



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

P
E
Q



Edson Luiz Ferreira de Almeida

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

2011



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO

CIÊNCIA E ENGENHARIA DE PROCESSOS QUÍMICOS

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DA TRANSFERÊNCIA DE MASSA
AO LONGO DE MEMBRANAS CILÍNDRICAS**

Autor: Edson Luiz Ferreira de Almeida

Orientador: Prof. Dr. Roberto Rodrigues de Souza

Fevereiro - 2011

São Cristóvão – Sergipe

Brasil



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE PROCESSOS QUÍMICOS

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DA TRANSFERÊNCIA DE MASSA
AO LONGO DE MEMBRANAS CILÍNDRICAS**

Dissertação de mestrado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Sergipe, como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Autor: Edson Luiz Ferreira de Almeida

Orientador: Prof. Dr. Roberto Rodrigues de Souza

Fevereiro - 2011

São Cristóvão – Sergipe

Brasil

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

A447m Almeida, Edson Luiz Ferreira de
Modelagem e simulação da transferência de massa ao longo de
membranas cilíndricas / Edson Luiz Ferreira de Almeida. – São
Cristóvão, 2011.
119 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Núcleo de
Pós-Graduação em Engenharia Química, Pró-Reitoria de Pós-
Graduação e Pesquisa, Universidade Federal de Sergipe, 2011.

Orientador: Prof. Dr. Roberto Rodrigues de Souza

1. Transferência de massa. 2. Separação por membranas. 3.
Filtração e filtragem. I. Título.

CDU 66.021.3:542.66

EDSON LUIZ FERREIRA DE ALMEIDA


**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DA TRANSFERÊNCIA DE MASSA
AO LONGO DE MEMBRANAS CILÍNDRICAS**

Dissertação de mestrado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Sergipe, como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

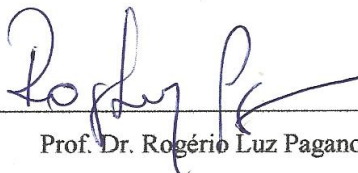
Aprovado em 15 de fevereiro de 2011, pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:



Prof. Dr. Roberto Rodrigues de Sousa (orientador)
Universidade Federal de Sergipe – UFS



Prof. Dr. Marcelo Borges Mansur
Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG



Prof. Dr. Rogério Luz Pagano
Universidade Federal de Sergipe – UFS

Este exemplar corresponde à versão final da dissertação de Mestrado em Engenharia Química concluído no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PEQ) da Universidade Federal de Sergipe (UFS).



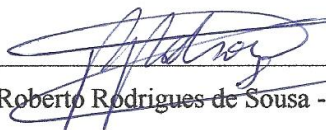
Prof. Dr. Roberto Rodrigues de Sousa (orientador)

Universidade Federal de Sergipe – UFS

É concedido ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PEQ) da Universidade Federal de Sergipe (UFS) responsável pelo Mestrado em Engenharia Química permissão para disponibilizar, reproduzir cópias desta dissertação e emprestar ou vender tais cópias.



Edson Luiz Ferreira de Almeida - Autor
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - PEQ
Universidade Federal de Sergipe - UFS



Prof. Dr. Roberto Rodrigues de Sousa - Orientador
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - PEQ
Universidade Federal de Sergipe – UFS

Dedico este trabalho a todos os grandes estudiosos, pesquisadores e promotores da paz no mundo que dedicaram parte de suas vidas em trabalhos exaustivos, porém imprimindo a marca da fé e perseverança por um mundo melhor, muitos dos quais foram injustiçados por nunca terem o seu trabalho reconhecido como mereciam trabalho este que contribui para que a humanidade atingisse o progresso científico e tecnológico hoje presentes em nosso cotidiano.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ter estado continuamente me ajudando nas horas mais difíceis, nas impetuosas lutas me impulsionando a prosseguir, aos meus queridos pais que me deram o sopro de vida e traçaram para mim o melhor dos caminhos: o da educação.

Aos meus irmãos e sobrinhos pelo apoio e incentivo.

Ao meu querido mestre e orientador Professor Doutor Roberto Rodrigues de Souza que compartilhou comigo não somente seus conhecimentos, mas também momentos de alegria, amizade e descontração.

Sou grato pelos valiosos esclarecimentos do doutor professor Rogério Luz Pagano.

A todos os mestres da Universidade Federal de Sergipe e colegas de classe que me auxiliaram na busca da realização plena do meu ideal profissional e humano.

Por tudo isso, desejo compartilhar com aqueles que amo, as minhas alegrias e emoções por cada conquista.

Muito obrigado.

RESUMO

Nesta dissertação buscou-se entender os mecanismos de transferência de massa junto à superfície interna de membranas cilíndricas de microfiltração, onde estão associados fenômenos de difusão e convecção de uma ou mais espécies químicas presentes em uma suspensão. As espécies químicas presentes na suspensão são separadas com base nas diferenças entre os tamanhos das partículas em relação ao diâmetro médio de poros da membrana. A força motriz utilizada no processo de separação é a pressão transmembranar a que a membrana é submetida. Modelos matemáticos capazes de representar o perfil de concentração do soluto ao longo da membrana foram utilizados e resolvidos utilizando o método das linhas associado com o método das linhas associado ao método das diferenças finitas com o objetivo de descrever, de uma forma geral, o comportamento de substâncias químicas, especialmente de enzimas, ao longo de membranas cilíndricas (*hollow fibers* ou membranas capilares ou membranas tubulares). O processo de filtração tangencial foi estudado operando em regime transiente e estacionário. Os dados obtidos com as soluções do modelo foram comparados com os dados experimentais obtidos da literatura para as enzimas α e β amilase a partir do malte de milho (*Zea mays*) e verificou-se que o método numérico das diferenças finitas, utilizado para resolver o modelo numérico, produziu resultados compatíveis com os dados experimentais e são representativos do fenômeno estudado.

Palavras-chave: filtração tangencial, modelagem, processo de separação por membrana, bioproduto.

ABSTRACT

This dissertation sought to understand the mechanisms of mass transfer along the inner surface of cylindrical microfiltration membranes, which are associated with phenomena of diffusion and convection of one or more chemical species in a suspension. The chemical species present in the suspension are separated based on differences between the sizes of particles in relation to the average diameter of pore membrane. The driving force used in the separation process is the transmembrane pressure at which the membrane is submitted. Mathematical models capable of representing the concentration profile of solute along the membrane were used and solved using the lines method with finite differences in order to describe, in general, the behavior of chemicals, especially enzymes, along with cylindrical membranes (hollow fibers or capillary membranes or tubular membranes). Tangential filtration process was studied in the transient and permanent flow. The data obtained with the solutions of the model were compared with experimental data obtained from literature for the α and β amylases enzymes from corn malt (*Zea mays*) and found that the numerical method of finite differences used to solve the numerical model produced consistent results with experimental data and they are representative of the phenomenon.

Key-word: tangential filtration, modeling, process of separation for membrane, byproduct.

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE TABELAS	xiii
LISTA DE FIGURAS	xiv
LISTA DE SÍMBOLOS	xvi
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	01
CAPÍTULO 2 - REVISÃO DA LITERATURA	05
2.1 – PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANA	06
2.1.1 – Microfiltração	09
2.1.2 – Ultrafiltração	09
2.2 – APLICAÇÕES	10
2.3 – FILTRAÇÃO TANGENCIAL	12
2.4 – DINÂMICA DO FLUXO DE PERMEADO	14
2.5 – TAXA DE DEPOSIÇÃO DE PARTÍCULAS	18
2.6 – MODELOS DE <i>FOULING</i> CLÁSSICOS	20
2.7 – MODELAGEM - MEMBRANA PLANA	24
2.8 – MECANISMOS DE <i>FOULING</i> DE MEMBRANA TUBULAR	27
2.9 – PRESSÃO CRÍTICA DE FORMAÇÃO DO BOLO	30

2.10 - CRESCIMENTO DA CAMADA DO BOLO	32
2.11 - TEMPO PARA SE ATINGIR O ESTADO ESTACIONÁRIO	34
2.12 - MODELO DO BLOQUEIO DO PORO	36
2.13 - MODELO DA TENSÃO DE RENDIMENTO COMPRESSIVO	38
2.14 – MODELAGEM – MEMBRANA CILÍNDRICA	41
2.15 - FATORES QUE AFETAM O PROCESSO	45
CAPÍTULO 3 - METODOLOGIA	48
3.1 – DESCRIÇÃO OPERACIONAL	49
3.2 – CARACTERÍSTICAS OPERACIONAIS	50
3.3 – MODELAGEM MATEMÁTICA	50
3.4 – REGIME TRANSIENTE	55
3.5 – REGIME PERMANENTE	59
3.6 - ANÁLISES DA CONCENTRAÇÃO DO SOLUTO NO PERMEADO	65
3.7 - ANÁLISES DOS DADOS TEÓRICOS E EXPERIMENTAIS	66
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	68
4.1 – REGIME TRANSIENTE	70
4.2 – REGIME PERMANENTE	80
4.3 – ANÁLISES DA CONCENTRAÇÃO DO SOLUTO NO PERMEADO	82
4.4 – ANÁLISES DOS DADOS TEÓRICOS E EXPERIMENTAIS	83

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES	85
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	89
APÊNDICES	94
APÊNDICE A	95
APÊNDICE B	97
APÊNDICE C	101
APÊNDICE D	104

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 2.1. Comparação entre as características de remoção dos diferentes tipos de processos de membrana impulsionados por pressão.	11
Tabela 2.2. Equações utilizadas nos modelos clássicos de declínio de fluxo.	22
Tabela 2.3. Modelos e equações representativas para o regime transiente.	23
Tabela 2.4. Modelos e equações de transição entre os regimes permanente e transiente.	24
Tabela 2.5. Modelos e equações para o regime permanente	24
Tabela 2.6. Condições de contorno espacial.	26
Tabela 2.7. Pressões críticas para diferentes raios de partícula.	32
Tabela 2.8. Expressões matemáticas para modelos de <i>fouling</i> clássicos.	43
Tabela 3.1. Parâmetros utilizados na discretização da membrana para o regime permanente e transiente.	54
Tabela 3.2. Relação de parâmetros utilizados	67

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 2.1 – Ilustração do fluxo na superfície da membrana.	14
Figura 2.2 – Representação esquemática das três fases de declínio de fluxo	16
Figura 2.3 – Ilustração do fluxo na camada de polarização por concentração.	19
Figura 2.4 - Ilustração do espaço entre duas secção transversal da membrana plana.	25
Figura 2.5 – Ilustração da dinâmica de escoamento dentro da membrana cilíndrica.	29
Figura 2.6 – Ilustração do crescimento do bolo em um canal de filtração tangencial.	35
Figura 3.1. Volume de controle em azul e o retângulo discretizado para $N_r = 6$ e $N_z = 50$	52
Figura 3.2 – Malha de discretização	52
Figura 4.1 - Perfis de concentração do soluto ϕ em diferentes raios u_1, u_2, u_3, u_4, u_5 e u_6 versus distância axial \square , nos tempos $\varphi = 0,01$ e $\varphi = 0,04$. Todas as grandezas são adimensionais.	72
Figura 4.2 - Perfis de concentração do soluto ϕ em diferentes raios u_1, u_2, u_3, u_4, u_5 e u_6 versus distância axial ϵ , nos tempos $\varphi = 0,05$ e $\varphi = 0,10$. Todas as grandezas são adimensionais	73
Figura 4.3 - Perfis de concentração do soluto ϕ em diferentes raios u_1, u_2, u_3, u_4, u_5 e u_6 versus distância axial ϵ , nos tempos $\varphi = 0,15$ e $\varphi = 0,20$. Todas as grandezas são adimensionais.	74
Figura 4.4 - Perfis de concentração do soluto ϕ em diferentes raios $u_1, u_2, u_3, u_4,$	

u_5 e u_6 versus distância axial ϵ , nos tempos $\varphi = 0,25$ e $\varphi = 0,30$. Todas as grandezas são adimensionais 75

Figura 4.5 - Perfis de concentração do soluto ϕ em diferentes raios u_1, u_2, u_3, u_4, u_5 e u_6 versus distância axial ϵ , nos tempos $\varphi = 0,35$ e $\varphi = 0,40$. Todas as grandezas são adimensionais 76

Figura 4.6 - Perfis de concentração do soluto ϕ em diferentes raios u_1, u_2, u_3, u_4, u_5 e u_6 versus distância axial ϵ , nos tempos $\varphi = 0,45$ e $\varphi = 0,60$. Todas as grandezas são adimensionais 77

Figura 4.7 - Perfis de concentração do soluto ϕ em diferentes raios u_1, u_2, u_3, u_4, u_5 e u_6 versus distância axial ϵ , nos tempos $\varphi = 0,70$ e $\varphi = 0,80$. Todas as grandezas são adimensionais 78

Figura 4.8 - Perfis de concentração do soluto ϕ em diferentes raios u_1, u_2, u_3, u_4, u_5 e u_6 versus distância axial ϵ , nos tempos $\varphi = 0,90$ e $\varphi = 1,00$. Todas as grandezas são adimensionais 79

Figura 4.9 – Perfis de concentração de soluto em regime permanente em relação à coordenada axial \square para diferentes raios $u=0,00; 0,20; 0,40; 0,60; 0,80; 1,00$. 80

Figura 4.10 – Perfil de concentração de permeado \square_p ao longo da membrana em relação ao tempo φ . Todas as grandezas são adimensionais. 82

Figura 4.11 - Comparação entre a solução numérica e os dados experimentais para a concentração do soluto de permeado em função do tempo das enzimas α e β amilase. Todas as grandezas são adimensionais. 84

LISTA DE SIMBOLOS

As dimensões são dadas em termos de massa (M), de comprimento (L), de tempo (t), de temperatura (T) e adimensionais (-)

a	Coeficiente angular da forma linearizada das equações de declínio de fluxo de permeado	(-)
a_p	Diâmetro médio da partícula	(L)
b	Coeficiente linear da forma linearizada das equações de declínio de fluxo de permeado	(-)
c	Concentração de partículas em membranas planas	(ML ⁻³)
c_g	Concentração de partículas no bolo em membranas planas	(ML ⁻³)
c_o	Concentração de alimentação em membranas planas	(ML ⁻³)
C_0	Concentração mássica da espécie A em $z = 0$	(ML ⁻³)
C_∞	Concentração mássica da espécie A na parede externa do cilindro	(ML ⁻³)
C_A	Concentração mássica da espécie A	(ML ⁻³)
C_{Nr}	Concentração mássica da espécie A na parede interna do cilindro	(ML ⁻³)
C_b	Concentração da solução global	(ML ⁻³)
C_f	Concentração na camada de fouling	(ML ⁻³)
$D_{A,B}$	Difusividade binária para o sistema A-B	(L ² t ⁻¹)
f'	Fração de agregados de proteína presentes na solução	(-)
H	Altura da membrana plana ou distancia entre duas placas planas	(L)

J	Fluxo de partículas	(Mt^{-1})
J_b	Fluxo de filtrado dentro da área bloqueada	(Mt^{-1})
k	Constante de Boltzmann	$(\text{ML}^2\text{t}^2\text{T}^{-1})$
L	Comprimento total da membrana	(L)
n	Viscosidade do líquido permeado	$(\text{ML}^{-1}\text{t}^{-1})$
N_{FC}	Numero de filtração crítica	$(-)$
p	Constante de tensão de rendimento compressivo	$(-)$
P	Pressão aplicada	(ML^{-2})
P_0	Pressão do fluxo de alimentação	(ML^{-2})
P_c	Pressão crítica	(ML^{-2})
P_{atm}	Pressão atmosférica	(ML^{-2})
P_p	Pressão do filtrado	(ML^{-2})
P_y	Tensão de rendimento compressivo	(ML^{-2})
q	Constante de tensão de rendimento compressivo	$(-)$
$Q_{blocked}$	Taxa de fluxo através de poros fechados	$(\text{L}^3\text{t}^{-1})$
Q_{open}	Taxa de fluxo através de poros abertos	$(\text{L}^3\text{t}^{-1})$
Q_u	Taxa de fluxo de permeado	$(\text{L}^3\text{t}^{-1})$
Q	Taxa de fluxo de permeado	$(\text{L}^3\text{t}^{-1})$
r	$= \sqrt{x^2 + y^2} =$ Coordenada radial em coordenadas cilíndricas	(L)
r_c	Resistência específica do bolo	(LM^{-1})

r_A	Taxa mássica de produção da espécie A por uma reação química homogênea	$(\text{Mt}^{-1}\text{L}^{-3})$
r_p	Raio do poro da membrana	(L)
R	Raio da membrana cilíndrica	(L)
R'	Resistência específica da camada de proteína	(LM^{-1})
R_{bm}	Resistência da membrana bloqueada	(L^{-1})
R_c	Resistência específica do bolo	(LM^{-1})
R_{eq}	Resistência do bolo no regime permanente	(L^{-1})
R_m	Resistência da membrana limpa	(L^{-1})
R_p	Resistencia da camada de proteína	(L^{-1})
t	Tempo	(t)
t_{ss}	Tempo para o sistema atingir o regime permanente	(t)
T	Temperatura absoluta	(T)
u	$u = (r/R)^2 =$ Coordenada radial em coordenadas cilíndricas adimensional	$(-)$
u_0	Velocidade axial do fluido de alimentação	(Lt^{-1})
u_x	Fluxo longitudinal da membrana plana	(Mt^{-1})
u_y	Fluxo transversal da membrana plana	(Mt^{-1})
v	Fluxo médio de permeado no tempo t na região de não equilíbrio	(Mt^{-1})
v_{const}	Fluxo constante de permeado no regime estacionário	(Mt^{-1})

v_{eq}	Fluxo de permeado no regime permanente	(Mt ⁻¹)
v	Volume de solido removido da camada de bolo pelo fluxo líquido da alimentação por unidade de área da membrana por unidade de tempo.	(Lt ⁻¹)
v_{medio}	Fluxo médio de permeado no tempo t em toda a membrana	(Mt ⁻¹)
v_r	Componente da velocidade mássica relativa ao eixo coordenado r fixo	(Lt ⁻¹)
$v_{z,max}$	Velocidade axial máxima ao longo da membrana cilíndrica	(Lt ⁻¹)
v_z	Componente da velocidade mássica relativa ao eixo coordenado z fixo	(Lt ⁻¹)
v_θ	Componente da velocidade mássica relativa ao eixo coordenado θ fixo	(Lt ⁻¹)
V	Volume acumulado de filtrado	(L ³)
V	Volume de filtrado	(L ⁻³)
w_A	Fração mássica da espécie A	(—)
x	Posição longitudinal da membrana	(L)
X	Distancia da região da frente de equilíbrio no tempo t em relação à seção de entrada da membrana.	(L)
y	Posição transversal entre a superfície da membrana até a metade da distancia entre duas placas planas	(L)
y_{cake}	Distância da superfície da membrana ao bolo	(L)
z	Coordenada axial em coordenadas cilíndricas	(L)

Letras gregas

ϕ	$\phi = C_A/C_0$ = Concentração mássica da espécie A adimensional	(–)
$\dot{\phi}_u$	$\dot{\phi}_u = \partial\phi/\partial u$ = Primeira derivada de ϕ em relação à variável u	(–)
$\ddot{\phi}_u$	$\ddot{\phi}_u = \partial^2\phi/\partial u^2$ = Segunda derivada de ϕ em relação à variável u	(–)
$\dot{\phi}_\epsilon$	$\dot{\phi}_\epsilon = \partial\phi/\partial \epsilon$ = Primeira derivada de ϕ em relação à variável ϵ	(–)
ϕ_{Nr}	$\phi_{Nr} = C_A/C_{Nr}$ = Concentração mássica da espécie A adimensional na parede interna do cilindro	(–)
ϕ_p	Concentração mássica da espécie A no permeado.	
ϕ	Fração volumétrica	(–)
ϕ_0	Fração volumétrica do líquido da alimentação	(–)
ϕ_∞	Fração volumétrica máxima na superfície da membrana	(–)
ϕ_{gel}	Fração volumétrica no ponto gel	(–)
ϕ_m	Fração volumétrica da superfície da membrana	(–)
ϕ_t	Fração volumétrica do topo da superfície do bolo	(–)
Δp	Pressão transmembranar	(MLt ²)
α	Taxa de bloqueio do poro	(L ³ t ⁻¹)
α'_{in}	Volume de incrustantes no interior dos poros por unidade de massa de soluto filtrado	(L ³ M ⁻¹)
β	Coeficiente de proporcionalidade das equações dos modelos de declínio de fluxo	(–)
γ	Tensão de cisalhamento	(MLt ²)

δ	Espessura do bolo	(L)
δ_{eq}	Espessura do bolo no regime permanente	(L)
δ_m	Espessura da membrana	(L)
ε	Porosidade do bolo	(-)
η	Viscosidade do líquido permeado	(MLt ⁻¹)
θ	$\text{arctg}(y/x)$ = ângulo em coordenadas cilíndricas	(-)
μ	Viscosidade dinâmica	(MLt ⁻¹)
ρ	Densidade do fluido	(ML ⁻³)
τ	Tempo total de filtração	(t)
φ	$\varphi = t/\tau$ = tempo adimensional	(-)
ϵ	$\epsilon = z/L$ = Concentração axial em coordenada cilíndricas adimensional	(-)

CAPÍTULO 1
INTRODUÇÃO

1 – INTRODUÇÃO

Uma membrana é, basicamente, uma barreira que separa duas fases e que restringe, total ou parcialmente, o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases.

Para que ocorra o transporte de uma espécie químicas através de uma membrana é necessária a existência de uma força motriz, por exemplo, o gradiente de potencial químico e/ou o gradiente de potencial elétrico agindo sobre esta membrana.

Como os processos com membranas são, em sua grande maioria, atérmicos, o gradiente de potencial químico pode ser expresso, apenas, em termos do gradiente de pressão e de concentração.

As vantagens deste processo de separação em relação outros processos de separação, tais como destilação, extração e absorção são:

- a) Economia de energia: os processos de separação por membrana, em sua grande maioria, promovem a separação sem que ocorra mudança de fase. Neste sentido são processos energeticamente favoráveis;
- b) Seletividade: em algumas aplicações estes processos se apresentam como a única alternativa técnica de separação por serem mais seletivos que os outros. No entanto, na maioria dos casos, processos combinados, envolvendo processos clássicos e processos com membranas, cada qual atuando onde é mais eficiente, tem se mostrado como a opção mais econômica e vantajosa de separação;
- c) Separação de compostos que podem alterar suas propriedades químicas ou físicas quando submetidos a temperaturas superiores a temperatura ambiente: os processos de separação por membrana, em geral, são operados à temperatura ambiente e, por isso, são indicados para compostos com estas características. Por este motivo eles têm sido amplamente empregados na indústria farmacêutica e de alimentos e, mais recentemente, como uma alternativa na purificação de produtos ou recuperação de células em biotecnologia;

d) Simplicidade de operação e escalonamento: ao contrário da maioria dos processos de separação, os processos de separação por membrana apresentam, ainda, a vantagem de serem extremamente simples do ponto de vista operacional e em termos de escalonamento (*scale up*). Os sistemas são modulares e os dados para o dimensionamento de uma planta podem ser obtidos a partir de equipamentos pilotos operando com módulos de membrana de mesma dimensão daqueles utilizados industrialmente. Além disso, a operação dos equipamentos com membranas é simples e não intensiva em termos de mão de obra.

Devido às vantagens acima descritas, o processo de filtração tangencial com membranas cilíndricas tem sido largamente adotado por diferentes indústrias tais como as indústrias de alimentos, química, petroquímica, farmacêutica e de cosméticos.

Os processos que utilizam filtração tangencial com membranas cilíndricas são, por exemplo: purificação de água, clarificação de vinhos, sucos de frutas e vinagre, remoção de levedura de cerveja, separação de bactérias e da gordura do leite, processamento de tintas e derivados do petróleo.

O potencial de expansão do uso de membranas abrange outros setores como óleos comestíveis, tratamento de água e concentração e recuperação de bioprodutos.

Conforme o tamanho da partícula que se deseja separar, existem várias classes de filtração tangencial tais como microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração.

O maior obstáculo inerente ao processo de separação por membranas está no declínio do fluxo de permeado ou fluxo transmembranar que ocorre devido ao acúmulo e à incrustação de partículas na superfície permeável da membrana.

Um extenso estudo dos fenômenos de transporte é necessário para melhor entendimento dos mecanismos de transferência de massa que ocorrem durante fenômeno de incrustação sobre a superfície permeável da membrana.

Vários trabalhos sobre a filtração tangencial com membranas são encontrados na literatura com estudos teóricos (modelagem e simulação) ou experimentais.

Assim, neste trabalho, foi realizada a modelagem e simulação do processo de separação de espécies químicas por membrana cilíndrica operando em regime estacionário

e transiente, dando ênfase no perfil de concentração de enzimas. Para isto, realizaram-se os seguintes estudos:

- a) Estudo das resistências do processo de separação por membrana através de modelos numéricos utilizando modelagem e simulação computacional;
- b) Avaliação do modelo para o perfil de concentração para a enzima alfa e beta amilase;
- c) Comparação entre o fluxo de permeado e o perfil de concentração da simulação (resultados teóricos) com os dados experimentais já obtidos por pesquisadores do Grupo de Pesquisa em Biotecnologia e Meio Ambiente (GPBIOMA/UFS).

No próximo capítulo é apresentada a revisão da literatura, dando ênfase aos estudos sobre processos de separação por membranas porosas cilíndricas em processos de filtração tangencial, especificamente no tocante a modelagem e simulação.

No capítulo 3 é apresentada a metodologia utilizada neste trabalho para a realização da modelagem, visando atingir os objetivos propostos. Nos dois capítulos subsequentes são descritos os resultados e as conclusões obtidas, com base nos estudos já realizados e na literatura estudada.

O último capítulo apresenta as referências bibliográficas que serviram de base para a estruturação deste trabalho.

CAPÍTULO 2

REVISÃO DA LITERATURA

2 - REVISÃO DA LITERATURA

2.1 - PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANA

A tecnologia de membranas tem se desenvolvido bastante nas últimas décadas e suas aplicações têm se expandido em vários setores industriais: químico, petroquímico, mineral, metalúrgico, farmacêutico, alimentício, tratamento de águas residuais, etc.

A separação por membranas compete com outros métodos de separação, tais como a adsorção seletiva, absorção, extração por solventes, destilação, cristalização e outras técnicas.

A diferença entre o processo de separação por membranas e outras técnicas de separação é a provisão da fase da membrana, que é geralmente definida como uma barreira seletiva entre duas fases e normalmente se refere a membranas sintéticas (MULDER, 1996).

Quando a superfície porosa da membrana é colocada entre duas fases, a existência de uma força motriz propicia o fluxo de solvente e/ou do soluto. Esta força motriz pode estar associada à diferença de concentração, pressão, potencial elétrico e temperatura.

Nas operações governadas por diferenças de pressão, tais como a filtração clássica, a microfiltração e a ultrafiltração, a separação das partículas e macromoléculas ocorre em função de suas dimensões e/ou de suas massas molares médias.

Já na nanofiltração e osmose reversa, pequenas moléculas são separadas também em função de um mecanismo de solução-difusão no material da membrana. Entretanto, em todos os casos, ocorrem sempre interações entre o material da membrana e o soluto (MOURA *et al.*, 2007).

Em função da morfologia da membrana e do tipo de força motriz empregada, o transporte das diferentes espécies através da membrana pode ocorrer tanto pelo mecanismo de convecção, como pelo mecanismo de difusão.

A convecção e a difusão são fenômenos que contribuem para o transporte de espécies químicas (soluto) em um determinado meio (solvente) como consequência do movimento do meio.

A difusão ocorre devido às interações moleculares entre a espécie química e o meio, enquanto que a convecção é o transporte de espécies químicas devido ao movimento do meio ou suspensão em que a espécie química se encontra.

Do ponto de vista morfológico as membranas podem ser divididas em duas grandes categorias: densas e porosas.

A membrana é denominada densa quando, durante o transporte dos componentes que atravessam a membrana, ocorre a dissolução e/ou difusão através do material que constitui a membrana; por exemplo, membranas de nanofiltração ou de osmose reversa.

A membrana é denominada porosa quando o transporte dos componentes que atravessam a membrana ocorre em uma fase fluida contínua que preenche os poros da membrana; por exemplo, membranas de microfiltração e de ultrafiltração.

Quando uma membrana apresenta as duas morfologias, uma parte densa e uma parte porosa são necessárias estender a classificação considerando o tipo de transporte predominante e a característica de sua seção transversal.

Desta forma, quando uma membrana possui uma fina camada densa sustentada por uma estrutura porosa, também pode ser considerada como uma membrana densa, pois o principal mecanismo é a dissolução e/ou difusão no material em uma fina camada superficial da membrana.

Devido à variação na densidade ao longo da seção transversal da membrana a mesma é descrita como assimétrica ou, de modo mais geral, anisotrópica.

Então, quando uma membrana possui uma fina camada densa sustentada por uma estrutura porosa, é descrita como uma membrana anisotrópica densa. Os filmes de embalagens, por outro lado, são classificados como membranas simétricas densas (PORTER, 1990).

A classificação das membranas também faz distinção do material de que é constituída a seção transversal da membrana, ou seja, o filme superficial denso e a parte porosa.

Caso o filme superficial denso e a parte porosa forem de um mesmo material a membrana é dita integral, se forem de materiais diferentes é denominada composta.

As membranas sintéticas comerciais são produzidas a partir de duas classes distintas de material: os polímeros, na sua grande maioria materiais orgânicos, e os inorgânicos, como metais e cerâmicos.

Normalmente as membranas de natureza orgânica apresentam menor custo de produção do que as inorgânicas. No entanto, estas últimas apresentam uma maior vida útil e permitem limpezas mais eficientes.

O desempenho de separação das membranas é afetado pela sua composição, temperatura, pressão, vazão de alimentação e interações entre os componentes da suspensão e a superfície da membrana (LIN *et al.*, 1997).

Suas principais características estão relacionadas ao perfil de tamanho dos poros (usualmente o diâmetro dos poros ou equivalente), densidade dos poros (número de poros por unidade de área de superfície da membrana) e porosidade, que é a fração de volume não ocupado pela própria membrana.

Outras características importantes são a rejeição da membrana em relação a determinados solutos, os fluxos de permeado, a resistência a temperaturas elevadas e, solventes e pressões utilizadas.

As membranas industriais podem ser classificadas em várias categorias com base na pressão a ser utilizada e na massa molar dos solutos a serem separados.

A microfiltração utiliza pressões inferiores a 0,2 MPa e separa moléculas entre 0,025 e 10 μm .

A ultrafiltração utiliza pressões acima de 1,0 MPa e geralmente separa partículas de peso molecular entre 1 e 300 KDa.

A nanofiltração utiliza pressões entre 1 e 4 MPa e separa partículas de massa molar entre 350 e 1000 Da.

A osmose reversa utiliza pressões entre 4 e 10 MPa e concentra partículas com massa molar de corte menor que 350 Da (SNAPE e NAKAJIMA, 1996).

2.1.1 - Microfiltração

A microfiltração é o processo de separação com membranas mais próximo da filtração clássica. Utiliza membranas porosas com poros na faixa entre 0,1 e 10 μm (100 e 10000 nm), sendo, portanto processos indicados para a retenção de materiais em suspensão e emulsão.

Como as membranas de microfiltração são relativamente abertas, as pressões transmembranar empregadas como força motriz para o transporte são pequenas, não ultrapassando 3 bar.

Na microfiltração, o solvente e todo o material solúvel permeiam a membrana. Apenas o material em suspensão é retido (PORTER, 1990).

A primeira grande aplicação de membranas de microfiltração foi para testes biológicos de água. Esta continua a ser uma aplicação importante em laboratório de microbiologia e biotecnologia.

Uma série de outros materiais com melhores propriedades mecânicas e estabilidade química foram desenvolvidos para o uso em membranas. Estes incluem poliacrilonitrilo-poli (cloreto de vinilo) copolímeros, poli (fluoreto de vinilideno), polissulfona, triacetato de celulose, e vários nylons.

Muitas vezes, a membrana é constituída por várias camadas: um pré-filtro exterior recebe a suspensão a ser filtrada, seguido por um filtro de membrana mais fina (PORTER, 1990).

2.1.2 - Ultrafiltração

A ultrafiltração é o processo que utiliza uma membrana fina porosa para separar a água e microsolutos de macromoléculas e colóides. O diâmetro médio dos poros da membrana está entre 10 a 1000 \AA .

As membranas de ultrafiltração em geral possuem uma camada superficial finamente porosa ou pele apoiada em um substrato microporoso muito mais aberto. A camada superficial finamente porosa realiza a separação, o substrato microporoso fornece resistência mecânica.

A rejeição de membranas de ultrafiltração é normalmente caracterizada pelo peso molecular do soluto, mas vários outros fatores afetam a permeação através dessas membranas. Um exemplo importante é a forma da molécula.

Quando as medidas de retenção da membrana são realizadas com moléculas lineares, nas moléculas solúveis em água como povidextrans, poli (etileno glicol) ou poli (vinil pirrolidona), a medida de rejeição é muito menor do que a rejeição medida para as proteínas com o mesmo peso molecular (PORTER, 1990).

2.2 - APLICAÇÕES

A maior parte dos processos envolvendo membranas são essencialmente utilizados para bioseparações, com grande interesse em aplicações cuja força motriz é a pressão, usada principalmente em ultrafiltração, microfiltração, e filtração de vírus (Tabela 2.1) (VAN REIS e ZYDNEY, 2007).

A osmose reversa é usada extensivamente na produção de água da alta qualidade (WFI = água para a injeção em hospitais).

As membranas do Ultrafiltração têm tamanhos do poro entre 1 e 20 nm e são projetadas promover uma retenção elevada das proteínas e das outras macromoléculas.

As membranas do ultrafiltração podem ser usadas para a purificação da proteína usando um processo conhecido como a filtração do fluxo tangencial de elevado desempenho (HPTFF).

As membranas de microfiltração têm um tamanho do poro entre 0.05 e 10 μm e são projetadas para reter células e restos de células ao permitir que as proteínas e os solutos menores passem no filtrado.

As membranas projetadas especificamente para a filtração de vírus têm um tamanho do poro entre 20 e 70 nanômetros (VAN REIS e ZYDNEY, 2007).

As membranas de filtração do vírus ocasionalmente (mas incorretamente) são referidas na literatura como membranas nanofiltração baseadas em seu tamanho do poro de 20-70 nm.

Tabela 2.1. Comparação entre as características de remoção dos diferentes tipos de processos de membrana impulsionados por pressão.

	Microfiltração	Filtração de vírus	Ultrafiltração	Nanofiltração	Osmose reversa
Componentes do retentado	Células intactas, restos de células e bactérias	Vírus	Proteínas	Íons bivalentes, aminoácidos, antibióticos	Aminoácidos, açúcares e sais
Componentes do permeado	Colóides, vírus, proteínas e sais	Proteínas	Aminoácidos	Sais, água	Água

Fonte: (VAN REIS e ZYDNEY, 2007).

A nanofiltração é definida corretamente como um processo que separa sais solventes, monovalentes, e produtos orgânicos pequenos dos íons bivalente das espécies maiores, conforme mostrado na Tabela 2.1.

Os filtros de profundidade não são considerados tipicamente como membranas, uma vez que retêm os componentes-chave ao longo de toda a estrutura porosa.

As taxas de remoção são determinadas por mecanismos adsorptivos e baseados no tamanho da partícula para que haja retenção.

A filtração do fluxo normal, igualmente referida como o fluxo ou a filtração direta do *dead-end*, é usada primeiramente para os sistemas em que os componentes retidos estão em concentração muito baixa na alimentação.

Os dispositivos em grande escala de ultrafiltração usam a filtração por fluxo tangencial em que o fluxo da alimentação está paralelo a membrana e perpendicular ao fluxo do filtrado.

O fluxo tangencial permite que a espécie retida seja varrida ao longo da superfície da membrana para fora do dispositivo, aumentando significativamente o fluxo do processo comparado àquele obtido na filtração do fluxo normal (VAN REIS e ZYDNEY, 2007).

A hemodiálise é o processo de filtração artificial do sangue usada para tratar a falhas crônicas de funcionamento dos rins, é o maior mercado para as membranas com o uso atual superior a $50 \cdot 10^6 \text{ m}^2$ de membrana por ano.

A remoção do soluto na hemodiálise é feito por difusão, em contraste ao transporte convectivo que domina o processo de filtração por membrana impulsionada por pressão.

O plasmaforese é o processo de separação do plasma do sangue e remoção dos micróbios patogênicos em circulação no sangue, é muito estreitamente relacionado ao Microfiltração de fluxo tangencial (VAN REIS e ZYDNEY, 2007).

Lopes *et al.* (2009) estudaram a obtenção de um extrato de bromelina pura do suco do *Ananas comosus* (abacaxi), por processos de separação por membranas objetivando a padronização da composição e buscando manter 100% da atividade proteolítica.

O experimento de Lopes *et al.* (2009) foi realizado através de um planejamento experimental do tipo 2^2 para estudar a influência do pH e da pressão transmembranar sobre a recuperação da atividade por micro-filtração usando uma membrana plana.

Em uma das etapas do experimento, o extrato concentrado de bromelina foi purificado por ultrafiltração, usando uma membrana de ultrafiltração com diâmetro de corte de 10 kDa.

Este processo contribuiu para a eliminação de sais, glicosídeos, substâncias de baixo peso molecular (abaixo de 10 kDa) e uma parte do teor de água.

Assim, o volume total foi reduzido em 10 vezes após o processo de ultrafiltração, mas a atividade proteolítica foi 100% recuperada e a enzima foi concentrada.

A eletroforese via SDS-PAGE mostrou que o ultra-filtrado teve alta pureza e determinou um peso molecular de 24,5 kDa para a bromelina da polpa do *Ananas comosus*.

2.3 - FILTRAÇÃO TANGENCIAL

A filtração tangencial possui grande eficiência no processo de remoção de partículas que, de acordo com o diâmetro médio ou peso molecular das partículas removidas podem ser de microfiltração, ultrafiltração ou nanofiltração.

Nos processos de filtração tangencial, a pressão impulsiona somente parte da suspensão através da membrana, enquanto que a outra parte do produto flui tangencialmente à superfície da membrana.

A separação de partículas de espécies distintas ocorre espontaneamente em função de seus tamanhos, independentemente da temperatura e da densidade do material a separar (RIPPERGER e ALTAMANN, 2002).

Durante a filtração tangencial, partículas dentro do fluxo de alimentação são convectivamente dirigidas à superfície da membrana onde elas se acumulam, enquanto que o movimento difusivo de partículas causa um transporte dessas partículas, oposto ao transporte convectivo do escoamento de filtrado (permeado).

O acúmulo de partículas próximas a superfície da membrana é conhecida como concentração de polarização.

A concentração de polarização é um fenômeno inerente a membrana que provoca um aumento adicional na resistência hidráulica para o fluxo de permeado e, conseqüentemente, o declínio do fluxo com o tempo.

Um melhor conhecimento da formação da camada e da deposição de partículas na membrana poderia resultar em um uso econômico da filtração tangencial em muitas aplicações técnicas (RIPPERGER e ALTMANN, 2002).

A concentração de soluto na região adjacente a membrana varia do valor da concentração na superfície da membrana, representada por C_{Nr} , até a concentração de alimentação, representada por C_0 .

A distância entre os valores de C_{Nr} e de C_0 é caracterizada como a espessura da camada limite de concentração, representada por δ , como ilustrado na Figura 2.1 (ZEMAN e ZYDNEY, 1996).

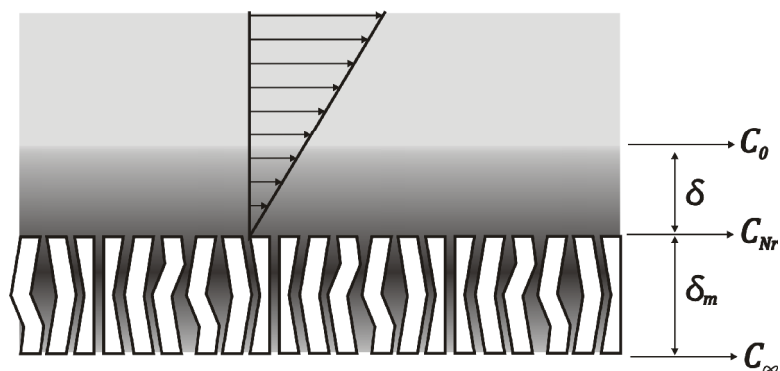


Figura 2.1 – Ilustração do fluxo na superfície da membrana.

2.4 – DINÂMICA DO FLUXO DE PERMEADO

O fluxo de água pura nas membranas de microfiltração e de ultrafiltração é frequentemente muito alto, no entanto, quando as membranas são usadas com distintas soluções macromoleculares ou coloidais, o fluxo cai dentro de poucos segundos ocasionado principalmente pela obstrução dos poros.

Após a obstrução dos poros ocorre a formação de uma camada mais densa de partículas chamada bolo, formando uma segunda etapa da filtração onde o declínio do fluxo ocorre de maneira mais gradual até se estabilizar com o tempo.

A incrustação ocasiona o fenômeno denominado de *fouling* que é definido como a deposição de material sólido na superfície interna da membrana consolidada ao longo do tempo de uso da mesma.

Esta camada de incrustação pode ter sua espessura diminuída ou controlada pela alta turbulência do fluxo de alimentação, pela limpeza regular da membrana entre os ciclos de uso e pelo uso de material da membrana que minimize a aderência de incrustante na sua superfície.

As incrustações são geralmente reversíveis, no entanto, incrustações internas causadas pela penetração de matéria sólida no poro da membrana, que resulta na constrição dos poros, são geralmente irreversíveis.

Caso o ciclo de limpeza regular for repetido muitas vezes, em decorrência das incrustações irreversíveis, o fluxo da membrana após a limpeza, eventualmente, não retorna ao seu valor original, quando a membrana ainda estava em seu primeiro ciclo de uso.

Ainda não estão muito claro como os parâmetros básicos, tais como taxas de cisalhamento, pressão e tamanho de partícula, afetam o processo de incrustação em filtração de fluxo cruzado.

O conhecimento dos mecanismos de incrustações e a apresentação de dados quantitativos do processo de *fouling* permanecem como grandes desafios no estudo dos fatores que afetam a eficiência das membranas.

Wakeman (1994) conduziu um experimento em que o processo dinâmico de incrustações na membrana de microfiltração tangencial foi visualmente observado. Ele descobriu que existe uma região de equilíbrio no canal de filtração tangencial e observou que a frente da região de equilíbrio avança do início até o final do canal.

Os primeiros trabalhos sobre as teorias do *fouling* da membrana incluem o desenvolvimento de modelos de formação e de bloqueio dos poros (HERMIA, 1982; DAVIS, 1992).

Esses modelos prevêem um fluxo em contínuo declínio com o fluxo final zero e, portanto, só é aplicável a filtração direta (DAVIS, 1992).

Na filtração tangencial, o *fouling* é fortemente influenciado pela tensão de cisalhamento. Uma das diferenças mais significativa entre processos de filtração tangencial e de filtração direta é que existe um fluxo de permeado não-nulo final de filtração tangencial.

Somente os modelos de bloqueio dos poros como os modelos de formação do bolo não são capazes de descrever o efeito da tensão de cisalhamento no *fouling* de membrana (SONG, 1998).

Mesmo com tais limitações, os modelos de bloqueio dos poros e de formação do bolo são frequentemente utilizados e correlacionados aos dados experimentais de filtração tangencial (TRACEY e DAVIS, 1994; KELLY e ZYDNEY, 1995).

Stamatakis e Tien (1993) desenvolveram um modelo baseado no conceito de aderência de partícula. O argumento principal em seu trabalho é de que apenas uma fração das partículas que passa pela superfície da membrana poderia ser depositada em sua superfície.

Esta fração de partículas depositadas foi estimada a partir do balanço de forças e análise de probabilidade, assim, eles foram capazes de calcular o acúmulo das partículas retidas na superfície da membrana e prever o fluxo dependente do tempo.

Romero e Davis (1990) notaram que a dinâmica da incrustação de filtração de fluxo cruzado pode ser mais bem descrita dividindo-se o todo em duas regiões distintas: regiões de equilíbrio e de não-equilíbrio.

A curva típica de fluxo versus tempo de ultrafiltração e de microfiltração, conforme mostrado na Figura 2.2, começa com uma rápida queda inicial do fluxo de filtração de água pura (I), seguida por uma longa diminuição gradual do fluxo (II), e termina com um fluxo em estado estacionário (III).

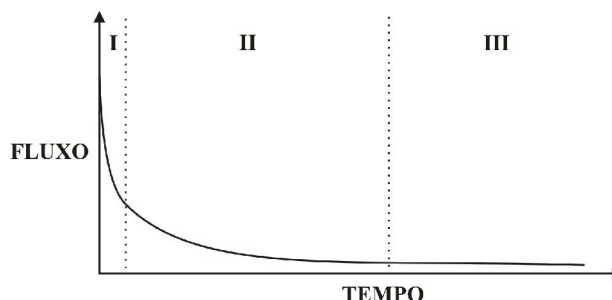


Figura 2.2 - Representação esquemática das três fases de declínio de fluxo

O declínio no fluxo de filtração por membranas é o resultado do desenvolvimento de uma camada de resistência, que pode ser elucidada em termos de obstrução dos poros e formação do bolo, respectivamente.

O bloqueio dos poros e a formação do bolo podem ser considerados como dois mecanismos essenciais para *fouling* da membrana.

Outros fatores tais como de adsorção de solutos, constrição dos poros e as mudanças nas características da camada do bolo, podem afetar o *fouling* reforçando um ou ambos os mecanismos essenciais.

A queda inicialmente rápida do fluxo de água pura na filtração é atribuída ao bloqueio dos poros da membrana.

Os poros são mais susceptíveis de serem parcialmente bloqueados e o grau de bloqueio de poros depende da forma e do tamanho relativo entre as partículas e os poros.

O bloqueio dos poros é mais completo quando as partículas e poros possuem forma e tamanho semelhantes (BELFORT e ZYDNEY, 1994).

A diminuição do fluxo após o bloqueio dos poros é influenciado pela formação e crescimento da camada de bolo sobre a superfície de membrana criando uma resistência adicional ao fluxo de permeado.

Conseqüentemente, o fluxo de permeado continua a diminuir com o tempo. Há um equilíbrio na espessura da camada de bolo na filtração tangencial com um determinado conjunto de parâmetros.

Caso haja aumento na pressão, a camada de bolo aumenta com a pressão exercida por uma camada mais grossa de bolo que é necessária para absorver a maior pressão (SONG, 1998a).

O fluxo alcançará um estado estacionário quando o bolo crescer e atingir com a espessura de equilíbrio.

Em um estudo recente, Song e Elimelech (1995) encontraram que a pressão aplicada deve ser superior a um limiar (pressão crítica), a fim de manter as partículas na superfície da membrana.

Se a pressão for menor que a pressão crítica, as partículas trazidas à superfície da membrana pelo fluxo de permeado serão transportadas de volta para a suspensão por difusão e serão conduzidas pelo fluxo para fora do filtro.

A causa fundamental para a *fouling* da membrana é o não-equilíbrio da operação de ultrafiltração e microfiltração, onde a pressão aplicada é superior à pressão crítica.

Nenhum *fouling* foi experimentalmente observado quando o processo foi operado abaixo do fluxo crítico. Esta constatação experimental pode, pelo menos, ser verificada qualitativamente como a teoria de Song e Elimelech (1995).

Em uma filtração tangencial, além de um determinado conjunto de parâmetros, as condições de contorno na seção inicial como a concentração inicial de partículas fazem com que a camada de bolo fique restrita a uma espessura limitada.

O equilíbrio é atingido em primeiro lugar na seção inicial do canal de filtração e a região de equilíbrio se expandiu ao longo do canal até a jusante.

Enquanto a espessura permanece constante na região de equilíbrio, a espessura da camada de bolo na região de não- equilíbrio cresce com o tempo. A operação de filtração atinge o estado estacionário, quando a região de equilíbrio se expandir até a jusante.

2.5 - TAXA DE DEPOSIÇÃO DE PARTÍCULAS

Uma vez que o bloqueio dos poros e a formação do bolo dependem da deposição de partículas na superfície da membrana, a estimativa precisa da taxa de deposição de partículas é essencial para a modelagem do processo de *fouling*.

Na filtração direta ou *dead-end*, todas as partículas trazidas à superfície da membrana pelo fluxo de permeado acabarão sendo depositadas na superfície. Na filtração tangencial, no entanto, apenas uma fração das partículas trazidas à superfície depositam sobre a superfície da membrana.

Esses tratamentos podem descrever empiricamente a cinética de deposição em alguma fase ou podem ajustar algumas observações experimentais, mas nenhuma é convincente o suficiente para retratar corretamente o processo de acumulação.

De fato, há regiões tanto de equilíbrio como de não equilíbrio em uma filtração tangencial e o acúmulo de partículas nestas duas regiões é completamente diferente.

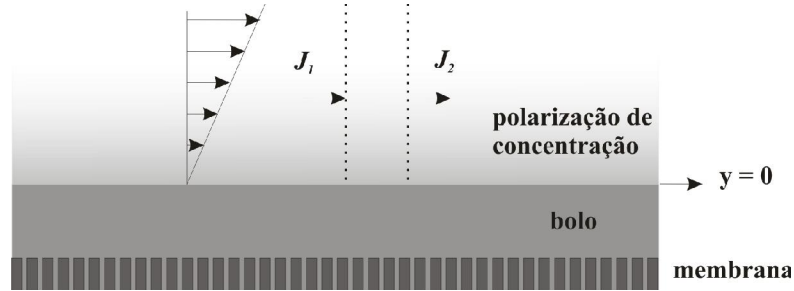


Figura 2.3 – Ilustração do fluxo na camada de polarização por concentração.

No elemento de volume definido pelas linhas tracejadas fluxo de partículas na entrada do volume de controle J_1 é sempre igual ao fluxo tangencial na saída do volume de controle J_2 . o balanço de massa das partículas, conforme Figura 2.3..

Portanto, a distribuição da concentração de partículas acima do bolo pode ser descrito por uma equação unidimensional de difusão convectiva representada por:

$$v \frac{dc}{dy} + D_{A,B} \frac{d^2c}{dy^2} = 0 \quad (2.01)$$

onde c é a concentração de partículas, v o fluxo de permeado, D o coeficiente de difusão das partículas, e y a distância da superfície da membrana ou do bolo. As condições de contorno são:

$$c = c_g \quad y = 0 \quad (2.02)$$

$$c = c_0 \quad y = \infty \quad (2.03)$$

onde c_g e c_0 são a concentração de partículas no bolo e na suspensão de alimentação, respectivamente.

Integrando a Equação 2.01 duas vezes com o limite das condições apresentadas nas Equações 2.02 e 2.03, os resultados da distribuição da concentração de polarização são:

$$c = (c_g - c_0)e^{-(v/D)y} + c_0 \quad (2.04)$$

E a taxa de deposição de partículas é constante e dada por:

$$q = vc + D_{A,B} \frac{dc}{dy} = v[c + (c_0 - c_g)e^{-(v/D)y}] = vc_0 \quad (2.05)$$

A Equação 2.05 mostra que a taxa de deposição de partículas na filtração tangencial é constante e igual ao produto do fluxo de permeado pela concentração de partículas de alimentação em qualquer distância y .

2.6 - MODELOS DE *FOULING* CLÁSSICOS

Os dados do declínio do fluxo são analisados usando um dos modelos clássicos da filtração: bloqueio padrão do poro, bloqueio intermediário do poro, constrição do poro, e filtração do bolo.

As equações de governo para a taxa de fluxo do filtrado (Q) durante a operação a pressão constante e a pressão transmembranar durante a operação de fluxo constante são sumariados na Tabela 2.2.

Os resultados são expressos nos termos do tempo de filtração (t) e o volume acumulado de filtrado (V).

As formas linearizadas são convenientes para a análise dos dados e identificação do modelo. Em cada caso, considera-se que a taxa de incrustação seja proporcional à taxa em que

o material do *fouling* é trazido à membrana pelo fluxo de permeado, desconsidera-se qualquer transporte em sentido contrário ao fluxo de permeado (VAN REIS e ZYDNEY, 2007).

No modelo da filtração do bolo, a incrustação conduz a um depósito na superfície externa da membrana que fornece uma resistência adicional ao fluxo juntamente com a resistência da membrana.

Em outros três modelos, considera-se que a membrana seja formada por uma disposição paralela de poros cilíndricos com tamanho uniforme do poro. No modelo da constrição do poro, a incrustação ocorre dentro da membrana que conduz a uma redução no tamanho eficaz do poro.

Os modelos padrão e intermediários do bloqueio do poro supõem que os poros estão fechados pelo *fouling*, com o modelo do bloqueio intermediário por superposição de partículas na superfície externa da membrana (VAN REIS e ZYDNEY, 2007).

Há dois mecanismos essenciais para o *fouling* da membrana em processos de ultrafiltração e microfiltração tangenciais o bloqueio dos poros, responsável pela queda inicialmente acentuada do fluxo de filtração de água pura e a formação do bolo que é a causa da diminuição gradual de fluxo em longo prazo.

Tanto o bloqueio dos poros como a formação do bolo podem ser afetados por muitos outros fatores como descrito por SONG (1998b).

A constrição dos poros é como primeiro fenômeno a reduzir o tamanho efetivo dos poros internos. O bloqueio dos poros, em seguida, ocorre na parte superior da membrana, evitando incrustações ainda mais da estrutura interior.

Finalmente, as incrustações na parte superior da membrana pela formação e desenvolvimento de um bolo controlam o fluxo na fase tardia da filtração (DUCLOS-ORSELLO, 2006).

Tabela 2.2. Equações utilizadas nos modelos clássicos de declínio de fluxo.

Pressão constante	Taxa de fluxo	Forma linearizada
Bloqueio de poro (padrão)	$\frac{Q}{Q_0} = \exp(-\beta t)$	$\ln(Q) = at + b$
Bloqueio intermediário do poro	$\frac{Q}{Q_0} = (1 + \beta t)^{-1}$	$\frac{1}{Q} = at + b$
Constrição do poro	$\frac{Q}{Q_0} = (1 + \beta t)^{-2}$	$\frac{1}{V} = at + b$
Filtração do bolo	$\frac{Q}{Q_0} = (1 + \beta t)^{-1/2}$	$\frac{1}{V} = aV + b$
Fluxo constante	Pressão	Forma linearizada
Bloqueio do poro (padrão)	$\frac{P}{P_0} = (1 - \beta t)^{-1/2}$	$\frac{1}{P^2} = a - bV$
Bloqueio intermediário do poro	$\frac{P}{P_0} = (1 - \beta t)^{-1}$	$\frac{1}{P} = a - bV$
Constrição do poro	$\frac{P}{P_0} = (1 - \beta t)^{-2}$	$\frac{1}{P^{1/2}} = a - bV$
Filtração do bolo	$\frac{P}{P_0} = 1 + \beta t$	$P = a + bV$

Fonte: (VAN REIS e ZYDNEY, 2007).

As equações que descrevem o mecanismo de formação do *fouling* para o regime transiente, permanente e de transição são apresentadas nas Tabelas 2.3 a 2.5. Pode-se usar estas equações para desenvolver o modelo para a descrição do processo de separação por membranas em tubos cilíndricos.

A condição necessária para que haja o bloqueio dos poros e formação do bolo (ou a causa fundamental de incrustações de membrana) é a operação de não-equilíbrio da

ultrafiltração e microfiltração tangenciais, em que é aplicada uma pressão muito maior do que a pressão crítica que pode ser absorvida pela camada de concentração de polarização. Na operação, os poros da membrana serão rapidamente bloqueados e uma camada de bolo se formará para absorver o excesso de pressão (SONG, 1998b).

Tabela 2.3. Modelos e equações representativas para o regime transiente.

Modelo	Equações para o regime transiente
Fluxo de permeado (bloqueio do poro)	$v = \frac{P}{R_m} e^{-at} + \frac{P}{R_{bm}} (1 - e^{-at})$
Fluxo de permeado (filtração do bolo)	$v = \frac{(P - P_c)}{R_{bm}} \left(1 + \frac{2r_c(P - P_c)}{R_{bm}^2} \frac{c_0}{c_g} t \right)^{-1/2}$
Fluxo de permeado (bloqueio de poro e filtração do bolo)	$v = e^{-at} \frac{P}{R_m} + (1 - e^{-at}) \frac{(P - P_c)}{R_m} \times \left(1 + \frac{2r_c(P - P_c)}{R_{bm}^2} \frac{c_0}{c_g} t \right)^{-1/2}$
Resistência do bolo	$R_c = R_{bm} \left[\left(1 + \frac{2r_c(P - P_c)}{R_{bm}^2} \frac{c_0}{c_g} t \right)^{-1/2} - 1 \right]$
Espessura do bolo	$\delta = \frac{R_{bm}}{r_c} \left[\left(1 + \frac{2r_c(P - P_c)}{R_{bm}^2} \frac{c_0}{c_g} t \right)^{-1/2} - 1 \right]$

Fonte: SONG, 1998b.

Tabela 2.4. Modelos e equações de transição entre os regimes permanente e transiente.

Modelo	Equações
Localização da frente de equilíbrio	$X = 4,81(D^2\gamma) \left(\frac{c_g}{c_0} - 1\right) \left(\frac{c_0}{c_g}\right)^{3/2} \left(\frac{r_c t}{(P - P_c)}\right)^{3/2}$
Tempo para se atingir o regime permanente	$t_{ss} = 0,351 \left(\frac{L}{D^2\gamma}\right)^{2/3} \left(\frac{c_0}{c_g - c_0}\right)^{2/3} \left(\frac{c_g}{c_0}\right) \left(\frac{P - P_c}{r_c}\right)$

Fonte: SONG, 1998b.

Tabela 2.5. Modelos e equações para o regime permanente

Modelo	Equações para o regime permanente
Fluxo de permeado (bloqueio de poro e filtração do bolo)	$v_{eq} = \left(\frac{2}{3}\right)^{1/3} \left(\frac{D^2\gamma}{x}\right)^{1/3} \left(\frac{c_g}{c_0} - 1\right)^{1/3}$
Resistência do bolo	$R_{eq} = \frac{P P_c}{v_{eq}} - R_{bm}$
Espessura do bolo	$\delta_{eq} = \frac{R_c(x)}{r_c} = \frac{P - P_c}{r_c v_{eq}(x)} - \frac{R_{bm}}{r_c}$

Fonte: SONG, 1998b.

2.7 – MODELAGEM – MEMBRANA PLANA

Uma tentativa foi feita de simular o declínio do fluxo, o *fouling* e a sua resposta às condições variadas de funcionamento na ultrafiltração de BSA (soluções da albumina de soro bovino).

O modelo transiente foi aplicado para resolver as equações de conservação de massa, de movimento e de espécie química, mostrando a dependência forte das propriedades físicas da suspensão na concentração da proteína.

O *fouling* observado foi descrito por uma reação de adsorção irreversível na superfície da membrana de polietersulfona de folha plana com retenção à filtração de partículas com peso molecular superiores à 30 kDa (SCHAUSBERGERA *et al.*, 2009).

A ênfase foi colocada na seleção e na integração dos modelos baseados em propriedades físicas, para minimizar a quantidade de entrada empírica necessária.

O coeficiente de difusão de BSA foi descrito em função da pressão osmótica e da viscosidade. O limite de coagulação e o depósito teórico de BSA foram influenciados pelo tamanho da molécula de BSA.

A cinética da adsorção, assim como a resistência ao fluxo de permeado foram determinadas em testes passivos de adsorção.

A cinética de adsorção juntamente com a resistência ao fluxo de permeado conduz a um grau de liberdade da simulação total, um parâmetro ajustando para a simulação com dados empíricos - a ordem da reação da adsorção com relação à concentração de BSA (SCHAUSBERGERA *et al.*, 2009).

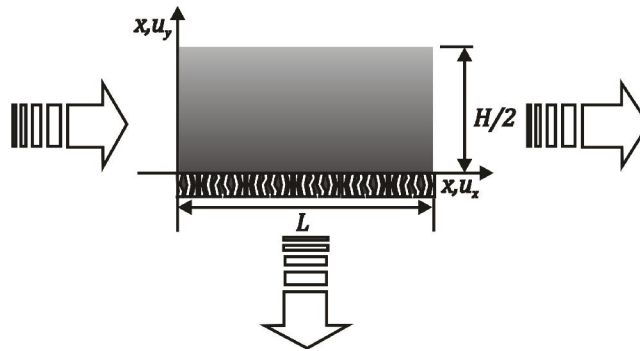


Figura 2.4 - Ilustração do espaço entre duas secções transversais da membrana plana.

Considerando a Figura 2.4, podem-se descrever as equações em coordenadas retangulares para a conservação de massa a densidade constante (Equação 2.06), conservação de movimento na direção x (Equação 2.07), conservação de movimento na direção y (Equação 2.08) e conservação de espécies (Equação 2.09):

$$\frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{\partial u_y}{\partial y} = 0 \quad (2.06)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial u_x}{\partial t} = & -\frac{\partial u_x u_x}{\partial x} - \frac{\partial u_x u_y}{\partial y} - \frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} \cdot \left(\frac{\mu}{\rho} \cdot \left[\frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{\partial u_x}{\partial x} \right] \right) \\ & + \frac{\partial}{\partial y} \cdot \left(\frac{\mu}{\rho} \cdot \left[\frac{\partial u_y}{\partial x} + \frac{\partial u_x}{\partial y} \right] \right) \end{aligned} \quad (2.07)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial u_y}{\partial t} = & -\frac{\partial u_y u_y}{\partial y} - \frac{\partial u_x u_y}{\partial x} - \frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial y} \cdot \left(\frac{\mu}{\rho} \cdot \left[\frac{\partial u_y}{\partial y} + \frac{\partial u_y}{\partial y} \right] \right) \\ & + \frac{\partial}{\partial x} \cdot \left(\frac{\mu}{\rho} \cdot \left[\frac{\partial u_x}{\partial y} + \frac{\partial u_y}{\partial x} \right] \right) \end{aligned} \quad (2.08)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial u_x c}{\partial x} - \frac{\partial u_y c}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial x} \left(D \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D \cdot \frac{\partial c}{\partial y} \right) \quad (2.09)$$

Tabela 2.6. Condições de contorno espacial.

Contorno	Movimento, direção x	Movimento, direção y	Concentração
$y = 0, \forall x$	$u_x = 0$	$u_y = u_{y0}$	$c = c_0$
$y = L, \forall x$	$\frac{\partial u_x}{\partial y} = 0$	$\frac{\partial u_y}{\partial y} = 0$	$\frac{\partial c}{\partial y} = 0$
$x = 0, \forall y$	$u_x = -J$	$u_y = 0$	$D \frac{\partial c}{\partial x} = -Jc + \frac{dq}{dt}$
$x = H, \forall y$	$u_x = 0$	$\frac{\partial u_y}{\partial x} = 0$	$\frac{\partial c}{\partial x} = 0$

Fonte: SCHAUSBERGERA *et al.*, 2009.

2.8 - MECANISMOS DE *FOULING* DE MEMBRANA TUBULAR

Mondor e Moresoli (1999) usaram uma aproximação similar para descrever o comportamento das partículas na superfície da membrana para um microfiltração de fibra ocas (*hollow fiber*) e consideraram a variação da pressão transmembranar com o aumento da posição axial ao longo da membrana e da permeação do líquido através da membrana.

A espessura estagnante da camada, a espessura da camada de fluxo e o fluxo de permeado em função da posição ao longo da membrana, para os exemplos de limitação da resistência estagnante pequena e grande da camada foram obtidos usando técnicas analíticas.

Tracey e Davis (1994) propuseram um modelo baseado na teoria com a elevação por inércia. Neste modelo, as partículas na camada concentrada são levantadas para longe da superfície por uma força que modifica os efeitos inerciais nas partículas.

Esta elevação com inércia surge dos termos não-lineares da inércia das equações de Navier-Stokes, que descrevem as interações convectivas entre partículas e o campo de fluxo imperturbado circunvizinho perto da superfície da membrana. Estas interações tornam-se importantes quando o número de Reynolds baseado no tamanho de partícula é significativo.

Se as circunstâncias são tais que a velocidade juntamente com a elevação com inércia é suficiente para deslocar a velocidade de permeado de oposição, então não se espera que as partículas se depositem na superfície da membrana.

Como uma alternativa ao transporte retroativo das partículas para longe da membrana por mecanismos, tais como a difusão e a elevação com inércia, as partículas podem ser carregadas à superfície da membrana pelo fluxo de permeado e então rolar ou deslizar ao longo da superfície devido ao fluxo tangencial.

Esta situação pode ser representada por modelos de transporte de superfície por uma aproximação contínua ou discreta. Para a aproximação contínua, as partículas rejeitadas são, em fluxo, supostamente para dar forma a uma camada de bolo.

Os modelos matemáticos do fluxo convectivo descrevem o depósito simultâneo das partículas na camada do bolo e o fluxo desta camada para a saída do filtro. As equações de fluxo laminar inteiramente desenvolvido são resolvidas para a determinação dos perfis da

velocidade na suspensão e na camada do bolo, do fluxo de estado estacionário, da espessura e bolo e o fluxo de permeado.

Na aproximação discreta, o conceito básico é considerar uma partícula esférica na superfície da membrana, ou na superfície de uma camada estagnante, e executar contrapesos da força e do torque na partícula para determinar se esta aderirá à superfície ou se será transportado ao longo da superfície (LU e HWANG, 1995; STAMATAKIS e TIEN, 1993).

Da probabilidade da adesão das partículas pelo impacto ao longo da superfície da membrana, um modelo global que prevê o fluxo de permeado gerado. O valor relativo dos mecanismos de transporte da partícula, da difusão browniana, da difusão induzida por cisalhamento, da elevação com inércia, e do transporte de superfície depende fortemente da taxa do cisalhamento e do tamanho de partícula.

De acordo com Belfort *et al.* (1994) a elevação com inércia é o mecanismo dominante para grandes partículas e taxas elevadas de cisalhamento, enquanto a difusão Browniana é dominante para partículas pequenas e baixas taxas de cisalhamento.

O mecanismo induzido por cisalhamento da difusão é importante para partículas com diâmetros intermediárias - escala de 0,5 a 30 μm , embora esta escala varie ligeiramente com os parâmetros de sistema.

Lojkine *et al.* (1992) realizaram uma revisão dos modelos e de resultados experimentais para a microfiltração de fluxo cruzado. Concluíram que os modelos induzidos por cisalhamento da difusão são os mais exatos, mas que os efeitos da adesão da partícula, da compressibilidade, da forma, e distribuição de tamanho necessitam de análise adicional.

O modelo baseado do CFD (fluidodinâmica computacional) é apresentado para a predição do processo transiente da concentração de proteínas de soja usando um sistema de ultrafiltração da fibra de uma membrana de fibra oca cuja hidrodinâmica no interior da fibra é ilustrada na Figura 2.5.

O modelo do CFD foi desenvolvido resolvendo a equação em duas dimensões de Navier-Stokes baseado no método de elemento finito (CFD *Comsol*) para simular numericamente o fluxo (equação de movimento) e a equação de conservação de massa para regime transiente (equação da difusão-convecção) (MARCOS *et al.*, 2009).

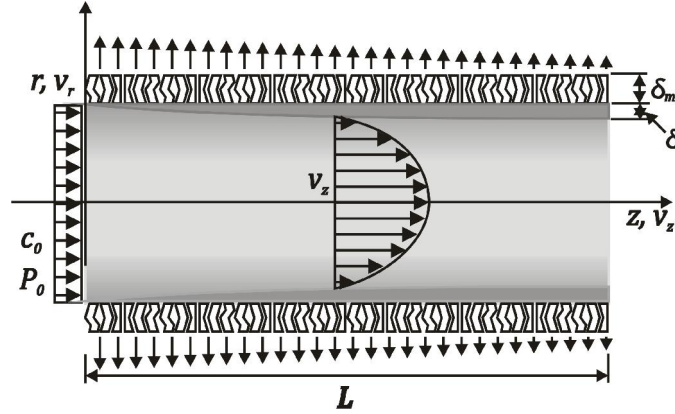


Figura 2.5 – Ilustração da dinâmica de escoamento dentro da membrana cilíndrica.

As equações que governam o fluxo no interior da membrana são a equação da continuidade (Equação 2.10), as equações de Navier-Stokes (Equações 2.11 e 2.12) e a equação de conservação de massa para regimes transientes (equação da difusão-convecção) (Equação 2.13), que são apresentadas em coordenadas cilíndricas em duas dimensões considerando simetria angular.

$$\frac{\partial v_z}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial r v_r}{\partial r} = 0 \quad (2.10)$$

$$\rho \left(\frac{\partial v_z}{\partial t} + v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} + v_r \frac{\partial v_z}{\partial r} \right) = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \mu \frac{\partial v_z}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\mu \frac{\partial v_z}{\partial z} \right) - \frac{\partial P}{\partial z} \quad (2.11)$$

$$\rho \left(\frac{\partial v_r}{\partial t} + v_z \frac{\partial v_r}{\partial z} + v_r \frac{\partial v_r}{\partial r} \right) = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \mu \frac{\partial v_r}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\mu \frac{\partial v_r}{\partial z} \right) - \frac{\partial P}{\partial r} \quad (2.12)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} + v_z \frac{\partial c}{\partial z} + v_r \frac{\partial c}{\partial r} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(D r \frac{\partial c}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D \frac{\partial c}{\partial z} \right) \quad (2.13)$$

As condições de contorno são:

$$z = 0, \quad v_z = v_{z,max} \left(1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right), \quad v_r = 0 \quad (2.14)$$

$$z = L, \quad P = P_{atm} \quad (2.15)$$

$$r = 0, \quad \frac{\partial v_z}{\partial r} = 0, \quad v_r = 0 \quad (2.16)$$

O modelo supõe que todas as fibras têm o mesmo comportamento, a difusividade seja constante e o efeito da gravidade seja insignificante.

Uma vez que a velocidade de permeado nas superfícies da membrana não é, em geral, conhecida, um modelo da resistência foi usado para relacionar a concentração retida da proteína com as velocidades de alimentação e do permeado e com a pressão na superfície da membrana.

O modelo da resistência considera a formação de uma camada da polarização e de uma camada do bolo.

Com estas suposições, o modelo pode prever a velocidade transiente permeado e os perfis da pressão com um bom ajuste com os dados experimentais e ilustra a importância do relacionamento entre a viscosidade e a concentração da proteína para prever corretamente os perfis da pressão do transiente (MARCOS *et al.*, 2009).

2.9 - PRESSÃO CRÍTICA DE FORMAÇÃO DO BOLO

Na microfiltração e ultrafiltração de fluxo cruzado ou tangencial, colóides em suspensão são trazidos à superfície da membrana pelo fluxo de permeado, e, como resultado, uma concentração de polarização se forma nas camadas proximidades da superfície da membrana.

O desenvolvimento da camada de concentração de polarização reduz a pressão eficaz para o fluxo de permeado porque há uma queda de pressão através dela. A dedução da pressão

efetiva da concentração de polarização também pode ser entendida em termos do aumento da pressão osmótica.

Elimeleque e Bhattacharjee (1998) mostraram que a queda de pressão através da camada de concentração de polarização será igual à pressão osmótica em relação à parede de concentração coloidal.

A queda de pressão sobre a camada de concentração de polarização decresce conforme a camada de concentração de polarização se desenvolve.

Há uma pressão crítica (ou pressão osmótica máxima) para suspensões coloidais para determinado tamanho de partícula (SONG e ELIMELECH, 1995; SONG, 1998a).

Só uma camada de concentração de polarização existe sobre a superfície da membrana se a pressão aplicada for menor do que a pressão crítica.

Quando a pressão aplicada é maior que a pressão crítica, uma camada de colóides, denso, chamado de camada do bolo, formar-se-á na superfície da membrana. A pressão crítica para suspensões de colóides esféricas uniformes é determinada por:

$$P_c = \frac{3kT}{4\pi a_p^3} N_{Fc} \quad (2.17)$$

onde P_c é a pressão crítica, k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta, a_p é o raio médio das partículas e N_{Fc} é o número de filtração crítica.

O número de filtração crítica é uma função da concentração do bolo c_g (SONG, 1998a).

É esperada a formação de uma camada de bolo na maioria dos processos de microfiltração e de ultrafiltração uma vez que esses processos normalmente são operados sob pressões acima da pressão crítica.

A Tabela 2.7 apresenta as pressões críticas para diferentes tamanhos de colóide quando número de filtração crítica é assumido como sendo 11 (correspondentemente, $c_g = 0,52$).

Tabela 2.7. Pressões críticas para diferentes raios de partícula.

Raio de partícula (m)	Pressão crítica (Pa)	Raio de partícula (m)	Pressão crítica (Pa)
$1,00 \times 10^{-9}$	$1,08 \times 10^7$	$2,51 \times 10^{-7}$	$6,81 \times 10^{-1}$
$2,51 \times 10^{-9}$	$6,81 \times 10^5$	$6,31 \times 10^{-7}$	$4,30 \times 10^{-2}$
$6,31 \times 10^{-9}$	$4,30 \times 10^4$	$1,58 \times 10^{-6}$	$2,71 \times 10^{-3}$
$1,58 \times 10^{-8}$	$2,71 \times 10^3$	$3,98 \times 10^{-6}$	$1,71 \times 10^{-4}$
$3,98 \times 10^{-8}$	$1,71 \times 10^2$	$1,00 \times 10^{-5}$	$1,08 \times 10^{-5}$
$1,00 \times 10^{-7}$	$1,08 \times 10^1$		

Fonte: ZHANG e SONG, 2000.

2.10 - CRESCIMENTO DA CAMADA DO BOLO

A camada de bolo na superfície interna da membranas durante o processo de filtração geralmente leva um período de tempo para crescer e atingir a espessura de equilíbrio por causa da quantidade limitada de partículas retidas pelo fluxo de permeado.

O tempo para a camada de bolo atingir a espessura de equilíbrio pode ser bastante longo para suspensões extremamente diluídas. O lento crescimento da espessura da camada do bolo faz com que haja o declínio gradual do fluxo de permeado no processo de filtração por membranas.

Para descrever o crescimento do bolo mais precisamente, a camada de bolo em um canal de fluxo cruzado é dividido em duas regiões, denominadas de regiões de equilíbrio e de não-equilíbrio (SONG, 1998b). Na região de equilíbrio, a espessura da torta é uma função de localização, ou seja, que não muda com o tempo e é estimada pela seguinte equação:

$$\delta_{eq} = \frac{P - P_c}{r_c} \left(\frac{3xc_0}{2D^2\gamma c_g} \right)^{1/3} \quad (2.18)$$

onde δ_{eq} é a espessura do bolo de equilíbrio na posição x , P é a pressão aplicada, r_c é a resistência específica do bolo, c_0 é a concentração de alimentação colóide, D é o coeficiente de difusão coloidal, e γ é a taxa de cisalhamento.

Ao escrever Equação 2.18, a resistência da membrana é assumida muito menor do que a resistência do bolo e $c_0 \ll c_g$. Essa premissa é verdadeira para praticamente todos os processos microfiltração e ultrafiltração.

Para as suspensões de partículas esféricas uniformes, as resistências específicas r_c e o coeficiente de difusão coloidal D podem ser determinados, respectivamente, com a equação de Carman-Kozeny (Equação 2.19) e pela equação de Einstein-Stokes (Equação 2.20) (ZHANG e SONG, 2000):

$$r_c = \frac{45\mu(1 - \varepsilon)^2}{a_p^2 \varepsilon^3} \quad (2.19)$$

$$D = \frac{kT}{6\pi\mu a_p} \quad (2.20)$$

onde ε é a porosidade do bolo, e μ é a viscosidade do fluido. A região de não-equilíbrio ocorre a jusante da região de equilíbrio. A camada de bolo nesta região possui uma espessura uniforme δ , que é uma função do tempo:

$$\delta = \frac{c_0}{c_g} \int_0^t v dt \quad (2.21)$$

e v é dada por:

$$v = \frac{(P - P_c)}{R_{bm}} \left(1 + \frac{2r_c(P - P_c)}{R_{bm}^2} \frac{c_0}{c_g} t \right)^{-1/2} \quad (2.22)$$

Embora a espessura da camada de bolo cresça na região de não-equilíbrio, a região de equilíbrio se expande como uma frente da região de equilíbrio que avança em direção a jusante. A localização dessa frente (final da região de equilíbrio) em qualquer tempo, X é dada por:

$$X = 4,81(D^2\gamma) \left(\frac{c_g}{c_0} - 1 \right) \left(\frac{c_0}{c_g} \right)^{3/2} \left(\frac{r_c t}{(\Delta P - \Delta P_c)} \right)^{3/2} \quad (2.23)$$

O crescimento da camada de bolo no canal de filtração de fluxo cruzado é esquematicamente ilustrada na Figura 2.6 (ZHANG e SONG, 2000).

2.11 - TEMPO PARA SE ATINGIR O ESTADO ESTACIONÁRIO

A frente da região de equilíbrio se desloca até o final do canal de filtração, a camada de bolo em todo o canal atinge a espessura de equilíbrio e já não muda mais com o tempo. Diz-se, então, que o sistema de filtração atingiu o estado estacionário (ZHANG e SONG, 2000).

O tempo necessário para atingir o estado estacionário é calculado pela seguinte equação:

$$t_{ss} = 0,351 \left(\frac{L}{D^2\gamma} \right)^{2/3} \left(\frac{c_0}{c_g - c_0} \right)^{2/3} \left(\frac{c_g}{c_0} \right) \left(\frac{P - P_c}{r_c} \right) \quad (2.24)$$

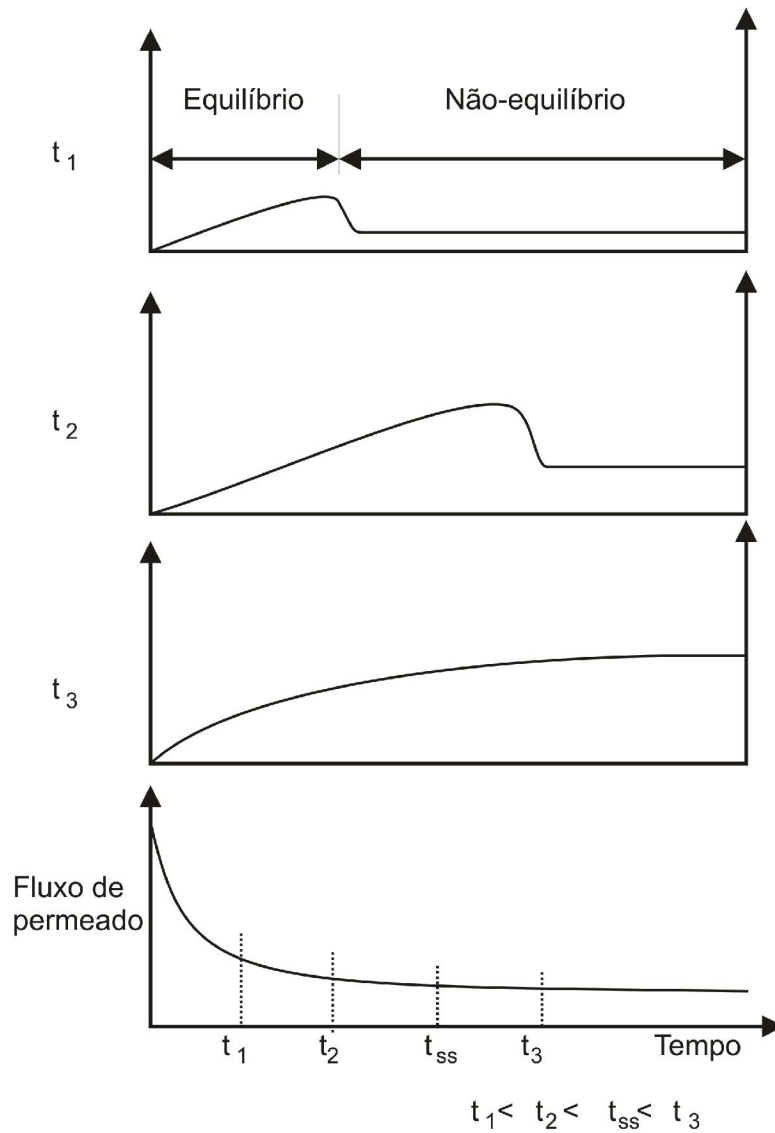


Figura 2.6 – Ilustração do crescimento do bolo em um canal de filtração tangencial.

Com o conhecimento da localização da frente da região de equilíbrio, o fluxo de permeado médio, em qualquer momento pode simplesmente ser calculado com método de média ponderada. Quando $t < t_{ss}$, o fluxo médio de permeado em todo o canal é:

$$v_{médio} = \frac{1,31}{L} \left[\frac{c_g}{c_0} D^2 \gamma X^2 \right]^{1/3} + \frac{[L - X]}{L} v \quad (2.25)$$

Quando $t > t_{ss}$, o sistema de filtração atingiu o estado estacionário e o fluxo de permeado torna-se uma constante, ou seja:

$$v_{const.} = 1,31 \left(\frac{c_g D^2 \gamma}{c_0 L} \right)^{1/3} \quad (2.26)$$

A Equação 2.26 revela que o fluxo de permeado médio no estado estacionário não é afetado pela pressão aplicada. Portanto, o fluxo em estado estacionário é realmente o limite do fluxo de filtração do sistema (SONG e WANG, 1999).

2.12 - MODELO DO BLOQUEIO DO PORO

No período inicial do processo da permeação na filtração tangencial de proteínas utilizando membranas de microfiltração, os agregados da proteína na suspensão obstruem ou cobrem os poros.

Conseqüentemente, a área da membrana disponível para a permeação é reduzida. Este bloqueio do poro é o fator dominante que controla a resistência da filtração no primeiro período.

Ao mesmo tempo, os agregados da proteína que depositam nos poros obstruídos ou cobertos começam a dar forma a um bolo. A compressibilidade deste bolo é considerada insignificante porque, neste período, o bolo é fino.

Para estes processos, Ho e Zydney (2000) propuseram a combinação do bloqueio do poro e da formação do bolo como o modelo de filtração. Neste modelo, considera-se que a taxa volumétrica do fluxo de permeado através da membrana pode ser expressa como a soma das taxas de fluxo através dos poros abertos e dos poros obstruídos:

$$Q_{open} = Q_0 \exp\left(-\frac{\alpha PC_f}{\eta R_m} t\right) \quad (2.27)$$

$$Q_{blocked} = Q_0 \int_0^t \frac{\alpha PC_f}{\eta(R_m + R_p)} \exp\left(-\frac{\alpha PC_f}{\eta R_m} t\right) dt \quad (2.28)$$

Conseqüentemente a taxa de fluxo de permeado é derivada da combinação das Equações 2.27 e 2.28. A equação da taxa de fluxo de permeado é considerada como uma solução analítica muito mais simples por Ho e Zydney(2000), sendo expressa da seguinte forma:

$$Q = Q_0 \left[\exp\left(-\frac{\alpha PC_f}{\eta R_m} t\right) + \frac{R_m}{R_m + R_p} \left(1 - \exp\left(-\frac{\alpha PC_f}{\eta R_m} t\right)\right) \right] \quad (2.29)$$

onde o R_p significa a resistência da proteína e é dada em função de t pela seguinte equação:

$$R_p = R_m \sqrt{1 + \frac{2f'R'PC_f}{\eta R_m^2} t} - R_m \quad (2.30)$$

O primeiro termo no lado direito de Equação 2.29 é equivalente ao modelo clássico do bloqueio do poro e dá um decaimento exponencial simples na taxa de fluxo volumétrico.

No período inicial, este termo é considerado dominante na Equação 2.29 para uma primeira aproximação.

A Equação 2.30 pode ser usada para se avaliar o R_p na Equação 2.29, e estas equações dão uma solução aproximada simples para o curso do tempo da taxa de fluxo volumétrico. A

taxa de bloqueio do poro, α , e da taxa de aumento da resistência da camada da proteína com tempo, $f' R'$, são parâmetros desconhecidos na Equação 2.30.

2.13 - MODELO DA TENSÃO DE RENDIMENTO COMPRESSIVO

O bloqueio do poro ocorre em relação ao tempo, supõe-se que uma camada do bolo começa a dar forma à superfície da membrana e o processo da permeação passa a ocorrer na região onde a resistência da camada do bolo é dominante.

Na filtração do bolo compressível, Landman *et al.* (1991) propuseram um modelo da tensão de rendimento compressivo para o ultrafiltração direta ou normal (dead-end), e aplicaram o modelo para a ultrafiltração cruzada ou tangencial em trabalhos anteriores (KARASU *et al.*, 2009).

A camada do bolo consiste em um gel que mostra uma resistência a tensão de compressão.

Esta tensão é chamada tensão de rendimento compressivo, Buscall e White (1987) mediram experimentalmente o relacionamento entre a fração de volume do gel, ϕ e o P_y que é expressa pelas seguintes equações:

$$P_y(\phi) = p \left[\left(\frac{\phi}{\phi_{gel}} \right)^q - 1 \right] \quad (\phi_{gel} < \phi) \quad (2.31)$$

$$P_y(\phi) = 0 \quad (0 < \phi \leq \phi_{gel}) \quad (2.32)$$

onde p e q são constantes.

Os valores dependem das propriedades da suspensão. O valor do ϕ_{gel} é determinado para uma suspensão de *WPC* (concentrado de proteína do leite) em nosso estudo é 0,142 (fração mássica de 0,184 na base seca de *WPC*).

O modelo de tensão de rendimento compressivo desenvolvido em trabalhos anteriores (LANDMAN *et al.*, 1991) são baseado na distribuição da pressão e da concentração em um bolo compressível, na tensão de rendimento compressivo e na reologia do bolo.

Quando a camada do bolo mostrar a compressibilidade ($\phi > \phi_{gel}$), a fração de volume da camada do bolo na superfície da membrana (ϕ_m) varia de ϕ_t ao ϕ_∞ com tempo. Aqui, ϕ_t é igual a ou maior do que ϕ_{gel} , e o $P_y(\phi_\infty)$ é igual a P .

Quando $\phi_m = \phi_\infty$, o fluxo de permeado é igual a zero. Conseqüentemente, ϕ_m não pode aumentar a um valor maior do que o ϕ_∞ .

Um pouco do que usando uma etapa de tempo incremental, dividi-se a fração de volume ϕ_m de ϕ_t ao ϕ_∞ em n passos de tamanho $\Delta\phi = (\phi_\infty - \phi_t)/n$.

Então o curso do tempo do fluxo de permeado e a distribuição da fração de volume na camada do bolo são estimados para cada etapa pelo modelo.

Para estimar a distribuição da fração de volume e a altura do bolo no i -ésimo passo, a escala da fração de volume da parte superior da camada, ϕ_t , à superfície da membrana, ϕ_{mi} , é dividido em m estágios de tamanho $\Delta\phi_{ij} = (\phi_{mi} - \phi_t)/m$.

A distribuição da fração de volume da camada do bolo é obtida igualmente baseada na relação entre a altura de cada estágio e a fração de volume de cada estágio.

Baseado nesta distribuição, o volume do sólido na camada do bolo na i -ésima etapa é calculado pela integração da fração de volume sobre a altura da camada do bolo (KARASU *et al.*, 2010).

Em conseqüência, um balanço material do sólido no bolo entre o i -ésima e $(i + 1)$ -ésima etapa é expressado pela Equação 2.33:

$$\int_0^{Z_i} \phi dz + \frac{\phi_0}{1 - \phi_0} \Delta V_i - v \cdot \Delta t_i = \int_0^{Z_{i+1}} \phi dz \quad (2.33)$$

onde v é o volume de sólido removido da camada do bolo pelo fluxo líquido da alimentação por unidade de área da membrana e unidade de tempo.

Na Equação 2.33, o primeiro termo do lado esquerdo está a um volume contínuo no bolo na i -ésima etapa, o segundo termo está a um volume contínuo que seja transferido à camada do bolo por convecção, o terceiro termo está a um volume contínuo que seja removido da camada do bolo durante a i -ésima etapa e o lado direito está a um volume contínuo no bolo $(i + 1)$ na i -ésima etapa (KARASU *et al.*, 2010).

No cruzamento de fluxos de ultrafiltração, a camada do bolo é prevista para ser comparada tão finamente com a altura da seção transversal na membrana que a espessura da camada não afeta a tensão de cisalhamento na camada do bolo.

Uma vez que a espessura da camada da polarização de concentração é muito fina em comparação com a altura da seção transversal na membrana devido ao coeficiente de difusão pequeno, pode-se igualmente supor que a camada da polarização de concentração não afeta o tensão de cisalhamento na camada do bolo e a taxa de cisalhamento e o tensão de cisalhamento estão dominados pelo efeito do fluxo da alimentação que é considerado como sendo fluxo laminar.

Supondo conseqüentemente que a tensão de cisalhamento na camada do bolo é constante durante todo o processo da permeação e que a taxa da remoção da camada do bolo, v , também é constante.

Neste estudo, a distribuição da fração de volume é expressa não como uma função contínua (KARASU *et al.*, 2010). O volume contínuo no bolo é representado assim como uma soma discreta mostrada na seguinte equação:

$$\int_0^{z_i} \phi dz \approx \sum_j \phi_{ij} \Delta z_{ij} \quad (2.34)$$

Δt_i é determinado para satisfazer Equação 2.33, já ΔV_i é calculado pela seguinte equação:

$$\Delta V_i = \Delta t_i \cdot \left. \frac{dV}{dt} \right|_i \quad (2.35)$$

Desse modo, Δt_i e ΔV_i são calculados a primeira etapa até a i -ésima etapa, conseqüentemente, a relação entre o tempo de filtração t , e o volume do filtrado V , são calculados pela soma de Δt_i e de ΔV_i .

2.14 – MODELAGEM – MEMBRANA CILINDRICA

MARCOS *et al.* (2009) apresentaram um modelo transiente (CFD Comsol) para simular numericamente o fluxo (equação de momentum) e a concentração (equação de convecção-difusão) em uma unidade de ultrafiltração.

O modelo CFD foi desenvolvido para resolver a equação de Navier-Stokes em duas dimensões e a equação de conservação de massa para condições transientes e foi resolvido através do método dos elementos finitos.

O modelo é apresentado neste estudo para a previsão do processo de concentração transiente de proteínas de soja utilizando um sistema de ultrafiltração de fibra oca.

Pressupõe que todas as fibras têm o mesmo comportamento, a difusividade é constante e o efeito da gravidade é desprezível.

Como a velocidade de permeado na superfície da membrana geralmente não é conhecida, um modelo de resistência foi utilizado para estimar a concentração de proteína retida.

A concentração de alimentação, a velocidade de permeado e a pressão na superfície da membrana também foram estimados na resolução do modelo.

A resistência está ligada à formação de uma camada de polarização e uma camada de bolo. Com estes pressupostos, o modelo foi capaz de prever a velocidade de permeado transitória e os perfis de pressão com um bom ajuste com os dados experimentais.

O modelo ilustra a importância da relação entre a viscosidade e a concentração de proteína e prevê corretamente os perfis de pressão transiente (MARCOS *et al.*, 2009).

O modelo mostra também que a pressão transmembranar é um elemento importante no perfil de concentração de polarização. O modelo contorna algumas limitações na modelagem da camada de polarização, evitando a necessidade de estimar a espessura da camada de polarização no cálculo da resistência de polarização.

Embora o modelo CFD desenvolvido contenha equações específicas para o sistema investigado pode ser facilmente modificado para incluir qualquer combinação das variações do fluxo na superfície da membrana, a rejeição, viscosidade e difusividade.

A flexibilidade do modelo atual só é limitada pela capacidade do usuário para definir com precisão as variações das propriedades do sistema para aplicações industriais.

Finalmente, o modelo CFD conseguiu determinar a velocidade de permeado, que é um importante indicador do desempenho do sistema e a motivação para analisar os processos de membrana (MARCOS *et al.*, 2009).

A modelagem matemática do declínio do fluxo é importante na compreensão do *fouling* da membrana. As incrustações de proteína são modeladas utilizando cada um dos três mecanismos de *fouling* clássicos: o bloqueio de poros, a constrição de poros e a filtração do bolo.

Este estudo desenvolve um modelo matemático para descrever o comportamento do declínio do fluxo durante a microfiltração envolvendo todos os três mecanismos de *fouling* clássicos, conforme apresentado na Tabela 2.8.

A constrição do poro ocorre no início do processo de filtração e corresponde à redução da estrutura interna do poro, posteriormente ocorre o bloqueio do poro na parte superior da membrana, impedindo que haja mais incrustações junto à estrutura interior e finalmente os *fouling* na parte superior da membrana com a formação do bolo que reduz o fluxo em estágios mais adiantados de filtração (DUCLOS-ORSELLO *et al.*, 2006).

Tabela 2.8. Expressões matemáticas para modelos de “fouling” clássicos.

Modelo	Equações representativas	Taxa de fluxo normalizada
Bloqueio completo do poro	$\frac{dA_u}{dt} = -\alpha Q_u C_b$	$\frac{Q}{Q_0} = \exp\left(-\alpha \frac{\Delta p}{\mu R_m} C_b t\right)$
Bloqueio intermediário do poro	$\frac{dA_u}{dt} = -\alpha' Q_u C_b \frac{A_u}{A_0}$	$\frac{Q}{Q_0} = \left(1 + \alpha' \frac{\Delta p}{\mu R_m} C_b t\right)^{-1}$
Filtração do bolo	$\frac{dR_p}{dt} = f' R' J_b C_b$	$\frac{Q}{Q_0} = \left(1 + f' R' \frac{2\Delta p}{\mu R_m^2} C_b t\right)^{-1/2}$
Constricção do poro	$\frac{d(N_0 \pi r_p^2 \delta_m)}{dt} = -\alpha_{in} Q_u C_b$	$\frac{Q}{Q_0} = \left(1 + \alpha_{in} \frac{Q_0}{\mu r_0^2 \delta_m} C_b t\right)^{-2}$

Fonte: DUCLOS-ORSELLO *et al.*, 2006.

A predição do modelo mostra boa concordância entre os dados experimentais para micro-esferas do poliestireno de 0,25 μm filtradas através de membranas de polycarbonato com poros uniformes de 0.22 μm de diâmetro médio de poro (onde a constricção do poro é considerada a mínima possível) assim como uma suspensão dispersa de albumina de soro bovino (BSA) através das membranas hidrofóbicas de duraporo (onde a constricção do poro é considerada dominante).

Os efeitos dos diferentes mecanismos de *fouling* no declínio do fluxo foram caracterizados pela taxa de incrustação característica dos diferentes mecanismos.

Desta maneira o modelo pode fornecer informações adicionais a cerca da importância relativa de mecanismos diferentes de *fouling* em comparação a uma análise por um único modelo de mecanismo, este estudo pode ser usado para fornecer informações importantes das características do declínio do fluxo (DUCLOS-ORSELLO *et al.*, 2006).

No modelo de bloqueio completo do poro, o fluxo é interrompido pelos agregados da proteína que depositam na superfície da membrana, e o filtrado somente pode passar pela área

desbloqueada do poro. Assim, a taxa de bloqueio do poro é considerada proporcional à taxa de fluxo de permeado (Q_u) e à concentração da solução global (C_b).

O parâmetro de bloqueio do poro α representa a área obstruída por unidade de massa de agregados da proteína aderidos à superfície da membrana. A taxa de fluxo do filtrado diminui exponencialmente com tempo.

O bloqueio intermediário do poro é similar ao modelo de bloqueio completo do poro, devido a possibilidade de as partículas se depositarem sobre outras partículas já depositadas.

A taxa de bloqueio do poro é considerada proporcional à relação da área desbloqueada e à área total.

O modelo da filtração do bolo considera que uma camada uniforme do bolo da proteína dá forma a superfície inteira da membrana, e esta camada de deposição é permeável ao fluxo fluido com resistência R_p .

A taxa de mudança da resistência R_p da camada do bolo é diretamente proporcional ao transporte convectivo de agregados da proteína à superfície da membrana ($Jf'C_b$), onde o f' é a fração dos agregados da proteína atuais na suspensão da proteína, e R' é a resistência específica da camada da proteína (DUCLOS-ORSELLO *et al.*, 2006).

No modelo da constrição do poro, as membranas possuem poros que descrevem caminhos de percurso de permeado em linha reta através dos poros cilíndricos.

O raio do poro da membrana é reduzido pela adsorção uniforme da proteína à superfície interna da membrana. A taxa de mudança do volume do poro é supor para ser proporcional à taxa de fluxo (Q) e concentração do volume (C_b).

O α_{in} do parâmetro denota o volume de incrustantes depositados no interior do poro por unidade de massa de proteína filtrada através da membrana.

Embora todos estes modelos de *fouling* clássicos forneçam uma descrição do mecanismo para o processo de *fouling*.

As discrepâncias significativas entre os dados do declínio do fluxo e as predições do modelo são freqüentemente observadas (DUCLOS-ORSELLO *et al.*, 2006).

2.15 - FATORES QUE AFETAM O PROCESSO

Considerando as análises teóricas da filtração de fluxo cruzado, é possível constatar que o desempenho da filtração de fluxo cruzado é fortemente afetado por vários parâmetros, tais como a pressão aplicada, a taxa de cisalhamento, concentração de alimentação do colóide e o tamanho das partículas.

Se as partículas forem consideradas como esferas rígidas, a concentração de bolo c_g e a resistência específica r_c serão independentes da pressão. Se a pressão for muito maior do que a pressão crítica, então, temos as seguintes correlações simples entre o tempo para o estado estacionário t_{ss} e fatores que afetam o sistema.

O tempo para atingir o estado estacionário t_{ss} é:

- (1) Proporcional à pressão aplicada ΔP .
- (2) Proporcional à potência de dez terceiros do tamanho da partícula, ou seja, t_{ss} proporcional a $a_p^{10/3}$.
- (3) Inversamente proporcional a potência de dois terços da taxa de cisalhamento, ou seja, t_{ss} proporcional a $\gamma^{2/3}$.
- (4) Inversamente proporcional à raiz cúbica da concentração de alimentação, ou seja, t_{ss} proporcional a $c_0^{1/3}$.

Essas regras simples podem fornecer informações importantes para projeto e operação de filtração de fluxo cruzado por membranas. No entanto, os pontos acima são derivações teóricas sendo necessário o suporte de dados experimentais (KARASU *et al.*, 2010).

- Pressão

Os fluxos se aproximam de um valor comum quando o tempo de filtração é suficientemente longo para todas as pressões.

Esta observação serve para se compreender o conceito de limite do fluxo. Neste caso, o valor comum de fluxo de permeado no estado estacionário é de fato o fluxo limite que não muda com a pressão.

Os resultados da maior pressão sempre é um maior fluxo de permeado antes que o fluxo limite seja atingido. Portanto, antes de fluxo de permeado no estado estacionário seja atingido, o fluxo é dependente da pressão aplicada. Isso mostra que um maior fluxo de permeado também resulta em uma maior taxa de declínio.

Um maior fluxo de permeado traz mais colóides para a superfície da membrana em um dado período de tempo e, conseqüentemente, um crescimento mais rápido da camada de bolo.

Quando a pressão é alta o suficiente para atingir o limite fluxo, um aumento ainda maior na pressão não poderá aumentar o fluxo de permeado em estado estacionário. O aumento da pressão será compensado pelo aumento da espessura da camada de bolo.

No entanto, um longo tempo é necessário para atingir o estado estacionário para uma maior aplicação de pressão, devido à maior espessura no estado estacionário bolo (KARASU *et al.*, 2010).

- Temperatura

O aumento da temperatura baixa a viscosidade e aumenta a difusividade do soluto na suspensões ou soluções líquidas e ambos os efeitos aumentam o fluxo de permeado.

Porém deve-se operar dentro de determinadas faixas de temperatura para evitar a degradação do produto de interesse se o mesmo for sensível a temperaturas altas, para evitar a vaporização do solvente em solução como, por exemplo, o hexano, neste caso específico durante o processamento, as temperaturas escolhidas devem estar abaixo do ponto de ebulição de hexano (60°C) (LIN *et al.*, 1997)

- Tensão de Cisalhamento

Uma característica importante da filtração por membranas de fluxo cruzado é que há um fluxo tangencial ao longo superfície da membrana.

O fluxo tangencial realiza o arraste de partículas para fora do canal de filtração e reduz incrustação da membrana. O estado de equilíbrio será atingido, quando a taxa de acúmulo de partículas por fluxo de permeado é igual à taxa de remoção de partículas devido à o fluxo tangencial.

Pelo contrário, não há um fluxo tangencial para remover as partículas retidas na filtração direta ou normal, e o fluxo de permeado diminui cada vez mais e indefinidamente. O efeito de fluxo tangencial (em termos de taxa de cisalhamento) sobre o declínio do fluxo de filtração coloidal é investigado experimentalmente. O efeitos da taxa de cisalhamento sobre o fluxo de permeado pode ser descrita a partir de dois aspectos.

O aumento de fluxo em estado estacionário com a taxa de cisalhamento. Em segundo lugar, o tempo para atingir o estado estacionário diminui com aumento da taxa de cisalhamento. O efeito da taxa de cisalhamento sobre o fluxo na fase dependente do tempo é insignificante (ZHANG e SONG, 2000).

- Concentração de Alimentação

O fluxo de permeado para uma maior concentração de alimentação diminui mais rapidamente do que para uma menor concentração de alimentação. A filtração do menor concentração de alimentação apresenta maior fluxo de permeado no estado estacionário e precisa de um tempo maior para atingir o estado estacionário (ZHANG e SONG, 2000).

- Tamanho de Partícula.

Na etapa inicial de filtração, o fluxo de permeado de pequenas partículas declina mais rapidamente do que as grandes partículas, isto porque o bolo de pequenas partículas tem muito maior resistência específica.

O fluxo de permeado de partículas pequenas, apesar de ter maior taxa de declínio inicial, pára de diminuir após um curto período de tempo. Por outro lado, o declínio dos fluxos para partículas grandes descrevem em uma taxa mais moderada ao longo de um período mais longo de tempo.

De acordo com o efeito cumulativo, a incrustação de partículas grandes é maior do que a de pequenas partículas.

Na filtração de suspensões de partículas grandes, a formação da relativamente espessa camada de bolo pode alterar a geometria do sistema de filtração canal. Consequentemente, as condições hidráulicas no canal pode mudar com o tempo (ZHANG e SONG, 2000).

CAPÍTULO 3

METODOLOGIA

3 – METODOLOGIA

Neste estudo, foi feita uma análise da influência de diferentes parâmetros no perfil de concentração de soluto de uma suspensão coloidal no interior de uma membrana cilíndrica porosa em um processo de filtração tangencial.

Os parâmetros analisados foram difusividade, coeficiente de convecção externo à membrana, resistência da membrana, velocidade axial, concentração inicial de soluto, comprimento e raio da membrana.

Foi utilizado um modelo matemático formado por equações de conservação de massa e conservação das espécies químicas.

O modelo foi implementado em linguagem de programação FORTRAN 6.6, e resolvido utilizando o método explícito das linhas associado ao método das diferenças finitas para o regime transiente e para o regime permanente.

3.1 - DESCRIÇÃO OPERACIONAL

As membranas cilíndricas de microfiltração e de ultrafiltração são dotadas de uma estrutura porosa que separa partículas de uma suspensão de acordo com o tamanho dessas partículas em relação ao tamanho dos poros da membrana.

A pressão transmembranar foi a força motriz empregada para promover a separação de partículas. A estrutura porosa da membrana deverá ter uma estreita distribuição de poros a fim de assegurar a retenção quantitativa de partículas de um determinado tamanho.

O tipo de filtração a ser adotado foi a filtração tangencial. O processo de filtração tangencial diminui a influência de incrustações que se opõem o fluxo de permeado durante a formação do bolo e da camada de polarização, pois limita o crescimento do bolo.

Todos os fatores que se opõem ao fluxo de permeado, tais como: resistência da membrana, concentração de polarização, incrustações, camada de bolo, são considerados formados e já estabilizados no início do processo de filtração.

3.2 - CARACTERÍSTICAS OPERACIONAIS

A alimentação, constituída de uma suspensão coloidal (soluto mais água) foi inicialmente introduzida em uma das extremidades da membrana tubular e percorrerá tangencialmente toda a extensão da membrana.

Durante o percurso da suspensão coloidal, o contato com a superfície porosa ocorreu tangencialmente, ou seja, parte do produto atravessa os poros da membrana, enquanto que o produto restante flui tangencialmente à superfície da membrana.

Considerou-se um processo contínuo, em regime transiente, enquanto o perfil de concentração apresentar mudanças ao longo do tempo.

Depois de certo tempo, não ocorreu mudanças no perfil de concentração na superfície ao longo do tempo, o processo, neste momento, passa a ser em regime permanente.

Considerações:

1. Não ocorrem reações químicas durante o processo;
2. O regime foi considerado transiente e permanente;
3. O modelo considera que as resistências ao fluxo conhecidas genericamente como *fouling* já se encontram desenvolvidas durante todo o processo de filtração;
4. O fluido de escoamento foi considerado incompressível, isotérmico e o escoamento foi considerado laminar;
5. A espessura do bolo δ é muito menor do que o raio do tubo, ou seja, $\delta \ll R$, a equação da continuidade para o soluto pode ser apresentada em coordenadas cartesianas.

3.3 - MODELAGEM MATEMÁTICA

Inicialmente fez-se uma descrição da geometria da membrana para que seja possível definir as fronteiras do sistema, considerando este sistema isolado do meio externo ou da vizinhança. Uma vez que há fluxo de massa através das fronteiras do sistema definiu-se juntamente com as fronteiras o volume de controle ou o espaço para o qual ou do qual a solução escoar.

O volume de controle foi definido por uma superfície de formato cilíndrico reto, ou seja, qualquer segmento de reta de extremidades em pontos da circunferências das bases do cilindro que formam a superfície de controle são perpendiculares ao plano das bases.

O eixo central do volume de controle é a semi-reta que passa pelos centros das circunferências das bases. A solução líquida de mesma composição química que compõe o sistema é um meio contínuo; ou seja, ela é continuamente distribuída em toda a região do volume de controle.

A essência dos métodos numéricos está na discretização do contínuo, ou seja, dividir o domínio de cálculo em certo número de subdomínios, esta discretização torna “finito” o problema e, portanto, viabiliza a sua “solução” numérica.

Por simetria radial, em qualquer tempo de filtração, considerou-se que os pontos equidistantes em uma mesma seção transversal da membrana, terão sempre concentrações de soluto iguais. Com base na simetria radial, foi discretizada apenas metade da seção meridiana, ou seja, a região determinada pela interseção do cilindro com um plano que contém o eixo central.

Os limites na direção radial estão entre $r = 0$ (centro da seção transversal da membrana) e $r = R$ (parede interna da membrana) e na direção axial entre $z = 0$ (seção de entrada da membrana) e $z = L$ (seção de saída da membrana).

A região discretizada terá, portanto, formato retangular tendo como limites: o eixo central do cilindro; o lado adjacente à parede interna do cilindro e às duas semi-retas dos raios das bases do cilindro conforme a Figura 3.1.

Toda a região do retângulo foi discretizada em um conjunto de nós equidistantes entre si formando uma malha ilustrada na Figura 3.2.

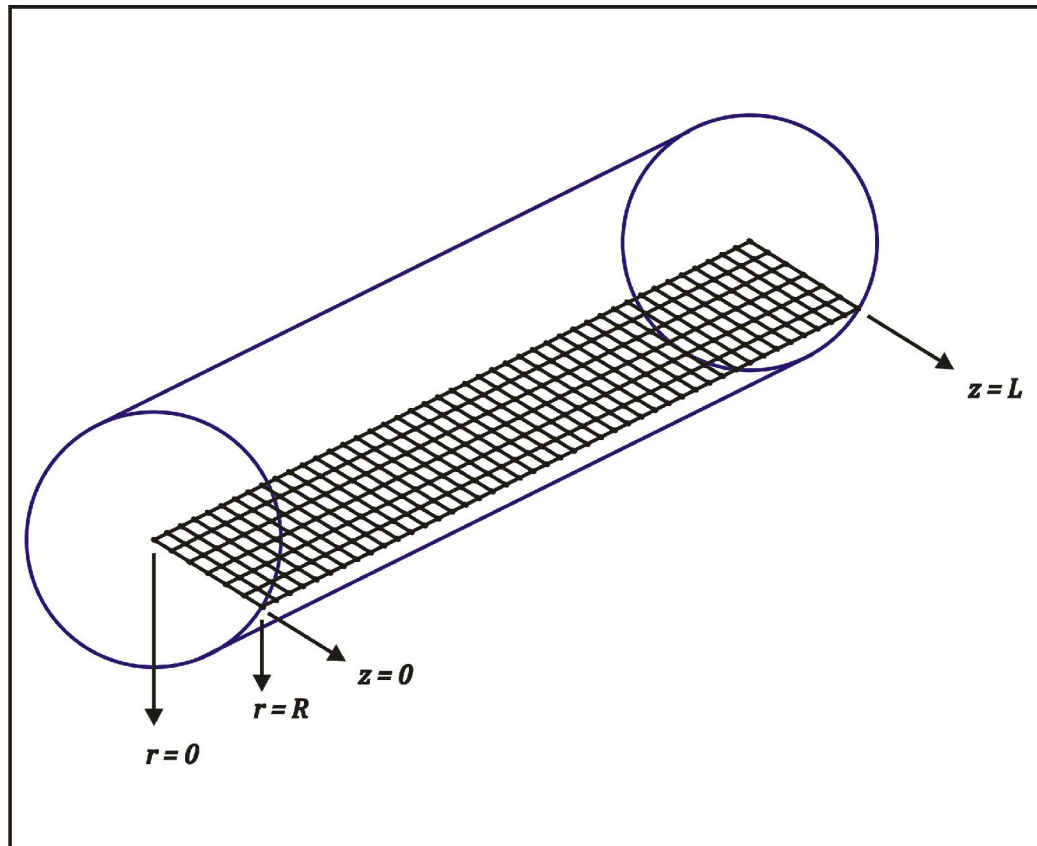


Figura 3.1 – Volume de controle em azul e o retângulo discretizado para $N_r = 6$ e $N_z = 50$.

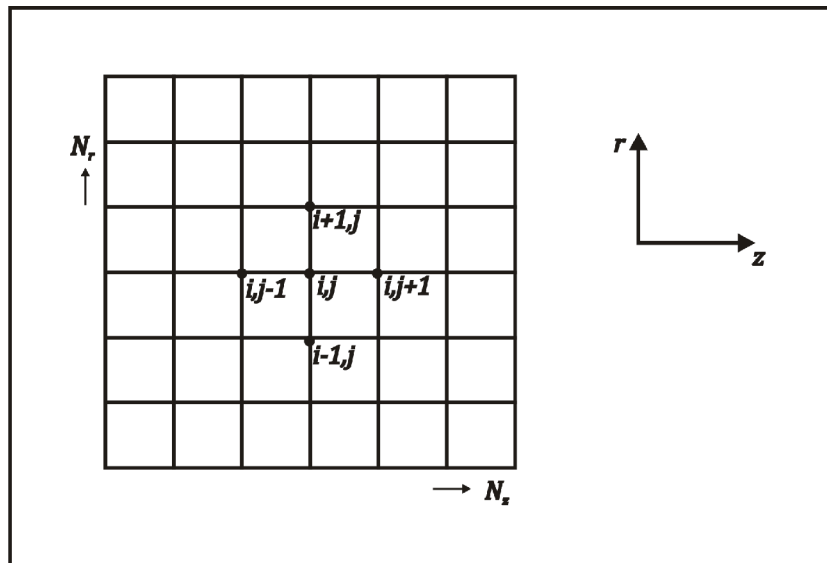


Figura 3.2 – Malha de discretização

Em cada nó, incluindo os pontos pertencentes aos limites da região discretizada, foi aplicado o método das linhas associado ao método das diferenças finitas explícito.

O objetivo de aplicar o método das linhas associado ao método das diferenças finitas é de resolver o modelo representado por equações diferenciais parciais para a determinação do perfil de concentração do soluto ao longo da membrana em um determinado tempo de filtração.

Através do método das linhas associado ao método das diferenças finitas explícito, foi gerada aproximações para as derivadas da variável dependente que aparecem nas equações diferenciais nos nós discretos.

A variável dependente é a concentração de soluto ao longo da membrana e as variáveis independentes são, na direção radial, representadas por r , na direção axial, representadas por z e o tempo representado por t .

Assim obtiveram-se as derivadas utilizando valores da variável dependente nestes pontos discretos. Aplicou-se as equações diferenciais ordinárias aos nós discretos e substituiu-se as derivadas da variável dependente por aproximações, isto gerou um sistema de equações diferenciais ordinárias.

A Tabela 3.1 mostra os parâmetros utilizados na discretização da membrana para o regime permanente e transiente.

Tabela 3.1. Parâmetros utilizados na discretização da membrana para o regime permanente e transiente.

C_0	Concentração inicial,	$1 \times 10^2 \text{ g L}^{-1}$
Nr	Número de nós radiais;	6
Nz	Número de nós axiais;	50
Nt	Número de intervalos de tempo	100
R	Raio da membrana;	$0,9 \times 10^{-2} \text{ m}$
L	Comprimento da membrana;	$1 \times 10^{-1} \text{ m}$
$D_{A,B}$	Difusividade do soluto A na solução B;	$6,7 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
v_ϵ	Velocidade axial;	$2,6 \times 10^{-1} \text{ m s}^{-1}$
k	Coeficiente de convecção externo;	6×10^{-1}
C_∞	Concentração do soluto no meio externo à membrana;	0 g L^{-1}
$\Delta u = \frac{R}{Nr}$	Passo de discretização na direção radial;	$1,5 \times 10^{-3}$
$\Delta \epsilon = \frac{L}{Nz}$	Passo de discretização na direção axial.	2×10^{-3}

3.4 – REGIME TRANSIENTE

A variação da concentração ao longo de uma membrana cilíndrica em regime transiente pode ser descrita pela equação geral em termos de w_A para $\rho D_{A,B}$ constante:

$$\rho \frac{\partial w_A}{\partial t} = \rho D_{A,B} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial w_A}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 w_A}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 w_A}{\partial z^2} \right] - \rho \left(v_r \frac{\partial w_A}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial w_A}{\partial \theta} + v_z \frac{\partial w_A}{\partial z} \right) + r_A \quad (3.01)$$

Considerou-se que o efeito difusivo e convectivo na direção angular θ é desprezível em relação aos efeitos difusivo e convectivo nas direções z e r :

$$\frac{\partial w_A}{\partial \theta} = 0 \quad (3.02)$$

Para o primeiro termo do segundo membro da Equação 3.01, considerou-se que o efeito difusivo na direção z é desprezível em relação ao efeito convectivo na direção z :

$$\frac{\partial^2 w_A}{\partial z^2} = 0 \quad (3.03)$$

Para o segundo termo do segundo membro da Equação 3.01, considerou-se que o efeito convectivo na direção r é desprezível em relação ao efeito difusivo na direção r :

$$\frac{\partial w_A}{\partial r} = 0 \quad (3.04)$$

Considerou-se que não havia reação química e, portanto, não hávia geração nem consumo da espécie A:

$$r_A = 0 \quad (3.05)$$

Assim, a Equação 3.01 foi expressa em termos de concentração da espécie A:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_{A,B} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) \right] - v_z \frac{\partial C_A}{\partial z} \quad (3.06)$$

Condições de contorno:

$$r = 0, \quad \frac{\partial C_A}{\partial r} = 0 \quad (3.07)$$

$$r = R, \quad \frac{-D_{A,B}(C_{N_r} - C_{N_r-1})}{dr} = k(C_A - C_\infty) \quad (3.08)$$

$$z = 0, \quad C_A = C_0 \quad (3.09)$$

$$t = 0, \quad \frac{\partial C_A}{\partial t} = 0 \quad (3.10)$$

Para simplificar e auxiliar na comparação dos resultados, realizou-se a adimensionalização das variáveis da Equação 3.06 conforme apresentado no APÊNDICE A:

$$\frac{\partial \phi}{\partial \varphi} = \sigma \left[u \frac{\partial^2 \phi}{\partial u^2} + \frac{\partial \phi}{\partial u} \right] - \frac{v_z}{L} \frac{\partial \phi}{\partial \epsilon} \quad (3.11)$$

onde:

$$\sigma = \frac{D_{A,B} \tau}{R^2} \quad (3.12)$$

Condições de contorno:

$$u = 0, \quad \frac{\partial \phi}{\partial u} = 0 \quad (3.13)$$

$$u = 1, \quad \frac{-D_{A,B}(\phi_{N_r} - \phi_{N_r-1})}{du} = k(\phi_{N_r} - \phi_{\infty}) \quad (3.14)$$

$$\epsilon = 0, \quad \phi = 1 \quad (3.15)$$

$$\varphi = 0, \quad \frac{\partial \phi}{\partial \varphi} = 0 \quad (3.16)$$

Através do método das linhas associado ao método das diferenças finitas explícito, foi gerada aproximações para as derivadas da variável dependente C que aparece na Equação 3.11 nos pontos ou nós discretos u e ϵ .

Obtiveram-se os valores de $\dot{\phi}_u$, $\ddot{\phi}_u$ e $\dot{\phi}_\epsilon$ utilizando-se apenas os valores de C nestes nós discretos ϕ_u e ϕ_ϵ , substituíram-se as aproximações $\dot{\phi}_u$, $\ddot{\phi}_u$ e $\dot{\phi}_\epsilon$, na Equação 3.26 gerando o sistema de equações diferenciais ordinárias:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \phi_k}{\partial \varphi} = \sigma \left[u_i \left(\frac{\phi_{i+1,j} - 2\phi_{i,j} + \phi_{i-1,j}}{\Delta u^2} \right) + \frac{\phi_{i+1,j} - \phi_{i-1,j}}{2\Delta u} \right] \\ - \frac{v_z}{L} \left(\frac{\phi_{i,j+1} - \phi_{i,j-1}}{\Delta \epsilon} \right) \end{aligned} \quad (3.17)$$

onde:

$$i = 1, 2, 3, \dots, Nr \quad (3.18)$$

$$j = 1, 2, 3, \dots, Nz \quad (3.19)$$

$$k = 1, 2, 3, \dots, Nt \quad (3.20)$$

Os índices i e j representam a localização dos pontos ou nós da malha de discretização em u e ϵ respectivamente, o índice k representa o espaço de tempo entre duas iterações consecutivas em φ .

Para $Nr = 6$ e $Nz = 50$, a equação 3.17 foi discretizada em uma malha de 300 nós igualmente espaçados conforme o APÊNDICE B.

Com base nesta metodologia desenvolvida para o regime transiente foi possível modelar o processo de separação para uma membrana cilíndrica.

Os resultados obtidos bem como os perfiz de concentração de soluto ao longo da membrana para o regime transiente e a comparação com os dados experimentais descritos na literatura são apresentados no capítulo Resultados e Discussão.

3.5 - REGIME PERMANENTE

A equação de balanço de massa para o escoamento de um fluido coloidal por uma membrana cilíndrica porosa em coordenadas cilíndricas foi representada pela equação:

$$v_z \frac{\partial C_A}{\partial z} = D_{A,B} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) \right] \quad (3.21)$$

Sendo D determinado pela equação de Einstein-Stokes:

$$D_{A,B} = \frac{kT}{6\pi\mu a_p} \quad (3.22)$$

Uma vez que na Equação 3.21 existe uma indeterminação para $r = 0$, utilizou-se uma nova variável, chamada de variável u , para que uma nova equação na variável u fosse determinada e válida para $r = 0$.

$$u = r^2 \quad (3.23)$$

A Equação 3.23 foi representada em termos de r :

$$r = u^{1/2} \quad (3.24)$$

A diferenciação da Equação (3.24):

$$dr = \frac{du}{2r} \quad (3.25)$$

Substituíram-se as Equações 3.23 a 3.25 na Equação 3.21:

$$v_z \frac{\partial C_A}{\partial z} = 4D_{A,B} \frac{\partial}{\partial u} \left(u \frac{\partial C_A}{\partial u} \right) \quad (3.26)$$

A Equação 3.26 foi representada em termos da derivada da concentração C_A em relação à z :

$$\frac{\partial C_A}{\partial z} = \frac{4D_{A,B}}{v_z} \frac{\partial}{\partial u} \left(u \frac{\partial C_A}{\partial u} \right) \quad (3.27)$$

Condições de contorno:

$$z = 0, \quad C_A = C_0 \quad (3.28)$$

$$u = 0, \quad \frac{\partial C_A}{\partial u} = 0 \quad (3.29)$$

$$u = Nr, \quad D_{A,B} \frac{\partial C_{Nr}}{\partial u} = k(C_{Nr} - C_\infty) \quad (3.30)$$

Na condição de contorno definida pelas Equações 3.30 30 considerou-se o fluxo difusivo que chega à parede interna como sendo igual ao fluxo convectivo que sai na parede externa da membrana.

Para simplificar e auxiliar na comparação dos resultados, realizou-se a adimensionalização das variáveis da Equação (3.27) conforme o APÊNDICE C:

$$\frac{\partial \phi}{\partial \epsilon} = \sigma \left(u \frac{\partial^2 \phi}{\partial u^2} + \frac{\partial \phi}{\partial u} \right) \quad (3.31)$$

onde:

$$\sigma = \frac{4D_{A,B}L}{R^2v_\epsilon} \quad (3.32)$$

Condições de contorno:

$$\epsilon = 0, \quad \phi = 1 \quad (3.33)$$

$$u = 0, \quad \frac{\partial \phi}{\partial u} = 0 \quad (3.34)$$

$$u = Nr, \quad D_{A,B} \frac{\partial \phi_{Nr}}{\partial u} = k(\phi_{Nr} - \phi_{\infty}) \quad (3.35)$$

A Equação 3.31 foi solucionada através do método das linhas associado ao método das diferenças finitas explícito que consistiu em discretizar o domínio de cálculo em um número finito de subdomínios de mesmo tamanho formando uma malha uniforme.

Foram geradas aproximações para as derivadas da variável dependente C em nós discretos u ; isto é, obtiveram-se os valores de $\dot{\phi}_u$ e $\ddot{\phi}_u$, utilizando-se apenas os valores de C nestes pontos discretos ϕ_u .

Substituíram-se as aproximações $\dot{\phi}_u$ e $\ddot{\phi}_u$, na Equação 3.31 gerando o sistema de equações diferenciais ordinárias:

$$\frac{\partial \phi_j}{\partial \epsilon} = \sigma \left(u \frac{\phi_{i+1} - 2\phi_i + \phi_{i-1}}{(\Delta u)^2} + \frac{\phi_{i+1} - \phi_{i-1}}{2\Delta u} \right) \quad (3.36)$$

onde:

$$i = 1, 2, 3, \dots, N_r \quad (3.37)$$

$$j = 1, 2, 3, \dots, N_z \quad (3.38)$$

Em que N_r , é o número de pontos ou nós de discretização na direção radial e N_z é o número de pontos ou nós de discretização na direção axial.

Para $N_r = 6$ e $N_z = 50$, a região retangular correspondente a metade da seção meridiana do cilindro foi discretizada em uma malha de cinco pontos ou nós entre $r = 0$ e $r = R$ e 50 pontos ou nós de $z = 0$ a $z = L$ conforme a Figura 3.1.

Aplicaram-se as aproximações para as derivadas da variável C que aparece na Equação 3.31 nos cinco nós discretos u conforme o APÊNDICE D.

Considerou-se a existência de um cilindro de raio maior que o raio da membrana, de mesmo comprimento e concêntrico à membrana de forma que haja um espaço anular entre a parede externa da membrana e a parede interna deste cilindro.

O objetivo do espaço anular entre o cilindro e membrana é permiti que todas as partículas que atravessem a membrana possam ser conduzidas e recolhidas em recipiente externo, mantendo o espaço anular isento de partículas de soluto.

No início da filtração, considerou-se o espaço anular completamente isento de partículas de soluto. Durante a filtração, as partículas de soluto que atravessaram a membrana entraram em contato com o vácuo presente no espaço anular e foram rapidamente conduzidas para um recipiente externo.

Assim, considerou-se que a concentração no meio externo à membrana é igual a zero, ou seja, $\phi_\infty = 0$, no início e durante a filtração.

Utilizando a Equação 3.35 e supondo-se $\phi_\infty = 0$:

$$\frac{D_{A,B}(\phi_{N_r} - \phi_{N_r-1})}{\Delta u} = k\phi_{N_r} \quad (3.39)$$

Explicitando ϕ_{N_r} , tem-se a concentração na parede interna da membrana:

$$\phi_{Nr} = \frac{\phi_{Nr-1}}{1 - \frac{k\Delta u}{D_{A,B}}} = \frac{\phi_{Nr-1} D_{A,B}}{D_{A,B} - \Delta u k} \quad (3.40)$$

As Equações 5.24, 5.27 e 5.28 da adimensionalização das variáveis da Equação (3.27) conforme o APÊNDICE C, são mostradas abaixo:

$$\phi = \frac{C_A}{C_0}, \quad 0 \leq \phi \leq 1 \quad (3.41)$$

$$u = \left(\frac{r}{R}\right)^2, \quad 0 \leq u \leq 1 \quad (3.42)$$

$$r = R u^{1/2} \quad (3.43)$$

Substituindo as Equações 3.41, 3.42 e 3.43 na Equação 3.39:

$$2Ru^{1/2} D_{A,B} \frac{C_0}{R^2} \frac{\partial \phi_{Nr}}{\partial u} = k C_0 \phi_{Nr} \quad (3.44)$$

Simplificando a Equação (3.44):

$$\phi_{Nr} = \delta u^{1/2} \frac{\partial \phi_{Nr}}{\partial u} \quad (3.45)$$

onde:

$$\delta = \frac{2D_{A,B}}{uk} \quad (3.46)$$

Com base nesta metodologia desenvolvida para o regime permanente foi possível modelar o processo de separação para uma membrana cilíndrica.

Os resultados obtidos bem como os perfis de concentração de soluto ao longo da membrana para o regime permanente e a comparação com os dados experimentais descritos na literatura são apresentados no capítulo Resultados e Discussão.

3.6 - ANÁLISES DA CONCENTRAÇÃO DO SOLUTO NO PERMEADO.

Quando as partículas atingem a membrana ou uma camada de bolo, nesta ocasião, atravessam a membrana e passam a fazer parte do permeado, considerou-se que a concentração na parede interna da membrana é igual à concentração de permeado.

As resistências a que as partículas estão sujeitas são principalmente a resistência da membrana e do bolo, tais resistências juntamente com o coeficiente de convecção externo são representados por (k_{ext}).

O (k_{ext}) faz parte da condição de contorno na parede interna da membrana na modelagem da equação discretizada, onde as partículas que chegam à superfície interna da membrana quando não retornam ao seio da solução por difusão, atravessam a membrana e são transportadas para o meio externo onde sofrem convecção.

Considerou-se que todas as partículas que chegam à superfície interna da membrana, atravessam-na e atingem o meio externo formando o permeado.

Em um tempo t qualquer, para todo o comprimento da membrana ϵ , existe uma igualdade entre a média das concentrações do soluto somente nos pontos discretizados na parede interna da membrana (ϕ_{Nr}) e a concentração de soluto no permeado (ϕ_p).

O valor de ϕ_p , então pode ser calculado pela média das concentrações de soluto ϕ na coordenada axial u_6 , ou em ϕ_{Nr} ao longo de toda a membrana em cada tempo φ .

3.7 - ANÁLISES DOS DADOS TEÓRICOS E EXPERIMENTAIS

A resolução pelo método das linhas associado ao método das diferenças finitas para o regime transiente utilizando membranas cilíndrica possibilitou a comparação com dados experimentais obtidos dos trabalhos de Severo Júnior (2005).

O trabalho de Severo Júnior (2005) foi realizado em um módulo de membranas cilíndricas, com o fluxo de alimentação tangencial, utilizando uma membrana de fibras ocas *hollow fiber* de polissulfona.

Foi utilizado o modelo da membrana AMICON- H1MP01-43, com área de 0,010 m² e tamanho dos poros igual a 0,1 µm com a finalidade de recuperar e concentrar enzimas α e β amilases a partir do malte de milho (*Zea mays*).

As enzimas α e β amilases sofrem alterações conformacionais de suas estruturas moleculares, quando submetidas a suspensões com diferentes valores de pH.

Os resultados experimentais mostraram uma maior influência do pH a resistência à transferência de massa quando comparada à pressão transmembranar.

Foi utilizado do artigo Severo Júnior (2005) os resultados experimentais para um pH 7,00 e uma pressão transmembranar $P = 0,05$ bar uma vez que para estes valores houve uma melhor concordância entre os resultados experimentais e as soluções do modelo.

Para a realização da validação dos resultados obtidos com a solução do modelo em relação aos dados experimentais, utilizaram-se os parâmetros mostrados na Tabela 3.2.

O valor para a difusividade foi obtido da literatura para a proteína BSA (SCHAUSBERGERA et al., 2009), e foi utilizada como um valor aproximado para a difusividade da α e β amilase.

A BSA é a proteína mais abundante do sangue bovino (concentração típica de 50 mg/mL), possui peso molecular de 66,462 g/mol de acordo com a literatura (HIRAYAMA, 1990; CARTER e HO, 1994), é o principal carregador de ácidos graxos, os quais são de outra forma, insolúveis no plasma sanguíneo.

Tabela 3.2. Relação de parâmetros utilizados

PARÂMETRO	DESCRIÇÃO	VALOR EXPERIMENTAL	VALOR UTILIZADO NO MODELO
Concentração na entrada da membrana	C_0	100,63 g/mL	100 g/mL
Raio da membrana	R	$9,7 \cdot 10^{-3}$ m	$9,0 \cdot 10^{-3}$ m
Comprimento do tubo	L	10^{-1} m	10^{-1} m
Difusividade	D	---	$6,7 \cdot 10^{-10}$ m ² /s
Velocidade axial	v_z	$2,6 \cdot 10^{-1}$ m/s	$2,6 \cdot 10^{-1}$ m/s
Coeficiente de convecção + resistências	k_{ext}	---	$6 \cdot 10^{-1}$ m/s

Ao valor do coeficiente de convecção retirado de dados da literatura incluíram-se os fatores de resistência do bolo e resistência da membrana (SONG, 1998b).

CAPÍTULO 4
RESULTADOS E DISCUSSÕES

4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Com base nas condições de contorno do volume de controle definido para a filtração por membranas cilíndricas porosas, propôs-se um modelo que representasse a transferência de massa no interior da membrana.

O modelo proposto foi resolvido pelo método das linhas associado ao método diferenças finitas através da discretização de metade da seção meridiana do cilindro da superfície de controle da membrana em uma malha de nós equidistantes.

A resolução determinou a concentração em cada nó da malha em pontos discretos para cada tempo de filtração. Os valores das concentrações determinaram, em conjunto e para cada tempo, o perfil de concentração ao longo da membrana.

Os parâmetros utilizados foram concentrações iniciais de soluto, difusividades, coeficientes de convecção, velocidades axiais, comprimento e raio de membrana.

Para uma melhor compreensão do fluxo de permeado ao longo da membrana realizou-se um estudo do regime permanente e transiente, visto que ambos os regimes são verificados em todos os experimentos utilizando membranas porosas com fluxo tangencial.

Quando se inicia o ciclo de uso da membrana, a suspensão é introduzida com uma determinada concentração inicial e percorre toda a membrana.

Durante este intervalo de tempo, ocorrem mudanças em função do tempo, tanto nos perfis de concentração de soluto no interior da membrana, quanto no fluxo de permeado.

Estas modificações são ocasionadas pelo desenvolvimento de fatores que contribuem para o aumento das resistências ao fluxo de permeado como às incrustações oriundas da polarização de concentração, obstrução de poros, constrição de poros e formação do bolo.

4.1 - REGIME TRANSIENTE

Para melhor compreender o comportamento do fluxo em regime transiente realiza-se uma análise de gráficos exibidos nas Figuras 4.1 a 4.8 que mostram o perfil de concentração do soluto no interior da membrana para cada tempo de filtração.

Os gráficos indicam como varia a concentração de soluto no interior da membrana em pontos discretos da malha. Cada ponto ou nó da malha é formado pela interseção entre uma seção transversal (radial) representada por u e uma seção longitudinal (axial) representada por ϵ .

Os valores de concentração de soluto representado por ϕ , em cada nó da malha de discretização apresentam um perfil único para cada tempo de filtração, ou seja, diferentes perfis são verificados para diferentes tempos de filtração, representado por φ .

Principalmente nas Figuras 4.2 a 4.4, verificou-se grandes oscilações com de picos de concentração de soluto, que aumentam de forma crescente da parede interna da membrana $u_6 = 1$ ($r = 0,009m$) onde a concentração de soluto foi representada por ϕ_{Nr} ao centro da membrana $u_1 = 1$ ($r = 0m$).

Este perfil se deve à própria instabilidade do método utilizado.

As partículas que se encontram distantes da parede interna ou mais próximas do centro da membrana estão menos sujeitas à camada de partículas agregadas que compõem o *fouling* da parede interna da membrana.

O fato de estarem mais distantes do agregado de partículas do *fouling* faz com que as mesmas tenham maior mobilidade e assim se movimentem facilmente de um ponto a outro dentro da membrana.

As partículas que se encontram próximas à superfície da parede interna da membrana (u_5 e u_6) estão bem próximas umas das outras dificultando a mobilidade, o que resulta em um perfil de concentração com menos oscilação que as partículas próximas ao centro.

As oscilações são verificadas nas distâncias nos perfis de concentração principalmente em tempos entre $\varphi = 0,01$ e $\varphi = 0,35$ e durante toda a filtração em raios próximos ao centro da membrana (raios u_1 e u_2).

As Figuras 4.1 a 4.6 mostram que há variações no perfil de concentração de soluto nos tempos entre $\varphi = 0,01$ e $\varphi = 0,60$, esses perfis caracterizam o regime transiente.

Nos tempos $\varphi = 0,01$ a $\varphi = 0,35$, nas Figuras 4.1 a 4.4 verificou-se como o escoamento se desenvolve, determinando-se as primeiras concentrações do início e do fim das distâncias axiais no interior da membrana.

Nos tempos de $\varphi = 0,45$ a $\varphi = 0,80$, Figuras 4.6 e 4.7, as variações no perfil de concentração de soluto ainda existem, porém são menores que de $\varphi = 0,01$ e $\varphi = 0,50$, de forma que os perfis de concentração são muito semelhantes em tempos diferentes.

Nos tempos de $\varphi = 0,90$ e $\varphi = 1,00$, Figura 4.8, verifica-se que o regime se torna estacionário, pois não se verifica alterações em relação ao tempo nos perfis de concentração.

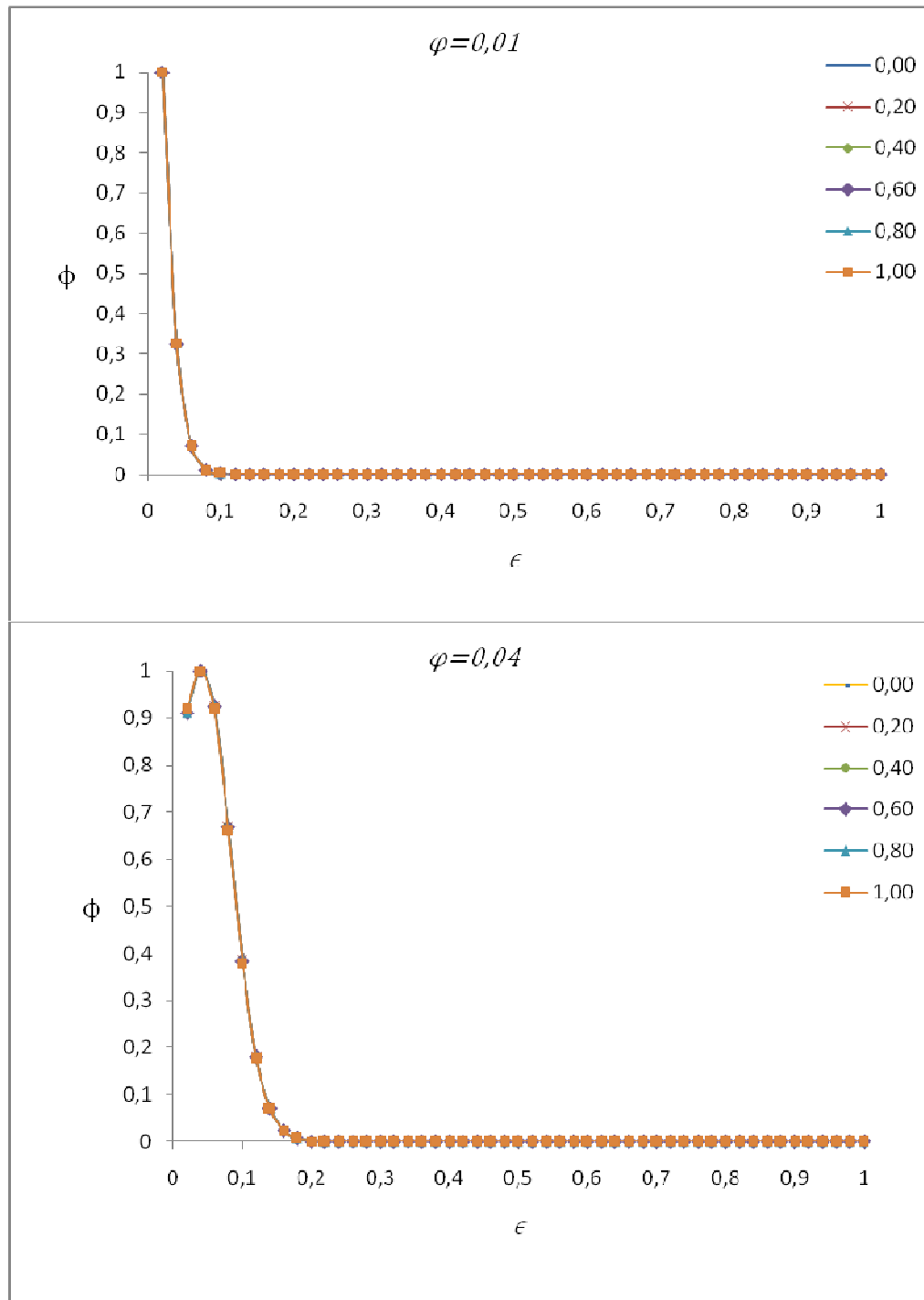


Figura 4.1-Perfis de concentração do soluto ϕ em diferentes raios $u = 0,00; 0,20; 0,40; 0,60; 0,80$ e $1,00$ versus distância axial ϵ , nos tempos $\varphi = 0,01$ e $\varphi = 0,04$. Todas as grandezas são adimensionais.

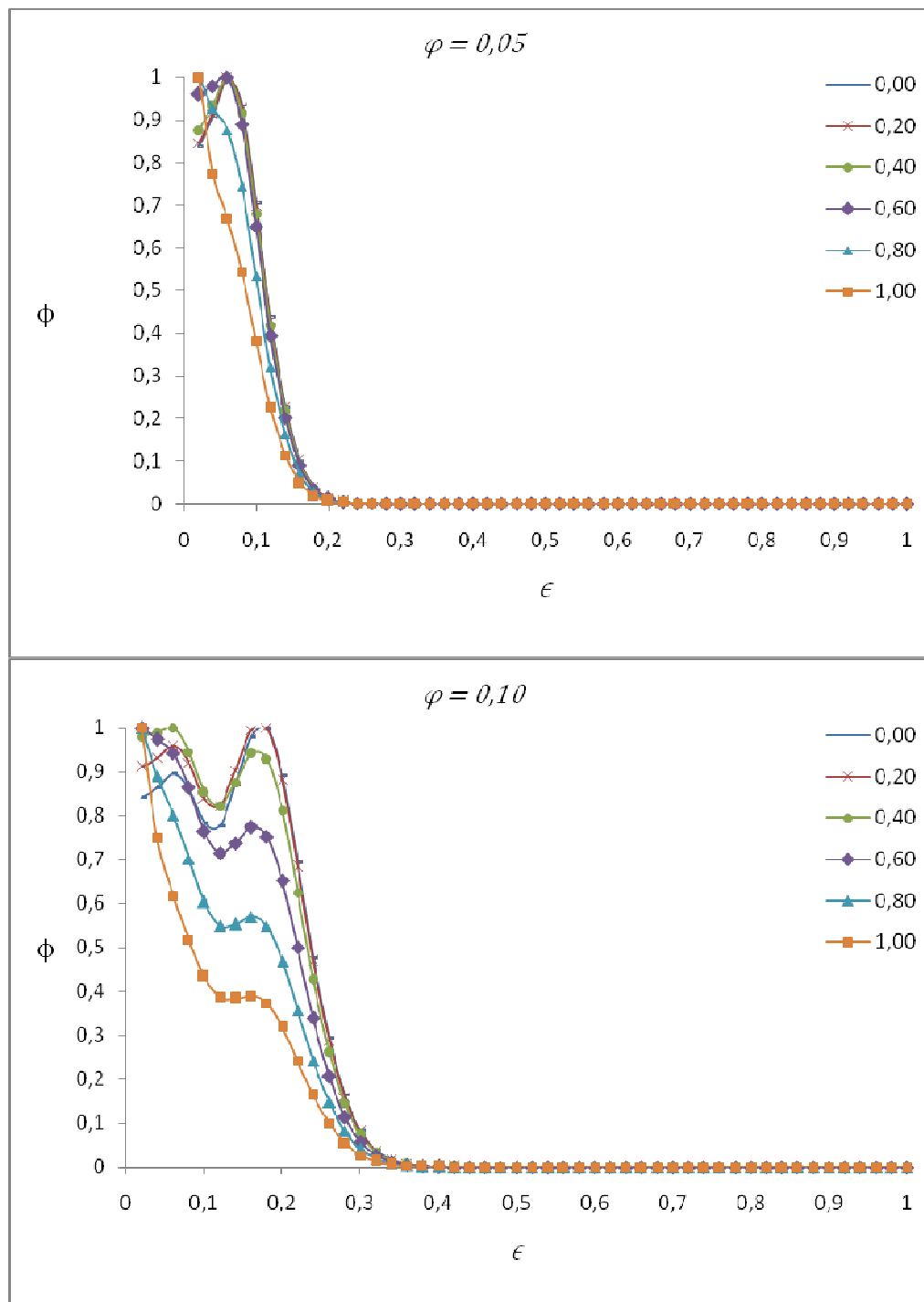


Figura 4.2 - Perfis de concentração do soluto ϕ em diferentes raios $u = 0,00; 0,20; 0,40; 0,60; 0,80$ e $1,00$ versus distância axial ϵ , nos tempos $\varphi = 0,05$ e $\varphi = 0,10$. Todas as grandezas são adimensionais.

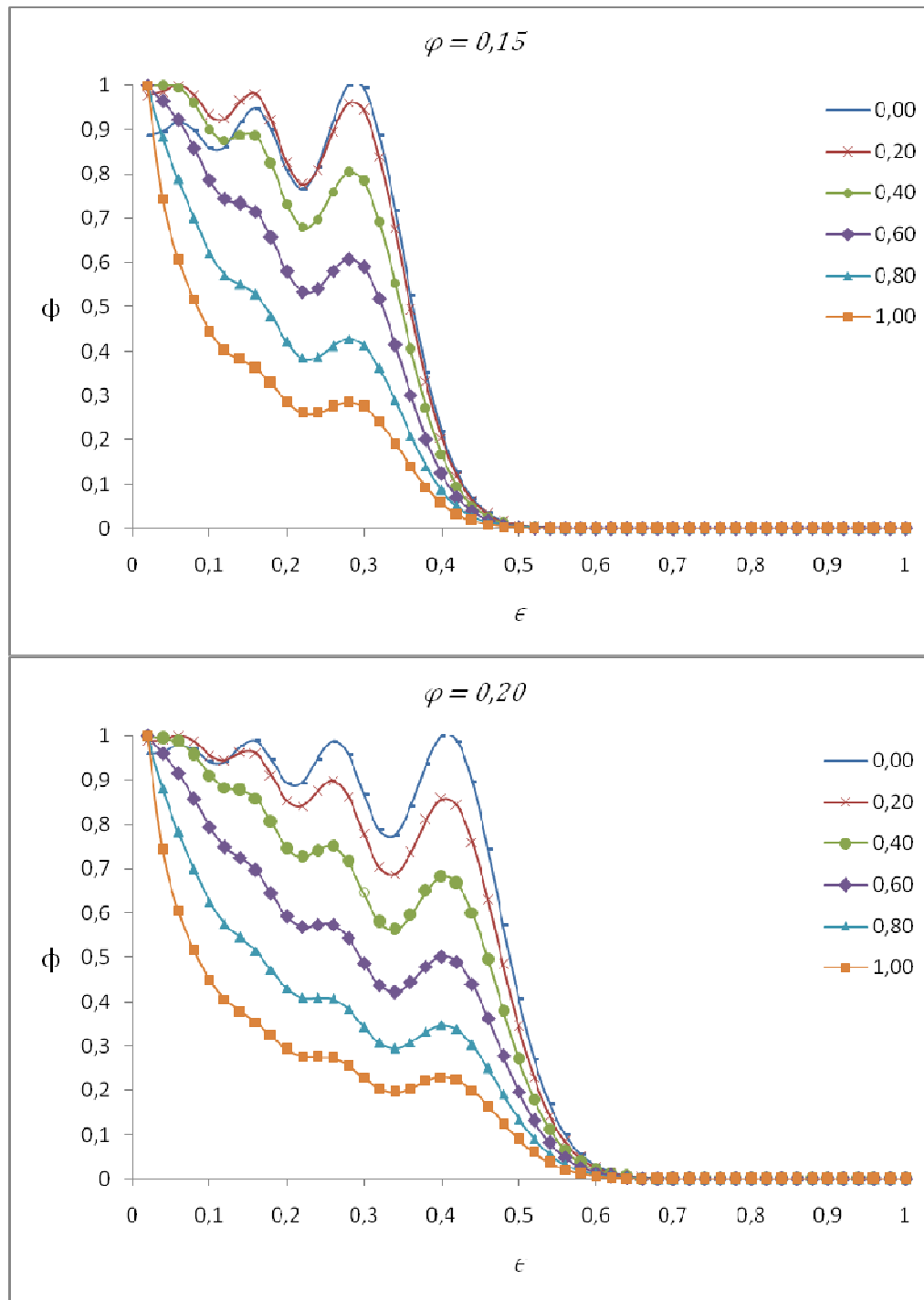


Figura 4.3 - Perfis de concentração do soluto ϕ em diferentes raios $u = 0,00; 0,20; 0,40; 0,60; 0,80$ e $1,00$ versus distância axial ϵ , nos tempos $\phi = 0,15$ e $\phi = 0,20$. Todas as grandezas são adimensionais.

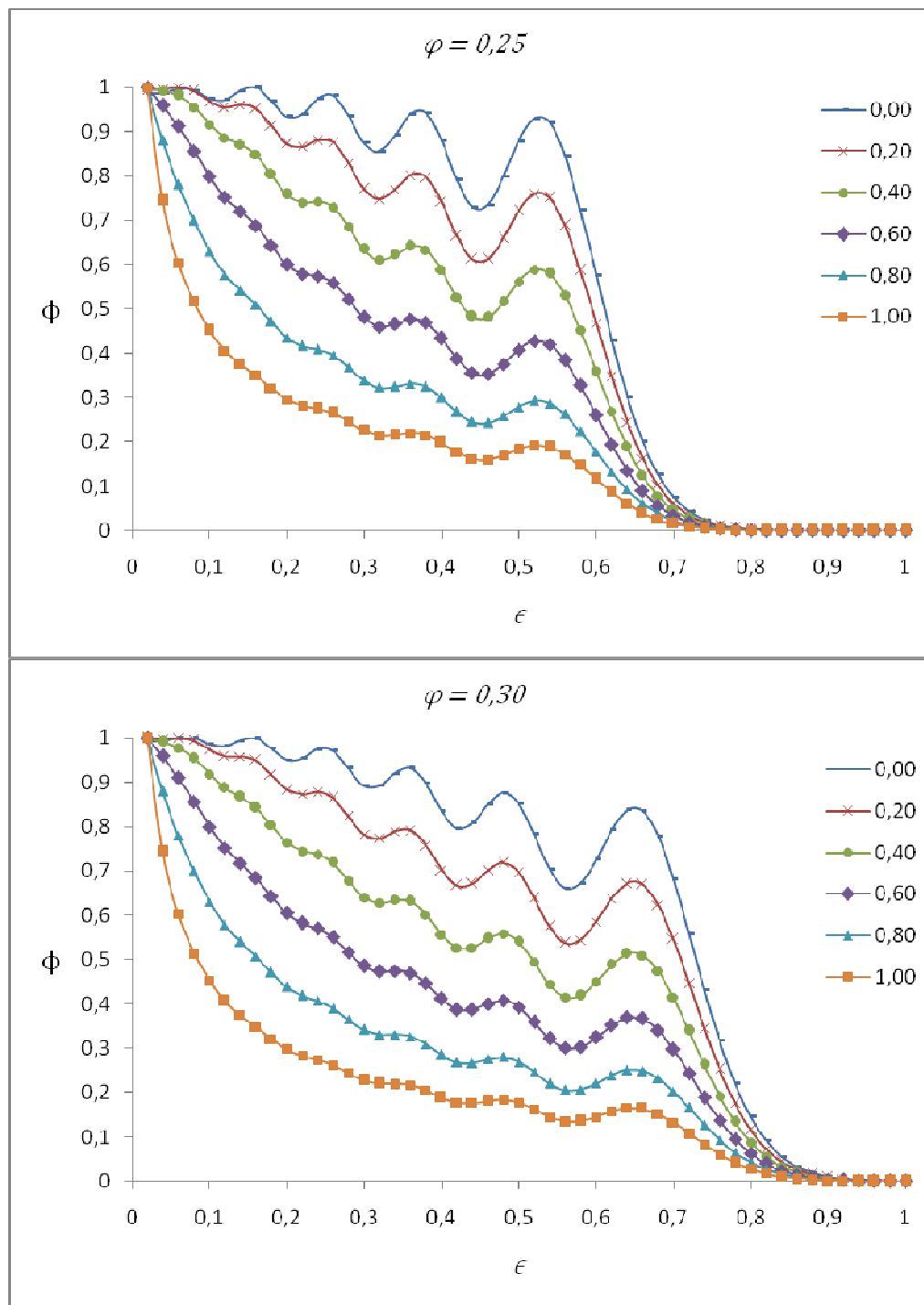


Figura 4.4 - Perfis de concentração do soluto ϕ em diferentes raios $u = 0,00; 0,20; 0,40; 0,60; 0,80$ e $1,00$ versus distância axial ϵ , nos tempos $\varphi = 0,25$ e $\varphi = 0,30$. Todas as grandezas são adimensionais.

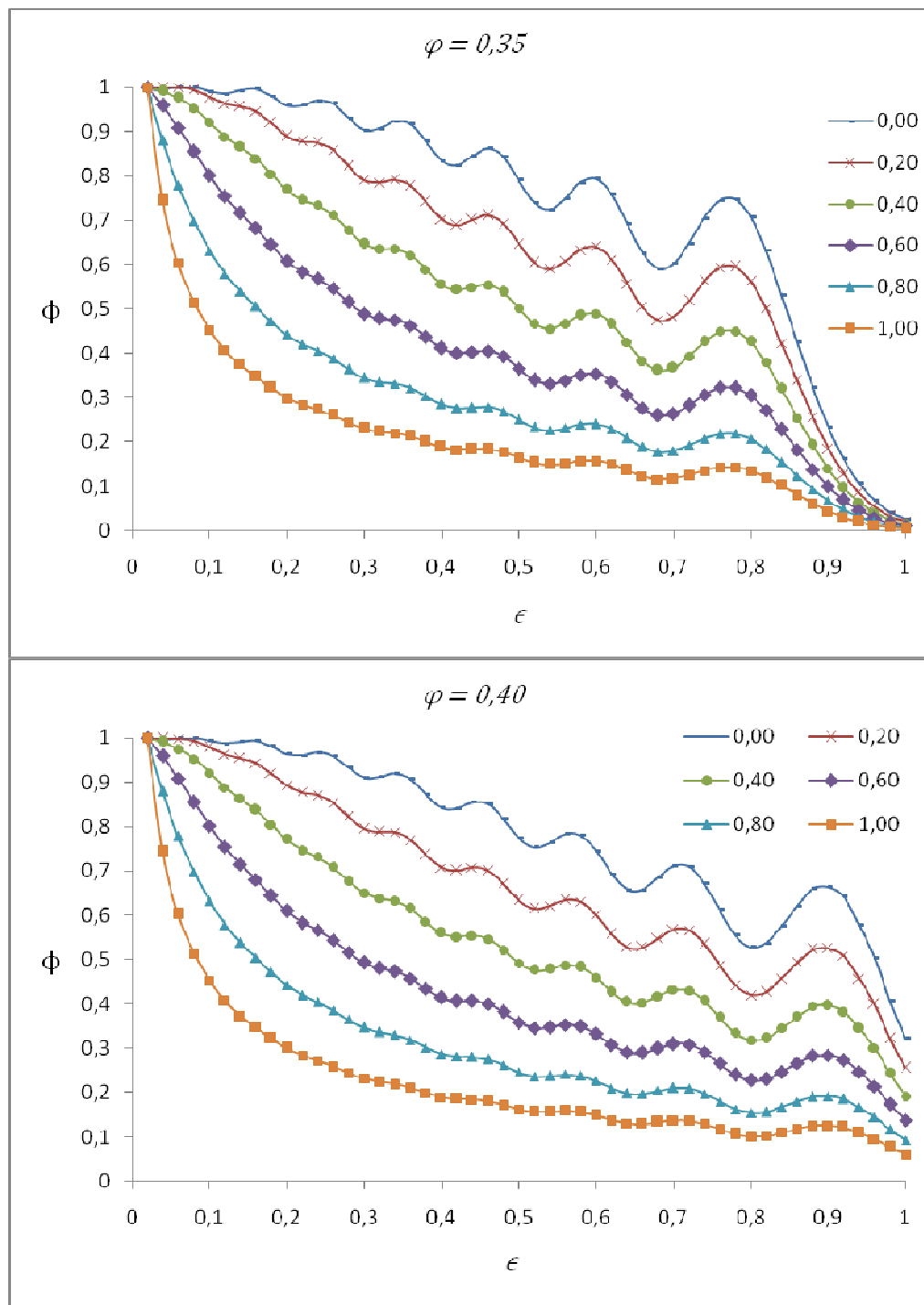


Figura 4.5 - Perfis de concentração do soluto ϕ em diferentes raios $u = 0,00; 0,20; 0,40; 0,60; 0,80$ e $1,00$ versus distância axial ϵ , nos tempos $\varphi = 0,35$ e $\varphi = 0,40$. Todas as grandezas são adimensionais.

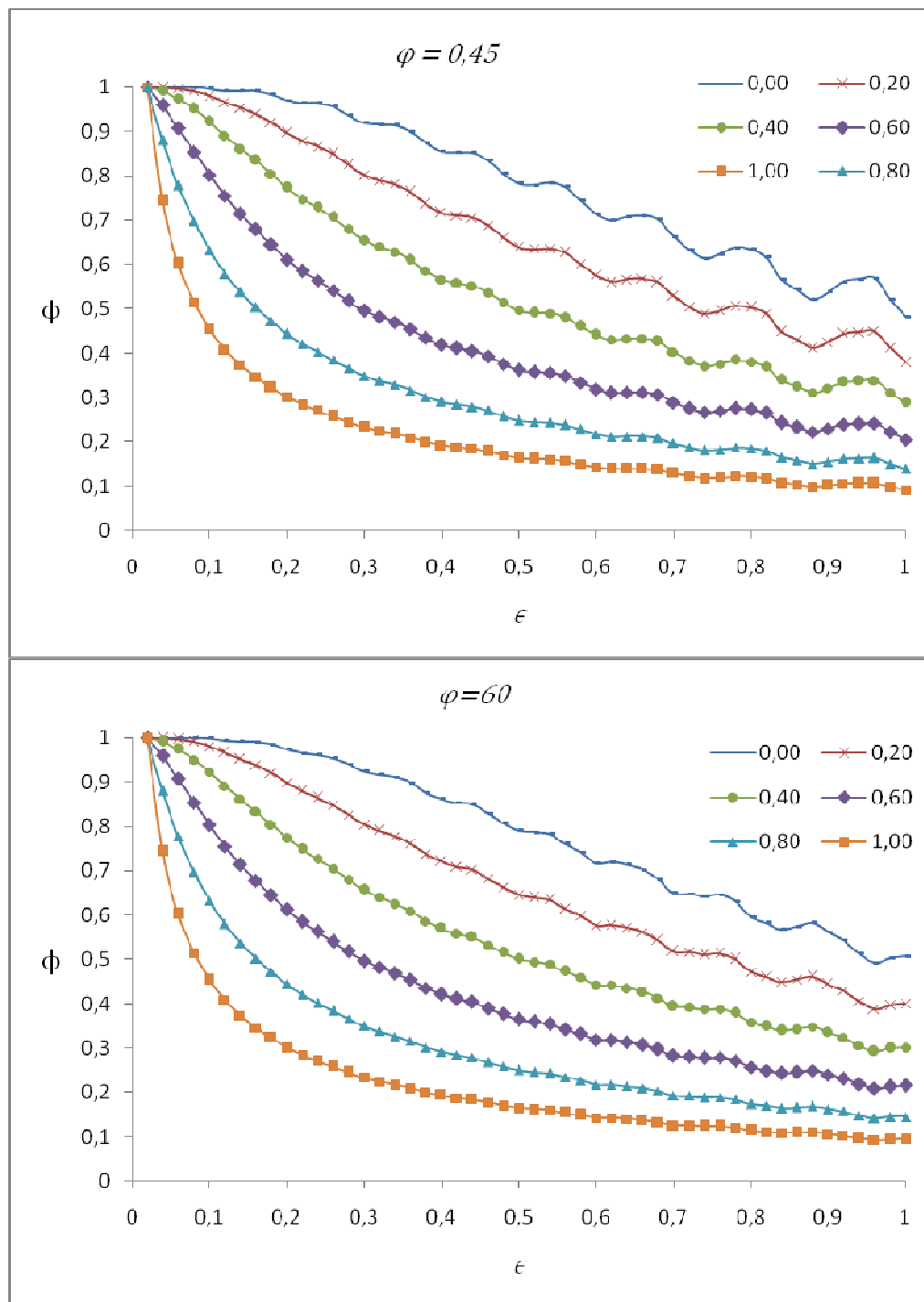


Figura 4.6 - Perfis de concentração do soluto ϕ em diferentes raios $u = 0,00; 0,20; 0,40; 0,60; 0,80$ e $1,00$ versus distância axial ϵ , nos tempos $\phi = 0,45$ e $\phi = 0,60$. Todas as grandezas são adimensionais.

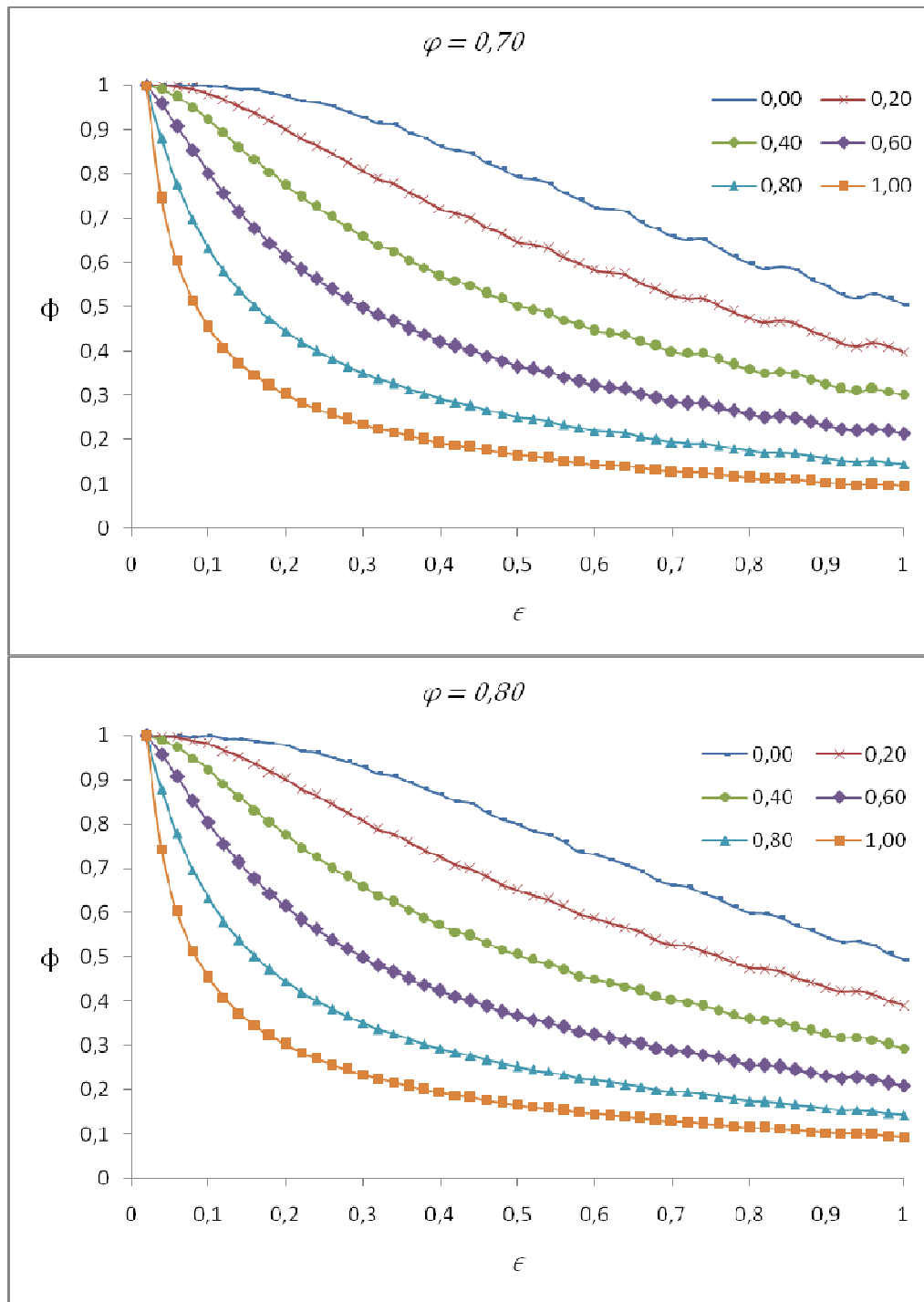


Figura 4.7 - Perfis de concentração do soluto ϕ em diferentes raios $u = 0,00; 0,20; 0,40; 0,60; 0,80$ e $1,00$ versus distância axial ϵ , nos tempos $\varphi = 0,70$ e $\varphi = 0,80$. Todas as grandezas são adimensionais.

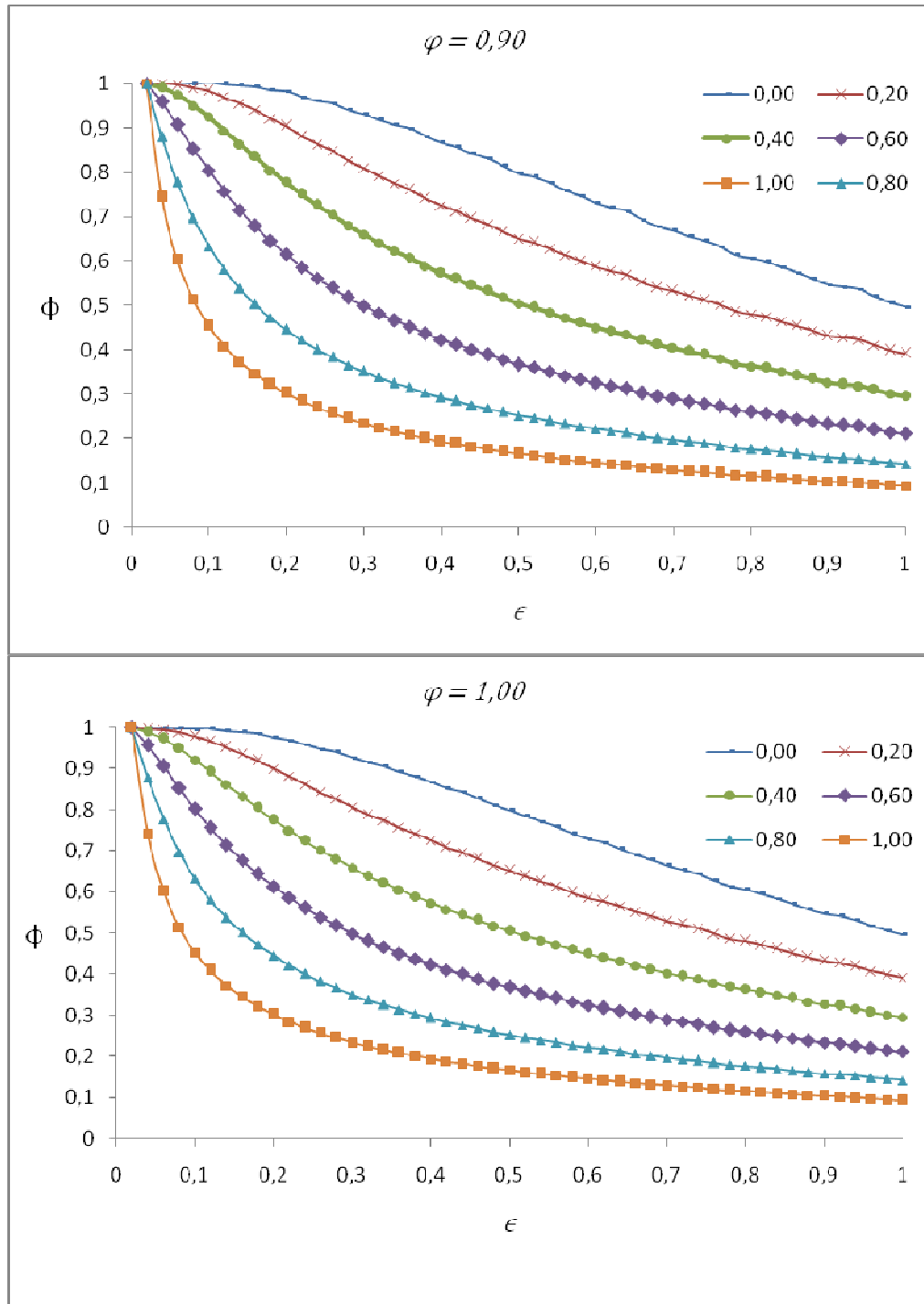


Figura 4.8 - Perfis de concentração do soluto ϕ em diferentes raios $u = 0,00; 0,20; 0,40; 0,60; 0,80$ e $1,00$ versus distância axial ϵ , nos tempos $\varphi = 0,90$ e $\varphi = 1,00$. Todas as grandezas são adimensionais.

4.2 - REGIME PERMANENTE

Neste tipo de escoamento, o objetivo foi avaliar como se desenvolve o perfil de concentração do soluto no interior da membrana, para diferentes raios, variando do centro da membrana até a parede interna da mesma.

Dessa forma, compreendeu-se melhor como se comporta o sistema quando não há variações tanto no fluxo de permeado como nas resistências ao fluxo de permeado.

Para o regime permanente produziram-se gráficos bidimensionais de concentração versus comprimento da membrana para diferentes raios variando do centro para a parede interna da membrana.

Os perfis de concentração são mostrados na Figura 4.9.

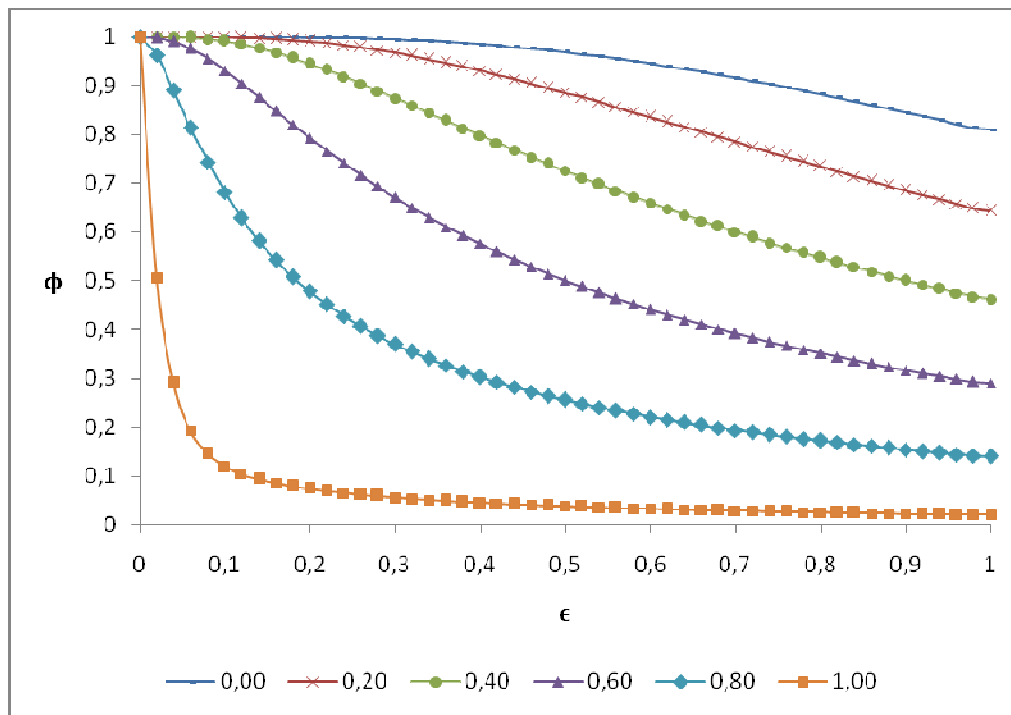


Figura 4.9 – Perfis de concentração de soluto em regime permanente em relação à coordenada axial ϵ , para diferentes raios $u = 0,00; 0,20; 0,40; 0,60; 0,80$ e $1,00$.

Analisando-se o gráfico pode-se verificar que os perfis de concentração de soluto no interior da membrana variam ao longo do comprimento de $\epsilon = 0$ a $\epsilon = 1$.

Observaram-se quedas cada vez mais acentuadas para cada um dos cinco diferentes raios nos diferentes perfis de concentração, partindo do raio central, $u_1 = 0,00$ até raio da parede da subcamada sobre a parede interna da membrana, $u_6 = 1,00$.

Considera-se que a subcamada foi desenvolvida durante o regime transiente que antecede o regime permanente, tal subcamada também é conhecida como bolo.

Os diferentes perfis de concentração para diferentes raios estão relacionados ao fato de que as partículas de soluto que estão próximas à parede da membrana atravessam os poros e passam a fazer parte do permeado, com muito mais facilidade que as partículas mais distantes da parede da membrana.

Quanto mais próximas da parede da membrana as partículas estiverem maior a possibilidade de atravessarem os poros e serem conduzidas para o permeado. Por isso, a concentração na região de $u_6 = 1,00$, cai mais rapidamente que qualquer outra região em raios diferentes de $u_6 = 1,00$.

Por outro lado, quanto mais próximas do centro da membrana $u_1 = 0,00$ as partículas estiverem, maior a possibilidade de elas não atravessarem os poros e serem carreadas para fora da membrana, fazendo parte do concentrado.

As diferentes quedas do perfil de concentração ao longo da membrana e a própria existência do regime permanente estão relacionados à estabilização de uma subcamada de resistência ao fluxo de permeado ocasionado pela camada de polarização de concentração e/ou *fouling* (incrustação), uma vez que o fluxo de alimentação é tangencial.

A estabilização desta resistência é imposta pelo arraste de partículas da superfície da membrana onde uma parte das partículas acaba sendo conduzida para fora da membrana sem passar pelos poros.

Este mecanismo, inerente aos sistemas de filtração tangencial por membrana, garante que uma parte das partículas atravesse a parede da membrana mesmo depois do desenvolvimento das resistências ao fluxo ou *fouling* durante todo o regime transiente que antecede o regime permanente.

4.3 - ANÁLISES DA CONCENTRAÇÃO DO SOLUTO NO PERMEADO

A partir da modelagem da membrana, utilizaram-se os parâmetros previamente fixados na Tabela 3.1, no capítulo Metodologia, fez-se uma simulação da concentração do soluto no permeado ϕ_p adimensional.

O valor de ϕ_p , conforme o capítulo de Metodologia foi calculado pela média das concentrações de soluto ϕ na coordenada axial u_6 , ou em ϕ_{Nr} ao longo de toda a membrana em cada tempo φ .

Considerando as variáveis adimensionais, foi possível produzir um gráfico: concentração de permeado ϕ_p , calculado a partir dos valores de ϕ_{Nr} , versus tempo φ Figuras 4.10.

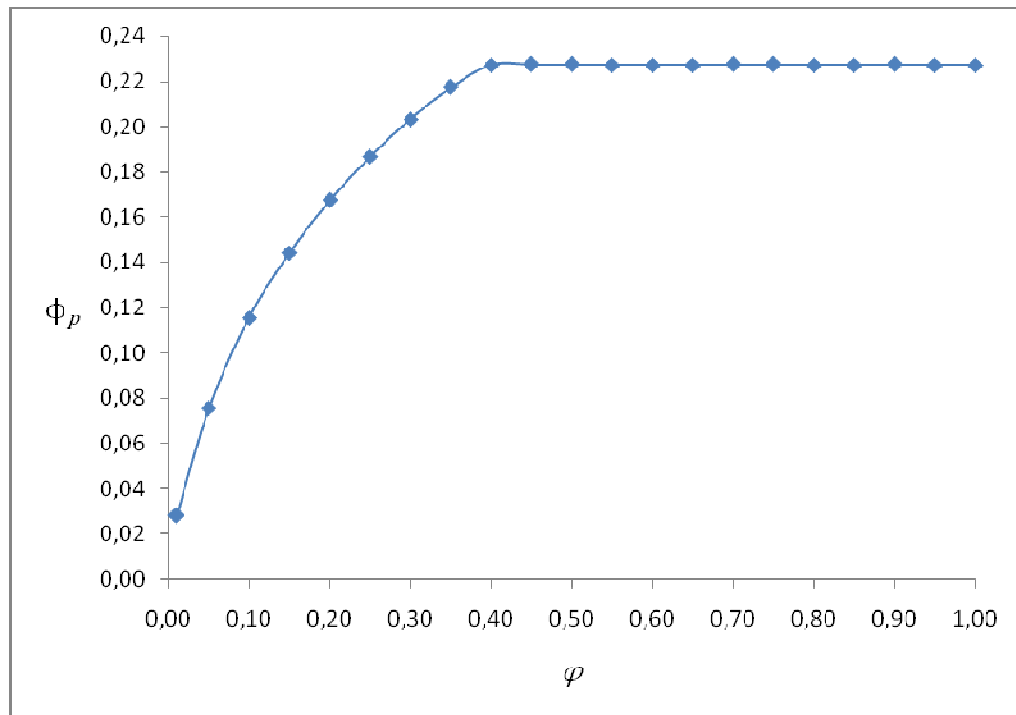


Figura 4.10 – Perfil de concentração de permeado ϕ_p ao longo da membrana em relação ao tempo φ . Todas as grandezas são adimensionais.

Observou-se que o crescimento da concentração de soluto no permeado ocorre entre os tempos $\varphi = 0.01$ onde o valor de ϕ_p foi de 0,02817 e $\varphi = 0,45$, onde se atingiu o valor máximo de $\phi_p = 0,22750$.

Esse intervalo de tempo entre $\varphi = 0.01$ e $\varphi = 0.45$, pode então ser considerado como característico de regime transiente

Em tempos entre $\varphi = 0,45$ e $\varphi = 1,00$ a concentração de soluto no permeado se tornou praticamente constante, pois a diferenças entre o maior valor de concentração $\phi_p = 0,22750$ em $\varphi = 0,50$ e o menor valor de concentração $\phi_p = 0,22714$ em $\varphi = 0,55$, foi de apenas 0,00036.

Esse intervalo de tempo entre $\varphi = 0.45$ e $\varphi = 1,00$, pode então ser considerado como característico de regime permanente.

Pelos parâmetros utilizados, verificou-se que o tempo máximo de filtração deverá ser de $\varphi = 0.45$; pois a partir deste tempo não se verificou mais qualquer aumento na concentração de permeado ϕ_p

4.4 - ANÁLISES DOS DADOS TEÓRICOS E EXPERIMENTAIS

A resolução pelo método das linhas associado ao método das diferenças finitas para o regime transiente utilizando membranas cilíndricas possibilitou a comparação com dados experimentais obtidos dos trabalhos de Severo Júnior (2005) para as enzimas α e β amilases.

A Figura 4.11 mostra um gráfico para a comparação entre dados experimentais obtidos dos trabalhos de Severo Júnior (2005) para as enzimas α e β amilases.

Os resultados obtidos pelo método das linhas associado ao método das diferenças finitas como solução do modelo para o regime transiente utilizando membranas cilíndricas foram utilizados bem como os parâmetros listados na Tabela 3.1, no capítulo de Metodologia.

Comparando-se os dados do modelo solucionado com os dados experimentais verifica-se que existe uma boa concordância dos dados experimentais e os dados do modelo principalmente a partir do tempo $\varphi = 0,35$.

Para os tempos entre $\varphi = 0,01$ e $\varphi = 0,35$; não há boa concordância entre modelo e experimento devido às instabilidades do método das linhas associado ao método das diferenças finitas para os tempos iniciais.

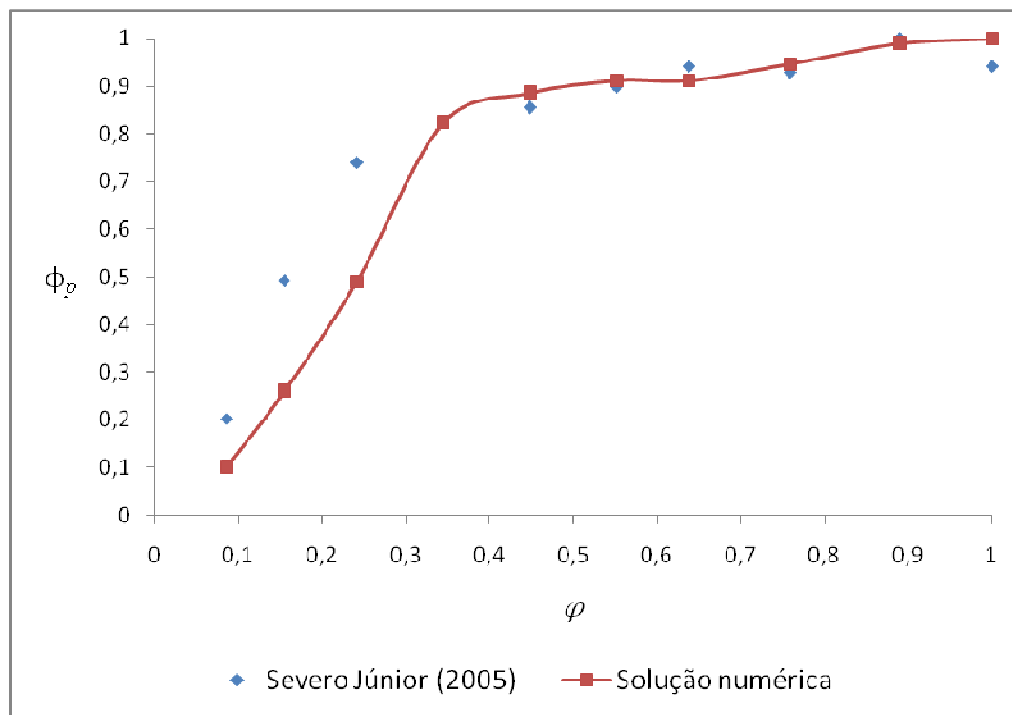


Figura 4.11 - Comparação entre a solução numérica e os dados experimentais para a concentração do soluto de permeado em função do tempo das enzimas α e β amilase. Todas as grandezas são adimensionais.

CAPÍTULO 5
CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Neste trabalho, foram elaborados e utilizados modelos matemáticos e cuja resolução envolveu o método numérico das linhas associado ao método das diferenças finitas com o objetivo final de descrever o comportamento do processo de filtração por membranas.

Utilizaram-se resultados experimentais da literatura para as enzimas α e β amilases para comparar os resultados da resolução do modelo com os resultados experimentais, ao longo de uma membrana cilíndrica operando em regime transiente e permanente.

Com base nos dados obtidos observou-se que as equações descrevem o processo de separação por membrana, sendo confirmado com as simulações realizadas nas mesmas condições operacionais dos experimentos.

Os experimentos foram realizados por pesquisadores do Grupo de Pesquisa em Biotecnologia e Meio Ambiente (GPBIOMA/UFS) e já publicados na literatura, para as enzimas α e β amilases obtidas a partir do malte de milho (*Zea mays*) utilizando uma membrana de fibras ocas para microfiltração.

Verificou-se que o conjunto de equações utilizadas que envolvem os fenômenos de transferência de massa descrevem com grande aproximação o fluxo e a concentração do soluto no permeado.

A resolução do modelo forneceu um perfil da concentração da espécie química ao longo de toda a membrana nas posições radial e axial, possibilitando identificar os fatores e/ou variáveis operacionais que limitam o processo de transferência do componente do seio da solução para o exterior da membrana.

Ressalta-se que o método das linhas associado ao método das diferenças finitas utilizados para resolver o sistema de equações geradas para cada ponto apresentou-se satisfatório para o caso específico para as enzimas α e β amilases.

Foi possível prever oscilações no processo que necessitam de uma maior atenção durante a modelagem e de uma escolha mais adequada do método de resolução do modelo.

Desse modo busca-se subsidiar com resultados cada vez mais próximos dos resultados experimentais ou que sejam suficientes para satisfazer as necessidades de previsão do comportamento de processos reais numa faixa de erro adequada ou admissível.

Destaca-se que os resultados e parâmetros utilizados neste trabalho foram obtidos da literatura, tornando o produto deste trabalho (modelo e programa computacional) mais próximo da realidade possível.

A modelagem e a simulação que se apresentou nesta dissertação para a comparação com os dados experimentais, utilizou apenas uma combinação de condições pH igual a 7,00 e pressão transmembrana igual a 0,05 bar e para as enzimas α e β amilases.

O modelo bem como a sua solução descreveram como resposta perfis de concentração de soluto que melhor se aproximaram das respostas experimentais nas condições de pH e de pressão citadas, mostrando que o objetivo desejado do trabalho foi obtido e abrindo uma nova fronteira de pesquisa nesta área.

Entretanto, como o presente trabalho entra na seara da modelagem de produtos biológicos, os quais muitas vezes têm diversos fatores ainda sem um conhecimento aprofundado, logo, não foi no intuito de se obter um produto que se encerrasse em si mesmo, muito pelo contrário, optou-se por abrir/ampliar o caminho para esta linha de pesquisa.

Neste sentido, apresentam-se algumas sugestões a seguir:

- utilizar outros métodos para a resolução do modelo apresentado como por exemplo o método dos volumes finitos e comparar com o método apresentado neste trabalho.
- realizar a simulação do problema considerando que as propriedades de difusividade e coeficiente de convecção não são constantes para todo o domínio do problema;
- utilizar as equações apresentados na modelagem e na simulação para estudar e avaliar o impacto da utilização de propriedades não constantes, comparando os resultados com aqueles obtidos nesta dissertação e com os resultados encontrados em trabalhos da literatura;

- obter resultados através das simulações para a recuperação de outros bioprodutos como, por exemplo, a bromelina e o BSA utilizando os mesmos processos de separação por membranas do tipo fibras ocas, com ajuste de parâmetros para outros produtos conforme a literatura.

REFERÊNCIAS
BIBLIOGRÁFICAS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BELFORT, G.R.H. e ZYDNEY, D. A. L., **The behavior of suspensions and macromolecular solutions in crossflow microfiltration.** *Journal of Membrane Science* V. 96, p. 1–58, 1994.

BELFORT,G.; DAVIS, R.H. e ZYDNEY, A.L., **Review — the behavior of suspensions and macromolecular solutions in crossflow microfiltration.** *Journal of Membrane Science.* V. 96, p. 1–58, 1994

BUSCALL, R. e WHITE, L.R., **On the consolidation of concentrated suspension. I. The theory of sedimentation,** *Journal Chem. Soc., Faraday Trans.* V.83, p. 873, 1987.

CARTER, D. C. e HO, J. X., **Structure of Serum-Albumin.** *Advances in Protein Chemistry.* V. 45, p. 153-203. 1994.

DAVIS, R.H. **Modeling of fouling of crossflow microfiltration membranes.** *Separation and Purification Methods* .V. 21, p. 75–126, 1992.

DUCLOS-ORSELLO, C.; LI, W. e HO, C.-C.; **A three mechanism model to describe fouling of microfiltration membranes** *Journal of Membrane Science*, V. 280, p. 856 – 866, 2006.

ELIMELECH, M. e BHATTACHARJEE, S. **A novel approach for modeling concentration polarization in crossflow membrane filtration based on the equivalence of osmotic pressure model and filtration theory** *Journal of Membrane Science.* V. 145, p. 223-241, 1998.

HERMIA, J. **Constant pressure blocking filtration laws: application to power-law non-newtonian fluids.** *Trans. Inst. Chem. Eng.* V.60, p. 183. 1982.

HIRAYAMA, K., **Rapid Confirmation and Revision of the Primary Structure of Bovine Serum-Albumin by Esims and Frit-Fab Lc Ms.** *Biochemical and Biophysical Research Communications*, V.173, p. 639-646. 1990.

- HO, C. C. e ZYDNEY, A. L. **A combined pore blockage and cake filtration model for protein fouling during microfiltration**, *Journal Colloid Interface Science* V. 232, p. 389, 2000.
- KARASU, K.; YOSHIKAWA, S.; OOKAWARA, S.; OGAWA, K.; KENTISH, S. E.; e STEVENS, G. W. **A combined model for the prediction of the permeation flux during the cross-flow ultrafiltration of a whey suspension** *Journal of Membrane Science*, V. 361, p. 71-77, 2010.
- KARASU, K.; YOSHIKAWA, S.; KENTISH, S.E. e STEVENS, G.W. **A model for cross-flow ultrafiltration of dairy whey based on the rheology of the compressible cake**, *Journal of Membrane Science* V. 341, p. 252, 2009.
- KELLY, S.T. e ZYDNEY, A.L., **Mechanisms for BSA fouling during microfiltration** *Journal of Membrane Science*. V. 107 p. 115–127, 1995.
- LANDMAN, K.A.; SIRACOFF, C. e WHITE, L.R. **Dewatering of flocculated suspensions by pressure filtration**, *Phys. Fluids*. V. 3, p. 1495, 1991.
- LIN, L.; RHEE, K. C. e KOSEOGLU, S. S. **Bench-scale membrane degumming of crude vegetable oil: Process optimization** *Journal of Membrane Science* V. 134, p. 101-108, 1997.
- LOJKINE, M.H.; FIELD, R.W. e HOWELL, J.A., **Crossflow microfiltration of cell suspensions: a review of models with emphasis on particle size effects**. *Trans. Inst. Chem. Eng.* V. 70, p. 149–164, 1992.
- LOPES, F. L. G.; JUNIOR, J. B. S.; SOUZA, R. R.; EHRHARDT, D. D.; SANTANA, J. C. C. e TAMBOURGI, E. B. , **Concentration by membrane separation processes of a medicinal product obtained from pineapple pulp**. *Brazilian Archives of Biology and Technology*. V. 52, p. 457-464, 2009.
- LU, W.M. e HWANG, K.J., **Cake formation in 2-D crossflow filtration**. *AIChE Journal* V. 41 p. 1443–1455, 1995.

- MARCOS, B.; MORESOLI, C.; SKOREPOVA, J. e VAUGHAN, B., **CFD modeling of a transient hollow fiber ultrafiltration system for protein concentration** *Journal of Membrane Science*. V. 337, p. 136-144, 2009.
- MONDOR, M. e MORESOLI, C., **Theoretical analysis of the influence of the axial variation of the transmembrane pressure in crossflow filtration of rigid spheres.** *Journal of Membrane Science* V. 152, p. 71-87, 1999.
- MOURA, J. M. L. N.; RIBEIRO, A. P. B.; GRIMALDI, R. e GONCALVES, L. A. G. **Reator de membrana enzimático e fluidos supercríticos: associação de processos.** *Química Nova*. V. 30, p. 965-969, 2007.
- MULDER, M.; **Basic Principles of Membrane Technology** *Kluwer Academic Publishers*: Dordrecht, The Netherlands, Ed. 5, 1996.
- PORTER, M.C., **Ultrafiltration**, *Handbook of Industrial Membrane Technology*, M.C. Porter (ed.), Noyes Publication, Park Ridge, NJ, p. 136-259, 1990.
- RIPPERGER, S. e ALTMANN, J. **Crossflow microfiltration – state of the art.** *Separation and Purification Thecnology*, V. 26, p. 19-31, 2002.
- ROMERO, C.A. e DAVIS, R.H., **Transient model of crossflow microfiltration.** *Chemical Engineering Science*. V.45, p. 13-25, 1990.
- SCHAUSBERGERA, P. ; NORAZMANB, N.; LIB, H.; CHENB, V. e FRIEDLA, A.; **Simulation of protein ultrafiltration using CFD: Comparison of concentration polarisation and fouling effects with filtration and protein adsorption experiments,** *Journal of Membrane Science*. V. 337, p. 1-8, 2009.
- SEVERO JÚNIOR, J. B. **Recuperação de enzimas α e β amilases do malte de milho (*Zea mays*), utilizando processos de separação por membrana** Trabalho de conclusão de Curso em engenharia química da Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão SE, p. 32-44, 2005.
- SNAPE, J. B. e NAKAJIMA, M. **Processing of agricultural fats and oils using membrane technology** *Journal of Food Engineering*. V. 30, p. 1-41, 1996.

SONG, L. e ELIMELECH, M., **Theory of concentration polarization in crossflow filtration.** *Journal Chem. Soc. Faraday Trans.* V.91, p. 3389–3398, 1995.

SONG, L. e WANG, L. **Flux decline in crossflow microfiltration and ultrafiltration: experimental verification of fouling dynamics** *Journal of Membrane Science* V. 160, p. 41-50, 1999.

SONG, L. **A new model for the prediction of the limiting flux in ultrafiltration,** *Journal of Membrane Science* V. 144, p. 173-185, 1998a.

SONG, L. **Flux decline in crossflow microfiltration and ultrafiltration: mechanisms and modeling of membrane fouling** *Journal of Membrane Science* V. 139, p. 183-200, 1998b.

STAMATAKIS, K. e TIEN, C. **A simple model of cross-flow filtration based on particle adhesion.** *AIChE* , V.39, p. 1292–1302. 1993.

TRACEY, E. M. e DAVIS, R.H. **Protein fouling of track-etched polycarbonate microfiltration membranes** *Journal of Membrane Science*.V. 167 p. 104–116, 1994.

VAN REIS, R. e ZYDNEY, A. **Bioprocess membrane technology** *Journal of Membrane Science* V. 297, p. 16-50, 2007.

WAKEMAN, R. J. **Visualisation of cake formation in crossflow microfiltration** *Chemical Engineering Research and Design* V. 72, p. 530-540, 1994.

ZHANG, M. e SONG, L. **Mechanisms and Parameters Affecting Flux Decline in Cross-Flow Microfiltration and Ultrafiltration of Colloids** *Environmental Science & Technology* V. 34, p. 3767-3773, 2000

ZEMAN, L. J. e ZYDNEY, A. L. **Microfiltration and Ultrafiltration – Principles and Applications.** Marcel Dekker, New York, 1996.

APÊNDICES

APÊNDICE A

Dada a Equação 3.06 do capítulo Metodologia:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_{A,B} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) \right] - v_z \frac{\partial C_A}{\partial z} \quad (\text{A.01})$$

Adimensionalização das variáveis da Equação A.01:

$$\phi = \frac{C_A}{C_0}, \quad 0 \leq \phi \leq 1 \quad (\text{A.02})$$

$$\epsilon = \frac{z}{L}, \quad 0 \leq \epsilon \leq 1 \quad (\text{A.03})$$

$$u = \left(\frac{r}{R} \right)^2, \quad 0 \leq u \leq 1 \quad (\text{A.04})$$

$$\varphi = \frac{t}{\tau}, \quad 0 \leq \varphi \leq 1 \quad (\text{A.05})$$

Substituindo-se as Equações A.02 a A.05 na Equação (A.01):

$$\frac{\partial \phi}{\partial \varphi} = \sigma \left[u \frac{\partial^2 \phi}{\partial u^2} + \frac{\partial \phi}{\partial u} \right] - \frac{v_z}{L} \frac{\partial \phi}{\partial \epsilon} \quad (\text{A.06})$$

onde:

$$\sigma = \frac{D_{A,B} \tau}{R^2} \quad (\text{A.07})$$

APÊNDICE B

Dada a Equação 3.17 do capítulo Metodologia, utilizando o método das linhas associado com o método das diferenças finitas gerou-se o sistema de equações diferenciais ordinárias abaixo:

$$\frac{\partial \phi_k}{\partial \varphi} = \sigma \left[u_i \left(\frac{\phi_{i+1,j} - 2\phi_{i,j} + \phi_{i-1,j}}{\Delta u^2} \right) + \frac{\phi_{i+1,j} - \phi_{i-1,j}}{2\Delta u} \right] - \frac{v_z}{L} \left(\frac{\phi_{i,j+1} - \phi_{i,j-1}}{\Delta \epsilon} \right) \quad (\text{B.01})$$

Onde:

$$i = 1, 2, 3, \dots, Nr \quad (\text{B.02})$$

$$j = 1, 2, 3, \dots, Nz \quad (\text{B.03})$$

$$k = 1, 2, 3, \dots, Nt \quad (\text{B.04})$$

Para $Nr = 6$, $Nz = 50$ e $Nt = 100$, a equação (3.17) foi discretizada em uma malha de 300 pontos ou nós igualmente espaçados:

$$j = 1, \quad i = 1, \quad k = (j - 1) \cdot Nr + 1$$

$$\frac{\partial \Phi_k}{\partial \varphi} = \sigma \left(\frac{\Phi_{k+1} - \Phi_k}{\Delta u} \right) - \frac{v_z}{L} \left(\frac{\Phi_{k+Nr} - \Phi_0}{2\Delta\epsilon} \right) \quad (\text{B.05})$$

$$j = 1, \quad i = 2 \ a \ Nr - 1, \quad k = (j - 1) \cdot Nr + 1$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Phi_k}{\partial \varphi} = \sigma \left[i\Delta u \left(\frac{\Phi_{k+1} - 2\Phi_k + \Phi_{k-1}}{\Delta u^2} \right) + \left(\frac{\Phi_{k+1} - \Phi_{k-1}}{2\Delta u} \right) \right] \\ - \frac{v_z}{L} \left(\frac{\Phi_{k+Nr} - \Phi_0}{2\Delta\epsilon} \right) \end{aligned} \quad (\text{B.06})$$

$$j = 1, \quad i = Nr, \quad k = j \cdot Nr$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Phi_k}{\partial \varphi} = \sigma \left[i\Delta u \left(\frac{\Phi_{Nr} - 2\Phi_k + \Phi_{k-1}}{\Delta u^2} \right) + \left(\frac{\Phi_{Nr} - \Phi_{k-1}}{2\Delta u} \right) \right] \\ - \frac{v_z}{L} \left(\frac{\Phi_{k+Nr} - \Phi_0}{2\Delta\epsilon} \right) \end{aligned} \quad (\text{B.07})$$

$$j = 2 \ a \ Nz - 1, \quad i = 1, \quad k = (j - 1) \cdot Nr + 1$$

$$\frac{\partial \Phi_k}{\partial \varphi} = \sigma \left(\frac{\Phi_{k+1} - \Phi_k}{\Delta u} \right) - \frac{v_z}{L} \left(\frac{\Phi_{k+Nr} - \Phi_{k-Nr}}{2\Delta\epsilon} \right) \quad (\text{B.09})$$

$$j = 2 \ a \ Nz - 1, \quad i = 2 \ a \ Nr - 1, \quad k = (j - 1) \cdot Nr + 1$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \phi_k}{\partial \varphi} = \sigma \left[i \Delta u \left(\frac{\phi_{k+1} - 2\phi_k + \phi_{k-1}}{\Delta u^2} \right) + \left(\frac{\phi_{k+1} - \phi_{k-1}}{2\Delta u} \right) \right] \\ - \frac{v_z}{L} \left(\frac{\phi_{k+Nr} - \phi_{k-1}}{2\Delta \epsilon} \right) \end{aligned} \quad (\text{B.10})$$

$$j = 2 \ a \ Nz - 1, \quad i = Nr, \quad k = j \cdot Nr$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \phi_k}{\partial \varphi} = \sigma \left[i \Delta u \left(\frac{\phi_{Nr} - 2\phi_k + \phi_{k-1}}{\Delta u^2} \right) + \left(\frac{\phi_{Nr} - \phi_{k-1}}{2\Delta u} \right) \right] \\ - \frac{v_z}{L} \left(\frac{\phi_{k+Nr} - \phi_{k-Nr}}{2\Delta \epsilon} \right) \end{aligned} \quad (\text{B.11})$$

$$j = Nz, \quad i = 1, \quad k = (j - 1) \cdot Nr + 1$$

$$\frac{\partial \phi_k}{\partial \varphi} = \sigma \left(\frac{\phi_{k+1} - \phi_k}{\Delta u} \right) - \frac{v_z}{L} \left(\frac{\phi_k - \phi_{k-Nr}}{\Delta \epsilon} \right) \quad (\text{B.12})$$

$$j = Nz, \quad i = 2 \ a \ Nr - 1, \quad k = (j - 1) \cdot Nr + 1$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \phi_k}{\partial \varphi} = \sigma \left[i \Delta u \left(\frac{\phi_{k+1} - 2\phi_k + \phi_{k-1}}{\Delta u^2} \right) + \left(\frac{\phi_{k+1} - \phi_{k-1}}{2\Delta u} \right) \right] \\ - \frac{v_z}{L} \left(\frac{\phi_k - \phi_{k-Nr}}{\Delta \epsilon} \right) \end{aligned} \quad (\text{B.13})$$

$$j = Nz, \quad i = Nr, \quad k = j \cdot Nr$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \phi_k}{\partial \varphi} = \sigma \left[i \Delta u \left(\frac{\phi_N - 2\phi_k + \phi_{k-1}}{\Delta u^2} \right) + \left(\frac{\phi_N - \phi_{k-1}}{2\Delta u} \right) \right] \\ - \frac{v_z}{L} \left(\frac{\phi_k - \phi_{k-Nr}}{\Delta \epsilon} \right) \end{aligned} \quad (\text{B.14})$$

APÊNDICE C

Adimensionalização das variáveis da Equação (3.27) do capítulo Metodologia:

$$\frac{\partial C_A}{\partial z} = \frac{4D_{A,B}}{v_z} \frac{\partial}{\partial u} \left(u \frac{\partial C_A}{\partial u} \right) \quad (\text{C.01})$$

Comprimento da membrana:

$$\epsilon = \frac{z}{L}, \quad 0 \leq \epsilon \leq 1 \quad (\text{C.02})$$

$$d\epsilon = \frac{dz}{L} \quad (\text{C.03})$$

Concentração do soluto na solução:

$$\phi = \frac{C_A}{C_0}, \quad 0 \leq \phi \leq 1 \quad (\text{C.04})$$

$$C_A = C_0 \phi \quad (\text{C.05})$$

$$dC_A = C_0 d\phi \quad (\text{C.06})$$

Raio da membrana:

$$u = \left(\frac{r}{R}\right)^2, \quad 0 \leq u \leq 1 \quad (\text{C.07})$$

$$r = R u^{1/2} \quad (\text{C.08})$$

$$du = \frac{2r}{R^2} dr \quad (\text{C.09})$$

$$R^2 du = 2r dr \quad (\text{C.10})$$

Substituindo-se as Equações C.03 e C.07 a C.10 na Equação C.01:

$$\frac{\partial \phi}{\partial \epsilon} = \frac{D_{A,B} L}{C_0 v_\epsilon} \left[\frac{1}{R \cdot u^{1/2}} \frac{2R u^{1/2}}{R^2} \frac{\partial}{\partial u} \left(u^{1/2} R \cdot 2R u^{1/2} \frac{C_0}{R^2} \frac{\partial \phi}{\partial u} \right) \right] \quad (\text{C.11})$$

Reorganizando os termos da Equação (C.11):

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \epsilon} = \frac{D_{A,B}L}{C_0 v_\epsilon} \left[2 \frac{R u^{1/2}}{R^3 \cdot u^{1/2}} \frac{\partial}{\partial u} \left(\frac{2C_0 R^2 (u^{1/2})^2}{R^2} \frac{\partial \Phi}{\partial u} \right) \right] \quad (\text{C.12})$$

Simplificando a Equação (C.12):

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \epsilon} = \frac{D_{A,B}L}{C_0 v_\epsilon} \left[\frac{2}{R^2} \frac{\partial}{\partial u} \left(2C_0 u \frac{\partial \Phi}{\partial u} \right) \right] \quad (\text{C.13})$$

Reorganizando a Equação (C.13) e utilizando a regra da cadeia:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \epsilon} = \sigma \left(u \frac{\partial^2 \Phi}{\partial u^2} + \frac{\partial \Phi}{\partial u} \right) \quad (\text{C.14})$$

onde:

$$\sigma = \frac{4D_{A,B}L}{R^2 v_\epsilon} \quad (\text{C.15})$$

APÊNDICE D

Dada a Equação 3.31 do capítulo Metodologia, gerou-se um sistema de equações diferenciais ordinárias pelo o método das linhas associado ao método das diferenças finitas:

$$\frac{\partial \phi_j}{\partial \epsilon} = \sigma \left(\Delta u \frac{\phi_{i+1} - 2\phi_i + \phi_{i-1}}{(\Delta u)^2} + \frac{\phi_{i+1} - \phi_{i-1}}{2\Delta u} \right) \quad (\text{D.01})$$

onde:

$$i = 1, 2, 3, \dots, N_r \quad (\text{D.02})$$

$$j = 1, 2, 3, \dots, N_z \quad (\text{D.03})$$

Para $N_r = 6$ e $N_z = 50$, a equação (3.31) foi discretizada em uma malha de 300 pontos ou nós igualmente espaçados:

$$i = 1,$$

$$\frac{\partial \phi_i}{\partial \epsilon} = \sigma \left[\Delta u \left(\frac{\phi_{i+1} - \phi_i}{\Delta u^2} \right) + \left(\frac{\phi_{i+1} - \phi_i}{\Delta u} \right) \right] \quad (\text{B.05})$$

$$i = 2 \text{ a } Nr - 1,$$

$$\frac{\partial \phi_i}{\partial \epsilon} = \sigma \left[i \Delta u \left(\frac{\phi_{i+1} - 2\phi_i + \phi_{i-1}}{\Delta u^2} \right) + \left(\frac{\phi_{i+1} - \phi_{i-1}}{\Delta u} \right) \right] \quad (\text{B.06})$$

$$i = Nr,$$

$$\frac{\partial \phi_i}{\partial \epsilon} = \sigma \left[\left(i \Delta u \frac{\left(\phi_i \frac{\Delta u - k}{D} - 2\phi_i + \phi_{i-1} \right)}{\Delta u^2} \right) + \frac{\left(\phi_i \frac{\Delta u - k}{D} - \phi_{i-1} \right)}{\Delta u} \right] \quad (\text{B.07})$$



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA (PEQ/UFSE)**

CIDADE UNIVERSITÁRIA

Prof. José Aloísio de Campos

49100-000 - São Cristóvão/SE

Tel: (00+55) 79 2105-6688

Home page: www.pos.ufs.br/engenhariaquimica/

Home page: www.peq.ufs.br

E-mail: peq@ufs.br