

VÍTOR RENAN DA SILVA

**MICROFILTRAÇÃO TANGENCIAL DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE PECTINA  
UTILIZANDO MEMBRANAS CERÂMICAS**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Tecnologia de Alimentos ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos, Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Agnes de Paula Scheer.

CURITIBA

2009

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Silva, Vitor Renan da.

Microfiltração tangencial de soluções aquosas de pectina utilizando membranas cerâmicas / Vitor Renan da Silva. – Curitiba, 2009.  
128 p. : il., tabs.

Orientadora: Agnes de Paula Scheer

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos.  
Inclui Bibliografia.

1. Separação e Membranas. 2. Pectina. I. Scheer, Agnes de Paula. II. Título. III Universidade Federal do Paraná.  
Termo Livre: Microfiltração Tangencial, Fouling.

CDD 20 660.2842

VITOR RENAN DA SILVA

**MICROFILTRAÇÃO TANGENCIAL DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE  
PECTINA UTILIZANDO MEMBRANAS CERÂMICAS**

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos, da Universidade Federal do Paraná, pela Comissão formada pelos professores:

Orientadora:

  
Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. AGNES DE PAULA SCHEER  
Setor de Tecnologia, UFPR

  
Prof. Dr. MARCELINO LUIZ GIMENES  
Centro de Tecnologia, UEM

  
Prof. Dr. PAPA MATAR NDIAYE  
Setor de Tecnologia, UFPR

  
Prof. Dr. JUAREZ SOUZA DE OLIVEIRA  
Setor de Tecnologia, UFPR

Curitiba, 01 de Junho de 2009

## EM MEMÓRIA

As minhas amadas irmãs:

LANA, com toda a sua alegria, simpatia e humor que contagiavam a todos.  
LÍVIA, com toda a sua determinação, firmeza e dedicação que sempre traziam  
conforto e afeto.

Tantos foram os momentos difíceis juntos, mas que jamais macularam cada  
segundo dividido com vocês: por todos os catorze anos de companhia, de  
alegria, de apoio, de estímulo. Vocês fazem muita falta.

Que todas as bênçãos que vocês trouxeram para nós nestes anos sejam  
perpetuadas ao lado de nosso Senhor e que sejam os nossos anjos, como  
sempre foram em vida.

Dedico não somente este trabalho, mas todos os esforços e sacrifícios de  
ontem e os futuros, em honra e em tributo pela dádiva concedida a mim de ser  
sido irmão de vocês.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, aquele que nos concede o dom da vida e que esta sempre ao nosso lado durante os nossos desafios, empreitadas, conquistas e angústias. E por acolher as minhas irmãs.

Aos meus pais, Susan e Valdir, por tanta força, carinho, empenho, dedicação e esforço, que sempre fizeram de seus filhos a razão de suas existências e que com tantos sacrifícios, fizeram de tudo por nós. Pelos momentos mais difíceis, que em nós tivemos o pilar para hoje mantermo-nos ainda mais unidos.

A minha orientadora, prof. Dr.<sup>a</sup> Agnes de Paula Scheer por acreditar no meu trabalho, pela paciência, dedicação e empenho em propiciar as mínimas condições de trabalho que necessitei durante este mestrado.

Ao prof. Dr. Papa Matar Ndiaye, pela participação nas bancas de qualificação, por aceitar participar novamente da defesa e pelo auxílio com os modelos; ao prof. Dr. Marcelino Luiz Gimenez, que disponibilizou do seu tempo para avaliar e enriquecer este trabalho e a prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria Lucia Masson pela contribuição durante a qualificação.

Ao prof. Dr. Juarez Souza de Oliveira, pela contribuição ao trabalho com as participações nas bancas de qualificação e nesta defesa, com opiniões relevantes, e principalmente pelo auxílio no dia-a-dia.

A UFPR, por estes dez anos de convívio, com momentos de conquista, de sofrimento e de alegria. Apesar das dificuldades, problemas e equívocos; a tenho como meu segundo lar.

Ao PPGTA por propiciar o espaço e esta oportunidade de trabalho e a CAPES pelo auxílio financeiro.

A empresa CPKELCO pelo fornecimento das amostras de pectina.

Ao Oslei e equipe da Carl Arms pelo trabalho na confecção, adaptação e melhoria da unidade experimental desenvolvida.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná pelo auxílio na MEV pela metalização das amostras e ao laboratório de Microscopia do LACTEC pela realização da Microscopia em si.

Ao prof. Dr. Nehemias Curvelo Pereira pela atenção e atendimento na UEM. As colegas e agora doutorandas Priscilla dos Santos Gaschi e Maria Carolina Sergi Gomes pela recepção, atenção e ensinamentos sobre um sistema de microfiltração tangencial. Contribuição esta inestimável para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao prof. Dr. Everton Zanoelo pelo auxílio com a rotina de otimização. Aos demais membros docentes do PPGTA e do departamento de engenharia química que de alguma forma acrescentaram ao meu aprendizado. Ao Paulo Krainski por toda a ajuda com os diversos ofícios, especialmente os relacionados ao equipamento construído neste trabalho.

As zeladoras, Sueli e Raimunda, pelos anos de convívio e por toda a simpatia, atenção e cooperação.

A Aliny pelo empenho e colaboração nos períodos ruins do laboratório, pela companhia e discussões que convergiram a um ótimo trabalho no Evinci 2008. Ao Thiago Lammel pela iniciativa e trabalho com a retrolavagem “caseira”, apesar do insucesso, muito aprendizado foi adquirido.

Aos colegas que contribuíram com o trabalho: A Marli e a Maria Helene com as inúmeras aulas sobre pectina, a “irmã mais velha de orientação”, a “chefe” Dayane com muitas dicas, como a microscopia, entre outras. A Maria de Fátima com auxílio com materiais de referência importantes para este trabalho.

Aos demais colegas discentes pelo convívio. Ao pessoal da primeira turma REUNI, por estes meses de contato de muita troca de idéias e aprendizado, em especial com a Marianne, Gabrieli, Érika e a Diana.

A Silvana Licodiedoff, a Elizabete e o Junior. Pela amizade formada ao longo destes anos, pelo apoio, pela torcida e toda a atenção. Conto muito com a amizade de vocês.

Em especial, a Fabiane Hamerski. Tanto contribuiu a todos e a Pós, exemplo único de dedicação e sacrifício à família e ao trabalho; que muito me inspira a buscar ser uma pessoa melhor. Os minutos de conversa e de companhia fizeram valer cada dia vivido aqui, trazendo-me ânimo, alegria e paz. Nos momentos de dúvida, encontrei em você a inspiração e a força necessária para achar uma saída. Assim como as minhas irmãs, você faz parte da minha vida e significa muito para mim por toda a amizade, respeito, carinho e afeto. MUITO OBRIGADO.

## RESUMO

Os processos de separação por membranas vêm sendo aplicados nas indústrias com os objetivos de reduzir o consumo de energia, de recursos e de geração de resíduos; além de melhorar a eficiência e a seletividade do processo. A limitação do processo consiste no decaimento do fluxo de permeado durante a operação, devido à polarização por concentração e ao *fouling*. Este trabalho busca trazer uma contribuição para a compreensão da dinâmica dos processos de microfiltração tangencial, aplicados à retenção de macromoléculas, em especial a pectina. Uma unidade experimental com membranas multicanaís de  $\alpha$ -alumina com tamanho nominal de poro de 0,44  $\mu\text{m}$  foi construída com sistema de controle de vazão da alimentação, de temperatura da solução e de pressão transmembrana. Ensaios a pressão de 0,4 bar, 0,8 bar, 1,2 bar e 1,6 bar foram realizados para soluções com concentração de 1,0 g/L e 2,0 g/L para avaliar o efeito da pressão transmembrana. Um delineamento fatorial completo de dois níveis e um ponto central foi montado para investigar o comportamento do sistema em reciclo total, com a temperatura da alimentação variando entre 30 °C e 50 °C, a concentração de pectina entre 1,0 g/L e 2,0 g/L e a pressão transmembrana entre 0,4 bar e 1,2 bar. As condições experimentais de maior e menor fluxo de permeado estabilizados foram reproduzidas em reciclo parcial. A seletividade do processo foi avaliada em termos do coeficiente de retenção de pectina. O fluxo de permeado foi avaliado a partir do valor de fluxo estabilizado e pelas resistências descritas pelo modelo das Resistências em Série. O comportamento dinâmico do fluxo foi descrito a partir dos modelos de Bloqueio de Poro, da Filtração Clássica a Pressão Constante, da Renovação de Superfície e pelo Combinado do Bloqueio de Poros e da Formação da Torta Filtrante. O maior valor de coeficiente de retenção obtido foi de 99,0% enquanto que o menor foi de 93,4%. O fluxo máximo para soluções a 1,0 g/L e 2,0 g/L foram obtidos com pressões de 1,2 bar e 0,8 bar, respectivamente. O aumento da temperatura promoveu um aumento no fluxo de permeado, enquanto a elevação da concentração de pectina promoveu a redução. O maior valor de fluxo de permeado estabilizado obtido foi de 238,69 kg/m<sup>2</sup>h a 50 °C, 1,2 bar e 1,0 g/L; enquanto que o menor valor foi de 112,30 kg/m<sup>2</sup>h com 30 °C, 0,4 bar e 2,0 g/L. Os valores observados em reciclo parcial foram para estas condições, respectivamente, 12% e 9% menores. Os modelos com maior capacidade preditiva são os descritos pelos modelos de Bloqueio Superficial de Poros e Formação da Torta, caracterizando os efeitos resistivos superficiais como os dominantes do processo. Os ensaios em reciclo parcial apresentaram melhor ajuste pelo modelo da Filtração Clássica a Pressão Constante.

Palavras chaves: microfiltração tangencial, pectina, *fouling*, polarização por concentração, modelagem matemática.

## ABSTRACT

Separating processes using membranes have been applied in industry in order to reduce energy consumption, decrease resources use and diminish waste volume. They also improve the processes efficiency and selectivity. During the process the decline in the permeate flux is a major problem that occurs during the operation time. This decline is attributed to the membrane fouling. This work addresses some of the problems and contributes to the understanding of dynamics of crossflow microfiltration process applied to macromolecular retention (pectin). One microfiltration pilot unit with  $\alpha$ -alumina tubular ceramic membrane (0.44  $\mu\text{m}$  diameter pores) was constructed with temperature, transmembrane and feed flux controls. Experimental essays to evaluate the membranes were conducted with pectin solution of 1.0 g/L and 2.0 g/L concentration and 0.4, 0.8, 1.2, and 1.6 bar. A full factorial design with two levels and a central point was applied to investigate the behavior of the system at total recycle mode, with the feed temperature ranging from 30 °C and 50 °C, feed pectin concentration ranging from 1.0 g/L and 2.0 g/L and transmembrane pressure ranging from 0.4 bar and 1.2 bar. The experimental conditions of higher and lower of stabilized permeate flux were played on partial recycle mode. The process selectivity was evaluated using the pectin coefficient of retention. The permeate flow profile was evaluated from stabilized flux and resistances described by Resistance in series model. The flux dynamic behavior was described by Pore Blocking, Classic Filtration with constant pressure, Surface Renewal, and the Combined Pore Blockage and Cake Filtration. The greater value of retention coefficient was 99.0% and the lower one of 93.4%. The maximum flux for solutions of 1.0 g/L and 2.0 g/L were obtained, respectively, with pressure of 1.2 bar and 0.8 bar. The increase of temperature promoted an increase of permeates flux, however, the increase of pectin concentration promoted a decrease. The more elevated value of permeate stabilized flux was 238.69 kg/m<sup>2</sup>h at 50 °C, 1.2 bar and 1.0 g/L; although the small value was 112.30 kg/m<sup>2</sup>h with 30 °C, 0.4 bar and 2.0 g/L. Respectively, the observed values in partial recycle for these conditions, were 12% and 9% lower. The models with greater predictable capacity are the Surface Blocked of pores and Cake Filtration, which represented the superficial resistances effects as the main significance for the process. The assays in partial recycle presented the best fit by Classical Filtration with constant pressure.

Keywords: crossflow microfiltration, pectin, fouling, polarization concentration, modeling

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1 – ESTRUTURA QUÍMICA DA CADEIA DE PECTINA. ....	25
FIGURA 2.2 – FLUXOGRAMA DA OBTENÇÃO DE PECTINA COMERCIAL COM MF. ....	28
FIGURA 2.3 – ESBOÇO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS. ....	29
FIGURA 2.4 – DISTRIBUIÇÃO DAS CAMADAS DO FILTRO CERÂMICO. ....	33
FIGURA 2.5 – MECANISMO DE MF TANGENCIAL. ....	35
FIGURA 2.6 – COMPARAÇÃO ENTRE FILTRAÇÃO CLÁSSICA E A TANGENCIAL. ....	35
FIGURA 2.7 – PRINCÍPIOS DA FILTRAÇÃO TANGENCIAL. ....	36
FIGURA 2.8 – DECAIMENTO DO FLUXO PERMEADO COM O TEMPO PARA CADA CICLO DE OPERAÇÃO. ....	36
FIGURA 2.9 – QUEDA DO FLUXO COM O TEMPO DE OPERAÇÃO. ....	39
FIGURA 2.10 – EFEITO DO MATERIAL SOBRE O FLUXO DE PERMEADO. ....	43
FIGURA 2.11 – BALANÇO DE FORÇAS SOBRE UMA PARTÍCULA. ....	46
FIGURA 2.12 – PERFIL DE CONCENTRAÇÃO NO REGIME ESTACIONÁRIO. .....	51
FIGURA 2.13 – EFEITOS RESITIVOS EM PROCESSOS DE FILTRAÇÃO TANGENCIAL. ....	56
FIGURA 2.14 – ESQUEMA DOS MECANISMOS DE <i>FOULING</i> . ....	63
FIGURA 3.1 – MEMBRANA TUBULAR COM CANAIS ESTRELADOS. ....	67
FIGURA 3.2 – UNIDADE EXPERIMENTAL DE MICROFILTRAÇÃO, EMULTEC – UFPR. (VISTA FRONTAL). ....	69
FIGURA 3.3 – UNIDADE EXPERIMENTAL DE MICROFILTRAÇÃO, EMULTEC – UFPR. (VISTA LATERAL). ....	69
FIGURA 3.4 – CROQUI DA PLANTA DE MF DO LABORATÓRIO EMULTEC- UFPR. ....	71
FIGURA 3.5 – FLUXOGRAMA DA METODOLOGIA COLETA DE DADOS DO FLUXO. ....	74

FIGURA 4.1 – FLUXO DE PERMEADO AO LONGO DE TEMPO DE OPERAÇÃO. ....	87
FIGURA 4.2 – VARIAÇÃO DO FLUXO NO PERÍODO INICIAL. ....	88
FIGURA 4.3 – VARIAÇÃO DO FLUXO NO PERÍODO DE ESTABILIZAÇÃO DO FLUXO. ....	88
FIGURA 4.4 – CONCENTRAÇÕES DE PECTINA OBTIDAS EM RECICLO TOTAL. ....	89
FIGURA 4.5 – FOTOS OBTIDAS POR MEV DA AMOSTRA DE PECTINA (a) 50 $\mu\text{m}$ (b) 20 $\mu\text{m}$ . ....	90
FIGURA 4.6 – COEFICIENTE DE RETENÇÃO DE PECTINA PARA MEMBRANA DE 0,44 $\mu\text{m}$ . ....	91
FIGURA 4.7 – EFEITO DA PRESSÃO NA RESISTÊNCIA DEVIDO AO FOULING. ....	93
FIGURA 4.8 – EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE PECTINA NA $R_p$ . ....	94
FIGURA 4.9 – PERFIL DO FLUXO DE PERMEADO E DA RESISTÊNCIA TOTAL PARA O ENSAIO A 1,2 bar, 50 °C E 1,0 g/L. ....	96
FIGURA 4.10 – PERFIL DO FLUXO DE PERMEADO E DA RESISTÊNCIA TOTAL PARA O ENSAIO A 0,4 bar, 30 °C E 2,0 g/L. ....	96
FIGURA 4.11 – EFEITO DA TEMPERATURA PARA DISTINTAS CONCENTRAÇÕES A 0,4 bar. ....	97
FIGURA 4.12 – EFEITO DA PRESSÃO TRANSMEMBRANA PARA DISTINTAS CONCENTRAÇÕES DE PECTINA A 30 °C. ....	98
FIGURA 4.13 – EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE PECTINA SOBRE O FLUXO DE PERMEADO. ....	99
FIGURA 4.14 – PERFIL DO FLUXO DE PERMEADO EM RECICLO TOTAL E PARCIAL PARA O ENSAIO A 1,2 bar, 50 °C E 1,0 g/L. ....	101
FIGURA 4.15 – PERFIL DO FLUXO DE PERMEADO EM RECICLO TOTAL E PARCIAL PARA O ENSAIO A 0,4 bar, 30 °C E 2,0 g/L. ....	101
FIGURA 4.16 – AJUSTE PELOS MODELOS DE BLOQUEIO DE POROS. ...	106
FIGURA 4.17 – AJUSTE PELOS MODELOS DA RENOVAÇÃO DE SUPERFÍCIE, FILTRAÇÃO CLÁSSICA A PRESSÃO COSNTANTE E O COMBINADO DA FORMAÇÃO DA TORTA FILTRANTE E DO BLOQUEIO DOS POROS. ....	106

FIGURA 4.18 – AJUSTE DOS MODELOS DE FORMAÇÃO DA TORTA E FILTRAÇÃO CLÁSSICA A PRESSÃO CONSTANTE PARA O ENSAIO A 1,2 bar, 50 °C E 1,0 g/L EM RECICLO PARCIAL. 108

FIGURA 4.19 – AJUSTE DOS MODELOS DE FORMAÇÃO DA TORTA E FILTRAÇÃO CLÁSSICA A PRESSÃO CONSTANTE PARA O ENSAIO A 0,4 bar, 30 °C E 2,0 g/L EM RECICLO PARCIAL. 109

## LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 – APLICAÇÕES E FORÇAS MOTRIZES DAS DISTINTAS PSMs. .....	30
TABELA 2.2 – GRAMATURA DA $\alpha$ -ALUMINA PARA MF E A PERMEABILIDADE MÉDIA.....	33
TABELA 3.1 – CARACTERÍSTICAS DA MEMBRANA UTILIZADA. ....	68
TABELA 3.2 – DELINEAMENTO EXPERIMENTAL PARA OPERAÇÃO EM RECICLO TOTAL.....	72
TABELA 3.3 – SOLUÇÕES TÍPICAS PARA MODLEO DE <i>FOULING</i> . ....	82
TABELA 4.1 – CONCENTRAÇÕES DE PECTINAS NAS CORRENTES E A MASSA ACUMULADA. ....	90
TABELA 4.2 – DADOS GERAIS PARA O ENSAIO A RECICLO TOTAL.....	92
TABELA 4.3 – PARÂMETROS GERAIS DE FLUXO ENTRE OS REGIMES DE OPERAÇÃO.....	102
TABELA 4.4 – PARÂMETROS DOS MODELOS DE BLOQUEIO DE POROS PARA OS ENSAIOS EM RECICLO TOTAL.....	104
TABELA 4.5 – PARÂMETROS DOS MODELOS DE BLOQUEIO DE POROS PARA OS ENSAIOS EM RECICLO PARCIAL.....	104
TABELA 4.6 – PARÂMETROS DOS DEMAIS MODELOS MATEMÁTICOS ABORDADOS PARA OS ENSAIOS EM RECICLO TOTAL... ..	105
TABELA 4.7 – PARÂMETROS DOS DEMAIS MODELOS MATEMÁTICOS ABORDADOS PARA OS ENSAIOS EM RECICLO PARCIAL. .....	105

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ATM	– Pectina de alta metoxilação
BSA	– Soro Albumina Bovina
BTM	– Pectina de baixa metoxilação
COVAR	– Covariância
DI	– Diálise
ED	– Eletrodialise
MEV	– Microscopia Eletrônica de Varredura
MF	– Microfiltração
MM	– Massa Molar
NF	– Nanofiltração
OI	– Osmose Inversa
PC	– Ponto central
PG	– Permeação de Gases
PSM	– Processo de Separação por Membrana
PTFE	– Politetrafluoretileno
PV	– Pervaporação
PVDF	– Polivinilideno
SQM	– Soma dos Quadrados Mínimos dos Resíduos
UF	– Ultrafiltração

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\Delta C$	– gradiente de concentração
$\Delta m$	– massa de permeado coletada
$\Delta P$	– pressão transmembrana
$\Delta z$	– variação ao longo da espessura da membrana
$a$	– coeficiente experimental para o índice de resistência, equação 2.29
$a$	– parâmetro da equação 2.10
$A_{BL}$	– área superficial com os poros bloqueados, equação A2.11
$A_{LIVRE}$	– área superficial com os poros livres, equação A2.2
$A_M$	– área superficial total
$A_P$	– constante de deposição de partículas, equação 2.32
$b$	– parâmetro da equação 2.10
BA	– Sistema de aquecimento
BP	– Bomba de alimentação
$c$	– parâmetro da equação 2.10
$C$	– concentração do soluto, equação 2.6
$C_{AL}$	– concentração de pectina na alimentação, equação 3.3
$C_B$	– concentração do soluto na corrente alimentada
$C_M$	– concentração na região próxima a membrana, equação 2.9
$C_P$	– concentração do soluto na corrente de permeado
$C_P$	– concentração de pectina na corrente de permeado, equação 3.3
$CF$	– coeficiente de <i>fouling</i> , equação 3.4
$CR$	– coeficiente de retenção, equação 3.3
$\frac{dC}{dx}$	– gradiente de concentração na camada limite, equação 2.6
$\frac{dP}{dz}$	– variação da pressão ao longo da espessura da membrana,
$d_H$	– diâmetro hidráulico, equação 2.10
$d_p$	– diâmetro médio das partículas, equação 2.21
$D$	– coeficiente de difusão, equação 2.6
$f$	– fator de correção, equação 2.16

$f'$	– fração do soluto que contribui para a formação da torta, equação 2.42
$f(t)$	– função de distribuição das idades, equação 2.33
$FC$	– fator de concentração, equação 3.5
$F_{OBJ}$	– função objetivo que relaciona o desvio entre a variável experimental e a calculada, equação 3.15
$H$	– altura do canal de escoamento, equação 2.16
IF	– Inversor de Frequência
$J$	– fluxo de permeado
$J^*$	– fluxo de permeado crítico, equação 2.36
$J(t)$	– fluxo de permeado em função do tempo
$J_B$	– fluxo de permeado volumétrico na região com poros obstruídos, equação A2.7
$J_D$	– fluxo de equilíbrio, equação 2.34
$J_i$	– valor de fluxo experimental para a observação $i$ , equação 3.15
$J_i^C$	– valor de fluxo calculado para a observação $i$ , equação 3.15
$J_{LIM}$	– fluxo de permeado limite
$J_0$	– fluxo de permeado inicial
$J_W$	– fluxo de permeado para água com a membrana limpa, equações 3.4 e 3.8
$J'_W$	– fluxo de permeado para água com a membrana obstruída, equações 3.4 e 3.9
$k_0$	– coeficiente do modelo de Bloqueio de Poros para a Formação da Torta $n = 0$ , equação 2.40
$k_{1,0}$	– coeficiente do modelo de Bloqueio de Poros para Bloqueio Parcial dos Poros $n = 1,0$ , equação 2.38
$k_{1,5}$	– coeficiente do modelo de Bloqueio de Poros para Bloqueio Interno dos Poros $n = 1,5$ , equação 2.39
$k_{2,0}$	– coeficiente do modelo de Bloqueio de Poros para Bloqueio Superficial dos poros $n = 2,0$ , equação 2.37
$k_n$	– coeficiente para o modelo de Bloqueio de Poros, equação 2.36
$k_O$	– parâmetro da equação 2.10
$kp$	– número de parâmetros experimentais, equação 3.18
$K$	– coeficiente de transferência de massa, equação 2.09
$K_O$	– coeficiente de consistência, equação 2.13
$K_{O_B}$	– coeficiente de consistência da solução alimentada, equação 2.17 a

- $K_{O_W}$  – coeficiente de consistência da solução próxima à superfície da membrana, equação 2.17
- $K_{KC}$  – constante de Kozeny-Carman, equação 2.2
- $L$  – comprimento da membrana
- $m(t)$  – massa de permeado acumulada no tempo, equação 3.11
- $m_{ALIM}$  – massa total da solução utilizada durante o ensaio, equação 3.5
- $m_p$  – massa de soluto depositada na superfície, equação A2.9
- $m_{PER}$  – massa acumulada de permeado, equação 3.5
- $M_D$  – massa depositada na superfície da membrana, equação 2.21
- $n$  – índice de comportamento do fluido, equação 2.13
- $n$  – índice que determina o mecanismo de Bloqueio de Poros, equação 2.35
- $n_B$  – índice de comportamento da solução da alimentação, equação 2.17
- $n_W$  – índice de comportamento da solução próxima à superfície da membrana, equação 2.17
- $nc$  – índice de compressibilidade da torta, equação 2.25
- $NJ$  – número de observações realizadas, equação 3.15
- $P_p$  – permeabilidade hidráulica, equação 2.3
- P1 – Manômetro de entrada da membrana
- P2 – Manômetro de saída da membrana
- $Q_{BL}$  – vazão volumétrica do permeado para os poros obstruídos, equação A2.1
- $Q_{LIVRE}$  – vazão volumétrica do permeado para os poros livres, equação A2.1
- $Q_o$  – vazão volumétrica inicial, equação A2.5
- $r$  – raio médio do poro, equação 2.1
- $R$  – resistência devido à interação membrana e soluto, equação 2.22
- $R^2$  – Coeficiente de determinação, equação 3.17
- $R_A^2$  – Coeficiente de determinação ajustado, equação 3.18
- $R(t)$  – resistência devido à interação membrana e soluto ao longo de tempo, equação 2.42
- $R'$  – resistência específica da torta formada, equação 2.42
- $R_A$  – resistência gerada pela adsorção do soluto nos poros da membrana, equação 2.19

$R_B$	– resistência devido ao bloqueio mecânico dos poros da membrana, equação 2.19
$R_F$	– resistência devido ao <i>fouling</i> , equação 3.7
$R_{FI}$	– resistência devido ao <i>fouling</i> interno, equação 2.20
$R_G$	– resistência devido à deposição superficial de soluto, equação 2.19
$R_M$	– resistência intrínseca da membrana, equação 2.19
$R_{MI}$	– resistência da membrana, equação 2.28
$R_P$	– resistência devido à polarização, equação 3.7
$R_{PC}$	– resistência devido a polarização por concentração, equação 2.19
$R_{PO}$	– resistência inicial do soluto depositado, equação 2.42
$R_T$	– resistência total a permeação, equação 3.6
Re	– número de Reynolds
$s$	– taxa de renovação da superfície, equação 2.33
$S$	– área superficial da membrana, equação 2.2
$Sc$	– número de Schmidt
$Sh$	– número de Sherwood
$t$	– tempo
$t_O$	– tempo de operação, modelo da Renovação da Superfície
$t_P$	– tempo necessário para formação da primeira camada depositada, equação A2.11
$t_R$	– tempo de residência de uma partícula na membrana, equação 2.33
TA	– Tanque de Alimentação
$v$	– velocidade tangencial
$V$	– volume de permeado
V1	– Válvula de linha do reciclo
V2	– Válvula de linha da membrana
VA	– Válvula de Segurança
VC	– Válvula de coleta de permeado
VP	– Válvula de coleta de permeado

## LISTA DE SÍMBOLOS GREGOS

- $\alpha$  – resistência específica da torta para o modelo da Filtração Clássica a Pressão Constante, equação 3.9
- $\alpha$  – parâmetro de bloqueio do poro para o modelo Combinado da Formação da Torta Filtrante e do Bloqueio dos Poros, equação 2.41
- $\alpha_o$  – parâmetro experimental, equação 2.23
- $\delta$  – espessura da camada limite de polarização, equação 2.8
- $\varepsilon$  – porosidade da membrana, equações 2.1 e 2.2
- $\varepsilon_p$  – porosidade da torta filtrante, equação 2.21
- $\phi$  – índice de resistência, equação 2.26
- $\gamma$  – tensão de cisalhamento, equação 2.13
- $\mu$  – viscosidade do permeado
- $\mu_B$  – viscosidade da solução alimentada, equação 2.16
- $\mu_W$  – viscosidade da solução na região da camada limite de concentração, equação 2.16
- $\eta$  – viscosidade cinemática, equação 2.30
- $\rho_p$  – densidade da torta filtrante, equação 2.21
- $\rho_{RET}$  – densidade da corrente de retentado, equações 2.14 e 2.15
- $\tau$  – tortuosidade do poro, equação 2.2
- $\sigma_{J^c}^2$  – variância dos valores de fluxo calculados, equação 3.17
- $\sigma_J^2$  – variância dos valores de fluxo experimentais, equação 3.17
- $\sigma_{J,i}^2$  – variância entre as medições de fluxo para a observação i, equação 3.15

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>22</b>
1.1 OBJETIVO GERAL.....	24
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	24
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>25</b>
2.1 PECTINA.....	25
2.1.1 Processo de Extração da Pectina .....	26
2.2 PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS .....	28
2.2.1 Membranas .....	31
2.2.2 Filtração Tangencial.....	34
2.2.3 Microfiltração.....	37
2.3 FENÔMENOS QUE LIMITAM O FLUXO PERMEADO .....	38
2.3.1 Camada de Polarização.....	39
2.3.2 <i>Fouling</i> .....	40
2.3 PARÂMETROS INFLUENTES NOS PROCESSOS COM MEMBRANAS	42
2.4 MODELOS DE TRANSPORTE PARA PROCESSOS A GRADIENTE DE PRESSÃO .....	45
2.4.1 Modelos Macroscópicos para Meios Porosos.....	48
2.4.1.1 Modelo do filme.....	50
2.4.1.2 Modelo das resistências em série .....	55
2.4.1.3 Modelo da renovação de superfície .....	60
2.4.1.4 Modelos de bloqueio de poros .....	62
2.4.1.5 Modelo combinado da formação da torta filtrante e do bloqueio dos poros .....	65
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>67</b>
3.1 SOLUÇÃO DE PECTINA.....	67
3.2 MEMBRANA.....	67
3.3 EQUIPAMENTO DE MICROFILTRAÇÃO .....	68
3.4 ENSAIO DE MICROFILTRAÇÃO .....	72
3.4.1 Procedimento Experimental.....	73
3.4.2 Quantificação do Fluxo de Permeado.....	75

3.4.3	Determinação da Viscosidade do Permeado .....	76
3.4.4	Avaliação da Eficiência de Retenção da Pectina .....	76
3.4.5	Avaliação do Coeficiente de <i>Fouling</i> .....	77
3.4.6	Avaliação do Fator de Concentração .....	78
3.4.7	Análise Microscópica da Pectina .....	78
3.5	PROCEDIMENTO DE LIMPEZA .....	79
3.5	MODELOS MATEMÁTICOS ADOTADOS .....	79
3.6.1	Modelo das Resistências em Série .....	79
3.6.1.1	Análise do comportamento das resistências .....	79
3.6.1.2	Quantificação do fluxo de permeado pelo modelo de filtração clássica a pressão constante .....	81
3.6.2	Modelos de Bloqueio de Poros .....	82
3.6.3	Modelo da Renovação de Superfície .....	83
3.6.4	Modelo Combinado da Formação da Torta Filtrante e do Bloqueio dos Poros .....	83
3.6.5	Procedimento para Determinação dos Parâmetros Experimentais.....	84
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>86</b>
4.1	AVALIAÇÃO DA UNIDADE PILOTO DE MICROFILTRAÇÃO .....	86
4.2	AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DA OPERAÇÃO .....	89
4.3	COMPORTAMENTO DO PROCESSO DE MICROFILTRAÇÃO TANGENCIAL EM RECICLO TOTAL .....	92
4.4	COMPORTAMENTO DO PROCESSO DE MICROFILTRAÇÃO TANGENCIAL EM RECICLO PARCIAL .....	100
4.5	MODELAGEM MATEMÁTICA DO FLUXO DE PERMEADO .....	102
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>111</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>114</b>
	<b>ANEXOS .....</b>	<b>123</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento tecnológico de processos industriais almeja a melhoria contínua dos processos, buscando cada vez mais eficiência, com redução do consumo de energia, minimização de uso de recursos e de emissão de efluentes. Neste contexto, os processos de separação por membranas apresentam-se como alternativas economicamente interessantes aos processos de separação tradicionais tais como destilação, evaporação, filtração e sedimentação. Isto se deve ao fato de apresentarem baixo consumo de energia, não necessitarem de adição de produtos químicos durante a separação, possuírem alta seletividade e serem processos de fácil escalonamento com possibilidade de operação em regime contínuo em sistemas tangenciais.

Dentre os processos com membranas, a microfiltração representa uma das modalidades mais difundidas na indústria. Com abertura de poros entre 10 e 0,1  $\mu\text{m}$ , consiste na separação de macromoléculas e suspensões em função do tamanho ou massa molar sob ação de pressão da ordem de 0,1 a 2,0 bar. A grande aplicação da microfiltração remete a processos de esterilização do ar e da água.

Na indústria alimentícia a microfiltração é utilizada em operações de clarificação, tais como o da cerveja, dos vinhos e dos sucos. Nestes processos, a membrana microfiltrante promove a retenção do material suspenso, constituído de macromoléculas, tais como amido, hemicelulose, celulose e pectina, permeando o material límpido e clarificado (SANTIN, 2004).

Além do uso da microfiltração como meio de clarificação, esta técnica pode ser utilizada para efetuar a recuperação e purificação de diversas macromoléculas presentes, em especial da pectina. Esta, pela sua característica geleificante, representa um insumo muito importante para a indústria de geléias, doces e compotas (HATZIANTONIOU; HOWELL, 2002).

Apesar da potencialidade, os processos de separação por membranas apresentam limitações práticas devido a diversos fenômenos que ocorrem durante a operação. Estes fenômenos são: a polarização por concentração,

que consiste da formação da camada limite de solução concentrada adjacente à superfície da membrana; e o *fouling*, que se caracteriza pela deposição, adsorção e acúmulo de partículas sobre a membrana e no seu interior. Estes efeitos promovem a queda do fluxo de permeado, o que pode inviabilizar o processo.

Este trabalho busca trazer uma contribuição para a compreensão da dinâmica dos processos de microfiltração tangencial, aplicados à retenção de macromoléculas, em especial a pectina. Para isso, uma unidade experimental com membranas cerâmicas multibulares foi construída para iniciar esta linha de pesquisa no Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Alimentos no Departamento de Engenharia Química desta Universidade. Os efeitos das variações dos parâmetros operacionais, temperatura de alimentação, concentração inicial de pectina e pressão transmembrana, foram estudados com base nos mecanismos resistivos propostos pela teoria das resistências em série, na seletividade da separação expressa em termos de coeficiente de retenção e no perfil do fluxo de permeado, tanto em operação com regime total quanto em regime parcial, este com reciclo apenas da corrente de retentado.

Em paralelo, avaliaram-se os modelos matemáticos da Filtração Clássica a Pressão Constante, Bloqueio de Poros, da Renovação de Superfície, e o modelo Combinado da Formação da Torta Filtrante e bloqueio dos Poros, quanto às suas capacidades preditivas e descrição dos fenômenos que ocorrem durante a queda do fluxo de permeado com o tempo.

O texto está estruturado em cinco capítulos. Neste primeiro capítulo foi apresentada uma breve introdução sobre a dissertação e a seguir serão apontados os objetivos delineados no trabalho. O segundo capítulo traz uma revisão referente ao assunto, comentando sobre a pectina, sobre os processos com membranas baseados em gradiente de pressão e os modelos matemáticos preditivos. O terceiro capítulo trata sobre a metodologia adotada e o quarto apresenta os resultados experimentais e os obtidos pelos modelos e as respectivas discussões. As conclusões gerais do trabalho são apresentadas no quinto capítulo.

## 1.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o comportamento do processo de microfiltração tangencial por membrana cerâmica de  $\alpha$ -alumina utilizando soluções aquosas de pectina.

## 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Construir uma unidade piloto experimental de microfiltração tangencial.
- Avaliar o comportamento do fluxo de permeado e do coeficiente de retenção da membrana para uma solução aquosa de pectina, em distintas pressões transmembrana, para operações em reciclo total.
- Avaliar o comportamento do fluxo de permeado e do coeficiente de retenção da membrana para soluções de pectina, sob distintas temperaturas e concentrações de pectina em reciclo total.
- Determinar as condições experimentais com fluxo de permeado máximo e mínimo em reciclo total.
- Avaliar o comportamento do fluxo de permeado e do coeficiente de retenção da membrana para soluções aquosas de pectina, sob distintas temperaturas, concentrações de pectina e pressões transmembrana em reciclo parcial para as condições experimentais de máximo e mínimo fluxo de permeado obtidas em reciclo total.
- Quantificar os efeitos resistivos presentes de acordo com o modelo das Resistências em Série, para cada condição experimental, em reciclo total.
- Avaliar a capacidade preditiva dos modelos teóricos existentes para as distintas condições operacionais, para as operações em reciclo total e parcial.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 PECTINA

As pectinas são polissacarídeos estruturais, formam um grupo complexo de polissacarídeos que são encontrados na parede celular primária e nas camadas intercelulares de plantas terrestres. Elas estão associadas à celulose, hemicelulose e lignina e são mais abundantes em frutos e em tecidos jovens, destacando-se as cascas das frutas cítricas (MORRIS; FOSTER; HARDING, 2000).

As pectinas contribuem para a adesão entre as células e para a resistência mecânica da parede celular. A sua quantidade e natureza são determinantes para a textura de frutos em geral durante o crescimento, amadurecimento, armazenamento e processamento (PINHEIRO, 2007)

Estruturalmente, as moléculas de pectina são constituídas de uma cadeia principal linear de unidades repetidas de (1→4)- $\alpha$ -D-ácido galacturônico, sendo que parte destas unidades apresenta-se esterificada, como éster metílico, como mostra a Figura 2.1.

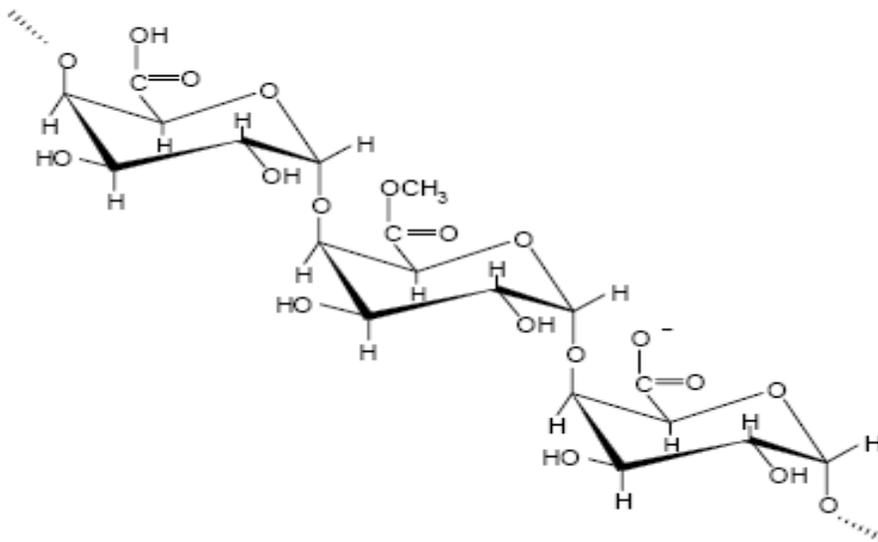


FIGURA 2.1 – ESTRUTURA QUÍMICA DA CADEIA DE PECTINA.  
FONTE: BRANDÃO; ANDRADE, 1999.

As cadeias de resíduos galacturonatos são, porém, interrompidas por unidades de (1→2)- $\alpha$ -L-ramnose, às quais estão ligadas cadeias laterais, formadas por açúcares neutros (SCHMELTER et al., 2002).

A pectina apresenta muitas aplicações no segmento industrial, especialmente na área alimentícia, na farmacêutica e na de cosméticos. A aplicação depende das propriedades desejadas ao produto como propriedades geleificantes na fabricação de geléias, doces e confeitos ou como estabilizante na produção de bebidas láteas (NIKOLIC, MOJOVIC, 2007).

A característica mais significativa das pectinas comerciais é o seu grau de metoxilação. O grau de metoxilação relaciona a quantidade de ácidos galacturônicos esterificados com grupamentos metílicos  $-\text{CH}_3$ . A partir deste conceito as pectinas são classificadas em dois grupos: as pectinas de alta metoxilação (ATM) que contem 50% ou mais das unidades de ácido galacturônico esterificadas e as de baixa metoxilação (BTM) com valores de esterificação das unidades de ácido galacturônico inferiores a 50%. O grau de metoxilação tem influência direta nas propriedades funcionais de solubilidade, capacidade de geleificação, temperatura e condições de geleificação das pectinas (KJØNIKSEN; HIORTH; NYSTRÖM, 2005; LICODIEDOFF, 2008).

### 2.1.1 Processo de Extração da Pectina

O processo geral de obtenção da pectina a partir de uma fonte vegetal pode ser expresso pelas seguintes fases (PINHEIRO, 2007):

1. Extração aquosa do material da planta;
2. Purificação do extrato líquido
3. Separação do extrato da pectina do líquido.

A extração da pectina pode ser realizada por meio aquoso ácido, básico, com agentes quelantes ou por ação de enzimas. O processo de extração básica resulta em pectinas de baixo grau de esterificação, resultado da saponificação dos grupos ésteres, enquanto que o processo de extração

ácida geralmente resulta em pectinas de alto grau de esterificação, próximo do grau de esterificação de ocorrência natural (JOYE; LUZIO, 2000).

A separação do extrato de pectina da polpa pode ser feita por meio de um processo físico, tal como a filtração ou centrifugação. A partir do extrato, efetua-se o isolamento da pectina da solução extratora por precipitação mediante a adição de solvente orgânico, como o metanol, etanol ou isopropanol; ou ainda com sal insolúvel, como o alumínio sob a forma de cloreto ou sulfato; neste caso, a pectina é isolada como um co-precipitado com hidróxido de alumínio (SCHEMIN, 2003).

A fase de recuperação e purificação da pectina da solução extratora representa uma etapa crítica do processo de extração, pois a técnica usual de precipitação da pectina consiste da adição de grandes quantidades de álcoois. A razão entre o volume de álcool por volume de solução extratora pode variar de 1:1 até 5:1. Como melhoria ao processo de purificação, implementa-se evaporação a vácuo em evaporador rotativo a pressão constante, mantendo a temperatura de operação na faixa de 35 °C a 55 °C. (YAPO; WATHELET; PAQUOT, 2007).

Entretanto, o processo de recuperação e de purificação da pectina torna-se oneroso devido ao grande consumo de solvente e de energia na operação com o evaporador a vácuo. Trabalhos como os desenvolvidos por CHO, LEE e KIM (2003) e MORESI e SEBASTIANI (2008) avaliaram a implementação de sistemas de microfiltração e ultrafiltração na fase de recuperação e purificação da pectina.

No trabalho realizado por CHO, LEE e KIM (2003), foi avaliado um processo por microfiltração tangencial com membrana de celulose 0,2  $\mu\text{m}$  e área superficial de 0,1  $\text{m}^2$  como etapa de concentração de um processo de obtenção de pectina a partir de casca de frutos cítricos. O fluxograma proposto por estes autores incorporando uma etapa de microfiltração no processo de extração e purificação da pectina segue detalhado na Figura 2.2. A utilização do sistema de microfiltração tangencial promoveu uma redução de 75% do consumo de etanol. Além desta redução, a qualidade final da pectina produzida atendeu a especificação desejada, mostrando que o processo é viável do ponto de vista tecnológico.

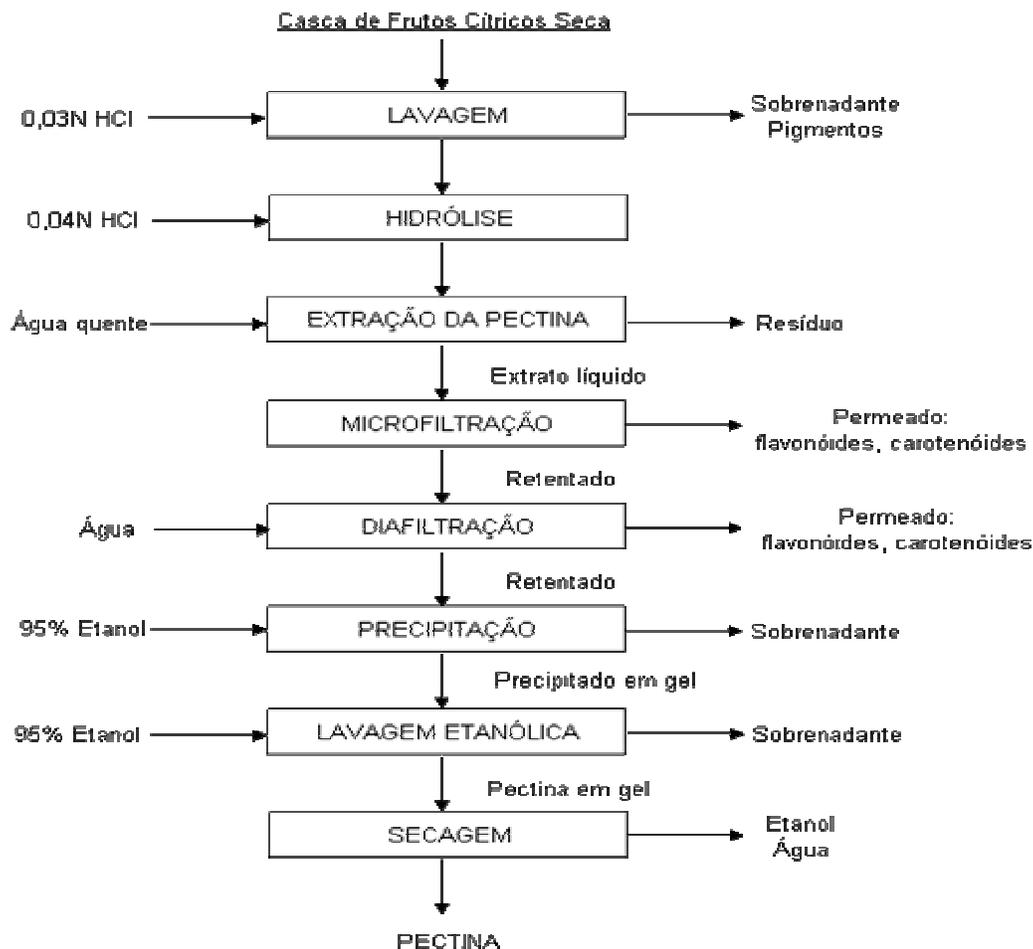


FIGURA 2.2 – FLUXOGRAMA DA OBTENÇÃO DE PECTINA COMERCIAL COM MF. FONTE: CHO, LEE, KIM (2003).

## 2.2 PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

O processo de separação por membranas (PSM) consiste na separação de dois ou mais componentes com uso de uma barreira seletiva. Podem-se separar líquidos dissolvidos e misturas de gases. Segundo e CHERYAN (1986), membrana é uma região específica que promove a descontinuidade entre duas fases.

A membrana tem a capacidade de transportar determinados componentes mais eficazmente, retendo outros que fazem parte da mistura

original, como se ilustra na Figura 2.3. O diferencial do processo de PSM, comparado aos processos tradicionais como a destilação, evaporação, e absorção, é a utilização de uma fase seletiva, a membrana. Esta fase, podendo ser sólida, líquida ou gasosa; introduz uma interface entre o volume das correntes a serem separadas, acarretando vantagens de eficiência e seletividade na separação (MULDER, 1996).

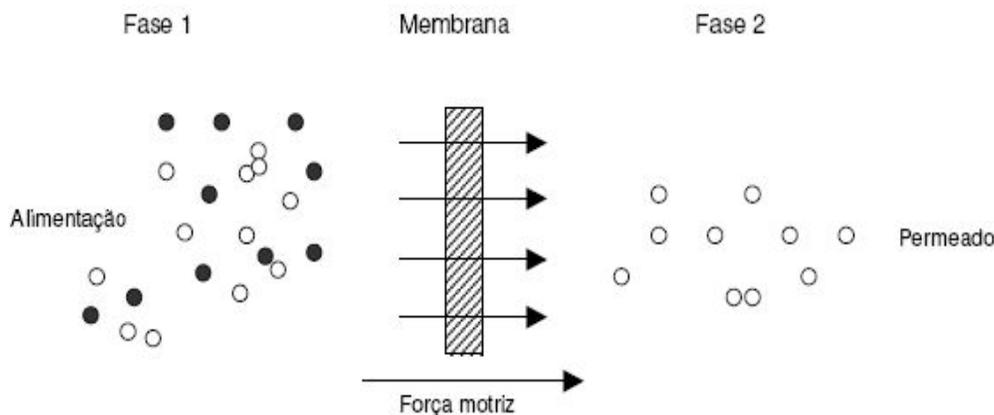


FIGURA 2.3 – ESBOÇO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS.  
FONTE: ADAPTADO DE MULDER, 1996.

No PSM, assim como nos tradicionais processos de separação, deve-se ter uma força motriz que atue como agente externo promovendo a separação dos componentes da corrente alimentada, sendo eles: gradiente de pressão hidráulica, potencial químico ou de campo elétrico. A variação da força motriz associada à especificidade da membrana lhe confere um uso específico (CHERYAN, 1986). A Tabela 2.1 apresenta aplicações dos diversos tipos e PSM, com os seus respectivos potenciais e gradientes.

De acordo com HABERT, BORGES e NOBREGA (2006), a forma construtiva da membrana delimita o processo. Para membranas porosas, como as da Microfiltração, a resistência do sistema é baixa e por isso a separação ocorre com gradientes de pressão baixos. Enquanto que membranas com tamanho de poros inferiores, caso da Osmose Inversa, o gradiente de pressão deve ser elevado para superar resistências adicionais, tais como a pressão osmótica. Para as membranas densas, como as da permeação de gases e da pervaporação, mecanismos adsortivos e difusivos promovem o transporte.

TABELA 2.1 – APLICAÇÕES E FORÇAS MOTRIZES DAS DISTINTAS PSMs.

PROCESSO	FORÇA MOTRIZ <sup>1 2</sup>	MATERIAL RETIDO <sup>3</sup>	MATERIAL QUE PERMEIA	APLICAÇÕES
MICROFILTRAÇÃO (MF)	$\Delta P$ (0,5 – 2 atm)	Material em suspensão Bactérias	Água e Sólidos dissolvidos	Esterilização Clarificação de vinhos e cervejas
ULTRAFILTRAÇÃO (UF)	$\Delta P$ (1– 7 atm)	Colóides Macromoléculas	Água Sais solúveis	Concentração de proteínas Recuperação de óleos
NANOFILTRAÇÃO (NF)	$\Delta P$ (5 – 25 atm)	Massa Molar média 500<MM<2.000	Água, sais e moléculas de baixo peso molecular.	Purificação de enzimas Bioreator
OSMOSE INVERSA (OI)	$\Delta P$ (15 – 80 atm)	Material solúvel e em suspensão	Água	Concentração de sucos  Dessalinização e desmineralização de águas
DIÁLISE (DI)	$\Delta C$	Moléculas de Massa Molar > 5.000 Da	Íons e moléculas de baixa massa molecular	Hemodiálise Rim artificial
ELETRODIÁLISE (ED)	Potencial Elétrico	Macromoléculas e Compostos não iônicos	Íons	Purificação de águas Concentração de soluções salinas
PERMEAÇÃO DE GASES (PG)	$\Delta P$ e $\Delta C$	Gás menos permeável	Gás mais Permeável	Fracionamento do ar Recuperação de Hidrogênio
PERVAPORAÇÃO (PV)	PRESSÃO DE VAPOR	Líquido menos Permeável	Líquido mais Permeável	Desidratação de álcoois

FONTE: ADAPTADO DE HABERT, BORGES E NOBREGA, 2006.

NOTA: 1 –  $\Delta C$ : GRADIENTE DE CONCENTRAÇÃO, 2 –  $\Delta P$ : GRADIENTE DE PRESSÃO, 3 – MM: MASSA MOLAR.

As especificidades presentes nos processos por membranas tornam esta tecnologia muito robusta, podendo competir com os diversos processos tradicionais. Como vantagens têm-se: o baixo consumo de energia, muitas vezes sem a necessidade de efetuar mudança de fase da solução a ser tratada e a possibilidade de operar a temperatura ambiente; não necessitam de adição de produtos químicos durante a separação e são de simples operação, o que reduz o custo de operação; a alta seletividade e a facilidade de *scale-up* com a possibilidade de operação em regime contínuo em sistemas tangenciais em unidades compactas (RÄDER, 2003).

## 2.2.1 Membranas

Os processos de separação por membranas consistem, de maneira geral, em segregar de uma solução os compostos que de alguma forma interagem com a superfície que é a membrana. Uma definição geral para membrana seria (CHERYAN, 1986):

*“Uma membrana é uma barreira seletiva que separa duas fases e que restringe total ou parcialmente o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases”*

Apesar do potencial proposto por esta técnica, a evolução para a escala comercial surgiu apenas em meados da década de 50, destacando-se duas observações fundamentais:

- Reid e Breton (1953) relataram elevadas retenções salinas com uso de membranas homogêneas de acetato de celulose;
- Loeb e Souirirajian (1960-1962) aperfeiçoaram uma técnica de preparo de membrana, surgindo à técnica de inversão de fase por imersão-precipitação.

A técnica desenvolvida por Loeb e Souirirajian possibilitou o surgimento de membranas assimétricas, que apresentam resistência ao fluxo muito menor que as simétricas e com a mesma seletividade. As membranas simétricas ou isotrópicas possuem poros de mesmo tamanho ao longo de toda a sua espessura e são feitas de um mesmo material, enquanto que as assimétricas ou anisotrópicas possuem uma camada fina, pele, afixada sobre um suporte poroso constituído ou não do mesmo material (PORTER, 1990).

As membranas obtidas a partir da técnica de Loeb e Souirirajian constituem o 1º ciclo tecnológico das membranas, ou a 1ª geração. Foram desenvolvidas especialmente para a dessalinização da água do mar, sendo basicamente de acetato de celulose. Estas membranas apresentavam limitações operacionais, tendo que operar com temperaturas abaixo de 50 °C; pH entre 3,0 e 8,0; além de apresentar baixa resistência mecânica e alta susceptibilidade a ação de microorganismos (FREITAS, 1995).

Segundo PAULSON<sup>1</sup> (1984, citado por FREITAS, 1995; BARROS, 2002), as membranas de 2º geração são poliméricas, a base de polisulfona e polioleofinas, com um maior desenvolvimento tecnológico: maior resistência à ação química de compostos clorados; maior resistência à temperatura quanto as de 1º geração, suportando operações até 75 °C; e uma faixa maior de pH, entre 2,0 e 12,0. Estas ainda apresentam baixa resistência mecânica, o que reduz o tempo de vida útil da membrana.

As membranas de 3º geração correspondem aos materiais não poliméricos, em especial as membranas cerâmicas. Dentre os materiais mais usuais, encontram-se a  $\alpha$ -alumina, zircônia, hematita e sílica. Apesar de apresentarem um custo superior às membranas poliméricas, estas membranas de terceira geração apresentam diversas vantagens: elevada resistência mecânica, elevada resistência térmica e química; e operação em qualquer valor de pH (BASSETTI, 2002).

A maior aplicação atual das membranas cerâmicas microfiltrantes é no tratamento da água de abastecimento e os principais materiais cerâmicos utilizados são as aluminas, cordieritas, óxido de silício, zircônia e titânia (SILVA; LIRA, 2006).

A confecção de filtros em placas, configuração comum em sistemas de quadro e placa, depende do material inorgânico e dos aditivos utilizados. Para este filtro apresentar elevada seletividade e um grande fluxo permeado este deve apresentar uma conformação assimétrica. Desta forma a membrana deve ser composta de várias camadas, destacando o substrato (material cerâmico com alta gramatura e elevada resistência mecânica, térmica e química) e a película superior com a ação seletiva (diâmetro de poros diminuto), conforme se visualiza na Figura 2.4 (SOUZA; SOARES, 1999; BIESHEUVEL; VERWEIJ, 1999).

As membranas tubulares cerâmicas também são confeccionadas em camadas, sendo constituídos de duas partes principais: o substrato – com resistência mecânica elevada com gramatura na faixa de 1,0 a 3,0  $\mu\text{m}$ ,

---

<sup>1</sup> PAULSON, D. J., WILSON, R. L., SPATZ, D., Crossflow membrane technology and its applications. **Food Technology**, v. 38, p. 77 – 87, 1984.

enquanto que a película superior, com variação granulométrica entre 0,1 a 0,8  $\mu\text{m}$ , garante a seletividade (ROSA; SALVINI; PANDOLFELLI, 2006).

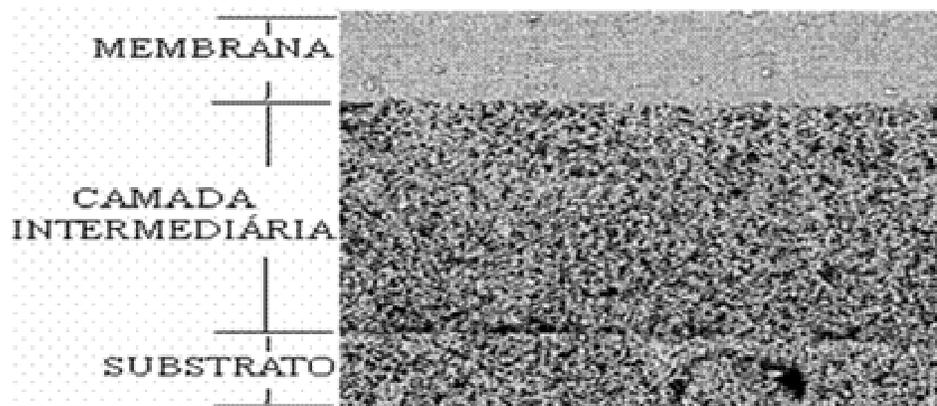


FIGURA 2.4 – DISTRIBUIÇÃO DAS CAMADAS DO FILTRO CERÂMICO.  
 FONTE: ADAPTADO DE SOUZA E SOARES (1999).

A  $\alpha$ -alumina como material base é muito utilizada na elaboração de membranas, pois representa um material cerâmico de baixo custo e com uma variabilidade de propriedades possíveis de obtenção em função do tipo, forma de sinterização e composição química da fonte de extração (argila). Com a combinação de variedades deste material, pode-se compor um conjunto membrana-substrato, utilizando  $\alpha$ -alumina e aditivos (modeladores de poros, agentes fundentes) adequados à microfiltração. Com a variação da gramatura, observa-se uma mudança significativa na permeabilidade média da membrana, como foi observado no trabalho de SONDHY, BHAVE e JUNG (2003), em que foram confeccionadas diversas membranas de  $\alpha$ -alumina com gramaturas distintas e obtiveram valores de permeabilidade média distintas, conforme a Tabela 2.2.

TABELA 2.2 – GRAMATURA DA  $\alpha$ -ALUMINA PARA MF E A PERMEABILIDADE MÉDIA.

Diâmetro Médio dos poros da membrana ( $\mu\text{m}$ )	Permeabilidade média ( $\text{L}/\text{hm}^2\text{bar}$ )
0,1	1500
0,2	2000
0,5	4500
0,8	7500
1,4	11000
2,0	15000
5,0	23000

FONTE: ADAPTADO DE SONDHY, BHAVE e JUNG (2003).

Combinações de diversos materiais inorgânicos vêm sendo utilizadas para confeccionar módulos cada vez mais eficientes, como demonstraram YANG et al. (1998), com a combinação de  $\alpha$ -alumina e zircônia em um módulo seletivo para a emulsão água em óleo.

### 2.2.2 Filtração Tangencial

As operações que trabalham com gradiente de pressão apresentam mecanismos de operação análogos aos da filtração, sendo eles: a filtração estática, *dead-end*, e a filtração dinâmica ou em fluxo tangencial, *crossflow*, (DAVIS, 1992).

A operação na modalidade estática ou clássica, *dead-end*, consiste em uma filtração na qual o meio filtrante apresenta-se perpendicular a direção do fluxo da corrente que se deseja tratar (KIM; HOEK, 2002). Nos sistemas de filtração tradicionais o material que fica retido pela membrana atua como resistência à passagem da solução devido à formação crescente de uma torta filtrante superficial, conforme o tempo de operação, reduzindo significativamente a eficiência de filtração, como ilustra a Figura 2.6. Em função desta limitação, o regime de operação com este mecanismo torna-se transiente (WANG; et al., 2006).

A operação em modo tangencial, *crossflow*, consiste de um sistema na qual a corrente flui paralelamente à superfície da membrana. Um processo tangencial tubular, onde o fluido passante circula paralelo à superfície da membrana e o soluto se depositando ao longo do canal, é mostrado na Figura 2.5. Parte da solução passante pode recircular para garantir a remoção desejada. A eficiência do processo de separação neste sistema dependerá da diferença de pressão do fluido e do permeado, pressão transmembrana, e da velocidade de escoamento. Com uma menor restrição de circulação, o processo pode desenvolver-se em regime contínuo, como se visualiza na Figura 2.6 (ZHANG et al., 2006).

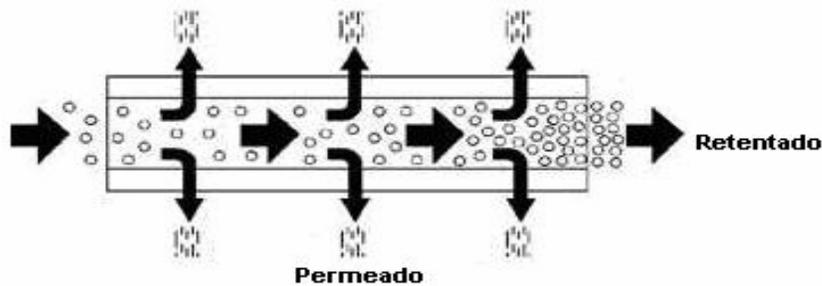


FIGURA 2.5 – MECANISMO DE MF TANGENCIAL.  
 FONTE: ADAPTADO DE FAIREY CERAMICS INDUSTRY LIMITED, 2008a.

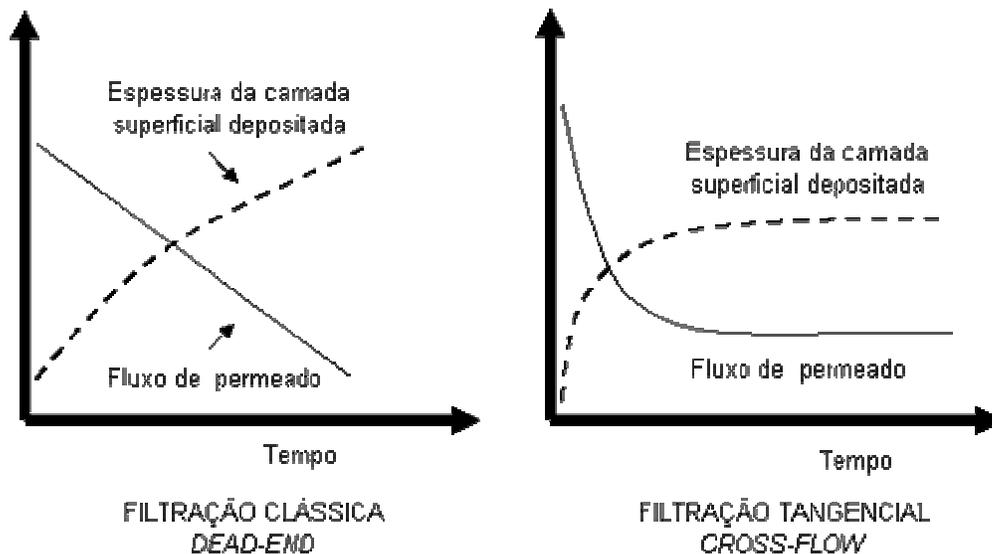


FIGURA 2.6 – COMPARAÇÃO ENTRE FILTRAÇÃO CLÁSSICA E A TANGENCIAL  
 FONTE: ADAPTADO DE USHIKUBO, 2006.

A redução de fluxo observada nos processos de filtração tangencial pode ser resultado de diferentes fenômenos; dentre os quais os fenômenos de *fouling* e o efeito da polarização por concentração. Apesar dos efeitos resistivos, pode-se obter um fluxo estável em função da tensão exercida pelo escoamento sobre a camada depositada na membrana, como pode ser observado na Figura 2.7 (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Atribui-se a queda repentina do fluxo no período inicial de operação a formação da camada de polarização e a deposição de soluto na superfície. A partir do instante que se estabelece o equilíbrio entre o que se deposita na superfície e o que é removido pela ação do escoamento, o fluxo atinge o regime dito pseudo-estacionário ou estável, e decairá gradualmente pelos efeitos do *fouling*.

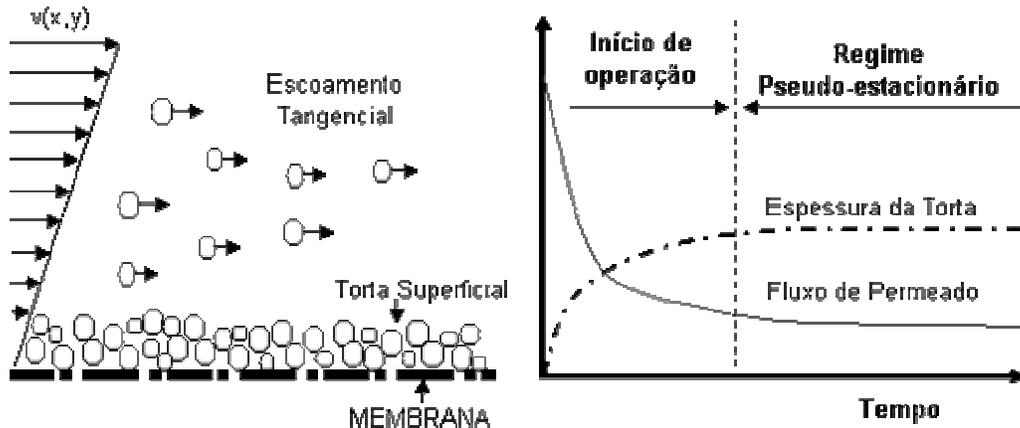


FIGURA 2.7 – PRINCÍPIOS DA FILTRAÇÃO TANGENCIAL.  
 FONTE: ADAPTADO DE RIPPERGER, ALTMANN, 2002.

A viabilidade da operação, portanto, depende do tempo de operação que se ajusta para o processo. A estabilização do fluxo com um decaimento lento e permanente permite uma operação contínua, mas com o aumento do *fouling*, pode ser inviabilizada a recuperação da membrana. A Figura 2.8 ilustra ciclos operacionais e o fluxo ao longo do tempo, demonstrando que existe uma condição de irreversibilidade do *fouling*, uma vez que o fluxo inicial para cada ciclo não apresentou o mesmo valor que o indicado no primeiro ciclo.

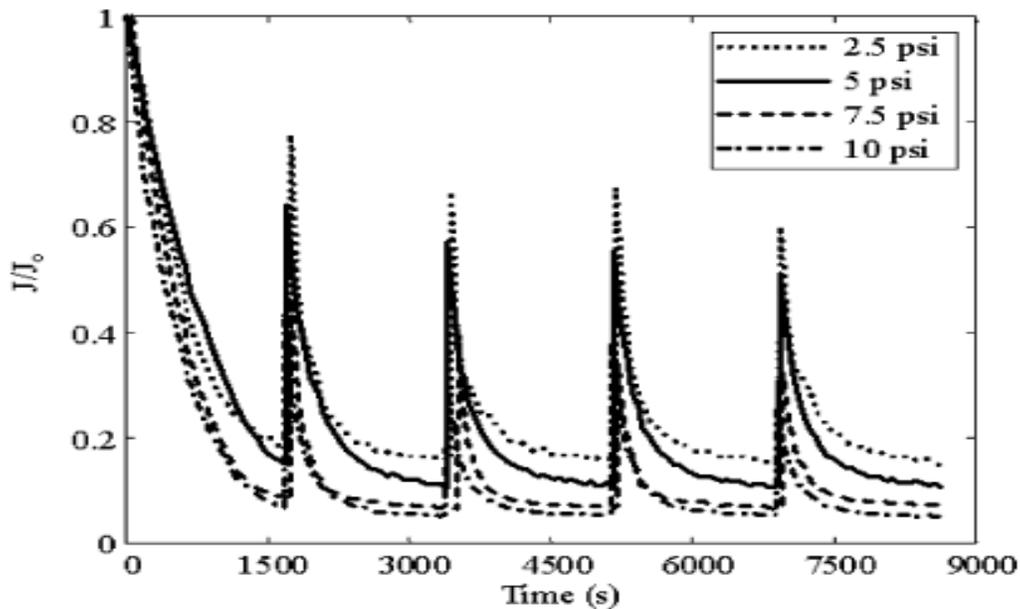


FIGURA 2.8 – DECAIMENTO DO FLUXO PERMEADO COM O TEMPO PARA CADA CICLO DE OPERAÇÃO.  
 FONTE: MOUROUZIDIS-MOUROUZIS, KARABELAS, 2006.

Neste sentido, os processos devem ser conduzidos em ciclos, com períodos de limpeza da membrana. A técnica mais utilizada é a retrolavagem, *backflushing*, que consiste na inversão temporária do sentido do fluxo de permeado, com a circulação de uma solução de limpeza, geralmente solvente, para a lixiviação do material retido na superfície da membrana e para a desobstrução os poros (KIM et al., 2007).

### 2.2.3 Microfiltração

O processo de microfiltração é um PSM situado entre a UF e a filtração tradicional de partículas. Representa um dos PSMs mais antigos e das técnicas mais consolidadas, com diversos usos industriais. Uma membrana típica de microfiltração possui tamanho de poros entre 0,1 a 10  $\mu\text{m}$ , sendo indicada para a retenção de materiais em suspensão e emulsão (RIPPERGER; ALTMANN, 2002).

Diversas aplicações vem sendo destacadas para microfiltração, em especial na área de tratamento de efluentes e na purificação de águas, com diversas vantagens quanto aos processos convencionais, tais como: a produção de água com qualidade superior; redução do uso de produtos químicos no tratamento; baixo consumo de energia para operação; e sistemas de fácil instalação e operação, com pequenas áreas instaladas (TEIXEIRA, 2001).

Em um estudo feito por KIM, TAKIZAWA e OHGAKI (2005) um sistema composto de microfiltração e leito fluidizado de carvão ativado foram utilizados para a remoção de materiais suspensos e da carga orgânica de amostras do rio Tama – Tóquio. O material orgânico solúvel foi adsorvido pelo carvão ativado, enquanto que a membrana reteve de toda a carga suspensa do material a ser tratado e o próprio carvão ativado.

Na indústria alimentícia a aplicabilidade da microfiltração é significativa. Em trabalho desenvolvido por VENTURNI FILHO, DORNIER e BELLEVILLE (2003), o suco de laranja foi processado com uso de um sistema em série com

quatro membranas cerâmicas de alumina, todas em modo tangencial, com membranas variando de 0,1  $\mu\text{m}$  a 1,4  $\mu\text{m}$ . O material permeado em cada membrana, livre da carga microbiológica e que continha grande parte dos compostos aromáticos do suco natural, foi separado do material retido. A parte retida, onde constava grande parte do valor nutricional e toda a carga microbiológica, foi pasteurizado. O produto final foi obtido a partir da mistura da parte retida pasteurizada e a parte permeada esterilizada pela membrana. O resultado foi comparado sensorialmente com sucos pasteurizados comerciais, mostrando ser sensorialmente superior aos tradicionais.

No trabalho elaborado por VAILLANT et al. (2001), foram clarificado seis tipos de sucos tropicais com membranas microfiltrantes tubulares de 0,2  $\mu\text{m}$  e pré-tratamento enzimático, avaliando a qualidade do sucos clarificados bem como a avaliação econômica do processo. Segundo os autores, os custos obtidos mostraram-se muito competitivos comparado aos processamentos tradicionais e a qualidade dos sucos clarificados mostraram-se aptas a inserção no mercado.

### 2.3 FENÔMENOS QUE LIMITAM O FLUXO PERMEADO

O fluxo permeado representa uma variável crítica para qualquer processo com membranas. Buscam-se a maximização da taxa de permeação e o ajuste das características de seletividade desejadas ao processo (FREITAS, 1995).

Entretanto, alguns aspectos inerentes à operação com membranas conduzem a uma redução significativa da taxa de permeação, podendo ser associados às interações entre a solução e a membrana e suas características, como a formação de um filme precipitado, ou a torta filtrante, e a incrustação gerando o *fouling*. Além da geração de um perfil de concentração entre a região próxima à superfície e a mais distante próxima ao centro do canal, dita a camada de polarização (KOLTUNIEWICZ; FIELD; ARNOT, 1995).

Ilustra-se na Figura 2.9 a queda do fluxo de permeado com o decorrer do tempo em função dos fenômenos resistivos que acontecem. Nos primeiros instantes, observa-se um declínio acentuado do fluxo em relação ao solvente puro devido à formação de uma alta concentração de soluto na superfície da membrana. O declínio do fluxo continua com o tempo, mas de maneira lenta e gradual, em virtude da formação de outros mecanismos resistivos, definidos como o *fouling* (CHACÓN-VILLALOBOS, 2006).

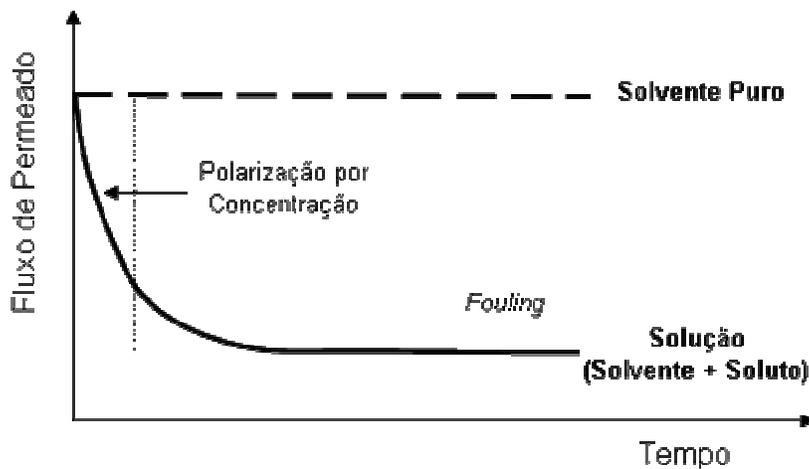


FIGURA 2.9 – QUEDA DO FLUXO COM O TEMPO DE OPERAÇÃO.  
FONTE: HABERT, BORGES E NOBREGA, 2006.

### 2.3.1 Camada de Polarização

Durante o processo com membranas, o soluto é conduzido à superfície da membrana por transporte convectivo, devido ao movimento exercido pela solução de alimentação. Este processo resulta em um aumento da concentração local do soluto na superfície da membrana quando comparada ao da solução da corrente de alimentação. Esta diferença gera um perfil de concentração, favorecendo a difusão do soluto da superfície da membrana à solução. Esta difusão do soluto promove um fluxo da superfície da membrana em direção ao seio da solução (BHATTACHARJEE; DATTA, 1996).

Análogo à camada limite de velocidade existe uma camada limite de concentração entre a região próxima à superfície da membrana, de alta

concentração; e a de baixa concentração, igual a da corrente de alimentação. Esta camada limite tende a ser de espessura diferente da camada limite hidrodinâmica devido aos mecanismos de transporte envolvidos: a transferência de massa por difusão molecular, mecanismo associado à camada de polarização, apresenta-se mais lenta que o transporte convectivo, associado à transferência de quantidade de movimento (BARROS, 2002).

Os mecanismos que envolvem este transporte retroativo ainda não estão elucidados. No caso em específico da Microfiltração, os modelos tradicionais propostos não representam satisfatoriamente o comportamento experimental da solução, sendo esta discrepância tida como o “Paradoxo do Fluxo” (LU; HWANG; JU, 1993; RÄDER, 2003).

Partículas com diâmetros inferiores a  $0,1 \mu\text{m}$ , freqüentes na Ultrafiltração, apresentam um mecanismo de transporte difusivo bem descrito pela teoria do movimento Browniano. Entretanto, para a Microfiltração, com partículas maiores, outros modelos combinados devem ser abordados, como o modelo da tensão induzida e da migração lateral ou ação de campo gravitacional da partícula. Em função da complexidade do material a ser tratado, suas interações e das condições hidrodinâmicas do escoamento, torna-se difícil à descrição do fenômeno e outras abordagens devem ser avaliadas (FRADIN; FIELD, 1999; KROMKAMP et al., 2005).

### 2.3.2 *Fouling*

Além dos fenômenos ocasionados pela hidrodinâmica do sistema, têm-se fatores relacionados à própria natureza da membrana e as interações entre ela e o soluto. Ao conjunto de efeitos mecânicos que ocorrem nos PSMs, denomina-se *fouling*. Dentre estes fatores, destacam-se (MERIN; DAUFIN, 1990):

- Adsorção do soluto na membrana: processo ocasionado pelas interações físico-químicas existentes entre o material da membrana e os componentes presentes na solução a ser tratada. O fenômeno

de adsorção pode ocorrer tanto na superfície da membrana quanto na superfície interna dos poros.

- Entupimento dos poros: consiste da ação mecânica de obstrução das partículas ou moléculas envolvidas, sobre os poros da membrana. A extensão deste fenômeno depende também da morfologia da membrana. Para membranas assimétricas, este efeito ocorre predominantemente na superfície, pois é nesta região que se apresentam as menores dimensões de poros.
- Depósito superficial das espécies presentes na solução: representa a formação de um filme na superfície da membrana, que com um elevado grau de compactação, reduz o fluxo de permeado. Quando a solução consiste de partículas suspensas, a formação do filme processa-se por depósito gerando a torta filtrante similar a filtração clássica; e se a solução consiste de macromoléculas, pode ocorrer à precipitação em forma de gel devido à elevação da concentração das espécies na superfície da membrana.

O *fouling* é um fenômeno indesejável e extremamente complicado e complexo é a sua compreensão. Muitos fatores interferem na extensão do *fouling*, dentre os quais (FREITAS, 1995; SOUZA, 2007):

- Propriedades físico-químicas e morfologia da membrana, tais como a natureza da membrana, a distribuição e o tamanho de poros;
- Propriedades físico-químicas da solução a ser filtrada, como o pH, a estrutura química e a concentração das espécies presentes;
- Parâmetros de operação, como a pressão transmembrana aplicada, temperatura e velocidade tangencial superficial.

A seleção das condições de operação é de fundamental importância para a minimização do *fouling* e conseqüente melhoria da operação, com a maximização do fluxo de permeado e de seletividade do processo.

## 2.3 PARÂMETROS INFLUENTES NOS PROCESSOS COM MEMBRANAS

Na literatura encontram-se diversos trabalhos estudando a descrição quantitativa dos processos por membranas. Estes estudos relatam os efeitos de:

- Condições operacionais – pressão transmembrana, temperatura, velocidade de escoamento, fator de concentração;
- Propriedades físicas do fluido – viscosidade, difusividade e densidade, massa molar dos componentes presentes;
- Características intrínsecas da membrana – tortuosidade, tamanho e distribuição dos poros; e natureza química.

O material de constituição da membrana é um fator importante para o tratamento e a sua escolha deve ser criteriosa. No estudo feito por HU e SCOTT (2007), uma emulsão água em óleo elaborada a partir de querosene e água (30% de água), foi tratada por diversos tipos de membranas, sendo todas de diâmetro de poro médio de 0,2  $\mu\text{m}$ . Os perfis de fluxo permeado obtido para cada membrana podem ser evidenciados na Figura 2.10, com velocidade de escoamento de 1,3 m/s e pressão transmembrana de 0,3 atm. A membrana de politetrafluoretileno hidrofóbica (PTFE) apresentou um fluxo superior às membranas de fluoreto de polivinilideno (PVDF) e de nitro-celulose hidrofílica, demonstrando o efeito do material sobre o fluxo.

Neste mesmo trabalho e em SCOTT, JACHUCK e HALL (2001), foram avaliados os efeitos da corrugação da superfície da membrana quanto ao fluxo permeado. Ao mudar a exposição da superfície ao fluxo, propõem-se um aumento da turbulência do escoamento, facilitando o efeito cisalhante sobre a superfície e com isso o aumenta a remoção do material disposto na superfície, favorecendo o aumento do fluxo de permeado.

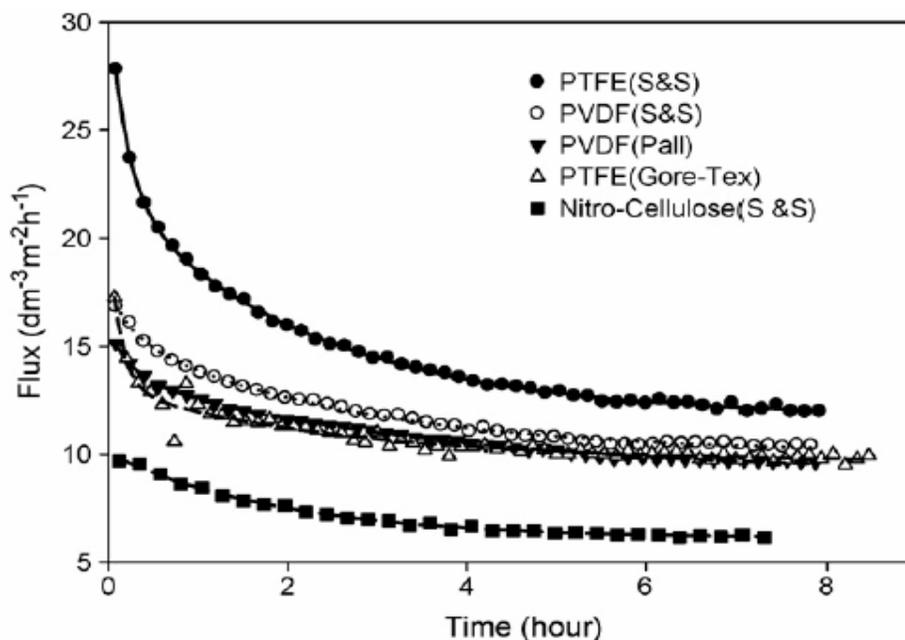


FIGURA 2.10 – EFEITO DO MATERIAL SOBRE O FLUXO DE PERMEADO.  
 FONTE: HU, SCOTT (2007).

A variação da pressão transmembrana sobre o sistema pode apresentar aspectos negativos sobre o fluxo permeado em função da natureza da solução a ser tratada e das demais condições operacionais, além da compactação mecânica da membrana. O fluxo de permeado tem um aumento linear com o aumento da pressão para solventes puros. No trabalho elaborado por CARIDIS e PAPATHANASIOU (1997) com células de bactérias, o aumento da pressão gerou uma grande redução no fluxo permeado. Atribui-se ao fato de que as bactérias tendem a formar uma camada depositada logo no início da operação a pressões elevadas. As bactérias retidas tendem a compactar-se aumentando a resistência da torta de bactérias, reduzindo o fluxo de permeado.

No estudo feito por PERSSON, GEKAS e TRÄGARDH (1995) observou-se a influência da pressão sobre a membrana quanto à permeabilidade da água. Compressões mecânicas sobre a estrutura de membranas de polisulfonas, de acetato de celulose e de poliamidas foram efetuadas em uma faixa de 0 a 6,0 MPa. O resultado foi a redução significativa do fluxo de permeado de água com o aumento da compressão exercida. De acordo com a pressão imposta, pode ocorrer a compactação das cadeias

poliméricas exercendo uma redução na porosidade do material, e por consequência uma queda do fluxo.

Para sólidos suspensos e macromoléculas, características de sucos naturais, o aumento da pressão pode favorecer o aumento do fluxo até uma condição limite, conforme observaram WATANABE, USHIKUBO e VIOTTO (2006), o aumento excessivo da pressão promove o aumento da resistência, notadamente ao *fouling*, com a consequente redução do fluxo de permeado.

A velocidade tangencial contribui para a variação do fluxo permeado. Entretanto, a sua ação é de difícil avaliação e esta intrinsecamente relacionada com a pressão transmembrana, quanto maior a pressão e a velocidade tangencial maior o fluxo, em especial pela redução da resistência de polarização (WAKEMAN, 1996).

No estudo efetuado por KOLTUNIEWICZ e FIELD (1996) foram avaliadas distintas velocidades tangenciais e observou-se que este parâmetro contribuiu para a variação dos valores de fluxo de permeado. A partir de valores críticos de velocidade, o arraste de partículas da superfície da membrana provocado pelo escoamento torna-se importante, efetuando a redução da espessura da camada de polarização e reduzindo esta resistência. Com o aumento gradativo da velocidade tangencial, esta resistência decai até tornar-se pequena frente às demais resistências; a partir deste ponto o aumento da velocidade tangencial não contribui para o fluxo de permeado.

A variação da temperatura da corrente de alimentação deve ser criteriosa, evitando a degradação ou perda desnecessária de compostos e nutrientes e facilitando as condições de processamento e transporte do fluido. O aumento da temperatura favorece a redução da viscosidade da solução, facilitando o escoamento e a permeação da solução na membrana (FREITAS, 1995).

O efeito da temperatura pode interferir nas propriedades da membrana, em especial as poliméricas, como observaram GOOSEN et al. (2002) onde um aumento de 20 °C no experimento promoveu a elevação do fluxo permeado de 12,1 L/m<sup>2</sup>h a 24,1 L/m<sup>2</sup>h para mesmas soluções aquosas de água e cloreto de sódio; em um experimento de Osmose Inversa. A variação da temperatura pode acarretar em mudanças de certas propriedades do sistema,

como a distribuição de poros da membrana e coeficiente de difusão do solvente na membrana, interferindo assim no fluxo de permeado.

A concentração do soluto processado interfere significativamente no fluxo de permeado. No trabalho feito por WANG et al. (2007), soluções aquosas de Soro Albumina Bovina foram processadas em diferentes concentrações e o comportamento observado é muito dependente das condições de pressão e temperatura. De acordo com as mesmas, a elevação da concentração pode reduzir o gradiente de concentração presente na camada de polarização ou até mesmo intensificar fenômenos de deposição e adsorção na superfície da membrana. De maneira geral, o aumento da concentração promove um decaimento do fluxo de permeado, para condições operacionais fixas.

## 2.4 MODELOS DE TRANSPORTE PARA PROCESSOS A GRADIENTE DE PRESSÃO

Os projetos e aplicações de sistemas de processos de separação por membranas dependem do desenvolvimento de modelos preditivos, que relacionam as variáveis de processo com os parâmetros do sistema. Como variável crítica do processo, o fluxo de permeado representa o parâmetro mais interessante para avaliar o desempenho do sistema (KOLTUNIEWICZ; NOWORYTA, 1995). Diversos trabalhos foram realizados com o intuito de desenvolver modelos matemáticos que descrevam o comportamento do processo e as diversas variáveis.

Os modelos matemáticos podem ser distinguidos entre os modelos empíricos e os modelos físicos. Os modelos empíricos são úteis para reproduzir o sistema na qual ele foi regredido, porém não ajudam na compreensão do comportamento do sistema e dos fenômenos que ocorrem. Os modelos que seguem considerações físicas podem ser discriminados em modelos macroscópicos e microscópicos. Os modelos macroscópicos consideram toda a solução a ser tratada como um contínuo. O modelo

microscópico considera o balanço de forças que ocorre em uma única partícula (RÄDER, 2003).

Para ambos os modelos, agrupam-se os diversos parâmetros influentes em apenas três mecanismos físicos: a hidrodinâmica das partículas; a difusão da partículas e; a interação entre partículas e os efeitos de superfície (RIPPERGER, ALTMANN; 2002).

Os modelos microscópicos são úteis para descrição do comportamento da partícula quanto ao escoamento, se a partícula estará aderida na camada depositada sobre a membrana ou se ela será transportada ao longo da membrana. Hipóteses usuais, tais como a uniformidade, rigidez e esfericidade das partículas são necessárias para descrição quantitativa das forças atuantes (SCHLUEP, WIDMER, 1996).

De maneira geral, as forças que atuam sobre a partícula, podem ser sintetizadas como apresenta-se na Figura 2.11.

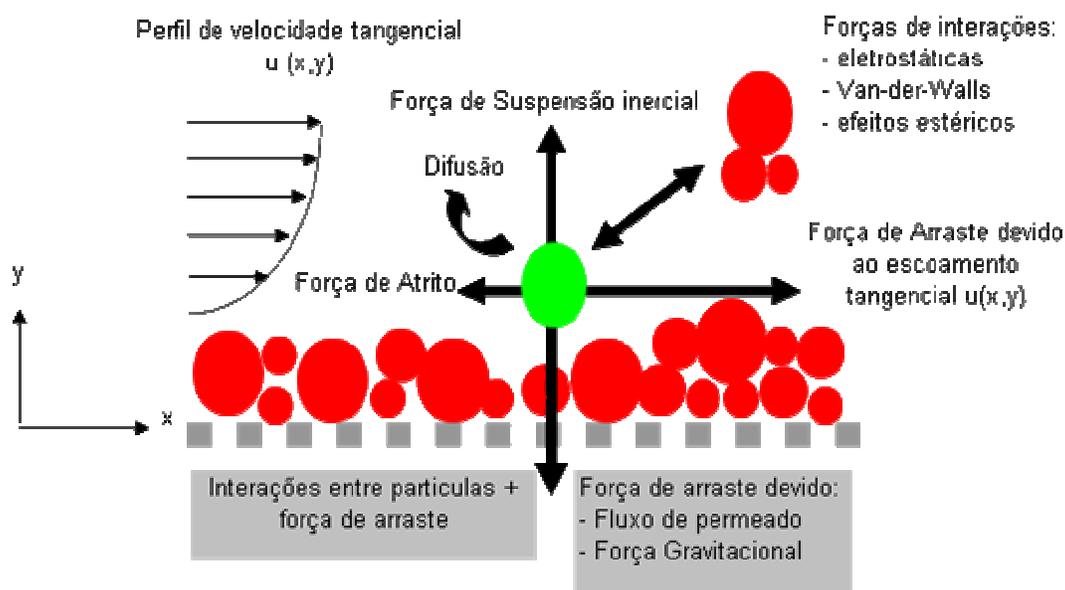


FIGURA 2.11 – BALANÇO DE FORÇAS SOBRE UMA PARTÍCULA.  
FONTE: ADAPTADO DE RÄDER, 2003.

Pode-se observar a partir da Figura 2.11, a ação de forças sobre a partículas depositadas e sobre as partículas que estão fluindo sobre a membrana. As forças que devem ser consideradas para o balanço são:

- Forças de arraste - devido ao fluxo de permeado e pelo escoamento do fluido e pelas forças de campo gravitacional;

- Interações entre as partículas - sendo expressas por forças de Van der Waals, forças eletrostáticas;
- Força de suspensão inercial;
- Forças de difusão - difusão browniana, difusão induzida por cisalhamento.

A descrição da torta formada e a estimativa da altura não são possíveis de serem obtidas de maneira direta mantendo apenas as considerações microscópicas. Além disso, esta abordagem não avalia a relação entre a pressão média ao longo da membrana quanto ao equilíbrio da partícula (SCHLUEP; WIDMER, 1996; VYAS; BENNETT; MARSHALL, 2001).

Os modelos fenomenológicos fazem uso das equações de transporte para descrição do fluxo de permeado ao longo de toda a extensão da superfície da membrana, tanto para a condição de regime pseudo-estacionário quanto para a região inicial de operação. Estes modelos pautam-se nas equações da continuidade, da quantidade de movimento e da conservação da massa (DAVIS; SHERWOOD, 1990).

Associados a estas equações, pode-se acoplar balanços microscópicos ou modelos de transporte em meios porosos para refinar as condições de contorno do problema e aproximar a solução das respostas experimentais (RICHARDSON; NASSEHI, 2003, DAMAK et al., 2004).

Entretanto, diversas simplificações são adotadas para os modelos fenomenológicos serem passíveis de resolução. Algumas das simplificações mais usuais seguem descritas abaixo (PARIS; GUICHARDON; CHARBIT, 2002):

- Propriedades do fluido, tais como densidade e viscosidade, são constantes e similares às do solvente puro;
- Efeitos de dispersão axial negligenciáveis;
- A componente longitudinal de velocidade desprezível;
- Assume-se uma configuração de coordenadas aproximada e conveniente ao problema, tais como cartesiana ou cilíndrica.
- O escoamento do fluido deve ser em regime laminar (regime no qual as equações de quantidade de movimento são válidas);

- Modelo do perfil de velocidade axial conhecido.

As limitações no uso destes modelos consiste nas limitações práticas que cada um apresenta, os modelos microscópicos descrevem apenas o comportamento da partícula, mas não permite a descrição direta do fluxo ao longo do tempo. O modelo baseado nas equações de transporte é desenvolvido para regime laminar de escoamento, que não foi abordado no presente trabalho.

#### 2.4.1 Modelos Macroscópicos para Meios Porosos

Os primeiros modelos aplicados a processos por membranas partiram da definição de escoamento de fluido em leito poroso (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). O modelo tradicional de Hagen-Poiseuille considera poros cilíndricos uniformes e o comprimento de cada cilindro sendo igual ao tamanho do poro; enquanto que o modelo de Kozeny-Carman conjectura um sistema composto por uma matriz esférica regular, com os poros representando os interstícios destas esferas. Os respectivos modelos seguem descritos nas equações (2.1) e (2.2):

$$J = \frac{\varepsilon \cdot r^2}{8 \cdot \mu \cdot \tau} \cdot \frac{dP}{dz} \quad (2.1)$$

$$J = \frac{\varepsilon^2}{K_{KC} \cdot \mu \cdot S^2 \cdot (1 - \varepsilon)} \cdot \frac{dP}{dz} \quad (2.2)$$

Onde cada termo representa:

- $\varepsilon$  – porosidade superficial da membrana;
- $r$  – raio médio dos poros;
- $\mu$  – viscosidade da solução que permeia a membrana;
- $\tau$  – tortuosidade do poro;
- $\frac{dP}{dz}$  – variação diferencial da pressão,  $P$ , na espessura da membrana,  $z$ ;
- $S$  – área superficial da membrana por unidade de volume;

- $K_{KC}$  – constante de Kozeny-Carman;
- $J$  – fluxo de permeado.

Estes modelos não fazem qualquer tipo de associação com os efeitos resistivos do fluxo de uma solução sobre uma membrana. De acordo com os modelos descritos em (2.1) e (2.2), o fluxo é diretamente proporcional ao gradiente de pressão exercido e inversamente proporcional a viscosidade da solução. A equação (2.1) apresenta-se dependente de alguns fatores característicos da membrana tais como porosidade, raio médio do poro e tortuosidade. Expressando os modelos descritos em (2.1) e (2.2) em termos de variação global da pressão  $\Delta P$  e espessura  $\Delta z$ , estes modelos podem ser aproximados a um modelo descrito em termos da permeabilidade hidráulica  $P_p$ , expressa na forma geral da equação (2.3):

$$J = P_p \cdot \Delta P \quad (2.3)$$

Assim, o valor de fluxo  $J$  torna-se um valor médio, e o  $P_p$  representa o valor de permeabilidade máxima da solução na membrana. As equações (2.4) e (2.5) demonstram a definição de  $P_p$  de acordo com os modelos de Hagen-Poiseuille e Kozeny-Carman, respectivamente:

$$P_p = \frac{\varepsilon \cdot r^2}{8 \cdot \mu \cdot \tau \cdot \Delta z} \quad (2.4)$$

$$P_p = \frac{\varepsilon^2}{K_{KC} \cdot \mu \cdot S^2 \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \Delta z} \quad (2.5)$$

Em função das restrições que estes modelos apresentam, os seus usos seguem limitados apenas para a caracterização de membranas porosas com solventes, sendo apenas a resistência do meio poroso o objeto de análise (SILVA; LIRA, 2006).

Estes modelos foram apresentados pois servem como base para o desenvolvimento do modelo das Resistências em Série, utilizado neste trabalho, descrito no tópico 2.4.1.2.

### 2.4.1.1 Modelo do filme

A teoria do filme foi um dos modelos iniciais desenvolvidos para membranas porosas (MF, UF, NF e OI). Este modelo admite que a região de escoamento da solução a ser filtrada pode ser dividida em duas regiões: a região próxima à superfície da membrana de espessura  $\delta$  (camada polarizada) e outra de escoamento livre (CONSTENLA; LOZANO, 1996).

De acordo com a revisão feita por BOWEN e JENNER (1995), o modelo do filme considera que, dentro desta camada polarizada, gera-se um perfil de concentração entre a superfície da membrana e o seio da solução que escoia paralela à membrana. Este perfil formado tende a favorecer a migração por difusão do soluto, presente nesta camada, para a solução alimentada, reduzindo o fluxo de permeado. A difusão, neste modelo, é descrita pela lei de Fick.

As simplificações adotadas para esta abordagem foram:

- Estado estacionário;
- Variação da densidade desprezível ao longo da solução e da camada de polarização;
- Difusividade mássica do soluto na solução sendo constante e independente da concentração;
- Difusão axial desprezível.

A Figura 2.12 esquematiza o processo descrito pela teoria do filme. O fluxo de permeado através da membrana é resultante do equilíbrio entre duas componentes de fluxo: fluxo convectivo e difusivo. A componente convectiva é expressa pelo produto entre o fluxo e a concentração,  $J \cdot C$ , e ocorre devido ao gradiente de pressão que existe entre a corrente alimentada e a corrente de permeado. Neste caso o fluxo é da solução da alimentação (concentração  $C_B$ ) até a corrente de permeado (de concentração  $C_p$ ).

A componente difusiva, caracterizada pelo termo  $D \cdot \frac{dC}{dx}$ , é desenvolvida a partir do perfil de concentração próxima à membrana, desde a

região de concentração elevada (próxima à membrana, de concentração  $C_M$ ) até a região de escoamento livre (seio da solução, de concentração  $C_B$ ). Como o perfil de concentração tende da superfície da membrana para o seio da solução, o fluxo difusivo é de sentido contrário ao do convectivo (BHATTACHARYA; HWANG, 1997).

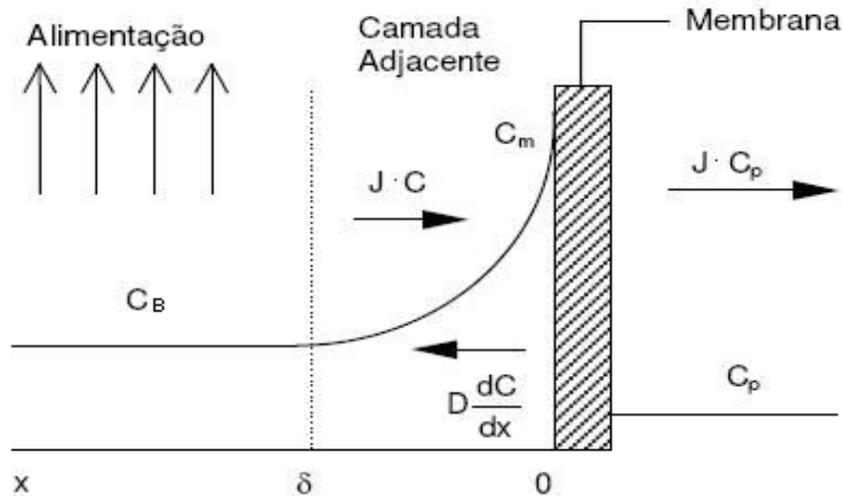


FIGURA 2.12 – PERFIL DE CONCENTRAÇÃO NO REGIME ESTACIONÁRIO.  
FONTE: ADAPTADO DE MULDER, 1996.

A partir destas considerações, um balanço na camada de concentração de espessura  $\delta$  pode ser feito de acordo com a equação (2.6) (MULDER, 1996):

$$J \cdot C = -D \cdot \frac{dC}{dx} + J \cdot C_p \quad (2.6)$$

O termo do lado esquerdo da equação (2.6) representa o fluxo de massa de soluto no sentido do seio da solução para a membrana pelo transporte convectivo; o primeiro termo do lado direito representa o fluxo de massa de soluto da camada de polarização para a solução. O segundo termo representa o fluxo resultante que atravessa a membrana. Para uma espessura  $\delta$  de camada polarizada, pode-se efetuar uma integração desta equação, na direção perpendicular a superfície da membrana  $x$ ; seguindo as respectivas condições de contorno (2.7a) e (2.7b):

$$x = 0 \quad C(x) = C_M \quad (2.7a)$$

$$x = \delta \quad C(x) = C_B \quad (2.7b)$$

O modelo integrado, considerando a  $C_p$  como a concentração do soluto na corrente de permeado, resume-se na equação (2.8):

$$J = \frac{D}{\delta} \cdot \ln \left[ \frac{C_M - C_P}{C_B - C_P} \right] \quad (2.8)$$

Em sistema com elevada rejeição, caso de tratamento de macromoléculas em UF, pode-se desprezar a concentração no permeado,  $C_p$ , simplificando a equação (2.8) conforme expressa na equação (2.9). A relação entre a difusividade do soluto,  $D$ , e a espessura da camada,  $\delta$ , define o coeficiente de transferência de massa,  $K$ .

$$J = K \cdot \ln \left[ \frac{C_M}{C_B} \right] \quad (2.9)$$

Neste modelo, a camada de polarização é assumida ser constante ao longo da membrana, dependente apenas da espécie do soluto. Fatores como as condições operacionais (velocidade tangencial, pressão transmembrana, temperatura) não são abordados neste modelo.

O coeficiente de transferência de massa,  $K$ , pode ser estimado a partir das relações adimensionais existentes, conforme a equação (2.10).

$$Sh = \frac{K \cdot d_H}{D} = k_o \cdot Re^a \cdot Sc^b \cdot \left( \frac{d_H}{L} \right)^c \quad (2.10)$$

O termos gerais do modelo adimensional são:

- $Sh$  – número de Sherwood;
- $Re$  – número de Reynolds;
- $Sc$  – número de Schmidt;
- $k_o$ ,  $a$ ,  $b$ ,  $c$  – parâmetros de ajuste dependentes do desenvolvimento do perfil de velocidades e de concentração, além da geometria do sistema;
- $d_H$  – diâmetro hidráulico;
- $L$  – comprimento da membrana;
- $D$  – coeficiente de difusividade do soluto.

Para fluidos com comportamento não-Newtoniano, as correlações propostas por PORTER (1990) podem ser utilizadas de acordo com o regime

de escoamento. A equação (2.11) considera regime laminar e a equação (2.12) o regime turbulento e em ambos os modelos os perfis de concentração e de velocidade devem estar estabelecidos.

$$Sh = k_o \cdot Re^{0,33} \cdot Sc^{0,33} \cdot \left(\frac{d_H}{L}\right)^{0,33} \quad (2.11)$$

$$Sh = k_o \cdot Re^{0,5} \cdot Sc^{0,33} \cdot \left(\frac{d_H}{L}\right)^{0,5} \quad (2.12)$$

De acordo com CONSTENLA e LOZANO (1996) as expressões de  $Re$ ,  $Sc$  e  $Sh$  devem considerar os modelos adequados de viscosidade de fluidos não-Newtonianos. Soluções com teores elevados de pectina apresentam comportamento pseudoplástico, sendo passíveis a descrição da viscosidade pela lei da potência. A viscosidade dinâmica,  $\mu$ , pode ser descrita conforme a equação (2.13):

$$\mu = K_o \cdot \gamma^{n-1} \quad (2.13)$$

Os termos presentes na equação (2.13) são:

- $K_o$  – coeficiente de consistência;
- $\gamma$  – representa a taxa de cisalhamento;
- $n$  – representa o índice do comportamento do fluido.

Os números adimensionais de  $Re$  e  $Sc$  adaptados ao modelo da potência são definidos pelas equações (2.14) e (2.15):

$$Re = \frac{8 \cdot d_H \cdot v^{2-n} \cdot \rho_{RET}}{K_o} \cdot \left(\frac{n}{6 \cdot n + 2}\right)^n \quad (2.14)$$

$$Sc = \frac{d_H^{n-1} \cdot v^{n-1} \cdot K_o}{8 \cdot \rho_{RET} \cdot D} \cdot \left(\frac{n}{6 \cdot n + 2}\right)^{-n} \quad (2.15)$$

Sendo que:

- $v$  – velocidade tangencial,
- $\rho_{RET}$  – densidade do retentado.

Modelos empíricos, baseados por analogia à solução de Levêque para coeficiente de transferência de calor podem ser adotados para estimar o coeficiente de transferência de massa,  $K$ . Conforme mostraram PRITCHARD,

HOWELL e FIELD (1995), o  $K$  pode ser determinado em função: da geometria do sistema, da viscosidade e da difusividade do soluto, conforme a equação:

$$K = \left( \frac{3 \cdot D^2}{4 \cdot L} \cdot \frac{6 \cdot v}{H} \right) \cdot \left( \frac{\mu_B}{\mu_W} \right)^f \quad (2.16)$$

Os parâmetros presentes neste modelo são:

- $D$  – difusividade do soluto,
- $L$  – comprimento da membrana;
- $H$  – altura do canal da membrana ou o diâmetro do mesmo;
- $v$  – velocidade tangencial;
- $\mu_B$ ,  $\mu_W$  – representam a viscosidade da solução alimentada e da solução na camada de polarização próxima a superfície da membrana, respectivamente;
- $f$  – representa um fator de correção do efeito da concentração com valores entre 0.14 e 0.27.

Modelos empíricos foram desenvolvidos para expressar o  $K$  a partir da estrutura proposta pela equação (2.16). CHACORSSET e CHOPLIN (1996), propuseram um modelo para fluidos não-Newtonianos com o comportamento viscoso descrito pela lei da potência para os regimes laminar em geometria tubular; apresentado na equação (2.17a), tendo o parâmetro empírico  $\beta$  descrito por (2.17b).

$$K = \left( \frac{3 \cdot D}{4 \cdot L} \right) \cdot \left( \frac{3 \cdot n_B + 1}{4 \cdot n_B} \cdot \frac{8 \cdot v}{d} \right)^\beta \cdot \left( \frac{3 \cdot n_W + 1}{4 \cdot n_W} \right)^{0,27(1-n_W)} \cdot \left( \frac{3 \cdot n_B + 1}{4 \cdot n_B} \right)^{0,27 \cdot n_W} \cdot \left( \frac{Ko_B}{Ko_W} \right)^{0,27} \quad (2.17a)$$

$$\beta = \frac{1}{3} + 0,27 \cdot (n_B - n_W) \quad (2.17b)$$

Onde:

- $B$ ,  $W$  – são índices que se referem as propriedades da solução e da região da camada de polarização próxima a parede, respectivamente.
- $n$ ,  $Ko$  – são os parâmetros da lei da potência para a viscosidade descritos na equação (2.13).

Este modelo só avalia o fluxo nas condições de equilíbrio da operação e não faz considerações sobre o efeito de *fouling* que ocorrem durante o processo. Por estas restrições este modelo não foi utilizado neste trabalho.

#### 2.4.1.2 Modelo das resistências em série

Os modelos de transporte em meios porosos, vistos anteriormente, consideram apenas a resistência do escoamento devido ao meio poroso. Neste caso a única resistência é aquela que a membrana exerce sobre o escoamento. A equação (2.3), escrita em termos de permeabilidade hidráulica, pode ser representada na forma de resistências de acordo com a equação (2.18), sendo que  $R_M$  representa o inverso da permeabilidade hidráulica, ou a resistência intrínseca da membrana porosa:

$$J = \frac{\Delta P}{R_M} \quad (2.18)$$

Quando uma solução multicomponente é processada, outros mecanismos surgem e a resistência da membrana passa a ser apenas uma parcela da resistência total. A equação (2.18) pode ser aproximada por uma resistência efetiva total  $R_T$  que considera todos os efeitos resistivos em um somatório de componentes (HABERT; BORGES; NÓBREGA, 2006).

A Figura 2.13 mostra algumas das resistências presentes no processo de filtração tangencial. Os termos resistivos podem ser descritos como:

- $R_M$  – resistência devido a membrana porosa;
- $R_A$  – resistência gerada pela adsorção de solutos nos poros da membrana;
- $R_B$  – resistência devido ao bloqueio mecânico dos poros, ou a incrustação;

- $R_G$  – resistência formada pela deposição de partículas na superfície da membrana ou a precipitação de macromoléculas em forma de gel;
- $R_{PC}$  – resistência devido a camada limite de concentração na região próxima a membrana.

Esta aproximação caracteriza o modelo das Resistências em Série e está expressa na equação (2.19).

$$J = \frac{\Delta P}{\mu \cdot (R_M + R_A + R_B + R_G + R_{PC})} \quad (2.19)$$

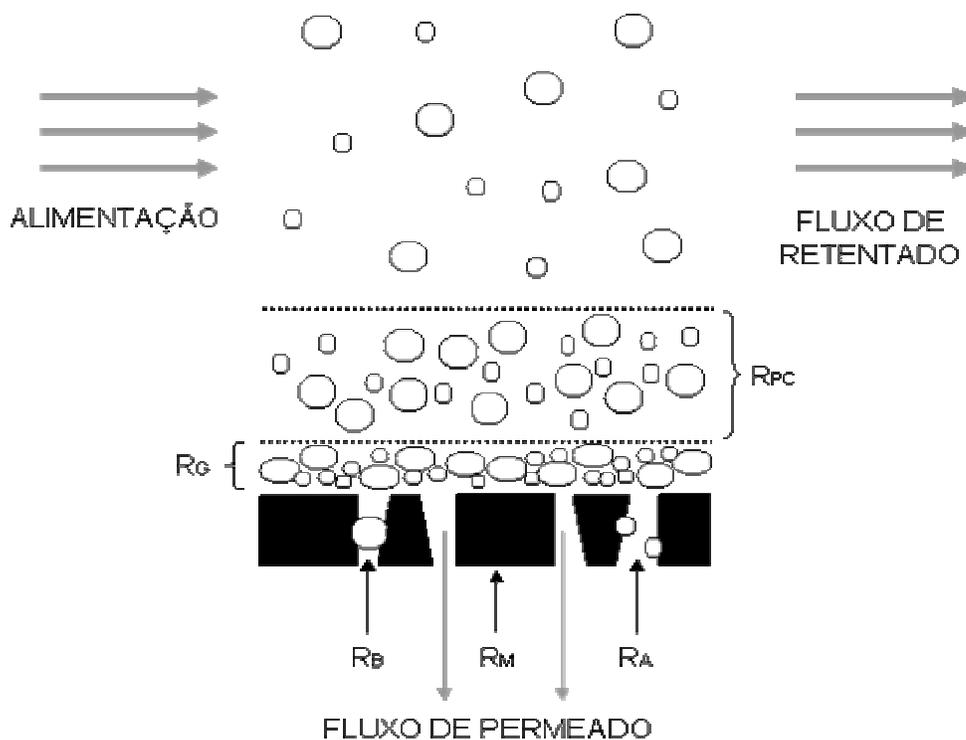


FIGURA 2.13 – EFEITOS RESISTIVOS EM PROCESSOS DE FILTRAÇÃO TANGENCIAL.  
FONTE: ADAPTADO DE HABERT, BORGES E NÓBREGA (2006).

Simplificações sobre o modelo são adotadas em muitos trabalhos, pois a descrição rigorosa de cada componente é complexa, especialmente a  $R_{PC}$ . Uma abordagem comum, conforme ZHANG et al., (2006) é considerar as diversas resistências em três grupos, a resistência devido a membrana,  $R_M$ ; a resistência por polarização,  $R_P$ , que compreende a contribuição da camada de

polarização,  $R_{PC}$ , e da camada de gel precipitada acima da membrana,  $R_G$ ; e uma resistência devido ao *fouling* interno,  $R_{FI}$ , que compreende essencialmente a obstrução dos poros,  $R_B$ , e os efeitos adsortivos,  $R_A$ , conforme se observa na equação (2.20).

$$J = \frac{\Delta P}{\mu \cdot (R_M + R_{FI} + R_P)} \quad (2.20)$$

A quantificação de cada resistência pode ser efetuada por meio de experimentação, ou utilizando os modelos preditivos. Uma simplificação comum é aproximar a  $R_P$  em função apenas do efeito da torta, a  $R_G$ ; especialmente para MF e UF. De acordo com HUISMAN et al. (1997), a  $R_G$  pode ser descrita conforme modelos de formação de torta em meios filtrantes, seguindo modelos conhecidos como o de Kozeny-Carman, expresso na equação (2.21):

$$R_G = \frac{180 \cdot (1 - \varepsilon_p)}{d_p^2 \cdot \varepsilon_p^3} \cdot \frac{M_D}{A_M \cdot \rho_p} \quad (2.21)$$

Os termos presentes na equação (2.21) são:

- $M_D$  – massa depositada na superfície;
- $A_M$  – área superficial;
- $d_p$  – diâmetro médio da partícula;
- $\varepsilon_p$  – porosidade da torta;
- $\rho_p$  – densidade da torta.

Um modelo simples derivado das equações (2.19) e (2.21) pode ser aplicado em processos com elevadas taxas de rejeição, como observa-se na MF e UF. Este modelo, conforme trabalharam RIEDL, GIRARD e LENCKI (1998) e WANG, WEI e YU (2005), consiste em agrupar todos os efeitos resistivos em dois grandes grupos, segundo a equação (2.22):

$$J = \frac{1}{A_M} \cdot \frac{dV}{dt} = \frac{\Delta P}{R_M + R} \quad (2.22)$$

Este modelo apresenta a mesma resistência intrínseca da membrana,  $R_M$ , e uma resistência global dita como a resistência devido ao *fouling* e a polarização,  $R$ , que considera todos os efeitos resistivos devido a interação da membrana com o soluto rejeitado.

A aproximação adotada é considerar que a resistência global,  $R$ , possa ser expressa apenas pela resistência da formação da torta,  $R_G$ , como descrito na equação (2.21). Ajusta-se essa equação em função dos parâmetros do processo e de um coeficiente específico da torta, tal como apresentado na equação (2.23):

$$R = \alpha \cdot C_B \cdot \frac{V}{A_M} \quad (2.23)$$

Onde:

- $C_B$  – concentração da solução alimentada;
- $\frac{V}{A_M}$  – razão entre o volume de permeado  $V$  e a área superficial da membrana  $A_M$ .
- $\alpha$  – resistência específica da torta.

Com as considerações abordadas acima, o fluxo de permeado pode ser reescrito em função de volume de permeado e de tempo e operação, considerando a integração da equação (2.22) com o modelo (2.23) incorporado; resultando no modelo da Filtração Clássica a Pressão Constante:

$$\frac{t}{V} = R_M \cdot \frac{\mu}{\Delta P \cdot A_M} + V \cdot \frac{\mu \cdot C_B \cdot \alpha}{2 \cdot A_M^2 \cdot \Delta P} \quad (2.24)$$

Pode-se ajustar ainda um modelo empírico para avaliar a compressibilidade da torta em função da pressão de operação, conforme apresenta XU-JIANG, DODDS e LECLERC (1995) na equação (2.25):

$$\alpha = \alpha_O \cdot \Delta P^{nc} \quad (2.25)$$

O modelo de compressibilidade expresso na equação (2.25) apresenta uma relação da resistência específica da torta com a pressão,  $\Delta P$ . Os fatores  $nc$  e  $\alpha_O$  são experimentais, sendo que o  $nc$  representa o índice de

compressibilidade da torta, se este valor aproxima-se de zero, o comportamento da torta aproxima-se da incompressibilidade.

Outra forma comum de representar os efeitos resistivos é apresentada por MASCIOLA, VIADERO JR e REED (2001) através de um índice de resistência  $\phi$ . Este índice relaciona os parâmetros do processo com a resistência reversível ou por polarização,  $R_p$ . A equação (2.26) ilustra o modelo considerando o efeito da pressão na própria resistência.

$$J = \frac{\Delta P}{\mu \cdot R_{MI} + \phi \cdot \Delta P} \quad (2.26)$$

A resistência devido a polarização,  $R_p$ , é descrita por uma relação linear entre o índice de resistência  $\phi$  e a pressão transmembranana  $\Delta P$ , conforme a equação (2.27):

$$R_p = \phi \cdot \Delta P \quad (2.27)$$

A resistência da membrana,  $R_{MI}$ , presente na equação (2.26) é a somatória das resistências intrínseca da membrana,  $R_M$ , e os efeitos de inscrustração ou de *fouling* interno,  $R_{FI}$ , de acordo com a equação (2.28).

$$R_{MI} = R_M + R_{FI} \quad (2.28)$$

Para valores baixos de  $\Delta P$ , o efeito resistivo dominante é o da resistência da membrana, enquanto que o efeito devido a polarização por concentração, explicitado em termos do índice de resistência,  $\phi$ , torna-se pequeno.

A medida que a pressão aumenta, em função dos parâmetros operacionais tais como velocidade tangencial, concentração da solução e viscosidade; a resistência devido a polarização por concentração torna-se dominante e o fluxo passa a ser independente da pressão.

Desta forma, propõe-se modelos empíricos que relacionem os diversos parâmetros para representar o índice de resistência,  $\phi$ . Estes modelos devem levar em consideração os parâmetros que são mais significativos, como a velocidade tangencial,  $V$ , e a concentração da solução,  $C_B$ . Um modelo genérico pode apresentar um formato como o descrito pela a equação (2.29),

com coeficientes experimentais  $a_n$  e incorporando o valor de viscosidade dentro do coeficiente descrito pela  $R_{MI}$ :

$$J = \frac{\Delta P}{R_{MI} + (a_0 + a_{01} \cdot v + a_{02} \cdot C_B + a_{03} \cdot v^2 + a_{04} \cdot C_B^2 + a_{05} \cdot v \cdot C_B) \cdot \Delta P} \quad (2.29)$$

No trabalho desenvolvido por MASCIOLA, VIADERO JR e REED (2001), esta aproximação foi ajustada para modelar o fluxo de permeado de uma emulsão sintética de água e óleo em ultrafiltração tubular, considerando apenas os efeitos da pressão transmembrana, velocidade tangencial,  $v$ , e viscosidade cinemática,  $\eta$ . O modelo obtido foi:

$$J = \frac{\Delta P}{R_{MI} + (-1,4 + 0,92 \cdot v + 4,9 \cdot \eta - 0,15 \cdot v^2 - 1,3 \cdot v \cdot \eta + 0,48 \cdot v^2 \cdot \eta) \cdot \Delta P} \quad (2.30)$$

#### 2.4.1.3 Modelo da renovação de superfície

Este modelo avalia a mudança de comportamento do fluxo ao longo do tempo de operação, desde a formação da camada de polarização até a estabilização desta e a ação hidrodinâmica do escoamento tangencial, obtendo o equilíbrio do processo e, conseqüentemente, o fluxo estacionário. Estes autores consideraram o efeito da migração lateral, onde a ação do escoamento promove uma instabilidade da camada de polarização que possibilita a remoção das partículas depositadas na superfície, resultando em um fluxo estável e superior comparado ao obtido apenas pelo o teoria do filme (CONSTENLA; LOZANO, 1996).

Conforme KOLTUNIEWICZ e FIELD (1996), o fluxo de permeado pode ser expresso como função pontual, representado pelo fluxo local,  $J(t)$ , dependente do tempo, e de uma função da distribuição de idades das partículas,  $f(t)$ . O fluxo médio permeado, para um determinado tempo de operação,  $t_o$ , pode ser descrita pela integração de produtório entre o fluxo local e a distribuição de idades, conforme a equação (2.31):

$$J(t) = \int_0^{t_0} J(t) \cdot f(t) \cdot dt \quad (2.31)$$

Uma aproximação ajustada para o fluxo local considera uma relação exponencial baseada em uma constante de deposição de partículas,  $A_p$ , que representa uma taxa de redução de fluxo; um fluxo de equilíbrio,  $J_D$ , quando ocorre o equilíbrio entre o efeito de renovação e a estabilização da camada superficial do soluto; e o parâmetro  $J_0$  representa o fluxo no início, quando as resistências reversíveis não são expressivas. O modelo segue representado na equação (2.32) (KOLTUNIEWICZ; NOWORYTA, 1995).

$$J(t) = (J_0 - J_D) \cdot \exp(-A_p \cdot t) + J_D \quad (2.32)$$

A função que representa a distribuição de idades utilizada segue o modelo Danckert. As principais considerações adotadas são:

- a probabilidade de remoção de partículas da superfície ou de deposição são uniformes ao longo de toda a extensão da membrana;
- a taxa de renovação da superfície é constante ao longo do tempo e que a idade máxima de residência da partícula na região de controle,  $t_R$ , é muito menor que o tempo de operação,  $t$ .

A função de idades utilizada é expressa na equação (2.33):

$$f(t) = \frac{s \cdot \exp(-s \cdot t_R)}{1 - \exp(-s \cdot t)} \quad (2.33)$$

O parâmetro experimental  $s$  representa a taxa de renovação de superfície, que expressa o efeito da hidrodinâmica na ação de remoção da partícula depositada.

A equação geral que estima o fluxo de permeado médio em um período de tempo de operação é o resultado da integração da equação (2.31) com as funções descritas nas equações (2.32) e (2.33), de acordo com a expressão (2.34):

$$J(t) = J_D + (J_0 - J_D) \cdot \frac{s}{s + A_p} \cdot \frac{1 - \exp(-(A_p + s) \cdot t)}{1 - \exp(-s \cdot t)} \quad (2.34)$$

#### 2.4.1.4 Modelos de bloqueio de poros

Estes modelos, desenvolvido por FIELD et al (1995), foi adaptado da lei de bloqueio da filtração clássica a pressão constante descrita apresentada por Hermia<sup>2</sup> (1982) descrita na equação (2.35):

$$\frac{dt^2}{dV^2} = k_n \cdot \left( \frac{dt}{dV} \right)^n \quad (2.35)$$

Onde:

- $V$  – volume de permeado obtido em um instante de tempo
- $t$  – instante de tempo avaliado
- $k_n$  – coeficiente linear experimental
- $n$  – coeficiente experimental que determina o mecanismo de bloqueio dos poros

Os modelos propostos por FIELD et al (1995) podem ser generalizados em uma expressão em termos de fluxo de permeado,  $J(t)$ , descrita pela equação (2.36).

$$\frac{dJ(t)}{dt} = -k \cdot (J(t) - J^*) \cdot J(t)^{2-n} \quad (2.36)$$

Os parâmetros  $n$  e  $k$  são oriundos da equação (2.35) e o termo descrito por  $J^*$  refere-se a um valor de equilíbrio do fluxo, onde não há a formação do *fouling*.

A partir da equação (2.36) derivam-se os modelos que representam os modos de bloqueio de poros, que são ocasionados no processo devido a relação entre o tamanho e forma do soluto retido e a distribuição de poros da membrana (GASCHI, 2008).

Os modelos avaliados na prática são ilustrados na Figura 2.14 e classificados a seguir:

---

<sup>2</sup> HERMIA, J. Constant pressure blocking filtration laws – application to power-law non-Newtonian fluids. **Transactions of the Institution of Chemical Engineers**, v. 60, p. 183 – 187, 1982.

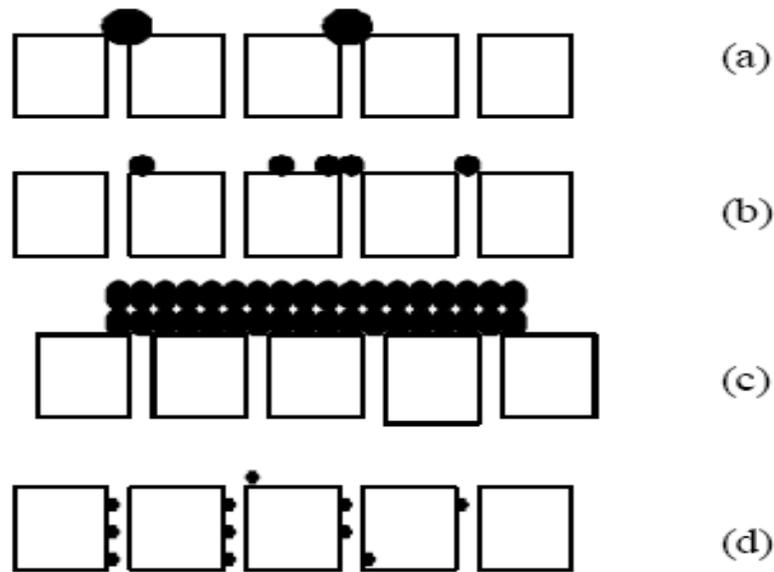


FIGURA 2.14 – ESQUEMA DOS MECANISMOS DE *FOULING*.  
 FONTE: GOMES, 2008.

- Bloqueio superficial dos poros – (a)
- Bloqueio parcial dos poros – (b)
- Formação da torta – (c)
- Bloqueio interno dos poros – (d);

Segue nos próximos tópicos uma descrição geral de cada um dos modelos oriundos da equação (2.36) e suas respectivas expressões matemáticas, conforme descrição de FIELD et al (1995) e BARROS et al (2003). A dedução dos modelos a partir da equação (2.36) segue no ANEXO I.

#### a) Bloqueio superficial dos poros

Observa-se um bloqueio completo em situações onde as partículas retidas pela membrana apresentam tamanho médio maiores que o tamanho da abertura dos poros. Nesta circunstância, o material tende obstruir o poro na sua abertura, como ilustra a Figura 2.14 (a).

A equação (2.37) representa o modelo de bloqueio completo dos poros, sendo que o valor do índice de bloqueio  $n$  adotado é 2,0:

$$J(t) = J_{LIM} + (J_0 - J_{LIM}) \cdot \exp(-k_{2,0} \cdot t) \quad (2.37)$$

Onde:

- $J_{LIM}$  – fluxo de permeado limite;
- $J_0$  – fluxo de permeado inicial;
- $k_{2,0}$  – parâmetro experimental;
- $t$  – instante de tempo avaliado.

b) Bloqueio parcial dos poros

O bloqueio parcial é considerado quando as partículas que chegam à superfície do poro o selam. As partículas neste caso apresentam tamanhos próximos ao do poro e tendem a se aglutinar em regiões específicas do mesmo. Pode ocorrer agregação de partículas no poro que exercem um efeito de obstrução, mas não de forma completa como ilustra a Figura 2.14 (b).

A equação (2.38) descreve o modelo de bloqueio parcial dos poros, sendo que o valor do índice de bloqueio  $n$  adotado é 1,0:

$$t \cdot k_{1,0} = \frac{1}{J_{LIM}} \cdot \ln \left[ \left( \frac{J_0 - J_{LIM}}{J_0} \right) \cdot \left( \frac{J(t)}{J(t) - J_{LIM}} \right) \right] \quad (2.38)$$

Sendo o coeficiente  $k_{1,0}$  o parâmetro experimental do modelo.

c) Bloqueio interno dos poros

Este modelo considera que as partículas apresentam tamanhos menores que a abertura dos poros e que tendem a serem retidas no interior do poro devido a adsorção com a parede do poro ou por deposição nas cavidades internas, como se visualiza na Figura 2.14 (d).

Como a obstrução processa-se internamente, a redução da abertura do poro pela obstrução torna-se independente das condições de escoamento, em especial da velocidade tangencial, ou seja, o fluxo crítico não é obtido, sendo neste caso nulo.

O modelo, obtido a partir de um índice de bloqueio  $n = 1,5$ , segue descrito pela equação (2.39), tendo como parâmetro experimental o termo  $k_{1,5}$ :

$$\frac{1}{\sqrt{J(t)}} = \frac{1}{\sqrt{J_0}} + k_{1,5} \cdot t \quad (2.39)$$

d) Formação da torta

Este modelo considera o efeito das partículas que não entram nos poros e que se aglomeram com as depositadas na superfície, formando uma resistência adicional ao processo, que é a torta filtrante, conforme se observa na Figura 2.14 (c).

A equação (2.40) descreve o modelo da formação da torta, considerando um índice de bloqueio  $n = 0$  e como parâmetro experimental  $k_0$ .

$$k_0 \cdot t = \frac{1}{J_{LIM}^2} \cdot \left[ \ln \left( \frac{J(t)}{J_0} \cdot \frac{J_0 - J_{LIM}}{J(t) - J_{LIM}} \right) - \frac{1}{J_{LIM}} \cdot \left( \frac{1}{J(t)} - \frac{1}{J_0} \right) \right] \quad (2.40)$$

2.4.1.5 Modelo combinado da formação da torta filtrante e do bloqueio dos poros

Os modelos apresentados anteriormente estudam aspectos do processo de filtração. Estes baseiam-se na relação entre a dimensão da partícula e a abertura do poro. Quando a dimensão das partículas é comparável ao da abertura do poro os mecanismos descritos pelo modelo do *fouling* são mais significativos; enquanto que para processos onde o tamanho médio da partícula é muito maior que o do poro, a tendência é a deposição superficial e a formação da torta, mais adequados ao modelos de filtração tradicional (HWANG; LIAO; TUNG, 2007).

Entretanto, observa-se na prática uma transição de mecanismos resistivos durante o todo o período de filtração. Em trabalho feito por TRACEY e DAVIS (1994), a partir de uma solução de soro albumina bovina (BSA) com membrana microfiltrante de policarbonato de 0,2  $\mu\text{m}$ , estes avaliaram o declínio do fluxo a partir da análise da resistência total e mostraram que nos

instantes iniciais o índice de bloqueio,  $n$ , mais adequado é para valores de  $n > 1,0$ , sendo representativos os modelos de bloqueio completo dos poros ou o parcial; enquanto que para longos tempos de operação o  $n$  aproxima-se de zero, sendo que o modelo da formação de torta ajusta melhor nesta região.

Considerando este efeito transitório entre a obstrução dos poros e a formação da torta filtrante, HO e ZYDNEY (2000) postularam um modelo matemático que incorpora a contribuição da formação da torta e do bloqueio dos poros. O modelo geral aproximado descrito em termos de fluxo de permeado,  $J(t)$ , por tempo,  $t$ , segue descrito pelas equações (2.41) e (2.42). O desenvolvimento matemático está no ANEXO II.

$$J(t) = J_0 \cdot \left[ \exp\left(\frac{-\alpha \cdot \Delta P \cdot C_B}{\mu \cdot R_M} \cdot t\right) + \frac{R_M}{R_M + R(t)} \cdot \left(1 - \exp\left(\frac{-\alpha \cdot \Delta P \cdot C_B}{\mu \cdot R_M} \cdot t\right)\right) \right] \quad (2.41)$$

$$R(t) = (R_M + R_{PO}) \cdot \sqrt{1 + \frac{2 \cdot f' \cdot R' \cdot \Delta P \cdot C_B}{\mu \cdot (R_M + R_{PO})^2} \cdot t} - R_M \quad (2.42)$$

Onde:

- $J_0$  – fluxo de permeado inicial;
- $\alpha$  – parâmetro de bloqueio de poro, sendo proporcional a razão entre área superficial obstruída por unidade de massa de soluto depositado;
- $\Delta P$  – variação de pressão aplicada a membrana;
- $C_B$  – concentração do soluto na alimentação;
- $\mu$  - viscosidade da solução permeante;
- $R_M$  – resistência intrínseca a membrana;
- $R(t)$  – resistência global ocasionada pela interação do soluto com a membrana;
- $R_{PO}$  – resistência inicial do soluto depositado, ou a resistência que uma partícula individual exerce à filtração;
- $f'$  – fração mássica de soluto, quanto a solução alimentada, que efetivamente contribui para a deposição;
- $R'$  - resistência específica da torta formada pelo soluto na superfície da membrana.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 SOLUÇÃO DE PECTINA

A solução de estudo deste trabalho foi elaborada a partir de dissolução de pectina de alta metoxilação em água deionizada antes do processamento com o sistema de microfiltração tangencial.

A pectina de alta metoxilação utilizada foi a Pectina GENU<sup>®</sup> tipo B *Rapid Set-Z*, fornecida pela empresa CP KELCO S/A de Piracicaba.

#### 3.2 MEMBRANA

A membrana utilizada é tubular assimétrica, modelo comercial da FAIREY INDUSTRIAL CERAMICS<sup>®</sup> composta de vários canais em forma de estrela, conforme ilustra a Figura 3.1:



FIGURA 3.1 – MEMBRANA TUBULAR COM CANAIS ESTRELADOS.  
FONTE: FAIREY INDUSTRIAL CERAMICS, 2008a.

Apresenta-se na Tabela 3.1 as informações referentes à membrana utilizada:

TABELA 3.1 – CARACTERÍSTICAS DA MEMBRANA UTILIZADA.

PROPRIEDADES DA MEMBRANA	VALORES
Material constituinte	Cerâmico: $\alpha - Al_2O_3$
Comprimento (cm)	60,0
Diâmetro externo (cm)	2,0
Nº. de canais (cm)	7
Diâmetro interno do canal (cm)	0,26
Porosidade média (%)	35,0
Diâmetro médio dos poros do filme ( $\mu m$ )	0,44
Diâmetro médio dos poros do suporte ( $\mu m$ )	3,0

FONTE: FAIREY INDUSTRIAL CERAMICS, 2008b.

### 3.3 EQUIPAMENTO DE MICROFILTRAÇÃO

O equipamento de microfiltração foi desenvolvido para pesquisas do Programa de Pós Graduação em Tecnologia de Alimentos (PPGTA) do Departamento de Engenharia Química (DEQ-UFPR), construído em parceria com a empresa Carl Arms Comércio de Componentes Industriais LTDA, localizada em Pinhais, região metropolitana de Curitiba. Ilustra-se o sistema nas Figura 3.2 e 3.3. O módulo experimental consiste em:

- Tanque de alimentação (TA);
- Bomba de alimentação (BP);
- Válvula de segurança (VA);
- Sistema de aquecimento (BA);
- Válvulas de linha: (V1) e (V2);
- Inversor de frequência (IF);
- Válvula de ajuste de pressão transmembrana (VC);
- Válvula de coleta de permeado (VP);
- Manômetros: (P1) e (P2).



FIGURA 3.2 – UNIDADE EXPERIMENTAL DE MICROFILTRAÇÃO, EMULTEC – UFPR. (VISTA FRONTAL).



FIGURA 3.3 – UNIDADE EXPERIMENTAL DE MICROFILTRAÇÃO, EMULTEC – UFPR. (VISTA LATERAL).

O detalhamento do sistema é esboçado na Figura 3.4.

O tanque de alimentação apresenta capacidade de armazenamento de 20 litros. Um volume mínimo, em torno de 2 litros, é necessário manter durante a operação para evitar a entrada de ar pelo duto de sucção da bomba.

O sistema de bombeamento da solução é composto de uma bomba de deslocamento positivo (BP) de engrenagens associada a um inversor de frequência (IF). O acionamento da bomba é feito por meio de um motor de indução WEG Springer 259.34.003 FP7 1263, com rotação nominal de 830 rpm. O inversor de frequência ajusta a frequência da corrente alimentada ao motor da bomba com conseqüente mudança da rotação do motor, possibilitando a variação da vazão fornecida pela mesma.

Os componentes internos da bomba de engrenagens foram ajustados e adaptados de acordo com o desenvolvimento do trabalho. Desgastes excessivos das engrenagens devido à redução da altura do “dente” da engrenagem ou o desgaste dos eixos foram observados e promoveram a redução expressiva de vazão e de pressão. De acordo com a solução a ser tratada, pode-se confeccionar engrenagens de materiais específicos.

O sistema de aquecimento foi desenvolvido aproveitando um banho de aquecimento disponível. O aquecimento é externo ao tanque de alimentação, feito a partir de uma serpentina imersa em banho de aquecimento modelo QUIMIS Q215. O controle da temperatura é feito a partir da medida direta da temperatura da solução no interior do tanque, mantendo o sistema de reciclo fechado com a V1 completamente aberta e a V2 fechada.

O ajuste da pressão do sistema é efetuado a partir do estrangulamento exercido pela válvula micrométrica VC do tipo agulha, com o monitoramento pelos manômetros de linha P1 e P2. O valor de pressão é estabelecido a partir da média observada nos manômetros, conforme a equação (3.1).

$$\Delta P = \frac{P1 + P2}{2} \quad (3.1)$$



### 3.4 ENSAIO DE MICROFILTRAÇÃO

Os ensaios de microfiltração foram conduzidos a fim de avaliar os efeitos das condições operacionais no fluxo de permeado e no coeficiente de retenção de pectina. As variáveis investigadas neste trabalho foram:

- Pressão transmembrana aplicada;
- Temperatura da alimentação;
- Concentração de Pectina da solução alimentada.

Para a avaliação do efeito da pressão transmembrana aplicada sobre a solução de pectina, foram realizados ensaios específicos, em duplicata, para a temperatura de 30 °C e com os valores de pressão transmembrana de 0,4 bar, 0,8 bar, 1,2 bar e 1,6 bar. Estes valores de pressões foram exercidos sobre soluções com concentração de pectina de 2,0 g/L e 1,0 g/L.

Em complemento, um delineamento Fatorial completo de dois níveis e três fatores com ponto central, 2(K-p) Hunter-Box adotado para avaliar os demais parâmetros listados (CALADO; MONTGOMERY, 2003). As variáveis trabalhadas e seus respectivos níveis seguem abaixo:

- Pressão transmembrana: entre 0,4 bar e 1,2 bar;
- Temperatura de alimentação: entre 30 °C e 50 °C;
- Concentração de Pectina: entre 1,0 g/L e 2,0 g/L;

O delineamento geral, incluindo o ponto central (PC) segue detalhado na Tabela 3.2:

TABELA 3.2 – DELINEAMENTO EXPERIMENTAL PARA OPERAÇÃO EM RECICLO TOTAL.

ENSAIOS	PRESSÃO (bar)	TEMPERATURA (°C)	CONCENTRAÇÃO DE PECTINA (g/L)
1	0,4	30	1,0
2	1,2	30	1,0
3	0,4	50	1,0
4	1,2	50	1,0
5	0,4	30	2,0
6	1,2	30	2,0
7	0,4	50	2,0
8	1,2	50	2,0
9 (PC)	0,8	40	1,5

Todos os ensaios foram conduzidos em sistema fechado, com operação em reciclo total.

A partir dos dados de fluxo de permeado na região estabilizada observados no delineamento experimental, realizou-se duas novas medições (em duplicata) de fluxo em sistema de reciclo parcial. Esta operação consistiu da retirada do permeado com o reciclo contínuo do retentado. Estas medições foram realizadas para as seguintes condições operacionais:

- Pressão de 0,4 bar, temperatura de 30 °C e concentração de pectina de 2,0 g/L, com um volume de batelada de 12 litros.
- Pressão de 1,2 bar, temperatura de 50 °C e concentração de pectina de 1,0 g/L, com um volume de batelada de 18 litros.

### 3.4.1 Procedimento Experimental

O procedimento proposto segue ilustrado na Figura 3.5. Todo o procedimento experimental foi elaborado ao longo do trabalho, a partir de diversos pré-testes, com o intuito de contemplar os estudos dos efeitos reversíveis e irreversíveis sobre a membrana, o grau de obstrução da membrana, e o comportamento do processo ao longo do tempo.

A vazão dada pela bomba foi 1000 L/h, fixada na frequência máxima de 60 Hz. Com isso, a velocidade tangencial resultante da solução sobre a superfície da membrana foi aproximadamente 3,82 m/s.

Inicialmente, com a membrana limpa, opera-se o conjunto com água deionizada nas condições de referência por trinta minutos e faz-se a coleta do fluxo de permeado. Esta medida é tomada com o intuito de avaliar a condição de limpeza da membrana, sempre comparando estes valores com os de fluxo da membrana dos ensaios anteriores e nas mesmas condições. Quando o valor de fluxo médio de permeado para água a 0,4 bar e 30 °C for maior que 400 kg/m<sup>2</sup>h, realiza-se o ensaio, caso contrário efetua-se mais ciclos de limpeza para atingir o mínimo estabelecido.

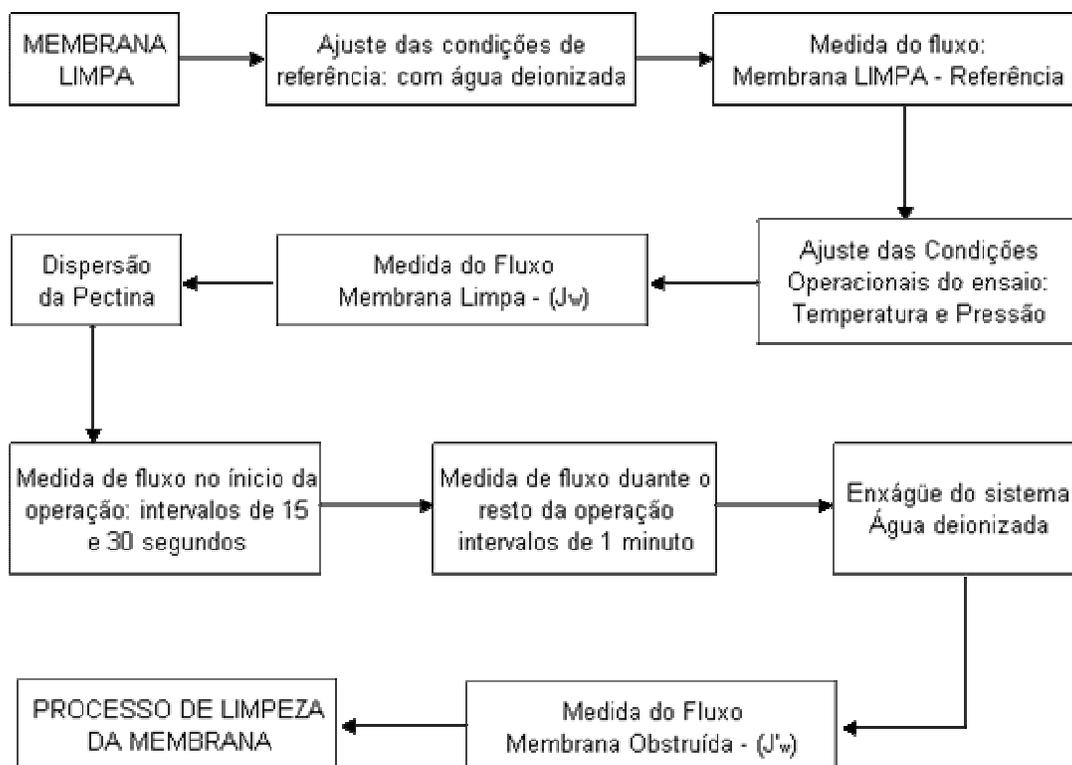


FIGURA 3.5 – FLUXOGRAMA DA METODOLOGIA COLETA DE DADOS DO FLUXO.

Após a verificação do fluxo com a membrana limpa, ajusta-se o sistema para as condições operacionais do ensaio com água deionizada, caso seja diferente da referência. O sistema deve operar por trinta minutos para ambientar a membrana à pressão e temperatura fixadas para o ensaio.

O volume de cada batelada trabalhado foi de 6 litros. A diluição da pectina faz-se após o ajuste das condições operacionais no próprio tanque com a linha da membrana fechada (válvula V2 fechada) e do reciclo interno aberto (válvula V1 aberta).

Com a pectina dissolvida, o sistema está pronto para o experimento do fluxo com a solução. As medidas de fluxo foram feitas a fim de avaliar todo o comportamento dinâmico do fluxo no decorrer da operação.

Durante o primeiro minuto de operação com a solução, a massa é registrada em um intervalo de 15 segundos a partir do décimo quinto segundo. Esta medida em um pequeno intervalo de tempo foi realizada para melhorar a aproximação da estimativa do valor de fluxo para um tempo inicial,  $J_o$ , parâmetro dos modelos detalhados a seguir. A partir do segundo minuto até o

quarto, o registro faz-se de 30 em 30 segundos. Após o quarto minuto o registro é feito minuto a minuto.

Todos os ensaios descritos no delineamento foram conduzidos com operação em modo de reciclo total, com o intuito de manter o volume inicial de solução constante. A cada 0,5 kg de permeado coletado durante a operação, era reposta uma quantidade igual ao tanque de alimentação. A reposição era feita inicialmente com água deionizada e depois com a própria solução permeada.

### 3.4.2 Quantificação do Fluxo de Permeado

A medida de fluxo fez-se por gravimetria, com uma balança acoplada a saída da válvula VP. Durante a coleta de dados, a VP está aberta e a vazão de saída foi coletada em um béquer tarado posicionado sobre a balança de precisão (modelo CEMPAC de 3,0 kg com precisão de 0,1 g). Registra-se o valor de massa indicado na balança para o determinado instante de tempo e posteriormente faz-se o cálculo do valor de fluxo conforme a equação 3.2 (USHIKUBO; WATANABE; VIOTTO, 2006).

$$J(t) = \frac{\Delta m}{A_M \cdot t} \quad (3.2)$$

Sendo:

- $J(t)$  – valor de fluxo de permeado ( $\text{kg}/\text{m}^2 \text{ h}$ );
- $\Delta m$  – massa de permeado coletada durante o tempo (kg);
- $A_M$  – área superficial da membrana ( $\text{m}^2$ ) conforme a tabela 3.1;
- $t$  – tempo na qual foi registrada a massa (h).

### 3.4.3 Determinação da Viscosidade do Permeado

A descrição das resistências depende diretamente dos valores de viscosidade da solução de permeado. Desta forma, as medidas de viscosidade foram feitas a partir de um viscosímetro capilar modelo SCHOTT CT 52 com uso de um capilar 513 – 10 n. 100.

Soluções padrões com concentração conhecidas foram elaboradas para as temperaturas do ensaio. A partir destes valores, obteve-se os valores de viscosidade de cada solução permeante por interpolação dos valores conhecidos.

Além da determinação da viscosidade, foram mensurados os valores de turbidez das soluções de alimentação, mediante medida em turbidímetro Microprocessado DLM 2000B DEL LAB, com o intuito de caracterizar a solução a ser tratada, uma vez que a forma como a pectina está presente em solução, em aglomerados ou solubilizada, pode favorecer ou dificultar os processos de microfiltração.

### 3.4.4 Avaliação da Eficiência de Retenção da Pectina

Para cada experimento realizado, promoveu-se a avaliação da capacidade de retenção de pectina pela membrana, a fim de estimar uma eficiência da membrana de acordo com as respectivas condições operacionais impostas.

Esta medida relaciona os valores de concentração de pectina da corrente de permeado e a alimentada. Ao fim de cada ensaio, recolhem-se amostras da solução alimentada à membrana e da massa permeada coletada (permeado).

A quantificação da pectina foi feita por espectrofotometria no comprimento de onda de 300 nm, no espectrofotômetro PRO-ANALISE 1000 utilizando cubeta de quartzo e água deionizado como branco (SULAIMAN; SULAIMAN; SHAMEL, 2001).

O coeficiente de retenção é expresso conforme a Equação (3.3) (GAN, 1999):

$$CR = \left(1 - \frac{C_P}{C_{AL}}\right) \cdot 100 \quad (3.3)$$

Onde:

- $CR$  – coeficiente de retenção da pectina pela membrana, nas respectivas condições operacionais (%);
- $C_{AL}$  – concentração de pectina presente na solução alimentada à membrana (g/L);
- $C_P$  – concentração de pectina presente no permeado (g/L).

#### 3.4.5 Avaliação do Coeficiente de *Fouling*

O índice percentual expresso pelo coeficiente de *fouling*  $CF$  denota o grau de obstrução da membrana após o ensaio (SOUZA, 2007).

A quantificação deste índice consiste nos valores de fluxo com água antes e após a operação com a solução de pectina, nas mesmas condições operacionais do ensaio. O índice segue expresso conforme a equação 3.4:

$$CF = \left(1 - \frac{J_W}{J'_W}\right) \cdot 100 \quad (3.4)$$

Onde:

- $CF$  – coeficiente de *fouling* da membrana (%).
- $J_W$  – fluxo de permeado da água com a membrana limpa, antes da operação com a solução de pectina (kg/m<sup>2</sup>h).
- $J'_W$  – fluxo de permeado da água após a operação com a solução de pectina, antes da limpeza do sistema (kg/m<sup>2</sup>h).

### 3.4.6 Avaliação do Fator de Concentração

O fator de concentração,  $FC$ , foi avaliado para os ensaios conduzidos em reciclo parcial e é fornecido pela razão entre a massa da solução alimentada inicialmente pela diferença entre a massa inicial da solução decrescida do valor da massa total acumulado no permeado, de acordo com a equação (3.5) (USHIKUBO, 2006):

$$FC = \frac{m_{ALIM}}{m_{ALIM} - m_{PER}} \quad (3.5)$$

Onde:

- $FC$  – fator de concentração da solução ao final do ensaio (adimensional).
- $m_{ALIM}$  – massa da solução alimentada no início do processo (kg).
- $m_{PER}$  – massa de permeado total acumulada após todo o período de aquisição dados do fluxo (kg).

### 3.4.7 Análise Microscópica da Pectina

A amostra de pectina foi submetida a uma análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) a fim de obter-se uma estimativa dos tamanhos das partículas presentes e da morfologia da pectina.

A amostra foi submetida a uma metalização, realizada no Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná. A MEV foi realizada no laboratório de Microscopia do LACTEC - PR, com as imagens sendo captadas em ampliações entre 10 a 500  $\mu\text{m}$ .

### 3.5 PROCEDIMENTO DE LIMPEZA

Ao fim de cada ensaio a membrana utilizada foi submetida a um processo de limpeza com o objetivo de preservar o conjunto e recuperar a capacidade de permeabilidade da membrana. Diversos procedimentos foram averiguados ao longo do trabalho, sendo que a metodologia com maior eficiência na limpeza foi uma adaptação da proposta por GASCHI (2008).

Ao término do ciclo de operação a membrana é encaminhada a um ciclo de lavagem em banho ultrassônico (banho ultrassônico modelo Ultrasonic cleaner USC 1400 – Unique). Os ciclos de limpeza em ultrassom foram:

- 5 lavagens com solução de Hidróxido de Sódio (1%) por 10 minutos a temperatura de 70 °C ;
- 5 lavagens com solução de Ácido Cítrico (0,8%) por 10 minutos a temperatura de 70 °C;
- 5 lavagens com água destilada em ebulição por 10 minutos.

Este procedimento, entretanto, resultou em um desgaste da membrana, que compromete a vida útil da mesma. Este desgaste, porém, não ocasionou mudanças no coeficiente de retenção nem no fluxo estabilizado nos ensaios.

### 3.5 MODELOS MATEMÁTICOS ADOTADOS

#### 3.6.1 Modelo das Resistências em Série

##### 3.6.1.1 Análise do comportamento das resistências

O modelo utilizado para quantificar as resistências é descrito pelas equações (3.6) e (3.7). A equação (3.6) é uma expansão dos modelos tradicionais de escoamento em leitos porosos, tais como os modelos de

Hagen-Poiseuille e Kozeni-Carman descritos no t3pico 2.4.1 A forma utilizada para determinar o fluxo 3:

$$J = \frac{\Delta P}{\mu \cdot R_T} \quad (3.6)$$

Onde:

- $J$  – representa o fluxo de permeado (kg/m<sup>2</sup>h);
- $\Delta P$  – press3o transmembrana aplicada (Pa);
- $\mu$  – viscosidade da solu3o que permeia a membrana (Pa · s);
- $R_T$  – representa a resist3ncia total ao processo de filtra3o (m<sup>2</sup>/kg).

O modelo utilizado para descrever as resist3ncias foi adotado por DE BRUIJN et al (2003) e USHIKUBO, WATANABE, VIOTTO (2007).

A aproxima3o da resist3ncia total adotada para quantificar a resist3ncias presentes segue descrita pela equa3o (3.7).

$$R_T = R_M + R_F + R_P \quad (3.7)$$

Onde:

- $R_M$  – resist3ncia especifica da membrana (m<sup>2</sup>/kg);
- $R_F$  – resist3ncia devido 3 forma3o do *fouling*, de car3ter irrevers3vel (m<sup>2</sup>/kg);
- $R_P$  – resist3ncia devido a polariza3o, considerando o efeito da polariza3o por concentra3o e a forma3o da torta na superf3cie da membrana (m<sup>2</sup>/kg).

Para cada ensaio s3o determinadas as resist3ncias descritas pela equa3o (3.7), com informa3o do fluxo de permeado obtidos durante cada ensaio. A resist3ncia especifica da membrana,  $R_M$ , 3 determinada com o valor de fluxo com 3gua deionizada para a membrana limpa,  $J_W$ , conforme a equa3o (3.8) e a viscosidade da 3gua,  $\mu_W$ . Neste caso, as resist3ncias por polariza3o,  $R_P$ , e por *fouling*,  $R_F$ , s3o nulas.

$$R_M = \frac{\Delta P}{\mu_W \cdot J_W} \quad (3.8)$$

O valor de  $R_F$  é obtido com o cálculo da resistência total a partir da medida de fluxo com água deionizada após a operação com a solução de pectina,  $J'_w$ , ou seja, com ela obstruída; e com o valor da viscosidade da água. Neste caso o valor da resistência pela polarização é nulo, já que apenas água deionizada foi circulada. A resistência devido ao *fouling* pode ser descrita pelo modelo da equação (3.9):

$$R_F = \frac{\Delta P}{\mu_w \cdot J'_w} - R_M \quad (3.9)$$

O valor de  $R_P$  é estimado a partir dos valores das resistências conhecidas, conforme a equação (3.10);, sendo a resistência total,  $R_T$ , obtida pelo valor de fluxo estacionário com a solução de pectina.

$$R_P = R_T - R_M - R_F \quad (3.10)$$

### 3.6.1.2 Quantificação do fluxo de permeado pelo modelo de filtração clássica a pressão constante

Ajustando-se o modelo descrito pela equação (2.24), em termos de fluxo de permeado mássico, a equação utilizada foi:

$$\frac{1}{J(t)} = R_M \cdot \frac{\mu}{\Delta P} + m(t) \cdot \frac{\mu \cdot C_B \cdot \alpha}{2 \cdot A_M \cdot \Delta P} \quad (3.11)$$

Sendo:

- $J(t)$  – o valor de fluxo de permeado (kg/m<sup>2</sup>h);
- $m(t)$  – a massa de permeado coletada no instante de tempo (kg);
- $R_M$  – resistência específica da membrana (m<sup>2</sup>/kg);
- $\alpha$  – resistência específica da torta (m<sup>7</sup>/kg<sup>3</sup>);
- $\mu$  - viscosidade da solução de permeado (Pa · s);
- $A_M$  – área superficial da membrana (m<sup>2</sup>);
- $\Delta P$  – diferencial de pressão (bar);

- $C_B$  – concentração da solução de alimentação ( $\text{kg/m}^3$ ).

Os parâmetros determinados para cada ensaio foram a deposição de pectina na membrana,  $\alpha$ , e a resistência específica da membrana,  $R_M$ .

### 3.6.2 Modelos de Bloqueio de Poros

O modelo geral, descrito no tópico 2.4.1.4, segue expresso conforme a equação (3.12):

$$-\frac{dJ}{dt} \cdot (J^{n-2}) = k_n \cdot (J - J^*) \quad (3.12)$$

Onde:

- $t$  – tempo de operação;
- $J$  – fluxo de permeado;
- $k_n$  – coeficiente de decaimento;
- $n$  – índice que expressa o mecanismo resistivo;
- $J^*$  – refere-se a um valor de fluxo crítico.

Os modelos gerados a partir da equação 3.12 são demonstrados na Tabela 3.3 para cada índice.

TABELA 3.3 – SOLUÇÕES TÍPICAS PARA MODLEO DE FOULING.

MODELO DE BLOQUEIO DE POROS	EQUAÇÃO	ÍNDICE $n$
Bloqueio Superficial dos Poros	$J(t) = J_{LIM} + (J_o - J_{LIM}) \cdot e^{-k_{2,0} \cdot t}$	2,0
Bloqueio Parcial dos Poros	$k_{1,0} \cdot t = \frac{1}{J_{LIM}} \cdot \ln \left[ \frac{J_o - J_{LIM}}{J_o} \cdot \frac{J(t)}{J(t) - J_{LIM}} \right]$	1,0
Bloqueio Interno dos Poros	$\frac{1}{\sqrt{J(t)}} = \frac{1}{\sqrt{J_o}} + k_{1,5} \cdot t$	1,5
Formação da Torta	$k_0 \cdot t = \frac{1}{J_{LIM}^2} \cdot \left[ \ln \left( \frac{J(t)}{J_o} \cdot \frac{J_o - J_{LIM}}{J(t) - J_{LIM}} \right) - J_{LIM} \cdot \left( \frac{1}{J(t)} - \frac{1}{J_o} \right) \right]$	0

FONTE: ADAPTADO DE GOMES (2008).

Para cada conjunto de dados de fluxo e tempo, foram construídas curvas utilizando cada equação descrita na Tabela 3.3. O valor de  $J_0$  adotado é do fluxo inicial e o valor de  $J_{LIM}$  é o fluxo medido no último minuto de operação, que se aproxima ao fluxo da região estacionária.

### 3.6.3 Modelo da Renovação de Superfície

O modelo que descreve a renovação da superfície utilizado é a equação (3.13) similar a expressa em (2.34), sendo que o fluxo da região de equilíbrio é aproximado pelo fluxo medido no último minuto,  $J_{LIM}$ , e o valor referente ao tempo inicial,  $J_0$ , para cada ensaio.

$$J(t) = J_{LIM} + (J_0 - J_{LIM}) \cdot \frac{s}{s + A_p} \cdot \frac{1 - \exp(-(A_p + s) \cdot t)}{1 - \exp(-s \cdot t)} \quad (3.13)$$

Conforme as restrições do modelo, o valor de fluxo foi avaliado a partir do instante de 15 segundos em diante. Os parâmetros experimentais regredidos para cada ensaio foram: o parâmetro de deposição,  $A$ , e o parâmetro de renovação,  $S$ .

### 3.6.4 Modelo Combinado da Formação da Torta Filtrante e do Bloqueio dos Poros

O modelo combinado da torta filtrante e do bloqueio dos poros foi avaliado seguindo a solução aproximada proposta por HO e ZYDNEY (2000).

A equação geral do modelo, em termos de fluxo de permeado, é:

$$\frac{J(t)}{J_0} = \exp\left(\frac{-\alpha \cdot \Delta P \cdot C_B \cdot t}{\mu \cdot R_M}\right) + \frac{R_M}{R_M + R(t)} \cdot \left[1 - \exp\left(\frac{-\alpha \cdot \Delta P \cdot C_B \cdot t}{\mu \cdot R_M}\right)\right] \quad (3.14)$$

A resistência devido à deposição de pectina na superfície,  $R(t)$ , é quantificada em função dos valores de fluxo experimental, segundo a avaliada conforme o modelo descrito na equação (3.15):

$$R(t) = \frac{\Delta P}{\mu \cdot J(t)} - R_M \quad (3.15)$$

Para cada ensaio realizado, ajusta-se o modelo descrito pelas equação (3.14) com a determinação do parâmetro  $\alpha$ , considerando como variáveis independentes o tempo,  $t$ , e a resistência devido à deposição de pectina,  $R(t)$ , expressa por (3.15)

O parâmetro  $R_M$  foi ajustado de forma similar ao descrito no tópico 3.6.1; enquanto que os valores de diferença de pressão,  $\Delta P$ , viscosidade do permeado,  $\mu$ , e concentração da solução,  $C_B$ , são os referentes a cada ensaio.

### 3.6.5 Procedimento para Determinação dos Parâmetros Experimentais

A determinação dos parâmetros dos modelos listados anteriormente foi realizada a partir dos valores experimentais determinado nos ensaios descritos no delineamento experimental proposto. Devido a natureza do experimento, a determinação dos coeficientes experimentais foi efetuado a partir da otimização da função objetivo descrita pelo método da Máxima Verossimilhança, conforme a equação (3.15) (SCHWAAB; PINTO, 2007).

$$F_{OBJ} = \sum_{i=1}^{NJ} \frac{(J_i - J_i^C)^2}{\sigma_{J,i}^2} \quad (3.15)$$

Onde:

- $F_{OBJ}$  - é a função objetivo que relaciona o desvio entre a variável experimental e a calculada;
- $NJ$  - número de informações experimentais de fluxo que foram coletadas;
- $J_i$  - valor experimental de fluxo para a observação  $i$

- $J_i^C$  - valor de fluxo predito pelo modelo para a observação  $i$
- $\sigma_{J,i}^2$  - variância do valor experimental de fluxo para a observação  $i$

Uma rotina computacional desenvolvida em linguagem de programação *Fortran 6.5*® aplicando o algoritmo de otimização Simplex foi utilizada para determinação dos valores dos parâmetros dos modelos que possibilitassem a minimização da função objetivo descrita por 3.15.

Como critérios de avaliação dos modelos, para cada ensaio descrito pelo delineamento experimental, foi avaliado a soma dos quadrados mínimos dos resíduos (SQM) e o coeficiente de determinação ajustado,  $R_A^2$ , .

O valor de SQM ilustra o quanto o valor predito,  $J_i^C$ , está distante do valor experimental,  $J_i$ , conforme a equação (3.16) (GOMES, 2008):

$$SQM = \sum_{i=1}^{NJ} (J_i - J_i^C)^2 \quad (3.16)$$

O coeficiente de determinação ajustado ilustra a capacidade de representação do modelo quanto aos dados experimentais, em função do número de parâmetros ajustados. O coeficiente de determinação,  $R^2$ , foi calculado conforme a equação (3.17):

$$R^2 = \frac{COVAR(J_i, J_i^C)}{\sqrt{\sigma_J^2 \cdot \sigma_{J^C}^2}} \quad (3.17)$$

Onde:

- $\sigma_{J^C}^2$  - variância da população dos valores calculados de fluxo;
- $\sigma_J^2$  - variância da população dos valores experimentais de fluxo;
- $COVAR(J_i, J_i^C)$  - covariância entre os valores experimentais e calculados de fluxo.

A partir do valor de coeficiente de determinação, faz-se o ajuste em função do número de parâmetros de cada modelo,  $kp$ , para determinar o valor de  $R_A^2$ , conforme a equação (3.18).

$$R_A^2 = 1 - \frac{(NJ-1)}{(NJ-kp-1)} \cdot (1-R^2) \quad (3.18)$$

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 AVALIAÇÃO DA UNIDADE PILOTO DE MICROFILTRAÇÃO

O equipamento construído para o desenvolvimento do trabalho teve um bom desempenho no processo de microfiltração tangencial, contemplando variações de temperatura e pressão necessárias para a averiguação de diversas combinações de condições operacionais.

A unidade experimental permitiu um ajuste rigoroso da pressão, uma vez que o acionamento da válvula agulha permite um controle aguçado da pressão, já que a incerteza da medição dos manômetros é de 0,05 bar.

O sistema de alimentação confeccionado apresenta-se muito versátil. A bomba de engrenagem foi desenvolvida ao longo deste trabalho, a fim de atender as necessidades impostas. Ela apresenta peças móveis, tais como as engrenagens, eixos e rolamentos que permitem fácil manutenção e adequação em função da natureza do material a ser processado; possível de ser aplicada a uma grande variedade de fluidos e viscosidades. A vazão pode ser ajustada a partir do inversor de frequência, reduzindo a rotação do motor, permitindo uma operação confiável com variação de até 35% do valor de vazão nominal, sem necessitar a mudança da configuração interna das engrenagens. Apresenta ainda um sistema de alívio de pressão, que pode ser regulado em função da necessidade do trabalho, entre 1 bar e até 4 bar.

O sistema de aquecimento apresentou-se adequado à necessidade do trabalho, com um baixo custo para o laboratório, uma vez que se utilizou um banho de aquecimento disponível. O sistema de recirculação interna permite a homogeneização da temperatura da corrente de saída do banho com o reservatório. Em função das temperaturas estudadas variarem de 30 °C a 50°C e o comprimento de tubulação ser pequeno, a perda de calor da solução circulante para o ambiente foi desprezível, não necessitando de isolamento para o conjunto.

Além disso, o sistema de MF reproduz o comportamento tangencial de filtração, permitindo obter dados de vazão mássica por gravimetria direta de

forma precisa e confiável, com a possibilidade de operacionalização em reciclo total ou em batelada.

A Figura 4.1 mostra o fluxo de permeado médio de todas as condições operacionais especificadas no delineamento experimental proposto, para sistema de reciclo total. O comportamento de decaimento abrupto nos instantes iniciais e a estabilização do valor de fluxo de permeado ao longo do tempo foi observado para todos os ensaios e mostra concordância com o que se preconiza em literatura.

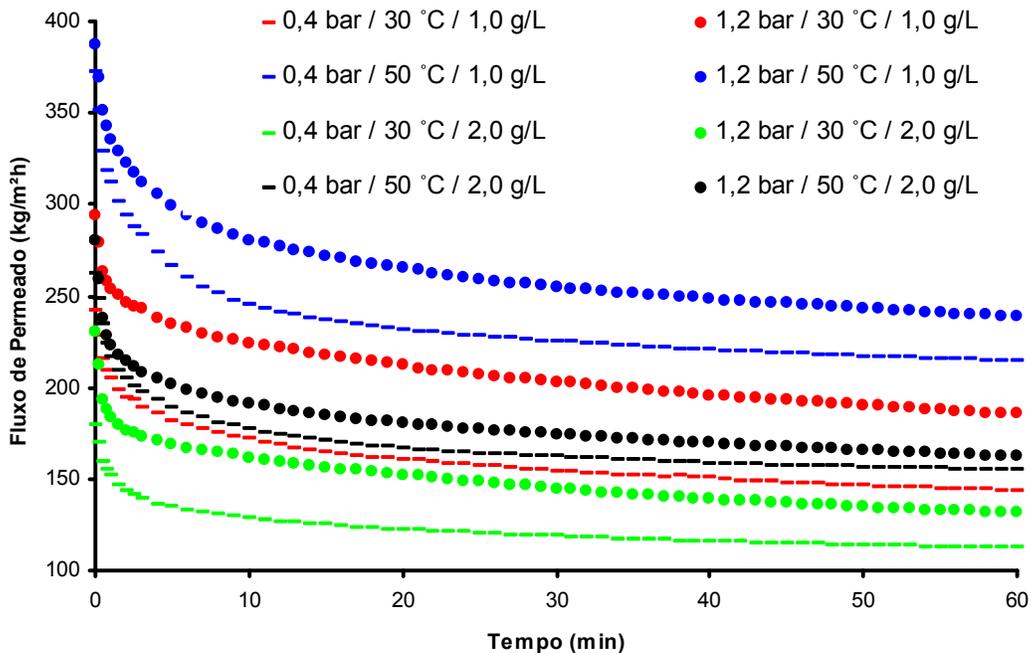


FIGURA 4.1 – FLUXO DE PERMEADO AO LONGO DE TEMPO DE OPERAÇÃO.

Com uma simples análise da variação do fluxo ao longo do tempo de operação obtida pela derivada primeira do fluxo em função do tempo, pode se observar (para cada réplica) a queda contínua e abrupta da região inicial (Figura 4.2), e a convergência do valor de decaimento para todas as réplicas a um valor próximo de zero (Figura 4.3), ou seja, o decaimento torna-se nulo e atinge um regime estabilizado.

Como preconiza qualquer operação em sistema tangencial, um fluxo pseudo-estacionário deve ser atingido para longos tempos de operação, com variações mínimas de fluxo neste período (variações existentes devido ao

efeito de *fouling*). Para cada réplica realizada, observou-se a mesma tendência, neste caso, confirmando a capacidade reprodutiva do sistema.

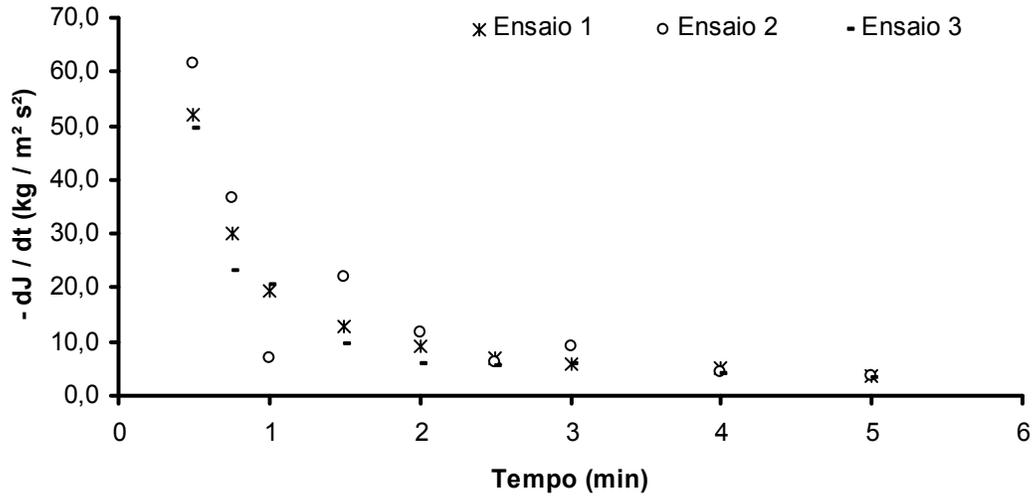


FIGURA 4.2 – VARIAÇÃO DO FLUXO NO PERÍODO INICIAL.

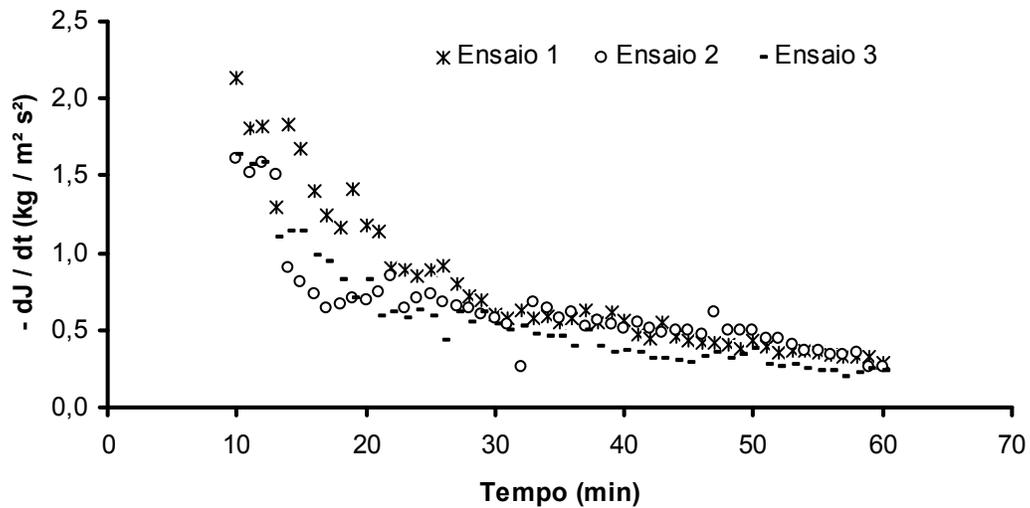


FIGURA 4.3 – VARIAÇÃO DO FLUXO NO PERÍODO DE ESTABILIZAÇÃO DO FLUXO.

Esta interpretação, associada à eficiência de retenção que a membrana apresentou ao processo, valida a unidade piloto experimental confeccionada neste trabalho para operacionalizar como um sistema de microfiltração tangencial com membranas cerâmicas com múltiplos canais.

## 4.2 AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DA OPERAÇÃO

Em complemento ao perfil de fluxo obtido para os ensaios efetuados, o coeficiente de retenção da membrana ilustra a capacidade que a membrana apresentou para remover a pectina da solução. A Figura 4.4 mostra valores médios de concentração de permeado e retentado obtidos em reciclo total.

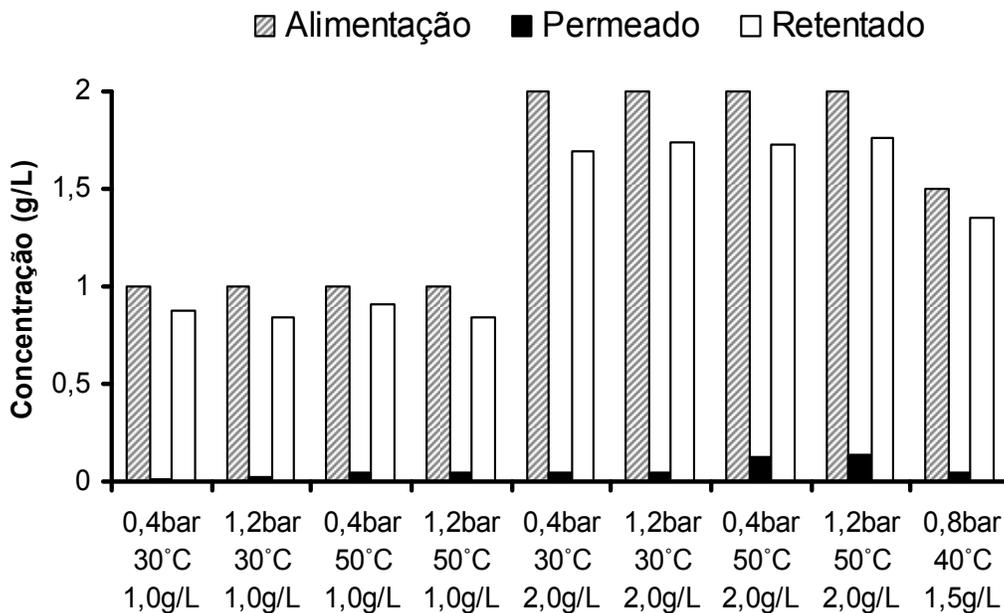


FIGURA 4.4 – CONCENTRAÇÕES DE PECTINA OBTIDAS EM RECICLO TOTAL.

Em todos os ensaios a concentração de pectina obtida na corrente de retentado é menor que a alimentada inicialmente. Como os ensaios foram conduzidos em reciclo total, a massa residual se contabiliza no acúmulo na superfície da membrana e no interior dos poros.

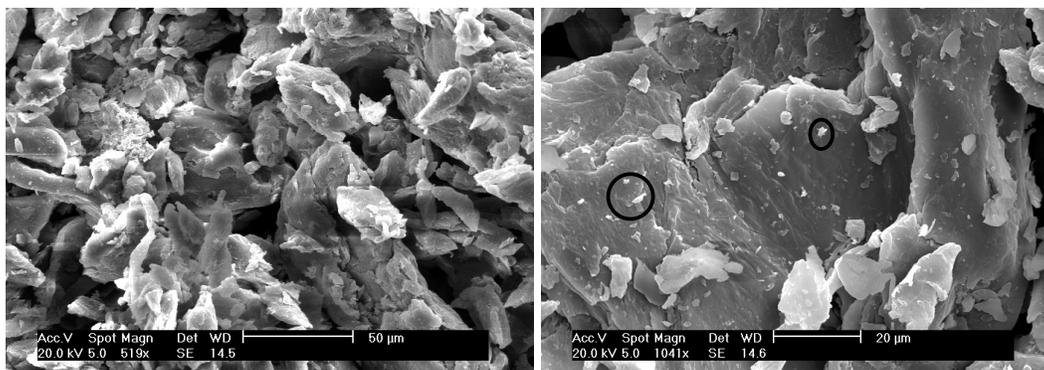
Conforme a Tabela 4.1, o aumento da concentração promoveu um aumento de pectina na corrente de permeado. Isto acontece em virtude da própria pectina utilizada apresentar uma distribuição granulométrica muito heterogênea, e quanto maior a concentração, maior a quantidade de partículas com tamanhos inferiores à abertura média dos poros da membrana que circulam no sistema e permeiam a membrana.

TABELA 4.1 – CONCENTRAÇÕES DE PECTINAS NAS CORRENTES E A MASSA ACUMULADA.

ENSAIOS	Concentração no Permeado (g/L)	Concentração no Retentado (g/L)	Coefficiente de retenção (%)
0,4 bar 30 °C 1,0 g/L	0,010 ± 0,002	0,879 ± 0,093	99,0 ± 0,2
1,2 bar 30 °C 1,0 g/L	0,021 ± 0,004	0,839 ± 0,011	97,9 ± 0,5
0,4 bar 50 °C 1,0 g/L	0,050 ± 0,012	0,909 ± 0,054	95,0 ± 1,2
1,2 bar 50 °C 1,0 g/L	0,047 ± 0,008	0,839 ± 0,034	95,3 ± 0,8
0,4 bar 30 °C 2,0 g/L	0,045 ± 0,016	1,689 ± 0,095	97,7 ± 0,8
1,2 bar 30 °C 2,0 g/L	0,043 ± 0,007	1,736 ± 0,077	97,9 ± 0,3
0,4 bar 50 °C 2,0 g/L	0,123 ± 0,019	1,726 ± 0,150	93,8 ± 0,9
1,2 bar 50 °C 2,0 g/L	0,131 ± 0,013	1,763 ± 0,157	93,4 ± 0,7
0,8 bar 40 °C 1,5 g/L	0,043 ± 0,013	1,355 ± 0,082	97,8 ± 0,6

Mostra-se na Figura 4.5 que a pectina apresenta-se em forma lamelar com aglomerados de dimensões lineares heterogêneas, com tamanhos médios observáveis de 5 até 200  $\mu\text{m}$ . As soluções com 1,0 g/L e 2,0 g/L de pectina apresentaram valores médios para a turbidez de 21,62 e 41,89 NTU, respectivamente, o que sugere que a pectina apresenta-se dispersa em água, mantendo grande parte das moléculas em aglomerados solvatados. Neste caso, estes aglomerados apresentam tamanhos muito maiores que o tamanho nominal dos poros da membrana.

Observa-se na Figura 4.5 (b) a presença de pequenas partículas que não estão associadas aos aglomerados de pectina. Estas partículas podem ser impurezas presentes na amostra, como açúcares neutros e derivados de ácido galacturônico de baixa massa molar, que podem estar solúveis na água e com tamanho médio próximo ao da membrana e com potencial de permeação.



(a)

(b)

FIGURA 4.5 – FOTOS OBTIDAS POR MEV DA AMOSTRA DE PECTINA (a) 50  $\mu\text{m}$  (b) 20  $\mu\text{m}$ .

Com o aumento da concentração na solução de ensaio, maior a quantidade destas partículas com características capazes de permear a membrana. Com isso, ocorre um incremento da concentração de pectina no permeado.

Embora não se tenha obtido retenção total de pectina; a membrana utilizada neste ensaio, de  $0,44\ \mu\text{m}$ , apresentou altos coeficientes de retenção,  $CR$ , com valores médios entre 93,4% e 99,0%, de acordo com a Tabela 4.1. A Figura 4.6 apresenta estes valores para cada ensaio efetuado.

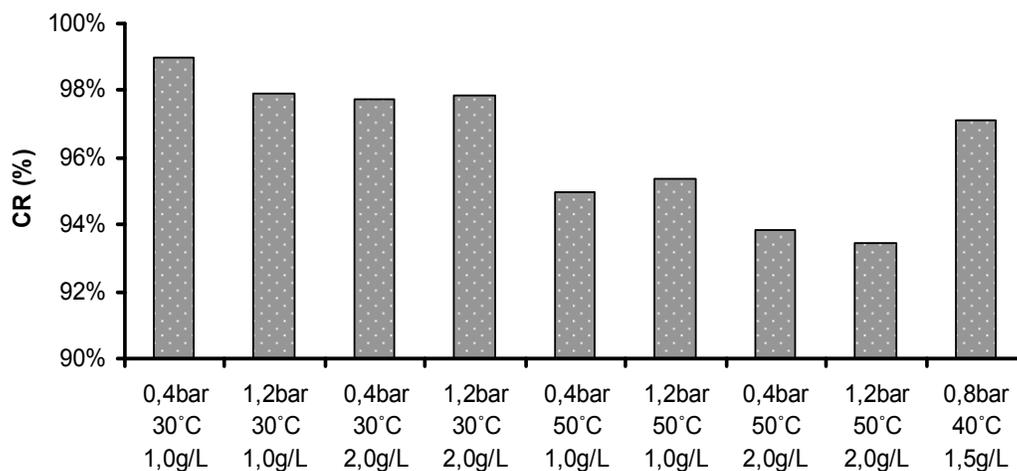


FIGURA 4.6 – COEFICIENTE DE RETENÇÃO DE PECTINA PARA MEMBRANA DE  $0,44\ \mu\text{m}$ .

O aumento da temperatura promoveu uma redução da retenção de pectina, devido ao incremento que a temperatura exerce na taxa de permeação do solvente pela redução da viscosidade e maior fluidez na matriz porosa. Quanto maior esta fluidez, maior a tendência de agitação das moléculas na solução, reduzindo os efeitos de interação com a membrana e entre elas, favorecendo que as partículas com tamanho médio similar ou menor aos poros da membrana permeiem. Os maiores valores de concentração de pectina no permeado são observados a  $50\ ^\circ\text{C}$ .

### 4.3 COMPORTAMENTO DO PROCESSO DE MICROFILTRAÇÃO TANGENCIAL EM RECICLO TOTAL

A Tabela 4.2 apresenta os valores de fluxo de permeado estabilizado, do Coeficiente de *Fouling*,  $CF$ , da contribuição das resistências intrínsecas,  $R_M$ , do *fouling*,  $R_F$ , e da resistência atribuída à polarização por concentração,  $R_P$ . Apresentam-se também os valores de resistência total,  $R_T$ .

A partir da Tabela 4.2 observa-se que o maior valor médio de fluxo de permeado estabilizado obtido foi de 238,69 kg/m<sup>2</sup>h obtido no ensaio a 1,2 bar, 50 °C e 1,0 g/L; enquanto que o menor valor médio foi de 112,30 kg/m<sup>2</sup>h obtido em condições experimentais de 0,4 bar, 30 °C e 2,0 g/L.

TABELA 4.2 – DADOS GERAIS PARA O ENSAIO A RECICLO TOTAL.

ENSAIOS	Fluxo estabilizado (kg/m <sup>2</sup> h)	$CF$ (%)	$R_M$ (%)	$R_F$ (%)	$R_P$ (%)	$R_T \cdot 10^{-9}$ (m <sup>2</sup> /kg)
0,4bar 30°C 1,0g/L	143,64 ± 10,06	67,6	35,2	61,4	3,4	1,08
1,2bar 30°C 1,0g/L	173,30 ± 6,15	77,6	21,2	62,1	16,8	2,93
0,4bar 50°C 1,0g/L	199,87 ± 8,15	64,7	33,0	41,9	25,1	1,18
1,2bar 50°C 1,0g/L	238,69 ± 6,48	76,8	20,4	50,6	29,1	2,96
0,4bar 30°C 2,0g/L	112,30 ± 4,51	72,9	24,3	49,2	26,4	1,51
1,2bar 30°C 2,0g/L	122,95 ± 5,77	83,0	13,2	50,8	36,1	4,13
0,4bar 50°C 2,0g/L	154,86 ± 3,26	70,4	25,8	33,4	40,8	1,52
1,2bar 50°C 2,0g/L	175,33 ± 10,55	82,8	14,5	41,7	40,8	4,03
0,8bar 40°C 1,5g/L	164,85 ± 13,70	78,6	16,4	46,4	43,8	2,86

O maior valor de resistência total obtido foi de 4,13.10<sup>9</sup> m<sup>2</sup>/kg para o ensaio a 1,2 bar, 30 °C e 2,0 g/L e o menor foi de 1,08.10<sup>9</sup> m<sup>2</sup>/kg para o ensaio a 0,4 bar, 30 °C e 1,0 g/L. O maior valor de resistência foi observado para os casos com maiores valores de pressão transmembrana e concentração de pectina na solução, devido ao efeito da pressão na compactação da camada de pectina superficial à membrana somada à maior quantidade de pectina disposta sobre a superfície da membrana, potencializando a polarização por concentração.

O aumento da pressão promove um aumento da resistência total, devido a possível compressibilidade da pectina depositada na superfície da

membrana. Como relatam SULAIMAN, SULAIMAN e SHAMEL (2001) a molécula de pectina é estruturalmente linear acompanhada de várias ramificações que permitem uma acomodação maior entre as moléculas quando exercida uma força sobre elas, o que permite uma compactação maior do que a observadas em moléculas com geometrias mais complexas, tais como proteínas e aminoácidos. Neste caso, com valores baixos de pressão (0,4 bar) e com concentração de pectina baixas (1,0 g/L) tem-se uma menor massa depositada e menos compactada, com isso uma menor resistência total.

A validade do efeito da pressão transmembrana pode ser visualizada na Figura 4.7, onde a resistência  $R_F$  cresce muito com o aumento da pressão transmembrana, independente da concentração e temperatura. O aumento da  $R_F$  variou entre 1,8 a 2,3 vezes com o aumento da pressão de 3 vezes.

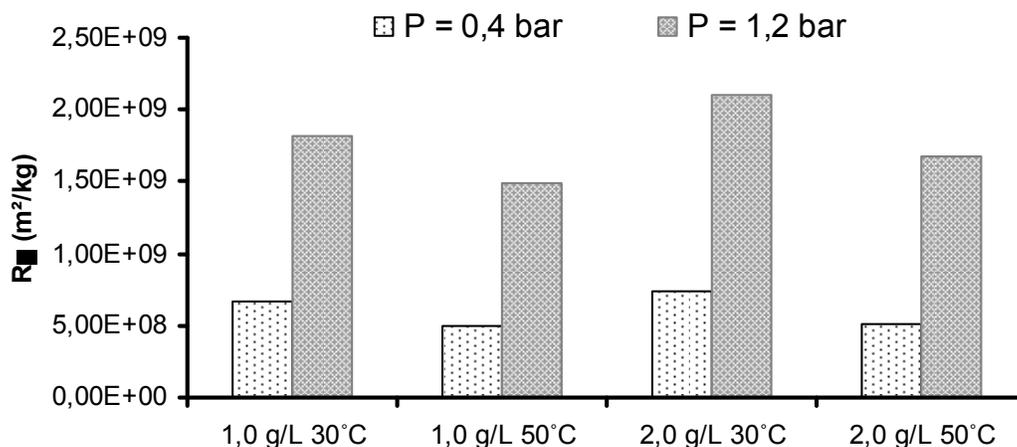


FIGURA 4.7 – EFEITO DA PRESSÃO NA RESISTÊNCIA DEVIDO AO FOULING.

O mesmo efeito de compressibilidade é observado quanto ao coeficiente de *fouling*,  $CF$ . Os ensaios conduzidos à pressão de 1,2 bar apresentaram os índices mais elevados de obstrução, com valores entre 76,8% e 83%, conforme a Tabela 4.2. Com uma torta superficial mais compactada pela ação da pressão durante o ensaio, maior a resistência que esta camada vai exercer a passagem de um solvente, acarretando em índices de obstrução mais elevados.

O efeito resistivo mais importante foi o determinado pela resistência devido ao *fouling* para a operação em reciclo total, como demonstra a Tabela 4.2. A mesma observação foi obtida por DE BRUIJN et al. (2002) que durante

tratamento de suco de maçã, obteve valores de resistência devido ao *fouling* de no mínimo 48,9% de todo o conjunto resistivo, para qualquer condição experimental trabalhada utilizando membranas de óxido de zircônio de 50 kDa e 15 kDa.

A variação observada na resistência intrínseca da membrana está associada à condição inicial da membrana. A mesma membrana foi utilizada para todos os ensaios descritos no delineamento e submetida a processo de limpeza. Neste caso, de ensaio para ensaio, a membrana não apresentava exatamente as mesmas condições. Os valores de resistência intrínseca da membrana variaram entre  $3,03 \cdot 10^8 \text{ m}^2/\text{kg}$  a  $6,21 \cdot 10^8 \text{ m}^2/\text{kg}$ . A contribuição que esta resistência apresenta para o processo depende muito dos efeitos resistivos: quanto menor a massa a ser processada e menor a pressão aplicada mais o fluxo é limitado pelo sistema, que é a membrana.

A concentração de pectina contribui para o aumento das resistências de polarização e de *fouling*. O aumento da quantidade de pectina a ser processada possibilita que mais partículas possam obstruir a membrana por ciclo, o que promove um aumento dos efeitos de *fouling* e o incremento da  $R_F$ . Entretanto, o seu efeito é mais significativo na resistência por polarização. A Figura 4.8 ilustra o efeito da concentração nesta resistência. Quanto maior a quantidade de pectina na região de escoamento maior a tendência de deposição na superfície, elevando a concentração na região imediatamente acima da superfície da membrana, favorecendo a um aumento da camada de polarização e o conseqüente incremento desta resistência.

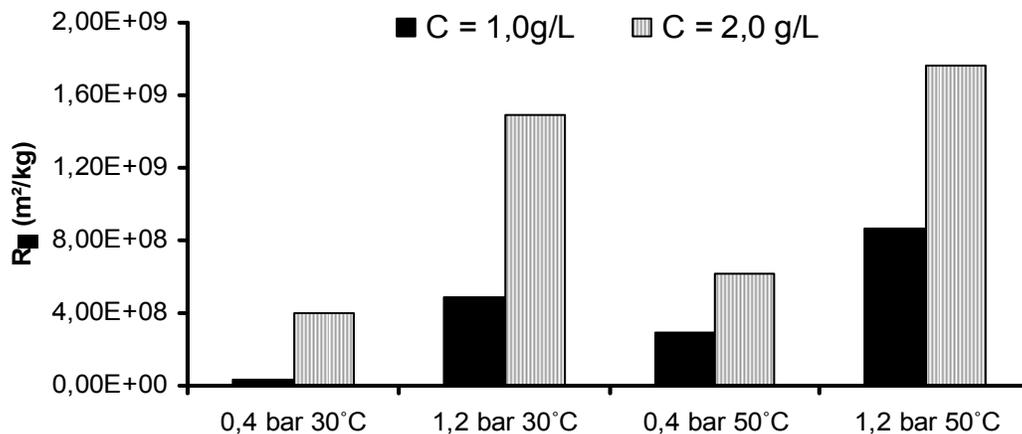


FIGURA 4.8 – EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE PECTINA NA  $R_p$ .

Os valores inferiores observados para a  $R_p$ , em comparação a  $R_F$  para a maioria dos ensaios, podem ser atribuídos à alta turbulência presente na membrana. Diversos trabalhos relatam sobre o efeito da velocidade tangencial no efeito resistivo da polarização por concentração. O trabalho feito USHIKUBO, WATANABE e VIOTTO (2006) demonstrou a redução significativa da resistência por polarização com o aumento da velocidade tangencial de 4,0 m/s para 6,0 m/s em uma clarificação de suco de umbu com membranas de polipropileno de 0,2  $\mu\text{m}$ , a pressão de 0,5 bar e sem pré-tratamento enzimático.

Durante a operação, como se pode visualizar na Figura 4.1, a queda do fluxo de permeado foi observada para todos os ensaios devido ao efeito crescente dos mecanismos resistivos que aparecem ao longo do tempo. Observa-se um aumento abrupto do valor da resistência total nos instantes iniciais, período no qual ocorre a estabilização da camada de polarização, notadamente da torta filtrante, o que resulta no decaimento do fluxo nos instantes iniciais.

Após a estabilização da camada de polarização, o valor de fluxo atinge uma condição de fluxo pseudo-estacionário, com redução lenta ao longo do tempo devido à evolução do *fouling*, tendo um crescimento gradual da resistência com o tempo. As Figuras 4.9 e 4.10 ilustram este comportamento para os ensaios com maior fluxo (1,2 bar, 50 °C e 1,0 g/L) e de menor fluxo (0,4 bar, 30 °C e 2,0 g/L) de permeado médios obtidos, respectivamente.

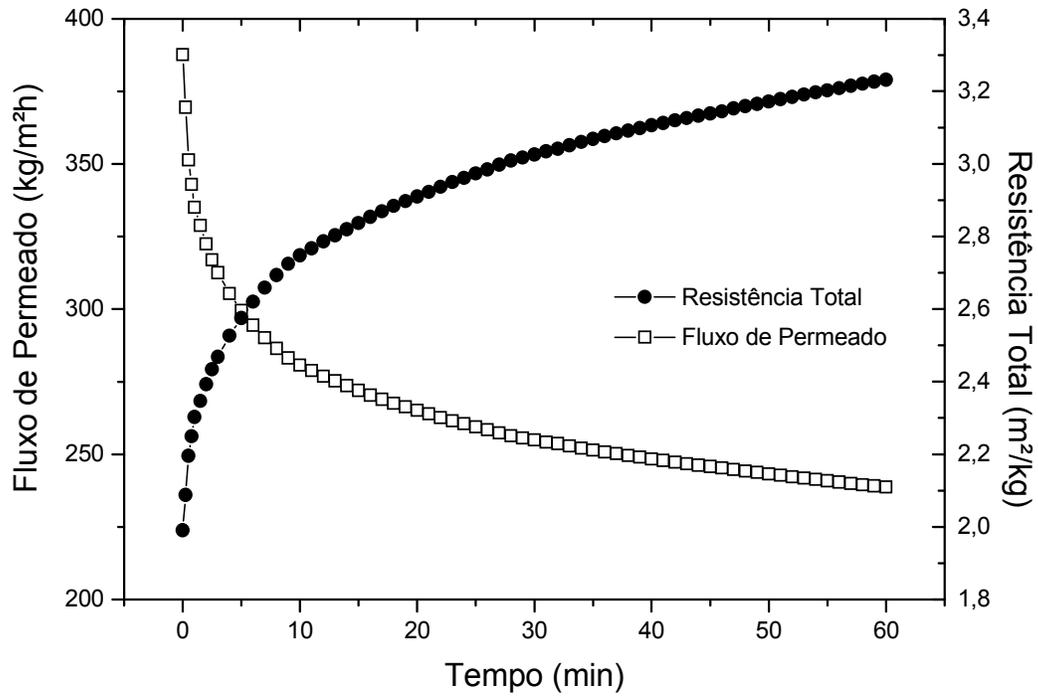


FIGURA 4.9 – PERFIL DO FLUXO DE PERMEADO E DA RESISTÊNCIA TOTAL PARA O ENSAIO A 1,2 bar, 50 °C E 1,0 g/L.

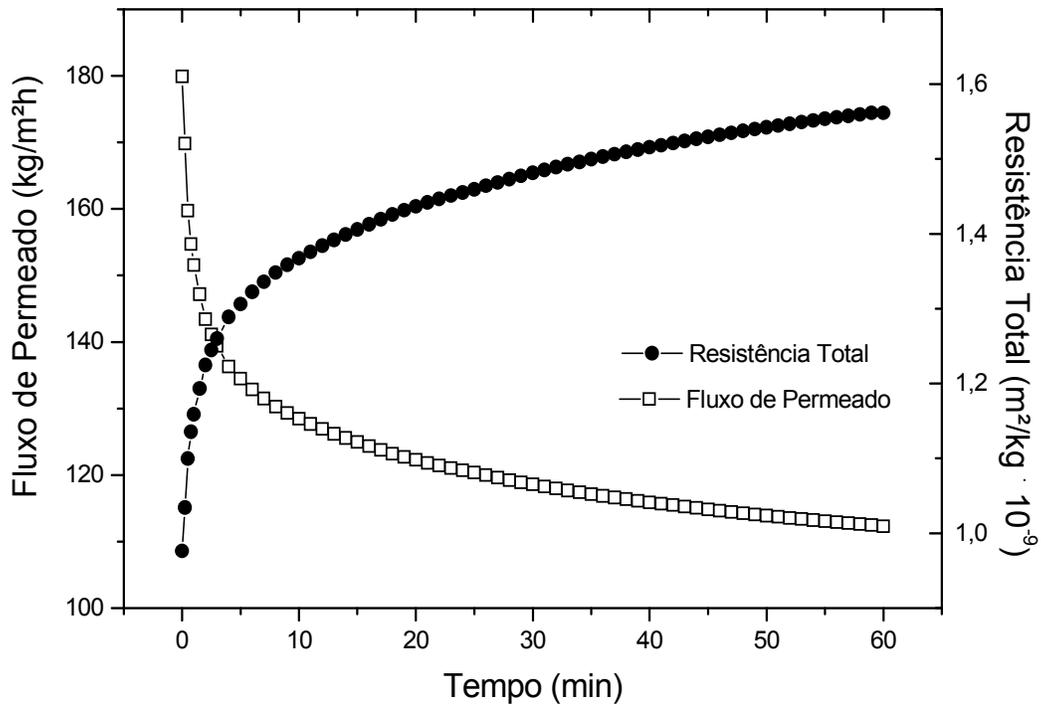


FIGURA 4.10 – PERFIL DO FLUXO DE PERMEADO E DA RESISTÊNCIA TOTAL PARA O ENSAIO A 0,4 bar, 30 °C E 2,0 g/L.

A temperatura mostrou-se um parâmetro operacional muito relevante, uma vez que o seu aumento promoveu um grande incremento no fluxo de permeado. A Figura 4.11 mostra a variação da temperatura entre 30 °C e 50 °C para distintas concentrações à pressão de 0,4 bar. O aumento observado do fluxo de permeado para a solução de 1,0 g/L foi de 39% e para a solução de 2,0 g/L o aumento foi de 37%.

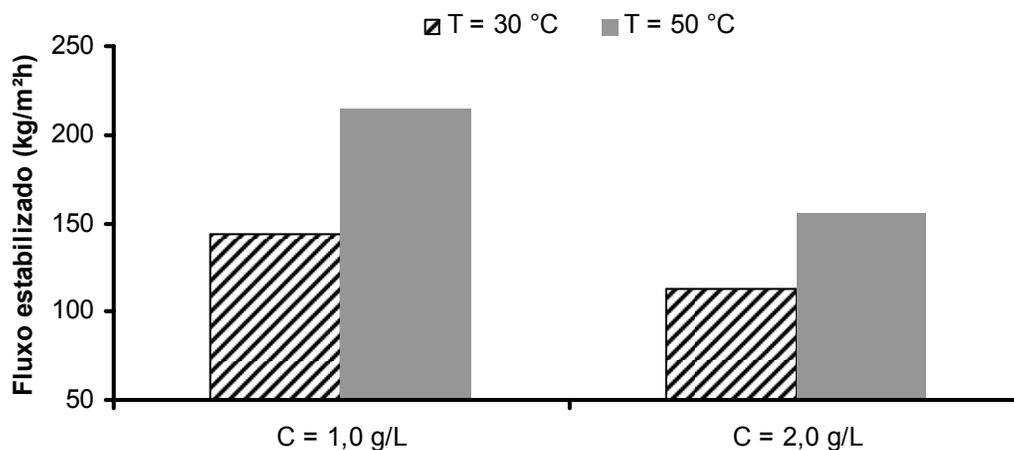


FIGURA 4.11 – EFEITO DA TEMPERATURA PARA DISTINTAS CONCENTRAÇÕES A 0,4 bar.

No trabalho realizado por JIRARATANANOM e CHACANAI (1996) com suco de maracujá, com teor médio de pectina de 1,6 g/L, o aumento da temperatura de 30 °C e 40 °C resultou em incremento do fluxo de permeado de 30% em média. Entretanto, estes autores observaram uma redução do fluxo de permeado a 50 °C, devido à precipitação da pectina e geleificação na superfície da membrana. Neste caso, a pectina precipitou da solução em função da temperatura e do teor de sólidos suspensos presentes, formando um filme estável e de alta compressibilidade na superfície.

Desta forma, pode-se presumir que a ação da temperatura é relevante na operação e que seu aumento favorece ao fluxo, desde que não exerça uma ação de geleificação. Como a solução desenvolvida para este trabalho foi composta apenas por pectina e água, a precipitação em forma de gel rígido e compressível não ocorreu e a torta superficial formada era apenas de massa de pectina aglutinada.

A pressão transmembrana é um parâmetro importante para o fluxo de permeado, pois representa a força motriz que impulsiona a permeação, embora

contribua para o crescimento dos efeitos resistivos. Visualiza-se na Figura 4.12 o efeito das distintas pressões aplicadas no valor de fluxo de permeado estabilizado, para soluções de pectina com concentração de 1,0 g/L e 2,0 g/L e com a temperatura de 30 °C.

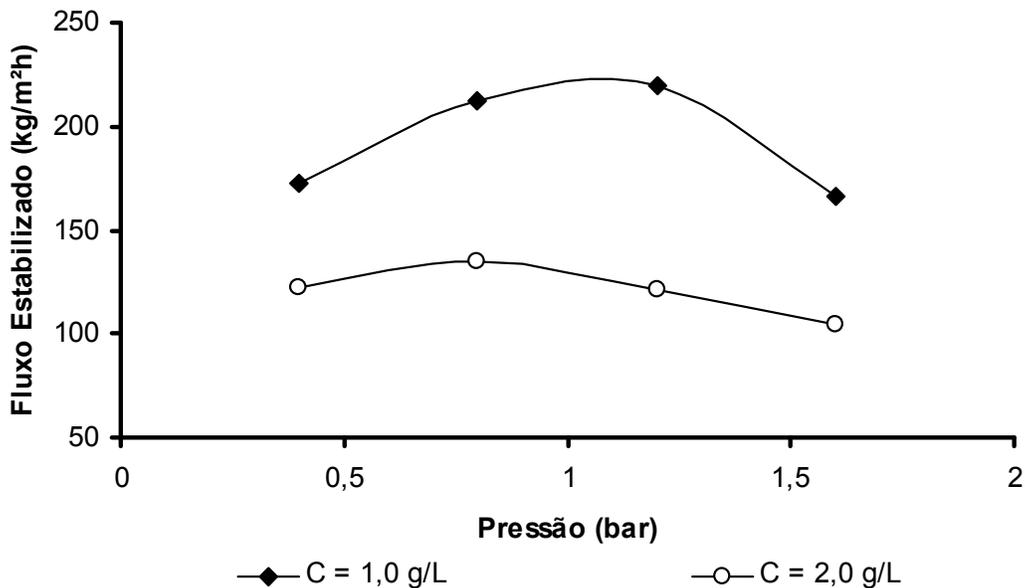


FIGURA 4.12 – EFEITO DA PRESSÃO TRANSMEMBRANA PARA DISTINTAS CONCENTRAÇÕES DE PECTINA A 30 °C.

Este perfil de ponto de máximo fluxo de permeado para valores intermediários de pressão transmembrana aplicada caracteriza a compressibilidade do material disposto na superfície da membrana. O aumento da pressão tende a aumentar o fluxo até um ponto limite, a partir deste ponto a compactação da torta superficial aumenta significativamente a resistência à permeação, que promove a redução do fluxo de permeado.

Diversos trabalhos demonstraram o efeito limite que a pressão transmembrana exerce sobre o fluxo de permeado. No trabalho desenvolvido por CHO, LEE e KIM (2003) o valor ótimo de pressão transmembrana foi de 1,25 bar. A diferença aproximada entre o fluxo observado a 1,25 bar e 1,0 bar foi de 40%. Este trabalho constatou que com o aumento da pressão transmembrana acima do valor ótimo, o fluxo resultante foi inferior ao obtido a 1,25 bar.

Entretanto, a pressão aplicada que possibilita o maior valor de fluxo de permeado depende de outros parâmetros, em especial da concentração. A

Figura 4.12 ilustra que para concentrações mais elevadas de pectina, menor deve ser o valor de pressão aplicada para obter os mais elevados valores de fluxo, uma vez que a massa de pectina disposta na superfície é maior, sendo maior a contribuição da torta filtrante para a resistência à permeação.

A concentração de pectina na alimentação representa um importante fator restritivo ao fluxo de permeado. Conforme já discutido, o aumento da massa que circula pelo sistema ocasiona um aumento em todas as resistências, acarretando em uma redução do montante permeado ao longo do tempo. A Figura 4.13 mostra um escopo geral da concentração sobre as combinações de pressão transmembrana e temperaturas trabalhadas no delineamento.

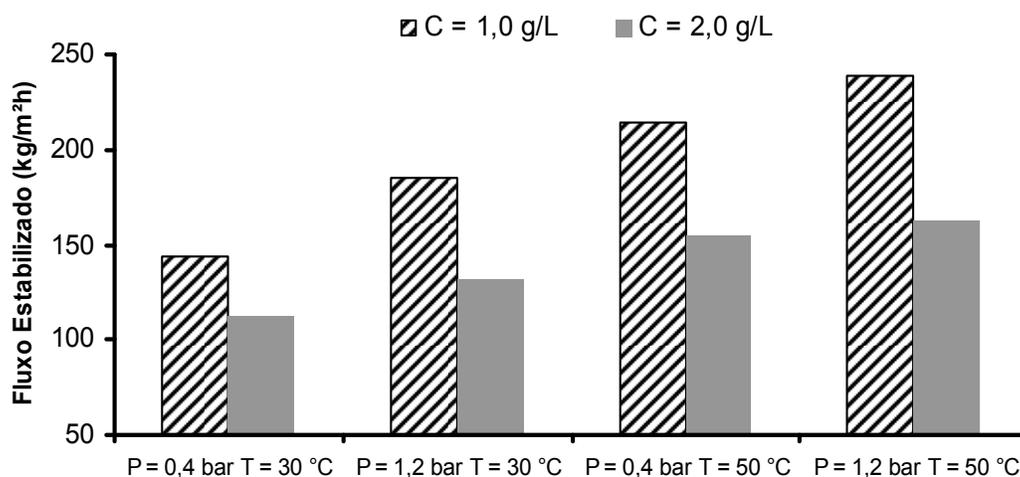


FIGURA 4.13 – EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE PECTINA SOBRE O FLUXO DE PERMEADO.

Independente das demais condições experimentais trabalhadas, quanto mais massa estiver circulando no sistema, maior a tendência de acúmulo na membrana e menor o fluxo resultante. Observação similar foi obtida por RAI et al. (2007), durante a microfiltração de uma solução sintética de pectina e glicose. Para distintas pressões transmembrana aplicadas, os maiores valores de fluxo estabilizado obtidos foram para a concentração de 1,0 g/L de pectina, valores estes entre 18 e 25 L/m<sup>2</sup>h; enquanto que os valores obtidos para soluções com 5,0 g/L obtiveram valores de fluxo estabilizado entre 7 e 10 L/m<sup>2</sup>h.

Como conseqüência destas limitações, outros parâmetros devem ser abordados a fim de reduzir esta limitação. Em casos onde se deseja apenas a

clarificação, pode-se trabalhar com pré-tratamento enzimático, induzindo a quebra das ligações glicosídicas da molécula de pectina, reduzindo o tamanho da cadeia e até liberando unidades de ácido galacturônico. Com isso, reduz-se o tamanho das moléculas e diminui a viscosidade da solução, favorecendo o efeito cisalhante do escoamento sobre a massa superficial depositada.

Em processos de purificação e recuperação de macromoléculas que promovem a redução do fluxo de permeado, caso da pectina, pode-se aumentar a velocidade tangencial intensificando a ação cisalhante do escoamento sobre a camada superficial de pectina.

#### 4.4 COMPORTAMENTO DO PROCESSO DE MICROFILTRAÇÃO TANGENCIAL EM RECICLO PARCIAL

A partir das condições experimentais de maior e menor fluxo estabilizado, efetuaram-se ensaios nos quais apenas a corrente de retentado retornava ao tanque de alimentação. Conforme a Figura 4.1 ilustra, as condições experimentais com maiores e menores fluxos estabilizados foram respectivamente:

- Pressão transmembrana de 1,2 bar, temperatura de 50 °C e concentração de pectina de 1,0 g/L;
- Pressão transmembrana de 0,4 bar, temperatura de 30 °C e concentração de pectina de 2,0 g/L.

O valor de coeficiente de retenção médio observado para o ensaio a 1,2 bar, 50 °C e 1,0 g/L foi de 95,4%, enquanto obteve-se o valor de 95,8% para o ensaio conduzido a 0,4 bar, 30 °C e 2,0 g/L. Em comparação com os valores observados em reciclo total nas mesmas condições experimentais, conforme a Tabela 4.1, os valores estão próximos, sendo que o ensaio a 0,4 bar, 30 °C e 2,0 g/L em reciclo total apresentou um coeficiente médio 97,3%, superior ao obtido em reciclo parcial. Os valores observados de coeficiente de retenção demonstraram que, independente do modo de operação aplicado, a tendência do sistema é de manter a capacidade de retenção da membrana.

A Figura 4.14 mostra um comparativo entre o perfil de fluxo de permeado obtido em reciclo total e em reciclo parcial para o ensaio a 1,2 bar, 50 °C e 1,0 g/L. De forma análoga, a Figura 4.15 ilustra a mesma comparação para o ensaio conduzido a 0,4 bar, 30 °C e 2,0 g/L.

A Tabela 4.3 apresenta os valores de fluxo de permeado inicial e estabilizado para cada condição experimental e de operação.

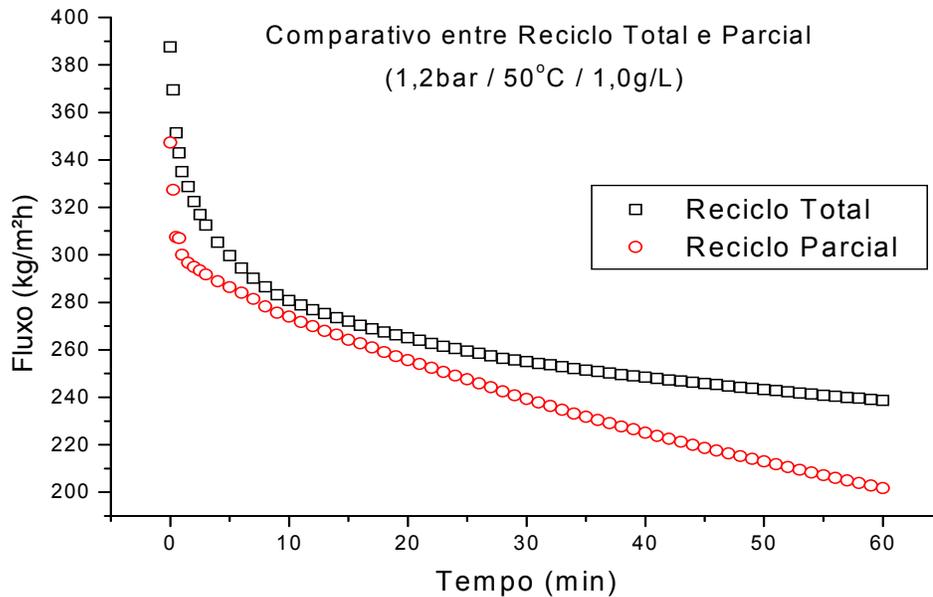


FIGURA 4.14 – PERFIL DO FLUXO DE PERMEADO EM RECICLO TOTAL E PARCIAL PARA O ENSAIO A 1,2 bar, 50 °C E 1,0 g/L.

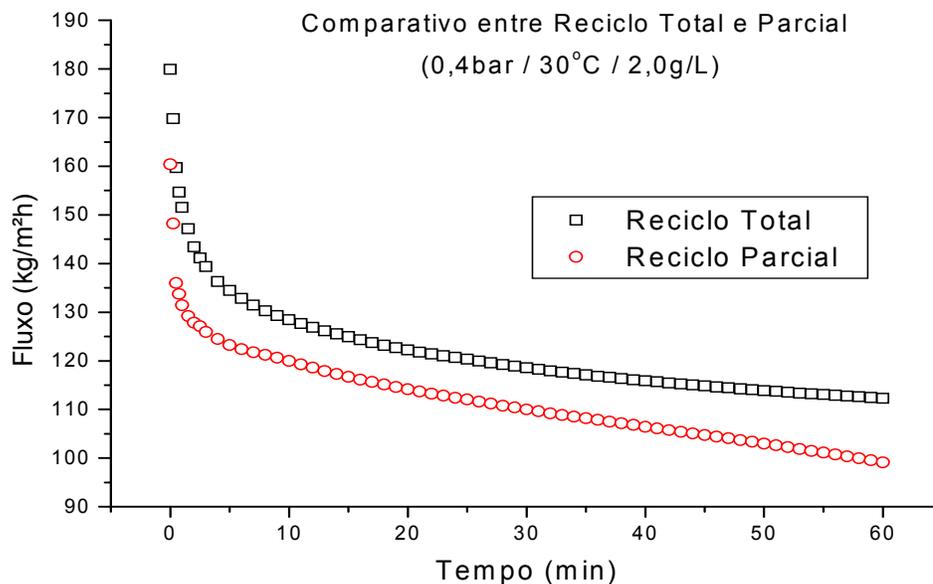


FIGURA 4.15 – PERFIL DO FLUXO DE PERMEADO EM RECICLO TOTAL E PARCIAL PARA O ENSAIO A 0,4 bar, 30 °C E 2,0 g/L.

TABELA 4.3 – PARÂMETROS GERAIS DE FLUXO ENTRE OS REGIMES DE OPERAÇÃO.

ENSAIO	Fluxo Inicial (kg/m <sup>2</sup> h)	Fluxo Estabilizado (kg/m <sup>2</sup> h)
RECICLO TOTAL		
0,4 bar, 30 °C e 2,0 g/L	179,90 ± 16,55	112,30 ± 4,51
1,2 bar, 50 °C e 1,0 g/L	387,60 ± 6,45	238,69 ± 6,48
RECICLO PARCIAL		
0,4 bar, 30 °C e 2,0 g/L	160,40 ± 8,49	99,12 ± 2,29
1,2 bar, 50 °C e 1,0 g/L	347,30 ± 21,35	201,70 ± 0,43

A variação do fluxo inicial observada entre regimes de operação para ambos os ensaios, de acordo com a Tabela 4.3, esta associada à condição de limpeza da membrana. Na operação em regime parcial, o material que permeou a membrana não foi repostado ao tanque de alimentação, desta forma houve uma diminuição na relação entre a massa de pectina presente na alimentação e o volume de solvente, gerando um aumento da concentração de pectina que alimenta a membrana e da viscosidade da solução. Desta forma, reduz-se a tensão de cisalhamento exercida pelo escoamento, possibilitando um aumento dos efeitos resistivos a permeação.

Observa-se que o fluxo de permeado resultante da operação em reciclo parcial foi inferior ao do reciclo total em todo o período de operação. O aumento do fator de concentração promoveu um incremento crescente da resistência total, o que resultou em um fluxo de permeado reduzido. Com o crescimento da concentração de pectina circulante, maior é a tendência de decaimento do fluxo do que em sistemas de reciclo total ou de diafiltração, onde o fluxo de permeado atinge um perfil mais estável ao longo do tempo.

#### 4.5 MODELAGEM MATEMÁTICA DO FLUXO DE PERMEADO

A Tabela 4.4 apresenta todos os valores dos coeficientes experimentais obtidos para os modelos de Bloqueio de Poros: Bloqueio Superficial de Poros ( $n = 2,0$ ), Bloqueio Interno de Poros ( $n = 1,5$ ), Bloqueio Parcial dos Poros ( $n = 1,0$ ) e a Formação da Torta ( $n = 0$ ); obtidos para todos os ensaios realizados em reciclo total, enquanto que a Tabela 4.5 apresenta os

parâmetros destes modelos para os ensaios efetuados em reciclo parcial. Os parâmetros experimentais obtidos, para os ensaios em reciclo total e parcial, dos modelos da Filtração Clássica a Pressão Constante, da Renovação de Superfície e do modelo Combinado da Formação da Torta Filtrante e do Bloqueio dos Poros são apresentados nas Tabelas 4.6 e 4.7, respectivamente.

Nas tabelas citadas anteriormente são apresentados os valores da soma dos quadrados mínimos (SQM) dos resíduos observados para os modelos em cada ensaio associado aos valores de coeficiente de determinação ajustado ( $R_A^2$ ).

Os modelos mais preditivos são aqueles que apresentam os menores valores de SQM e os maiores valores de  $R_A^2$ . Para os ensaios em reciclo total, os modelos de Formação da Torta e de Bloqueio Superficial dos Poros são os mais representativos. O modelo de Formação de Torta apresentou valores de SQM entre 2027 e 11417 e de  $R_A^2$  entre 92,4% e 97,1%, enquanto que o modelo de bloqueio superficial apresentou valores de SQM entre 1111 e 12856 e de  $R_A^2$  entre 87,5% e 96,0%.

Estes modelos consideram a resistência que os aglomerados com tamanho médio superior à abertura de poros exercem sobre a permeação. Conforme discutido anteriormente e ilustrado na Figura 4.5, a amostra de pectina apresentava tamanhos heterogêneos, com dimensões lineares variando de 5 a 200  $\mu\text{m}$ , muito maiores que a abertura dos poros, com isso, pode-se esperar que os efeitos de *fouling* superficial (obstrução superficial dos poros) e deposição externa sejam os mecanismos predominantes, o que é corroborado pelo melhor ajuste dos modelos que fazem estas considerações, no caso o modelo de Formação da Torta e do Bloqueio Superficial dos Poros.

A Figura 4.16 ilustra os valores preditos pelos modelos de Bloqueio de Poros e os dados experimentais nas condições do ponto central do delineamento: 0,8 bar, 40 °C e 1,5 g/L. Enquanto que a Figura 4.17 apresenta os valores preditos para os demais modelos.

TABELA 4.4 – PARÂMETROS DOS MODELOS DE BLOQUEIO DE POROS PARA OS ENSAIOS EM RECICLO TOTAL.

MODELOS	Bloqueio Superficial dos Poros n = 2,0			Bloqueio Parcial dos Poros n = 1,5			Bloqueio Interno de Poros n = 1,0			Formação da Torta n = 0		
	k <sub>2,0</sub>	SQM	R <sup>2</sup> <sub>A</sub> (%)	k <sub>1,5</sub>	SQM	R <sup>2</sup> <sub>A</sub> (%)	K <sub>1,0</sub>	SQM	R <sup>2</sup> <sub>A</sub> (%)	k <sub>0</sub>	SQM	R <sup>2</sup> <sub>A</sub> (%)
RECICLO TOTAL												
0,4 bar / 30 °C / 1,0 g/L	0,15147	3317	95,1	4,99.10 <sup>-04</sup>	38736	87,9	7,43.10 <sup>-04</sup>	4876	95,9	2,60.10 <sup>-06</sup>	4624	96,6
1,2 bar / 30 °C / 1,0 g/L	0,16008	11656	91,7	5,70.10 <sup>-04</sup>	94295	92,7	6,03.10 <sup>-04</sup>	11377	93,1	1,77.10 <sup>-06</sup>	6251	95,2
0,4 bar / 50 °C / 1,0 g/L	0,88825	12856	87,5	7,70.10 <sup>-04</sup>	261222	86,3	1,54.10 <sup>-04</sup>	104524	90,5	3,68.10 <sup>-06</sup>	8285	96,8
1,2 bar / 50 °C / 1,0 g/L	0,13134	5517	96,0	3,22.10 <sup>-04</sup>	90679	87,3	4,04.10 <sup>-04</sup>	9521	96,6	1,08.10 <sup>-06</sup>	7364	97,1
0,4 bar / 30 °C / 2,0 g/L	0,21588	1960	94,2	4,92.10 <sup>-04</sup>	23563	83,9	1,35.10 <sup>-04</sup>	2562	95,1	7,23.10 <sup>-06</sup>	2027	96,0
1,2 bar / 30 °C / 2,0 g/L	0,07856	2175	92,7	4,33.10 <sup>-04</sup>	46033	88,6	4,63.10 <sup>-04</sup>	11381	93,3	2,84.10 <sup>-06</sup>	8132	93,8
0,4 bar / 50 °C / 2,0 g/L	0,15017	1111	95,7	4,74.10 <sup>-04</sup>	61573	82,2	7,17.10 <sup>-04</sup>	5509	96,4	3,74.10 <sup>-06</sup>	3359	97,1
1,2 bar / 50 °C / 2,0 g/L	0,19200	5608	92,9	5,17.10 <sup>-04</sup>	69802	85,5	8,19.10 <sup>-04</sup>	9966	94,0	2,16.10 <sup>-06</sup>	11417	94,8
0,8 bar / 40 °C / 1,5 g/L	0,14616	4298	95,1	4,67.10 <sup>-04</sup>	47170	88,2	6,35.10 <sup>-04</sup>	6062	95,9	2,52.10 <sup>-06</sup>	4192	96,6

TABELA 4.5 – PARÂMETROS DOS MODELOS DE BLOQUEIO DE POROS PARA OS ENSAIOS EM RECICLO PARCIAL.

MODELOS	Bloqueio Superficial dos Poros n = 2,0			Bloqueio Parcial dos Poros n = 1,5			Bloqueio Interno de Poros n = 1,0			Formação da Torta n = 0		
	k <sub>2,0</sub>	SQM	R <sup>2</sup> <sub>A</sub> (%)	k <sub>1,5</sub>	SQM	R <sup>2</sup> <sub>A</sub> (%)	k <sub>1,0</sub>	SQM	R <sup>2</sup> <sub>A</sub> (%)	k <sub>0</sub>	SQM	R <sup>2</sup> <sub>A</sub> (%)
PARCIAL												
1,2 bar / 50 °C / 1,0 g/L	0,05420	2899	94,7	3,01.10 <sup>-04</sup>	39110	95,5	2,04.10 <sup>-04</sup>	11908	94,2	7,86.10 <sup>-07</sup>	10168	93,7
0,4 bar / 30 °C / 2,0 g/L	0,12351	2621	89,6	1,18.10 <sup>-04</sup>	80218	87,0	9,04.10 <sup>-04</sup>	4695	90,7	4,69.10 <sup>-06</sup>	3976	92,4

TABELA 4.6 – PARÂMETROS DOS DEMAIS MODELOS MATEMÁTICOS ABORDADOS PARA OS ENSAIOS EM RECICLO TOTAL.

MODELO	Renovação da Superfície				Filtração Clássica a Pressão Constante				Combinado da Formação da Torta Filtrante e do Bloqueio dos Poros					
	S	A	SQM	R <sup>2</sup> <sub>A</sub> (%)	α	R <sub>M</sub>	SQM	R <sup>2</sup> <sub>A</sub> (%)	α	SQM	R <sup>2</sup> <sub>A</sub> (%)	α	SQM	R <sup>2</sup> <sub>A</sub> (%)
RECICLO TOTAL														
0,4 bar / 30 °C / 1,0 g/L	0,03265	0,52226	2166	84,8	2,52.10 <sup>-06</sup>	7,81E+08	5802	88,1	4,18.10 <sup>-04</sup>	91969	78,3		91969	78,3
1,2 bar / 30 °C / 1,0 g/L	0,14358	0,53029	9571	78,4	4,56.10 <sup>-06</sup>	1,77E+09	5970	92,5	3,01.10 <sup>-04</sup>	43586	84,5		43586	84,5
0,4 bar / 50 °C / 1,0 g/L	0,07366	2,61530	23659	78,8	8,40.10 <sup>-05</sup>	7,25E+08	39096	80,0	3,30.10 <sup>-04</sup>	320356	71,2		320356	71,2
1,2 bar / 50 °C / 1,0 g/L	0,02699	0,55949	4545	85,8	3,54.10 <sup>-06</sup>	1,70E+09	15776	88,5	1,51.10 <sup>-04</sup>	153395	78,8		153395	78,8
0,4 bar / 30 °C / 2,0 g/L	0,03265	0,72597	916	82,9	6,31.10 <sup>-05</sup>	9,76E+08	10336	82,0	1,96.10 <sup>-04</sup>	46828	73,7		46828	73,7
1,2 bar / 30 °C / 2,0 g/L	- 0,88269	0,33716	69326	73,3	3,29.10 <sup>-06</sup>	2,94E+09	57532	88,9	9,61.10 <sup>-05</sup>	112021	79,1		112021	79,1
0,4 bar / 50 °C / 2,0 g/L	0,03265	0,52226	3259	85,2	1,30.10 <sup>-06</sup>	8,09E+08	16828	82,2	2,09.10 <sup>-04</sup>	104899	71,9		104899	71,9
1,2 bar / 50 °C / 2,0 g/L	0,86946	0,90092	118446	69,2	5,70.10 <sup>-06</sup>	1,74E+09	40385	88,2	1,17.10 <sup>-04</sup>	82117	74,9		82117	74,9
0,8 bar / 40 °C / 1,5 g/L	0,36723	0,50562	63125	78,6	2,45.10 <sup>-06</sup>	1,46E+09	7273	88,1	1,64.10 <sup>-04</sup>	63531	79,3		63531	79,3

TABELA 4.7 – PARÂMETROS DOS DEMAIS MODELOS MATEMÁTICOS ABORDADOS PARA OS ENSAIOS EM RECICLO PARCIAL.

MODELO	Renovação da Superfície				Filtração Clássica a Pressão Constante				Combinado da Formação da Torta Filtrante e do Bloqueio dos Poros					
	S	A	SQM	R <sup>2</sup> <sub>A</sub> (%)	α	R <sub>M</sub>	SQM	R <sup>2</sup> <sub>A</sub> (%)	α	SQM	R <sup>2</sup> <sub>A</sub> (%)	α	SQM	R <sup>2</sup> <sub>A</sub> (%)
RECICLO PARCIAL														
1,2 bar / 50 °C / 1,0 g/L	- 0,06290	0,103621	15512	89,0	5,11.10 <sup>-06</sup>	2,00E+09	2365	96,1	8,73.10 <sup>-05</sup>	67352	90,1		67352	90,1
0,4 bar / 30 °C / 2,0 g/L	0,07096	0,37168	2996	89,3	1,40.10 <sup>-06</sup>	1,00E+09	1811	88,1	5,83.10 <sup>-04</sup>	17489	80,6		17489	80,6

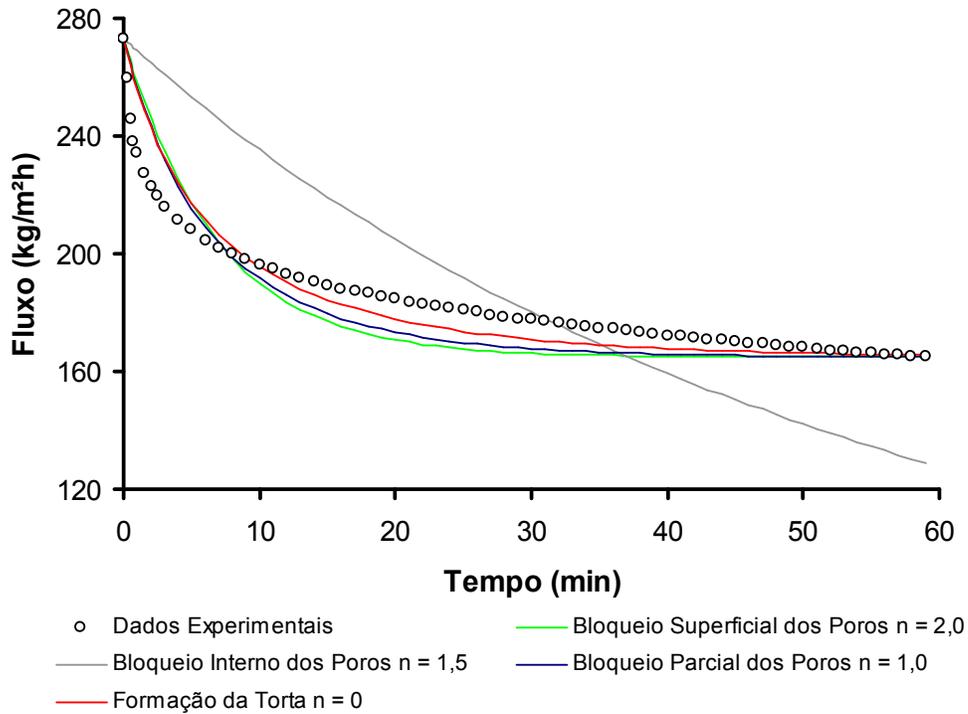


FIGURA 4.16 – AJUSTE PELOS MODELOS DE BLOQUEIO DE POROS.

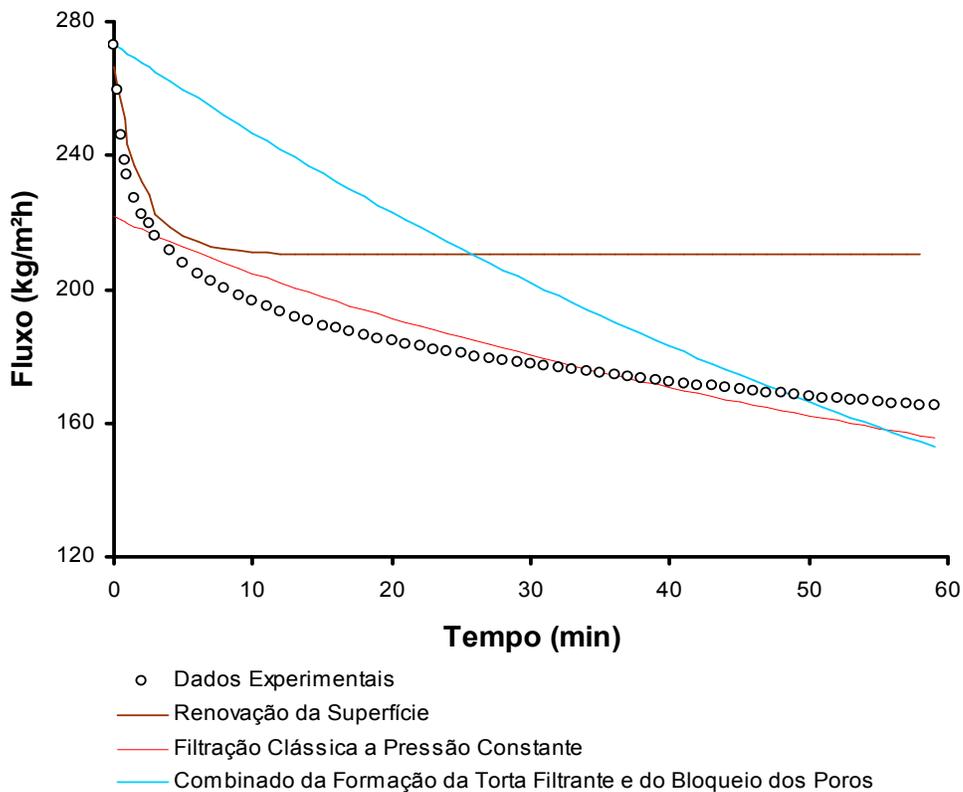


FIGURA 4.17 – AJUSTE PELOS MODELOS DA RENOVAÇÃO DE SUPERFÍCIE, FILTRAÇÃO CLÁSSICA A PRESSÃO COSNTANTE E O COMBINADO DA FORMAÇÃO DA TORTA FILTRANTE E DO BLOQUEIO DOS POROS.

Os modelos ajustados apresentaram comportamentos distintos e desvios específicos em relação aos dados experimentais. O modelo para Bloqueio Interno dos Poros não considera os efeitos de obstrução superficial, e com isso apresenta grande desvio para todo o processo.

O modelo da Renovação de Superfície avalia o efeito do escoamento na camada superficial do material. O seu ajuste aos dados experimentais apresentou comportamentos distintos: valores de SQM significativos para algumas condições experimentais; enquanto que totalmente discrepantes para outros ensaios. Estes desvios podem ser atribuídos ao próprio tratamento dos dados: o modelo considera que o tempo de operação para o qual se avalia o fluxo seja muito maior que o tempo de residência da partícula na membrana, mas o modelo foi avaliado a partir de 15 segundos em diante. Entretanto, é no período inicial do processo que se observa o decaimento abrupto do fluxo, e é a região que apresenta os maiores desvios onde o equilíbrio das forças que atuam na renovação da superfície e da formação da camada superficial não está estabelecido. Alguns parâmetros otimizados para este modelo apresentam valores inconsistentes com o preconizado pelo modelo, tais como o coeficiente de renovação negativo. Isto indica a incompatibilidade do modelo, uma vez que a modelo sugere existir uma taxa de renovação positiva, que efetua a ação de remoção da partícula da superfície.

O modelo Combinado da Formação da Torta Filtrante e do Bloqueio dos Poros, proposto por HO e ZYDNEY (2002), não apresenta boa capacidade preditiva para a solução avaliada. Este modelo considera a evolução gradativa de cada resistência, sendo que a contribuição devido à torta superficial torna-se predominante apenas para longos períodos do tempo. Mas a métrica proposta pelo modelo não se apresenta coerente com os dados experimentais.

Conforme a metodologia descrita no tópico 3.6.4, a estimativa da resistência total é composta de uma resistência específica da membrana,  $R_M$ , e uma geral que inclui todos os efeitos ocasionados pelo tratamento da solução,  $R(t)$ . A resistência geral,  $R(t)$ , foi incorporada ao modelo como uma variável independente, sendo estimada a partir da equação (3.15) com os dados de fluxo de permeado experimental. A estimativa desta resistência,

portanto, pode ser uma fonte de desvio da capacidade de predição do modelo aos dados experimentais.

Para os ensaios efetuados em reciclo parcial, o modelo da Filtração Clássica a Pressão Constante obteve os menores valores de SQM, com ajustes significativos de  $R_A^2$ . A Figura 4.18 apresenta os valores experimentais do ensaio a 1,2 bar, 50 °C e 1,0 g/L em reciclo parcial, os dados preditos pelos modelos de Formação da Torta e pela Filtração Clássica a Pressão Constante. De forma análoga, a Figura 4.19 retrata o ensaio a 0,4 bar, 30 °C e 2,0 g/L.

Observa-se que o modelo de Formação da Torta apresentou desvios do decaimento experimental, pois não contempla a variação de concentração de pectina na alimentação durante o processo.

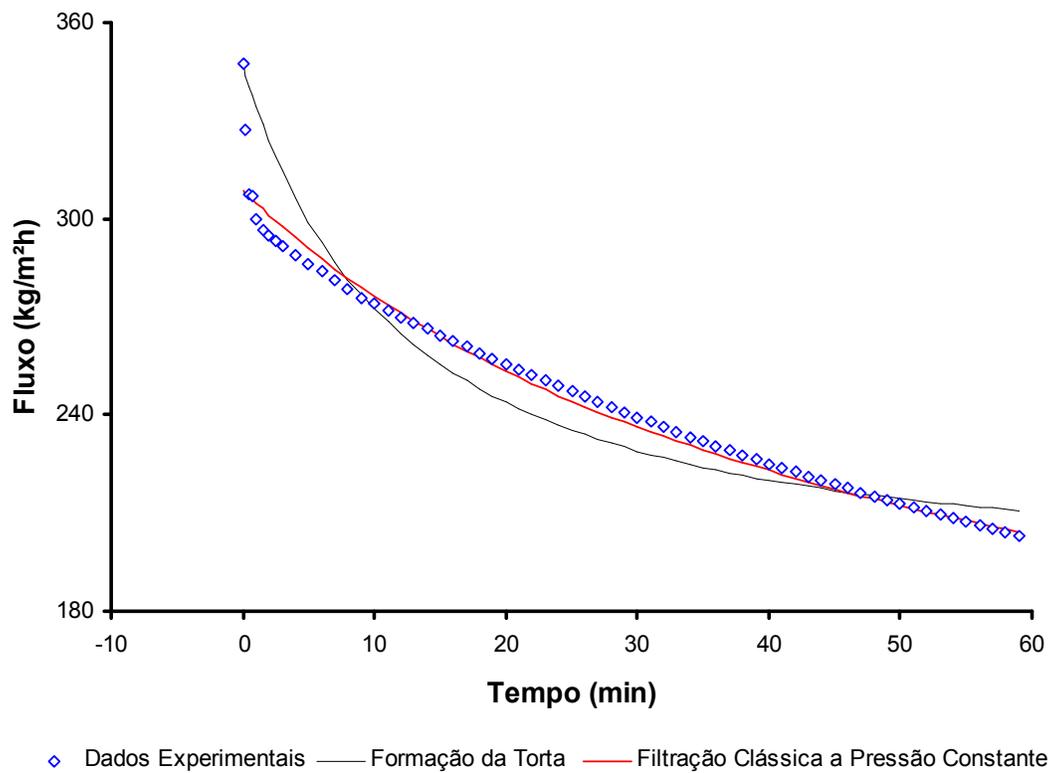


FIGURA 4.18 – AJUSTE DOS MODELOS DE FORMAÇÃO DA TORTA E FILTRAÇÃO CLÁSSICA A PRESSÃO CONSTANTE PARA O ENSAIO A 1,2 bar, 50 °C E 1,0 g/L EM RECICLO PARCIAL.

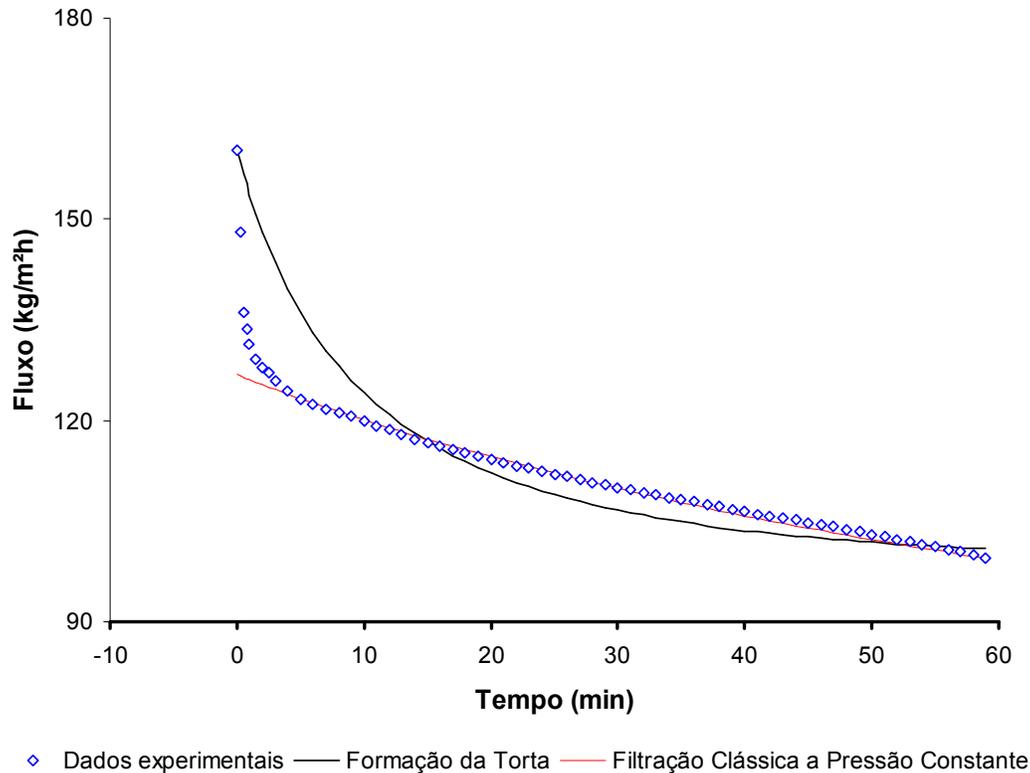


FIGURA 4.19 – AJUSTE DOS MODELOS DE FORMAÇÃO DA TORTA E FILTRAÇÃO CLÁSSICA A PRESSÃO CONSTANTE PARA O ENSAIO A 0,4 bar, 30 °C E 2,0 g/L EM RECICLO PARCIAL.

O modelo da Filtração Clássica, deduzido para processo de filtração convencional a pressão constante, considera que o fluxo de permeado tende a zero pelo aumento da torta depositada com o tempo. A elevação da concentração ao longo do tempo, pela retirada do permeado, acarreta uma exposição da superfície a mais massa de pectina. Além disso, ela promove mudança da fluidodinâmica, que reduz o efeito de renovação e faz com que o processo se aproxime a uma filtração convencional.

O modelo da Formação da Torta, ao contrário, considera que o fluxo de permeado atinge um valor limite,  $J_{LIM}$ , ao longo do tempo, pois considera que a torta filtrante estabiliza-se durante operação, atingindo um equilíbrio entre o que deposita na superfície e o que é removido pela ação do escoamento; o que não ocorre em operação em reciclo parcial por causa do aumento do fator de concentração.

De maneira geral, os modelos não apresentaram plena capacidade preditiva para os dados experimentais, pois cada modelo abordado considera

apenas alguns aspectos da operação e os fenômenos envolvidos acontecem de forma dinâmica e concomitante. Os modelos que consideram os efeitos superficiais, tais como o modelo de Bloqueio Superficial dos Poros e da Formação da Torta, descrevem com boa precisão a região estacionária em processos com fator de concentração constante ou próximo da unidade, pois, a torta superficial e a camada de polarização estão estabilizadas; entretanto, para grande variação da concentração alimentada à membrana durante o tempo (grande variação do  $FC$ ) o comportamento se aproxima de uma filtração convencional, tendo melhor representação pelo modelo da Filtração Clássica a Pressão Constante.

## 5 CONCLUSÕES

A unidade experimental confeccionada para este trabalho, associada à membrana cerâmica, foi efetiva na separação da pectina solubilizada em água para distintas temperaturas de alimentação, pressão transmembrana e concentrações iniciais de pectina.

O perfil de fluxo de permeado observado para todos os ensaios em reciclo total consistiu de um decaimento abrupto nos instantes iniciais de operação com posterior estabilização do fluxo ao longo do tempo.

A concentração de pectina na corrente de retentado, ao fim da operação em reciclo total, sempre foi inferior ao valor inicial da solução alimentada para qualquer condição experimental devido ao acúmulo de pectina na membrana durante todo o processo.

O maior valor de fluxo de permeado estabilizado observado em reciclo total foi de 238,69 kg/m<sup>2</sup>h, obtido com a pressão transmembrana de 1,2 bar, temperatura da alimentação de 50 °C e concentração inicial de pectina de 1,0 g/L. O menor valor de fluxo de permeado estabilizado obtido foi de 112,30 kg/m<sup>2</sup>h nas condições de pressão transmembrana de 0,4 bar, temperatura de alimentação de 30 °C e concentração inicial de pectina de 2,0 g/L.

O maior valor de coeficiente de retenção de pectina observado foi de 99,0%. Os menores valores de coeficiente de retenção foram obtidos nos ensaios conduzidos a temperatura de alimentação de 50 °C.

O maior valor de resistência total observado foi de  $4,13 \cdot 10^9$  m<sup>2</sup>/kg para o ensaio a 1,2 bar, 50 °C e 2,0 g/L e o menor foi de  $1,08 \cdot 10^9$  m<sup>2</sup>/kg para o ensaio a 0,4 bar, 30 °C e 1,0 g/L. A resistência mais significativa é devido ao *fouling*, enquanto que a devido a polarização torna-se importante com o aumento da concentração. A variação da resistência intrínseca da membrana observada foi em função do procedimento de limpeza.

O maior valor de fluxo de permeado obtido para soluções com 1,0 g L<sup>-1</sup> foi observado a pressão de 1,2 bar e para a solução de 2,0 g L<sup>-1</sup> foi a 0,8 bar. O valor de fluxo com a pressão de 1,6 bar apresentou os menores valores de fluxo de permeado.

Os ensaios conduzidos à pressão transmembrana de 1,2 bar apresentaram os maiores valores de resistência total e de coeficiente de *fouling*. A resistência devido à polarização foi maior para os ensaios em que a concentração de pectina da alimentação foi de 2,0 g/L em reciclo total.

Os ensaios efetuados em reciclo parcial apresentaram valores de fluxo de permeado inferiores aos observados em reciclo total nas mesmas condições experimentais, além de um decaimento mais acentuado, em função do aumento do fator de concentração ao longo do tempo de operação.

Durante uma hora de operação, o fator de concentração médio obtido para o ensaio a 0,4 bar, 30 °C e 2,0 g/L foi de 1,98 com uma redução média de 9% em relação ao obtido em reciclo total; enquanto que o ensaio a 1,2 bar, 50 °C e 1,0 g/L teve um fator de concentração de 3,20 e uma redução média de 12% em relação a mesmo ensaio operacionalizado em reciclo total.

Os modelos matemáticos mais preditivos foram o modelo para a Formação da Torta filtrante e o Bloqueio Superficial. Para os experimentos conduzidos em reciclo parcial, o modelo da Filtração Clássica apresentou o melhor ajuste.

Os efeitos resistivos mais significativos no processamento foram a obstrução superficial dos poros e a camada superficial de pectina depositada.

O modelo da Filtração Clássica não consegue estimar o valor de fluxo inicial e superestima os valores da resistência intrínseca da membrana, pois não considera explicitamente ao efeito da resistência devido ao *fouling*.

## SUGESTÕES e CONSIDERAÇÕES

- Buscar acessórios que complementem o sistema de alimentação, tais como, agitadores e sistema de chicanas defletoras, para aumentar a homogeneização dentro do tanque de alimentação com reciclo de retentado.
- Associar ao sistema de aquecimento dispositivos que permitam aumentar a velocidade de aquecimento
- Avaliar e projetar sistemas de limpeza preferencialmente independentes da unidade experimental, tais como um sistema de retrolavagem.
- Desenvolver reservatórios, *housing*, com tamanhos e configurações diferentes que sejam possíveis de acomodar na unidade experimental e que permitam trabalhar com membranas tubulares, multibulurares ou multicanais com comprimentos e diâmetros distintos.
- Efetuar um estudo da extração da pectina a partir de determinada fonte e a possível otimização com o uso da Microfiltração Tangencial.
- Estudar processos de clarificação de sucos que contenham concentrações de pectina e avaliar a contribuição resistiva da mesma para o fluxo de permeado.

## REFERÊNCIAS

BARROS S. T. D., **CLARIFICAÇÃO DOS SUCOS DE ACEROLA E ABACAXI POR ULTRAFILTRAÇÃO: Modelagem e Simulação do Fluxo de Permeado e Determinação dos Mecanismos de *Fouling***, tese de doutorado, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2002.

BARROS S.T.D., ANDRADE C.M.G., MENDES E.S., PERES L., Study of *fouling* mechanism in pineapple juice clarification by ultrafiltration, **Journal of Membrane Science**, v. 215, p. 2133 - 224, 2003.

BASSETTI F. J., **PREPARO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE MEMBRANA POLIMÉRICAS MICROPOROSAS ASSIMÉTRICAS**, tese de doutorado, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2002.

BHATTACHARJEE C., DATTA S., Analysis of mass transfer during UF of PEG-6000 in a continuous stirred cell: effect of back transport, **Journal of Membrane Science**, v. 119, p. 39 - 46, 1996.

BHATTACHARYA S., HWANG S. T., Concentration polarization, separation factor, and Peclet number in membrane processes, **Journal of Membrane Science**, v. 132, p. 73 - 90, 1997

BIESHEUVEL P. M., VERWEIJ H., Design of Membrane supports: permeability, tensile strength and stress, **Journal of Membrane Science**, v. 156, p. 141-152, 1999.

BOWEN W. R., JENNER F., Theoretical Descriptions of Membrane Filtration of Colloids and Fine Particles: an Assessment and Review, **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 56, p. 141 - 200, 1995.

BRANDÃO E. M., ANDRADE C. T., Influência de Fatores Estruturais no Processo de Geleificação de Pectinas de Alto Grau de Metoxilação, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p. 38 - 44, jul./set, 1999.

CALADO, V., MONTGOMERY, D., **Planejamento de Experimentos usando o *Statística***, 1º edição, Rio de Janeiro: Editora *e-papers*, 2003.

CARIDIS K. A., PAPATHANASIOU T. D., Pressure effects in cross-flow microfiltration of suspensions of whole bacterial cells, **Bioprocess Engineering**, v. 16, p. 199 - 208, 1997.

CHACÓN-VILLALOBOS, A., Tecnologías de Membranas en la Agroindustria Láctea, **Agronomía Mesoamericana**, v. 17, n.º 2, p. 243-264, 2006.

CHARCOSSET C., CHOPLIN L., Ultrafiltration of Non-newtonian fluids, **Journal of Membrane Science**, v. 115, p. 147 - 160, 1996.

CHERYAN M. **Ultrafiltration Handbook**, Lancaster Pennsylvania: Technomic Publishing Company Inc. 1986.

CHO C. W., LEE D. Y., KIM C. W., Concentration and purification of soluble pectin from mandarin peels using crossflow microfiltration system, **Carbohydrate Polymers**, v. 54, p. 21 - 26, 2003.

CONSTENLA D. T., LOZANO J. E., Predicting Stationary Permeate Flux in the Ultrafiltration of Apple Juice, **LWT – Food Science and Technology**, v. 29, p. 587 - 592, 1996.

DAMAK K., AYADI A., ZEGHMATI B., SCHMITZ P., A new Navier-Stokes and Darcy's law combined model for fluid flow in crossflow filtration tubular membranes, **Desalination**, v. 161, p. 67 - 77, 2004.

DAVIS R. H., *Definitions*. In: HO W. S. W., SIRKAR K. K. **Membrane Handbook**, Nova Iorque: Editora Chapman & Hall, 1992. p. 457-460, Cap. 31.

DAVIS R. H., SHERWOOD J. D., A similarity solution for steady-state crossflow microfiltration, **Chemical Engineering Science**, v. 45, n.º 11, p. 3203 - 3209, 1990.

DE BRUIJN J. P. F., VENEGAS A., MARTÍNEZ J.A., BÓRQUEZ R., Ultrafiltration performance of Carbosep membranes for the clarification of apple juice, **LWT – Food Science and Technology**, v. 36, p. 397 - 406, 2003.

FAIREY CERAMICS INDUSTRY LIMITED, **Crossflow Microfiltration: The Principle of Crossflow Microfiltration**. Disponível em:

<http://www.faireyfiltrationsystems.com/micro.htm>. Acesso em 09 de julho de 2008a.

FAIREY CERAMICS INDUSTRY LIMITED, **Crossflow filtration: Elements**. Disponível em: [http://www.faireyfiltrationsystems.com/micro\\_elements.htm](http://www.faireyfiltrationsystems.com/micro_elements.htm). Acesso em 09 de julho de 2008b.

FIELD R. W., WU D., HOWELL J. A., GUPTA B. B., Critical flux concept for microfiltration *fouling*, v. 100, p. 259 - 272, 1995

FRADIN B., FIELD R.W., Crossflow microfiltration of magnesium hydroxide suspensions: determination of critical fluxes, measurement and modelling of *fouling*, **Separation and Purification Technology**, v. 16, p. 25 – 45, 1999.

FREITAS I. C., **ESTUDO DA CLARIFICAÇÃO DO SUCO DE LARANJA POR ULTRAFILTRAÇÃO**, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 1995.

GAN Q., Evaluation of solids reduction and backflush technique in crossflow microfiltration of a primary sewage effluent, **Resources, Conservation and Recycling**, v. 27, p. 9 -14, 1999.

GASCHI P. S., **ESTUDO DA CLARIFICAÇÃO DO CALDO DE CANA-DE-AÇÚCAR UTILIZANDO MEMBRANAS**, dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, 2008.

GOMES M. C. S., **ESTUDO DA SEPARAÇÃO DE BIODIESEL E GLICERINA UTILIZANDO MEMBRANAS**, dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, 2008.

GOOSEN M. F.A., SABLANI S.S., AL-MASKARI S.S., AL-BELUSHI R. H., WILP M., Effect of feed temperature on permeate flux and mass transfer coefficient in spiral-wound reverse osmosis systems, **Desalination**, v. 14, p. 367 - 372, 2002.

HABERT A. C., BORGES C. P., NOBREGA, R. **Processo de Separação por Membranas**, 1º edição, Rio de Janeiro: Editora e-papers, 2006.

HANTZANTONIOU D., HOWELL J. A., Influence of the properties and characteristics of sugar-beet pulp extract on its fouling and rejection behaviour during membrane filtration, **Desalination**, v. 148, p. 67 – 72, 2002

HO C. C., ZYDNEY L., A Combined Pore Blockage and Cake Filtration Model for Protein *Fouling* during Microfiltration, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 232, p. 389 – 399, 2000.

HU B., SCOTT K., Influence of membrane material and corrugation and process conditions on emulsion microfiltration, **Journal of Membrane Science**, v. 294, p. 30 - 39, 2007.

HUISMAN I. H., JOHANSSON D. TRÄGARDH G., TRÄGARDH C., Design of a Crossflow Microfiltration Unit for Studies of Flux and Particle Transport, **Chemical Engineering Research and Design**, v. 75, n.º 5, p. 508 - 512, 1997.

HWANG K. J., LIAO C. Y., TUNG K. L., Analysis of particle *fouling* during microfiltration by use of blocking models, **Journal of Membrane Science**, v. 287, p. 287 - 293, 2007.

JIRARATANANOM R., CAHNACHAI A., A study of *fouling* in the ultrafiltration of passion fruit juice, **Journal of Membrane Science**, v. 111, p. 39 - 48, 1996.

JOYE D. D., LUZIO G. A., Process for selective extraction of pectins from plant material by differential pH, **Carbohydrate Polymers**, v. 43, p. 337 - 342, 2000.

KIM A. S., HOEK E. M. V., Cake Structure in Dead-End Membrane Filtration, **Environmental Engineering Science**, n. 3, v. 19, p. 373 - 386, 2002.

KIM H. G., PARK C., YANG J., LEE B., KIM S. S., KIM S., Optimization of backflushing conditions for ceramic ultrafiltration membrane of disperse dye solutions, **Desalination**, v. 202, p. 150 - 155, 2007.

KIM H. S., TAKIZAWA S., OHGAKI S., Application of microfiltration systems coupled with powdered activated carbon to river water treatment, **Desalination**, v. 202, p. 271 - 277, 2007.

KJØNIKSEN A. L., HIORTH M., NYSTRÖM B., Association under shear flow in aqueous solutions of pectin, **European Polymer Journal**, v. 41, p. 761 - 770, 2005.

KOLTUNIEWICZ A. B., FIELD R. W., ARNOT T. C., Cross-flow and dead-end microfiltration of oily-water emulsion. Part I: Experimental study and analysis of flux decline, **Journal of Membrane Science**, v. 102, p. 193 - 207, 1995.

KOLTUNIEWICZ A. B., FIELD R. W., Process factors during removal of oil-in-water emulsions with cross-flow microfiltration, **Desalination**, v. 105, p. 79 - 89, 1996.

KOLTUNIEWICZ A. B., NOWORYTA A., Method of yield evaluation of pressure-driven membrane process, **The Chemical Engineering Journal**, v. 58, p. 175 - 182, 1995.

KROMKAMP J., DOMSELAAR M., SCHROEN K., VAN DER SMAN R., BOOM R., Shear-induced diffusion model for microfiltration of polydisperse suspensions, **Desalination**, v. 146, p. 63 - 68, 2002.

LICODIEDOFF S., **Influência do Teor de Pectinas Comerciais nas Características Físico-Químicas e Sensorias da Geléia de Abacaxi (*Ananas comosus* (L.) Merrill)**, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal do Paraná, 2008.

LU W. M., HWANG K.J., JU S. C., Studies on the mechanism of cross-flow filtration, **Chemical Engineering Science**, n. 5, v. 48, p. 863-872, 1993.

MASCIOLA D. A., VIADERO JR. R. C., REED B. E., Tubular ultrafiltration flux prediction for oil-in-water emulsions: analysis of series resistances, **Journal of Membrane Science**, v. 184, p. 197 - 208, 2001.

MERIN U., DALFIN G., Cross-flow microfiltration in the dairy industry: state-of-art, **LAIT**, v. 70, p. 281 - 290, 1990.

MORESI M., SEBASTIANI I., Pectin recovery from model solutions using a laboratory-scale ceramic tubular UF membrane module, **Journal of Membrane Science**, v. 322, p. 349 - 359, 2008.

MORRIS G. A., FOSTER T. J., HARDING S. E., The effect of the degree of esterification on the hydrodynamic properties of citrus pectin, **Food Hydrocolloids**, v. 14, p. 227 - 235, 2000.

MOUROUZIDIS-MOUROUZIS S.A., KARABELAS A.J., Whey protein *fouling* of microfiltration ceramic membranes – Pressure effects, **Journal of Membrane Science**, v. 282, p. 124 - 132, 2006.

MULDER M., **Basic Principles of Membrane Technology**, 2<sup>o</sup> edição, Kluwer Academic Publishers, 1996.

NIKOLIC M. V., MOJOVIC L., Hydrolysis of apple pectin by the coordinated activity of pectic enzymes, **Food Chemistry**, v. 101, p. 1 - 7, 2007

PARIS J., GUICHARDON P., CHARBIT F., Transport phenomena in ultrafiltration: a new two-dimensional model compared with classical models, **Journal of Membrane Science**, v. 207, p. 43 - 58, 2002.

PERSSON K. M., GEKAS V., TRÄGARDH G., Study of membrane compaction and its influence on ultrafiltration water permeability, **Journal of Membrane Science**, v. 100, p. 55 - 62, 1995.

PINHEIRO E. R., **Pectina da Casca do Maracujá Amarelo (*Passiflora edulis flavicarpa*): Otimização da Extração com Ácido Cítrico e Caracterização Físico-Química**, dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, 2007.

PORTER M. C., Microfiltration, In: \_\_\_\_\_. **HANDBOOK OF INDUSTRIAL MEMBRANE TECHNOLOGY**, Westwood Nova Jersey, Noyes Publications, 1990, Cap. 2.

PRITCHARD M., HOWELL J. A., FIELD R. W., The ultrafiltration of viscous fluids, **Journal of Membrane Science**, v. 102, p. 223 - 235, 1995.

RÄDER A. S., **Estudo Teórico-Experimental do Processo de Microfiltração de Partículas de Sílica em Suspensão Aquosa**, dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2003.

RAI P., MAJUMDAR G. C., DASGUPTA S., DE S., Prediction of the viscosity of clarified fruit juice using artificial neural network: a combined effect of concentration and temperature, **Journal of Food Engineering**, v. 68, p. 527 – 533, 2005.

RICHARDSON C. J., NASSEHI V., Finite element modeling of concentration profiles in flow domains with curved porous boundaries, **Chemical Engineering Science**, v. 58, p. 2491 – 2503, 2003.

RIEDL K., GIRARD B., LENCKI R. W., Interactions responsible for fouling layer formation during Apple Juice Microfiltration, **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 46, p. 2458-2464, 1998.

RIPPERGER S., ALTMANN J., Crossflow microfiltration – state of the art, **Separation and Purification Technology**, v. 26, p. 19 - 31, 2002

ROSA D. S., SALVINI V. R., PANDOLFELLI V. C., Processamento e avaliação das propriedades de tubos cerâmicos porosos para microfiltração de emulsões, **Cerâmica**, v. 52, p. 167-171, 2006.

SANTIN M. M., **Aplicação de Tratamento Enzimático combinado a Microfiltração na Clarificação do Suco de Pêssego**, dissertação de mestrado, Programa de Mestrado em Engenharia de Alimentos da Universidade Regional Integrada, Erechim, 2004.

SCHLUEP T., WIDMER F., Initial transient effects during the crossflow microfiltration of yeast suspensions, **Journal of Membrane Science**, v. 115, p. 133 - 145, 1996.

SCHMELTER T., WIENTJES R., VREEKER R., KLAFFKE W., Enzymatic modifications of pectins and the impact on their rheological properties, **Carbohydrate Polymers**, v. 47, p. 99 - 108, 2002.

SCHEMIN M. H. C., **Obtenção de Pectina Alimentícia a partir de Bagaço de Maçã**, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal do Paraná, 2003.

SCHWAAB M., PINTO J. C., **Análise de Dados Experimentais I: Fundamentos de Estatística e Estimação de Parâmetros**, 1º edição, Rio de Janeiro: Editora *e-papers*, 2007.

SCOTT K., JACHUCK R. J., HALL D., Crossflow microfiltration of water-in-oil emulsions using corrugated membranes, **Separation and Purification Technology**, v. 22-23, p. 431 – 441, 2001.

SILVA F. A., LIRA H. L., Preparação e caracterização de membranas cerâmicas de cordierita, **Cerâmica**, v. 52, p. 276-282, 2006.

SONDHI R., BHAVE R., JUNG G., Applications and benefits of ceramic membranes, **Membrane Technology**, p. 5 - 8, Novembro, n.º 11 , 2003.

SOUZA R. R., **Recuperação de Lactose e Proteínas a partir do Soro de Queijo**, tese de doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, 2007.

SOUZA M. F.; SOARES R. M. ultrafiltro de alumina, **FAPESP**, São Paulo, 1999.

SULAIMAN M. Z., SULAIMAN N. M., SHAMEL M., Ultrafiltration studies on solutions of pectin, glucose and their mixtures in a pilot scale crossflow membrane unit, **Chemical Engineering Journal**, vol. 84, p. 557-563, 2001.

TEIXEIRA M. M. C. G. R. **Ultrafiltração no Tratamento de Águas para Consumo Humano**, dissertação de mestrado, Faculdade de Ciência e Tecnologia, Universidade de Nova Lisboa, 2001.

TRACEY E. M., DAVIS R. H., Protein *Fouling* of Track-Etched Polycarbonate Microfiltration Membranes, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 167, p. 104 - 116, 1994.

USHIKUBO F. Y. **Efeito do Tratamento Enzimático, da Velocidade Tangencial e da Pressão Transmembrana na Microfiltração da Polpa Diluída de Umbu (*Spondias tuberosas* Arr. Cam.)**, dissertação de mestrado, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 2006.

USHIKUBO F. Y., WATANABE A. P., VIOTTO L. A., Microfiltration of umbu (*Spondias tuberosa* Arr. Cam.) juice using polypropylene membrane, **Desalination**, v. 200, p. 339-340, 2006.

USHIKUBO F. Y., WATANABE A. P., VIOTTO L. A., Microfiltration of Umbu (*Spondias tuberosa* Arr. Cam.) juice, **Journal of Membrane Science**, v. 288, p. 61-66, 2007.

VAILLANT F., MILLAN A., O'BRIEN G., DECLoux M., REYNES M., Strategy for economical optimisation of the clarification of pulpy fruit juices using crossflow microfiltration, **Journal of Food Engineering**, v. 48, p. 83 - 90, 2001.

VENTURINI FILHO W. G., DORNIER M., BELLEVILLE M. P. Tangential Microfiltration of Orange Juice In Bench Pilot, **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Campinas, v. 23, n° 3, p. 330-336, 2003.

VYAS H. K., BENNETT R. J., MARSHALL A. D., Influence of operating conditions on membrane *fouling* in crossflow microfiltration of particulate suspensions, **International Dairy Journal**, v. 10, p. 477 - 487, 2000.

WAKEMAN R., *Fouling* in crossflow ultra- and micro- filtration, **Membrane Technology**, n.º 70, p. 5 - 8, 1996.

WANG Z., LIU D., WU W., LIU M., Study of dead-end microfiltration flux variety law, **Desalination**, v. 201, p. 175-184, 2006.

WANG B. J., WEI T. C., YU Z. R., Effect of operating temperature on component distribution of West Indian cherry juice in a microfiltration system, **LWT – Food Science and Technology**, v. 38, p. 683 – 689, 2005.

WANG Z., YAO J., ZHOU C., CHU J., The influence of various operating conditions on the permeation flux during dead-end microfiltration, **Desalination**, v. 212, p. 209-218, 2007.

WATANABE A. P., USHIKUBO F. Y., VIOTTO L. A., Study of influence of operational conditions in polarized layer and *fouling* formation in microfiltration of Tamarind (*Tamarindus indica* L.) juice, **Desalination**, v. 200, p. 339-340, 2006.

XU-JIANG Y., DODDS J., LECLERC D., *Cake Characteristics in Crossflow and Dead-End Microfiltration*, **Filtration & Separation**, Setembro, p. 795-798, 1995.

YANG C., ZHANG G., XU N., SHI J., Preparation and application in oil-water separation of ZrO<sub>2</sub>/a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MF membrane, **Journal of Membrane Science**, v. 142, p. 235-243, 1998.

YAPO B. M, WATHELET B. PAQUOT M., Comparison of alcohol precipitation and membrane filtration effects on sugar beet pulp pectin chemical features and surface properties, **Food Hydrocolloids**, v. 21, p. 245 - 255, 2007.

ZHANG J., SUN Y., CHANG Q., LIU X., MENG G., Improvement of crossflow microfiltration performances for treatment of phosphorus-containing wastewater, **Desalination**, v. 194, p. 182-191, 2006.

## ANEXOS

### ANEXO I – MODELO DO BLOQUEIO DE POROS

Descrevem-se neste ANEXO os modelos de *fouling* proposto por FIELD et al. (1995) em consideração à lei de bloqueio de poros desenvolvida por HERMIA (1982).

A dedução matemática para cada modelo de bloqueio segue a partir da expressão geral proposta por FIELD et al. (1995), descrita na equação (2.36), apresentada abaixo:

$$\frac{dJ(t)}{dt} = -k_n \cdot (J(t) - J^*) \cdot J(t)^{2-n} \quad (\text{A1.1})$$

#### 1. Bloqueio Completo dos Poros

A partir da equação (A1.1), com o valor de  $n = 2,0$ , reduz-se a forma expressa em (A1.2):

$$\frac{dJ(t)}{dt} = -k_{2,0} \cdot (J(t) - J^*) \quad (\text{A1.2})$$

A equação diferencial (A1.2) pode ser separada como expressa a relação (A1.3):

$$\frac{1}{(J(t) - J^*)} \cdot dJ(t) = -k_{2,0} \cdot dt \quad (\text{A1.3})$$

Integrando a equação (A1.3) e explicitando em termos de fluxo de permeado  $J(t)$ , obtêm-se a equação (A1.4):

$$J(t) = J^* + \text{CONSTANTE} \cdot e^{-k_{2,0} \cdot t} \quad (\text{A1.4})$$

Aplicando a condição inicial do processo (para  $t = 0$ ,  $J(0) = J_0$ ) e considerando que o valor de fluxo crítico  $J^*$  seja aproximado ao valor de fluxo de permeado obtido ao fim do ensaio experimental  $J_{LIM}$ , obtêm-se o modelo de bloqueio completo, expressão descrita anteriormente em (2.37):

$$J(t) = J_{LIM} + (J_0 - J_{LIM}) \cdot e^{-k_{2,0} \cdot t} \quad (\text{A1.55})$$

## 2. Bloqueio Interno dos Poros

A partir da equação (A1.1), com o valor de  $n = 1,5$ , a equação (A1.1) reduz-se a forma expressa em (A1.6):

$$\frac{dJ(t)}{dt} = -k_{1,5} \cdot (J(t) - J^*) \cdot J(t)^{0,5} \quad (\text{A1.6})$$

Segundo FIELD et al., como a obstrução é interna, o feito de renovação da superfície não ocorre, sugerindo que o fluxo crítico não seja atingido. Neste caso, o fluxo crítico é nulo. A equação (A1.6) resume-se a forma descrita por (A1.7).

$$\frac{dJ(t)}{dt} = -k_{1,5} \cdot J(t)^{1,5} \quad (\text{A1.7})$$

A expressão descrita em (A1.7) pode ser separada e integrada, resultando em um modelo conforme a equação:

$$\frac{1}{\sqrt{J(t)}} = k_{1,5} \cdot t + \text{CONSTANTE} \quad (\text{A1.8})$$

Aplicando a condição inicial do processo ( $t = 0, J(0) = J_0$ ), e explicitando em termo de fluxo de permeado, obtêm-se o modelo de bloqueio interno, expresso anteriormente em (2.38).

$$\frac{1}{\sqrt{J(t)}} = \frac{1}{\sqrt{J_0}} + k_{1,5} \cdot t \quad (\text{A1.9})$$

## 3. Bloqueio Parcial dos Poros

A partir da equação (A1.1), com o valor de  $n = 1,0$ , a equação (A1.1) reduz-se a forma expressa por (A1.10):

$$\frac{dJ(t)}{dt} = -k_{1,0} \cdot (J(t) - J^*) \cdot J(t)^{1,0} \quad (\text{A1.10})$$

A equação (A1.10) pode ser separada e integrada, nas condições expressadas na equação (A1.11), com a condição inicial do processo (para  $t = 0, J(0) = J_0$ ).

$$\int_{J_0}^{J(t)} \frac{dJ(t)}{J(t) \cdot (J(t) - J_{LM})} = -k_{1,0} \cdot \int_0^t dt \quad (\text{A1.11})$$

A solução da integral descrita em (A1.11), é a equação geral que descreve o bloqueio parcial dos poros e termos de fluxo de permeado apresentada como a equação (2.39).

$$k_{1,0} \cdot t = \frac{1}{J_{LIM}} \cdot \ln \left[ \frac{J_0 - J_{LIM}}{J_0} \cdot \frac{J(t)}{J(t) - J_{LIM}} \right] \quad (A1.12)$$

Esta equação pode ser explicitada em termos de fluxo de permeado, com algumas operações matemáticas. O modelo final utilizado para a predição dos valores de fluxo de permeado em função do tempo segue de acordo com a equação:

$$J(t) = \frac{J_0 \cdot J_{LIM} \cdot \exp(k_{1,0} \cdot J_{LIM} \cdot t)}{J_{LIM} + J_0 \cdot (\exp(k_{1,0} \cdot J_{LIM} \cdot t) - 1)} \quad (A1.13)$$

#### 4. Formação da Torta

A partir da equação (A1.1), com o valor de  $n = 0$ , a equação (A1.1) reduz-se a forma expressa por (A1.14):

$$\frac{dJ(t)}{dt} = -k_0 \cdot (J(t) - J^*) \cdot J(t)^{2,0} \quad (A1.14)$$

A equação (A1.13) pode ser separada e integrada, nas condições expressadas na equação (A1.14), com a condição inicial do processo ( $t = 0 \ J(0) = J_0$ )

$$\int_{J_0}^{J(T)} \frac{dJ(t)}{J(t) \cdot (J(t) - J_{LIM})} = -k_0 \cdot \int_0^t dt \quad (A1.15)$$

A solução da integral descrita em (A1.15), é a equação geral que descreve o bloqueio parcial dos poros e termos de fluxo de permeado apresentada como a equação (2.40).

$$k_0 \cdot t = \frac{1}{J_{LIM}^2} \cdot \left( \ln \left[ \frac{J_0 - J_{LIM}}{J_0} \cdot \frac{J(t)}{J(t) - J_{LIM}} \right] - \frac{1}{J_{LIM}} \cdot \left( \frac{1}{J(t)} - \frac{1}{J_0} \right) \right) \quad (A1.16)$$

Esta equação não apresenta uma forma explicita em termos de fluxo de permeado, portanto, a predição dos valores de fluxo de permeado em função dos valores de tempo depende de cálculo iterativo. O algoritmo utilizado neste trabalho foi o método de Newton-raphson explícito.

## ANEXO II – MODELO COMBINADO DA FORMAÇÃO DA TORTA FILTRANTE E DO BLOQUEIO DE POROS

Este modelo, proposto por HO e ZYDNEY (2000), foi desenvolvido a partir de dados coletados com BSA. O princípio que descreve a teoria é que a vazão volumétrica de permeado,  $Q(t)$ , para qualquer instante de tempo é composta por duas componentes, conforme a equação A2.01: vazão volumétrica com os poros abertos,  $Q_{LIVRE}(t)$ , e a vazão volumétrica com os poros fechados,  $Q_B(t)$ .

$$Q(t) = Q_{LIVRE}(t) + Q_B(t) \quad (A2.1)$$

A  $Q_{LIVRE}(t)$  é descrita conforme a equação (A2.2), em termos da viscosidade do permeado,  $\mu$ , da pressão transmembrana,  $\Delta P$ , e da resistência intrínseca da membrana,  $R_M$

$$Q_{LIVRE} = \frac{\Delta P}{\mu \cdot R_M} \cdot A_{LIVRE} \quad (A2.2)$$

A área superficial não ocupada,  $A_{LIVRE}$ , decai à medida que fica exposta ao soluto. Como estimativa desta variação, foi assumido que a taxa de decaimento é proporcional ao fluxo convectivo de soluto em direção a membrana, de acordo com (A2.3), sendo dependente de um parâmetro de bloqueio de poro,  $\alpha$ , e da concentração da solução alimentada,  $C_B$ .

$$\frac{dA_{LIVRE}}{dt} = -\alpha \cdot Q_{LIVRE} \cdot C_B \quad (A2.3)$$

Substituindo a expressão (A2.2) em (A2.3) e integrando, obtêm-se a (A2.4), que é uma relação de decaimento exponencial da área livre em função do tempo, descrita em (A2.4). O termo  $A_M$  refere-se à área superficial total.

$$A_{LIVRE} = A_M \cdot \exp\left(\frac{-\alpha \cdot \Delta P \cdot C_B}{\mu \cdot R_M} \cdot t\right) \quad (A2.4)$$

A partir da (A2.4), pode-se avaliar a  $Q_{LIVRE}(t)$ , incorporando-a ao modelo descrito em (A2.2), conforme a equação (A2.5). O termo  $Q_0$  representa o valor de vazão volumétrica no instante inicial de operação

$$Q_{LIVRE} = \frac{\Delta P}{\mu \cdot R_M} A_M \cdot \exp\left(\frac{-\alpha \cdot \Delta P \cdot C_B}{\mu \cdot R_M} \cdot t\right) = Q_0 \cdot \exp\left(\frac{-\alpha \cdot \Delta P \cdot C_B}{\mu \cdot R_M} \cdot t\right) \quad (A2.5)$$

A vazão devido à área bloqueada é estimada pela equação (A2.6), em função da área bloqueada,  $A_{BL}$ , e da resistência que incorpora os efeitos de *fouling* e da torta filtrante,  $R$ .

$$Q_B = \int \frac{\Delta P}{\mu \cdot (R_M + R)} \cdot dA_{BL} \quad (A2.6)$$

O crescimento da camada depositada é considerado apenas após a formação da primeira camada agregada de solutos, durante o tempo  $t_p$ , onde a  $R$  passa a ser significativa. A massa de soluto que contribui para o crescimento do agregado depositado na região obstruída é estimada pela relação (A2.7), onde  $f'$  é a fração de soluto da solução que realmente se agrega a camada depositada e  $J_B$  o fluxo de permeado local da região obstruída. Análogo a determinação do fluxo de permeado geral, o  $J_B$  é estimado pela equação (A2.8).

$$\frac{dm_P}{dt} = f' \cdot J_B \cdot C_B \quad (A2.7)$$

$$J_B = \frac{\Delta P}{\mu \cdot (R_M + R)} \quad (A2.8)$$

A partir destas considerações, assume-se que a taxa de crescimento da  $R$  é devido à relação entre o crescimento da massa depositada e o valor específico da resistência do agregado de soluto depositado,  $R'$ ; fornecida pela equação (A2.9).

$$\frac{dR_P}{dt} = R' \cdot \frac{dm_P}{dt} \quad (A2.9)$$

A expressão que determina o valor de  $R$  ao longo do tempo é obtido pela integração da (A2.9) incorporando as expressões (A2.7) e (A2.8), a partir de  $t_p$  até o tempo de processo desejado,  $t$ .

$$R(t) = (R_M + R_{PO}) \cdot \sqrt{1 + \frac{f' \cdot R' \cdot \Delta P \cdot C_B}{\mu \cdot (R_M + R_{PO})^2} \cdot (t - t_p)} - R_M \quad (A2.10)$$

A resistência inicial,  $R_{PO}$ , é a considerada pela ação de um único conjunto agregado de soluto que promovem a redução da área superficial, formada durante o tempo  $t_p$ .

A área total da superfície que é bloqueada aumenta ao longo do tempo em função do aumento da massa depositada. A variação desta área é inversa ao da área não ocupada, por isso, a expressão de  $A_{BL}$  pode ser obtida a partir da equação A2.03, incorporando nesta as equações (A2.2) e (A2.4).

$$dA_{BL} = -dA_{LIVRE} = \frac{\alpha \cdot \Delta P \cdot C_B}{\mu \cdot R_M} \cdot A_M \cdot \exp\left(\frac{-\alpha \cdot \Delta P \cdot C_B}{\mu \cdot R_M} \cdot t_p\right) \cdot dt_p \quad (A2.11)$$

O valor de  $Q_B(t)$  pode ser estimado a partir da equação (A2.12), incorporando a (A2.11) em (A2.6).

$$Q_B(t) = Q_0 \cdot \int_0^t \frac{\alpha \cdot \Delta P \cdot C_B}{\mu \cdot (R_M + R(t))} \cdot \exp\left(\frac{-\alpha \cdot \Delta P \cdot C_B}{\mu \cdot (R_M + R(t))} \cdot t_p\right) \cdot dt_p \quad (A2.12)$$

Substituindo (A2.5) e (A2.11) em (A2.1), obtêm-se o modelo geral que descreve a vazão de permeado ao longo do tempo de operação.

$$Q_B(t) = Q_0 \cdot \left[ \exp\left(\frac{-\alpha \cdot \Delta P \cdot C_B}{\mu \cdot R_M} \cdot t\right) + \int_0^t \frac{\alpha \cdot \Delta P \cdot C_B}{\mu \cdot (R_M + R(t))} \cdot \exp\left(\frac{-\alpha \cdot \Delta P \cdot C_B}{\mu \cdot (R_M + R(t))} \cdot t_p\right) \cdot dt_p \right] \quad (A2.13)$$

A equação (A2.13) associada a (A2.10) fornecem o perfil do fluxo médio ao longo do tempo e da resistência. Algumas simplificações são adotadas para apresentar o modelo acima de forma analítica: assumindo que a resistência seja uniforme ao longo do tempo e que a camada de agregado depositada forme-se em curto instante de tempo, ou seja,  $t_p = 0$ ; com isso as equações (A2.13) e (A2.10) são reduzidas as formas descritas pelas equações (2.41) e (2.42), respectivamente, desde que dividindo a vazão volumétrica pela área superficial total,  $A_M$ .

$$J(t) = J_0 \cdot \left[ \exp\left(\frac{-\alpha \cdot \Delta P \cdot C_B}{\mu \cdot R_M} \cdot t\right) + \frac{R_M}{R_M + R(t)} \cdot \left(1 - \exp\left(\frac{-\alpha \cdot \Delta P \cdot C_B}{\mu \cdot R_M} \cdot t\right)\right) \right] \quad (2.41)$$

$$R(t) = (R_M + R_{PO}) \cdot \sqrt{1 + \frac{2 \cdot f^1 \cdot R^1 \cdot \Delta P \cdot C_B}{\mu \cdot (R_M + R_{PO})^2} \cdot t} - R_M \quad (2.42)$$

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)