990.

TARNAWSKI, V.R.; JELEN, P. Estimation of compaction and fouling effects during membrane processing of cottage cheese whey. **Journal of Food Engineering**, v. 5, p. 75-90, 1986.

TERMONIA, Y. Molecular modeling of phase-inversion membranes: effect of additives in the coagulant. **Journal of Membrane Science**, v. 104, p.173-180, 1995.

TONG, P.S.; BARBANO, D.M.; RUDAN, M.A. Characterization of proteinaceous membrane foulants and flux decline during the early stages of whole milk ultrafiltration. **Journal of Dairy Science**, v. 71, n. 3, p. 604-612, 1988.

TOMASZEWSKA, M. Preparation and properties of flat-sheet membranes from poly(vinylidene fluoride) for membrane distillation. **Desalination**, 104, p. 1-11, 1996.

TZENG, W.C.; ZALL, R.R. Combining polymers with chemical, thermal and turbulent conditions to clean an ultrafiltration membrane fouled with milk. **Process Biochemistry International**, v. 65, n. 3, p. 71-78, 1990.

VIOTTO, W.H.; ROIG, S.M. Efeito de pré-tratamentos no fluxo de permeado durante ultrafiltração de soro de queijo. **Bol. SBCTA**, v. 28, n. 1, p. 47-55, 1994.

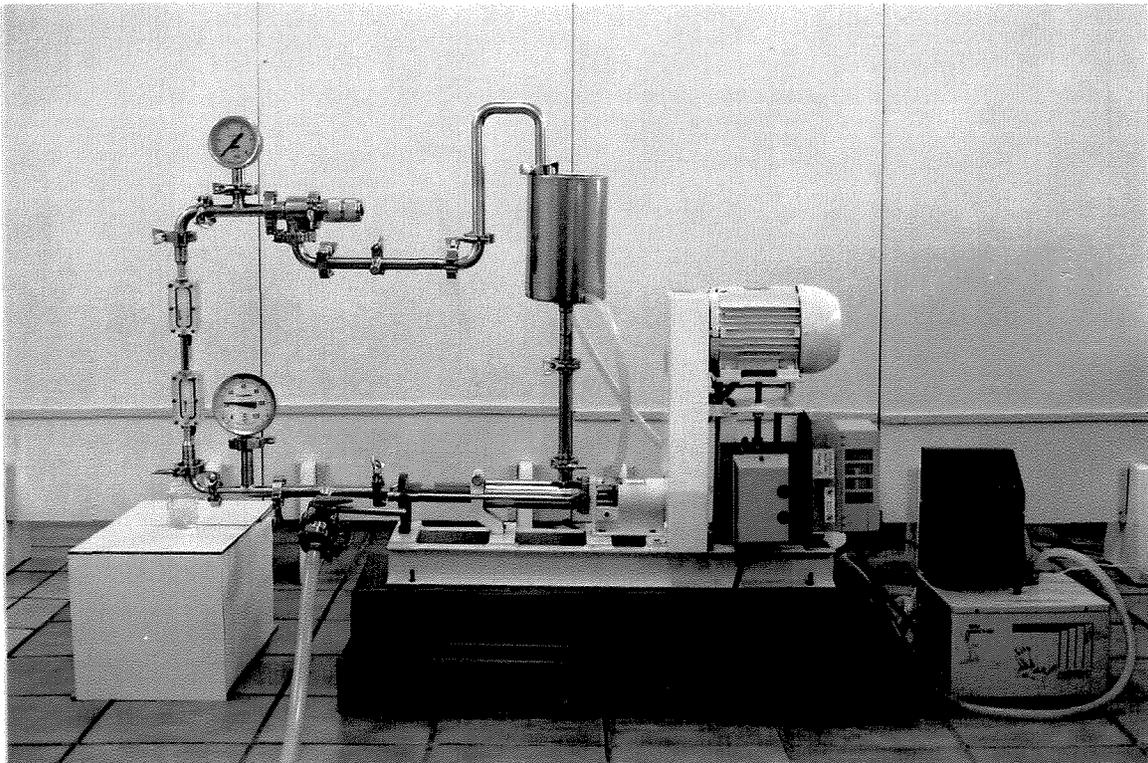
XIULI, Y.; HONGBIN, C.; XIU, W.; YONGXIN, Y. Morphology and properties of hollow-fiber membrane made by PAN mixing with small amount of PVDF. **Journal of Membrane Science**, v. 146, p. 179-184, 1998.

YANG, G.; ZHANG, L.; FENG, H. Role of polyethylene glycol in formation and structure of regenerated cellulose microporous membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 161, p. 31-40, 1999.

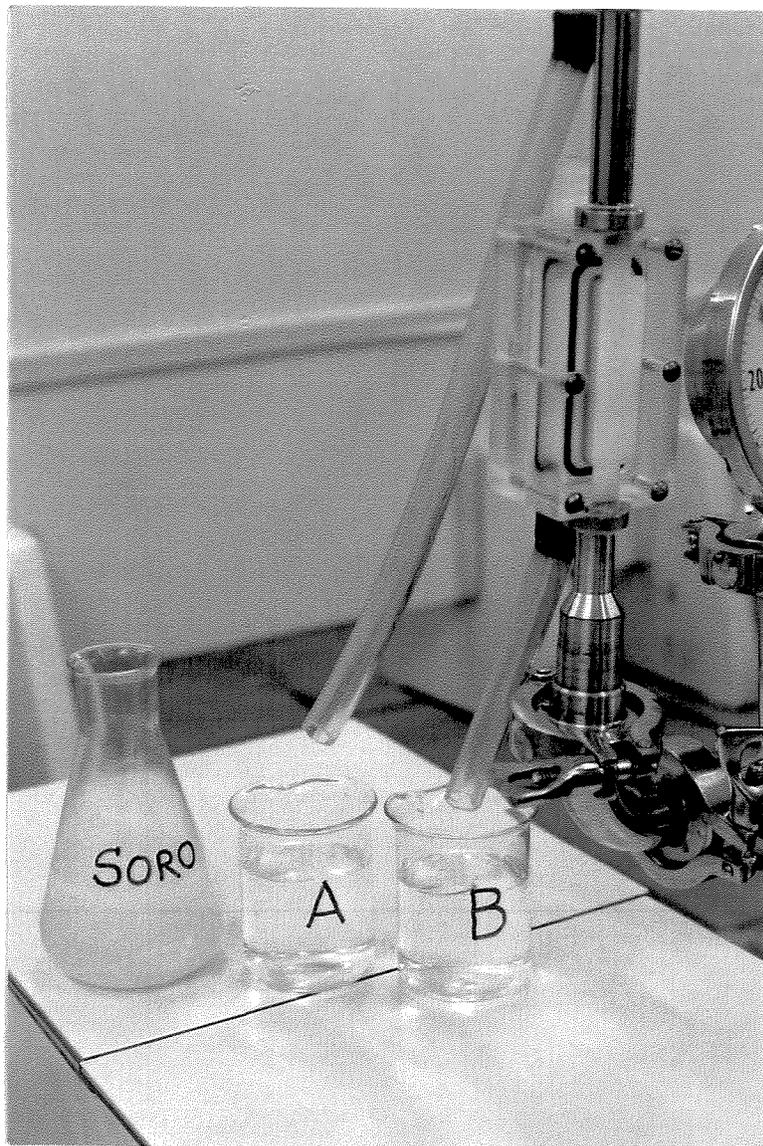
WIENK, I.M.; SCHOLTENHUIS, F.H.A.O.; BOOMGAARD, Th van den; SMOLDERS, C.A. Spinning of hollow fiber ultrafiltration membranes from polymer blend. **Journal of Membrane Science**, v. 106, p. 233-243, 1995.

ZALL, R.R. Trends in Whey Fractionation and Utilization, A Global Perspective. **J. Dairy Sci.**, v. 67, p. 2621-2629, 1984.

## ANEXO I



**FOTO 1** - Vista geral do equipamento piloto de ultrafiltração tangencial



**FOTO 2** – Detalhes da célula de ultrafiltração e da coleta dos permeados (soro filtrado, frascos A e B), o soro de queijo antes da ultrafiltração está no frasco à esquerda

## ANEXO II

**QUADRO 3** -Resultados de Proteína total –NT, Nitrogênio não protéico-NNP e Nitrogênio não caséico-NNC. Os permeados analisados foram obtidos a partir da filtração do soro de queijo com a membrana F3, nas condições operacionais: pressão 300 de kPa, temperatura de 50°C , velocidade tangencial 0,64 m.s<sup>-1</sup>e pH 6,5

Amostra	Proteína total	Nitrogênio não protéico - NNP	Nitrogênio não caséico - NNC	Gordura (%)
Soro de queijo	0,9761	0,0527	0,0921	0
Filtrado do soro de queijo após 30 min	0,3163	0,0376	0,0261	0
Filtrado do soro de queijo após 60 min	0,2436	0,0296	0,0224	0

Os valores apresentados de proteína total, NNP e NNC são resultados das médias de três análises. Análises feita na Faculdade de Engenharia de Alimentos (FEA) – UNICAMP

**QUADRO 4-** Resultados do perfil eletroforético das proteínas do soro de queijo

Corrida 4	
Band%(RaW)	MW
2,08	81.785
4,23	75.821
3,59	68.855
13,12	62.529
4,29	44.934
11,43	31.849
45,71	17.864
15,55	13.378

Análise feita no Laboratório Central de Bioquímica Nutricional, FEA/UNICAMP

A corrida 4, foi a que apresentou o melhor perfil eletroforético das proteínas do soro de queijo

## ANEXO III

Simulação de Ultrafiltração com Fluxo Tangencial - [Parâmetros do Modelo]

Entrada Pausa Reiniciar Terminar

Membrana	
Permeabilidade (m <sup>2</sup> ):	1.75E-17
Área de filtração (m <sup>2</sup> ):	0.00375
Espessura (m):	1.0E-04
Retenção (%):	100

Colmatagem	
Resistência limite (1/m):	R <sub>0</sub> : 3.0E+09
Outros parâmetros:	p: 1.0
Modelo:	q: 0.00045
Rf=R <sub>0</sub> [(1-p).exp(-q.c <sup>n</sup> .t)]	r: 0

Suspensão	
Concentração inicial (Kg/Kg):	0.008
Temperatura (K):	323.15
Densidade do sólido (Kg/m <sup>3</sup> ):	1487.75
Coef. de difusão do sólido (m <sup>2</sup> /s):	1.0E-11

Características do Gel	
Porosidade:	0.36
Diâmetro médio das partículas (m):	1.0E-08
Fator para o cálculo de C* (0-1):	0.20

Condições de Operação	
Diferença de pressão (N/m <sup>2</sup> ):	3.0E+05
Volume inicial da suspensão (m <sup>3</sup> ):	3.00E-03
Volume final de permeado (m <sup>3</sup> ):	6.00E-04
Área transversal da célula de filtração (m <sup>2</sup> ):	3.60E-04
Perímetro transversal da célula (m):	0.074
Vazão transversal da suspensão (m <sup>3</sup> /s):	2.17E-04

Reciclo do permeado.

Alteração (T, P, vazão) durante a operação.

Implementando a simulação	
Passo inicial de tempo (s):	0.05
Fator de aceleração do passo de tempo:	2.0E-03
Extensão dos arquivos:	.sim
Onde gravar?	c:\filtra\simula

Dados experimentais  
Obs: Ltr de permeado acumulado x tempo (s).

Entrada via teclado.

Arquivo já existente: c:\filtra\dados\wordpad\1.txt

**Lançar**

FIGURA 47- Janela de entrada do modelo – (comunicação pessoal com QUADRI, 1997)