

CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS CERÂMICAS TUBULARES

Jefferson Luis Diel¹, Isabel Cristina Tessaro²

1. Estudante de Pós-graduação em Engenharia Química
2. Prof^a orientadora

email: jldiel@gmail.com
email: isabel@enq.ufrgs.br

Resumo: A caracterização de membranas consiste na determinação de duas naturezas de parâmetros: a natureza morfológica (tamanho de poro, distribuição de tamanho de poro, espessura efetiva da pele e porosidade superficial) e a natureza funcional (fluxo permeado e capacidade seletiva). A importância de se caracterizar membranas está em determinar a utilização da membrana no processo de separação e de se ter a determinação prévia do comportamento e interação da membrana com a solução da alimentação, visto que no processo de fabricação de membranas não existem procedimentos padronizados e cada fabricante tem um modo de caracterização diferente para a classificação nominal de suas membranas fornecidas. O objetivo principal desse trabalho está em comprovar experimentalmente as características funcionais das membranas avaliadas, ou seja, características relativas ao fluxo permeado, permeabilidade hidráulica, retenção da membrana, compactação e *fouling*. O presente trabalho foi executado em três etapas distintas: verificação experimental da compactação; fluxo permeado e determinação da permeabilidade hidráulica; e, retenção e *fouling* nas membranas. Os resultados de avaliação do fluxo permeado e consequente obtenção da permeabilidade hidráulica das membranas foram similares aos resultados encontrados em trabalhos anteriores com membranas de UF. Porém, a permeabilidade hidráulica não pode ser comparada com experimentos de outros autores, uma vez que cada membrana apresenta características diferentes entre si, tais como porosidade, tortuosidade, raio de poro, espessura da membrana. O *fouling* foi percebido durante os experimentos de retenção, à medida que as diferentes soluções de PEG eram recirculadas no sistema de filtração. Duas membranas de ultrafiltração (UF) foram caracterizadas quanto à capacidade seletiva. As membranas M5 e M20 tem massa molar de corte (MMC) nominal de 5 kDa e 20 kDa, respectivamente. Os valores experimentais encontrados foram 10 kDa para M5 e 25 kDa para M20.

Palavras-Chave: microfiltração, ultrafiltração, permeabilidade hidráulica, retenção, *fouling*.

1. INTRODUÇÃO

Tendo em vista o forte crescimento da utilização de membranas em processos industriais, é de fundamental importância o conhecimento das características destas. Uma caracterização preliminar em laboratório terá muita importância nas decisões de projeto. Os Processos de Separação com Membranas (PSM) vêm ganhando espaço cada vez maior nas etapas de separação dos processos industriais. Entre os PSM dois processos merecem ser destacados: a microfiltração (MF) e a ultrafiltração (UF). MF é o

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

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

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

1.1. Fluxo Permeado

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

$$J=Q/A \quad (1)$$

O movimento de qualquer espécie através da membrana é causado pela ação de uma ou mais forças motrizes sobre os componentes da alimentação. Para o caso de membranas porosas, a força motriz é a pressão transmembrana (Δp); o fluxo (J), por sua vez, é determinado pela pressão transmembrana e pela resistência da

membrana (ou por sua permeabilidade), que muitas vezes, são proporcionais.

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

$$J=\Delta p/(\mu.Rm) \quad (2)$$

onde:

J é o fluxo permeado $[m/s]$;
 Δp é a pressão transmembrana $[Pa]$;
 μ é a viscosidade dinâmica do fluido $[Pa.s]$;
 Rm é a resistência da membrana $[1/m]$.

Essa constante de proporcionalidade entre o fluxo e a pressão mostrada na equação (2), quando o fluido é exclusivamente a água, é chamada de permeabilidade hidráulica da membrana (Lp).

$$J=Lp.\Delta p \quad (3)$$

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

$$Lp=J/\Delta p=(\varepsilon.Rp^2)/(\delta.\mu.\tau.\Delta x) \quad (4)$$

onde:

ε é a porosidade superficial da membrana;
 τ é o fator de tortuosidade dos poros (para poros cilíndricos, perpendiculares, a tortuosidade é igual a 1);
 μ é a viscosidade dinâmica do fluido $[Pa.s]$;
 Δx é a espessura da membrana $[m]$;
 Rp é o raio do poro $[m]$;
 Lp é a permeabilidade hidráulica $[m]$.

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

1.2. Polarização por concentração

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

pressão que leve o fluxo permeado ao seu valor limite (HABERT *et al.* 2006).

1.3. Modelo do Filme Polarizado

Usualmente, assume-se que, na fronteira da membrana, C_m é maior que C_b , devido ao acúmulo de soluto nas paredes, ocasionado pela polarização por concentração. Esse comportamento foi estudado e chamado de teoria do filme, ou modelo do filme polarizado, o qual assume que a C_m diminui em relação a C_b à medida que a distância δ aumenta. Um balanço de massa num volume de controle nas fronteiras da parede porosa retorna uma equação para o fluxo permeado (solução da equação diferencial do balanço de massa) em função das concentrações. A Figura 1, a seguir, exemplifica o estudo em questão (NAJAFPOUR, 2007).

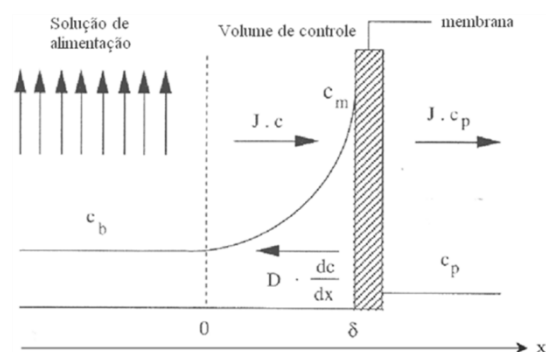


Figura 1: Volume de controle que caracteriza o modelo do filme polarizado.

Pelo balanço de massa no volume de controle da Figura 1 é possível chegar a seguinte equação:

$$J(C - C_p) = -D \frac{dC}{dx} \quad (5)$$

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

$$(C_m - C_p)/(C_b - C_p) = \exp(J \cdot \delta / D) \quad (6)$$

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

$$J = k \ln [(C_m - C_p)/(C_b - C_p)] \quad (7)$$

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

$$J = k \ln (C_m / C_b) \quad (8)$$

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

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

Partindo-se da equação do modelo do filme, equação (7), e substituindo-se as equações (10) e (11) de retenção observada e intrínseca (R_o e R), respectivamente, chega-se na expressão que pode ser utilizada com dados experimentais, R_o e J , a equação (9).

$$\ln [(1 - R_o)/R_o] = \ln [(1 - R)/R] + J/k \quad (9)$$

Uma vez que o valor de k é conhecido, volta-se para a equação (9), e calcula-se o valor de C_m , concentração da solução na parede da membrana e, por fim, calcula-se o valor de R , retenção intrínseca através da equação (2).

1.4. Capacidade Seletiva

A capacidade seletiva de uma membrana a uma determinada solução, no caso de soluções aquosas, que consistem em e uma mistura de um solvente (água,

geralmente) e um soluto, é expressa em função do coeficiente de retenção (R) em relação ao soluto. Nestes casos, o soluto é parcialmente, ou totalmente, retido pela membrana, enquanto que as moléculas de solvente passam livremente por ela. O valor de R varia entre 100% (retenção completa do soluto) e 0% (soluto e solvente atravessam livremente a membrana).

A capacidade seletiva de membranas porosas está diretamente associada à relação entre o tamanho das espécies presentes e o tamanho dos poros da membrana. Nas membranas densas, compostas ou não, a capacidade seletiva depende da afinidade das diferentes espécies com o material da membrana e da difusão das mesmas através do filme polimérico. O coeficiente de retenção observada, que é definido por uma relação entre a concentração da espécie na alimentação (C_b) e sua concentração no permeado (C_p), está representado pela equação (10).

$$R_o = 1 - \frac{C_p}{C_b} \quad (10)$$

onde:

R_o é o coeficiente de retenção observada;
 C_p é a concentração da espécie na corrente do permeado;
 C_b é a concentração da espécie na alimentação (bulk).

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

Quando ocorre o fenômeno de polarização por concentração, dois coeficientes de retenção devem ser estudados, o R_o que já foi mencionado anteriormente e o coeficiente de retenção intrínseco ou coeficiente de retenção real

(R) que é dado pela equação (11) (PLATT *et al.*, 2002).

$$R = 1 - \frac{C_p}{C_m} \quad (11)$$

onde:

R é o coeficiente de retenção intrínseco.
 C_p é a concentração do componente na corrente de permeado.
 C_m é a concentração do componente na superfície (parede) da membrana.

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

BARREDO-DAMAS *et al.* (2009) caracterizaram membranas cerâmicas de UF através da técnica de retenção. A solução de alimentação era de um efluente da indústria têxtil com DQO na faixa de 960 a 2525 mg/L. As membranas de UF utilizadas tinham MMC de 150, 50 e 50 kDa e o resultado da retenção destas foi de numa faixa de 62 a 79% de redução de DQO, operando com escoamento tangencial e três diferentes velocidades de escoamento (3, 4 e 5 m/s). Os autores concluíram que a UF no tratamento de efluentes da indústria têxtil pode ser utilizada como pré-tratamento de um estágio de NF ou OI.

1.5. Fouling

Em operações com escoamento tangencial é comum observar uma queda contínua do fluxo permeado com o tempo de filtração, indicando que outros fenômenos, além da polarização por concentração, devem estar presentes durante o processamento (HABERT *et al.*, 2006).

Geralmente, as fontes de depósitos indesejáveis na superfície da membrana podem ser divididas em quatro principais categorias: depósitos inorgânicos (*scaling*), adsorção de moléculas orgânicas (orgânico), deposição de partículas

(coloidal) e adesão e crescimento microbiano (*biofouling*). Mais de uma dessas categorias podem ocorrer, simultaneamente, no mesmo sistema de membranas (BAKER, 2004).

Dentro deste contexto, o objetivo do presente trabalho é a caracterização funcional de duas membranas cerâmicas tubulares com diferentes massas molares de corte. Para tanto, testes foram realizados com um sistema de filtração, retornando parâmetros de caracterização funcionais tais como os citados anteriormente: fluxo permeado, permeabilidade hidráulica, retenção das membranas e *fouling*

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos foram conduzidos em um sistema de filtração com membranas tubulares, com escoamento tangencial e operado no modo reciclo total. O sistema de filtração é apresentado, esquematicamente na Figura 2.

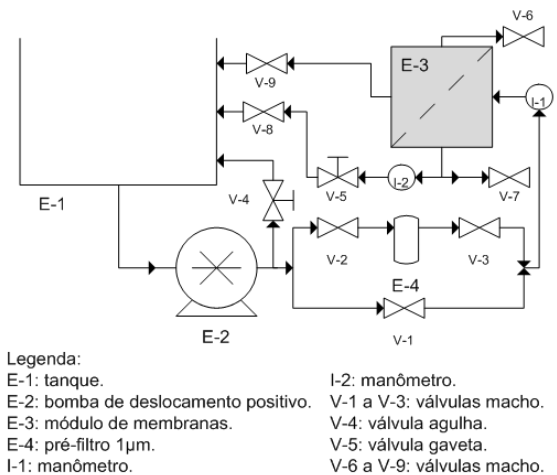


Figura 2: Fluxograma esquemático do sistema de filtração.

Como pode ser visto na Figura 2, a unidade de filtração é constituída por um tanque de acrílico (E-1) com capacidade para 26 L, com sistema de controle de temperatura por troca de calor com um

banho térmico via serpentina; uma bomba de deslocamento positivo (E-2), com capacidade de bombeamento de 300 L/h; um pré-filtro (E-4), com tamanho nominal de poros de 1 μm , cuja finalidade é reter partículas suspensas e evitar incrustações na membrana (as válvulas V-1, V-2 e V-3 são acessórios para a utilização ou não do pré-filtro); e um módulo de aço inoxidável para membranas tubulares (E-3).

O fluido bombeado para o módulo é dividido em duas correntes, a de permeado e a de concentrado. O sistema pode operar com retirada constante de permeado e/ou concentrado, ou também com reciclo de permeado e/ou concentrado ao tanque de alimentação. As válvulas V-6, V-7, V-8 e V-9 são acessórios para a configuração do tipo de escoamento: se o sistema está operando no modo de reciclo total, por exemplo, as válvulas V-8 e V-9 permanecem abertas e as válvulas V-6 e V-7 ficam fechadas, mas podem ser abertas eventualmente para coleta de permeado e/ou concentrado para análise. Dois indicadores de pressão manométrica com escala até 10 bar, um instalado antes da entrada do módulo (I-1) e outro instalado na saída da linha de concentrado (I-2) são acessórios para a regulação de velocidade tangencial e da pressão do fluido através da membrana, cujo ajuste é feito através das válvulas reguladoras do tipo agulha (V-4) (instalada no retorno do fluido ao tanque) e gaveta (V-5) (instalada no retorno da linha do concentrado ao tanque). A diferença de pressão entre os dois manômetros fornece a perda de carga no interior do módulo. A pressão transmembrana (Δp), ou seja, a força motriz do processo de filtração é a média aritmética entre a pressão de entrada e a de saída do módulo, uma vez que a pressão do lado da corrente de permeado é a atmosférica.

As membranas comerciais utilizadas para realizar os experimentos são cerâmicas tubulares fornecidas pela

Andritz Separation. As dimensões das membranas são 250 mm de comprimento, 6 e 10 mm de diâmetro interno e externo, respectivamente, resultando em uma área de permeação é de 47,12 cm^2 . Nos testes de caracterização, foram utilizadas três membranas de UF (MMC de 5 kDa (M5), 20 kDa (M20) e 50 kDa (M50) para os testes de retenção e permeabilidade hidráulica e duas de MF (tamanhos nominais de poros de 0,1 μm (MF1) e 0,4 μm (MF4)) somente para os testes de permeabilidade hidráulica. O material das membranas de MF é $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, para as membranas de UF, além de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, foram adicionados ZrO_2 e TiO_2 . É importante salientar que estes valores de MMC e tamanho nominal de poros são valores fornecidos pelo fabricante.

As soluções utilizadas nos experimentos foram solvente puro (água destilada) e soluções de polietilenoglicol (PEG) com diferentes massas molares (2, 4, 6, 10, 15, 20 e 35 kDa), na concentração de 1 g/L. O PEG, nas diferentes massas molares, é um reagente P.A. fornecido pela MERCK.

Antes dos experimentos realizados, as membranas foram submetidas ao procedimento de limpeza e compactação. O processo de limpeza das membranas consiste na permeação, em regime de reciclo total, de uma solução de base forte (NaOH), numa temperatura elevada (50°C) por um determinado tempo (30min). Logo após é executado o enxágue do sistema com água destilada na mesma temperatura para evitar um possível choque térmico na membrana.

A compactação ocorre devido ao adensamento das estruturas da membrana, ocasionando uma diminuição de fluxo permeado quando o sistema de filtração é operado em regime de refluxo total com água destilada, e é aplicada uma pressão de 8 bar, muito maior que a pressão de operação normal. Quando a vazão de

permeado permanece constante com o tempo, diz-se que a membrana está compactada.

Para a determinação da permeabilidade hidráulica (L_p) de cada uma das membranas, foi recirculado, no sistema de filtração, água destilada em três diferentes temperaturas (20, 35 e 50 °C). A L_p de uma membrana é caracterizada através do coeficiente angular da reta dos pontos de medida de fluxo em diferentes pressões transmembrana. A L_p foi avaliada num intervalo de pressão de 2 a 8 bar para cada membrana estudada; os ensaios foram feitos em duplicata e em dias diferentes.

Os ensaios de retenção foram conduzidos em quatro Δp diferentes. Nestes testes, foram recolhidas, em cada ponto de pressão, uma amostra da solução *bulk* e três amostras da corrente de permeado. Em cada ponto de coleta, foram medidas as vazões volumétricas e mássicas do permeado e convertidas para fluxos volumétricos e mássicos.

A fim de minimizar o fenômeno de polarização por concentração, a velocidade tangencial da alimentação foi estabelecida no valor máximo da capacidade de bombeamento do sistema, estimada em 4 m/s.

As alíquotas recolhidas nos experimentos de retenção foram analisadas em um equipamento TOC *Analyzer* (marca Shimadzu®, modelo TOC-VCSH®), que retorna a concentração da amostra em mg/L de carbono orgânico total. Amostras de PEG 15 e 20 kDa foram analisadas no HPLC Série 200 da marca Perkin Elmer®, com uma interface NCI900, e uma coluna PolySep GFC P3000 da marca Phenomenex® com tamanhos 300 mm de comprimento e 7,80 mm de diâmetro.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Conforme comentado anteriormente, a permeabilidade hidráulica (L_p) de cada membrana é o coeficiente angular da regressão linear dos pontos do gráfico de J vs. Δp . Foram executados dois experimentos de permeabilidade hidráulica para cada membrana avaliada e as médias de cada coeficiente angular foram calculadas. O coeficiente de variação (CV %) foi calculado a partir do desvio padrão de cada resultado em relação à média, como apresentado na Tabela 1.

Tabela 1: Resultados médios de permeabilidade hidráulica encontrados experimentalmente para as membranas estudadas.

	L_p , L/(m ² h bar)				
Temp, °C	MF4	MF1	M50	M20	M5
20	308	187	101	65,80	57
35	394	229	123	83,36	74
50	496	275	162	95,44	91
CV %	9%	15%	16%	11%	10%

Os resultados apresentados na Tabela 1 mostraram que as membranas de MF4 e MF1 têm L_p diferentes; e essa diferença aumenta com a temperatura do sistema. Já para as membranas de UF, pode-se constatar que as membranas M20 e M5 têm um valor muito próximo de L_p , independente do aumento da temperatura do sistema; e a membrana M50 tem uma L_p diferente das demais membranas de UF; e essa diferença aumenta com o aumento da temperatura do sistema.

CASSINI, (2008) também estudou as membranas de UF (M5, M20 e M50) e encontrou resultados semelhantes para a L_p : 49, 60 e 52 L/(m² h bar) para cada membrana, respectivamente. Os experimentos foram conduzidos na temperatura de 25 °C. Comparando com os resultados encontrados pelos experimentos deste trabalho, estes diferem para a membrana M50; e para as membranas M5 e M20 os valores

encontram-se na mesma ordem de grandeza.

WALLBERG *et al.* (2003) em seus experimentos de UF com membrana cerâmica encontraram, para uma membrana com MMC 15 kDa, um fluxo permeado no valor de 90 L/(m² h) a 60 °C a 1 bar. Este resultado pode ser comparado com o resultado da membrana M20 (MMC 20 kDa), que na temperatura de 50 °C, calculando-se o valor aproximado de L_p igual a 100 L/(m² h bar), ter-se-ia na pressão de 1 bar um fluxo permeado teórico num valor de 100 L/(m² h). Os resultados são da mesma ordem de grandeza.

BARREDO-DAMAS *et al.* (2009) utilizaram em seus experimentos três membranas cerâmicas de UF com MMC de 30, 50 e 150 kDa e encontraram 91, 140 e 166 L/(m² h bar) para a permeabilidade hidráulica das membranas, respectivamente na temperatura 30 °C. Aproximadamente, os fluxos permeados com água destilada foram 200, 300 e 370 L/(m² h), respectivamente na pressão 2 bar. A membrana M50 tem a mesma MMC da segunda membrana avaliada pelo autor, e os resultados da membrana M50 foram 123 L/(m² h bar) para L_p e 298 L/(m² h), a 35 °C, para o fluxo permeado. Os resultados são da mesma ordem de grandeza, as diferenças estão relacionadas com o material, com a distribuição de tamanhos dos poros, com a porosidade e a espessura da membrana, entre outros.

Após a caracterização da permeabilidade hidráulica foram realizados os experimentos de retenção. Conforme comentado anteriormente, os experimentos de retenção de PEG deste trabalho foram executados de forma aleatória para cada tipo de solução de PEG. De posse destes dados e das equações do modelo do filme, da retenção observada e da retenção intrínseca,

determinou-se a MMC das membranas estudadas.

Os resultados de retenção de PEG para as membranas M20 e M5, obtidos através das análises das alíquotas coletadas nos experimentos de retenção estão dispostos nas figuras 4 e 5, a seguir.

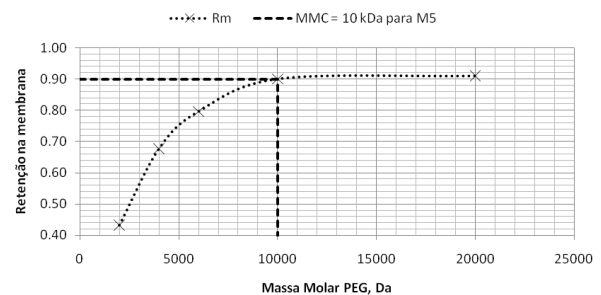


Figura 4: Retenção média na M5 e visualização da MMC experimental.

A Figura 4 mostra os resultados médios de retenção com a MMC calculada graficamente. O resultado experimental encontrado para a MMC da membrana M5 foi de 10 kDa, e o valor nominal fornecido pelo fabricante é 5 kDa. Essa diferença pode ser explicada pelo fato de que o fabricante faz aferições em amostras aleatórias de membranas fabricadas num mesmo lote. Outra hipótese para essa diferença de resultado é a possibilidade de ter sido usado um soluto diferente na caracterização. O PEG é uma molécula linear e pode, dependendo da tortuosidade dos poros da membrana analisada, ter uma retenção menor que uma molécula globular, que seria mais eficiente na caracterização da retenção na membrana, ou seja, poderia apresentar uma retenção maior.

A Figura 5 mostra o resultado para a retenção de PEG pela membrana M20. Inicialmente os experimentos desta membrana tinham sido planejados para a análise de três soluções de PEG (15, 20 e 35 kDa). Porém, resultados preliminares

deses experimentos retornaram uma retenção de PEG 20 kDa com valor de 0,77; um valor menor que a retenção média de PEG 15 kDa que foi de 0,86. Para concluir a análise de retenção, optou-se por excluir o experimento com PEG 20 kDa e substituir por outro experimento com PEG 10 kDa.

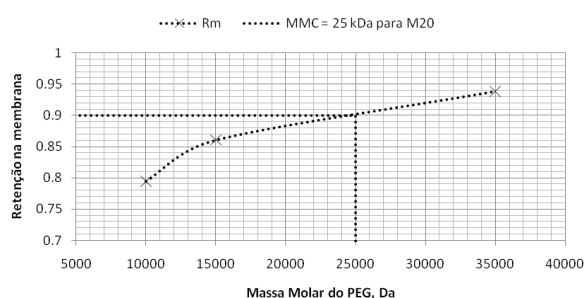


Figura 5: Retenção média na M20 e visualização da MMC experimental.

A Figura 6 mostra os resultados dos cromatogramas destas amostras avaliadas. Os cromatogramas dos PEGs foram mesclados num mesmo gráfico para fins de facilitar a comparação dos resultados.

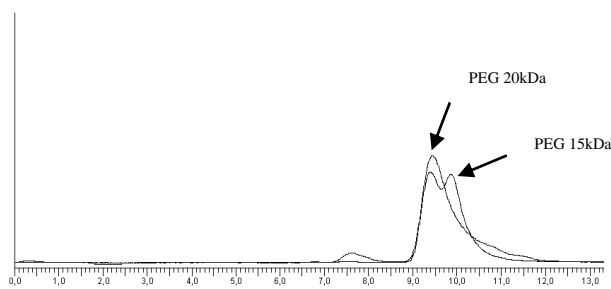


Figura 6: Mescla dos cromatogramas característicos para soluções de PEG 15 e 20 kDa.

Pode ser constatado na Figura 6, que os tamanhos das moléculas das soluções de PEG 15 e 20 kDa não foram diferenciados pela coluna separadora do HPLC. Ou seja, pela análise do HPLC é possível afirmar que as duas soluções de PEG analisadas tem um tamanho médio de molécula muito próximo. O que explica os resultados obtidos nos experimentos com a

membrana M20. Como aparentemente existem mais moléculas menores que a média no PEG 20 kDa (as moléculas menores tem tempo de detecção maior), é possível explicar a causa do resultado de retenção menor para a solução de PEG 20 kDa do que para a solução de PEG 15 kDa para a membrana M20.

Durante os experimentos de retenção nas membranas M5 e M20 ficou constatado que o fluxo permeado diminuiu à medida que as membranas eram utilizadas. Para avaliar a diminuição do fluxo, foi escolhida uma pressão de trabalho (0,5 bar) e avaliou-se o valor do fluxo permeado nessa pressão em cada experimento. Os resultados de diminuição de fluxo permeado em função das datas de realização dos experimentos são apresentados nas tabelas 2 e 3.

Tabela 2: Fluxo permeado durante os experimentos de retenção na M5.

Exp	Data	Fluxo a 0,5 bar, L/(m ² h)
E1M5P2*	30/10/2009	82.40
E1M5P4	3/11/2009	80.24
E1M5P6	9/11/2009	54.56
E1M5P10	10/11/2009	51.27
E1M5P20	11/11/2009	49.40
E2M5P2	13/11/2009	47.14
E2M5P10	20/11/2009	42.19
E2M5P6	23/11/2009	39.95
E2M5P4	24/11/2009	38.57

*E1M5P2 significa o experimento executado com o módulo de membrana M5 com solução de PEG 2 kDa. P4 com solução PEG 4 kDa, e assim por diante.

Como pode ser visto na Tabela 2, o fluxo permeado diminuiu à medida que a membrana M5 era utilizada nos experimentos. Acredita-se que essa diminuição de fluxo foi causada pelo *fouling*, um entupimento dos poros da membrana causado pelo PEG residual de cada procedimento de teste de retenção.

Tabela 3: Fluxo permeado durante os experimentos de retenção na M20.

Exp	Data	Fluxo a 0,5 bar, L/(m ² h)
E1M20P15	25/11/2009	50.47
E1M20P20	26/11/2009	47.49
E1M20P35	27/11/2009	40.68
E2M20P15	30/11/2009	40.44
E2M20P20	1/12/2009	39.37
E2M20P35	2/12/2009	35.11
E1M20P10	11/12/2009	55.86
E2M20P10	14/12/2009	52.35

Como pode ser constatado na Tabela 3, o fluxo permeado da membrana M20 teve o mesmo comportamento de decaimento ao longo do tempo conforme o fluxo permeado da membrana M5. Também pode ser observado que entre as datas de 2/12/2009 e 11/12/2009, procedimentos de limpeza e compactação foram realizados, onde foi recuperado o fluxo permeado inicial.

3. CONCLUSÕES

Os resultados de compactação das membranas mostraram que existe a possibilidade da membrana cerâmica tubular não ser completamente inorgânica em sua estrutura, pois era esperado que uma estrutura inorgânica com sua rigidez natural não cedesse à alta pressão hidrostática aplicada no módulo. Com base nos experimentos de compactação é possível afirmar que uma pressão acima de 4 bar irá ocasionar o fenômeno de compactação, comprimindo a estrutura das membranas avaliadas e fazendo com que o fluxo permeado diminua ao longo do tempo.

Os resultados de avaliação do fluxo permeado e consequente obtenção da permeabilidade hidráulica das membranas foram similares aos resultados encontrados em trabalhos anteriores com membranas de UF. Porém, a permeabilidade hidráulica não pode ser comparada com experimentos de outros autores, uma vez que cada

membrana apresenta características diferentes entre si, tais como porosidade, tortuosidade, tamanho de poro, espessura da membrana, apesar de estarem classificadas pelo fabricante com a mesma MMC.

Os resultados da retenção na membrana M5 foram bastante promissores. O MMC encontrado graficamente foi de 10 kDa em uma membrana onde a MMC nominal aferida pelo fornecedor era 5 kDa. Essa diferença pode ser explicada pelo fato de que o fabricante faz aferições em amostras aleatórias de membranas fabricadas num mesmo lote. Outra hipótese para essa diferença de resultado é a possibilidade de ter sido usado um soluto diferente na caracterização. O PEG é uma molécula linear e pode, dependendo da tortuosidade dos poros da membrana analisada, ter uma retenção menor que uma molécula globular, que seria mais eficiente na caracterização da retenção na membrana, ou seja, poderia apresentar uma retenção maior.

Os resultados da retenção na membrana M20, por sua vez, não tiveram os resultados esperados de acordo com o planejamento experimental. Um dos experimentos de retenção apresentou um resultado inesperado em função da distribuição de tamanho de molécula do PEG analisado. Esse experimento foi excluído e logo após investigado, e pode-se salientar a importância de caracterizar a solução que está sendo utilizada também. O MMC encontrado graficamente foi de 25 kDa em uma membrana onde a MMC nominal aferida pelo fornecedor era 20 kDa.

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

membranas em operação e pela escolha adequada das condições de operação.

4. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem pelo apoio financeiro do CNPq, REUNI e CAPES, especialmente pelo apoio do PRODOC/CAPES.

5. REFERÊNCIAS

BAKER, R. W. *Membrane Technology and Applications*. 2nd Edition. John Wiley & Sons, Ltd. 2004.

BARREDO-DAMAS, S.; ALCAINA-MIRANDA, M.I.; BES-PIÁ, A.; IBORRA-CLAR, M.I.; IBORRA-CLAR, A.; MENDOZA-ROCA, J.A. *Ceramic membrane behavior in textile wastewater ultrafiltration*. Desalination. 2009.

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

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

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

NAJAFPOUR, G. D. *Membrane Separations Processes*. Biochemical Engineering and Biotechnology, 2007.

PERSSON, K. M.; GEKAS V.; TRAGARDH, G. *Study of membrane compaction and its influence on ultrafiltration water permeability*. Journal of Membrane Science. 1995.

PLATT, S.; MAURAMO, M.; BUTYLINA, S.; NYSTROM, M. *Retention of pegs in cross-flow ultrafiltration through membranes*. Desalination. 2002.

PRADANOS, P.; ARRIBAS, J. I.; HERNANDEZ, A. *Mass transfer coefficient and retention of PEGs in low pressure cross-flow ultrafiltration through asymmetric membranes*. Journal of Membrane Science, 1994.

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

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