



**COPPE/UFRJ**

ANÁLISE DE TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DA TRANSFERÊNCIA DE  
MASSA EM MÓDULOS DE MICROFILTAÇÃO

Luzia Sergina de França Neta

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientadores: Alberto Cláudio Habert

Cristiano Piacksec Borges

Rio de Janeiro

Maio de 2009

ANÁLISE DE TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DA TRANSFERÊNCIA  
DE MASSA EM MÓDULOS DE MICROFILTAÇÃO

Luzia Sergina de França Neta

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ  
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS  
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM  
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Aprovada por:

---

Prof. Alberto Cláudio Habert, Ph.D.

---

Prof. Cristiano Piacsek Borges, D.Sc.

---

Prof. Marco Aurélio Cremasco, D.Sc.

---

Prof. Paulo Laranjeira da Cunha Lage, D.Sc.

---

Dr. Ronaldo Nóbrega, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MAIO DE 2009

França Neta, Luzia Sergina de

Determinação dos coeficientes de transferência de massa em módulos de microfiltração/ Luzia Sergina de França Neta. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2009.

XIX, 138 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Alberto Cláudio Habert

Cristiano Piacsek Borges

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2009.

Referencias Bibliográficas: p. 125-134.

1. Módulos de permeação. 2. Coeficiente de transferência de massa. 3. Fibra oca. I. Habert, Alberto Cláudio *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

A Thiago Ferreira de Noronha por seu amor, carinho e dedicação.

Ao Nilson.

## *AGRADECIMENTOS*

Gostaria de agradecer a todos que contribuíram para a realização deste trabalho em especial:

Ao Habert e ao Cristiano por esses longos seis anos de ensinamentos. Vocês foram fundamentais na para minha formação.

Ao Prof. Paulo Laranjeira da Cunha Lage que gentilmente abriu as portas do seu Laboratório (LTFD/PEQ/COPPE/UFRJ) além da sua fundamental colaboração para a realização das simulações via CFD.

Ao MSc quase DSc João Felipe Mitre muito obrigada pela disponibilidade para a realização das simulações, sua colaboração e paciência foram fundamentais.

Aos meus pais e irmãs que mesmo distante estiveram sempre presentes durante toda a realização deste trabalho.

A velha e a jovem guarda do PAM em especial a cúpula da Sala 33 que sentirão muito a minha falta. Fred e Walter sem vocês eu teria rido e me irritado menos. Ao nosso patrimônio Bob, a pretinha linda Mari e ao Roberto Bentes pelos questionamentos.

Carol Pitch e Gabys muito obrigada pela amizade, pela família emprestada, por saber que sempre terei vocês ao meu lado. Vocês são extremamente especiais para mim.

Ao CNPq e a CAPES pela bolsa concedida.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

## ANÁLISE DE TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DA TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM MÓDULOS DE MICROFILTAÇÃO

Luzia Sergina de França Neta

Maio/2009

Orientadores: Alberto Cláudio Habert  
Cristiano Piacksec Borges.

Programa: Engenharia Química

A partir da determinação do coeficiente de transferência de massa na fase líquida ( $k_L$ ) é possível estabelecer as melhores condições operacionais que minimizem as perdas energéticas em sistemas de permeação. Este estudo avalia a aplicação de três técnicas para a determinação de  $k_L$  em módulos de permeação contendo membranas do tipo fibra oca: (i) a técnica eletroquímica, (ii) o modelo da camada gel e (iii) uso da fluidodinâmica computacional (CFD). Além disso, este trabalho propõe uma nova configuração de módulo que explora o escoamento centrífugo dos hidrociclones. O campo centrífugo gerado no interior do módulo pode aumentar a taxa de cisalhamento próximo à superfície da membrana, reduzindo a camada polarizada e a formação de incrustações e elevando os níveis de transferência de massa no interior do módulo. Este trabalho tem como objetivo identificar a técnica que melhor se adequa a determinação de  $k_L$  em módulos de fibra oca. O módulo proposto foi comparado a um módulo longitudinal de configuração tubular semelhante a um trocador de calor do tipo casco e tubo, sendo as avaliações de desempenho realizadas em sistema, variando-se o grau de empacotamento das fibras e o regime de escoamento empregado. Dentre as três técnicas avaliadas, a eletroquímica mostrou-se a mais adequada para determinar o valor de  $k_L$  nas duas configurações de módulos estudados. O desempenho do módulo híbrido proposto equivale ao do convencional, com grande potencial de melhorias.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

ANALYSIS OF TECHNIQUES FOR CHARACTERIZATION OF MASS  
TRANSFER IN MICROFILTRATION MODULES

Luzia Sergina de França Neta

May/2009

Advisors: Alberto Cláudio Habert  
Cristiano Piacksec Borges.

Department: Chemical Engineering

The best operational conditions to minimize the energetic cost in permeation systems can be established from the determination of the mass transfer coefficient in the liquid phase ( $k_L$ ). This study evaluates three techniques to determine the value of  $k_L$  in hollow fiber membrane modules: (i) the electrochemical method, (ii) the gel layer model, and (iii) using of the computational fluid dynamics (CFD). In addition, a new module configuration is proposed, exploring the centrifugal field that characterize hydrocyclone operations. The centrifugal field generated inside the new module may increase the shear stress near the membrane surface, reducing the concentration polarization layer and fouling at the membrane surface. The reduction of these two factors improves the mass transfer inside the module. The new module was compared against a commercial tubular module, through experimental tests where several hollow fibers packing density and the flow regime conditions were investigated. Among the three techniques, the electrochemical showed up to be the most adequate to determine the value of  $k_L$  for both module configurations. The newly proposed module configuration had a performance equivalent to the conventional one, but shows a great potential for improvements.

# ÍNDICE

<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....	x
<b>ÍNDICE DE TABELAS</b> .....	xvii
<b>NOMENCLATURA</b> .....	xviii
<b>1.Introdução e objetivos</b> .....	1
<b>2.Microfiltração: Fundamentação teórica e módulos de permeação</b> .....	5
2.1. <i>Processo de microfiltração</i> .....	5
2.2. <i>Polarização de concentração e incrustações</i> .....	9
2.3. <i>Transferência de massa em membranas porosas</i> .....	16
2.3.1. Modelo das resistências em série.....	17
2.3.2. Modelo da camada gel.....	19
2.4. <i>Módulos de permeação</i> .....	19
2.4.1. Módulos comerciais de permeação.....	20
2.4.2. Modificações realizadas em módulos de permeação para melhoria na hidrodinâmica.....	26
2.4.3. Promoção de turbulência em módulos de fibra oca.....	28
2.5. <i>Proposta de um módulo de permeação híbrido</i> .....	35
<b>3.Determinação do coeficiente de transferência de massa via Método eletroquímico</b> .....	39
3.1. <i>Fundamentação teórica</i> .....	39
3.2. <i>Trabalhos relacionados</i> .....	42
3.3. <i>Materiais e Métodos</i> .....	45
3.3.1. Metodologia de medição.....	45
3.3.2. Eletrodos de níquel.....	47
3.3.3. Membranas do tipo fibra oca.....	49
3.3.4. Sistema de medição.....	50
3.4. <i>Resultados e discussões</i> .....	53
3.4.1. Densidade de empacotamento e regime de escoamento.....	53
3.4.2. Avaliação do desempenho do módulo longitudinal.....	55
3.4.2.1. <i>Eletrodos de níquel</i> .....	55
3.4.2.2. <i>Influência da densidade de empacotamento e do regime de escoamento no coeficiente de transferência de massa</i> .....	58
3.4.3. Módulo híbrido.....	60
	viii

3.4.3.1. Eletrodos de níquel.....	60
3.4.3.2. Influência da densidade de empacotamento e do regime de escoamento no coeficiente de transferência de massa.....	61
3.4.4. Módulo longitudinal e híbrido – barra de níquel.....	62
3.5. Conclusões.....	64
<b>4.Caracterização dos módulos de permeação por fluidodinâmica computacional (CFD).....</b>	<b>65</b>
4.1. Introdução.....	65
4.2. Aplicações das simulações através de CFD nos PSM.....	66
4.3. Modelagem e condição de simulação.....	71
4.4. Resultados e discussões.....	73
4.4.1. Especificação da geometria e malha gerada.....	73
4.4.2. Análise da convergência no regime estacionário.....	78
4.4.3. Análise das linhas de corrente.....	79
4.4.4. Determinação do $k_L$ .....	88
4.5. Conclusões.....	94
<b>5.Determinação do coeficiente de transferência de massa via Modelo da camada gel.....</b>	<b>95</b>
5.1. Fundamentação teórica.....	95
5.2. Trabalhos relacionados.....	99
5.3. Materiais e métodos.....	103
5.3.1. Membranas do tipo fibra oca.....	103
5.3.2. Módulos de permeação.....	103
5.3.3. Sistema modelo.....	105
5.3.4. Sistema de microfiltração.....	107
5.4. Resultados e discussões.....	109
5.4.1. Caracterização das membranas do tipo fibra e dos módulos de permeação.....	109
5.4.2. Influência do regime de escoamento e da concentração da alimentação no fluxo permeado.....	110
5.4.3. Teste de longa duração.....	119
5.5. Conclusões.....	121
<b>6.Conclusões e sugestões.....</b>	<b>123</b>
<b>Referências Bibliográficas.....</b>	<b>125</b>
<b>ANEXO.....</b>	<b>135</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 2.1:</b> Processo de microfiltração.....	5
<b>Figura 2.2:</b> Fluxo permeado em função da diferença de pressão através da membrana. Correlação entre parâmetros operacionais e o fluxo permeado, indicando a região controlada pela pressão e pela transferência de massa. Adaptado de CHERYAN, 1998.....	7
<b>Figura 2.3:</b> Modos de operação dos sistemas de microfiltração: (a) filtração frontal (“ <i>dead end filtration</i> ”); (b) filtração tangencial (“ <i>cross flow filtration</i> ”). Adaptado de HABERT <i>et al.</i> , 2006.....	8
<b>Figura 2.4:</b> Queda do fluxo permeado com o tempo a uma $\Delta P$ constante. Adaptado de BAKER, 2006.....	9
<b>Figura 2.5:</b> Perfil de velocidade de um fluido em um canal. Camada estagnada entre a superfície da membrana e o seio da solução. Adaptado de BAKER, 2004.....	10
<b>Figura 2.6:</b> Região polarizada próxima à superfície da membrana. Adaptado de BAKER, 2006.....	11
<b>Figura 2.7:</b> Fluxo permeado em função da pressão aplicada. Região de fluxo constante – fluxo limite. Adaptado de BAKER, 2006.....	12
<b>Figura 2.8:</b> Tipos de incrustações. Adaptado de HABERT <i>et al.</i> , 2006.....	14
<b>Figura 2.9:</b> Métodos utilizados para redução da polarização de concentração e incrustações. Adaptado de BELFORT <i>et al.</i> , 1994.....	15
<b>Figura 2.10:</b> Mecanismo de permeação. (a) membranas porosas e (b) membranas densas. Adaptado de BAKER, 2004.....	16
<b>Figura 2.11:</b> Resistências à transferência de massa. Efeito da polarização de concentração e das incrustações. Adaptado de HABERT <i>et al.</i> , 2006.....	18
<b>Figura 2.12:</b> (a) Módulos placa-quadro e (b) seção transversal do módulo. Adaptado de BAKER (2004).....	21
<b>Figura 2.13:</b> (a) Módulo espiral e (b) seção transversal do módulo. Adaptado de BAKER (2004).....	22
<b>Figura 2.14:</b> Módulo de membrana tubular.....	22
<b>Figura 2.15:</b> Módulo de fibra oca. (a) alimentação externa as fibras e (b) alimentação interna as fibras. Adaptado de BAKER (2004).....	23

<b>Figura 2.16:</b> Módulo rotatório. Adaptado de CHERYAN (1998).....	24
<b>Figura 2.17:</b> Módulo rotatório em placas planas. Adaptado de CHERYAN (1998).....	25
<b>Figura 2.18:</b> Escoamento sobre pratos corrugados. Adaptado de VAN DER WALL e RACZ (1989).....	28
<b>Figura 2.19:</b> Módulo transversal. Adaptado de FUTSELAAR (1993).....	29
<b>Figura 2.20:</b> Tecido de membrana de fibra oca. Adaptado de LI <i>et al.</i> (2004).....	29
<b>Figura 2.21:</b> Módulo transversal com tecido de fibra oca. Adaptado de LI <i>et al.</i> (2004).....	30
<b>Figura 2.22:</b> (a) Módulo helicoidal e (b) seção transversal do módulo helicoidal.....	31
<b>Figura 2.23:</b> Módulo helicoidal. Adaptado de BELFORT (2001).....	32
<b>Figura 2.24:</b> Módulo que utilizam vórtices de Dean – Configurações: (a) linear, (b) tecido de fibra oca, (c) senoidal e (d) helicoidal. GHOGOMU <i>et al.</i> , 2001.....	34
<b>Figura 2.25:</b> Formação de vórtices no interior do hidrociclone. Adaptado de SOCCOL (2003).....	35
<b>Figura 2.26:</b> Módulo híbrido. Membranas de fibra oca dispostas na região central.....	36
<b>Figura 2.27:</b> Módulo híbrido. Dimensões geométricas.....	36
<b>Figura 2.28:</b> Linhas de corrente no interior do hidrociclone. Adaptado de RICHARDSON <i>et al.</i> (2002).....	37
<b>Figura 2.29:</b> Módulo longitudinal. (a) seção transversal do módulo e (b) fibras dispostas longitudinalmente no interior do módulo.FRANÇA NETA (2005).....	38
<b>Figura 2.30:</b> Módulo longitudinal. Dimensões geométricas.....	38
<b>Figura 3.1:</b> Corrente limite versus tensão aplicada. Valor constante da corrente é denominado de corrente limite. Adaptado de FUTSELAAR, 1993.....	41
<b>Figura 3.2:</b> Configuração do espaçador disposto entre as membranas planas em módulos espirais. Adaptado de LI <i>et al.</i> , 2002.....	42

<b>Figura 3.3:</b> Modificação na geometria do espaçador. Adaptado de LI <i>et al.</i> , 2005.....	43
<b>Figura 3.4:</b> Reação eletroquímica na superfície do catodo. Transformação do ferricianeto de potássio ( $K_3Fe(CN)_6$ ) a ferrocianeto de potássio ( $K_4Fe(CN)_6$ ). Processo difusivo próximo a superfície do catodo do sistema eletrolítico.....	46
<b>Figura 3.5:</b> Eletrodo de níquel. Catodo do sistema eletrolítico. (a) Disposição dos fios de níquel no do catodo, (b) Catodo (CT1 e CH1) e (c) Catodo CT2 e CH2.....	48
<b>Figura 3.6:</b> Folha de níquel em conformação espiralada com área de 112 cm <sup>2</sup> . Anodo do sistema eletrolítico.....	49
<b>Figura 3.7:</b> Feixe de membranas microporosas de geometria cilíndrica do tipo fibra oca.....	49
<b>Figura 3.8:</b> Feixes contendo fio de níquel eletrolítico e membranas de fibra oca. (1) $DE = 500 \text{ m}^2/\text{m}^3$ , (2) $DE = 1.000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ , $DE = 1.500 \text{ m}^2/\text{m}^3$ .....	50
<b>Figura 3.9:</b> Fluxograma do sistema de medição – Configuração tubular: (1) tanque de alimentação, (2) bomba centrífuga, (3) e (5) manômetros (4) catodo, (6) rotâmetro, (7) by-pass, (8) anodo, (9) fonte de alimentação.....	51
<b>Figura 3.10:</b> Fluxograma do sistema de medição – Configuração hidrociclone: (1) tanque de alimentação, (2) bomba centrífuga, (3) e (5) manômetros, catodo, (4) catodo, (6) rotâmetro, (7) by-pass, (8) anodo, (9) fonte de alimentação.....	51
<b>Figura 3.11:</b> Influência do número de Reynolds na densidade de corrente. Módulo contendo apenas fios de níquel.....	55
<b>Figura 3.12:</b> Influência do posicionamento do fio no interior do módulo na densidade de corrente medida. Medidas efetuadas a um $Re = 670$ .....	56
<b>Figura 3.13:</b> Redução da área do eletrodo exposta dentro do módulo de permeação. $A1=3,14 \text{ cm}^2$ , $A2= 2,20 \text{ cm}^2$ e $A3=1,26 \text{ cm}^2$ .....	57
<b>Figura 3.14:</b> Variação do coeficiente de transferência de massa com a diminuição da área do eletrodo para um módulo contendo fio de níquel.....	58
<b>Figura 3.15:</b> Influência da densidade de empacotamento no coeficiente de transferência de massa. Fios de níquel e membranas de fibra oca.....	59
<b>Figura 3.16:</b> Influência do regime de escoamento no coeficiente de transferência de massa ( $k_L$ ). Comparação entre o módulo híbrido e o longitudinal.....	61

<b>Figura 3.17:</b> Influência do regime de escoamento e da densidade de empacotamento no coeficiente de transferência de massa ( $k_L$ ).....	62
<b>Figura 3.18:</b> Influência do regime de escoamento no coeficiente de transferência de massa ( $k_L$ ). Comparação entre o módulo híbrido e o longitudinal para os eletrodos CL2 e CH2.....	63
<b>Figura 4.1:</b> Configuração convencional de espaçadores comerciais. Adaptado de Li <i>et al.</i> , (2002).....	67
<b>Figura 4.2:</b> Configuração dos filamentos utilizados no estudo. (a) único filamento adjacente a parede, (b) único filamento no centro do canal de escoamento, (c) filamentos próximo a superfície, (d) filamentos opostos e (e) filamentos no centro do canal. Adaptado de SCHWINGE <i>et al.</i> , (2002).....	68
<b>Figura 4.3:</b> Espaçador: (a) Características geométricas do espaçador e (b) domínio computacional. Adaptado de Li <i>et al.</i> (2002).....	69
<b>Figura 4.4:</b> Configurações geradas: (a) módulo longitudinal e (b) módulo híbrido.....	74
<b>Figura 4.5:</b> Malha gerada para a configuração longitudinal – ML1. (a) detalhe da região inferior do módulo e (b) seção transversal do módulo, região central.....	75
<b>Figura 4.6:</b> Malha gerada para a configuração híbrida - MH1. (a) Detalhe da parte superior do módulo e (b) seção transversal do módulo, região central.....	75
<b>Figura 4.7:</b> Malha gerada para a configuração longitudinal – ML2. (a) detalhe da região inferior do módulo, (b) detalhe da região próxima a superfície do eletrodo, (c) prismas próximos a superfície do eletrodo e (d) seção transversal do módulo, região central.....	76
<b>Figura 4.8:</b> Malha gerada para a configuração longitudinal – ML3. (a) detalhe da região inferior do módulo, (b) detalhe da região próxima a superfície do eletrodo, (c) prismas próximos a superfície do eletrodo e (d) seção transversal do módulo, região central.....	77
<b>Figura 4.9:</b> Perfis de velocidade gerados para malha ML1. SSG e Reynolds igual a 500. (a) perfil de velocidade em uma seção longitudinal ao escoamento, (b) perfil de velocidade para as extremidades e região central do módulo e (c) Perfil de velocidade representado por linhas de corrente.....	80
<b>Figura 4.10:</b> Perfis de velocidade gerados para malha MH1. SSG e Reynolds igual a 500. (a) perfil de velocidade em uma seção do módulo híbrido, (b) perfil de velocidade representado por linhas de corrente e (c) perfil de velocidade para as extremidades e região central do módulo.....	81

<b>Figura 4.11:</b> Perfis de velocidade gerados para malha MH1. SSG e Reynolds igual a 500 no módulo híbrido. (a) perfil de velocidade representado por vetores e (b) perfil de velocidade para as extremidades e região central do módulo.....	82
<b>Figura 4.12:</b> Perfil de velocidade gerados para malha ML2. BSL e Reynolds igual a 3.000.....	83
<b>Figura 4.13:</b> Perfil de velocidade para malha ML2. BSL e Reynolds igual a 3.000. (a) perfil de velocidade para três seções transversais ao escoamento e (b) perfil de velocidade representado por linhas de corrente.....	84
<b>Figura 4.14:</b> Perfil de velocidade gerados para malha ML2. BSL e Reynolds igual a 500. (a) perfil longitudinal ao longo do escoamento e (b) perfil de velocidade em três seções transversais equidistantes.....	85
<b>Figura 4.15:</b> Linhas de corrente para malha ML2. BSL e Reynolds igual a 500.....	86
<b>Figura 4.16:</b> Campo de velocidade gerados para malha ML3. BSL e Reynolds igual a 3.000. (a) perfil de velocidade ao longo do escoamento e (b) perfil de velocidade em três seções transversais equidistantes.....	87
<b>Figura 4.17:</b> Perfil de velocidade para malha ML3. BSL e Reynolds igual a 3.000. Perfil de velocidade representado por linhas de corrente.....	88
<b>Figura 4.18:</b> Perfil de concentração para a região transversal central do eletrodo para o modelo BSL para a malha ML2 a um Reynolds de 3.000. (a) seção transversal do eletrodo e (b) camada de prisma próxima a camada limite.....	90
<b>Figura 4.19:</b> Perfil de concentração para a região transversal central do eletrodo para o modelo BSL para a malha ML3 a um Reynolds de 3.000. (a) seção transversal do eletrodo e (b) camada de prisma próxima a camada limite.....	91
<b>Figura 4.20:</b> Coeficiente de transferência de massa em função do número de Reynolds.....	92
<b>Figura 4.21:</b> Coeficiente de transferência de massa local. (a) região de entrada do fluido no módulo e (b) região posterior do módulo.....	93
<b>Figura 5.1:</b> Formação da camada gel próximo à superfície da membrana. Adaptado de BAKER (2004).....	96
<b>Figura 5.2:</b> Aumento da espessura da camada gel com o aumento da pressão de operação. $P_1 < P_2 < P_3 < P_4$ . Adaptado de BAKER (2006).....	97
<b>Figura 5.3:</b> Fluxo permeado versus a concentração da solução. Determinação da concentração gel e do coeficiente de transferência de massa.....	98

<b>Figura 5.4:</b> Distribuição do tamanho de partículas da bentonita.....	106
<b>Figura 5.5:</b> Curva de calibração para a suspensão contendo levedura.....	107
<b>Figura 5.6:</b> Curva de calibração para a suspensão contendo bentonita.....	107
<b>Figura 5.7:</b> Sistema de microfiltração com escoamento tangencial. (1) tanque de alimentação, (2) bomba centrífuga, (3) trocador de calor, (4) termômetro, (5 e 8) manômetros, (6) módulo de permeação, (7) rotâmetro da linha do permeado (11 e 13) rotômetros da linha do concentrado, (9) válvula para pressurização e (10 e 12) válvula <i>on-off</i> .....	108
<b>Figura 5.8:</b> Fotomicrografia da membrana de fibra oca. (a) seção transversal, (b) detalhe da seção transversal, (c) superfície e (d) detalhe da superfície.....	109
<b>Figura 5.9:</b> Fluxo permeado em função da pressão de operação. Influência da concentração da levedura na alimentação. $Re=3.000$ . Módulo longitudinal.....	111
<b>Figura 5.10:</b> Fluxo permeado em função da pressão de operação. Influência da concentração da levedura na alimentação. $Re=500$ . Módulo longitudinal.....	111
<b>Figura 5.11:</b> Fluxo permeado em função da pressão de operação. Influência da concentração da bentonita na alimentação $Re=3.000$ . Módulo longitudinal..	111
<b>Figura 5.12:</b> Fluxo permeado em função da pressão de operação. Influência da concentração da bentonita na alimentação. $Re=500$ . Módulo longitudinal....	111
<b>Figura 5.13:</b> Fluxo permeado em função da pressão de operação. Influência da concentração da levedura na alimentação. $Re=3.000$ . Módulo híbrido.....	112
<b>Figura 5.14:</b> Fluxo permeado em função da pressão de operação. Influência da concentração da levedura na alimentação. $Re=500$ . Módulo híbrido.....	112
<b>Figura 5.15:</b> Fluxo permeado em função da pressão de operação. Influência da concentração da bentonita na alimentação. $Re=3.000$ . Módulo híbrido.....	112
<b>Figura 5.16:</b> Fluxo permeado em função da pressão de operação. Influência da concentração da bentonita na alimentação. $Re=500$ . Módulo híbrido.....	112
<b>Figura 5.17:</b> Fluxo limite em função do logaritmo da concentração da levedura. Influência do regime de escoamento para densidade de empacotamento de $500 \text{ m}^2/\text{m}^3$ . Módulo longitudinal.....	114
<b>Figura 5.18:</b> Fluxo limite em função do logaritmo da concentração da bentonita. Influência do regime de escoamento para densidade de empacotamento de $500 \text{ m}^2/\text{m}^3$ . Módulo longitudinal.....	114
<b>Figura 5.19:</b> Fluxo limite em função do logaritmo da concentração da levedura. Influência do regime de escoamento para densidade de empacotamento de $1.000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ . Módulo longitudinal.....	114

<b>Figura 5.20:</b> Fluxo limite em função do logaritmo da concentração da bentonita. Influência do regime de escoamento para densidade de empacotamento de 1.000 m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> . Módulo longitudinal.....	114
<b>Figura 5.21:</b> Fluxo limite em função do logaritmo da concentração da levedura. Influência do regime de escoamento para densidade de empacotamento de 1.500 m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> . Módulo longitudinal.....	115
<b>Figura 5.22:</b> Fluxo limite em função do logaritmo da concentração da bentonita. Influência do regime de escoamento para densidade de empacotamento de 1.500 m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> . Módulo longitudinal.....	115
<b>Figura 5.23:</b> Fluxo limite em função do logaritmo da concentração da levedura. Influência do regime de escoamento para densidade de empacotamento de 500 m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> . Módulo híbrido.....	115
<b>Figura 5.24:</b> Fluxo limite em função do logaritmo da concentração da bentonita. Influência do regime de escoamento para densidade de empacotamento de 500 m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> . Módulo híbrido.....	115
<b>Figura 5.25:</b> Fluxo limite em função do logaritmo da concentração da levedura. Influência do regime de escoamento para densidade de empacotamento de 1.000 m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> . Módulo híbrido.....	116
<b>Figura 5.26:</b> Fluxo limite em função do ln da concentração da bentonita. Influência do regime de escoamento e da densidade de empacotamento de 1.000 m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> . Módulo híbrido.....	116
<b>Figura 5.27:</b> Fluxo limite em função do ln da concentração da levedura. Influência do regime de escoamento e da densidade de empacotamento de 1.500 m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> . Módulo híbrido.....	116
<b>Figura 5.28:</b> Fluxo limite em função do logaritmo da concentração da bentonita. Influência do regime de escoamento para densidade de empacotamento de 1.500 m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> . Módulo híbrido.....	116
<b>Figura 5.29:</b> Fluxo permeado em função do tempo de operação.....	119
<b>Figura 5.30:</b> Módulo híbrido. Isolamento da região estagnada.....	120
<b>Figura 5.31:</b> Fluxo permeado em função do tempo. Comparação do módulo híbrido com e sem o isolamento da região estagnada.....	120
<b>Figura 5.32:</b> Concentração da suspensão de bentonita na região inferior do módulo híbrido com o tempo. Comparação do módulo híbrido com e sem o isolamento da região estagnada.....	121

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 3.1:</b> Concentrações utilizadas para o par redox ferricianeto de potássio/ferrocianeto de potássio e hidróxido de potássio como eletrólito não reativo.....	46
<b>Tabela 3.2:</b> Diâmetro hidráulico e vazão de alimentação para cada módulo. Reynolds variando de 500 a 5.000.....	54
<b>Tabela 3.3:</b> Vazão de alimentação do módulo de permeação no módulo híbrido.....	54
<b>Tabela 3.4:</b> Número de Sherwood obtido experimentalmente ( $Sh_e$ ) em comparação com o número de Sherwood obtido a partir de correlação matemática ( $Sh_{cm}$ ).....	60
<b>Tabela 3.5:</b> Valores do coeficiente de transferência de massa ( $k_L$ ) para o módulo longitudinal e híbrido seguido de seu desvio padrão.....	63
<b>Tabela 4.1:</b> Dimensões das configurações analisadas.....	73
<b>Tabela 4.2:</b> Convergência (X) dos modelos nas simulações empregadas para as malhas ML1 e MH1.....	78
<b>Tabela 4.3:</b> Valores do coeficiente de transferência de massa médio $k_L$ (m/s)....	920
<b>Tabela 5.1:</b> Valores experimentais obtidos para o coeficiente de transferência de massa e concentração gel.....	118

## ***NOMENCLATURA***

$A_e$	Área do eletrodo ( $m^2$ )
$A_u$	Área útil transversal do módulo ( $m^2$ )
$A_{if}$	Área útil transversal das fibras ( $m^2$ )
$A_{tm}$	Área transversal do módulo ( $m^2$ )
$b$	Passo (-)
$c$	Concentração do soluto no seio da solução (kg/L)
$C_{b,i}$	Concentração da espécie $i$ no seio da solução (mol/L)
$C_i$	Concentração da espécie $i$ (mol/L)
$C_m$	Concentração do soluto na superfície da membrana (kg/L)
$C_{gel}$	Concentração gel (kg/L)
$C_p$	Concentração do soluto no permeado (kg/L)
$C_s$	Concentração do soluto no seio da solução (kg/L)
$C_{s,i}$	Concentração da espécie $i$ na superfície do eletrodo (mol/L)
CFD	Fluidodinâmica computacional
$D$	Coefficiente de difusão do soluto ( $m^2/s$ )
DE	Densidade de empacotamento ( $m^2/m^3$ )
$D_c$	Diâmetro da região cilíndrica do hidrociclone (m)
$D_e$	Número de Dean (-)
$D_e'$	Número de Dean efetivo(-)
$D_i$	Coefficiente de difusão da espécie $i$ ( $m^2/s$ )
$dc/dx$	Gradiente de concentração
$d_c$	diâmetro da curvatura (m)
$d_c'$	Diâmetro efetivo da curvatura (m)
$d_h$	Diâmetro hidráulico (m)
$d_i$	Diâmetro interno (m)
$F$	Constante de Faraday (A.s/mol)
$I_i$	Corrente (A)
$I_{lim}$	Corrente limite (A)
$J_i$	Fluxo das espécies ( $mol/sm^2$ )
$J_{lim}$	Fluxo limite ( $L/h.m^2$ )
$J_v$	Fluxo volumétrico do permeado ( $L/h.m^2$ )
$k_L$	Coefficiente de transferência de massa na fase líquida (m/s)
$L$	Comprimento do canal do módulo (m)

$L_p$	Coeficiente de permeabilidade hidráulica da membrana (L/h.m <sup>2</sup> .bar)
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MF	Microfiltração
$n_i$	Equivale ao número de elétrons por mol (-)
PSM	Processo de Separação por Membrana
Q	Vazão (m <sup>3</sup> /h)
R	Constante universal dos gases (J/molK)
$R_a$	Resistência por adsorção de soluto (m <sup>-1</sup> )
$R_b$	Resistência por bloqueio de poros (m <sup>-1</sup> )
$R_{cp}$	Resistência pela camada polarizada (m <sup>-1</sup> )
Re	Número de Reynolds (-)
$R_g$	Resistência pela camada gel (m <sup>-1</sup> )
$R_m$	Resistência da membrana (m <sup>-1</sup> )
$R_t$	Resistência total a permeação (m <sup>-1</sup> )
$S_c$	Número de Schmidt (-)
$S_h$	Número de Sherwood (-)
r	Raio médio dos poros da membrana (m)
T	Temperatura (K)
UF	Ultrafiltração
$u_c$	velocidade média do fluido na região cilíndrica do hidrociclone (m)
VD	Vórtices de Dean (-)
$\Delta P$	Diferença de pressão através da membrana (bar)
$\Delta z$	Espessura da membrana (m)
$\nabla\phi$	Gradiente de potencial elétrico
$\delta$	Espessura da camada polarizada (m)
$\varepsilon$	Porosidade da membrana próxima a sua superfície
$\gamma$	Viscosidade cinemática do fluido
$\eta_p$	Viscosidade do fluido permeado (Pa.s)
$\tau$	Tortuosidade dos poros
$v$	Velocidade do fluido (m/s)
$\rho_f$	Massa específica do fluido (Kg/m <sup>3</sup> )

## CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

No final da década de cinquenta e começo da de sessenta, diversos estudos demonstraram pela primeira vez a viabilidade técnica e econômica dos processos de separação por membrana (PSM) para dessalinização de água por osmose inversa. Em particular, as membranas anisotrópicas desenvolvidas por Loeb e Sourirajan possibilitaram um grande aumento no fluxo permeado, mantendo a seletividade da membrana, possibilitando a comercialização do processo em larga escala (HABERT *et al.*, 2006, LONSDALE, 1982).

Os PSM apresentam vantagens como economia de energia, alta seletividade, separação de termolábeis e simplicidade operacional. Atualmente, os PSM são aplicados para o tratamento de água e efluentes, concentração e purificação de bebidas na indústria alimentícia, purificação de fármacos, hemodiálise e oxigenação do sangue, dentre outras inúmeras aplicações.

O processo de microfiltração (MF), um dos primeiros a ser comercializado entre os PSM, vêm encontrado nichos de mercado tanto na substituição de filtros convencionais, como em aplicações que necessitem a remoção absoluta de particulados e microorganismos. Este processo tem sido empregado para concentrar, fracionar e purificar soluções particuladas diluídas ou dispersões coloidais. A primeira grande aplicação do processo de microfiltração foi durante a Segunda Guerra Mundial para obtenção de água potável (BAKER, 2004). Em trabalho publicado por LONSDALE (1982) no início da década de 1980, o mercado global de venda de membranas para os diversos tipos de PSM girava em torno dos 500 milhões de dólares. O que se pode observar nas duas últimas décadas é um crescente mercado de aplicação desse tipo de processo, segundo relatório do BCC Research (2006), o mercado global para membranas de microfiltração utilizadas apenas para separação de líquidos foi estimado em torno de 792 milhões de dólares em 2005. A meta de crescimento do mercado para o setor de separação de líquidos deve atingir a casa dos 3,0 bilhões de dólares em 2013 (Membrane Technology, 2009a). Segundo o artigo publicado no Membrane Technology (2009b), o Brasil apresenta um dos mercados mais dinâmicos e em constante

crescimento na aplicação dos PSM e o maior nicho no emprego desses processos se encontra na área de tratamento de águas e efluentes.

Dentre os principais motivos para o crescimento deste mercado, deve-se considerar a necessidade do aumento da competitividade por parte das indústrias, levando a substituição de processos convencionais por processos mais eficientes e compactos, assim como o crescente rigor no controle ambiental, levando a redução na emissão de efluentes e na captação de água. Neste panorama, os processos de microfiltração (MF) e ultrafiltração (UF) têm sido amplamente implementados no tratamento de efluentes, no processamento de bebidas (FRANÇA NETA, 2005) e alimentos, na purificação de água e em muitas outras aplicações.

Os processos de MF e UF permitem a permeação do solvente e retêm os solutos de elevada massa molar, colóides, microorganismos ou partículas finas suspensas. A característica comum dessas espécies é sua baixa mobilidade no meio fluido, tornando as forças de arraste viscoso predominantes. A consequência direta é o aumento da concentração dessas espécies próximo à superfície da membrana, definindo uma camada polarizada, propícia à deposição e formação de incrustações.

Desta forma, apesar do vasto campo de aplicação dos processos de MF e UF, as limitações inerentes a tais processos e o observado desconhecimento da tecnologia por parte do usuário em potencial, têm dificultado sua implementação mais intensiva. A ausência de conhecimento desta tecnologia resulta em escolhas equivocadas da configuração de módulos de permeação, e na operação inadequada dos sistemas de separação por membranas, resultando na perda de membranas e elevando os custos operacionais.

Em virtude das limitações inerentes a este processo, um vasto campo para o desenvolvimento de novas pesquisas foi aberto, principalmente no que diz respeito aos novos materiais que compõem a membrana, no controle da distribuição no tamanho de poros na superfície da membrana, no desenvolvimento de novos módulos de permeação, na melhoria das técnicas de limpeza e operação do sistema de separação por membranas (COSTA, 2006, DAVIS, 1992, DRIOLI e ROMANO, 2001, MATSON, 1995, STRATHMAN, 2001). Os resultados obtidos com esses estudos possibilitaram novas gerações de membranas e sistemas de permeação mais eficientes com menos gastos

energéticos, fazendo dessa forma com que os PSM se tornassem mais competitivos no mercado.

No campo do desenvolvimento dos módulos de permeação, observa-se que nas décadas de 1960 e 1970, o desenvolvimento desses módulos era baseado no conceito da tecnologia de filtração convencional e tratava de módulos com membranas planas suportadas, acondicionadas em uma espécie de filtro prensa denominados de módulos placa-quadro. Paralelo ao desenvolvimento desses módulos surgiu os módulos com membranas tubulares. Tanto os módulos tubulares como os placa-quadro ainda são utilizados, mas devido ao seu elevado custo de produção e operacional, outros dois tipos de módulos de permeação surgiram no mercado e foram denominados de módulos espirais (ou espiralados) e de fibra oca (BAKER, 2004).

Os módulos rotatórios surgiram como promissores na redução da polarização de concentração, evitando desta forma a formação de incrustações, por apresentarem um conceito mais elaborado para a hidrodinâmica no interior do módulo. Esta configuração foi tida como pioneira, empregando fluxos secundários, na redução da polarização de concentração. Entretanto, o seu elevado custo de manutenção e problemas no aumento de escala limitou a utilização desta configuração. Como alternativa aos módulos rotatórios foram propostos os módulos helicoidais que utilizam vórtices de Dean para redução da polarização de concentração (BREWSTER *et al.*, 1993, CHUNG *et al.*, 1993a, CHUNG *et al.*, 1993b MALLUBHOTLA e BELFORT, 2001). Outra forma de promover a redução da camada polarizada em módulos de permeação é por meio do uso de promotores de turbulência. Em alguns exemplos a própria membrana, em geral no formato de fibra oca, é utilizada como promotor de turbulência (KNOPS *et al.*, 1992). Os módulos confeccionados utilizando fibras ocas apresentam um grande potencial para a separação de misturas líquidas e gasosas devido a sua elevada área de permeação por unidade de volume e pela eliminação dos custos com o suporte, já que estas são auto suportadas (SHEPHERD, 2000).

Diante do contexto apresentado e do vasto campo de pesquisa para um melhor desempenho dos PSM, o presente trabalho associa o interesse tecnológico com a proposição de uma nova configuração de módulo de permeação utilizando membranas do tipo fibra oca em seu interior. A nova configuração denominada de híbrido explora o escoamento centrífugo em hidrociclones. O campo centrífugo dos hidrociclones poderá

promover uma redução de particulados sobre a superfície da membrana, bem como promover um maior cisalhamento próximo a superfície desta, reduzindo a espessura da camada polarizada e melhorando a transferência de massa. O objetivo geral desta tese é comparar diferentes técnicas para caracterização da transferência de massa em módulos de permeação. Neste trabalho, a ênfase será na utilização de membranas na configuração de fibras ocas, tanto pela sua disponibilidade, como pela experiência acumulada com o seu preparo e caracterização no Laboratório de Processos de Separação com Membranas (PAM) do Programa de Engenharia Química (PEQ) da COPPE/UFRJ onde este trabalho foi desenvolvido.

Com o objetivo de caracterizar o desempenho do módulo híbrido, pretendeu-se determinar o coeficiente de transferência de massa na fase líquida ( $k_L$ ) em seu interior e comparar os resultados obtidos com os de um módulo longitudinal que é amplamente comercializado. Três metodologias foram investigadas: a técnica eletroquímica, o modelo da camada gel e simulação via fluidodinâmica computacional (CFD). A técnica mais adequada servirá como ferramenta para o projeto de desenvolvimento de módulos. Os objetivos específicos estabelecidos foram:

- ✓ verificar a técnica mais adequada para a caracterizar a transferência de massa em módulos de permeação contendo membranas do tipo fibra oca;
- ✓ avaliar a influência do regime de escoamento e da densidade de empacotamento das fibras no interior dos módulos para melhoria do fluxo permeado;
- ✓ avaliar a distribuição do fluido no interior dos módulos em estudo.

A tese desenvolvida será relatada da seguinte forma: no capítulo 2 é apresentada a fundamentação teórica da microfiltração e suas aplicações seguido da descrição e emprego dos módulos convencionais, sendo posteriormente apresentada a proposta do módulo híbrido. No capítulo 3, 4 e 5 são apresentados os valores do  $k_L$  obtidos via técnica eletroquímica, simulação CFD e o modelo da camada gel, respectivamente. No capítulo 6 são apresentadas as conclusões finais e as sugestões para trabalhos futuros.

## CAPÍTULO 2 – MICROFILTRAÇÃO: FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E MÓDULOS DE PERMEAÇÃO

Neste capítulo são apresentados os conceitos teóricos relacionados ao processo de microfiltração, as suas aplicações e limitações associadas à polarização de concentração e a formação de incrustações (“fouling”). A transferência de massa em membranas porosas também é apresentada, discutindo os modelos de resistências e do filme. Em seguida, será apresentada a revisão da literatura sobre os módulos de permeação e as estratégias utilizadas para contornar os problemas relacionados à polarização de concentração e a formação de incrustações mediante a melhoria na hidrodinâmica no interior desses módulos. Ao final do capítulo será apresentado o módulo de permeação proposto neste estudo, bem como as estratégias utilizadas para sua caracterização.

### 2.1 Processo de microfiltração

Os PSM são cada vez mais utilizados na indústria como alternativa aos processos convencionais como a destilação, centrifugação, extração, entre outros (VAN DEN BERG, 1988, DRIOLI e ROMANO, 2001). Dentre os PSM, a microfiltração é um processo que utiliza membranas porosas e o gradiente de pressão como força motriz para a retenção de partículas com diâmetros entre 0,1 e 10  $\mu\text{m}$ , situando-se entre a filtração convencional e a ultrafiltração (BAKER, 2004, HABERT *et al.*; 2006, MULDER, 1996). O líquido que permeia através da membrana é denominado de permeado e a fração retida é denominada de concentrado (Figura 2.1) (MULDER, 1996, SCHNEIDER & TSUTYA, 2001).

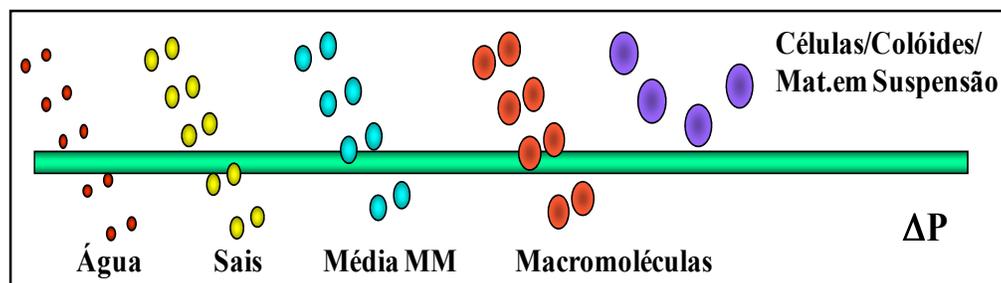


Figura 2.1: Processo de microfiltração.

A primeira grande aplicação da MF foi durante a Segunda Guerra Mundial para obtenção de água potável (BAKER, 2004). Atualmente, a microfiltração é utilizada em vários setores da indústria, como na alimentícia para a clarificação e esterilização de sucos, vinhos e cerveja, ou na farmacêutica para a concentração e esterilização de fármacos (FRANÇA NETA, 2005). Este processo é também utilizado para a purificação de água, tratamento de efluente, separação de emulsões, entre outros tratamentos. Novos campos de aplicação como a biotecnologia e tecnologia biomédica estão sendo investigadas (CHERYAN, 1998, DRIOLI e ROMANO, 2001, MULDER, 1996, RIPPERGER e ALTMANN, 2002).

Na microfiltração os valores da pressão de operação ficam em torno de 0,5 a 2,0 bar. A contribuição da pressão osmótica dos componentes retidos pela membrana neste processo é muito baixa e não significativa. O fluxo de permeado de solvente puro através das membranas de microfiltração pode ser descrito pela Lei de Darcy (BAKER, 2006, CHERYAN, 1998, DAVIS, 1992, EVENBLIJ, 2006, MULDER, 1996) na qual esse fluxo volumétrico ( $J_v$ ) é diretamente proporcional à diferença de pressão aplicada através da membrana:

$$J_v = \frac{\Delta P}{\eta_p R_t}, \quad \text{sendo} \quad L_p = \frac{1}{\eta_p R_t} \quad (2.1)$$

onde  $\Delta P$  é a diferença de pressão através da membrana,  $\eta_p$  é a viscosidade do fluido permeado,  $R_t$  a resistência total a permeação. O termo  $L_p$  que é denominado de coeficiente de permeabilidade hidráulica da membrana, influenciado pelas características morfológicas da membrana e pelas características reológicas do fluido. Este parâmetro é utilizado para avaliar o desempenho da membrana em um determinado processo.

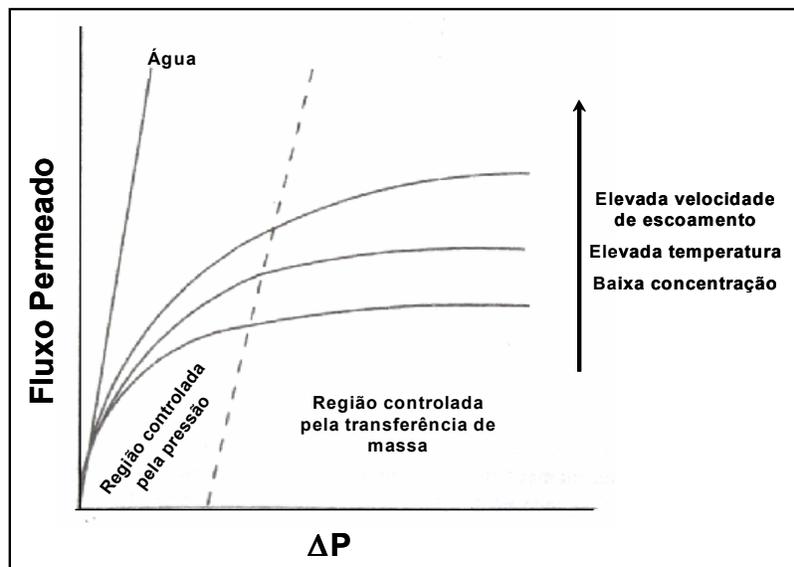
Com a adição do soluto ao solvente e com o aumento da pressão de operação, observa-se um aumento da concentração de soluto próximo à superfície da membrana, gerando um gradiente de concentração na fase líquida. O aumento da pressão de operação resultará apenas no aumento da concentração de soluto próximo à superfície da membrana e da extensão do gradiente de concentração. Em consequência, além do fluxo convectivo do soluto, um fluxo difusivo em sentido contrário é gerado, sendo

quantificado pela lei de Fick, definindo dessa forma o perfil de concentração do soluto na condição de regime estabelecido.

$$c \cdot J_v = -D \frac{dc}{dx} \quad (2.2)$$

onde  $D$  é o coeficiente de difusão do soluto,  $c$  a concentração do soluto no seio da solução e  $dc/dx$  é o gradiente de concentração na direção perpendicular à superfície da membrana.

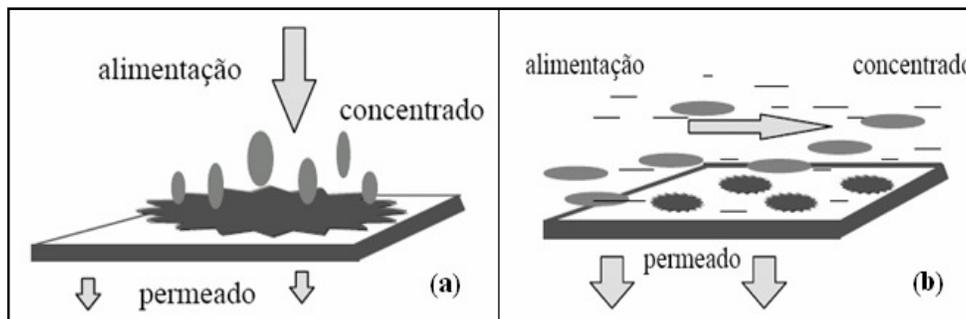
O aumento da diferença de pressão através da membrana propicia o aumento do fluxo convectivo de soluto e de solvente, mas também intensifica o aumento de concentração de soluto próximo a superfície da membrana, criando uma resistência ao escoamento do solvente. De acordo com a Figura 2.2 pode-se observar o aumento do fluxo permeado de solvente na região em que a diferença de pressão através da membrana é baixa. Entretanto, com aumento desta diferença o efeito do aumento da concentração do soluto é predominante, limitando o fluxo permeado do solvente (CHERYAN, 1998). Esta condição é influenciada pela velocidade de escoamento, concentração de soluto na alimentação e pela temperatura. O aumento da concentração do soluto próximo à superfície da membrana é denominado de polarização de concentração.



**Figura 2.2:** Fluxo permeado em função da diferença de pressão através da membrana. Correlação entre parâmetros operacionais e o fluxo permeado, indicando a região controlada pela pressão e pela transferência de massa. Adaptado de CHERYAN, 1998.

A polarização de concentração é intrínseca ao processo de microfiltração e limita o fluxo permeado. Outro fator que reduz o desempenho do processo e sua utilização mais ampla está relacionado à redução do fluxo permeado com o tempo de operação devido à formação de incrustações (“*fouling*”). A formação de incrustação é frequente em processos com membranas e especialmente significativo na microfiltração e ultrafiltração.

Os sistemas de microfiltração podem ser operados de duas formas distintas: a operação com filtração frontal, em que a alimentação é forçada perpendicularmente à superfície da membrana (“*dead end filtration*”) e a operação com filtração tangencial, em que a alimentação escoia paralelamente à superfície da membrana (“*cross flow filtration*”) (Figura 2.3). Em ambas as operações o fluxo permeado é perpendicular à superfície da membrana.



**Figura 2.3:** Modos de operação dos sistemas de microfiltração: (a) filtração frontal (“*dead end filtration*”); (b) filtração tangencial (“*cross flow filtration*”). Adaptado de HABERT *et al.*, 2006.

A retenção dos compostos na microfiltração ocorre de duas formas distintas, ou seja, na superfície (membranas com morfologia anisotrópica) ou no interior dos poros da membrana (membranas com morfologia isotrópica). Na primeira situação, após procedimentos de limpeza, as propriedades originais da membrana podem ser recuperadas. Na outra situação, ocorre a retenção dos solutos, bloqueando os poros e reduzindo a passagem do solvente, o que dificulta a regeneração da membrana.

As membranas de microfiltração podem ser preparadas a partir de um grande número de materiais de composição orgânica (polímeros) ou inorgânica (cerâmicas, metais, vidros). Quanto a sua configuração, elas podem ser planas, tubulares, capilares ou fibra oca. As membranas de microfiltração são caracterizadas quanto ao tamanho de poro, distribuição de tamanho de poros utilizando técnicas como microscopia eletrônica

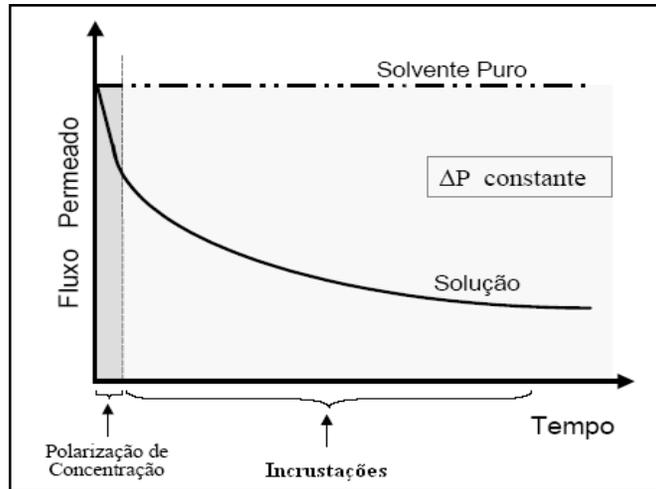
de varredura (MEV), medida do ponto de bolha, porosimetria pelo método da intrusão de mercúrio, adsorção e dessorção de gás, permeabilidade, e por medidas de permeação de gás-líquido (BAKER, 2006, HABERT *et al.*, 2006, MULDER, 1996).

Para um melhor controle do fluxo permeado e melhor desempenho do processo, algumas estratégias devem ser utilizadas para redução da espessura da camada de polarização de concentração e da conseqüente formação de incrustações. Entre estas, pode-se citar o desenvolvimento de novos módulos de permeação para um melhor controle da hidrodinâmica do escoamento da solução no permeador, modificações na superfície da membrana, limpezas periódicas, melhor controle no tamanho e distribuição do tamanho de poros (COSTA, 2006; DAVIS, 1992; HABERT *et al.*, 2006; MATSON, 1995).

## ***2.2 Polarização de concentração e incrustações***

Independentemente do modo operacional (filtração frontal ou tangencial) o efeito de polarização de concentração ocorre devido à seletividade da membrana ao soluto, resultando no aumento da concentração das espécies retidas próximo à superfície da membrana. A polarização de concentração intensifica a formação de incrustações, aumentando o declínio do fluxo de permeado (BAKER, 2004, DAVIS, 1992, HABERT *et al.*, 2006, MATSON, 1995).

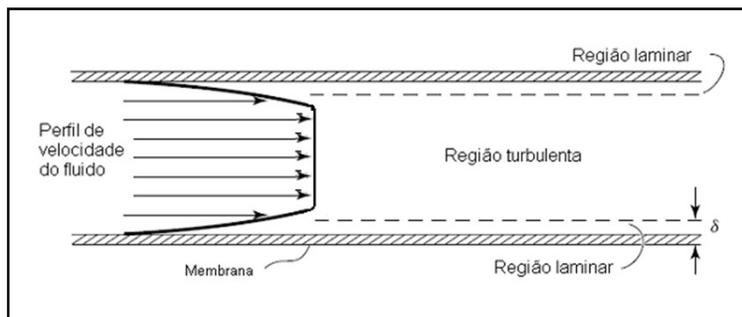
Estes fenômenos são responsáveis pelo decréscimo do fluxo permeado devido à formação de resistências adicionais. A polarização de concentração é um fenômeno reversível e que ocorre nos primeiros minutos de filtração; já a formação de incrustações é um fenômeno irreversível e que ocorre de forma lenta e gradual como esquematizado na Figura 2.4 (KULKARNI *et al.*, 1992, SONG, 1998a).



**Figura 2.4:** Queda do fluxo permeado com o tempo a uma  $\Delta P$  constante. Adaptado de BAKER, 2006.

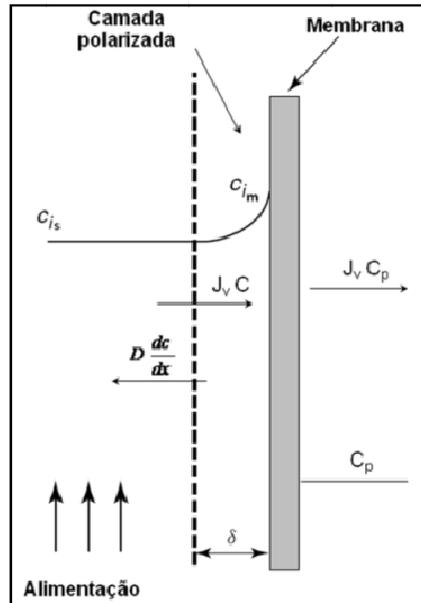
O aumento da concentração do soluto próximo a superfície da membrana pode ser descrito de duas formas distintas. A primeira é através da teoria da formação da torta e a segunda pela teoria do filme. Os modelos relacionados com a teoria da formação da torta admitem que a concentração da camada de soluto próxima a superfície permanece constante e a espessura da camada de torta é dependente do volume permeado (VAN DEN BERG, 1988). Este modelo se aplica para a filtração frontal e foge ao escopo deste trabalho.

A segunda aproximação para a descrição da polarização de concentração é através da consideração da presença de uma camada estagnada entre a superfície da membrana e o seio da solução. Apesar de haver escoamento nesta região, o regime é laminar e o cisalhamento do fluido próximo à superfície da membrana é praticamente inexistente (BAKER, 2004). A Figura 2.5 ilustra o perfil de velocidades dentro de um canal, indicando a espessura da região considerada estagnada.



**Figura 2.5:** Perfil de velocidade de um fluido em um canal. Camada estagnada entre a superfície da membrana e o seio da solução. Adaptado de BAKER, 2004.

A teoria do filme admite que durante um processo de filtração a concentração de soluto na interface membrana/solução aumenta gradualmente atingindo o regime permanente conforme descrito acima e como representado na Figura 2.6 (BAKER, 2006, CHERYAN, 1998, HABERT *et al.*, 2006, MULDER, 1995, VAN DEN BERG, 1988).



**Figura 2.6:** Região polarizada próxima à superfície da membrana. Adaptado de BAKER, 2006.

O perfil de concentração próximo à superfície a membrana, em condições de regime estabelecido, pode ser obtido a partir do balanço de massa na camada polarizada:

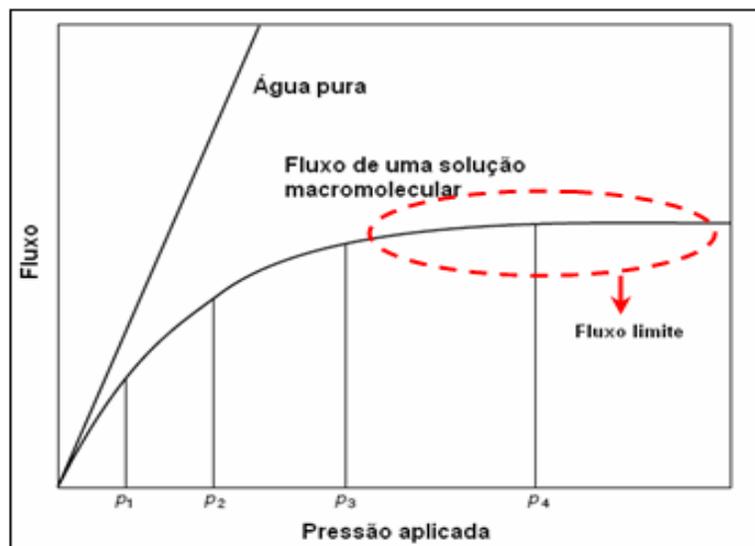
$$J_v c + D \frac{dc}{dx} = J_v C_p \quad (2.3)$$

Aplicando as condições de contorno na região adjacente à superfície da membrana,  $x = 0 \rightarrow c = C_m$ , e na região em que a concentração não difere do seio da alimentação,  $x = \delta \rightarrow c = C_s$ , e integrando a Equação 2.3 resulta na equação do modelo do filme:

$$J_v = \frac{D}{\delta} \ln \left( \frac{C_m - C_p}{C_s - C_p} \right) \quad \text{onde} \quad k_L = \frac{D}{\delta} \quad (2.4)$$

onde  $D$  é o coeficiente de difusão do soluto no solvente;  $\delta$  a espessura da camada polarizada e  $k_L$  o coeficiente de transferência de massa,  $C_m$  a concentração do soluto na superfície da membrana,  $C_s$  concentração do soluto no seio da solução e  $C_p$  concentração do soluto no permeado.

Na Figura 2.7 o fluxo permeado, em condição de regime estabelecido, é representado em função da diferença de pressão aplicada através da membrana. Inicialmente, observa-se que com o aumento da diferença de pressão ocorre um aumento do fluxo permeado e a partir de um determinado valor da pressão atinge um fluxo constante. Nessa condição, o fluxo permeado é independente da pressão de operação aplicada. Isto ocorre devido à polarização de concentração, que aumenta a resistência ao transporte e compensa o aumento na força motriz. Este valor constante do fluxo permeado é denominado de fluxo limite (BAKER, 2004; MULDER, 1995).



**Figura 2.7:** Fluxo permeado em função da pressão aplicada. Região de fluxo constante – fluxo limite. Adaptado de BAKER, 2006.

O aumento ou diminuição do fluxo limite é dependente da concentração da alimentação e do coeficiente de transferência de massa ( $k_L$ ). O fluxo limite aumenta com a redução da concentração da alimentação e com aumento do  $k_L$ . Caso não haja variação da temperatura e no coeficiente de difusão do soluto com a concentração, o valor do  $k_L$  é dependente da espessura da camada polarizada, podendo ser alterado com artifícios hidrodinâmicos. A redução da espessura da camada polarizada eleva os valores de  $k_L$  e, conseqüentemente, os valores do fluxo limite.

Os processos de MF e UF devem ser operados em pressões inferiores aquelas que ocasionam o fluxo limite ou, do contrário, apenas resultarão em gastos desnecessários de energia. O valor da pressão relativo ao fluxo limite é dependente do grau de polarização do sistema, da hidrodinâmica, da geometria da membrana e do tipo de soluto em questão (KULKARNI *et al.*, 1992). A operação do sistema de microfiltração com escoamento da alimentação tangencial à superfície da membrana apresenta vantagens no controle da polarização de concentração e na redução da resistência ao transporte, sendo capaz de manter elevados fluxos de permeado por um longo período de operação (DAVIS, 1992, MULDER, 1996).

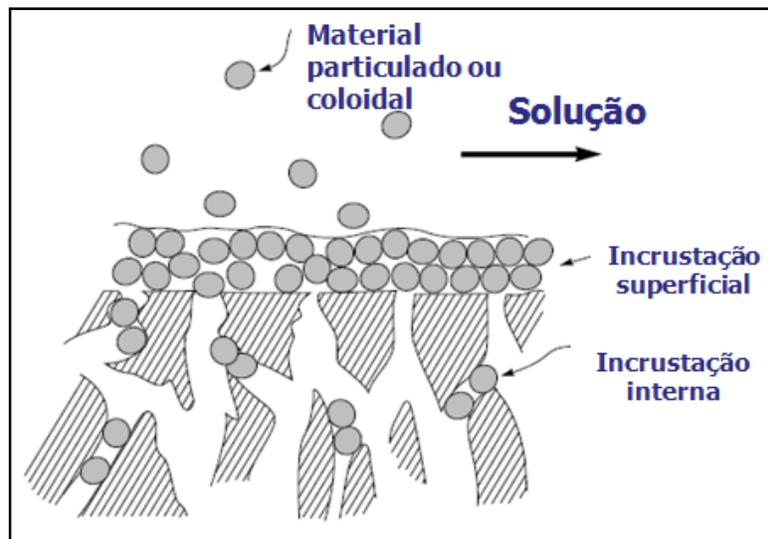
O efeito da polarização de concentração pode ser reduzido de diversas formas, uma das mais simples e eficientes está relacionada com a diminuição da espessura ( $\delta$ ) da camada polarizada. A redução dessa espessura pode ocorrer por meio do aumento da velocidade de escoamento próximo a superfície da membrana, o que pode ser obtido pela geração de escoamentos secundários por meio da modificação da configuração dos módulos de permeação, utilização de escoamento pulsante sobre a superfície da membrana, presença de corrugações em sua superfície, inserção de promotores de turbulência como chicanas, leito fluidizado ou geração de vórtices (BAKER, 2004, BELFORT *et al.*, 1994, MULDER, 1996).

As incrustações podem ser definidas como uma deposição irreversível de partículas, compostos orgânicos e inorgânicos, fragmentos celulares, substâncias poliméricas extracelulares (SPE) e microorganismos, nessas últimas situações são denominados como bioincrustação, que ocorrem na superfície ou no interior dos poros da membrana causando uma contínua redução do fluxo permeado (CHERYAN, 1998, EVENBLIJ, 2006, KULKARNI *et al.*, 1992, SONG, 1998a). Estas incrustações são mais prováveis em membranas de MF e UF devido à presença de poros. Na MF a redução do fluxo permeado pode atingir valores em torno de 80% quando comparado ao fluxo permeado da água pura. Diversos pesquisadores têm estudado o mecanismo de formação de incrustações já que este é o principal empecilho para o emprego mais amplo desses processos em escala industrial (BAKER, 2006, CHERYAN, 1998, MULDER, 1996).

Além da redução no fluxo permeado, as incrustações são responsáveis pelo aumento da perda de carga em módulos de permeação, degradação da membrana,

aumento da rejeição ao soluto e aumento dos gastos energéticos. Em certas operações a formação de incrustação chega a inviabilizar o emprego dos processos de separação por membranas (BELFORT *et al.*, 1994, COSTA, 2006, DAVIS, 1992).

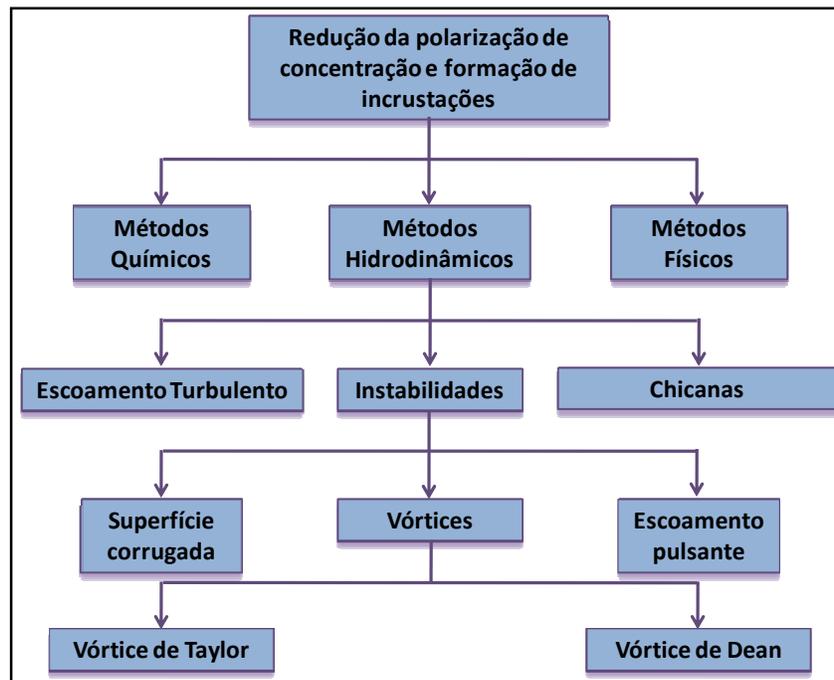
As incrustações podem ser formadas via deposição e/ou adsorção (CHERYAN, 1998; COSTA, 2006; EVENBLIJ, 2006; MULDER, 1996) e são intensificadas pela polarização de concentração, podendo ocorrer tanto na superfície como no interior da membrana (Figura 2.8). A agregação e precipitação de material solúvel ou suspenso resultam no bloqueio de poro e aumento da resistência ao transporte (DAVIS, 1992, DUCLOS-ORSELLO *et al.*, 2006). O fenômeno da incrustação é específico de cada aplicação, ou seja, para certa solução as incrustações dependerão de parâmetros físicos e químicos, tais como a concentração da solução de alimentação, temperatura, pH, força iônica, e a escolha do material da membrana.



**Figura 2.8:** Tipos de incrustação. Adaptado de HABERT *et al.*, 2006.

A adsorção das moléculas no interior ou na superfície da membrana ocorre mediante interações físico-químicas com o material da membrana. O bloqueio de poros ocorre devido a uma ação mecânica, podendo ocorrer preferencialmente na superfície de membranas anisotrópicas ou no interior das membranas isotrópicas. A formação da camada relativa à torta de filtração poderá possibilitar concentrações de soluto extremamente elevada, que favorecerá a gelificação da solução próxima à superfície da membrana (BAKER, 2004; BELFORT, 1994; DAVIS, 1992; MATSON, 1995).

A redução da formação das incrustações pode ser obtida de diversas formas: mediante diminuição das interações entre os compostos presentes na alimentação e a membrana, bem como pela modificação de sua composição, pré-tratamento da alimentação, limpeza periódica do sistema de microfiltração ou pela redução da polarização de concentração (BASTAKI, 2001, BAKER, 2006, CHERYAN, 1998, COSTA, 2006, EVENBLIJ, 2006, MULDER, 1996, WINZELER e BELFORT, 1993). A Figura 2.9 apresenta um resumo dos métodos capazes de reduzir a polarização de concentração e a formação de incrustação.

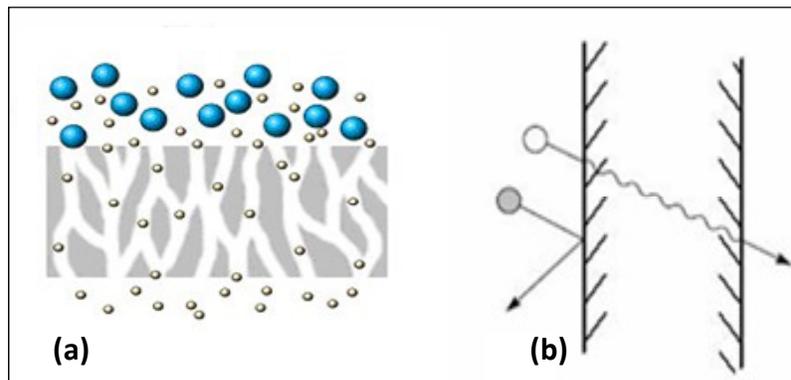


**Figura 2.9:** Métodos utilizados para redução da polarização de concentração e incrustações. Adaptado de BELFORT *et al.*, 1994.

Os métodos químicos resultam na modificação química da superfície da membrana através da inserção de grupos hidrofílicos, irradiação por plasma, entre outros (COSTA, 2006). Os métodos físicos incluem a adição de partículas ou campos elétricos que atraem as partículas causadoras das incrustações; já os métodos hidrodinâmicos utilizam a presença de promotores de turbulência que visam aumentar a taxa de cisalhamento próximo à superfície da membrana, reduzindo a espessura da camada polarizada e desfavorecendo a formação de incrustações (BELFORT *et al.*, 1994).

### 2.3 Transferência de massa em membranas porosas

A propriedade mais importante das membranas em processos de separação é a sua habilidade no controle da permeação de diferentes espécies. Existem dois modelos que descrevem o processo de permeação através de membranas. O primeiro modelo é utilizado para membranas densas e considera o mecanismo de sorção-difusão, enquanto o segundo descreve o escoamento viscoso ou capilar através de membranas porosas (BAKER, 2004) (Figura 2.10).



**Figura 2.10:** Mecanismo de permeação. (a) membranas porosas e (b) membranas densas. Adaptado de BAKER, 2004.

No modelo da sorção-difusão, as espécies permeantes se dissolvem no material da membrana e difundem para uma região de menor concentração. A alimentação é fracionada devido às diferenças de solubilidade e difusão dos compostos e no material da membrana (BAKER, 2004). O modelo sorção-difusão não será aqui abordado.

Em membranas porosas utilizadas para micro e ultrafiltração o escoamento do solvente e de partículas através da membrana ocorre por fluxo convectivo mediante a ação de um gradiente de pressão. Essa situação é similar ao escoamento em capilares e meios porosos e a separação ocorre mediante a exclusão por tamanho dos componentes presentes na alimentação (BAKER, 2004, BELFORT *et al.*, 1994, DAVIS, 1992).

Considerando que a membrana possa ser aproximada por uma matriz com poros cilíndricos, o fluxo de solvente pode ser calculado pela equação de Hagen-Poiseuille para escoamento em tubos, que é representada da seguinte forma:

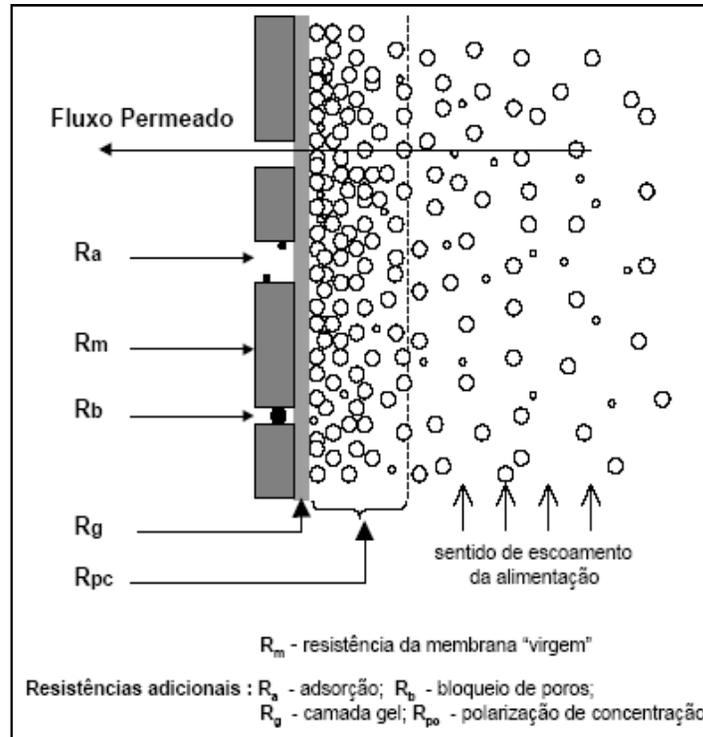
$$J_v = \frac{\varepsilon r^2}{8\eta_p \tau} \frac{\Delta P}{\Delta z} \quad \text{onde} \quad L_p = \frac{\varepsilon r^2}{8\eta_p \tau \Delta z} \quad (2.5)$$

Na equação acima,  $\varepsilon$  representa a porosidade da membrana próxima a sua superfície,  $r$  o raio médio dos poros da membrana,  $\eta_p$  a viscosidade do solvente ou da solução que permeia os poros da membrana,  $\tau$  a tortuosidade dos poros e  $\Delta z$  a espessura da membrana. O coeficiente de permeabilidade hidráulica ( $L_p$ ) indica a facilidade que a membrana oferece a passagem do solvente; já o inverso da permeabilidade é a resistência total ( $R_t$ ) oferecida pela membrana ao transporte como descrito na Equação 2.1.

Vários modelos matemáticos têm sido propostos para descrever o transporte do solvente através da membrana. Dentre eles serão abordados o modelo das resistências em série e o modelo da camada gel. Outro modelo denominado de modelo osmótico não será mencionado no próximo item, em virtude das baixas pressões osmóticas dos componentes retidos no processo de microfiltração.

### 2.3.1 Modelo das resistências em série

A redução do fluxo permeado está relacionada com a diminuição da força motriz e/ou com o aumento da resistência à permeação. Como mencionado no item 2.1, a retenção de solutos resulta no aumento da sua concentração próximo à superfície da membrana, ocasionando uma resistência adicional a permeação do solvente. O modelo das resistências em série considera a presença de resistências relacionadas com o bloqueio de poros ( $R_b$ ), a adsorção de solutos ( $R_a$ ), a presença de uma camada gel ( $R_g$ ), a camada polarizada ( $R_{cp}$ ) e com a membrana ( $R_m$ ). A Figura 2.11 ilustra a presença das diferentes resistências durante o processo de permeação. O modelo do filme, discutido anteriormente, descreve apenas a polarização de concentração.



**Figura 2.11:** Resistências à transferência de massa. Efeito da polarização de concentração e das incrustações. Adaptado de HABERT *et al.*, 2006

Segundo o modelo das resistências em série, o fluxo permeado pode ser descrito da seguinte forma:

$$J_v = \frac{\Delta P}{\eta_p R_t} \quad (2.6)$$

sendo:

$$R_t = R_m + R_a + R_b + R_g + R_{cp} \quad (2.7)$$

onde  $R_T$  é a soma de todas as resistências ao transporte.

Similar ao modelo do filme, a concentração elevada de soluto próxima a superfície da membrana resulta em uma resistência adicional a transferência de massa ( $R_{cp}$ ) e, quando o limite de solubilidade do soluto é atingido, pode propiciar a formação de uma camada gel que caracteriza outra resistência a permeação ( $R_g$ ).

A adsorção de material na superfície da membrana é fortemente dependente do material que a compõe e do tipo do soluto ou de outra espécie dispersa. A formação de

uma resistência associada à adsorção ( $R_a$ ) é iniciada logo que a solução de alimentação entra em contato com a membrana, esta resistência pode ocorrer tanto na superfície quanto interior dos poros da membrana. Independentemente do fenômeno de adsorção, alguns solutos podem depositar-se na entrada dos poros e bloqueá-lo, resultando em uma resistência adicional ao transporte ( $R_b$ ).

As resistências citadas acima são responsáveis pelo decréscimo do fluxo permeado durante um processo com membranas e, desta forma, medidas operacionais devem ser consideradas para evitar o surgimento dessas resistências durante o processo de permeação.

### **2.3.2 Modelo da camada gel**

O modelo da camada gel utiliza o modelo do filme, ou seja, admite uma camada estagnada próxima à superfície da membrana, e considera a possibilidade de ocorrer gelificação devido ao aumento da concentração do soluto ou espécie dispersa retido pela membrana, este modelo será descrito no Capítulo 5.

## ***2.4 Módulos de permeação***

Como discutido anteriormente, entre as principais limitações durante a operação dos PSM estão a polarização de concentração e a formação de incrustações, que levam a redução de fluxo permeado, a seletividade inadequada, a menor duração da membrana e ao aumento dos custos operacionais. Estes efeitos limitantes dependem fortemente da configuração dos módulos de permeação, das condições hidrodinâmicas, e da composição química da membrana (MICHAELS, 1990, VAN DER HORST e HANEMAAIJER, 1990).

Os efeitos da polarização de concentração e da formação de incrustações poderão ser minimizados mediante o desenvolvimento de configurações adequadas para os módulos de permeação, evitando que haja formação de regiões estagnadas e possibilitando uma elevada taxa de cisalhamento sobre a superfície da membrana (LI *et al.*, 2004, WANG e CUSSLER, 1993). A formação das incrustações é um fenômeno

mais complexo e pode ser minimizado pela escolha adequada do material da membrana ou através de modificações em sua superfície (COSTA, 2006, MICHAELS, 1990).

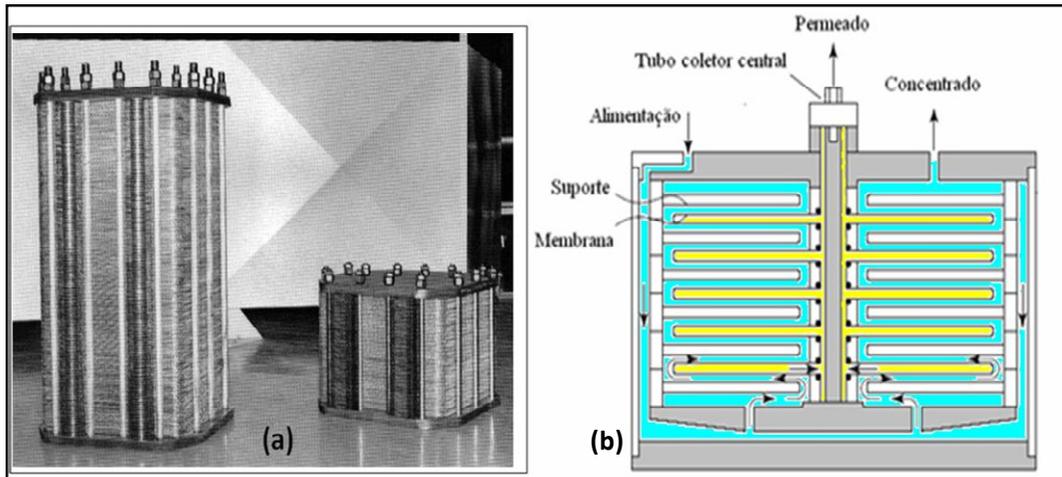
Entre os métodos que apresentaram um melhor desempenho na redução da camada polarizada estão aqueles que utilizam vórtices de Taylor. Esta configuração é baseada na rotação de um fuso central próximo à superfície da membrana, e requer um maior consumo de energia, possuindo partes móveis, o que dificulta o aumento de escala (SCHWILLE *et al.*, 2002). Uma alternativa é desenvolver módulos que permitam a formação dos vórtices de Dean, que serão discutidos nos itens subseqüentes. Neste trabalho, a ênfase é na caracterização das condições de transferência de massa e dos efeitos promovidos pela inserção de promotores de turbulência, visando modificação e melhoria da configuração dos módulos de permeação que utilizam fibras ocas. A seguir os módulos comerciais serão descritos de acordo com seu princípio de funcionamento, aplicações, vantagens e desvantagens. Posteriormente serão apresentadas as estratégias e modificações realizadas nos permeadores para a melhoria na hidrodinâmica.

#### **2.4.1. Módulos comerciais de permeação**

A escolha da geometria do módulo de permeação é dependente da sua aplicação e fatores como o custo operacional, viabilidade do material da membrana e a necessidade de fluxo permeado elevado (FUTSELAAR *et al.*, 1993). Para os diferentes tipos de PSM, existem configurações de módulos que podem ser encontradas em escala laboratorial e industrial. Os módulos convencionais existentes no mercado são: placa-quadro, espirais; tubulares, capilares, fibra oca, rotatórios e vibratórios. Esses módulos apresentam limitações na transferência de massa e tendência à formação de incrustações, deixando em aberto um vasto campo para o desenvolvimento de novos projetos.

Os módulos placa-quadro se assemelham aos filtros convencionais. Nestes módulos as membranas planas estão dispostas de forma paralela e entre elas se encontram os espaçadores e o suporte. Os espaçadores são utilizados com a finalidade de garantir o canal de escoamento e condições adequadas para a transferência de massa. O suporte é utilizado para garantir a resistência mecânica das membranas quando submetidas a elevadas diferenças de pressão. A alimentação ocorre simultaneamente em

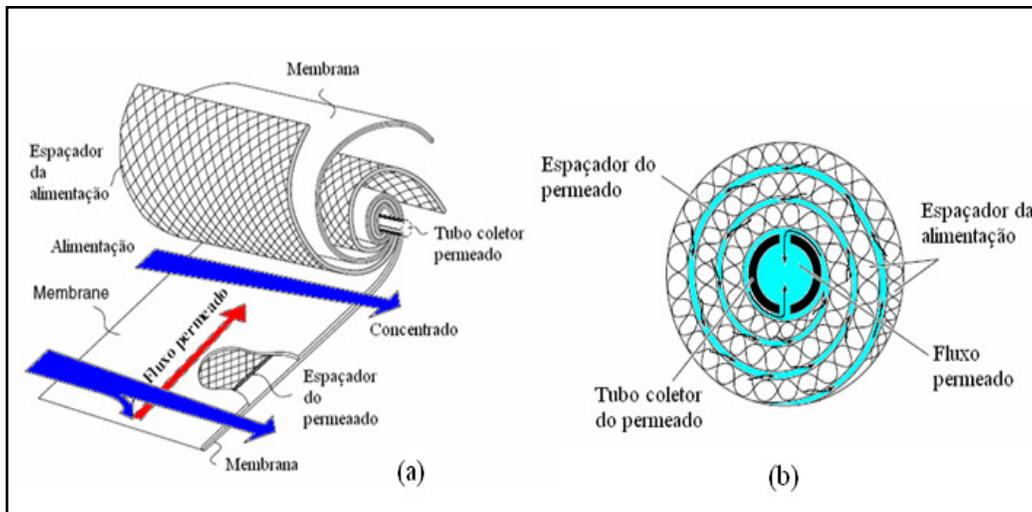
todas as membranas (placas). O concentrado é retirado através de um duto central (Figura 2.12) (BAKER, 2004, HABERT *et al.*, 2006).



**Figura 2.12:** (a) Módulos placa-quadro e (b) seção transversal do módulo. Adaptado de BAKER (2004).

Esse tipo de módulo apresenta um elevado custo de produção quando comparado a outros tipos de módulos existentes no mercado. As condições de escoamento da alimentação e do permeado podem ser facilmente controladas e em caso de danos, as membranas podem ser substituídas sem que ocorra a perda do módulo (BAKER, 2004, CHERYAN, 1998, HABERT *et al.*, 2006). A baixa relação entre área de permeação por volume de módulo ( $400\text{-}600 \text{ m}^2/\text{m}^3$ ) e problemas relacionados a vazamentos entre os quadros limitam o uso desses módulos, sendo mais utilizados em sistemas de eletrodialise e pervaporação.

Nos módulos espirais as membranas estão dispostas entre dois espaçadores e este conjunto está fixado e enrolado em torno de um tubo perfurado, denominado de tubo coletor do permeado (Figura 2.13). Os módulos espirais podem ser confeccionados com várias membranas ou com uma única membrana fixada no tubo coletor do permeado. Os módulos formados por uma única membrana geralmente são utilizados em escala de bancada e sua área varia de  $0,2$  a  $1,0 \text{ m}^2$ . Estes módulos apresentam uma relação entre área de permeação e volume do módulo de  $800$  a  $1.000 \text{ m}^2/\text{m}^3$  (BAKER, 2004, CHERYAN, 1998, HABERT *et al.*, 2006, SCHWINGE *et al.*, 2004).



**Figura 2.13:** (a) Módulo espiral e (b) seção transversal do módulo. Adaptado de BAKER (2004).

O módulo espiral apresenta um custo de produção menor quando comparado ao módulo placa-quadro, entretanto as condições de escoamento da alimentação dependem fortemente do tipo de espaçador utilizado (SCHWINGE *et al.*, 2004). Esse tipo de módulo tem sido utilizado em processos como osmose inversa, permeação de gases e pervaporação (CHERYAN, 1998, HABERT *et al.*, 2006, BAKER, 2004).

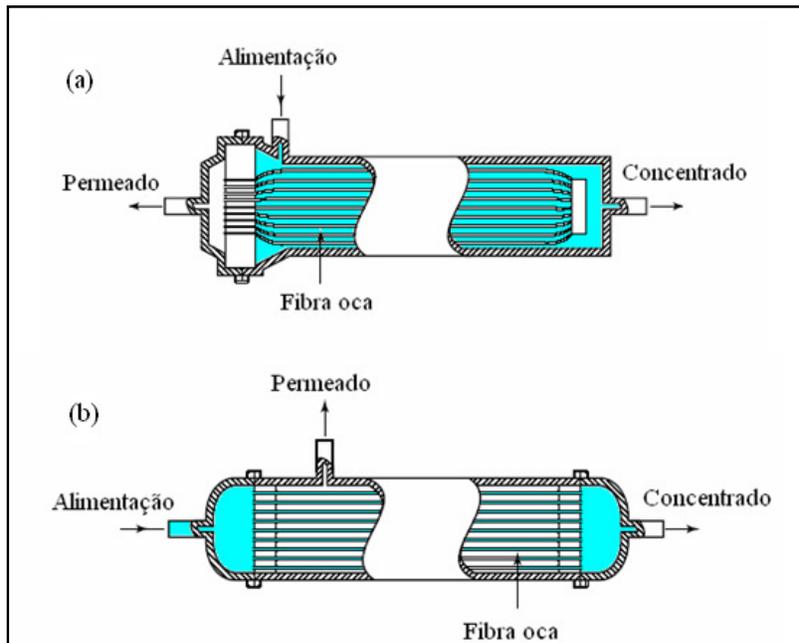
Os módulos tubulares são formados a partir de várias membranas tubulares ( $D_{\text{externo}} \geq 3,0$  mm) (Figura 2.14). As membranas tubulares são formadas a partir da deposição de um filme de solução polimérica sobre a superfície interna de um tubo poroso. Este tubo poroso pode ser constituído de um papel poroso (“non-woven”), material cerâmico ou fibra de vidro. As membranas foram inicialmente confeccionadas com um diâmetro entre 2 e 3 cm. Atualmente essas membranas são encontradas com um diâmetro de 0,5 a 1 cm.



**Figura 2.14:** Módulo de membrana tubular.

O custo de fabricação do módulo de membrana tubular é bem mais elevado quando comparado aos demais, devido às várias etapas envolvidas no processo de fabricação. A relação área de permeação por volume do módulo é baixa varia entre 20 a 30 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>. A utilização de módulos de membranas tubulares em processos de separação só é justificada quando há necessidade de condições de escoamento bem controladas ou quando a alimentação possui compostos suspensos capazes de danificar a superfície da membrana. Quanto à aplicação, esses módulos podem ser utilizados na microfiltração, ultrafiltração e osmose inversa (BAKER, 2004, CHERYAN, 1998, HABERT *et al.*, 2006).

Os módulos constituídos de membranas de fibra oca podem ser confeccionados de forma semelhante aos módulos tubulares. Quanto à alimentação, esta poderá ser pela carcaça que envolve as fibras, ou seja, na região externa as mesmas, sendo que nesta configuração o permeado é coletado no interior das fibras (Figura 2.15a). Quando a alimentação se dá pelo interior das fibras o permeado é coletado externamente a estas, pela carcaça (Figura 2.15b).



**Figura 2.15:** Módulo de fibra oca. (a) alimentação externa as fibras e (b) alimentação interna as fibras. Adaptado de BAKER (2004).

Para os módulos em que a alimentação é externa às fibras, a condição de escoamento e o diâmetro externo da fibra afetam significativamente o coeficiente de

transferência de massa ( $k_L$ ). A redução do diâmetro da fibra e o aumento da densidade de empacotamento no módulo de permeação favorecem a deposição de compostos insolúveis ou de agregados macromoleculares presentes na alimentação e estas deposições poderão dar origem as incrustações. Outro fator observado está relacionado com o surgimento de regiões estagnadas no interior destes módulos, resultando na formação de caminhos preferenciais.

As membranas do tipo fibra oca por serem auto suportadas apresentam baixo custos de produção dos módulos e a relação área por volume de módulo é muito maior quando comparada aos outros tipos de configuração de módulos. Para módulos com membranas capilares ( $0,5 \leq D_{\text{externo}} \leq 3,0$  mm) esta relação é de 800 a  $1.200 \text{ m}^2/\text{m}^3$  e para membranas de fibra oca ( $D_{\text{externo}} \leq 0,5$  mm) esta relação poderá chegar a valores de  $10.000 \text{ m}^2/\text{m}^3$  (BAKER, 2004, CHERYAN, 1998, HABERT *et al.*, 2006, SHEPHERD, 2000). Os módulos de fibras ocas ou capilares são utilizados nos processos de micro/ultra/nanofiltração, pervaporação, osmose inversa, diálise e permeação de gases.

Os módulos rotatórios ou centrífugos (Figura 2.16) por apresentarem alto custo de produção e consumo energéticos não são empregados atualmente em escala industrial. Estes módulos foram tidos como pioneiros na redução da polarização de concentração e formação de incrustações por apresentarem uma elevada taxa de cisalhamento quando comparados aos módulos convencionais (JAFFRIN, 2008).

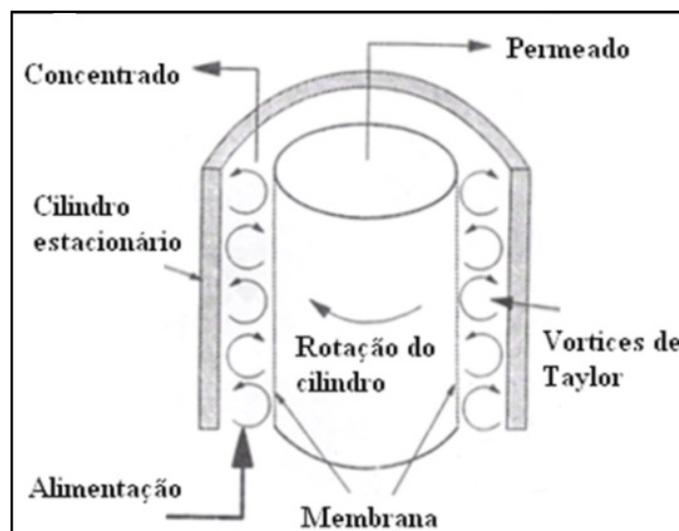
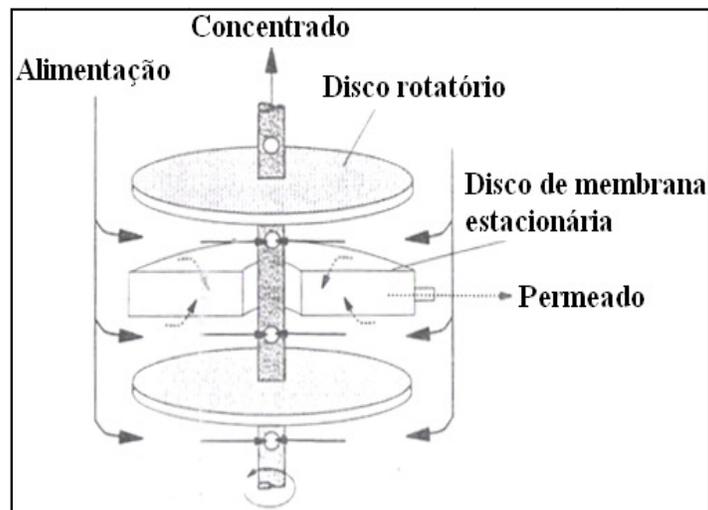


Figura 2.16: Módulo rotatório. Adaptado de CHERYAN (1998).

Nos módulos rotatórios a membrana está localizada sobre um cilindro giratório e este é colocado dentro de outro cilindro estacionário. A alimentação se dá na região anular do módulo e o permeado é coletado no cilindro interno. O cilindro interno gira a uma rotação de 500 a 4.000 rpm. As condições para a formação de vórtices de Taylor são atingidas a partir de certo valor para a velocidade de rotação, dependendo das propriedades do fluido e das dimensões físicas da unidade. Os vórtices gerados na região anular são responsáveis por um elevado nível de turbulência, mantendo o material incrustante longe da superfície da membrana, e a taxa de cisalhamento que podem atingir valores em torno de  $100.000\text{ s}^{-1}$  (BAKER, 2004, CHERYAN, 1998, SCHWILLE *et al.*, 2002). O consumo energético poderá ser baixo quando comparado ao volume de filtrado que chega a um valor de 3 a 20 vezes maior que os módulos convencionais. Atualmente, esses módulos têm sido testados em escala piloto, pois em escala industrial além da possibilidade de ocorrer problemas de instabilidade mecânica, a densidade de empacotamento é baixa, necessitando de grandes cilindros com uma baixa área de membrana (CHERYAN, 1998).

Os módulos rotacionais do tipo placa-plana são mais adequados ao uso em maior escala (Figura 2.17), podendo atingir uma taxa de cisalhamento de  $400.000\text{ s}^{-1}$ . O movimento giratório remove continuamente o material depositado sobre a superfície da membrana, minimizando a polarização de concentração (SCHWILLE *et al.*, 2002). O custo de produção e de operação do módulo rotatório é elevado e sua utilização só é justificada quando o valor agregado da solução a ser tratada é alto (MICHAELS, 1990).



**Figura 2.17:** Módulo rotatório em placas planas. Adaptado de CHERYAN, 1998.

O entendimento do comportamento da camada polarizada e da formação de incrustações estão intimamente relacionados com a transferência de massa e a hidrodinâmica em módulos de membranas (BELFORT, 1989). Diversas são as estratégias utilizadas para melhoria da transferência de massa em módulos de permeação como visto no início deste capítulo. A melhoria na hidrodinâmica pode ser alcançada mediante mudanças na configuração do módulo, presença de instabilidades como chicanas ou regiões corrugadas, regimes turbulentos, escoamento pulsado, módulos rotatórios responsáveis pela presença de vórtices de Taylor e escoamentos secundários responsáveis pela presença de vórtices de Dean (KAUR e AGARWALL, 2002, WINZELER e BELFORT, 1993). Essas estratégias são responsáveis pela redução da camada polarizada próxima a superfície da membrana e no conseqüente aumento dos valores do coeficiente de transferência de massa.

#### **2.4.2 Modificações realizadas em módulos de permeação para melhoria na hidrodinâmica**

Escoamento pulsante, promotores de turbulência, inserção de chicanas e espaçadores entre as membranas foram propostos para promover o aumento do fluxo permeado procurando reduzir a camada polarizada (COSTA *et al.*, 1991).

A camada polarizada e a formação de incrustações podem ser reduzidas ou evitadas mediante o aumento da taxa de cisalhamento sobre a superfície da membrana. Uma forma de aumentar a taxa de cisalhamento é através da utilização de módulos vibratórios (BEIER *et al.*, 2006). O movimento vibracional induz o aumento da taxa de cisalhamento sobre a superfície da membrana, tornando possível a filtração a uma baixa velocidade de escoamento tangencial e a uma baixa pressão de operação (BEIER *et al.*, 2006). Estes autores utilizaram módulos vibratórios com membranas do tipo fibra oca para permeação de uma suspensão contendo *Saccharomyces cerevisiae*. Eles observaram que o aumento do fluxo permeado foi de aproximadamente 325%. AKOUM *et al.* (2002), investigaram o efeito da frequência de vibração em membranas planas circulares, para microfiltração de *Saccharomyces cerevisiae* e ultrafiltração de BSA, visando à otimização do sistema de filtração.

HOWELL *et al.* (1993) investigaram parâmetros operacionais como frequência e amplitude da pulsação do escoamento sobre a superfície de membranas tubulares. NISHIMURA *et al.* (2000) relataram que a utilização de escoamento pulsante da alimentação além de reduzir a camada polarizada, reduz a formação de incrustações e melhora a transferência de massa. JAFFRIN *et al.* (1994), também investigaram este tipo de escoamento em membranas cerâmicas tubulares, visando à substituição da filtração convencional com auxiliares de filtração (*Kieselguhr*) em vinícolas. ARROYO e FONADE (1993) aplicaram jatos intermitentes no interior de membranas tubulares com o objetivo de se obter vórtices no interior destes. Este estudo mostrou que a formação dos jatos elevou os valores de fluxo permeado, entretanto os vórtices desaparecem em um curto espaço de tempo e esta técnica é eficiente apenas para um pequeno comprimento do módulo.

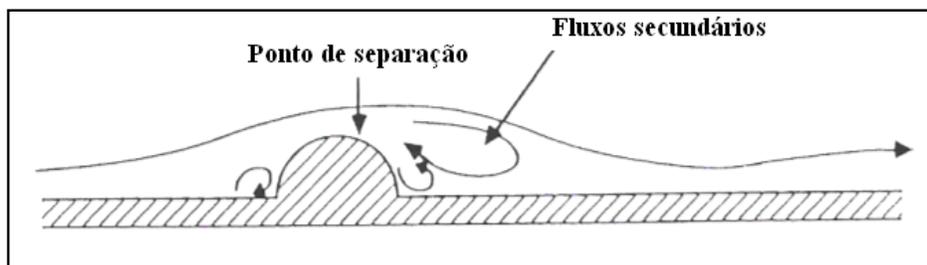
Outra forma de obtenção dos vórtices de Dean é através de canais curvos, como observado por CHUNG *et al.* (1993b), MALLUBHOTLA e BELFORT (1997). Os resultados mostraram que os vórtices são bem desenvolvidos e perduram após a curvatura a curvatura do canal. Os vórtices de Dean também foram utilizados em módulos de membranas espirais para aumento do fluxo permeado (BREWSTER *et al.*, 1993).

A utilização de leito fluidizado como um promotor de turbulência em módulos contendo membranas cerâmica tubular também foi investigada por diversos autores (DESHMUKH *et al.*, 2003, NOORDMAN *et al.*, 2002, RIOS *et al.*, 1987, VAN DER WAAL *et al.*, 1977). A composição do material do leito e o diâmetro do material fluidizado são fundamentais para que não ocorram danos à superfície da membrana. Em membranas cerâmicas tubulares, o leito fluidizado foi capaz de reduzir a camada polarizada e aumentar o fluxo permeado. O aumento da turbulência utilizando esferas de vidros foi investigado em trabalho desenvolvido por KIM *et al.* (2002). Os vórtices eram formados juntamente com a alimentação que entrava na parte inferior do módulo tangenciando a superfície lateral. A formação dos vórtices resultou no aumento do fluxo permeado.

### 2.4.3 Promoção de turbulência em módulos de fibra oca

Dentre as configurações que utilizam fibra oca serão apresentados os resultados para os módulos que utilizam escoamento transversal e os módulos helicoidais. A eficiência desses módulos é avaliada mediante determinação do coeficiente de transferência de massa ( $k_L$ ) em seu interior. Entretanto, a transferência de massa é comprometida devido à presença de zonas de fluido estagnado no interior destes módulos (WICKRAMASINGHER *et al.*, 1992).

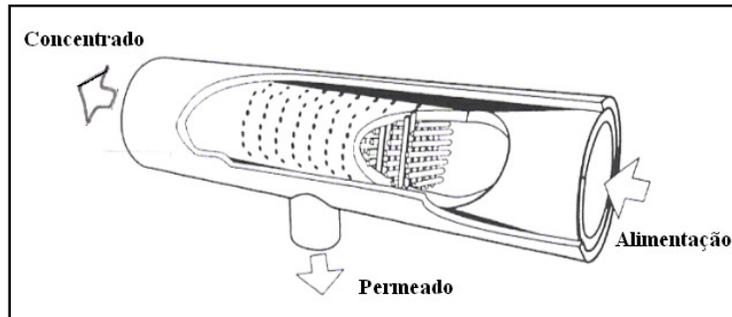
A configuração de módulos que utiliza o escoamento transversal à direção axial das fibras foi baseada em módulos de membranas planas que utilizam corrugações (FUTSELAAR, 1993, KNOPS *et al.*, 1992, WINZELER e BELFORT, 1993). As corrugações são responsáveis pela melhoria da turbulência, principalmente na região posterior a estas, onde ocorre a formação dos fluxos secundários (Figura 2.18) não se observa a formação de incrustações.



**Figura 2.18:** Escoamento sobre pratos corrugados. Adaptado de VAN DER WALL e RACZ (1989).

Similar ao efeito promovido pelas corrugações, o posicionamento das fibras de forma perpendicular ao escoamento resulta na geração de turbulência, sem que haja necessidade de elevadas velocidades de escoamento ou da inserção de promotores auxiliares de turbulência. VAN DER WALL e RACZ (1989) constataram que o consumo energético nesta configuração de módulos é maior quando comparado aos módulos planos para uma mesma velocidade de alimentação e é extremamente dependente da distância entre as corrugações. Outros autores (CHANG *et al.*, 2002, KNOPS *et al.*, 1992, VAN DER WALL *et al.*, 1989, WICKRAMASINGHER *et al.*, 1992) afirmaram que esta configuração possibilita obter elevados fluxos permeados sem que haja aumento no consumo energético, bem como uma redução contínua da camada polarizada favorecendo ao aumento do coeficiente de transferência de massa.

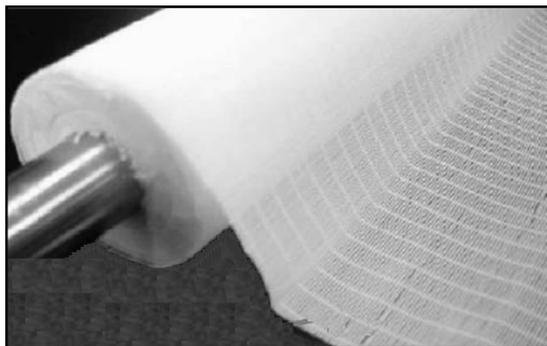
KNOPS *et al.* (1992) e FUTSELAAR (1993), desenvolveram um módulo transversal baseado no princípio de que o arranjo regular das fibras no interior do módulo previne a formação de caminhos preferenciais, resultando em um melhor aproveitamento da área da membrana (Figura 2.19).



**Figura 2.19:** Módulo transversal. Adaptado de FUTSELAAR (1993).

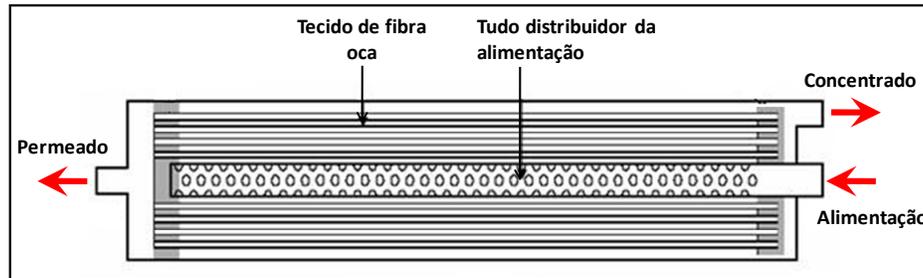
De acordo com os resultados obtidos por FUTSELAAR (1993) e KNOPS *et al.*, (1992), não foi possível observar diferenças significativas entre os módulos com escoamento tangencial e transversal ao se trabalhar a baixos números de Reynolds. Entretanto, a elevados números de Reynolds foi observado um aumento no fluxo permeado para os módulos com escoamento transversal. Após a análise dos custos de investimento e operacionais, os módulos com escoamento transversal apresentaram vantagens quando comparados aos módulos longitudinais (KNOPS *et al.*, 1992).

CROWDER e GOODING (1997) e LI *et al.* (2004) desenvolveram um módulo de membranas de fibra oca baseado na configuração de módulos espirais. As membranas de fibra oca foram entrelaçadas de forma semelhante a um tecido (Figura 2.20), em seguida este tecido de membranas foi enrolado em torno de um tubo distribuidor.



**Figura 2.20:** Tecido de membrana de fibra oca. Adaptado de LI *et al.* (2004).

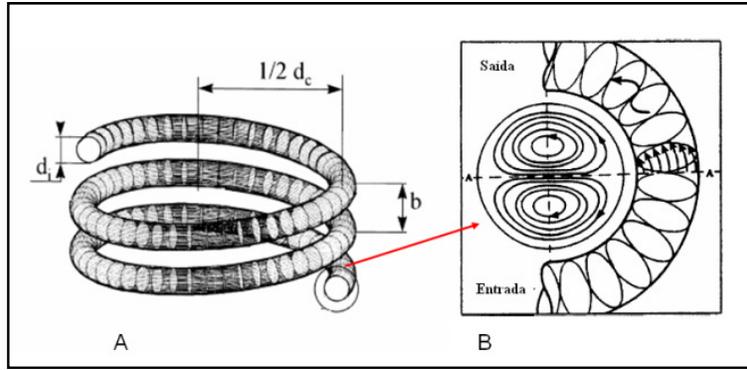
A alimentação entra no módulo através do tubo central, que possui furos para a distribuição da alimentação no interior do módulo (Figura 2.21). A alimentação chega à fibra transversalmente reduzindo a polarização de concentração e elevando os valores do coeficiente de transferência de massa. Essa configuração de módulos pode ser utilizada tanto para microfiltração e ultrafiltração quanto para pervaporação.



**Figura 2.21:** Módulo transversal com tecido de fibra oca. Adaptado de LI *et al.* (2004).

Outra forma de melhorar as condições hidrodinâmica em módulo de permeação é mediante a inserção de chicanas em seu interior semelhante aos trocadores de calor (HOWELL *et al.*, 1993). WANG e CUSSLER (1993) avaliaram a influência de duas e cinco chicanas em contactores. Como esperado, os melhores resultados para transferência de massa foram obtidos para o contactor com cinco chicanas que promoveu uma melhor turbulência e distribuição do líquido no interior do módulo. PRASAD *et al.* (1994) desenvolveram um módulo de permeação semelhante ao da Figura 2.21, porém com a presença de chicanas entre as fibras para melhorar a hidrodinâmica em seu interior.

Os vórtices de Dean ( $VD$ ) são originados através do escoamento em tubo curvado, constituindo um módulo denominado helicoidal. O fluido ao entrar neste tubo é submetido à ação de uma força centrífuga, dirigida do centro para as paredes externas do tubo, formando um vórtice duplo que atua como escoamento secundário. Estes vórtices perduram ao longo de todo o tubo (Figura 2.22).



**Figura 2.22:** (a) Módulo helicoidal e (b) seção transversal do módulo helicoidal.

Os módulos helicoidais apresentam maior consumo de energia que os módulos lineares, constituindo um fator limitante do uso desta geometria (GEHLERT *et al.*, 1998). Outro fator limitante dos módulos espiralados se deve a baixa densidade de empacotamento e ao aumento do estresse mecânico devido ao tensionamento da fibra (KUAKUVI *et al.*, 2000).

A distribuição do perfil de velocidade em um tubo curvo é governada por um parâmetro de adimensional denominado de número de Dean ( $D_e$ ), definido como:

$$D_e = Re \sqrt{\frac{d_i}{d_c}} \quad (2.10)$$

onde,  $d_i$  e  $d_c$  são os diâmetros interno e da curvatura do tubo, respectivamente, e  $Re$  é o número de Reynolds. Uma modificação no número de Dean, leva em consideração o efeito de torção:

$$D_e' = Re \sqrt{\frac{d_i}{d_c'}} \quad (2.11)$$

Onde  $d_c'$  é o diâmetro efetivo da curvatura que inclui o passo  $b$  (Figura 2.22a):

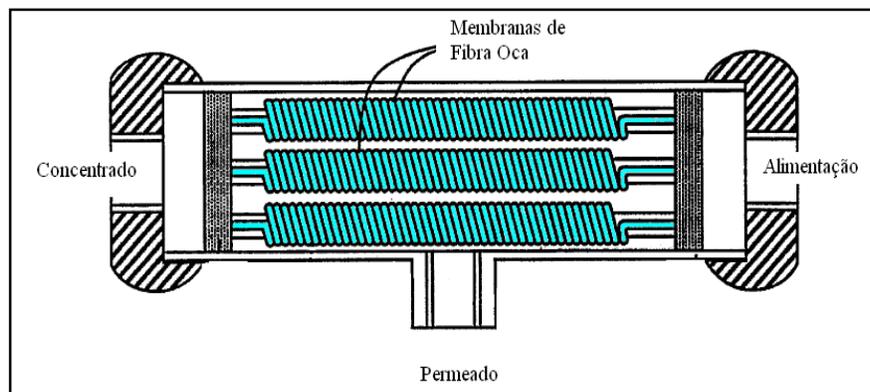
$$d_c' = d_c \left[ 1 + \left( \frac{b}{\pi d_c} \right)^2 \right] \quad (2.12)$$

No caso de aplicação dos vórtices de Dean nos módulos de permeação utilizados para os processos de separação com membranas, alguns autores usaram ressonância

magnética e técnicas matemáticas para a caracterização desses vórtices (BREWSTER *et al.*, 1993, CHUNG *et al.*, 1993a, CHUNG *et al.*, 1993b, MALLUBHOTLA e BELFORT, 2001, MOLL *et al.*, 2007b). As técnicas de observação também podem ser utilizadas para o desenvolvimento e avaliação de novos módulos de permeação. A formação dos vórtices de Dean é observada a partir de certo valor crítico para o número de Dean ( $De$ ). Nos PSM este limite pode ser determinado através da verificação experimental do aumento na transferência de massa (CHUNG *et al.*, 1993b, MANNO *et al.*, 1998).

Os vórtices de Dean atuam no aumento da difusão do soluto em direção ao seio da solução, reduzindo o efeito de polarização de concentração. O aumento da taxa de cisalhamento reduz significativamente a espessura da camada polarizada e as incrustações em módulos de permeação elevando os valores do coeficiente de transferência de massa e, conseqüentemente, o fluxo permeado (BREWSTER *et al.*, 1993, BUBOLZ *et al.*, 2002, CHERYAN, 1998). Ao contrário dos módulos rotatórios, os módulos projetados para que haja a formação dos vórtices de Dean são facilmente escalonados e não apresentam um elevado consumo de energia (GEHLERT *et al.*, 1998, MANNO *et al.*, 1998).

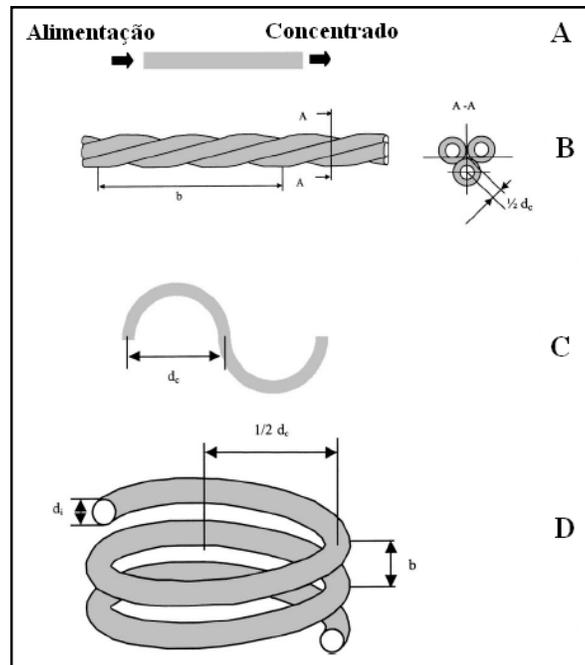
Vários estudos foram realizados para avaliar a influência dos vórtices de Dean na redução da camada polarizada e incrustações. Geralmente, as membranas dos módulos helicoidais são enroladas em cilindros para garantir a sua conformação (BELFORT, 2001, DEZENGELESKI *et al.*, 2004). Como mencionado, nos módulos helicoidais a alimentação ocorre no interior da fibra e o permeado é coletado transversalmente a estas (Figura 2.23).



**Figura 2.23:** Módulo helicoidal. Adaptado de BELFORT (2001).

Diversos estudos foram realizados para investigar o efeito do diâmetro interno das fibras e do diâmetro da curvatura do módulo ( $d_c$ ) e do passo  $b$  (GEHLERT *et al.*, 1998, MANNO *et al.*, 1998, SCHUTYSER *et al.*, 2002). Estes estudos se concentraram na avaliação da geometria helicoidal espiraladas, comparando-as com a geometria linear (módulos convencionais). MANNO *et al.* (1998), verificaram a influência dos vórtices de Dean ( $VD$ ) na microfiltração de leveduras; já GEHLERT *et al.* (1998), utilizaram a geometria espiralada para micro e ultrafiltração de dextrana, BSA e leveduras. Diante dos resultados obtidos, os autores concluíram que os fluxos secundários foram responsáveis pela redução da camada de polarização de concentração e das incrustações. O fluxo permeado foi elevado em cinco vezes quando comparado ao módulo convencional de permeação (MANNO *et al.*, 1998). Os módulos helicoidais também foram utilizados em estudos para purificação e concentração de células de *E. coli* (SCHUTYSER *et al.*, 2002) e para o tratamento de água (MOLL *et al.*, 2007a). MOULIN *et al.* (1996) empregaram os módulos helicoidais como contactores gás-líquido e observaram um aumento de 2 a 4 vezes na transferência de massa do oxigênio. Em todos os estudos desenvolvidos, os módulos helicoidais mostraram um desempenho melhor quando comparado aos longitudinais. Em condições de regime laminar os módulos que utilizam escoamento secundário apresentam um desempenho semelhante aos módulos longitudinais em regime turbulento (MANNO *et al.*, 1998)

Em outro trabalho relacionado ao desenvolvimento de módulos com fibras ocas, GHOGOMU *et al.* (2001) utilizaram os vórtices de Dean para a geração de fluxos secundários e uma suspensão de bentonita para comparação dos módulos. As configurações investigadas foram linear, helicoidal, senoidal e fibras ocas na forma de tecido (Figura 2.24). Os módulos foram desenvolvidos procurando manter as mesmas características geométricas como descrito na Equação 2.11.



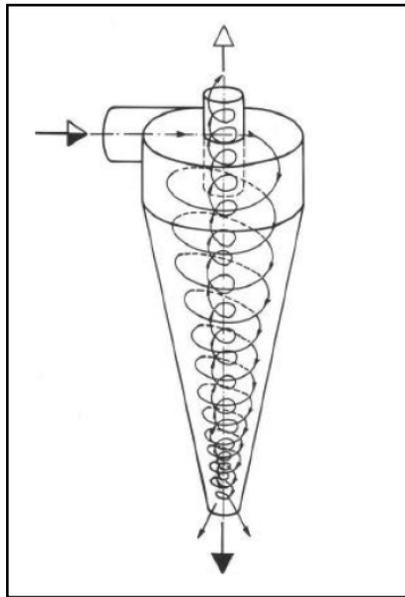
**Figura 2.24:** Módulo que utilizam vórtices de Dean – Configurações: (a) linear, (b) tecido de fibra oca, (c) senoidal e (d) helicoidal. GHOGOMU *et al.*, 2001.

Os resultados mostraram que para um mesmo valor do número de Dean não houve variação significativa no fluxo limite para os módulos curvados. Este estudo também mostrou que para um dado valor de fluxo permeado o consumo de energia foi menor que em módulos lineares (GHOGOMU *et al.*, 2001). Segundo WICKRAMASINGHE *et al.* (1992) a melhor configuração para o módulo de permeação dependerá fundamentalmente da alimentação que será tratada.

De acordo com a revisão da literatura, observa-se que nas duas últimas décadas as estratégias continuam as mesmas no que diz respeito à melhoria da hidrodinâmica no interior dos módulos de permeação, deixando em aberto um vasto campo de estudo para a melhoria da hidrodinâmica e da transferência de massa. Diante dos fatos observados, este trabalho propõe avaliar diferentes técnicas para caracterização da transferência de massa em módulos de permeação. Os valores do coeficiente de transferência de massa global na fase líquida foram determinados para o módulo longitudinal e para o módulo híbrido proposto neste trabalho.

## ***2.5 Proposta de um módulo de permeação híbrido***

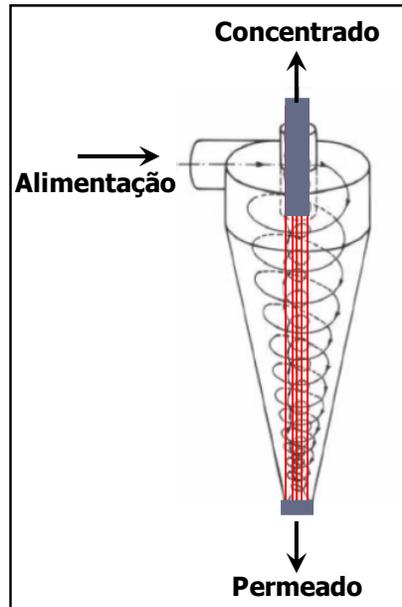
O módulo de permeação proposto neste trabalho aproveita o conceito que governa o funcionamento de hidrociclones. O princípio de separação dos hidrociclones deve-se ao campo centrífugo onde ocorre a separação das partículas suspensas do fluido. Os hidrociclones não apresentam partes móveis e requerem um baixo custo de instalação, manutenção e de fácil operação. Os hidrociclones são constituídos por uma parte cilíndrica seguida por uma região cônica. A alimentação entra na região superior do equipamento de forma tangencial promovendo a formação de vórtices (Figura 2.25). Na região superior há um tubo para saída do fluido diluído e na parte inferior há um orifício para retirada da suspensão concentrada (MASSARANI, 2002, SOCCOL, 2003).



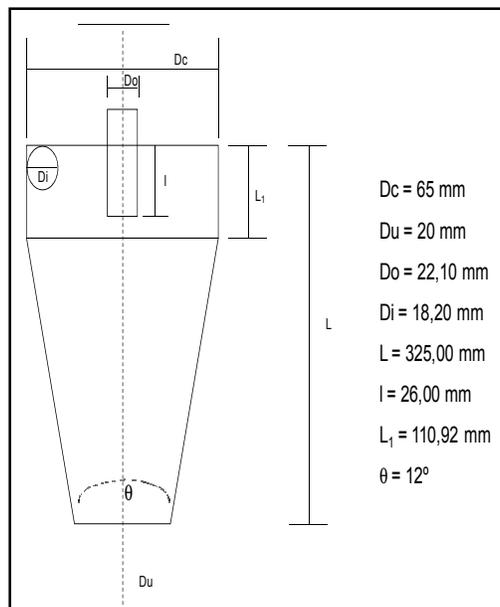
**Figura 2.25:** Formação de vórtices no interior do hidrociclone. Adaptado de SOCCOL (2003).

Na configuração proposta o novo módulo denominado de híbrido, combina o escoamento e a geometria do hidrociclone com a presença de membranas do tipo fibra oca na região central do hidrociclone. Esta nova configuração foi desenvolvida baseada na configuração de um hidrociclone Rietema (MASSARANI, 2002). Neste módulo, a alimentação ocorre lateralmente semelhante ao hidrociclone convencional e a saída da corrente do concentrado ocorre na parte superior. Diferente do hidrociclone convencional, não há uma saída da corrente de concentrado na parte inferior do módulo.

A Figura 2.26 apresenta a configuração do módulo híbrido proposto e a Figura e 2.27 as dimensões geométricas desta configuração.



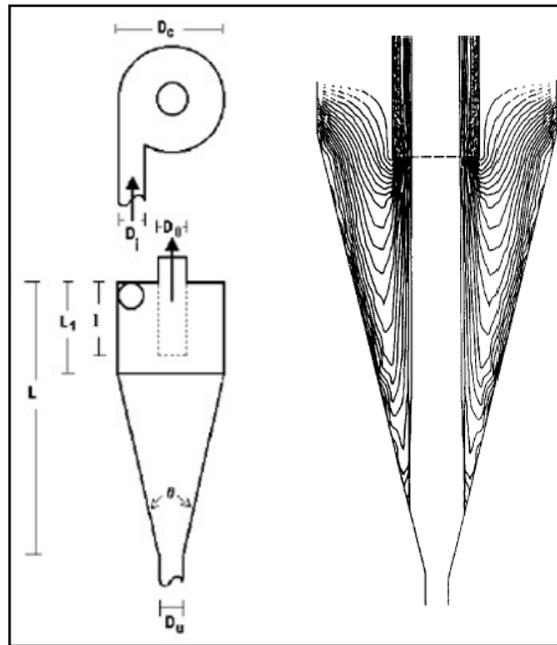
**Figura 2.26:** Módulo híbrido. Membranas de fibra oca dispostas na região central.



**Figura 2.27:** Módulo híbrido. Dimensões geométricas.

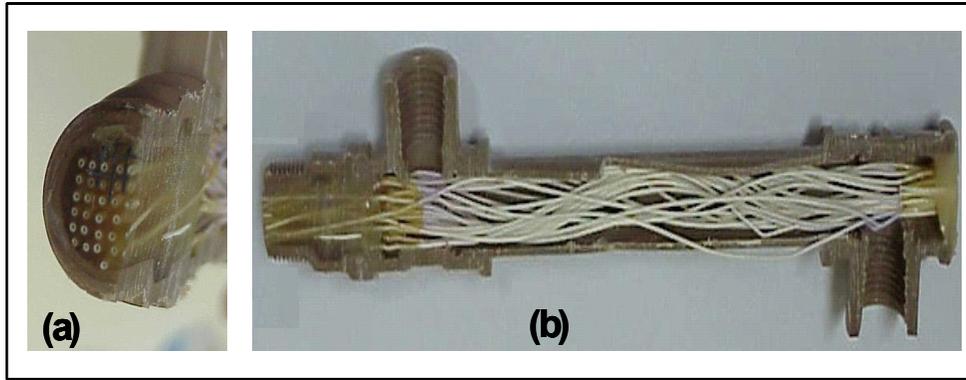
As linhas de corrente com diferentes velocidades no interior do hidrociclone (Figura 2.28) poderão promover um deslocamento da camada polarizada próxima à

superfície da membrana, bem como a redução de particulados, melhorando a transferência de massa. Esta configuração proposta é inovadora no campo do desenvolvimento de módulos de permeação. VIEIRA *et al.* (2007) utilizaram a configuração dos hidrociclones para o desenvolvimento de hidrociclones com paredes filtrantes. A região central aonde se encontram as membranas do tipo fibra oca, encontram-se as zonas de baixa velocidade que poderão contribuir para baixos valores de coeficiente de transferência de massa (RICHARDSON *et al.*, 2002).

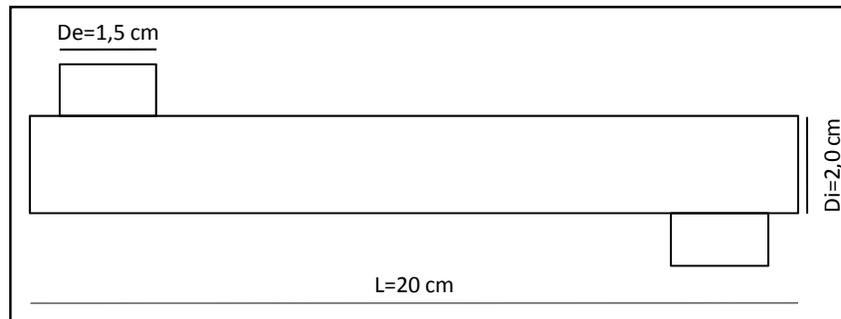


**Figura 2.28:** Linhas de corrente no interior do hidrociclone. Adaptado de RICHARDSON *et al.*, (2002).

As fibras ocas foram posicionadas na região central do equipamento (Figura 2.26), sendo o permeado recolhido pelo interior das fibras. A densidade de empacotamento - DE (área de membrana por volume de módulo) foi variada em 500, 1.000 e 1.500  $m^2/m^3$  e o escoamento foi variado em laminar ao de transição. Os resultados obtidos com os módulos nesta configuração foram comparados aos dos módulos longitudinais convencionais contendo fibra oca com a configuração casco e tubo, com alimentação externa as fibras (Figura 2.15a e 2.29). A densidade de empacotamento do módulo longitudinal também foi variada em 500, 1.000 e 1.500  $m^2/m^3$  e o escoamento do regime laminar ao turbulento. A Figura 2.30 apresenta as dimensões geométricas desta configuração.



**Figura 2.29:** Módulo longitudinal. (a) seção transversal do módulo e (b) fibras dispostas longitudinalmente no interior do módulo. FRANÇA NETA (2005).



**Figura 2.30:** Módulo longitudinal. Dimensões geométricas.

Os módulos longitudinal e híbrido foram caracterizados mediante a determinação do coeficiente de transferência de massa via método eletroquímico e modelo da camada gel. Outro estudo foi realizado mediante o emprego da fluidodinâmica computacional para um melhor entendimento da distribuição do fluido no interior desses módulos.

## **CAPÍTULO 3 – DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA VIA MÉTODO ELETROQUÍMICO**

*Neste capítulo serão descritos a fundamentação teórica e trabalhos relacionados que utilizaram a técnica eletroquímica para determinação do coeficiente de transferência de massa na fase líquida ( $k_L$ ). A metodologia para a medição em módulos de permeação e os principais resultados obtidos também serão apresentados e discutidos.*

### **3.1. Fundamentação teórica**

O método eletroquímico é uma técnica utilizada para a determinação de valores médios do coeficiente de transferência de massa em uma interface sólido-líquido. Este método consiste em dois eletrodos separados por uma fase líquida contendo eletrólitos, na qual as reações químicas ocorrem mediante a aplicação de uma diferença de potencial entre esses dois eletrodos (LIN *et al.*, 1951, MIZUSHINA, 1971).

Para a determinação do coeficiente de transferência de massa, as condições experimentais devem permitir que as reações que ocorrem em um dos eletrodos sejam limitadas pela difusão dos íons que se movem do seio da solução para a superfície do eletrodo. Desconsiderando a polarização química, o coeficiente de transferência de massa é facilmente obtido a partir da densidade de corrente limite, condição esta em que a concentração do eletrólito na interface líquido-sólido pode ser admitida como nula. O catodo é utilizado como eletrodo de medição e o anodo é usado como um contra-eletrodo.

Apesar de ser um método bastante utilizado na abordagem do fenômeno de transporte em líquidos, apresenta algumas limitações. Não se pode utilizar este método para elevados números de Schmidt, pois o aumento da viscosidade da solução poderá comprometer os resultados obtidos para o coeficiente de transferência de massa. Apenas alguns tipos de mistura de eletrólitos podem ser utilizados, ou seja, apenas aqueles que ocorrem sob condição de controle difusional.

O sistema de transferência de massa para este método consiste de uma contribuição por migração (devido ao campo potencial elétrico), difusão (devido ao gradiente de concentração) e convecção (devido ao fluxo viscoso). Admitindo condições de regime estabelecido, escoamento apenas na direção perpendicular a superfície do eletrodo, os fluxos das espécies envolvidas na reação para uma solução diluída e mediante contribuição de migração, difusão e convecção, respectivamente, podem ser expressos como (FUTSELAAR, 1993; MIZUSHINA, 1971, LIN *et al.*, 1951):

$$J_i = -\frac{n_i F}{RT} D_i C_i \nabla \phi - D_i \nabla C_i + C_i v \quad (3.1)$$

onde,  $J_i$  é o fluxo das espécies,  $n_i$  equivale ao número de elétrons por mol que participa da reação,  $F$  é a constante de Faraday,  $R$  é a constante universal dos gases,  $T$  é a temperatura,  $D_i$  é o coeficiente de difusão da espécie  $i$ ,  $C_i$  é a concentração da espécie  $i$ ,  $\nabla \phi$  é o gradiente de potencial elétrico e  $v$  é a velocidade do fluido. A corrente flui através do circuito e pode ser expressa de acordo com a lei de Faraday que é proporcional ao fluxo das espécies  $i$  (cátions), isto se deve a movimentação das cargas da espécie  $i$  presente no sistema eletroquímico,

$$J_i = \frac{-I_i}{n_i F A_e} \quad (3.2)$$

onde  $A_e$  é a área do eletrodo (catodo).

Para que a transferência de massa seja predominantemente difusiva, algumas considerações devem ser feitas. Segundo MISUSHINA, (1971), quando a transferência de massa é unidirecional e perpendicular à superfície do eletrodo, o termo relativo à convecção não é considerado, já que não há permeação nesta direção. O termo relativo ao gradiente de potencial elétrico pode ser eliminado mediante a adição de um excesso de eletrólito não reativo na solução. Estes eletrólitos não reagem na superfície do eletrodo e apresentam uma elevada condutividade quando comparado as espécies reativas. Eliminando o termo convectivo e o gradiente de potencial da Equação 3.1, o fluxo da espécie reativa apresentará apenas o termo difusivo. Combinando a Equação 3.1 com a 3.2, teremos:

$$I_i = n_i F A_e D_i \frac{dC_i}{dy} \quad (3.3)$$

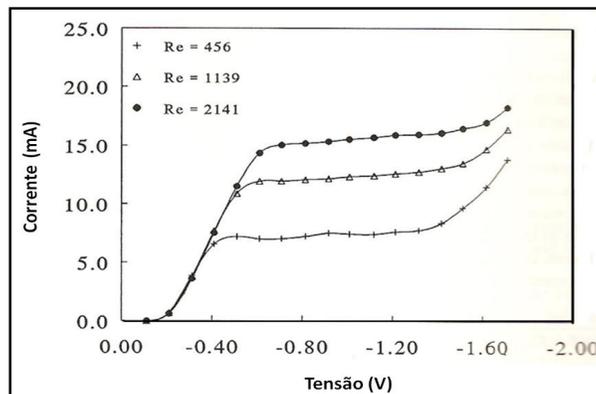
O modelo da camada de difusão de Nernst afirma que o gradiente de concentração na camada limite vezes o coeficiente de difusão é igual ao fluxo das espécies na superfície do eletrodo (FUTSELAAR, 1993). Desta forma a Equação 3.3 assumirá a seguinte forma:

$$I_i = n_i F A_e \frac{D_i}{\delta} (C_{b,i} - C_{s,i}) \quad (3.4)$$

onde  $C_{b,i}$  é a concentração da espécie  $i$  no seio da solução,  $C_{s,i}$  é a concentração da espécie  $i$  na superfície do eletrodo, e  $\delta$  é a espessura da camada de difusão de Nernst. Considerando que na condição de corrente limite ( $I_{lim}$ ) a concentração na superfície do eletrodo,  $C_{s,i}$  é igual a zero e o coeficiente de transferência de massa ( $k_L$ ) é dado por  $D_i/\delta$ , logo:

$$k_L = \frac{I_{lim}}{n_i F A_e C_{b,i}} \quad (3.5)$$

A Figura 3.1 apresenta uma curva típica da variação da corrente em função da tensão aplicada. O aumento da tensão aplicada entre os eletrodos aumenta o transporte dos íons do seio da solução para a superfície do eletrodo. Quando a reação na superfície do eletrodo é mais rápida que o transporte dos íons em solução, atinge-se a condição de concentração nula e, conseqüentemente, de corrente limite que é caracterizada pelo valor de corrente constante independente da diferença de tensão aplicada.



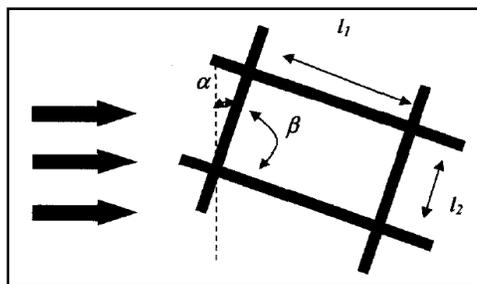
**Figura 3.1:** Corrente limite versus tensão aplicada. Valor constante da corrente é denominado de corrente limite. Adaptado de FUTSELAAR, 1993.

O aumento da corrente acima da região de corrente limite ocorre devido à hidrólise da água ou fenômenos eletrocinéticos. O potencial negativo é característico de reações limitadas no catodo. Esta condição limite é obtida quando o anodo apresenta uma área superficial maior que o catodo. Esta configuração permite que a polarização ocorra apenas no catodo (menor área) e o anodo que possui a maior área, o efeito da polarização é menor, mantendo o seu potencial constante. Segundo MISUSHINA (1971), as soluções eletrolíticas que podem ser utilizadas para determinar o coeficiente de transferência de massa são pares redox como os íons de ferrocianeto e ferricianeto na ausência de oxigênio.

### 3.2 Trabalhos relacionados

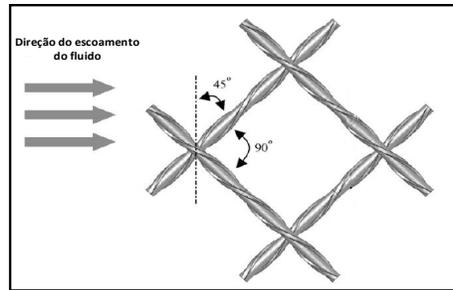
O método eletroquímico é uma técnica eficiente no que diz respeito à determinação do coeficiente de transferência de massa ( $k_L$ ) de forma rápida e precisa. Este método permite avaliar o desenvolvimento de um escoamento em um duto, a presença de zonas estagnadas em células de permeação; determinar zonas de maior ou menor cisalhamento, bem como, ser utilizada como ferramenta para a otimização da configuração de módulos de permeação nos processos de separação por membranas tendo como resposta o aumento do coeficiente de transferência de massa ( $k_L$ ).

Em processos de separação por membranas, os fenômenos inerentes como a polarização de concentração e a formação de incrustações são responsáveis pela resistência para a aplicação desta tecnologia em diversos setores da indústria. Uma forma de minimizar o surgimento desses fenômenos é através da modificação na hidrodinâmica nos módulos de permeação. LI *et al.* (2002b) e (2004) modificaram a angulação na tela do espaçador utilizado em módulos espirais (Figura 3.2).



**Figura 3.2:** Configuração do espaçador disposto entre as membranas planas em módulos espirais. Adaptado de LI *et al.*, 2002.

Posteriormente, LI *et al.* (2005) modificaram a configuração proposta em seu trabalho anterior (Figura 3.2) e propuseram uma nova configuração para a tela do espaçador (Figura 3.3).



**Figura 3.3:** Modificação na geometria do espaçador. Adaptado de LI *et al.*, 2005.

A modificação da hidrodinâmica no interior da célula de permeação devido a estas novas configurações do espaçador foi avaliada mediante aplicação do método eletroquímico para a determinação do coeficiente de transferência de massa ( $k_L$ ).

Os resultados obtidos experimentalmente foram posteriormente comparados aos resultados simulados via fluidodinâmica computacional (CFD). Os resultados experimentais e os simulados obtidos apresentaram uma excelente correlação e a modificação na angulação ( $\alpha$  e  $\beta$ ) resultou na melhoria da transferência de massa. Entretanto, a segunda modificação apresentou uma melhor distribuição e aumento do cisalhamento próximo à superfície da membrana.

Como visto no capítulo anterior, as corrugações são capazes de gerar fluxos secundários responsáveis pela melhoria da hidrodinâmica no interior de módulos de permeação. HALL *et al.* (2001), utilizou o método eletroquímico para avaliar o escoamento de um fluido em uma célula com membranas planas apresentando corrugações em sua superfície, bem como detectar regiões estagnadas em seu interior. Os resultados obtidos mostraram que as corrugações reduziram a camada polarizada melhorando os valores de transferência de massa. SCOTT *et al.* (2001), também investigaram a eficiência da presença de corrugações em módulos de permeação para o tratamento de águas oleosas, comparando com módulos planos convencionais. Esses autores utilizaram o método eletroquímico para aperfeiçoar a disposição das corrugações no interior do módulo e avaliaram sua eficiência em termos do consumo energético e da transferência de massa.

Outra forma de comparar os resultados obtidos experimentalmente via método eletroquímico é compará-los com técnicas de análise de imagem. GAUCHER *et al.* (2002a), comparou os resultados obtidos da taxa de cisalhamento na superfície da membrana via método eletroquímico com análises através de velocimetria por imagens de partículas (PIV) para um módulo de permeação plano. Para avaliar o comportamento do fluido no interior do módulo de permeação foram distribuídos doze microeletrodos ao longo de todo o canal do módulo. A análise dos resultados mostrou que a taxa de cisalhamento é heterogênea ao longo do canal da célula. QUIROZ *et al.* (2005) também utilizaram esta técnica para avaliar a hidrodinâmica no interior de módulos de permeação circulares. Posteriormente, GAUCHER *et al.* (2002b) avaliaram a formação da torta sobre a superfície de membrana cerâmica plana durante um determinado intervalo de tempo de permeação. Nesses experimentos foram utilizados microesferas de vidro e vinte microeletrodos espalhados ao longo de todo o canal da célula. Os resultados desses experimentos mostraram que a torta formada não apresentou homogeneidade no interior da célula de permeação, corroborando com os resultados obtidos em seu trabalho anterior. A heterogeneidade da taxa de cisalhamento resulta em regiões com diferentes espessuras para a torta gerada.

FUTESELAAR (1993) utilizou o método eletroquímico para avaliar a nova conformação do módulo de permeação proposto. Neste trabalho o autor compara módulos longitudinais convencionais (Figura 2.15) com módulos com escoamento transversal (Figura 2.19). Os resultados experimentais foram comparados com as correlações de Chilton-Colburn para transferência de massa. Os resultados experimentais se aproximaram aos obtidos através das correlações matemáticas e mostraram que apenas para elevados números de Reynolds o módulo proposto pelo autor apresenta um bom desempenho quando comparados ao módulo convencional. BORGES (1993) determinou o coeficiente de transferência de massa ( $k_L$ ) na fase líquida em módulos de permeação contendo fibra oca para pervaporação. REY *et al.* (1998) avaliaram o comportamento da transferência de massa diante do modo de empacotamento e da geometria dos recheios no interior de um bioreator. Esses recheios são utilizados como suporte para o crescimento da biomassa. WANG *et al.* (2002) também utilizaram a técnica eletroquímica para determinar as regiões de cisalhamento no interior de gasodutos para diferentes regimes de escoamento. As regiões com elevadas taxas de cisalhamento são regiões com maiores propensões a corrosão.

A técnica eletroquímica também foi utilizada para a determinação local da velocidade e do coeficiente de transferência de massa ( $k_L$ ) em vazios intersticiais presentes em biofilmes. Esta determinação é de extrema importância do que diz respeito ao transporte do oxigênio desses vazios para o biofilme (XIA *et al.*, 1998). SAKAKIBARA *et al.* (1994) adaptaram a técnica eletroquímica para ser utilizada em sistemas biológicos, pois a presença do eletrólito não reativo em excesso não é recomendada para esses sistemas.

Como se pode observar diante dos trabalhos expostos, a técnica eletroquímica é uma poderosa ferramenta na avaliação do comportamento da transferência de massa para diversas configurações. Deste modo, esta técnica poderá ser utilizada como ferramenta para o desenvolvimento e aperfeiçoamento da configuração de novos módulos de permeação.

### **3.3 Materiais e Métodos**

A seguir será apresentada a metodologia e os materiais utilizados para determinação do coeficiente de transferência de massa via método eletroquímico. Esta metodologia foi empregada para determinação do coeficiente de transferência de massa ( $k_L$ ) no interior dos módulos longitudinal e híbrido. Estes experimentos foram realizados no laboratório de processos de separação por membranas – PAM/PEQ/COPPE/UFRJ.

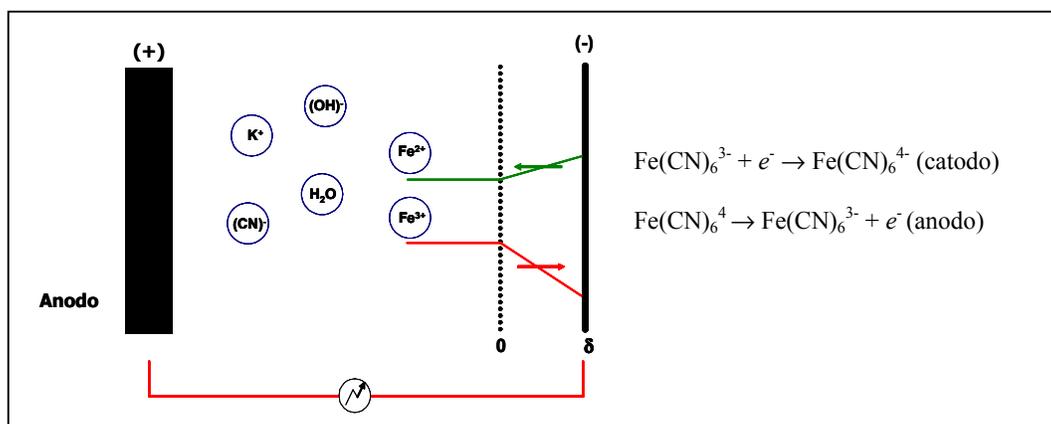
#### **3.3.1 Metodologia de medição**

A densidade de corrente poderá ser correlacionada com o coeficiente de transferência de massa ( $k_L$ ) quando apenas um tipo de reação ocorrer na superfície de um eletrodo em um sistema eletrolítico. Para determinação do coeficiente de transferência de massa ( $k_L$ ), utilizou-se uma solução eletrolítica constituída do par redox ferrocianeto de potássio ( $K_4Fe(CN)_6$  - VETEC) e ferricianeto de potássio ( $K_3Fe(CN)_6$  - VETEC), com um excesso de hidróxido de potássio (KOH - VETEC) como eletrólito não reativo. As concentrações do ferricianeto de potássio, ferrocianeto de potássio e hidróxido de potássio estão apresentadas na Tabela 3.1.

**Tabela 3.1:** Concentrações utilizadas para o par redox ferricianeto de potássio/ferrocianeto de potássio e hidróxido de potássio como eletrólito não reativo.

Configuração	Área do Catodo (cm <sup>2</sup> )	Concentração (mol/L)		
		K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	KOH
Longitudinal (CT1)	3,14	8,56 x 10 <sup>-4</sup>	5,35 x 10 <sup>-3</sup>	0,5
Híbrido (CH1)	6,5	8,56 x 10 <sup>-4</sup>	5,35 x 10 <sup>-3</sup>	0,5
Longitudinal (CT2)	44,21	8,56 x 10 <sup>-5</sup>	5,35 x 10 <sup>-3</sup>	0,5
Híbrido (CH2)	59,28	3,04 x 10 <sup>-5</sup>	5,35 x 10 <sup>-3</sup>	0,5

As concentrações para o K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>, K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> e KOH para os eletrodos com área de 3,14 e 6,5 cm<sup>2</sup> foram obtidas do trabalho de BORGES, (1993). As demais concentrações foram determinadas no decorrer deste trabalho. No sistema eletrolítico em estudo, a oxidação do ferrocianeto de potássio a ferricianeto de potássio ocorre no anodo e a reação inversa ocorre no catodo (Figura 3.4).



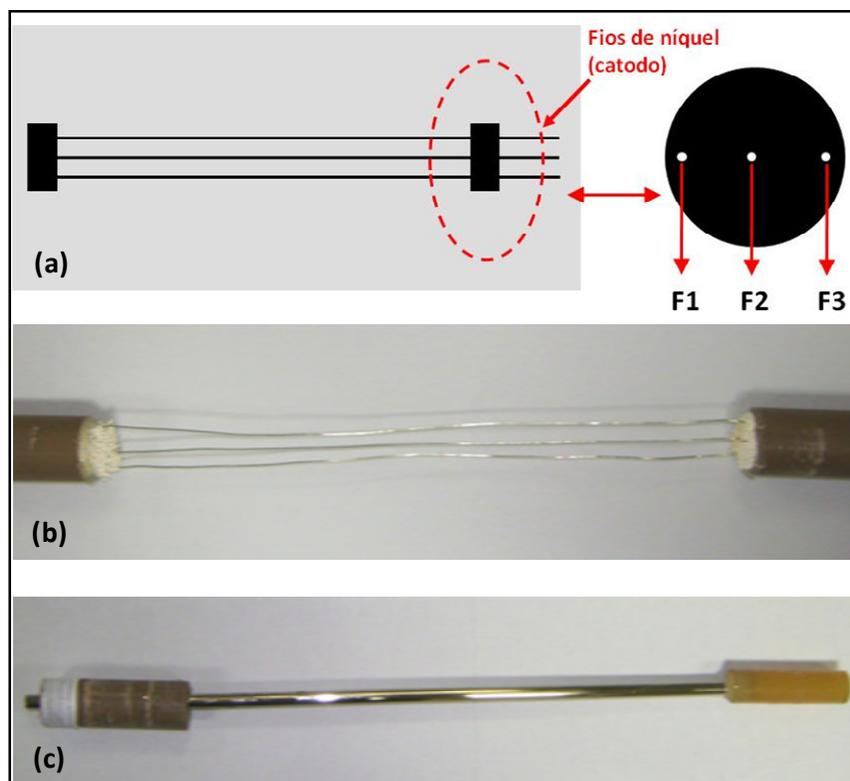
**Figura 3.4:** Reação eletroquímica na superfície do catodo. Transformação do ferricianeto de potássio (K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>) a ferrocianeto de potássio (K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>). Processo difusivo próximo a superfície do catodo do sistema eletrolítico.

Neste estudo, o catodo da reação estava localizado no interior dos módulos de permeação (junto com as fibras) e o anodo fora do módulo. Com a variação da tensão entre o anodo e o catodo foi possível determinar a região de corrente limite. Conhecendo-se a concentração do ferricianeto de potássio no seio da solução ( $C_{b,i}$ ), o coeficiente de transferência de massa pode ser calculado da Equação 3.5.

Este sistema redox é estável em soluções alcalinas e a polarização química no catodo é mínima. Uma vantagem adicional é que a composição do seio da solução é constante já que a mesma reação ocorre no anodo do sistema eletrolítico. Durante o experimento foi borbulhado gás inerte (nitrogênio) na solução eletrolítica para evitar que o oxigênio dissolvido presente no meio reacional interferisse nos valores de corrente limite. Após cada corrida do experimento o sistema foi limpo com uma solução 5% m/m de NaOH (MIZUSHINA, 1971), sendo posteriormente verificada a existência ou não de depósitos de corrosão na superfície do eletrodo.

### **3.3.2 Eletrodos de níquel**

O coeficiente de transferência de massa ( $k_L$ ) foi determinado para a configuração longitudinal (Figura 2.29) e híbrida (Figura 2.26). Quatro catodos foram confeccionados para determinação obtenção do coeficiente de transferência de massa. Dois módulos (CL1 e o CH1, Tabela 3.1) foram construídos com fios de níquel eletrolítico e outros dois módulos (CL2 e o CH2, Tabela 3.1) foram construídos com uma barra de níquel eletrolítico. Os valores do coeficiente de transferência de massa obtidos com a barra de níquel eletrolítico foram utilizados para a comparação com os resultados obtidos por fluidodinâmica computacional (Capítulo 4). A Figura 3.5 mostra a configuração na qual foi confeccionado cada eletrodo.



**Figura 3.5:** Eletrodo de níquel. Catodo do sistema eletrolítico. (a) Disposição dos fios de níquel no do catodo, (b) Catodo (CL1 e CH1) e (c) Catodo CL2 e CH2.

Os fios de níquel eletrolítico foram dispostos longitudinalmente no interior de um tubo de PVC com 8,0 cm de comprimento e fixados com resina epóxi (Adesivo Araldite 24Hs - Vantico<sup>®</sup>). O diâmetro dos fios do catodo era de 0,05 cm e comprimento de 20 cm para o CL1 e de 30 cm para o CH1, os mesmos comprimentos foram mantidos para CL2 e CH2, porém com um diâmetro de 0,6 cm.

Os anodos do sistema eletrolítico foram construídos com dois materiais diferentes. Para a construção do anodo de menor área foi utilizada uma folha de níquel (99,9% - Aldrich) em conformação espiralada com uma área externa de 112 cm<sup>2</sup>. Para o eletrodo com maior área foram utilizadas folhas de níquel eletrolítico com uma área externa de 1.800 cm<sup>2</sup>. Como o anodo da reação deve possuir uma área maior que o catodo, a proporção entre o catodo e o anodo deverá ser maior ou igual a 25 vezes o tamanho do catodo da reação, garantindo que o anodo não seja o limitante da transferência de massa. As folhas de níquel também foram fixadas com resina epóxi (Adesivo Araldite 24Hs - Vantico<sup>®</sup>) (Figura 3.6) e posteriormente introduzidas em uma carcaça de PVC com 1,9 cm de diâmetro e 20 cm de comprimento.



**Figura 3.6:** Folha de níquel em conformação espiralada com área de 112 cm<sup>2</sup>. Anodo do sistema eletrolítico.

### 3.3.3 Membranas do tipo fibra oca

As membranas de microfiltração do tipo fibra oca foram utilizadas neste trabalho em conjunto com os fios de níquel eletrolítico. A densidade de empacotamento das fibras (área de membrana por volume de módulo cilíndrico) foi variada nos feixes contendo os fios de níquel. A variação na densidade de empacotamento foi utilizada como parâmetro para avaliar a funcionalidade das fibras ocas como promotoras de fluxos secundários no interior dos módulos de permeação. Nesta etapa do trabalho ocorreu apenas a circulação da solução pelos módulos de permeação sem que houvesse a permeação da solução eletrolítica. As membranas do tipo fibra oca foram desenvolvidas no Laboratório de Separação por Membranas – PAM/PEQ/COPPE/UFRJ (Figura 3.7).

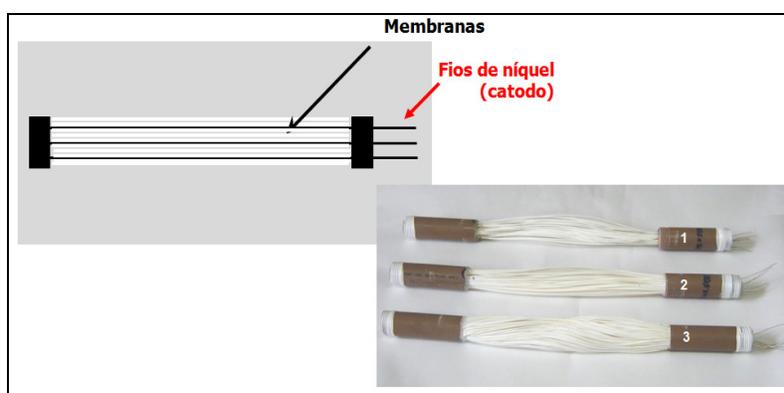


**Figura 3.7:** Feixe de membranas microporosas de geometria cilíndrica do tipo fibra oca.

As membranas eram constituídas de poli (éter imida) - PEI (ULTEM<sup>®</sup>, GE) como polímero base e poli(vinil pirrolidona) – PVP K90 (Fluka Chemika Co) como aditivo, segundo metodologia descrita por FARIA *et al.*, (2002). As membranas foram sintetizadas a partir da técnica da inversão de fase por extrusão a frio com a precipitação

por imersão e apresentando um diâmetro externo de 1mm. A descrição da metodologia de preparo das fibras foge ao escopo desta proposta e pode ser encontrada com detalhes nos trabalhos de HABERT *et al.*, (2006) e PEREIRA *et al.*, (2003).

O diâmetro da fibra obtida Para investigar o efeito da densidade de empacotamento ( $DE$ ) das fibras nos módulos, foram preparados três feixes variando a densidade de empacotamento em 500, 1.000 e 1.500  $m^2/m^3$  (Figura 3.8). Os feixes foram posteriormente colocados no interior dos módulos com configuração longitudinal e híbrido. As fibras foram fixadas no feixe utilizando resina epóxi (Adesivo Araldite 24Hs - Vantico<sup>®</sup>).



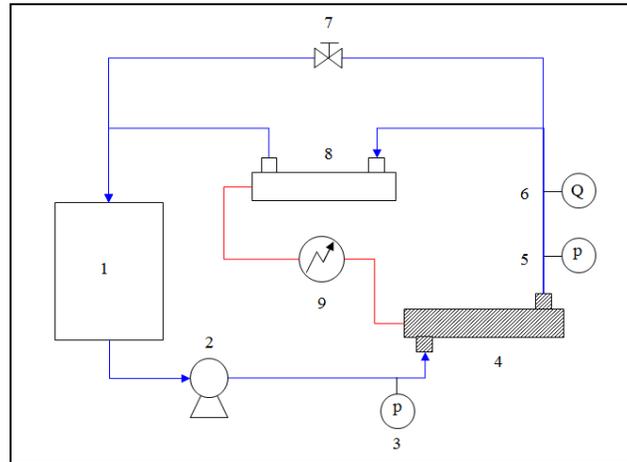
**Figura 3.8:** Feixes contendo fio de níquel eletrolítico e membranas de fibra oca. (1)  $DE = 500 m^2/m^3$ , (2)  $DE = 1.000 m^2/m^3$ ,  $DE = 1.500 m^2/m^3$ .

### 3.3.4 Sistema de medição

Para a determinação da densidade de corrente para posterior determinação do coeficiente de transferência de massa ( $k_L$ ) foi construído um sistema experimental. Este se assemelha a um sistema de microfiltração com escoamento tangencial, entretanto, não há permeação através das fibras. A alimentação é composta por um sistema redox contendo ferricianeto ( $K_3Fe(CN)_6$ ) e ferrocianeto de potássio ( $K_4Fe(CN)_6$ ) e hidróxido de potássio (KOH) como eletrólito não reativo.

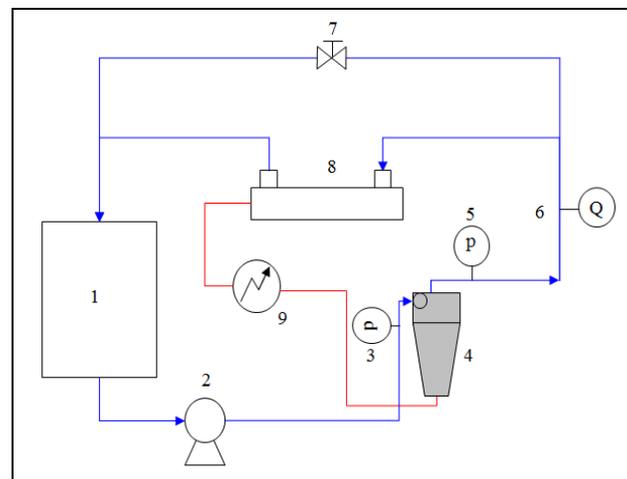
O sistema de medição era constituído de um tanque alimentação com capacidade para 10 L, bomba centrífuga com acionamento magnético (Weg, 63 1190) para circulação da alimentação, inversor de frequência (Weg, CFW-08), módulo de permeação, manômetro, rotâmetro, anodo, catodo, fonte de alimentação (FA 3003 -

Instruterm), milivoltímetro (ECB/ 0-5000 mV) e miliamperímetro (ECB/ 0-20 mA). A Figura 3.9 ilustra o fluxograma deste sistema.



**Figura 3.9:** Fluxograma do sistema de medição – Configuração longitudinal: (1) tanque de alimentação, (2) bomba centrífuga, (3) e (5) manômetros (4) catodo, (6) rotâmetro, (7) by-pass, (8) anodo, (9) fonte de alimentação.

A mesma configuração desse sistema foi utilizada para determinação do coeficiente de transferência de massa no interior do módulo híbrido (Figura 3.10).



**Figura 3.10:** Fluxograma do sistema de medição – Configuração híbrida: (1) tanque de alimentação, (2) bomba centrífuga, (3) e (5) manômetros, catodo, (4) catodo, (6) rotâmetro, (7) by-pass, (8) anodo, (9) fonte de alimentação.

O sistema foi operado circulando a alimentação através do catodo e do anodo. A corrente no sistema eletrolítico foi medida aplicando uma diferença de potencial entre o anodo e o catodo. A diferença de potencial é incrementada lentamente até a obtenção da

corrente limite (Figura 3.1), as leituras dos valores da corrente gerada no sistema foram obtidos a partir do miliamperímetro presente no sistema experimental (Figura 3.9 e 3.10). Este valor de corrente limite foi utilizado para o cálculo do coeficiente de transferência de massa no interior dos módulos de microfiltração. Antes de cada corrida experimental foi borbulhado nitrogênio no tanque de alimentação por 30 minutos para eliminar o oxigênio dissolvido. O borbulhamento do nitrogênio foi mantido durante todo o tempo do experimento. Recomenda-se um intervalo de, no mínimo, um minuto entre cada valor de potencial ajustado, este intervalo de tempo é suficiente para que a corrente seja correspondente a nova condição de regime estabelecido. O inversor de frequência permitiu controlar a rotação da bomba de circulação, possibilitando a variação do regime de escoamento.

O número de Reynolds (Equação 3.6) foi calculado a partir da determinação do diâmetro hidráulico para o módulo longitudinal com e sem fibras no seu interior. O diâmetro hidráulico foi calculado da seguinte forma:

$$\text{Re} = \frac{v d_h}{\gamma}, \quad \text{onde} \quad d_h = \sqrt{\frac{4 A_u}{\pi}} \quad (3.6)$$

Sendo que  $A_u$  é a área útil transversal e é dada por:

$$A_u = A_{tm} - A_{tf} \quad (3.7)$$

onde,  $v$  é a velocidade do fluido no interior do módulo,  $d_h$  o diâmetro hidráulico,  $\gamma$  a viscosidade cinemática do fluido,  $A_u$  área útil transversal do módulo,  $A_{tm}$  área transversal do módulo e  $A_{tf}$  área transversal das fibras ocas no interior do módulo.

Para o módulo híbrido o número de Reynolds foi calculado semelhante aos ciclones convencionais, ou seja, o número de Reynolds é determinado a partir da velocidade média na entrada do hidrociclone, Equação 4.8 e 4.9 (MASSARANI, 2002).

$$\text{Re} = \frac{D_c u_c \rho_f}{\mu} \quad (3.8)$$

onde  $D_c$  é o diâmetro da região cilíndrica do hidrociclone,  $u_c$  é a velocidade média do fluido na região cilíndrica do hidrociclone,  $\rho_f$  e  $\mu$  é a massa específica e a viscosidade do fluido, respectivamente. A velocidade média do fluido é dada por:

$$u_c = \frac{4Q}{\pi D_c^2} \quad (3.9)$$

onde  $Q$  é a vazão de alimentação do módulo.

De posse dos valores de coeficiente de transferência de massa ( $k_L$ ) foram calculados os valores de número de Sherwood ( $Sh$ ) de acordo com a equação abaixo.

$$Sh = \frac{k_L d_h}{D} \quad (3.10)$$

onde  $D$  é o coeficiente de difusividade. Os valores de  $Sh$  foram calculados a partir do coeficiente de transferência de massa e, posteriormente, comparados ao coeficiente de transferência de massa obtido via correlação matemática (CUSSLER, 1985). Essas correlações para o número de Sherwood são frequentemente utilizadas para determinação do coeficiente de transferência de massa ( $k_L$ ). A equação de Graetz-Lévêque (Equação 3.11) foi utilizada em trabalho desenvolvido por FUTSELAAR *et al.*, 1994, onde o número de Sherwood foi determinado o escoamento no interior de módulos longitudinais com alimentação externa as fibras.

$$Sh = 3,66 + 1,61 \left( \text{Re} \cdot \text{Sc} \cdot \frac{d_h}{L} \right)^{0,33} \quad (3.11)$$

sendo  $L$  o comprimento do canal do módulo e  $Sc$  o número de Schmidt.

### 3.4. Resultados e discussões

A seguir serão apresentados e discutidos os resultados dos experimentos obtidos para a determinação do coeficiente de transferência de massa via método eletroquímico para as duas geometrias de módulos de permeação em estudo.

#### 3.4.1 Densidade de empacotamento e regime de escoamento

A densidade de empacotamento ( $m^2/m^3$ ) das fibras no interior do módulo de permeação foi variada em 500, 1.000 e 1.500 e o regime de escoamento foi variado do

laminar ao de transição com Reynolds de 500, 1.000, 3.000 e 5.000. O número de Reynolds em cada módulo foi calculado a partir do diâmetro hidráulico ( $d_h$ ) para cada densidade de empacotamento (Tabela 3.2).

**Tabela 3.2:** Diâmetro hidráulico e vazão de alimentação para cada módulo. Reynolds variando de 500 a 5.000.

Densidade de empacotamento ( $m^2/m^3$ )	$d_h$ (m)	Q (L/h)			
		Re <sub>500</sub>	Re <sub>1000</sub>	Re <sub>3000</sub>	Re <sub>5000</sub>
500	0,020	29	58	173	288
1.000	0,018	26	52	156	260
1.500	0,016	24	47	142	237

Para o módulo híbrido foram construídos feixes de membranas e a densidade de empacotamento foi mantida em 500, 1.000 e 1.500  $m^2/m^3$ . Essa densidade de empacotamento foi calculada a partir do diâmetro da saída inferior (*underflow*) do hidrociclone ( $D_u$ ) (Figura 2.28). As fibras foram dispostas no interior do módulo híbrido (Figura 2.26) e as condições de escoamento foram variadas do regime laminar ao de transição. Os valores da vazão de alimentação com o respectivo número de Reynolds estão dispostos na Tabela 3.3.

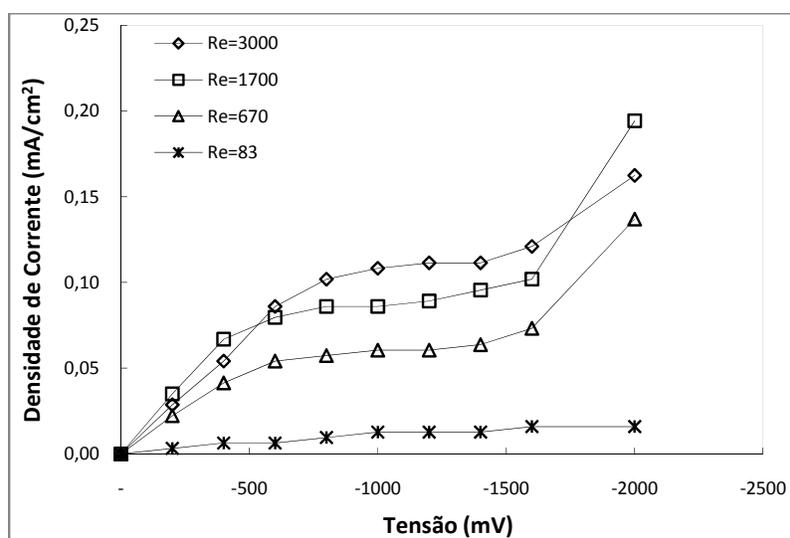
**Tabela 3.3:** Vazão de alimentação do módulo de permeação no módulo híbrido.

Vazão de alimentação (L/h)	Reynolds
100	500
200	1000
550	3000
930	5000

### 3.4.2 Avaliação do desempenho do módulo longitudinal

#### 3.4.2.1 Eletrodos de níquel

Os primeiros experimentos foram realizados com módulo longitudinal contendo apenas fios de níquel (Figura 3.5b). O objetivo deste experimento era avaliar o comportamento da resposta do método eletroquímico na determinação do coeficiente de transferência de massa. A influência do regime de escoamento da solução foi investigada variando o número de Reynolds em 3.000, 1.700, 670 e 83, ou seja, trabalhando-se tanto em regime turbulento quanto de transição. As medidas de corrente elétrica gerada pelo sistema eletrolítico foram efetuadas variando a diferença de potencial entre o anodo e o catodo de 0 a -2.000 mV. Os resultados dos experimentos realizados com o eletrodo central do módulo de permeação são apresentados na Figura 3.11.

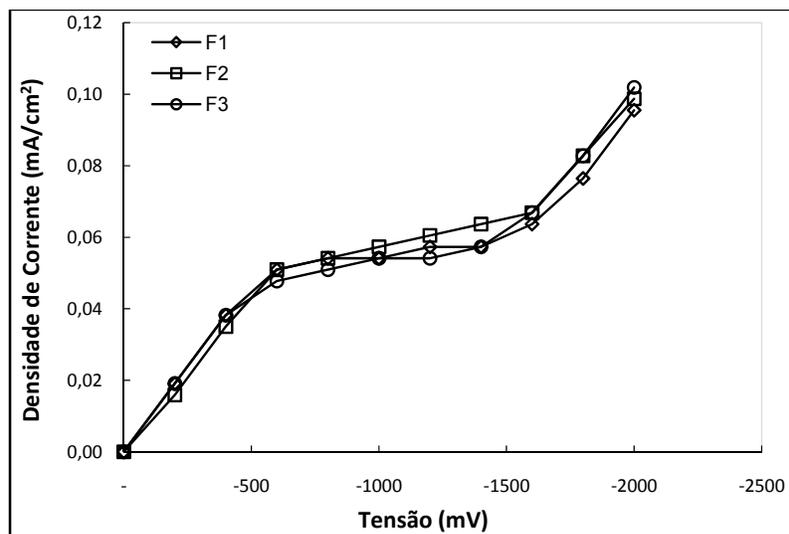


**Figura 3.11:** Influência do número de Reynolds na densidade de corrente. Módulo longitudinal contendo apenas fios de níquel.

Como se pode observar na Figura 3.11 foi possível obter a região de polarização para diferentes números de Reynolds. O aumento da densidade de corrente é função da redução de um maior número de íons  $Fe^{3+}$  como consequência do aumento no potencial elétrico ou no fluxo difusivo. A região de polarização é caracterizada pela região plana da curva densidade de corrente em função da diferença de voltagem aplicada, também conhecida como densidade de corrente limite. Nesta região, a corrente é independente do potencial aplicado e o ferro é completamente consumido na superfície do eletrodo.

Com o aumento do número de Reynolds ocorre uma diminuição da extensão da região plana da densidade de corrente limite (Figura 3.11). Isto se deve a diminuição da espessura da camada de polarização próxima à superfície do eletrodo. Esta diminuição da camada limite favorece a transferência de massa, tornando a velocidade de transporte das espécies próximas à da velocidade com que são consumidas ou geradas pela reação que ocorre na superfície do eletrodo. Para valores do potencial elétrico acima de -1.600 mV, a região plana desaparece e o aumento da densidade de corrente é característico da eletrólise da água.

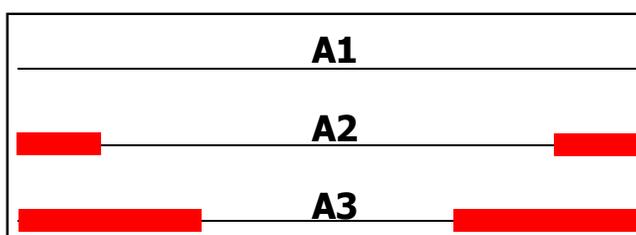
Medidas de corrente foram realizadas para cada fio de níquel no interior do módulo longitudinal com a finalidade de investigar o efeito da distribuição da alimentação no interior da carcaça do módulo a um Reynolds igual a 670. As medidas foram efetuadas nos três fios no interior no módulo de permeação como mostrado na Figura 3.5a. A Figura 3.12 apresenta os resultados em termos da densidade de corrente em função da diferença de potencial elétrico.



**Figura 3.12:** Influência do posicionamento do fio no interior do módulo na densidade de corrente medida. Medidas efetuadas a um  $Re = 670$ .

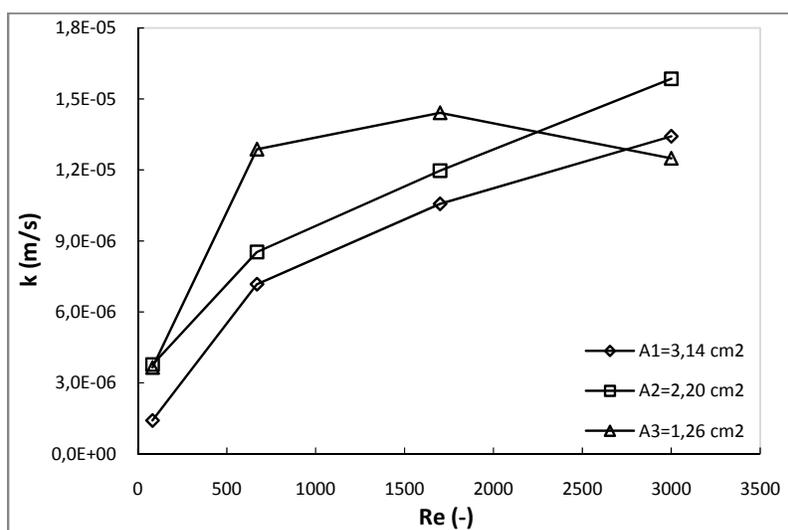
De acordo a Figura 3.12, observa-se que o posicionamento do fio no interior do módulo de permeação não interferiu nas medidas de densidade de corrente limite. Este resultado evidencia que, para o regime de escoamento investigado, não há uma variação significativa na distribuição de velocidades do líquido no interior do módulo.

A técnica eletroquímica também foi utilizada para investigar o efeito de entrada do líquido no módulo de permeação. Esse efeito foi investigado diminuindo-se a área do eletrodo a partir de suas extremidades (Figura 3.13). O coeficiente de transferência de massa obtido nesse procedimento foi determinado apenas para o eletrodo central, já que não se observou diferenças relacionadas ao posicionamento do eletrodo no interior do módulo. O mesmo procedimento para medição da corrente elétrica gerada foi efetuado, ou seja, variou-se a diferença de potencial elétrico entre o anodo e o catodo e, em seguida, determinou-se a densidade de corrente gerada.



**Figura 3.13:** Redução da área do eletrodo exposta dentro do módulo de permeação.  $A1=3,14 \text{ cm}^2$ ,  $A2= 2,20 \text{ cm}^2$  e  $A3=1,26 \text{ cm}^2$ .

A Figura 3.14 apresenta os valores do coeficiente de transferência de massa em função do número de Reynolds e da área do eletrodo exposta, variando-se o regime de escoamento de laminar para turbulento. O coeficiente de transferência de massa foi calculado de acordo com a Equação 3.5.

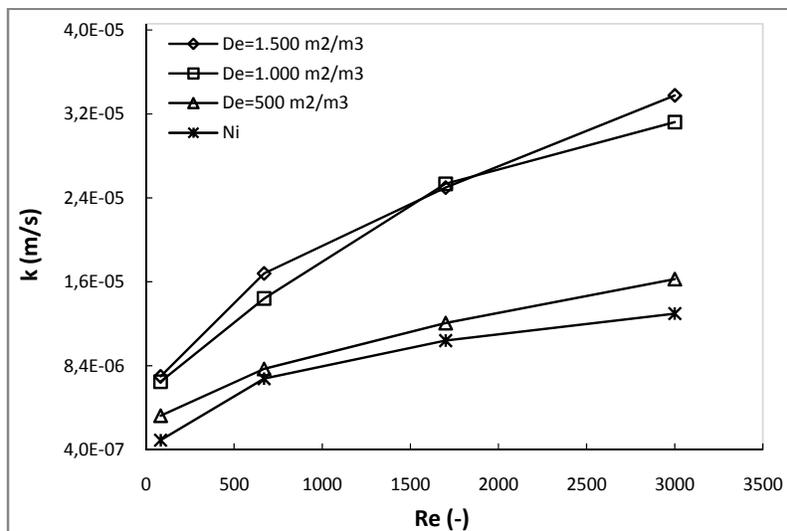


**Figura 3.14:** Variação do coeficiente de transferência de massa com a diminuição da área do eletrodo para um módulo contendo fio de níquel.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 3.14, com a redução da área das extremidades do eletrodo de A1 para A2, pode-se observar um ligeiro aumento dos valores do coeficiente de transferência de massa. Este resultado parece indicar que, para esta configuração de módulo, os efeitos hidrodinâmicos de entrada estão presentes afetando este processo de transferência. Para o eletrodo A3 se observa que o coeficiente de transferência de massa é praticamente constante com o aumento do número de  $Re$ , entretanto quando se eleva o número de Reynolds de 1700 para 3.000, observa-se uma redução deste valor, indicando que as zonas de maior impacto e responsáveis pelos maiores valores do coeficiente de transferência de massa foram eliminadas ao se isolar as extremidades do eletrodo.

#### *3.4.2.2 Influência da densidade de empacotamento e do regime de escoamento no coeficiente de transferência de massa.*

Para avaliar o efeito da densidade de empacotamento das fibras no módulo de permeação, esta densidade foi variada em 500, 1.000 e 1.500  $m^2/m^3$ , mantendo-se os fios de níquel eletrolítico (catodo) posicionados no interior do feixe de fibras (Figura 3.8). Assim como nos testes anteriores, a diferença de potencial entre o anodo e o catodo foi variada de 0 a -2.000 mV, sendo posteriormente medida a densidade de corrente que passa pelo sistema. Nestes experimentos o efeito da velocidade de escoamento também foi investigado, mediante a variação do regime de escoamento de turbulento para laminar. Nestes experimentos o Reynolds foi de 3.000, 1.700, 670 e 83. O número de Reynolds foi determinado a partir do cálculo do diâmetro hidráulico para cada módulo de permeação. As medidas foram realizadas no eletrodo central de cada módulo. A Figura 3.15 apresenta os resultados obtidos para este experimento.



**Figura 3.15:** Influência da densidade de empacotamento no coeficiente de transferência de massa. Fios de níquel e membranas de fibra oca.

Os resultados deste experimento mostram claramente que a presença das fibras leva a um aumento no coeficiente de transferência de massa no interior dos módulos de permeação quando comparado ao módulo que contém apenas o fio de níquel. Este aumento se deve a uma melhor distribuição do líquido no interior do módulo de permeação ocasionado pelas fibras ocas, que atuam como promotoras de escoamento secundário. De acordo com os resultados obtidos não é possível observar diferença entre o módulo com densidade de empacotamento de 500 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> e os que contém apenas fios de níquel, assim como entre os módulos com densidade de empacotamento de 1.000 e 1.500 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>, indicando que há um limite para o efeito das fibras como promotoras do escoamento secundário.

Os valores do número de Sherwood obtidos via coeficiente de transferência de massa experimental foram comparados com aos obtidos via correlação matemática (Equação 3.11). Esses valores estão apresentados na tabela 3.4.

**Tabela 3.4:** Número de Sherwood obtido experimentalmente ( $Sh_e$ ) em comparação com o número de Sherwood obtido a partir de correlação matemática ( $Sh_{cm}$ ).

		$Sh_e (x 10^{-2})$				$Sh_{cm} (x 10^{-2})$			
		Densidade de empacotamento ( $m^2/m^3$ )				Densidade de empacotamento ( $m^2/m^3$ )			
Re	F níquel	500	1000	1500	F níquel	500	1000	1500	
<b>3000</b>	3,51	4,37	7,40	7,54	1,19	1,19	1,15	1,13	
<b>1700</b>	2,83	3,27	6,02	5,60	0,99	0,99	0,96	0,94	
<b>670</b>	1,88	2,12	3,47	3,79	0,74	0,74	0,72	0,70	
<b>83</b>	0,34	0,95	1,52	1,63	0,39	0,39	0,38	0,37	

A análise dos resultados apresentados na Tabela 3.4 indica que há uma diferença significativa entre os valores experimentais e os obtidos via correlação matemática. Deve-se levar em consideração que as correlações matemáticas são válidas apenas para regime estabelecido ao longo de todo o canal onde escoar a alimentação e que o mesmo deve estar bem desenvolvido. De acordo com o resultado obtido no item 3.4.1.1, os efeitos de entrada estão presentes no módulo de permeação e contribuem para que os valores de experimentais não se aproximem dos valores obtidos via correlação matemática. Segundo QUIROZ *et al.* (2005) a discrepância entre esses valores está associada a não uniformidade do fluido no interior do módulo, ou seja, os efeitos de entrada e saída do módulo podem contribuir de forma significativa com regiões com maior ou menor coeficiente de massa.

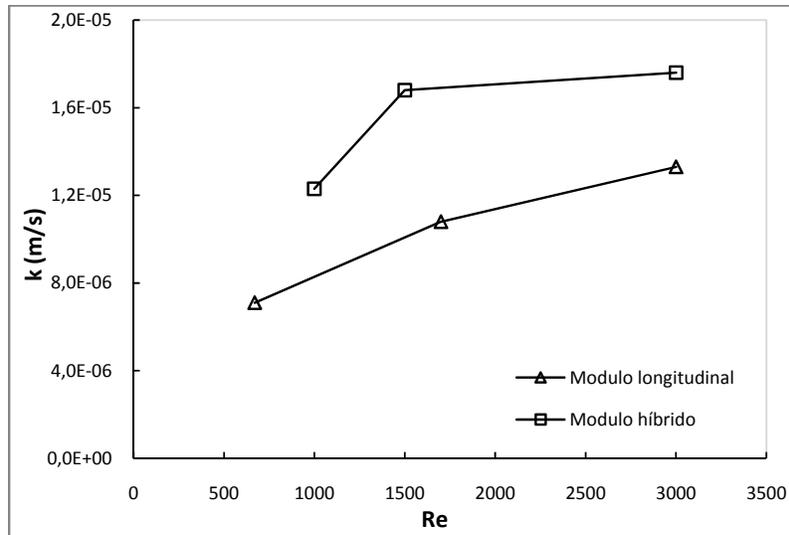
### 3.4.3 Módulo híbrido

#### 3.4.3.1 Eletrodos de níquel

O módulo híbrido descrito no Capítulo 2 foi avaliado e comparado com o módulo longitudinal mediante determinação do valor do coeficiente de transferência de massa em seu interior. Devido às limitações experimentais no sistema utilizado foi possível investigar o comportamento do coeficiente de transferência de massa apenas

para os valores de Reynolds de 3.000, 1.500 e 1.000. Nestes experimentos somente o eletrodo CH1 foi utilizado (Tabela 3.1).

Assim como no procedimento com o módulo longitudinal, inicialmente foi determinado o coeficiente de transferência de massa com módulo contendo apenas fio de níquel. A Figura 3.16 apresenta os resultados do coeficiente de transferência de massa ( $k_L$ ) em função do Reynolds e a comparação deste com o módulo longitudinal.



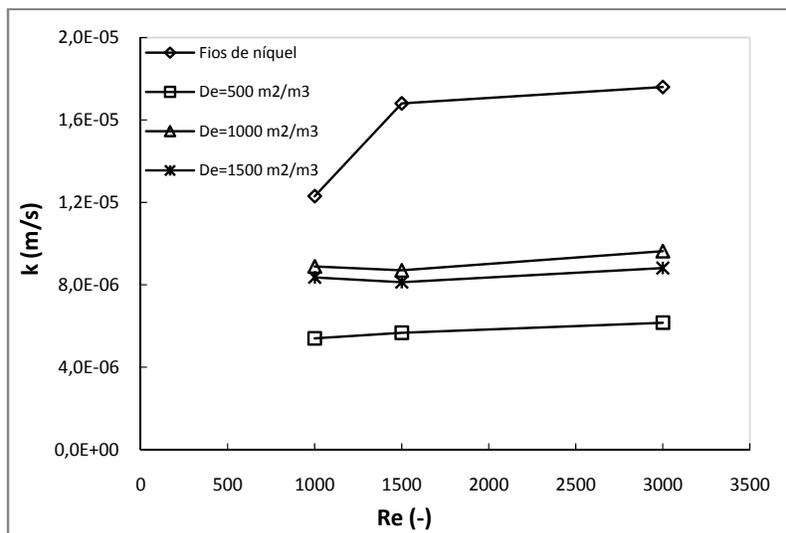
**Figura 3.16:** Influência do regime de escoamento no coeficiente de transferência de massa ( $k_L$ ). Comparação entre o módulo híbrido e o longitudinal.

A comparação entre o módulo híbrido com o longitudinal indica que o primeiro apresenta um aumento no valor do coeficiente de transferência de massa, que pode ser indicativo de uma melhoria do regime de escoamento no interior do módulo proposto. Semelhante ao módulo longitudinal, também se pode observar que o aumento do número de Reynolds resulta no aumento do coeficiente de transferência de massa.

#### *3.4.3.2 Influência da densidade de empacotamento e do regime de escoamento no coeficiente de transferência de massa.*

No módulo híbrido também foi investigado o efeito das fibras ocas como promotoras do escoamento secundário. Nesses ensaios a densidade de empacotamento no interior do módulo foi variada em 500, 1.000 e 1.500  $m^2/m^3$ . A densidade de empacotamento neste módulo foi calculada considerando a região central cilíndrica do

módulo (ver detalhe na Figura 2.27). O regime de escoamento ( $Re$ ) foi variado em 3.000, 1.500 e 1.000. Os resultados deste experimento estão expostos na Figura 3.17.



**Figura 3.17:** Influência do regime de escoamento e da densidade de empacotamento no coeficiente de transferência de massa ( $k_L$ ).

Os resultados obtidos mostraram que as fibras ocas no interior do módulo não atuaram como promotoras de turbulência, observando-se valores de coeficiente menores daqueles obtidos apenas com fios de níquel. Este resultado pode ser atribuído a região onde as fibras estão localizadas, ou seja, na região central do módulo híbrido onde se encontra a região de baixa velocidade. O aumento da densidade de empacotamento de 500 para 1.000  $m^2/m^3$  resultou em um pequeno aumento do coeficiente de transferência de massa, entretanto com o aumento da densidade de 1.000 para 1.500  $m^2/m^3$  houve uma ligeira diminuição no valor do coeficiente no interior do módulo, evidenciando que o aumento da densidade de empacotamento não resultará no aumento do coeficiente de transferência de massa. Esta região de baixa velocidade poderá ser responsável pelo aumento da espessura da camada polarizada próxima à superfície do eletrodo, dificultando a reação de oxi-redução nesta superfície.

#### 3.4.4 Módulo longitudinal e híbrido – barra de níquel

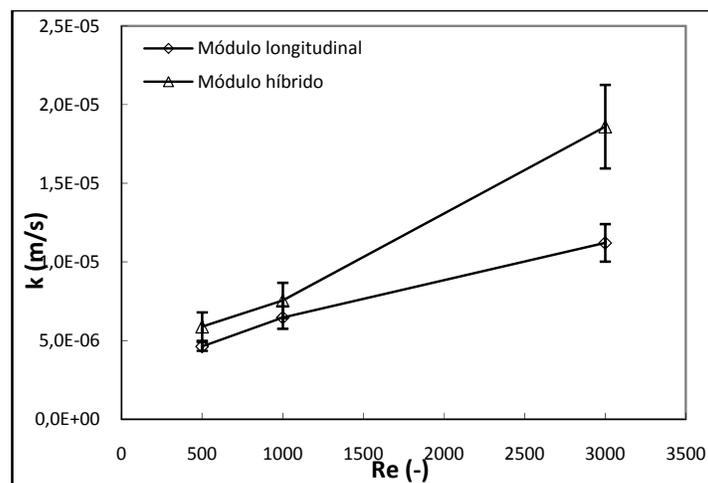
Finalizados os ensaios caracterização dos módulos longitudinal e do híbrido, uma nova etapa de testes foi iniciada para posterior análise das linhas de corrente e

distribuição do líquido no interior de cada módulo via fluidodinâmica computacional (CFD). Para a realização destes testes foram utilizados os eletrodos CL2 e CH2 (Tabela 3.1). Os fios de níquel foram substituídos por barras de níquel com o objetivo de melhorar a resposta do método em estudo e facilitar a geração da malha que será utilizada para a determinação do coeficiente de transferência de massa por CFD.

Nestes experimentos não foram utilizadas as membranas de fibras ocas para avaliar o seu efeito na transferência de massa, pois o mesmo já tinha sido investigado anteriormente. A Tabela 3.5 e a Figura 3.18 apresentam os resultados obtidos para cada módulo em termos do coeficiente de transferência de massa obtido e do seu desvio padrão. Os valores de Reynolds foram variados em 3.000, 1.000 e 500.

**Tabela 3.5:** Valores do coeficiente de transferência de massa ( $k_L$ ) para o módulo longitudinal e híbrido seguido de seu desvio padrão.

Módulo longitudinal			Módulo híbrido	
Re	$k \text{ (m/s)} \times 10^{+6}$	Desvio padrão $\times 10^{+6}$	$k \text{ (m/s)} \times 10^{+6}$	Desvio padrão $\times 10^{+6}$
3.000	11,0	1,20	19,0	2,7
1.000	6,5	0,71	7,5	1,1
500	4,6	0,28	5,9	0,9



**Figura 3.18:** Influência do regime de escoamento no coeficiente de transferência de massa ( $k_L$ ). Comparação entre o módulo híbrido e o longitudinal para os eletrodos CL2 e CH2.

Os dados obtidos para estes eletrodos em módulos isentos de fibras foram semelhantes aos anteriores. O módulo híbrido apresenta um desempenho melhor quando comparado com o longitudinal, especialmente para elevados Reynolds.

### **3.5 Conclusões**

Diante dos resultados obtidos, a técnica eletroquímica é uma ferramenta de fácil utilização para determinação do valor do coeficiente de transferência de massa médio para um determinado sistema de permeação e poderá ser utilizada para o aperfeiçoamento da geometria de módulos de permeação. Com esta técnica é possível avaliar o comportamento do fluido em um determinado módulo de permeação, avaliando inclusive as regiões estagnadas. Esta técnica permite a determinação de forma pontual do  $k_L$ , possibilitando a localização das zonas estagnadas. As correlações matemáticas são bem aplicadas apenas para condições de regime estabelecido e estas condições, em geral, não são observadas nos sistemas de permeação. Neste sentido, a técnica eletroquímica possibilita a determinação deste coeficiente em condições mais próximas das operacionais.

Com relação às geometrias investigadas, na presença de fibras ocas, o módulo longitudinal apresentou valores mais elevados para o coeficiente de transferência de massa do que aqueles observados para o módulo híbrido. Entretanto, cabe salientar que esta determinação foi realizada com o sistema eletroquímico, no qual os solutos são solúveis e não suspensos, como é a situação no processo de microfiltração.

## **CAPÍTULO 4 – CARACTERIZAÇÃO DOS MÓDULOS DE PERMEAÇÃO POR FLUIDODINÂMICA COMPUTACIONAL (CFD)**

*Neste capítulo os módulos de permeação com escoamento longitudinal e o módulo com configuração híbrida são caracterizados pela técnica da fluidodinâmica computacional (CFD). Os resultados das simulações permitiram uma maior compreensão do escoamento do fluido no interior de cada módulo. O coeficiente de transferência de massa na fase líquida foi determinado para o módulo longitudinal por simulação CFD e, posteriormente, este resultado foi validado a partir de valores experimentais obtido pela técnica eletroquímica.*

### **4.1 Introdução**

A fluidodinâmica computacional (Computational Fluid Dynamics - CFD) consiste em resolver as equações matemáticas da conservação de massa, energia e movimento capazes de descrever o comportamento do escoamento de um fluido, da transferência de calor e de fenômenos relacionados às reações químicas. Esse complexo conjunto de equações diferenciais parciais são discretizadas e transformadas em um sistema algébrico que é resolvido para o domínio de uma geometria que retrata o problema em análise. A geometria escolhida para o estudo é dividida em pequenos volumes que compõe a malha onde se aplicam os modelos das soluções numéricas (FONTES *et al.*, 2005, GUIDOSSO *et al.*, 2006a, MALISKA, 1995, VERSTEEG e MALALASEKERA, 1995).

Atualmente a fluidodinâmica computacional é amplamente utilizada em diversos campos de aplicação que compreendem desde as engenharias até a medicina. A análise via CFD é atraente, pois possibilita a predição do comportamento de um sistema físico ou físico-químico podendo correlacionar parâmetros, e detalhar o desempenho de determinados sistemas de difícil avaliação experimental.

A malha gerada para a geometria selecionada pode por sua vez apresentar diversos elementos geométricos como prismas, pirâmides e hexaedros. Quanto às características dessas malhas elas podem ser estruturadas ou não estruturadas. As

malhas são ditas estruturadas quando cada volume interno tem sempre o mesmo número de vizinhos, e sendo essencialmente formada por elementos hexaédricos; já as não estruturadas não apresentam o mesmo número de vizinhos para cada elemento interno e geralmente são formadas a partir de elementos tetraédricos, piramidais e hexagonais (FONTES *et al.*, 2005, MALISKA, 1995). A escolha da malha dependerá fundamentalmente da complexidade da geometria e esta poderá ser estruturada, não estruturada ou até mesmo híbrida.

Geralmente a região de interesse deverá apresentar um maior refinamento que as demais, por exemplo, em problemas para resolução do coeficiente de transferência de massa em uma determinada superfície, a região da camada limite deverá apresentar um maior refinamento.

O uso da CFD permite, portanto, a análise, desenvolvimento e a otimização de equipamentos a um baixo custo operacional devido à redução da quantidade de ensaios experimentais. Embora as simulações via CFD apresentem resultados confiáveis, faz-se necessário a validação destes através de testes experimentais.

Em função das diversas vantagens apresentadas principalmente do que diz respeito à análise da distribuição do fluido, a ferramenta CFD foi empregada para a caracterização do escoamento do fluido no interior do módulo com escoamento longitudinal (Figura 2.29) e o do módulo híbrido proposto com configuração similar a hidrociclones (Figura 2.26). Os modelos de turbulência e as características do fluido e as condições de contorno serão detalhadas adiante.

#### ***4.2 Aplicações das simulações através de CFD nos PSM***

A fluidodinâmica computacional tem sido ultimamente bastante utilizada nos PSM como ferramenta para melhorias no desempenho e desenvolvimento desses processos. Como exemplos pode-se citar a determinação dos perfis de velocidade em canais de escoamento em módulos de permeação e a estimativa dos coeficientes de transferência de massa (GUIDOSSO *et al.*, 2006b). Através do uso da CFD, questões relacionadas a limitações devido à polarização de concentração e à formação de incrustações podem ser mais elucidadas, melhorando as abordagens dos modelos já existentes na literatura, em sua maioria simplificados (ALEXIADIS *et al.*, 2007).

Diversos trabalhos na literatura têm sido desenvolvidos para a condição de regime laminar, enquanto o desejável seria dispor de análise de escoamentos em regime

turbulento, já que as que nessa condição há redução da camada polarizada e minimização das incrustações. Através do estudo da hidrodinâmica é possível estabelecer condições ótimas operacionais (com minimização das perdas energéticas) e determinar qual o módulo mais adequado para um determinado sistema de permeação. A configuração adequada do módulo de membrana é de extrema importância para possibilitar a operação de um determinado sistema a elevados valores de fluxo permeado.

A seguir serão apresentados alguns estudos da literatura que utilizam a fluidodinâmica computacional para uma melhor compreensão do comportamento do fluido em módulos de membranas.

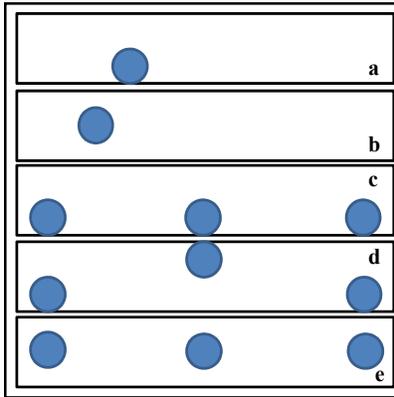
Nos trabalhos de SCHWINGE *et al.* (2002) e Li *et al.* (2002a) foram utilizadas simulações via CFD para uma melhor compreensão do comportamento do fluido no interior de canais com a presença de obstáculos para promover uma melhoria na hidrodinâmica no interior de módulos de permeação, elevando os valores de coeficientes de transferência de massa. Esses obstáculos foram introduzidos no interior de canais que simulam o escoamento em módulos com configuração espiral. Estudos obtidos via simulações CFD confirmaram que os parâmetros geométricos dos espaçadores (Figura 4.1) são as principais variáveis que influenciam a resistência à transferência de massa e o fluxo permeado.



**Figura 4.1:** Configuração convencional de espaçadores comerciais. Adaptado de Li *et al.* (2002).

SCHWINGE *et al.* (2002), SANTOS *et al.* (2007) e SHAKAIB *et al.* (2007 e 2009) utilizaram a fluidodinâmica computacional para otimizar os espaçadores no interior de módulos espirais. O aumento da taxa de cisalhamento reduz a espessura da camada polarizada próxima à superfície da membrana, elevando os valores de fluxo permeado. Devido à configuração espiral do módulo o aumento da taxa de cisalhamento torna-se limitada e a melhoria do escoamento pode ser obtida através da inserção de filamentos na região do canal de escoamento do fluido. No estudo de SCHWINGE *et al.*

(2002), foram investigadas cinco diferentes configurações para os filamentos (Figura 4.2).

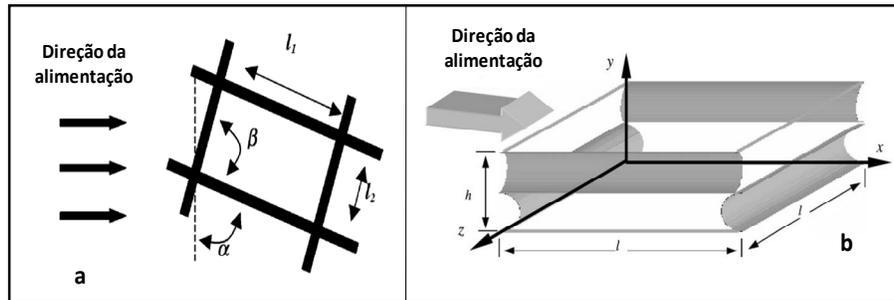


**Figura 4.2:** Configuração dos filamentos utilizados no estudo. (a) único filamento adjacente a parede, (b) único filamento no centro do canal de escoamento, (c) filamentos próximo a superfície, (d) filamentos opostos e (e) filamentos no centro do canal. Adaptado de SCHWINGE *et al.* (2002).

A presença dos filamentos (obstruções) permite o surgimento de fluxos instáveis a um baixo valor de número de Reynolds. O padrão de comportamento do escoamento foi examinado para um estreito canal com a presença de um ou mais filamentos transversal ao escoamento do fluido. O movimento do fluido foi descrito pela equação de Navier-Stokes que é válida tanto para regimes laminares quanto turbulentos. Neste estudo, a equação foi resolvida sob condição de regime laminar. Para resolução da equação foram criadas malhas com diferentes graus de refinamento. Os resultados apresentados mostraram que as regiões de recirculação são dependentes da configuração e diâmetro do filamento, do número de Reynolds e do tamanho da malha. A presença dos filamentos promove o surgimento das regiões de recirculações para baixos valores de número de Reynolds quando comparados aos canais sem a presença dos filamentos. Para uma melhor compreensão dos resultados obtidos são necessárias malhas mais refinadas com pequenos incrementos de tempo, mas isto aumenta o esforço e os custos computacionais.

Em uma série de trabalhos publicados por Li *et al.* (2002a, 2002b, 2004 e 2005) buscaram avaliar a influência da geometria de espaçadores, como p. ex. de diferentes valores dos ângulos ( $\alpha$  e  $\beta$ ) no trançado dos mesmos (Figura 4.3). Como no trabalho anterior, a equação de Navier-Stokes e a equação da transferência de massa foram resolvidas diretamente sem uso de um modelo de turbulência. Diferentes graus de

refinamento da malha forma utilizados até que os valores do coeficiente de transferência de massa médio obtidos convergissem para valores constantes.



**Figura 4.3:** Espaçador: (a) Características geométricas do espaçador e (b) domínio computacional. Adaptado de Li *et al.* (2002).

A presença do espaçador resultou no surgimento de regiões com presença de vórtices transversais e longitudinais melhorando o desempenho na transferência de massa do sistema quando comparado a um canal sem a presença dos espaçadores.

DARCOVICH *et al.* (1997) utilizaram simulações para desenvolvimento de uma configuração para canais estreitos de escoamento tangencial que pudessem ser utilizados para a caracterização de membranas planas. PELLERIN *et al.* (1995) observaram o comportamento do escoamento do fluido em módulos de membrana e a partir desta análise propuseram um modelo general para simulação numérica do comportamento do fluido. O modelo proposto era composto pelas equações de transporte em conjunto o modelo de turbulência  $\kappa$ - $\epsilon$ .

BUBOLZ *et al.* (2002) compararam resultados experimentais aos obtidos em simulações CFD, para módulos com configuração helicoidal que são capazes de promover vórtices de Dean. Esses vórtices são responsáveis por uma elevada taxa de cisalhamento e melhora da transferência de massa. A partir das simulações foi possível observar que os fluxos secundários são responsáveis pelo aumento da taxa de cisalhamento próximo a superfície e, também, são responsáveis pela redução da deposição de partículas e aumento da transferência de massa entre a camada limite e o seio da solução.

O custo operacional dos processos de separação por membranas pode ser elevado devido a fatores inerentes como a polarização de concentração e formação de incrustações. GHIDOSSI *et al.* (2006b) desenvolveram um modelo para predição da queda de pressão em módulos de permeação contendo fibras ocas, sendo esse modelo

dependente das condições de operação e das características da membrana. Para que isso fosse possível o modelo proposto descreve detalhadamente as características da membrana utilizada. BESSIERE *et al.* (2008) desenvolveram um modelo para determinação do coeficiente de transferência de massa em módulos com alimentação frontal (“*dead-end*”) e fluxo de permeado constante. Esses autores objetivaram avaliar o comportamento das incrustações formadas na superfície da membrana; já PAK *et al.* (2008) investigaram o comportamento do aumento da espessura da camada polarizada e a conseqüente formação de incrustação em membranas tubulares.

RAHIMI *et al.* (2005) desenvolveram uma metodologia para uma melhor predição do fluxo permeado e propõem usá-la para a ampliação de escala de módulos de permeação, argumentando que seria muito trabalhoso um estudo experimental. Esses autores determinaram a distribuição da pressão ao longo do canal de permeação e o fluxo permeado total é determinado a partir do somatório do fluxo permeado em cada ponto da superfície da membrana. Outros autores utilizam a média entre as pressões de entrada e de saída na equação de Darcy para predição do fluxo permeado total, mas esta determinação embute um elevado erro na predição do fluxo total. ALEXIADIS *et al.* (2007) compararam os dados experimentais obtidos em um sistema de osmose inversa com resultados obtidos via simulação CFD e os modelos matemáticos existentes na literatura.

NDINISA *et al.* (2005) investigaram o comportamento de escoamento bifásico (gás-líquido) no interior de módulos de membranas tubulares. De acordo com trabalhos presentes na literatura, elevados fluxos permeados eram obtidos ao se trabalhar com baixos valores de número de Reynolds. No escoamento bifásico, as bolhas pressionam o líquido contra a parede elevando a taxa de cisalhamento próxima a esta. Esses autores utilizaram simulações via CFD para avaliar o “real” comportamento das bolhas na região do líquido próximo à superfície da membrana. Para validação deste estudo foi utilizado a velocimetria de imagens de partículas (PIV).

Pode-se observar assim que diversos são os empregos das simulações via CFD para os PSM, com a maioria dos trabalhos avaliando o comportamento do fluido no interior de canais, seguindo-se uma análise da formação da camada polarizada sobre a superfície da membrana. O estudo do escoamento no interior dos poros da membrana ainda é bastante limitado devido às dificuldades de se colocar sondas ou de desenvolver uma metodologia capaz de comparar resultados obtidos experimentalmente com as simulações computacionais.

### 4.3 Modelagem e condição de simulação

As simulações utilizadas para a caracterização do módulo com escoamento longitudinal e do módulo híbrido foram especificadas da seguinte forma: o fluido era constituído por água em uma única fase, incompressível e o escoamento era isotérmico a uma temperatura de 23 °C.

As equações simplificadas para o modelo utilizado nas simulações foram:

$$\nabla \cdot U = 0 \quad (4.1)$$

$$\rho \frac{\partial(U)}{\partial t} + \rho \nabla \cdot (UU) = \nabla \cdot T^{eff} \quad (4.2)$$

onde  $U$  é a velocidade; A tensão efetiva ( $T^{eff}$ ) é dada da seguinte forma:

$$T^{eff} = \left[ \left( \kappa - \frac{2}{3} \mu \right) (\nabla \cdot U) - p \right] I + 2\mu D - \overline{\rho u' u'} \quad (4.3)$$

Levando em consideração a incompressibilidade do fluido, teremos:

$$T^{eff} = -p I + 2\mu D - \overline{\rho u' u'} \quad (4.4)$$

sendo que o tensor deformação é definido como:

$$D = \frac{1}{2} (\nabla U + \nabla U^T) \quad (4.5)$$

Essas equações são encontradas de forma detalhada em SILVA FREIRE (2002).

Neste estudo os modelos de turbulência empregados foram os modelos  $\kappa$ - $\epsilon$ , SST (*Shear Stress Transport*), SSG e BSL. Os modelos que utilizam o conceito de viscosidade turbulenta baseiam-se na hipótese de BOUSSINESQ (1877) e são expressos da seguinte forma:

$$T^{turb} = -\overline{\rho u' u'} = -\frac{2}{3} \rho k I + 2\mu_\tau D - \frac{2}{3} \mu_\tau (\Delta \cdot U) \cdot I \quad (4.6)$$

dessa forma, o  $T^{eff}$  poderá ser escrito da seguinte forma:

$$T^{eff} = \left[ \left( \kappa - \frac{2}{3} \mu_{eff} \right) (\nabla \cdot U) - p^* \right] I + 2\mu_{eff} D \quad (4.7)$$

sendo:

$$p^* = p + \frac{2}{3} \rho k \quad (4.8)$$

e

$$\mu_{eff} = \mu + \mu_\tau \quad (4.9)$$

O modelo  $\kappa$ - $\epsilon$  é representado por duas equações para viscosidade turbulenta e é um dos mais utilizados para resolução de escoamentos turbulentos. Entretanto, não resolve a turbulência próxima à parede. O modelo SST utiliza a combinação do modelo  $\kappa$ - $\epsilon$  para resolução do problema da turbulência longe da parede e do modelo  $\kappa$ - $\omega$  para resolução do problema próximo a parede. O SSG é um modelo de tensor de Reynolds desenvolvido por Speziale, Sarkar e Gatski e consiste na definição da equação de transporte para  $\overline{u'u'}$  cujo fechamento é definido por um modelo de transporte de energia de dissipação turbulenta. O BSL *Reynolds Stress Model* é um modelo que pertence à categoria dos modelos de tensor de Reynolds baseado em  $\omega$ , esta apresenta como vantagem uma melhor precisão da resolução do problema próxima a superfície. Todos os modelos estão matematicamente descritos no Anexo.

O modelo  $\kappa$ - $\epsilon$  foi aplicado inicialmente para ambas às configurações da geometria do módulo sob condição de regime estabelecido e posteriormente utilizado como estimativa inicial para os demais modelos utilizados. O critério de convergência utilizado para essas simulações foi de  $10^{-5}$  para o erro máximo nas variáveis de escoamento.

As simulações foram realizadas para os valores de Reynolds de 3.000, 1.000 e 500, semelhante às condições experimentais da técnica eletroquímica empregada na determinação dos coeficientes de transferência de massa (Capítulo 3). As paredes dos permeadores foram caracterizadas com a condição de não escorregamento. Admitiu-se que a intensidade de turbulência na entrada era de 5%.

As simulações foram realizadas utilizando o método matemático dos volumes finitos implementados no pacote computacional ANSYS CFX 11, utilizando um cluster Beowulf composto por 16 máquinas e cada máquina composta por 2 Quad-Core AMD Opteron(tm) Processor 2356 (2.3 GHz), totalizando 8 núcleos por unidade e 16 GB de memória RAM. As máquinas se encontram interconectadas por um switch InfiniBand. Todas as simulações foram realizadas no Laboratório de termofluidodinâmica – LTFD/PEQ/COPPE/UFRJ.

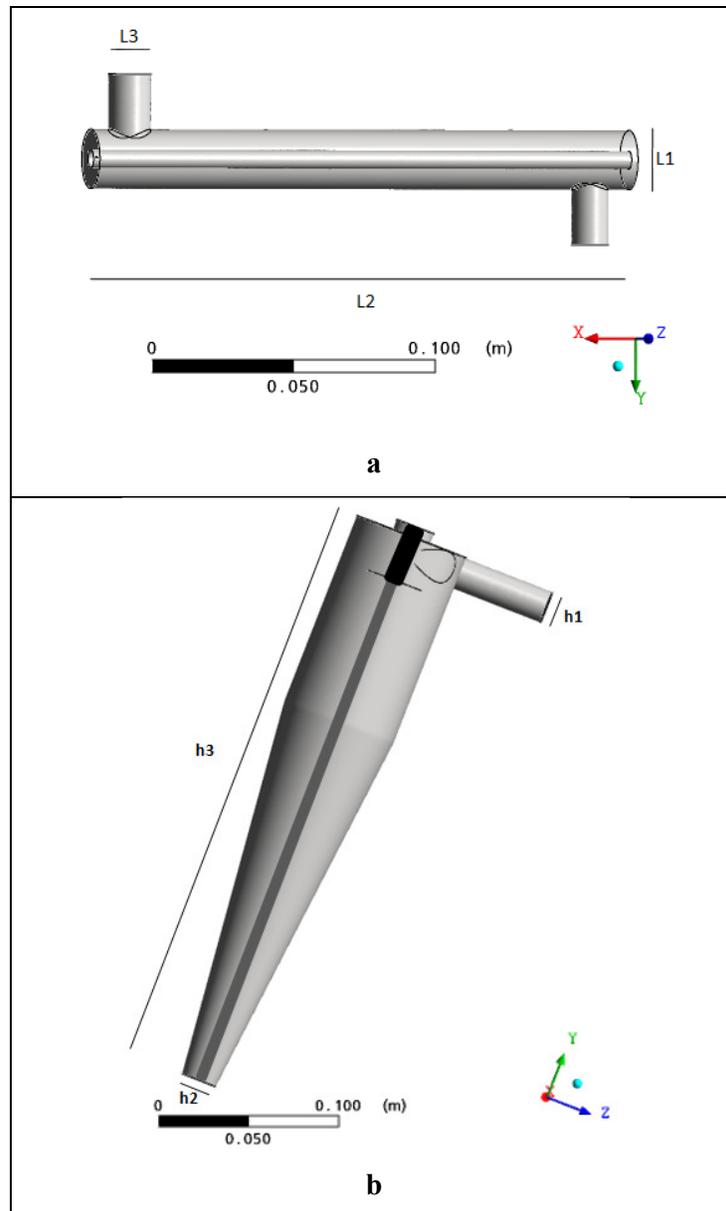
## 4.4 Resultados e discussões

### 4.4.1 Especificação da geometria e malha gerada

As configurações analisadas neste estudo foram o módulo com escoamento longitudinal e o módulo híbrido (Figuras 2.29 e 2.26). Os resultados obtidos através simulação CFD foram comparados aos resultados obtidos experimentalmente utilizando a técnica eletroquímica. Para obtenção de valores de coeficiente de transferência de massa com uma maior sensibilidade experimental, os eletrodos constituídos por fios de níquel eletrolíticos foram substituídos por uma barra de níquel eletrolítico com diâmetro de 6,0 mm, ambos localizados no interior de cada módulo, (ver Figura 4.4). A Tabela 4.1 apresenta as dimensões de cada geometria. As geometrias foram reproduzidas utilizando o pacote ANSYS CFX.

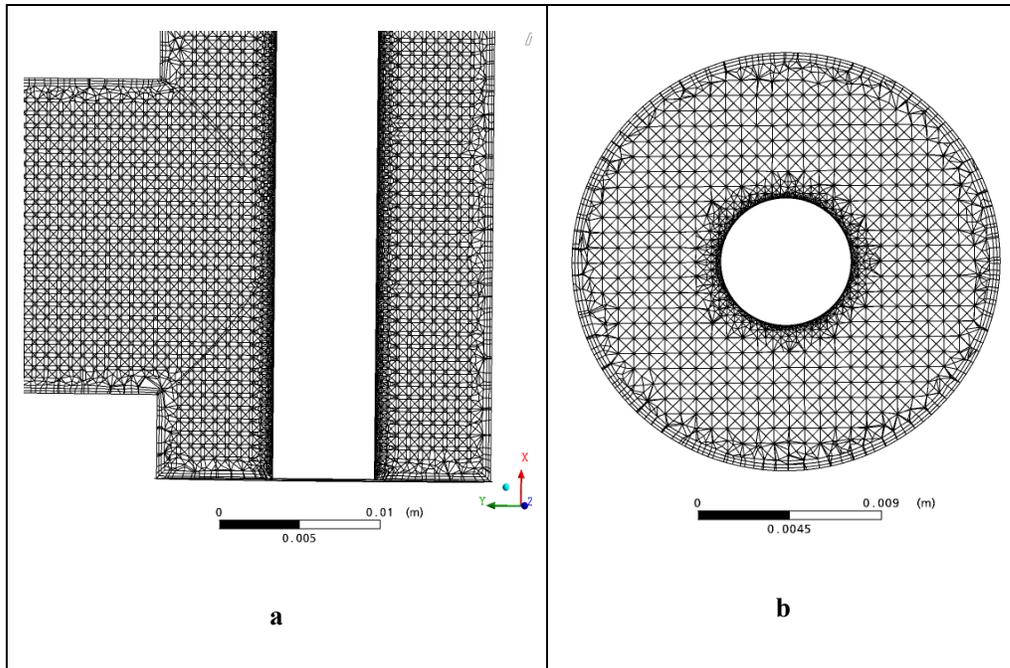
**Tabela 4.1:** Dimensões das configurações analisadas.

Configuração	Dimensões (m)			
	L1	L2	L3	Comprimento da barra
<b>Longitudinal</b>	0,02	0,2	0,013	0,2
<b>Híbrido</b>	h1	h2	h3	Comprimento da barra
	0,018	0,02	0,325	0,3

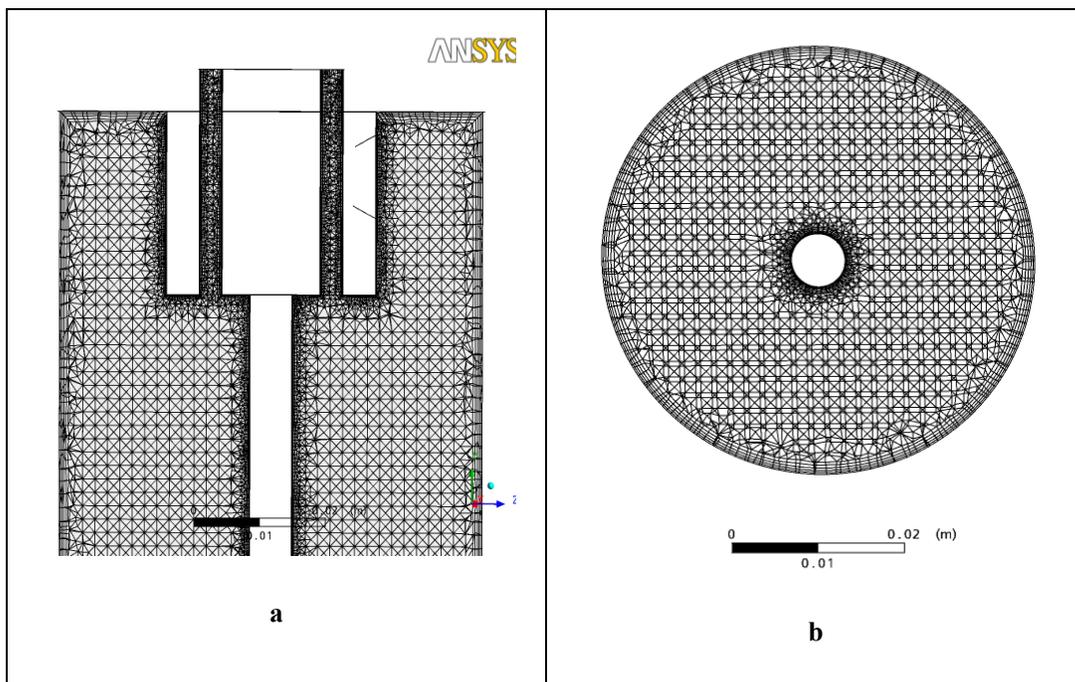


**Figura 4.4:** Configurações geradas: (a) módulo longitudinal e (b) módulo híbrido.

Após a definição da geometria foram geradas malhas não estruturadas formada em sua maioria por tetraedros. Para o módulo com escoamento longitudinal foi gerada uma malha com 1,3 milhões de nós e 5,2 milhões de elementos, denominada de ML1; já para o módulo híbrido essa malha era de 800 mil nós e 2,6 milhões de elementos, denominada de MH1. Na superfície do eletrodo foram geradas camadas sucessivas de prismas para uma melhor resolução do problema nessa região. As Figuras 4.5 e 4.6 apresentam as malhas geradas para ambas as configurações.

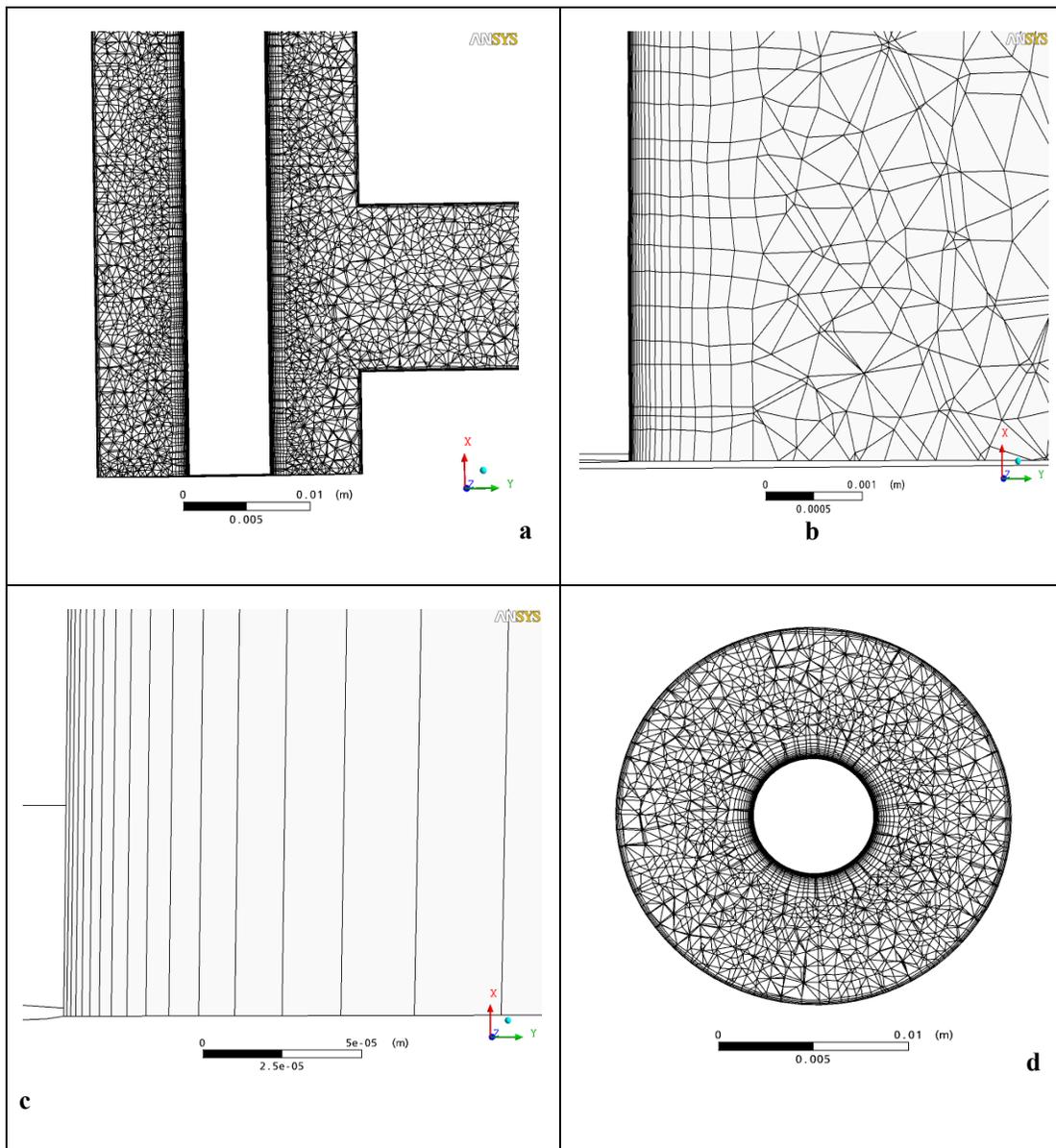


**Figura 4.5:** Malha gerada para a configuração longitudinal – ML1. (a) detalhe da região inferior do módulo e (b) seção transversal do módulo, região central.

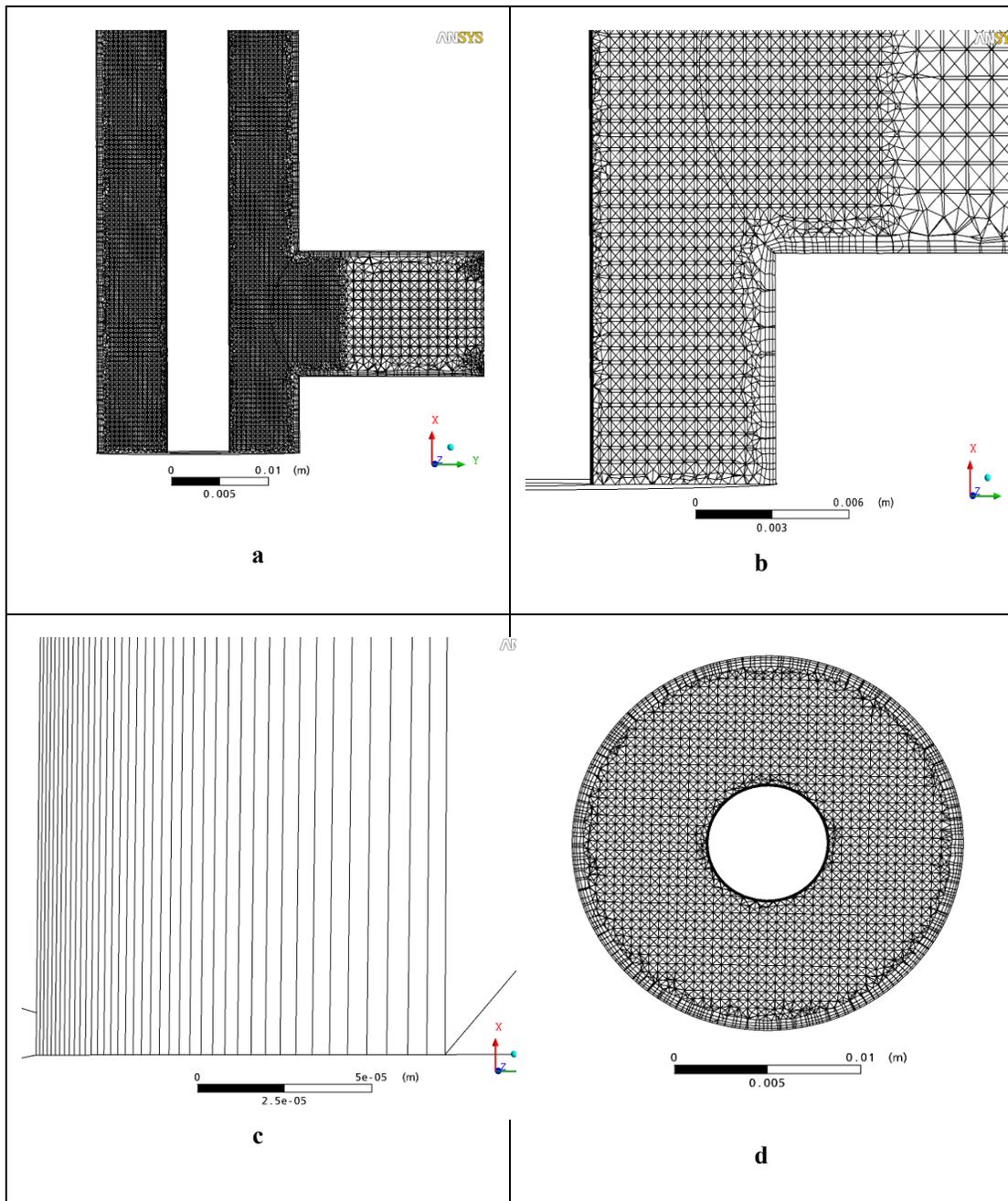


**Figura 4.6:** Malha gerada para a configuração híbrida - MH1. (a) Detalhe da parte superior do módulo e (b) seção transversal do módulo, região central.

Para o cálculo do coeficiente de transferência de massa próximo à superfície do eletrodo foram geradas duas malhas mais refinadas próxima a esta superfície. A malha ML2 foi gerada com 1 milhão de nós, 3,3 milhões de elementos e 20 camadas de primas próximo a superfície. A malha ML3 foi gerada com 3 milhões de nós, 10 milhões de elementos e 40 camadas de primas próximo a superfície. As Figuras 4.7 e 4.8 apresentam essas duas malhas geradas.



**Figura 4.7:** Malha gerada para a configuração longitudinal – ML2. (a) detalhe da região inferior do módulo, (b) detalhe da região próxima a superfície do eletrodo, (c) prismas próximos a superfície do eletrodo e (d) seção transversal do módulo, região central.



**Figura 4.8:** Malha gerada para a configuração longitudinal – ML3. a) detalhe da região inferior do módulo, b) detalhe da região próxima a superfície do eletrodo, c) prismas próximos a superfície do eletrodo e d) seção transversal do módulo, região central.

De acordo com as Figuras 4.7 e 4.8, pode-se observar uma região descrita por uma malha extremamente refinada próximo a superfície do eletrodo.

#### 4.4.2. Análise da convergência no regime estacionário

A convergência das malhas foi determinada para cada configuração mediante emprego dos modelos  $\kappa$ - $\epsilon$ , SST e SSG sob condição de estado estacionário. Apesar de não resolver o problema próximo à superfície do eletrodo o modelo  $\kappa$ - $\epsilon$  foi utilizado como valor inicial para as simulações usando os modelos SST e SSG. As malhas utilizadas nesta etapa foram ML1 e MH1.

As simulações foram realizadas para um regime de escoamento variando em 3.000, 1.000 e 500, o número de Reynolds foi calculado a partir do diâmetro hidráulico para o módulo longitudinal e para o módulo híbrido semelhante aos hidrociclones, como visto no capítulo anterior. O critério de convergência utilizado foi de  $10^{-5}$  para o erro máximo das variáveis de escoamento. A Tabela 4.2 apresenta os resultados de convergência para ambas as configurações.

**Tabela 4.2:** Convergência (X) dos modelos nas simulações empregadas para as malhas ML1 e MH1.

Configuração do módulo	Re	Modelo		
		$\kappa$ - $\epsilon$	SST	SSG
Longitudinal	3.000	X	-	-
	1.000	X	X	X
	500	X	X	X
Híbrido	3.000	-	-	-
	1.000	X	-	-
	500	X	-	X

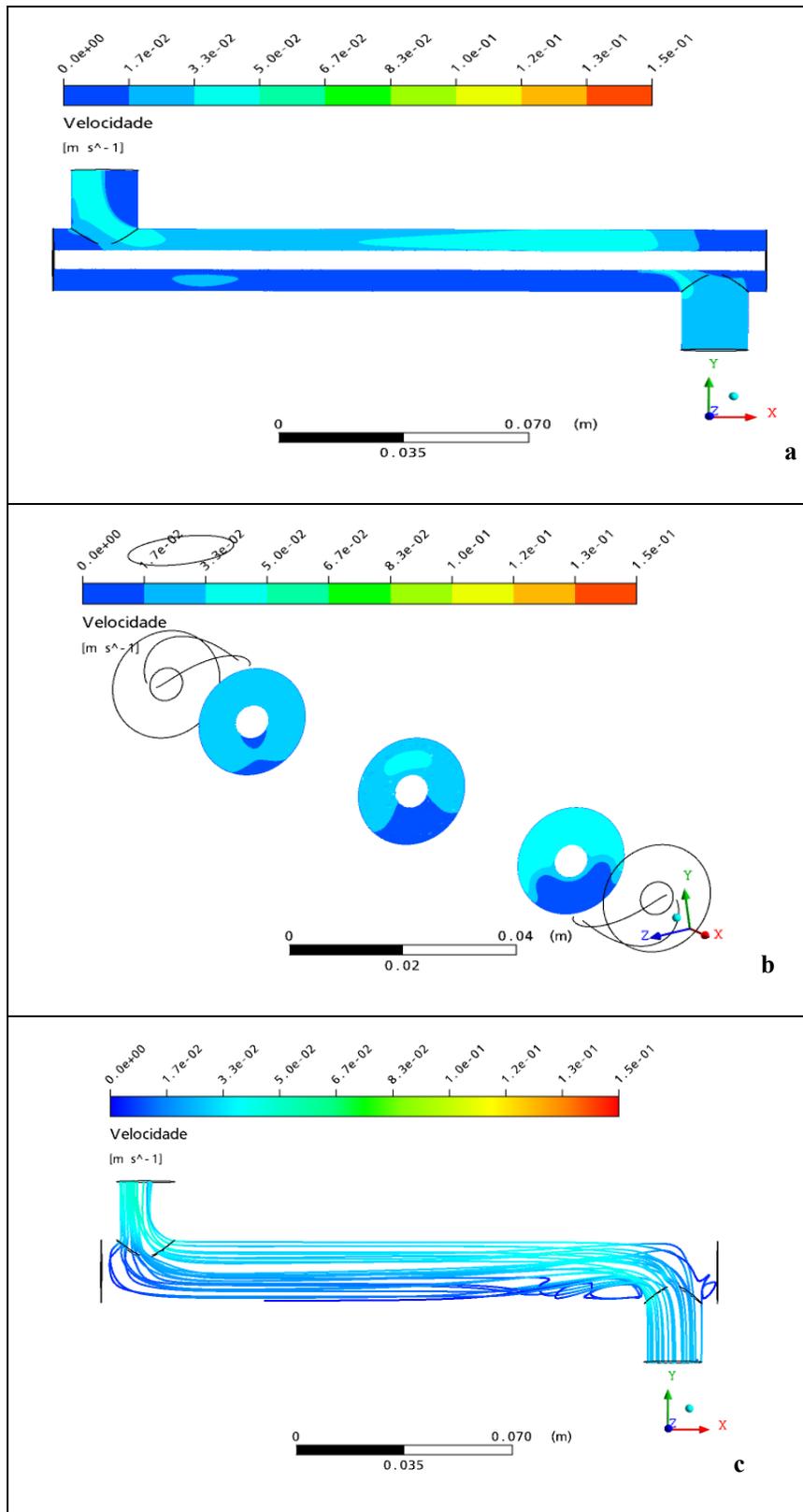
De acordo com a tabela acima e dentro do critério de convergência, observa-se que o módulo longitudinal apresentou convergência para todos os valores de Reynolds empregado para o modelo  $\kappa$ - $\epsilon$ . Com relação ao módulo híbrido, este apresentou convergência apenas para baixos valores de número de Reynolds. A falta de convergência deste modelo para o maior número de Reynolds se deve as zonas de instabilidade presente neste tipo escoamento, zonas transientes presente no seio do

fluido ou pela resolução inadequada do problema próximo a parede. Para o módulo longitudinal a convergência para os modelos SSG e SST foi observada apenas para baixos valores do número de Reynolds. A falta de convergência na condição com Reynolds turbulento é indicativo de um comportamento transiente ou que a malha não está devidamente adequada para a resolução deste problema. Como esperado, o módulo híbrido também não apresentou convergência para os modelos SST e SSG, exceto para o SSG a um Reynolds de 500, confirmando mais uma vez o caráter transiente do escoamento presente no interior deste módulo.

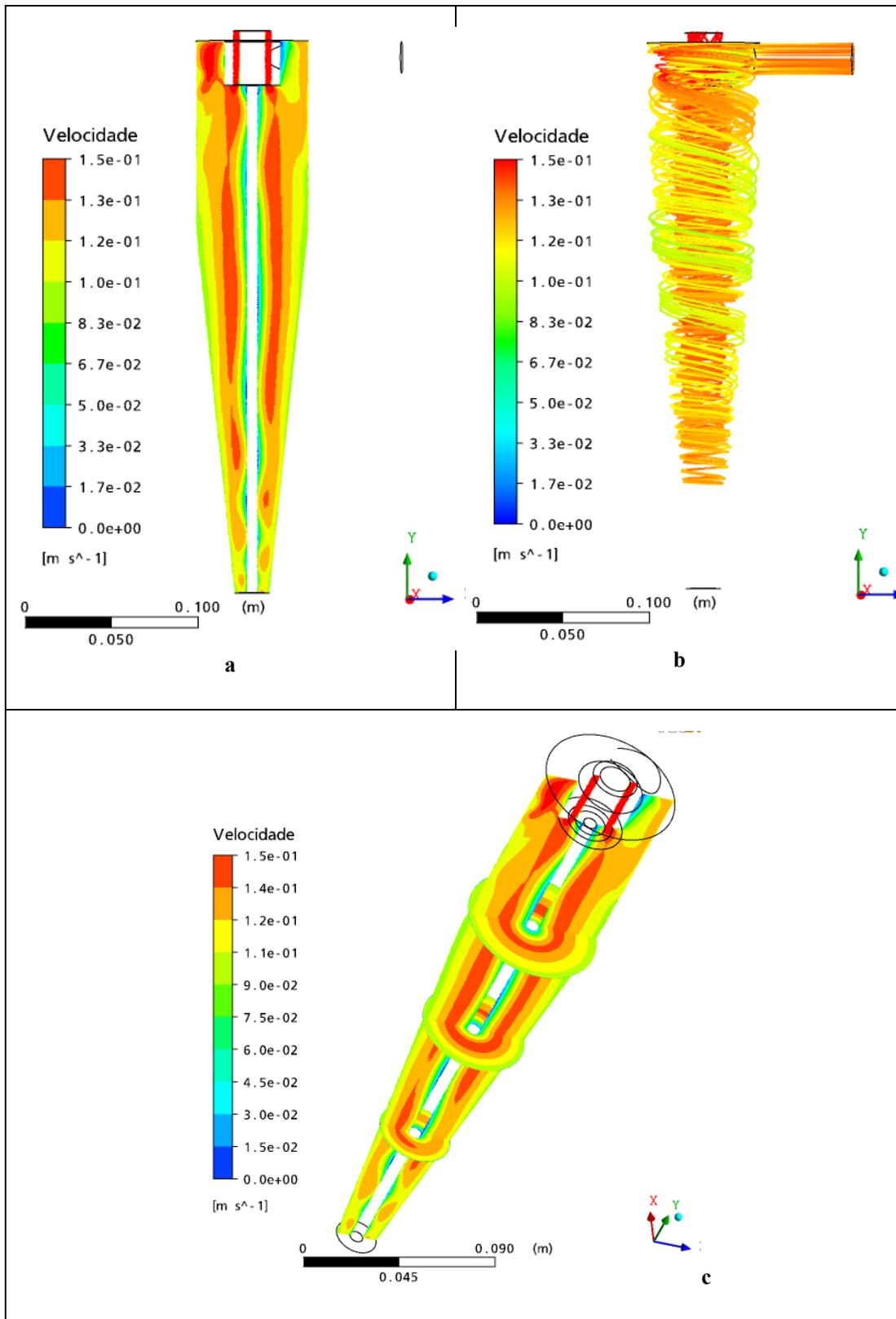
O modelo BSL foi empregado para as malhas ML2 e ML3 para a resolução do problema da transferência de massa de forma mais precisa próxima a parede do eletrodo. Neste caso, a simulação foi realizada sob a condição de regime transiente e um número de *Courrant* máximo igual a 2, com o incremento de tempo adaptativo, e tempos de residência de 1,48, 4,61 e 9,23s, respectivamente, para cada valor do número de Reynolds investigado. O critério de convergência também foi mantido em  $10^{-4}$  para o erro máximo das variáveis de escoamento para o regime transiente. A convergência do modelo foi obtida para ambas as malhas, indicando que o modelo de turbulência empregado se adaptou bem ao problema em estudo.

#### **4.4.3 Análise das linhas de corrente**

As linhas de corrente foram determinadas apenas para os modelos convergidos no regime estacionário, neste caso serão apresentados os perfis de velocidade para os modelos SSG convergido para um Reynolds de 500 para ambas as configurações e os perfis para o modelo BSL . As Figuras 4.9 e 4.10 apresentam os perfis para o módulo com escoamento longitudinal e o módulo híbrido, respectivamente.



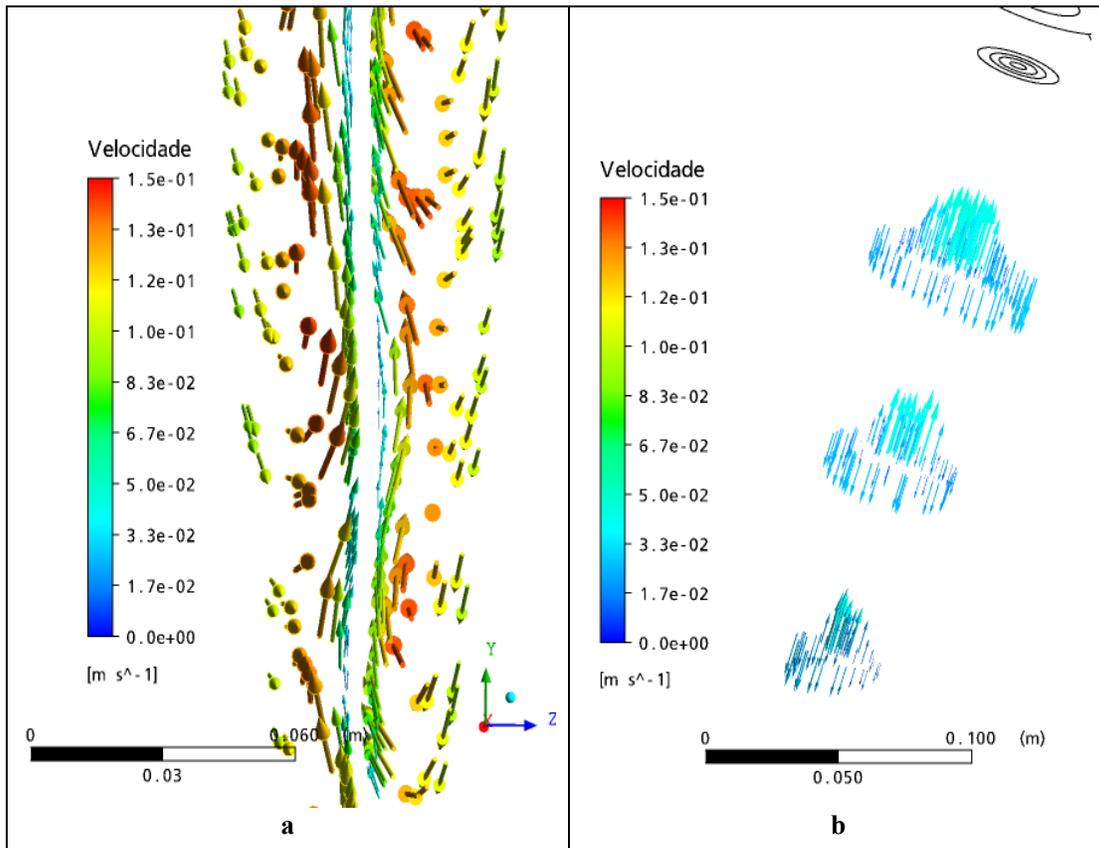
**Figura 4.9:** Perfis de velocidade gerados para malha ML1. SSG e Reynolds igual a 500. (a) perfil de velocidade em uma seção longitudinal ao escoamento, (b) perfil de velocidade para as extremidades e região central do módulo e (c) Perfil de velocidade representado por linhas de corrente.



**Figura 4.10:** Perfis de velocidade gerados para malha MH1. SSG e Reynolds igual a 500. (a) perfil de velocidade em uma seção do módulo híbrido, (b) perfil de velocidade representado por linhas de corrente e (c) perfil de velocidade para as extremidades e região central do módulo.

De acordo com os resultados obtidos, observa-se para módulo longitudinal que o perfil de velocidade no interior do módulo não se encontra bem desenvolvido (Figura 4.9a), bem como, é possível observar zonas de recirculação de na entrada do módulo e perdurando por alguns centímetros ao longo do módulo. A ausência de uniformidade nos perfis é característica de um escoamento não desenvolvido ao longo do módulo.

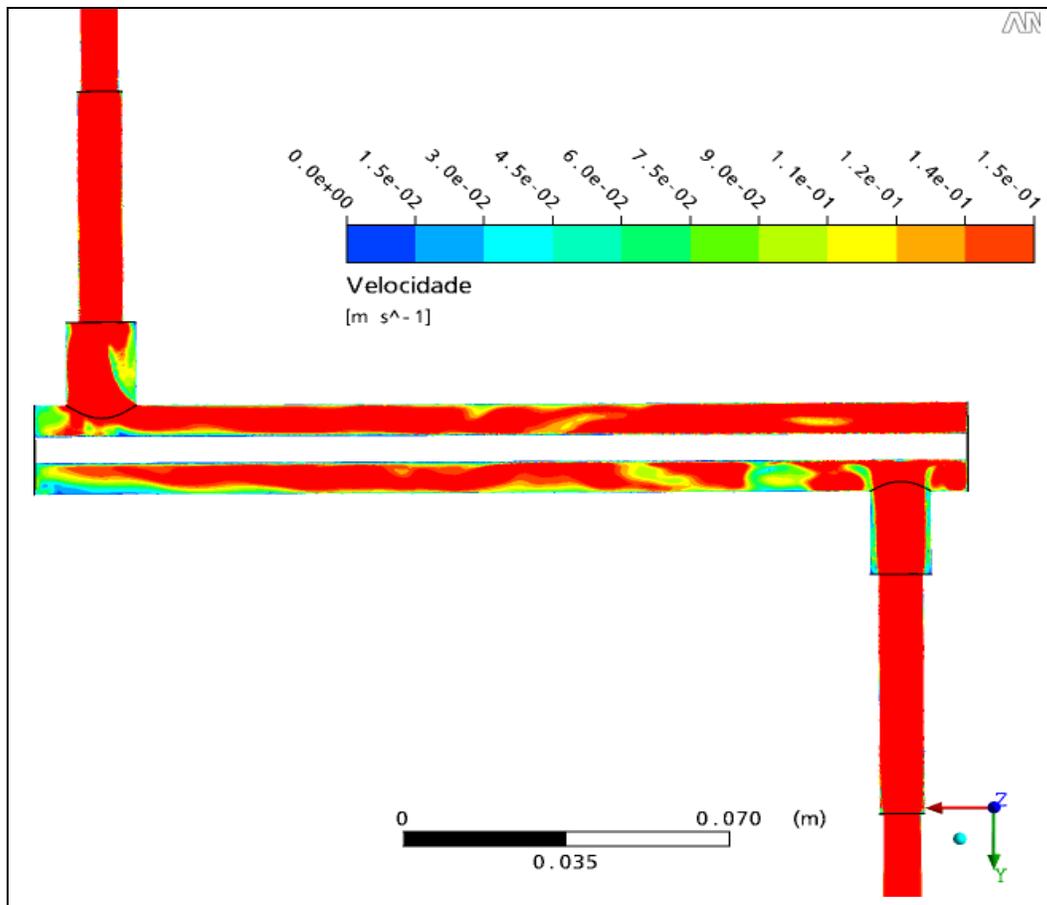
O perfil de velocidade (Figura 10a) gerado para o módulo híbrido apresenta maiores valores de velocidade quando comparado ao módulo longitudinal. Este resultado corrobora com a tendência do coeficiente de transferência de massa obtido com a técnica eletroquímica, ou seja, maior velocidade próxima à superfície do eletrodo reduz a espessura da camada polarizada, elevando os valores do coeficiente de transferência de massa. De acordo com a Figura 10b, observa-se uma região estagnada na parte inferior do módulo, representada pela ausência de linhas de corrente. Diante do resultado encontrado para as linhas de corrente foram traçados perfis de velocidade representados por vetores para avaliar o desenvolvimento do fluido neste módulo (Figura 11).



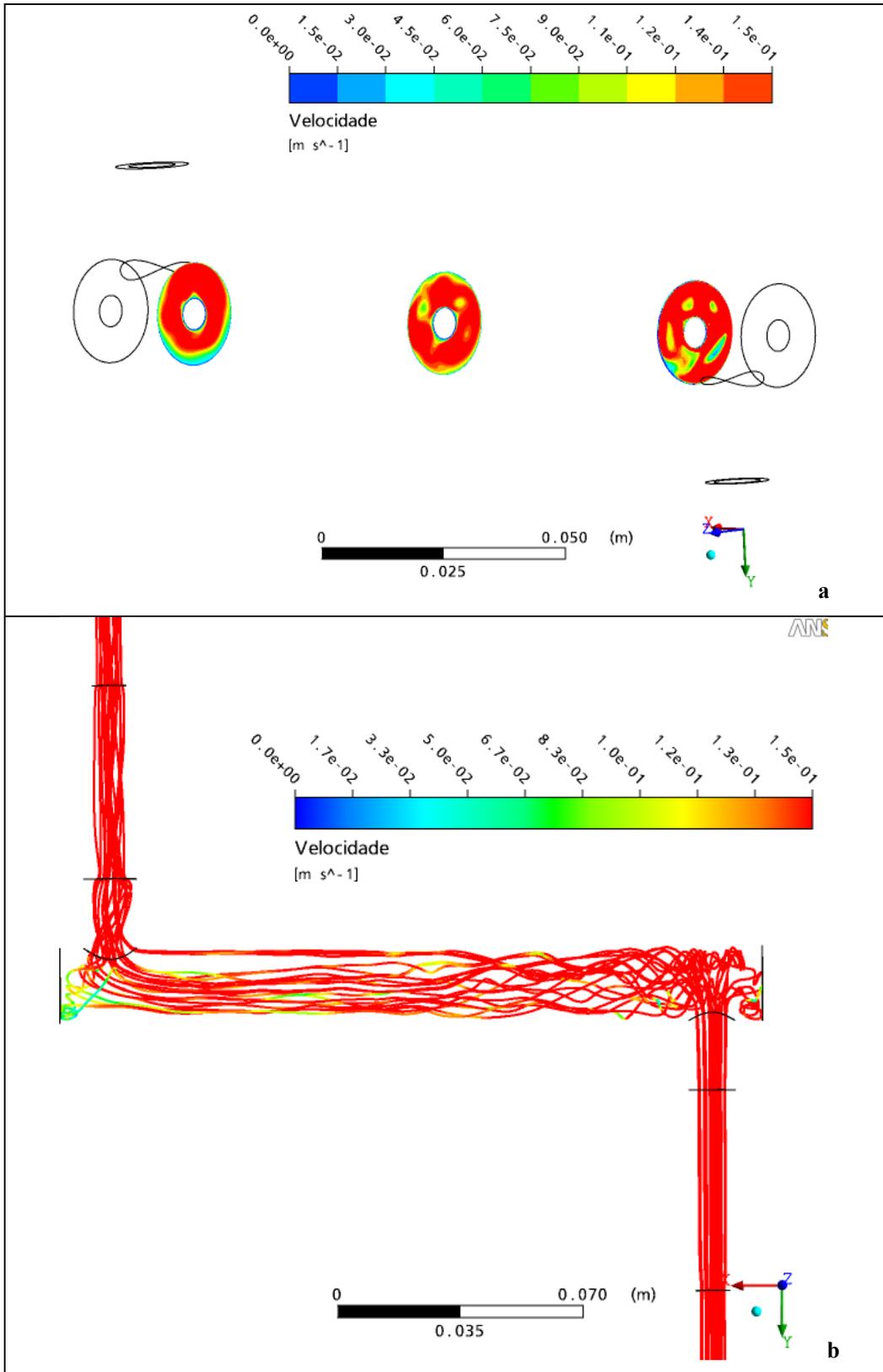
**Figura 4.11:** Perfis de velocidade gerados para malha MH1. SSG e Reynolds igual a 500 no módulo híbrido. (a) perfil de velocidade representado por vetores e (b) perfil de velocidade para as extremidades e região central do módulo.

De acordo com a figura 4.11 é possível observar que o escoamento centrífugo não se encontra bem distribuído no interior do módulo híbrido. De acordo com a Figura 4.11a os vetores apresentam um movimento circular ao longo do comprimento do módulo, não atingindo a parte mais inferior do módulo. A simulação tridimensional permitiu que na Figura 4.11b fossem traçadas três seções transversais equidistantes e a essas seções foram traçados vetores que representassem o comportamento ascendente ou descendente do fluido. Os resultados obtidos indicam que o fluido apresenta esse comportamento de ascendência e descendência ao longo do módulo.

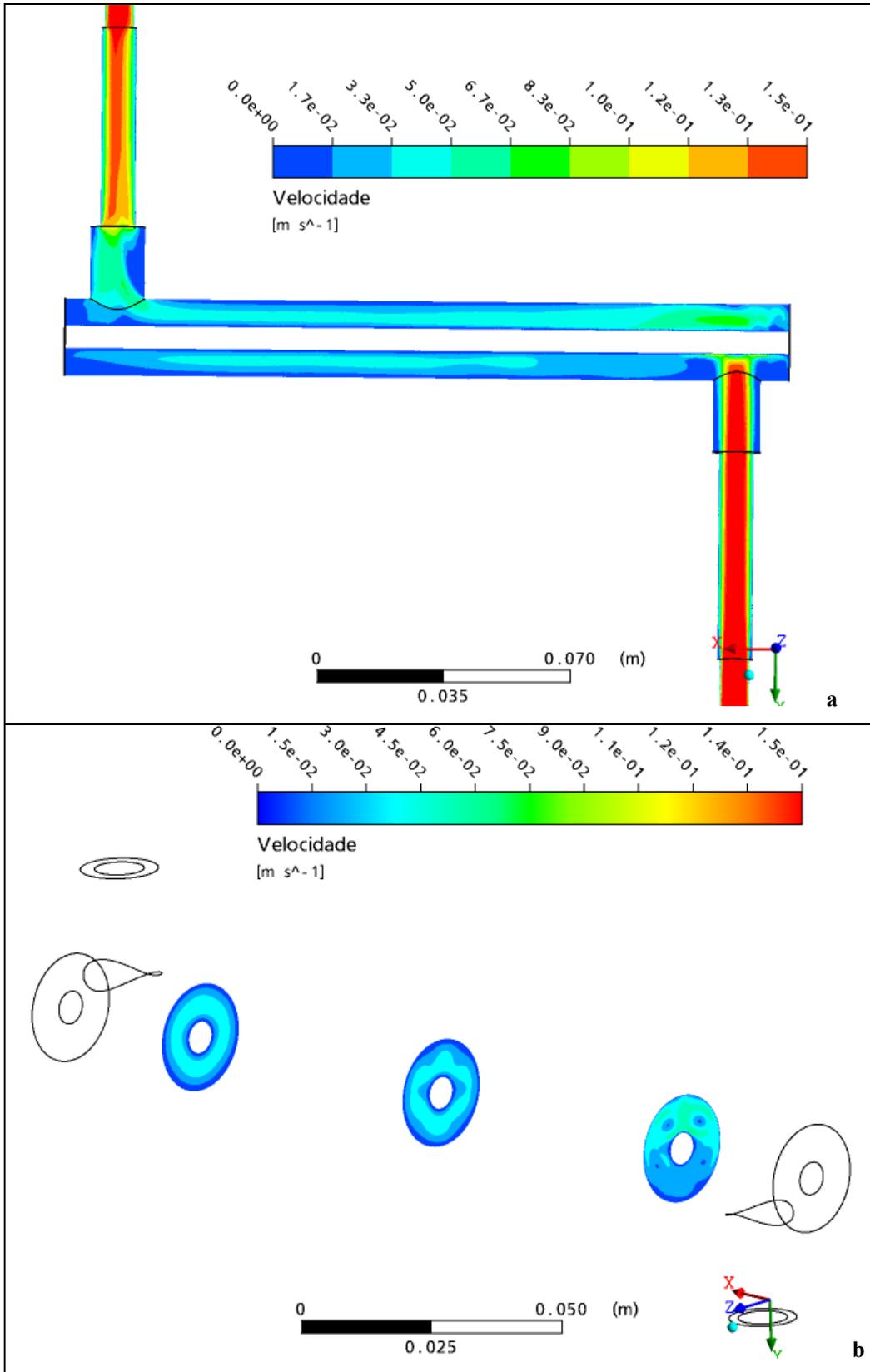
As Figuras 4.12 a 4.15 apresentam os perfis de velocidade obtidos para o modelo BSL para o módulo longitudinal para o maior e o menor valor de Reynolds em estudo para a malha ML2. Pequenas alterações de expansão e redução na entrada e na saída do módulo foram realizadas para que a condição simulada se aproximasse ao máximo da condição experimental.



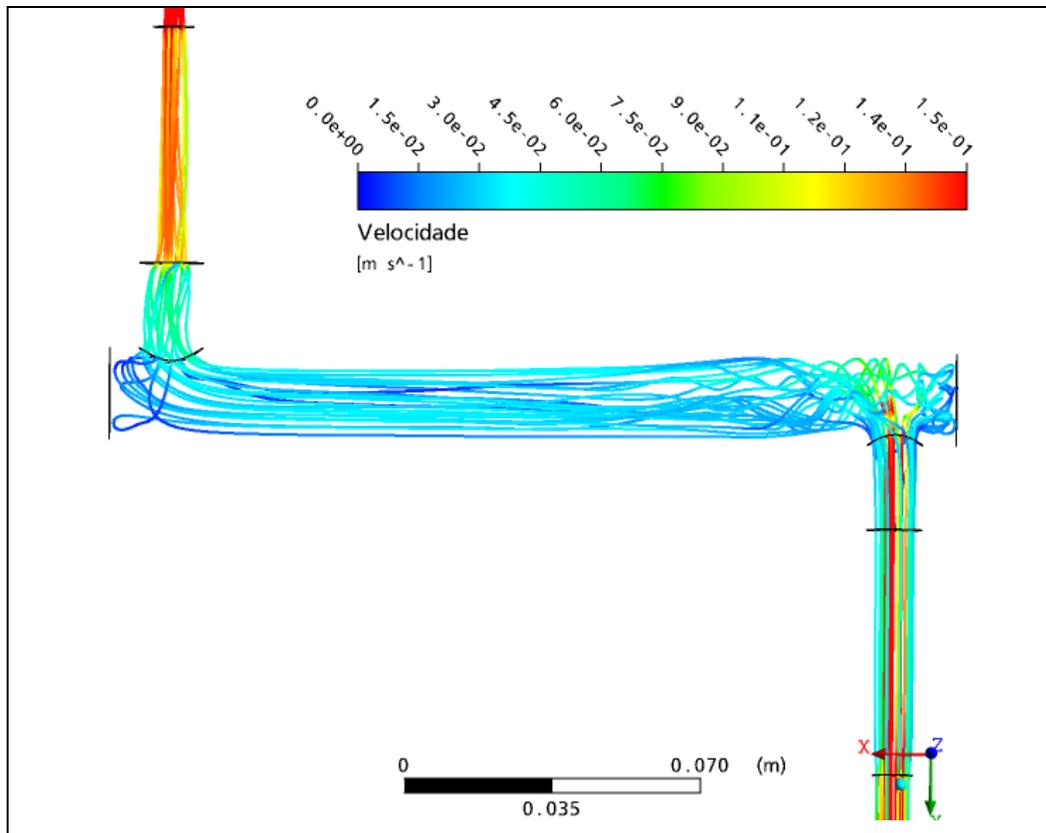
**Figura 4.12:** Perfil de velocidade gerados para malha ML2. BSL e Reynolds igual a 3.000.



**Figura 4.13:** Perfil de velocidade para malha ML2. BSL e Reynolds igual a 3.000. (a) perfil de velocidade para três seções transversais ao escoamento e (b) perfil de velocidade representado por linhas de corrente.



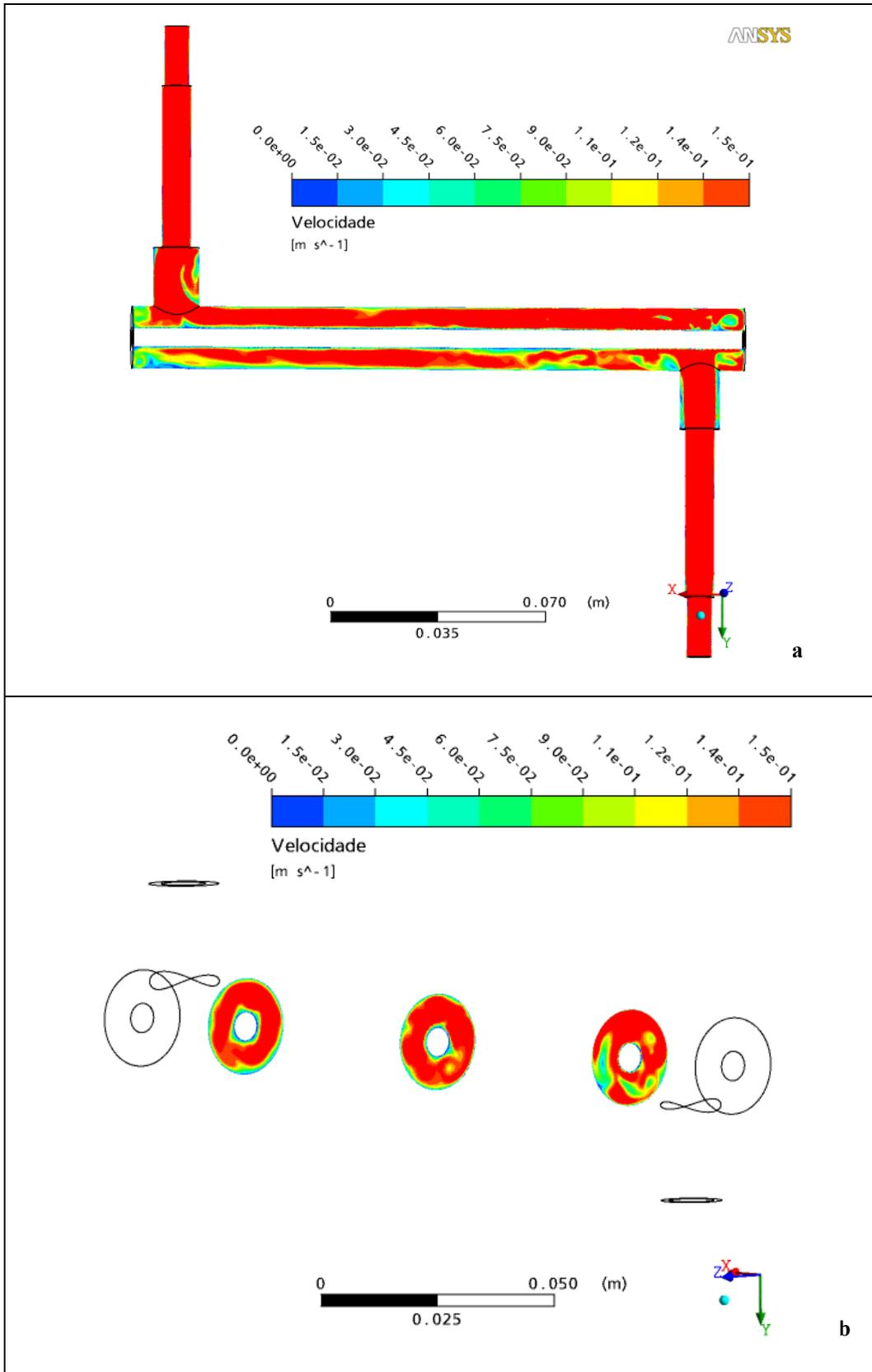
**Figura 4.14:** Perfil de velocidade gerados para malha ML2. BSL e Reynolds igual a 500. (a) perfil longitudinal ao longo do escoamento e (b) perfil de velocidade em três seções transversais equidistantes.



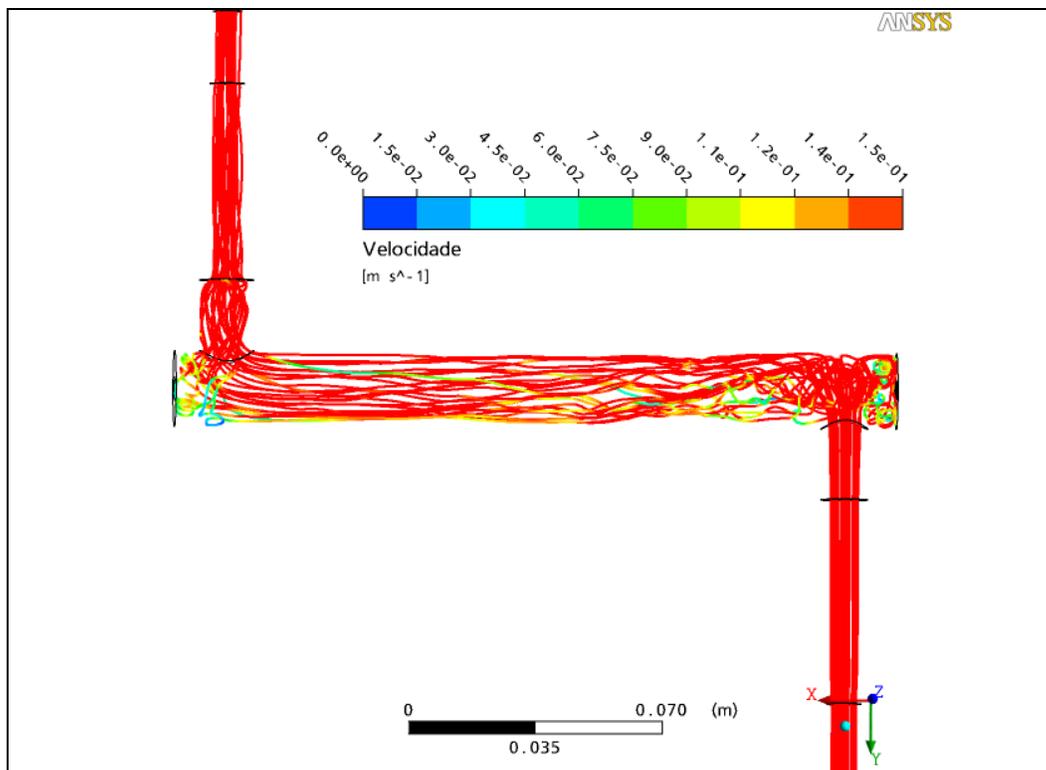
**Figura 4.15:** Linhas de corrente para malha ML2. BSL e Reynolds igual a 500.

De acordo com as Figuras 4.12 e 4.13a, como esperado, o aumento da velocidade em uma melhor distribuição do fluido no interior do módulo de permeação. De acordo com a Figura 4.13b, pode-se observar que o aumento do Reynolds resultou em maiores zonas de recirculação e de forma mais intensas na entrada do módulo e perdurando ao longo deste, não apresentando uma uniformidade de escoamento ao longo do módulo. Neste caso, pode-se observar na entrada do módulo tanto um escoamento transversal quanto axial. Com a redução do número de Reynolds e a presença da redução na entrada do módulo, observa-se uma região de maior velocidade na entrada quando comparado ao mesmo módulo para o modelo SSG nas mesmas condições de regime de turbulência (Figura 4.9c). As zonas de recirculação se apresentam de forma mais intensificada devido o aumento da velocidade (Figura 4.15).

Os perfis de velocidade também foram determinados para o módulo longitudinal para a malha ML3. As Figuras 4.16 e 4.17 apresentam esses perfis de escoamento para esta malha.



**Figura 4.16:** Campo de velocidade gerados para malha ML3. BSL e Reynolds igual a 3.000. (a) perfil de velocidade ao longo do escoamento e (b) perfil de velocidade em três seções transversais equidistantes.



**Figura 4.17:** Perfil de velocidade para malha ML3. BSL e Reynolds igual a 3.000. Perfil de velocidade representado por linhas de corrente.

As figuras acima mostram que o refinamento da malha não resultou em mudanças significativas para o escoamento no interior do módulo, observando-se apenas pequenas regiões de menor velocidade ao longo do módulo. O detalhamento da malha resulta apenas realce de detalhes não visualizado na malha mais grosseira, não interferindo no comportamento do fluido.

#### 4.4.4 Determinação do $k_L$

A determinação do coeficiente de transferência de massa via simulação CFD foi realizada nas mesmas condições que a técnica eletroquímica descrita no Capítulo 3. As simulações foram realizadas para o módulo longitudinal variando o número de Reynolds em 3.000, 1.000 e 500 sem que houvesse permeação. A fase líquida era composta por um eletrólito dissolvido, no caso o ferricianeto de potássio ( $K_3Fe(CN)_6$ ) e o íon  $Fe^{+2}$  era completamente consumido na superfície do eletrodo. O íon  $Fe^{+2}$  foi modelado como um elemento traço e sua concentração na superfície do eletrodo

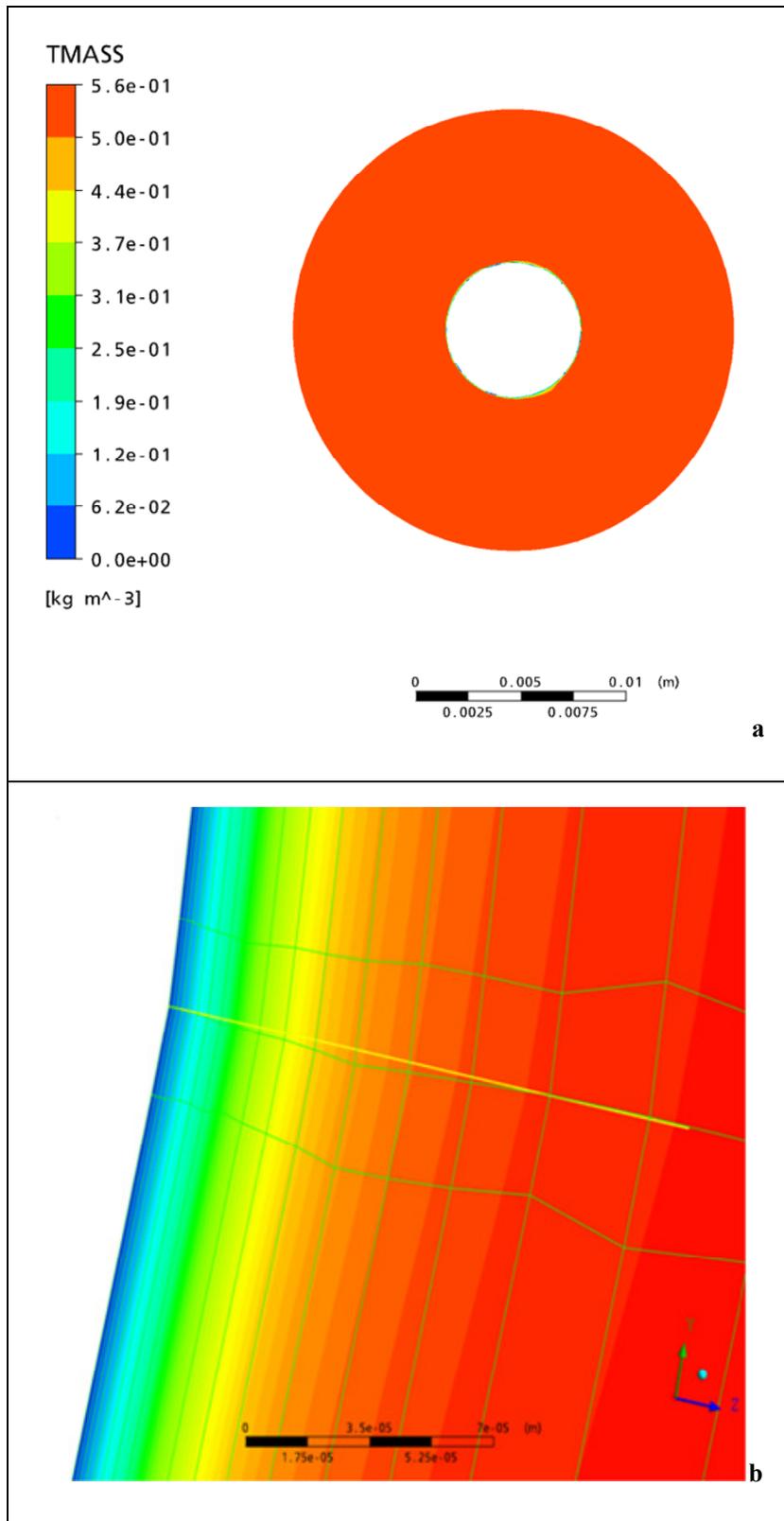
mantida igual a zero. O elemento traço foi modelado mediante a equação do transporte difusivo (Equação 4.10) que representa o comportamento do eletrólito próximo à superfície do eletrodo.

$$\frac{\partial(\rho\phi)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho U \phi) = \nabla \cdot \left( \left( \rho D_{\Phi} + \frac{\mu_t}{S_{ct}} \right) \Delta \phi \right) \quad (4.10)$$

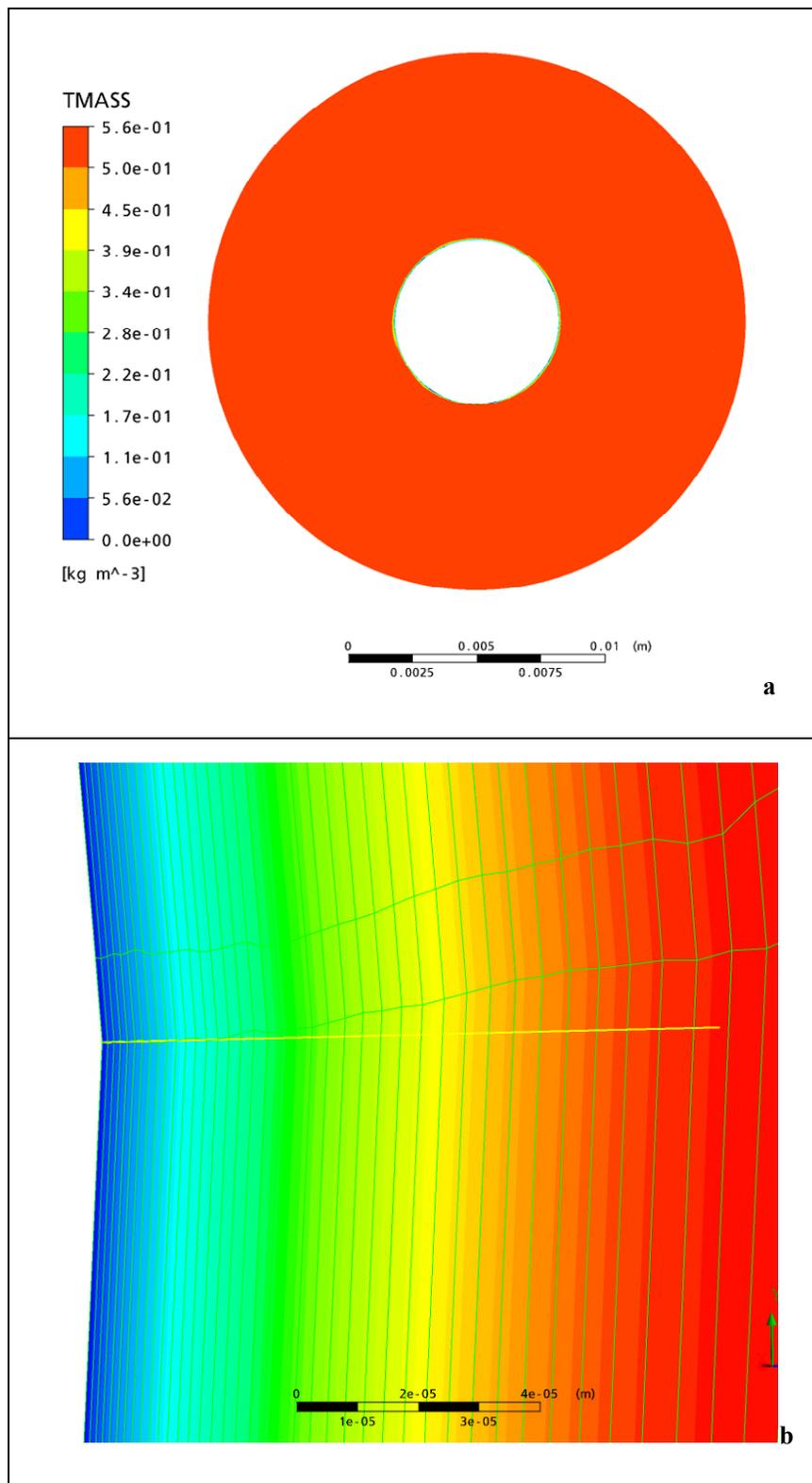
onde,  $\rho$  é a densidade da mistura,  $\Phi$  é a quantidade conservada por unidade de volume, concentração,  $\phi = \Phi/\rho$  é a quantidade conservada por unidade de massa,  $\mu_t$  viscosidade turbulenta,  $S_{ct}$  número de Schmidt turbulento e  $D_{\Phi}$  é a difusividade cinemática do eletrólito.

Para determinação do  $k_L$  foi utilizado o modelo BSL por apresentar maior sensibilidade para resolução deste problema para a camada limite próximo ao eletrodo em regime transiente. Para determinação do  $k_L$  duas malhas denominadas de ML2 e ML3 foram utilizadas. A camada limite foi representada através do refinamento da malha na superfície do eletrodo mediante a presença de camadas sucessivas de prismas. A espessura da camada limite foi determinada para um valor de 99% do valor máximo da concentração.

O refinamento da malha próximo à superfície do eletrodo se deve a pequena espessura da camada polarizada. Quanto maior o refinamento da malha dentro da camada limite, melhor será a resolução do coeficiente de transferência de massa. A Figura 4.18 e 4.19 apresenta os perfis de concentração do eletrólito próximo à superfície do eletrodo para as malhas ML2 e ML3 na região central do módulo de permeação e para um regime de escoamento com Reynolds igual a 3.000.



**Figura 4.18:** Perfil de concentração para a região transversal central do eletrodo para o modelo BSL para a malha ML2 a um Reynolds de 3.000. (a) seção transversal do eletrodo e (b) camada de prisma próxima a camada limite.

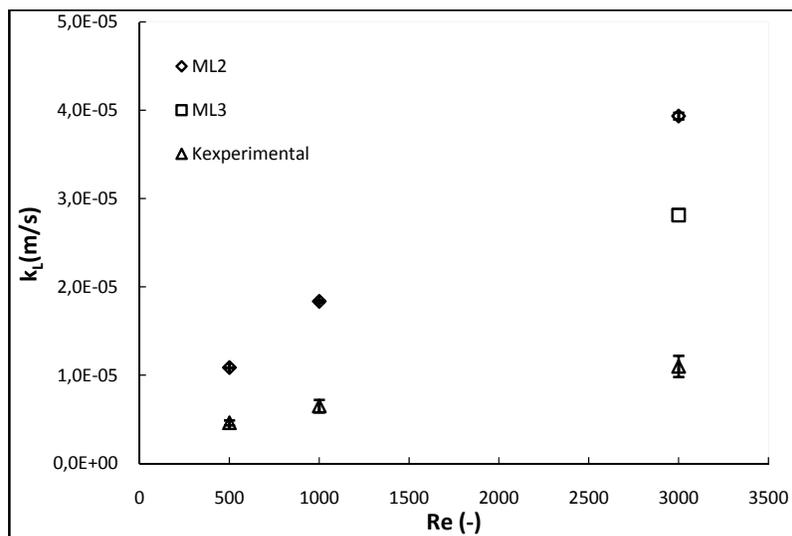


**Figura 4.19:** Perfil de concentração para a região transversal central do eletrodo para o modelo BSL para a malha ML3 a um Reynolds de 3.000. (a) seção transversal do eletrodo e (b) camada de prisma próxima a camada limite.

A malha ML3 apresenta um maior número de camada de prismas (Figura 4.19b) na camada limite que a malha ML2 (Figura 4.18b). A maior quantidade de primas próxima a camada limite resultará em valores de  $k_L$  próximo ao experimental. Para uma maior precisão dos valores  $k_L$  obtido via simulação CFD, o ideal seria refinar ainda mais a malha ML3 próximo a superfície do eletrodo até que os valores de  $k_L$  obtidos fossem independentes do tamanho da malha da gerada. Os resultados de  $k_L$  são apresentados na Tabela 4.3 e na Figura 4.20 para a malha ML2 e ML3. Para ML3 o valor de  $k_L$  foi obtido apenas para o Reynolds de 3.000.

**Tabela 4.3:** Valores do coeficiente de transferência de massa médio  $k_L$  (m/s).

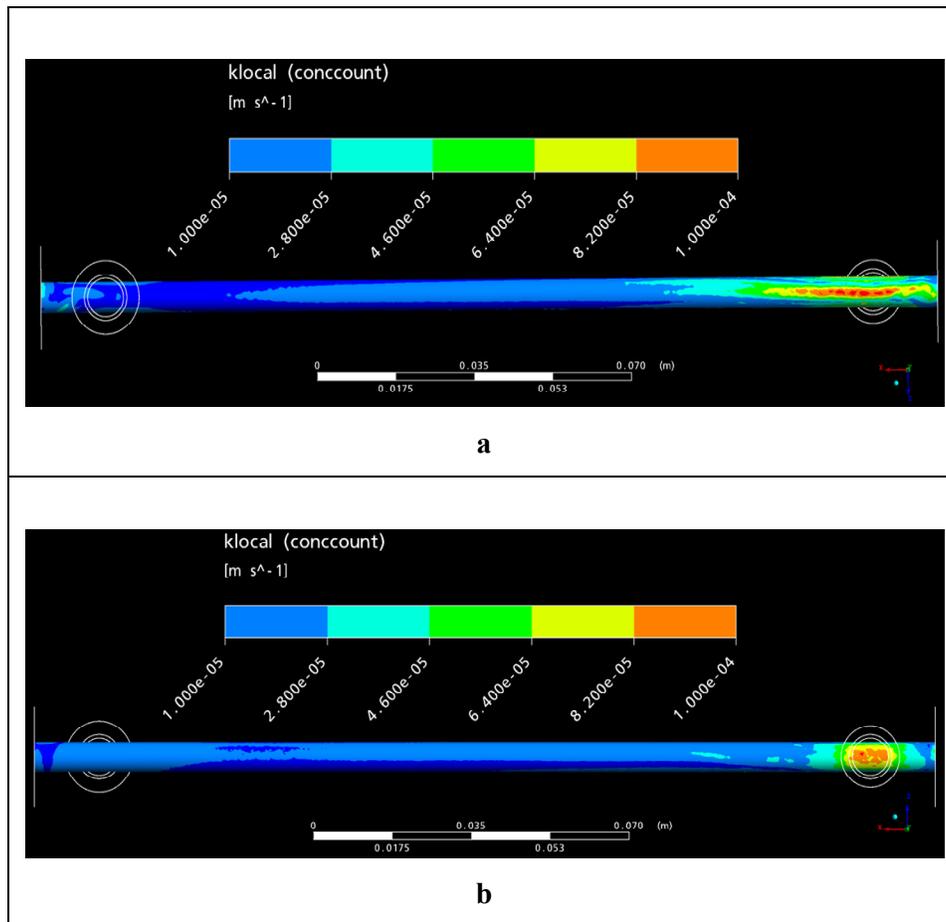
	ML2			ML3		$k_L$ experimental	
	Re	$k_L$ (m/s) $\times 10^5$	Desvio $\times 10^5$	$k_L$ (m/s) $\times 10^5$	Desvio $\times 10^5$	$k_L$ (m/s) $\times 10^5$	Desvio $\times 10^5$
Longitudinal	3.000	3,94	0,04	2,5	0,05	1,10	0,12
	1.000	1,84	0,01	-	-	0,65	0,07
	500	1,09	0,0002	-	-	0,46	0,03



**Figura 4.20:** Coeficiente de transferência de massa em função do número de Reynolds.

De acordo com a Figura 4.20, o refinamento da malha ML3 resultou na redução do valor do  $k_L$  quando comparado ao valor obtido com a malha ML2. O valor de  $k_L$

obtido da malha ML3, aproximando-se do valor experimental. Para se obter um valor de  $k_L$  mais próximo ao experimental, a malha ML3 deverá apresentar um maior grau de refinamento na região próxima a superfície do eletrodo para que haja um número maior de prismas na camada limite. A Figura 4.21 apresenta os resultados obtidos para a malha ML2 para o valor do coeficiente de transferência de massa local.



**Figura 4.21:** Coeficiente de transferência de massa local. (a) região de entrada do fluido no módulo e (b) região posterior a entrada do fluido no módulo.

De acordo com os resultados obtidos para os valores do coeficiente de transferência de massa local, observa-se que os maiores valores de  $k_L$  estão localizados na região de entrada do líquido que gera uma zona de impacto responsáveis pelos elevados valores de  $k_L$ . Ao longo do canal de escoamento, observa-se uma região uniforme para os valores de  $k_L$ .

O  $y^+$  é um parâmetro indicativo da resolução do problema na parede do eletrodo. Esse parâmetro deverá apresentar valores inferiores a 1 para o problema esteja bem

resolvido. Para as malhas ML2 e ML3 os valores máximos de  $y^+$  foram de 0,15 indicativos que o problema foram bem resolvido na parede do eletrodo.

#### ***4.5 Conclusões***

Foram realizadas com sucesso as simulações do escoamento de fluidos em módulos de permeação projetados para microfiltrar suspensões. A nova configuração proposta denominada de híbrido foi avaliada e comparada com uma configuração convencional. A configuração proposta neste estudo apresentou perfis de velocidade maiores quando comparado ao módulo com escoamento longitudinal, entretanto zonas estagnadas no interior ainda puderam ser observadas.

Diante dos resultados obtidos, pode-se concluir que o uso do CFD se confirma com grande potencial e utilidade para a predição do comportamento do fluido no interior de um permeador. A partir da determinação dos perfis de velocidade no interior de um permeador pode-se avaliar a sua eficiência, e o provável impacto em custos. O elevado tempo computacional ainda é uma desvantagem e limitação deste método para obtenção do coeficiente de transferência de massa e sua utilização na otimização do projeto de um módulo.

## **CAPÍTULO 5 – DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA VIA MODELO DA CAMADA GEL**

*Neste capítulo o desempenho do módulo proposto, de configuração híbrida é avaliado experimentalmente e comparado com o módulo longitudinal convencional (longitudinal, cilíndrico, tubular). O modelo da camada gel foi escolhido para estimar o valor do coeficiente de transferência de massa*

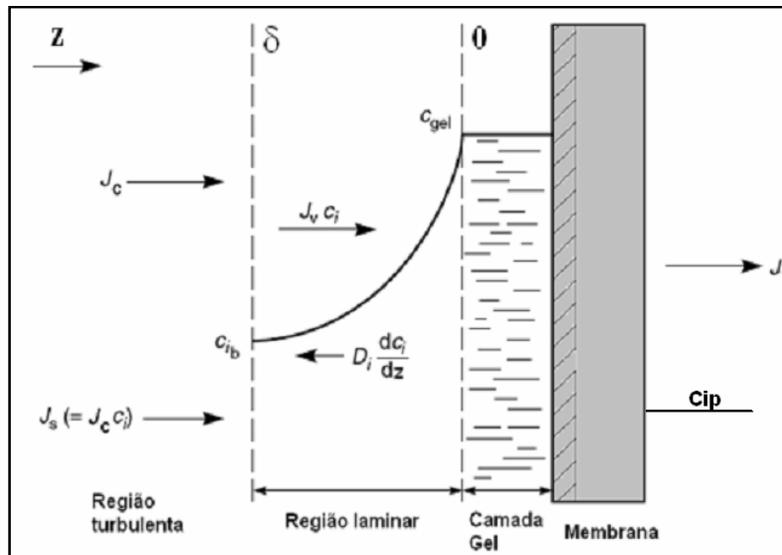
### **5.1 Fundamentação teórica**

A filtração tangencial é muito utilizada para separação partículas suspensas, bactérias e emulsões mediante um gradiente de pressão (ver Capítulo 2). Os fenômenos da polarização de concentração e a formação de incrustações estão presentes e diretamente ligados ao desempenho econômico do processo, no que diz respeito aos baixos fluxos permeados. As configurações mais comuns para os módulos de permeação empregam membranas tubulares ou na forma de fibra oca com alimentação externa as fibras (RIPPERGER e ALTMANN, 2002, SCHULZ e RIPPERGER, 1989).

Para avaliar o desempenho da filtração tangencial nos módulos de membrana com escoamento longitudinal e no módulo híbrido, utilizou-se o modelo da camada gel para determinação do coeficiente de transferência de massa. O modelo da camada gel é bastante utilizado para avaliar o comportamento do fluxo permeado durante o processo de filtração (VAN OERS *et al.*, 1992).

O modelo da camada gel usa a teoria do filme para descrever o fenômeno da polarização de concentração. Esse modelo admite que a concentração na interface da membrana não pode exceder um valor fixo, no qual se forma uma camada com propriedades e concentração similares a um gel ( $C_g$ ) (VAN DEN BERG, 1988, WIJMANS *et al.*, 1984). A gelificação ocorre devido ao aumento da concentração do soluto retido pela membrana, próximo a sua superfície. Em geral, os solutos envolvidos não contribuem para aumento considerável da pressão osmótica (Figura 5.1), possibilitando desconsiderar este termo. Desta forma, o modelo da camada gel é capaz de descrever a ocorrência de um fluxo limite (Figura 2.7), considerando que a

concentração na superfície da membrana ( $C_m$ ) é igual à concentração gel e que posteriores aumentos no gradiente de pressão levam a aumento da espessura da camada gelificada.



**Figura 5.1:** Formação da camada gel próximo à superfície da membrana. Adaptado de BAKER (2004).

Aplicando as condições de contorno para a Equação 2.4 indicadas na Figura 5.1, ou seja, para  $z = 0$  e  $c = C_{gel}$  (concentração da camada gel próximo à superfície da membrana), para  $z = \delta$  e  $c = C_b$  (concentração do soluto no seio da solução), teremos:

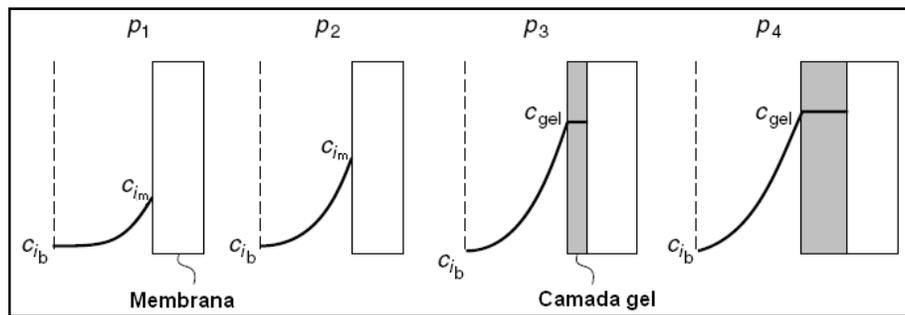
$$J_v = k_L \ln \left( \frac{C_{gel} - C_p}{C_b - C_p} \right)$$

(5.1)

onde  $J$  é fluxo do solvente e  $k_L$  o coeficiente de transferência de massa na fase líquida. A camada gel difere consideravelmente da camada polarizada principalmente no que diz respeito à espessura da camada estagnada de soluto próxima a superfície da membrana. A camada gel é bem mais espessa que a camada polarizada e é necessário um tempo maior de filtração para a formação desta camada, ao contrário da polarização que ocorre nos primeiros minutos de filtração. A condição de regime estabelecido só é obtida depois da completa formação da camada gel. Aumentos posteriores da diferença de pressão resultam apenas no aumento da espessura da camada gel e a resistência a

transferência de massa, resultando em uma região de fluxo constante (fluxo limite) (VAN OERS *et al.*, 1992).

Para baixos valores do gradiente de pressão o fluxo permeado é reduzido e, desta forma, o efeito da polarização de concentração é pouco intenso (Figura 2.7), não havendo condições para a formação da camada gel sobre a superfície da membrana. Com o gradual aumento do gradiente de pressão, a concentração de soluto próximo a superfície da membrana aumenta até atingir um limite de solubilidade que resulta na gelificação do soluto (Figura 5.2). Com a formação da camada gel, atinge-se a região de fluxo limite, onde o aumento posterior do gradiente da pressão resultará apenas no aumento da espessura desta camada gel, não favorecendo ao aumento do fluxo permeado (BAKER, 2004, HABERT *et al.*, 2006, MULDER, 1995, VAN DER WAAL *et al.*, 1989).



**Figura 5.2:** Aumento da espessura da camada gel com o aumento da pressão de operação.  $P_1 < P_2 < P_3 < P_4$ . Adaptado de BAKER (2006).

O modelo da camada gel também pode ser utilizado para predição do fluxo limite. De acordo com a Equação 5.1, considerando-se a retenção total do soluto pela membrana, o fluxo limite pode ser aproximado por:

$$J_{lim} = k_L \ln \left( \frac{c_{gel}}{c_b} \right) \quad (5.2)$$

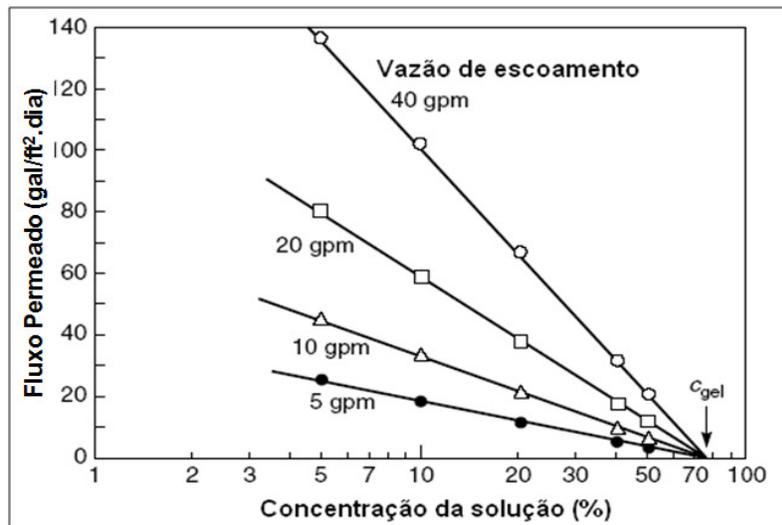
Onde  $J_{lim}$  é fluxo limite obtido no sistema de permeação. Quando o soluto não é totalmente rejeitado pela membrana, não se observa a formação da região de fluxo permeado assintótica, correspondente ao fluxo limite (Figura 2.7), não sendo possível a aplicação do modelo da camada gel (VAN DER WAAL *et al.*, 1989).

De acordo com dados da literatura o fluxo limite é dependente da concentração da alimentação e da velocidade tangencial nos sistemas de permeação. Este modelo pode ser considerado como uma ferramenta simples para a determinação e avaliação do comportamento do coeficiente de transferência de massa em sistemas de permeação. A partir dos valores da concentração gel é possível determinar qual a máxima concentração da alimentação permitida para que se possa operar um determinado sistema sem que este atinja os valores de concentração gel (BACCHIN *et al.*, 2006; BAKER, 2004; MULDER, 1995).

A partir de um rearranjo da Equação 5.2, obtemos:

$$J_{lim} = -k_L (\ln C_b - \ln C_{gel}) \quad (5.3)$$

O modelo de concentração gel pode, então, ser utilizado para relacionar o fluxo limite com a concentração do soluto, possibilitando estimar o coeficiente de transferência de massa e, por extrapolação, o valor da concentração gel. A Figura 5.3 ilustra o método.



**Figura 5.3:** Fluxo permeado versus a concentração da solução. Determinação da concentração gel e do coeficiente de transferência de massa.

Os valores de concentração gel na superfície da membrana são obtidos por extrapolação, considerando a condição em que  $J_{lim}$  for igual a zero (BAKER, 2004, WIJMANS *et al.*, 1984). O coeficiente de transferência de massa é obtido a partir do coeficiente angular da reta que relaciona o fluxo limite com o logaritmo da

concentração do soluto, refletindo o efeito das condições hidrodinâmicas como, por exemplo, a velocidade de escoamento. A seguir serão apresentados os trabalhos relacionados a esta técnica, bem como a metodologia utilizada para a determinação do coeficiente de transferência de massa via modelo da camada gel.

## ***5.2 Trabalhos relacionados***

O coeficiente de transferência de massa é bastante utilizado para a descrição do comportamento do fenômeno da polarização de concentração no processo de filtração tangencial. Os modelos das resistências em série, osmótico e da camada gel são utilizados para a determinação deste coeficiente. Esses modelos também deverão representar o comportamento da camada polarizada diante de possíveis mudanças no sistema de filtração, ou seja, variação na concentração da alimentação, velocidade de escoamento, pressão de operação, dimensões hidráulicas do módulo e nas características da membrana.

Os valores de coeficiente de transferência de massa são geralmente calculados a partir de números de Sherwood. Inúmeras são as relações existentes na literatura para as correlações matemáticas utilizando o número de Sherwood. Entretanto, alguns problemas foram visualizados já que essas relações não foram desenvolvidas para os processos de filtração por membranas e sim de derivações das analogias de transferência de calor e massa ou da transferência de massa em sistemas não porosos. Como forma de contornar tal problema, algumas correlações para o coeficiente de transferência de massa foram propostas, porém levando em consideração o modelo do filme que se aproxima do comportamento da filtração usando membranas (VAN DEN BERG *et al.*, 1989).

Segundo VAN DEN BERG (1988) a determinação do coeficiente de transferência de massa via método experimental é uma questão bastante complexa e que o melhor método experimental para a determinação do coeficiente de transferência de massa continua sendo aquele que avalia a retenção de solutos na superfície da membrana para diferentes valores de velocidade. Em seus experimentos, esse autor usou o modelo osmótico e modelo da variação da velocidade para determinar o coeficiente de transferência de massa. Ele observou que o modelo osmótico não é sensível a variações

no sistema de filtração e não é adequado para a predição do comportamento do fluxo permeado. O autor também menciona que a determinação do coeficiente de transferência de massa através do modelo da variação da velocidade é utilizada quando um ou mais parâmetros não são conhecidos através de correções convencionais.

WIJMANS *et al.* (1984) afirmaram que os modelos da camada gel, osmótico e das resistências em serie são confiáveis para predição do comportamento do fluxo permeado em condições de estado estacionário. Entretanto, os autores comentam que é extremamente difícil concluir qual o melhor modelo a se aplicar para um determinado sistema de filtração. De acordo com os resultados experimentais obtidos em seu trabalho, a predição do comportamento do fluxo permeado através do modelo da camada gel e do modelo da pressão osmótica são praticamente idênticos. Entretanto, durante a ultrafiltração o modelo da camada gel é limitado para solutos com elevada massa molar, enquanto que o modelo da pressão osmótica é limitado para solutos com massa molar não muito elevada.

VAN DER WAAL *et al.* (1989) utilizaram o modelo da camada gel e o modelo osmótico para acompanhar o comportamento do fluxo permeado em membranas planas com ou sem a presença de corrugações. Nesse sistema, constituído por dextrana T70 e água, foi possível observar a região de fluxo limite tanto para a membrana plana, quanto para a corrugada. Posteriormente, os autores observaram que o aumento da pressão e a redução da velocidade de escoamento da alimentação resultaram na diminuição da rejeição ao soluto e, em função disto, o modelo da camada gel não se aplicava ao sistema em estudo. Em função dos resultados, ocorreu a troca das membranas de ultrafiltração, possibilitando obter elevadas rejeições e condições adequadas para a aplicação do modelo da camada gel. A partir da determinação do coeficiente de transferência de massa utilizando essas técnicas os autores concluíram que a presença de corrugações sobre a superfície da membrana melhorou a hidrodinâmica no interior do módulo elevando os valores do fluxo permeado.

No estudo desenvolvido por BHATTACHARJEE *et al.* (1996) o modelo da camada gel e o modelo da pressão osmótica foram unificados para predição do comportamento do fluxo permeado. O modelo proposto a partir da unificação dos dois modelos possibilita prever o comportamento do fluxo permeado sob a influência da pressão osmótica e da camada gel, bem como, incorpora os efeitos na variação das

propriedades das soluções como a difusividade, densidade, viscosidade e uma efetiva resistência da camada gel.

DENISOV (1994), KARODE (2001) e VAN OERS *et al.* (1992) investigaram o comportamento do fluxo permeado na presença da camada gel em condição de regime não estabelecido. Para predição do comportamento fluxo permeado, os autores utilizaram o modelo da camada gel, da pressão osmótica e das correlações matemáticas. Os modelos da camada gel e osmótico apresentaram um valor de coeficiente de transferência de massa condizente com os valores experimentais; já os obtidos via correlações matemáticas apresentaram um valor para o coeficiente de transferência de massa de 15 a 25% maior que o experimental. Estes autores também observaram que se necessita de um tempo muito maior de filtração para formação da camada gel. WANGA e WAITE (2008) investigaram o comportamento da formação da camada gel sobre a superfície de membranas do tipo fibra oca utilizando uma solução de alginato. Esses autores observaram que a consolidação da camada gel é fortemente dependente da hidrodinâmica do sistema e que a espessura da camada gel não se apresenta de forma uniforme ao longo do comprimento da fibra.

Segundo SONG (1998b), o modelo da camada gel é um dos mais utilizados para correlacionar os dados experimentais em sistemas de micro e ultrafiltração. Entretanto, esse autor acredita que o modelo da camada gel não pode prever o fluxo limite como descrito na literatura e propõe um novo modelo para determinação do fluxo limite, denominando-o de modelo do método integral. Este modelo relaciona a dependência do fluxo limite com a concentração na superfície da membrana e com a concentração da alimentação, ou seja, não considera que a concentração seja constante para a camada gel na superfície da membrana.

SARKAR *et al.* (2008) desenvolveram um modelo para predição do fluxo permeado sob a aplicação de um campo elétrico para redução da camada gel. As partículas movem para longe da superfície da membrana devido a uma migração eletroforética. A aplicação de um campo elétrico adequado foi capaz de elevar o fluxo permeado em até três vezes o valor do fluxo sem o campo elétrico. Este campo elétrico foi aplicado durante a ultrafiltração de suco de fruta sintético. TU *et al.* (2005) também modificaram o modelo da camada gel levando em consideração os efeitos e adsorção na superfície e no interior dos poros da membrana. SULAIMAN *et al.* (2001)

desenvolveram um modelo para predição do fluxo permeado baseado na polarização de concentração e formação da torta levando em consideração os efeitos da velocidade de escoamento, concentração da alimentação no fluxo permeado e da diferença de pressão.

CHERKASOV *et al.* (1995) investigaram o comportamento da formação da camada gel sobre a superfície de membranas de ultrafiltração com características hidrofílicas e hidrofóbicas e a sua influência na redução do fluxo permeado e na rejeição ao soluto. Os autores concluíram que a rejeição ao soluto também está relacionada à camada de adsorção que antecede a formação da camada gel. A maior ou menor espessura da camada de adsorção dependerá da afinidade entre o soluto e a membrana. DE e BHATTACHARYA (1997) formularam um modelo matemático para a predição simultânea do fluxo permeado e da rejeição da sacarose. A partir dos resultados experimentais foi possível observar que o declínio do fluxo está relacionado com o aumento da camada gel e que a condição de regime estabelecido é dependente da hidrodinâmica e independente da pressão aplicada ao sistema. Os maiores valores de rejeição a sacarose foi observada em membranas com maior tamanho médio de poros (menor rejeição nominal), devido à camada de adsorção nos poros dessa membrana.

Diante do que foi exposto com relação ao emprego do modelo da camada gel alguns autores afirmam que este modelo não é o mais adequado para a predição do comportamento do fluxo permeado. Esses novos modelos propostos devem ser avaliados de forma crítica, já que muitos são ajustados para predição do fluxo limite. Segundo BAKER (2004) o modelo da camada gel ainda é amplamente utilizado para interpretar o comportamento do fluxo permeado em membranas de ultrafiltração mediante o emprego de um procedimento experimental simples. Entretanto, devido à simplicidade do modelo algumas questões não são facilmente explicadas como, por exemplo, experimentos realizados com diferentes tipos de membranas, porém com mesmo soluto e mesmas condições operacionais, apresentam valores de fluxo limite distintos. A princípio, aos valores do fluxo limite devem ser semelhantes já que é independente do tipo da membrana. Outra incoerência experimental está relacionada ao coeficiente de difusão de determinados compostos, ou seja, compostos que possuem baixos valores de coeficiente de difusão apresentam elevados valores de fluxo limite, onde se esperaria um comportamento contrário. Este comportamento se deve a não formação de uma camada gel ou simplesmente a formação de uma torta compacta e espessa como é o caso de materiais particulados como a bentonita.

### **5.3 Materiais e métodos**

A seguir serão apresentados os materiais e a metodologia experimental utilizados para a determinação do coeficiente de transferência de massa via o modelo da camada gel. Para a obtenção das condições de fluxo limite, utilizaram-se suspensões contendo bentonita e levedura (*Saccharomyces cerevisiae*). Para a realização destes experimentos foram utilizadas membranas do tipo fibra oca no interior dos módulos de permeação longitudinal e híbrido. Esta etapa de experimentos foi realizada no Laboratório de Processos de Separação por Membranas PAM/PEQ/COPPE/UFRJ.

#### **5.3.1 Membranas do tipo fibra oca**

As membranas na forma de fibra oca foram utilizadas para a determinação da camada gel no interior dos módulos de permeação com configuração longitudinal (Figura 2.29) e com configuração híbrida (Figura 2.26). As fibras ocas (Figura 3.7) foram desenvolvidas no Laboratório de Processos com Membranas – PAM. A metodologia da síntese das membranas foi descrita no Capítulo 3.

As membranas foram caracterizadas quanto à morfologia através de microscopia eletrônica de varredura – MEV (Quanta 200, FEI Company). Alguns cuidados são necessários para manter as características morfológicas da membrana antes da mesma ser levada ao MEV. Primeiramente, a amostra foi devidamente seca através do método da troca de solventes, como forma de minimizar o colapso dos poros. Em seguida, a amostra foi imersa em nitrogênio líquido para evitar a deformação na seção transversal durante a quebra da membrana. Posteriormente, a amostra foi recoberta por uma fina camada de ouro em um equipamento denominado “*sputtering*”, como forma de evitar a alteração das características das amostras devido à alta voltagem do feixe de elétrons (MULDER,1996). A seção transversal e a superfície externa das membranas foram analisadas via MEV.

### 5.3.2 Módulos de permeação

Os módulos de permeação foram preparados utilizando as membranas de microfiltração na forma de fibra ocas. O módulo de permeação longitudinal foi preparado em uma configuração semelhante a um trocador de calor tipo casco e tubo. O permeador era constituído por uma carcaça de PVC com 20 cm de comprimento e 2,1 cm de diâmetro interno e as fibras estavam localizadas no interior deste (Figura 2.29).

As membranas foram fixadas no interior do módulo de permeação de PVC mediante utilização de resina epóxi (Adesivo Araldite 24Hs - Vantico). A resina epóxi também serve como uma barreira que separa a alimentação do permeado. A alimentação dos módulos é realizada pela carcaça, sendo o permeado coletado no interior das fibras ocas em uma das extremidades do módulo de microfiltração.

Semelhante ao módulo longitudinal, os feixes de membranas no interior do módulo híbrido também foram fixadas mediante a utilização de resina epóxi (Adesivo Araldite 24Hs - Vantico). O feixe de membrana se encontrava na região central do módulo híbrido (Figura 2.26). O módulo híbrido era alimentado lateralmente sendo o concentrado retirado na parte superior (*upflow*) e o permeado recolhido pela parte interior da fibra na parte inferior do módulo. Nesta configuração, com exceção do permeado, não há saída de corrente na parte inferior do módulo (*underflow*). O regime de escoamento foi determinado semelhante aos experimentos do capítulo 3.

Posteriormente, os módulos de permeação foram caracterizados quanto à permeabilidade hidráulica. Os módulos de permeação tanto o longitudinal quanto no híbrido foram compactados com água destilada/microfiltrada/desmineralizada a uma pressão de 2,0 bar a temperatura ambiente (25°C) até a estabilização do fluxo permeado. A compactação é descrita como a deformação mecânica irreversível da subcamada porosa da membrana quando a mesma é submetida a um gradiente de pressão. Os valores obtidos para o fluxo permeado, expressos em  $L/h.m^2$ , são representados graficamente em função da diferença de pressão através da membrana ( $\Delta P$ ). A diferença de pressão foi variada de 0,5 a 2 bar. O coeficiente angular relativo à relação linear entre o fluxo permeado e a diferença de pressão descreve o coeficiente de permeabilidade hidráulica da membrana e é expresso em  $L/h.m^2.bar$ .

As membranas também foram caracterizadas quanto à rejeição ao soluto. Aliquotas de 15 mL foram coletadas para cada valor de pressão (0 a 2,0 bar) e

analisadas no turbidímetro (AP 2000 - LabControl). A rejeição da membrana ao soluto é calculada da seguinte forma:

$$R=1-\left(\frac{C_p}{C_a}\right) \quad (6.4)$$

onde  $C_p$  é a concentração do permeado e  $C_a$  a concentração da alimentação.

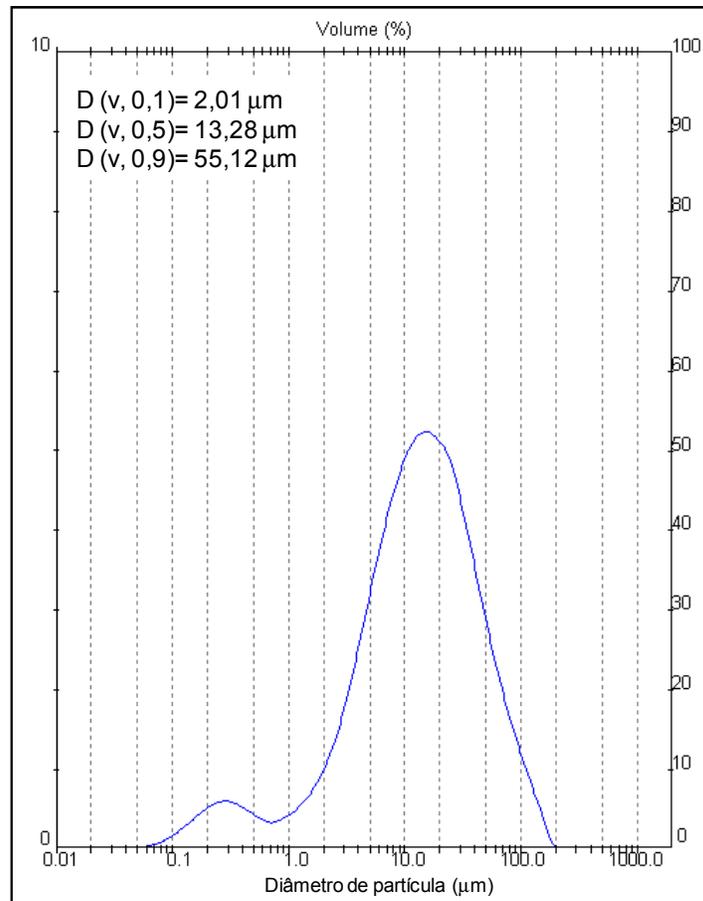
A compactação anterior aos experimentos com as suspensões de bentonita e levedura garante que a redução do fluxo permeado esteja relacionada apenas a camada polarizada ou a formação camada gel sobre a superfície da membrana e não relacionada a efeitos mecânicos de compactação da subcamada porosa da membrana.

### 5.3.3 Sistema modelo

Foram utilizadas duas suspensões para os ensaios de microfiltração para obtenção da camada gel, sendo uma composta por levedura (*Saccharomyces cerevisiae*) e a outra por bentonita.

A suspensão contendo *Saccharomyces cerevisiae* foi preparada através de um fermento biológico liofilizado – Fermipan. A levedura apresentava um diâmetro médio de 5  $\mu\text{m}$ . Essa levedura foi utilizada e caracterizada no trabalho de FRANÇA NETA (2005). Nesta tese, as mesmas concentrações mássicas foram mantidas para a suspensão, ou seja, 0,5, 1 e 2 % (m/m).

A bentonita utilizada foi fornecida pelo CENPES/PETROBRÁS, sendo caracterizada quanto à distribuição do tamanho de partículas (Figura 5.4) utilizando o equipamento Malvern Mastersizer Micro “Plus”, MAF 5001. Os resultados obtidos indicaram um tamanho médio em torno de 13  $\mu\text{m}$ , com partículas variando entre 0,1 a 200  $\mu\text{m}$ . A concentração das suspensões de bentonita foram mantidas em 0,1, 0,2 e 0,3 % (m/m).

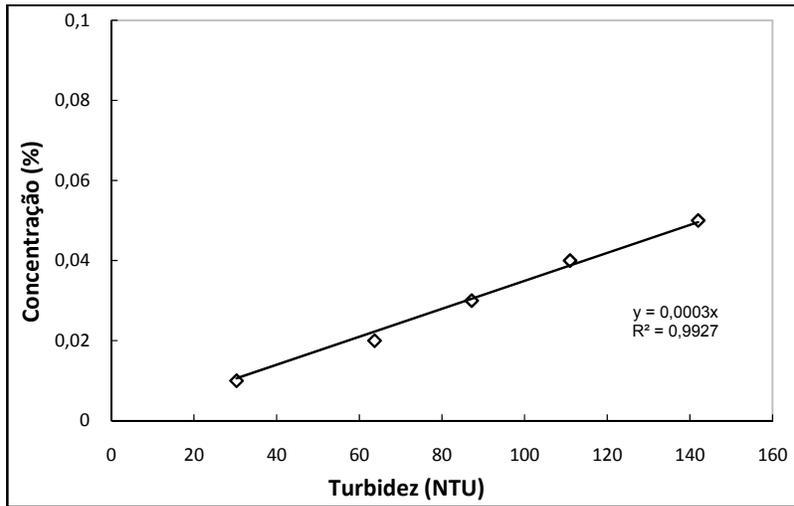


**Figura 5.4:** Distribuição do tamanho de partículas da bentonita.

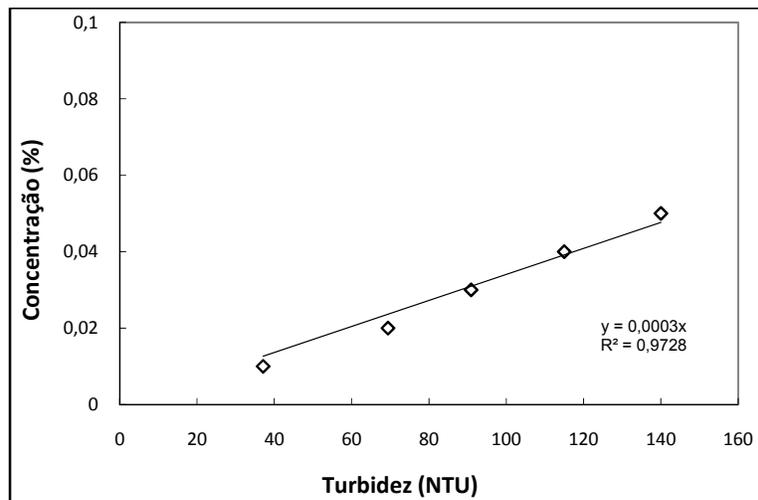
A bentonita e a levedura também foram caracterizadas quanto à massa específica. As análises de densidade foram realizadas no aparelho AccuPyc 1330 Pycnometer, Operator Manual V2.01 à Hélio (He) (Micrometics Instrument Corporation). As amostras foram inicialmente secas a temperatura de 100°C até peso constante. Os valores de densidade obtidos para a bentonita e levedura foram de 2,7 e 1,4 g/cm<sup>3</sup>, respectivamente.

Para a determinação da concentração das suspensões no sistema de microfiltração foram elaboradas duas curvas de calibração para cada suspensão utilizada. A curva de calibração foi determinada a partir de medidas de absorvância da suspensão utilizando o turbidímetro (AP 2000 - LabControl) em função da concentração. Inicialmente foram preparadas suspensões com concentração de 0,1% para a levedura e bentonita, em seguida as suspensões foram diluídas para 10, 5, 3,3, 2,5 e 2 vezes. Uma alíquota de 15 mL de cada diluição foi levada ao turbidímetro para

obtenção do valor de turbidez em NTU (*Nephelometric Turbidity Unit*). A Figura 5.5 apresenta a curva de calibração para a levedura e a Figura 5.6 para a bentonita.



**Figura 5.5:** Curva de calibração para a suspensão contendo levedura.

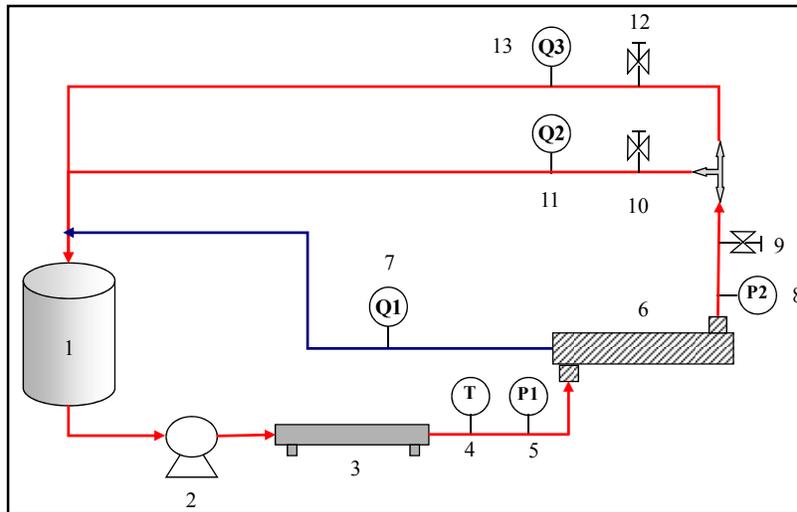


**Figura 5.6:** Curva de calibração para a suspensão contendo bentonita.

### 5.3.4 Sistema de microfiltração

O sistema de microfiltração foi construído de forma a permitir o escoamento tangencial da alimentação sobre a superfície da membrana. O sistema de microfiltração (Figura 5.7) consiste de um tanque alimentação, bomba centrífuga (DANCOR CP6R), trocador de calor de placas paralelas (APEMA LTDA), termômetro (WILLY 0 a

100°C), manômetro da entrada do módulo de permeação (FARMABRAS 0 a 4 bar), módulo de permeação (longitudinal ou híbrido), manômetro na saída do módulo de permeação (FARMABRAS 0 a 4 bar), válvula para pressurização do sistema, rotâmetro para linha do permeado (AALBORG 0 a 30 L/h), dois rotômetros para linha do concentrado sendo um com uma faixa de 0 a 180 L/h e um outro de 125 a 1250 L/h (CONAULT).



**Figura 5.7:** Sistema de microfiltração com escoamento tangencial. (1) tanque de alimentação, (2) bomba centrífuga, (3) trocador de calor, (4) termômetro, (5 e 8) manômetros, (6) módulo de permeação, (7) rotâmetro da linha do permeado (11 e 13) rotômetros da linha do concentrado, (9) válvula para pressurização e (10 e 12) válvula *on-off*.

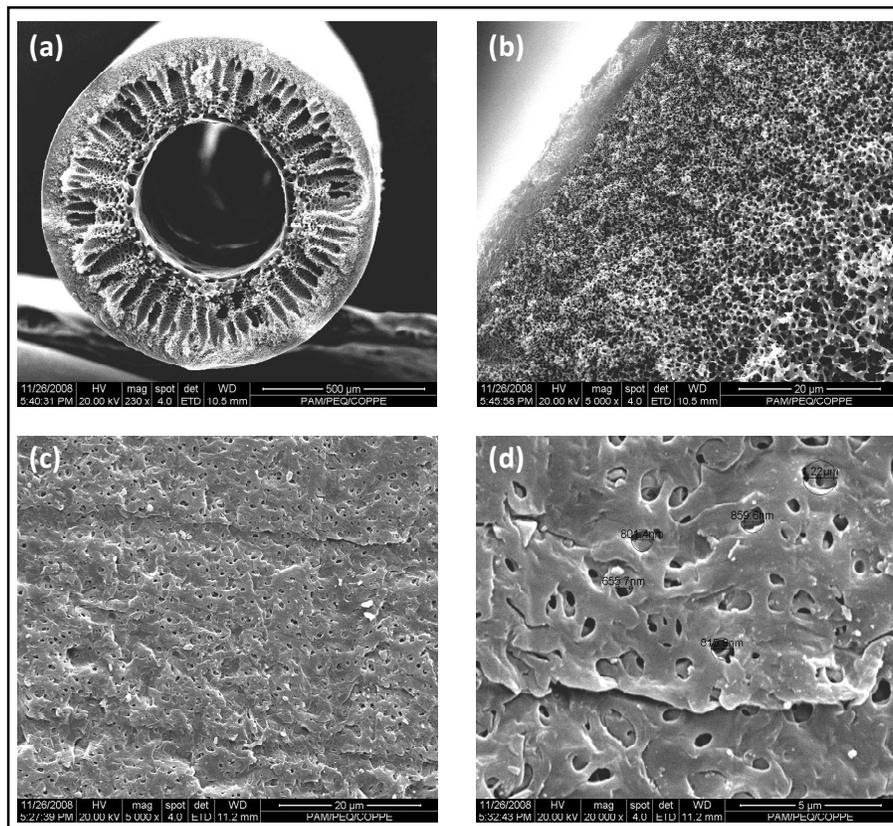
Após a compactação das membranas de fibra oca nos módulos de microfiltração, o sistema foi alimentado com as suspensões de levedura e, posteriormente, com a suspensão de bentonita. Para cada valor da concentração da suspensão e de número de Reynolds, o fluxo permeado foi relacionado com a diferença de pressão através da membrana. A temperatura do sistema de microfiltração foi mantida em  $24^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$  e a pressão de operação foi variada de 0,5 a 2,0 bar. O incremento do valor da pressão de operação ocorreu após a obtenção de uma vazão de permeado constante. A corrente do permeado retornava ao tanque de alimentação para manter a concentração constante no sistema. Nos gráfico de fluxo permeado em função da diferença de pressão foi identificada a região de fluxo limite para cada condição de operação e, posteriormente, esses valores foram utilizados para determinação da concentração gel na superfície da membrana.

## 5.4. Resultados e discussões

A seguir serão apresentados os resultados dos ensaios realizados para determinação do coeficiente de transferência de massa via modelo da camada gel. Para a realização de desses ensaios foram utilizadas suspensões compostas por bentonita e levedura. Parâmetros operacionais como a concentração da alimentação, regime de escoamento e densidade de empacotamento foram avaliados para cada configuração de módulo de permeação.

### 5.4.1. Caracterização das membranas do tipo fibra e dos módulos de permeação.

As membranas do tipo fibra oca foram caracterizadas quanto à morfologia através da análise de fotomicrografia obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) (Figura 5.8). Essas membranas apresentam características hidrofílicas devido à presença do aditivo utilizado (FARIA *et al*, 2002).



**Figura 5.8:** Fotomicrografia da membrana de fibra oca. (a) seção transversal, (b) detalhe da seção transversal, (c) superfície e (d) detalhe da superfície.

De acordo com as fotomicrografias é possível observar a presença de macroporos (Figura 5.9 a) e de microporos interconectados (Figura 5.9 b) na seção transversal dessa membrana. Na superfície da membrana os poros se apresentam bem distribuídos com um tamanho médio de poros em torno de 0,8  $\mu\text{m}$  (Figura 5.9 c e d). A permeabilidade dos módulos de permeação, após a compactação na pressão de 2,0 bar, ficaram em torno de 60 L/(h.m<sup>2</sup>.bar). Com relação à rejeição ao soluto, obteve-se uma rejeição de 100% tanto para a bentonita quanto para a levedura.

#### **5.4.2 Influência do regime de escoamento e da concentração da alimentação no fluxo permeado.**

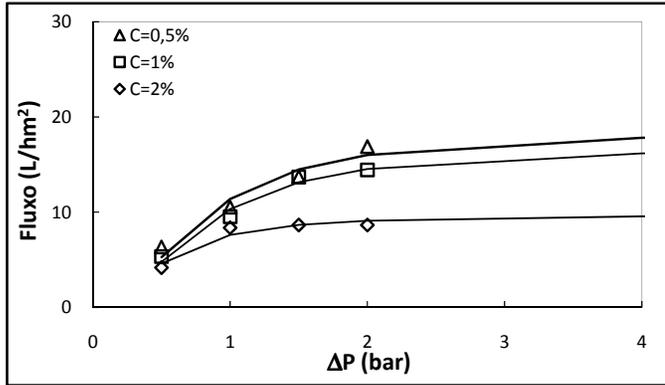
Nos ensaios de permeação foi investigada a influência do regime de escoamento e da concentração da alimentação no fluxo permeado para as duas configurações de módulos de permeação. Devido às limitações experimentais e a dificuldade em se obter a região de fluxo limite para um sistema contendo membranas do tipo fibra oca. Os valores do fluxo permeado experimental foram ajustados segundo a Equação 5.5 para determinação da provável região de fluxo limite para cada condição experimental investigada.

As curvas que relacionam o fluxo permeado a diferença de pressão através da membrana foram ajustadas através da seguinte equação:

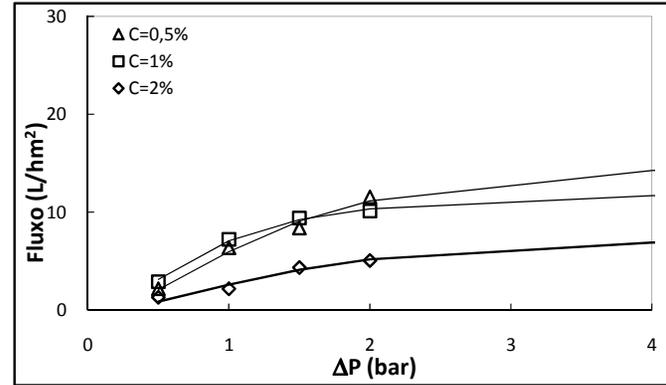
$$j = \frac{a \cdot \Delta P^2}{(1 + b \cdot \Delta P^2)} \quad (5.5)$$

onde  $a$  e  $b$  são os parâmetro para ajuste da curva,  $j$  o fluxo permeado e  $\Delta P$  a diferença de pressão através da membrana.

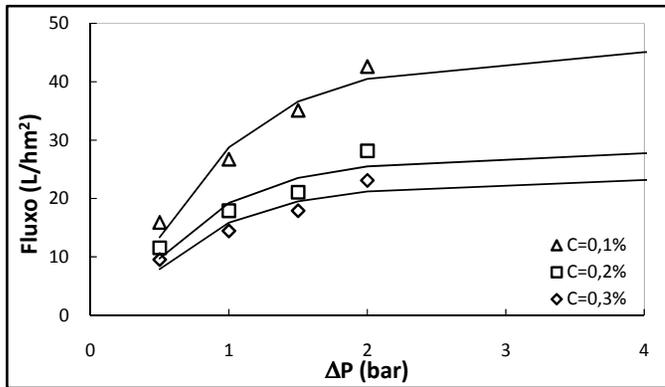
As Figuras 5.9 a 5.16 apresentam os resultados do fluxo permeado em função da diferença de pressão aplicada para os módulos com densidade de empacotamento de 1.000 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> para ambas as configurações.



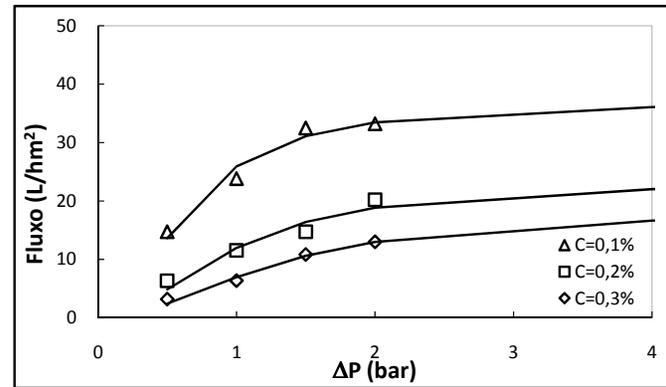
**Figura 5.9:** Fluxo permeado em função da pressão de operação. Influência da concentração da levedura na alimentação.  $Re=3.000$ . Módulo longitudinal.



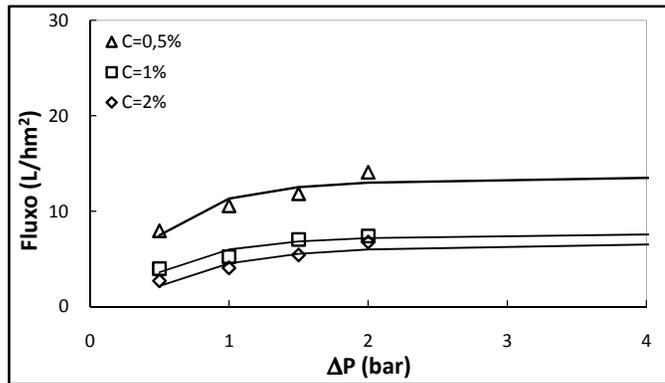
**Figura 5.10:** Fluxo permeado em função da pressão de operação. Influência da concentração da levedura na alimentação.  $Re=500$ . Módulo longitudinal.



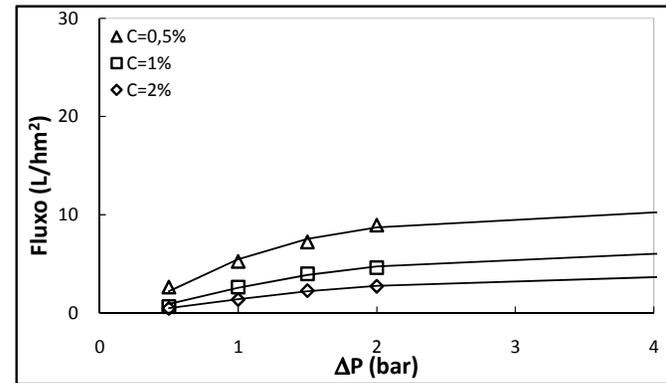
**Figura 5.11:** Fluxo permeado em função da pressão de operação. Influência da concentração da bentonita na alimentação.  $Re=3.000$ . Módulo longitudinal.



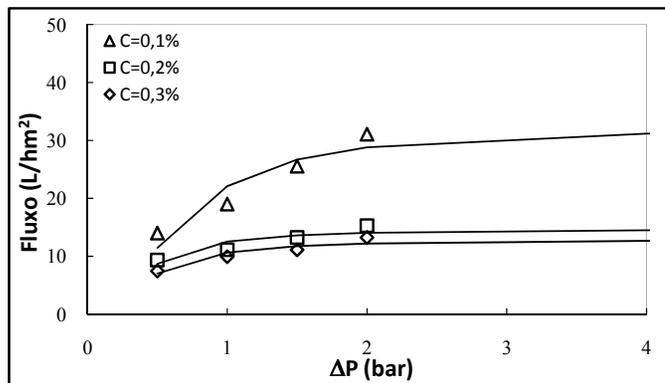
**Figura 5.12:** Fluxo permeado em função da pressão de operação. Influência da concentração da bentonita na alimentação.  $Re=500$ . Módulo longitudinal.



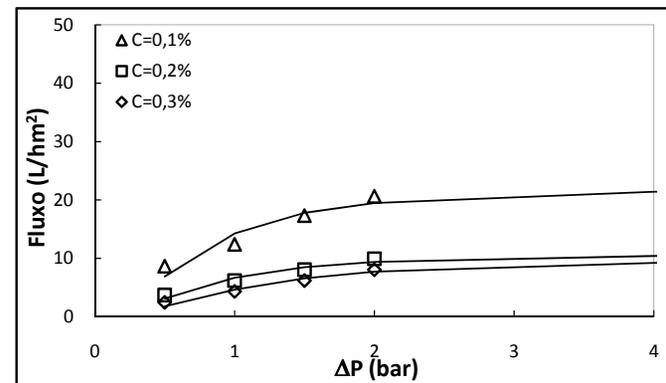
**Figura 5.13:** Fluxo permeado em função da pressão de operação. Influência da concentração da levedura na alimentação. Re=3.000. Módulo híbrido.



**Figura 5.14:** Fluxo permeado em função da pressão de operação. Influência da concentração da levedura na alimentação. Re=500. Módulo híbrido.



**Figura 5.15:** Fluxo permeado em função da pressão de operação. Influência da concentração da bentonita na alimentação. Re=3.000. Módulo híbrido.



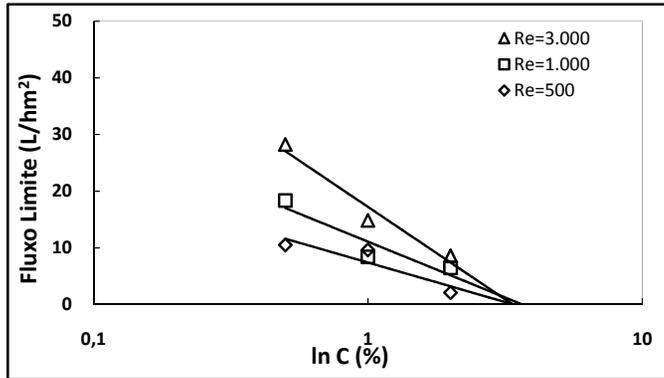
**Figura 5.16:** Fluxo permeado em função da pressão de operação. Influência da concentração da bentonita na alimentação. Re=500. Módulo híbrido.

Diante dos resultados obtidos para as curvas de fluxo permeado em função da diferença de pressão aplicada é possível observar a redução do fluxo permeado com o aumento da concentração da alimentação e com a diminuição do número de Reynolds. Baixos valores de números de Reynolds resultam em baixas velocidades de escoamento próximo a superfície da membrana, aumentando a espessura da camada polarizada e, conseqüentemente, reduzindo os valores de fluxo permeado.

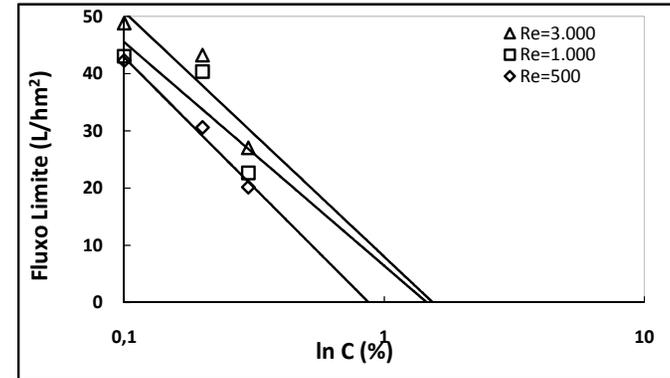
Como observado em trabalho desenvolvido por BAKER (2004), os valores de fluxo limite obtidos experimentalmente foram maiores para a suspensão contendo o soluto particulado do que para a levedura. Segundo BAKER (2004) o fluxo limite deveria ser proporcional ao coeficiente de difusão do composto e o comportamento observado se deve as simplificações utilizadas no desenvolvimento do modelo da camada gel. Materiais particulados apresentam coeficiente de difusão inferior aos da levedura, ou seja, o resultado esperado seria o comportamento contrário ao observado experimentalmente. Por outro lado, a suspensão de bentonita não possibilita a formação de géis e a região limite deve ser interpretada como a formação de uma torta de filtração.

Analisando os resultados para as configurações longitudinal e híbrida, pode-se observar que os maiores valores de fluxos limite foram obtidos para configuração longitudinal para ambas as suspensões. De acordo com os resultados obtidos por análise da fluidodinâmica computacional, foi possível observar regiões estagnadas no interior dos módulos híbridos comprometendo seu desempenho.

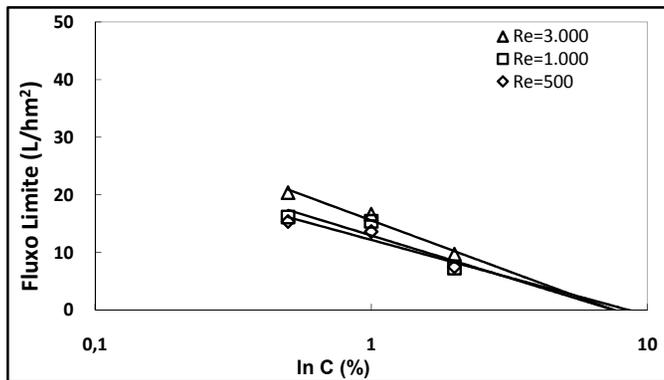
Os valores obtidos para o coeficiente de transferência de massa e da concentração da camada gel foram determinados a partir do fluxo limite obtidos nos testes anteriores, utilizando a Equação 5.3. As Figuras 5.17 a 5.28 apresentam os resultados para cada condição experimental, utilizando os valores de fluxo limite obtidos por extrapolação para uma diferença de pressão de 4,0 bar. Os valores da concentração gel foram determinados através da extrapolação para a condição de fluxo limite igual a zero.



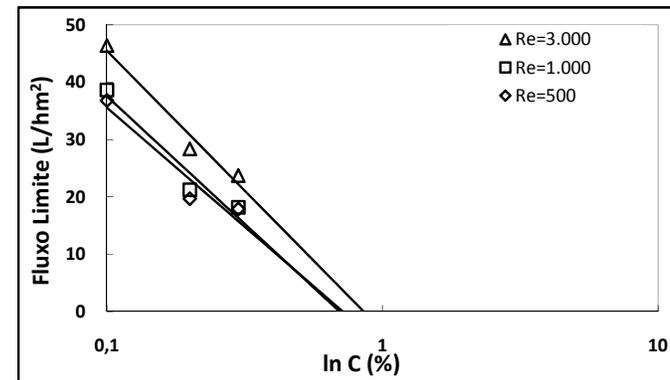
**Figura 5.17:** Fluxo limite em função do logaritmo da concentração da levedura. Influência do regime de escoamento para densidade de empacotamento de  $500 \text{ m}^2/\text{m}^3$ . Módulo longitudinal.



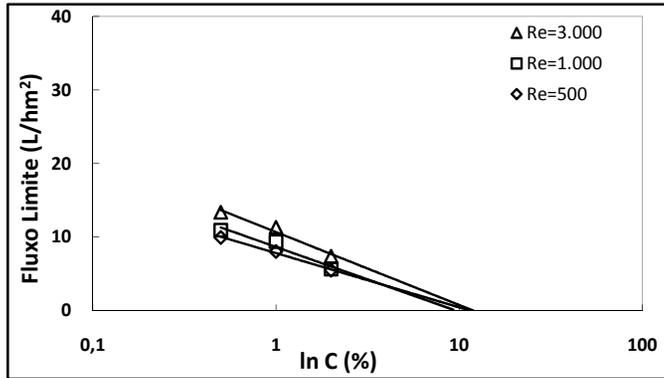
**Figura 5.18:** Fluxo limite em função do logaritmo da concentração da bentonita. Influência do regime de escoamento para densidade de empacotamento de  $500 \text{ m}^2/\text{m}^3$ . Módulo longitudinal.



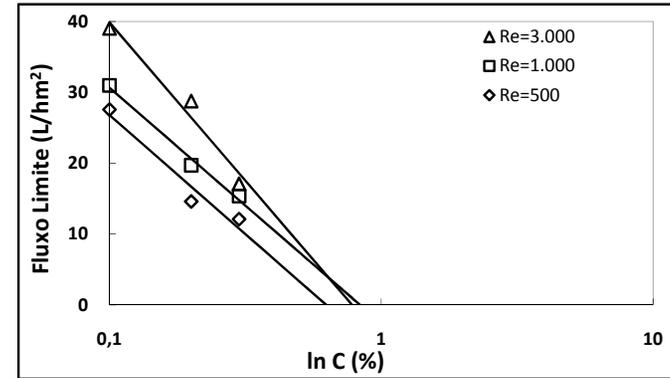
**Figura 5.19:** Fluxo limite em função do logaritmo da concentração da levedura. Influência do regime de escoamento para densidade de empacotamento de  $1.000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ . Módulo longitudinal.



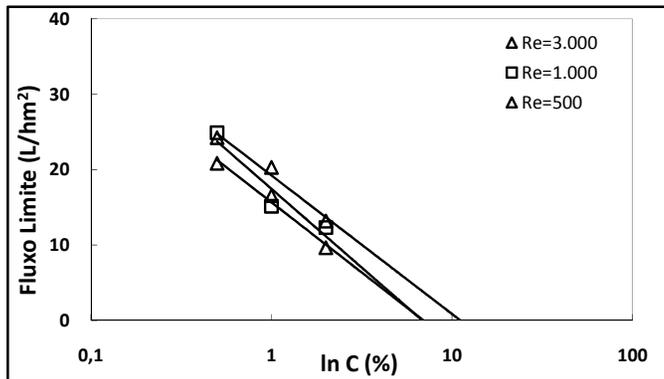
**Figura 5.20:** Fluxo limite em função do logaritmo da concentração da bentonita. Influência do regime de escoamento para densidade de empacotamento de  $1.000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ . Módulo longitudinal.



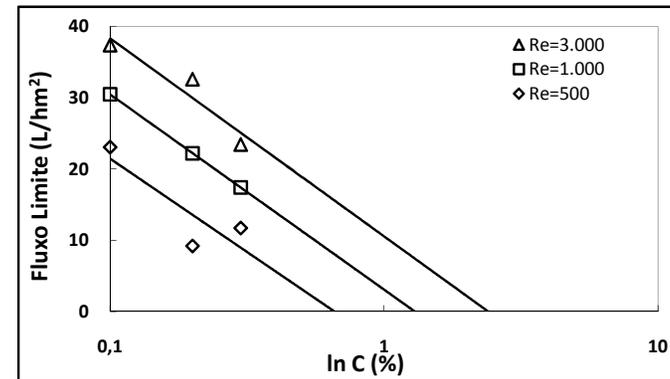
**Figura 5.21:** Fluxo limite em função do logaritmo da concentração da levedura. Influência do regime de escoamento para densidade de empacotamento de  $1.500 \text{ m}^2/\text{m}^3$ . Módulo longitudinal.



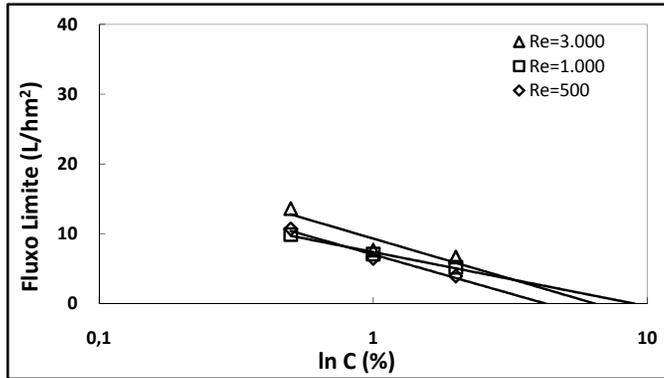
**Figura 5.22:** Fluxo limite em função do logaritmo da concentração da bentonita. Influência do regime de escoamento para densidade de empacotamento de  $1.500 \text{ m}^2/\text{m}^3$ . Módulo longitudinal.



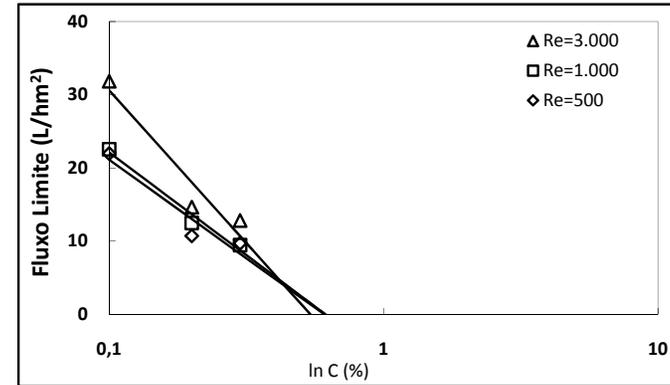
**Figura 5.23:** Fluxo limite em função do logaritmo da concentração da levedura. Influência do regime de escoamento para densidade de empacotamento de  $500 \text{ m}^2/\text{m}^3$ . Módulo híbrido.



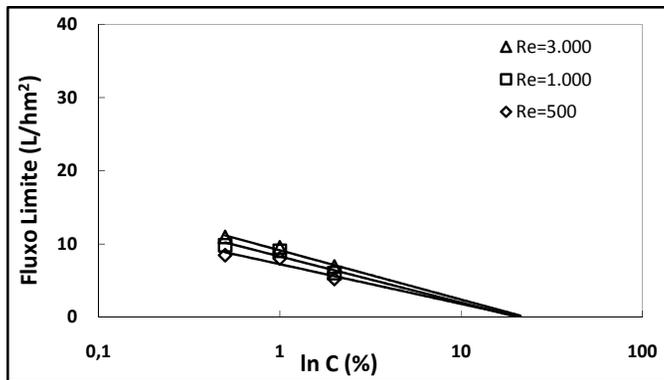
**Figura 5.24:** Fluxo limite em função do logaritmo da concentração da bentonita. Influência do regime de escoamento para densidade de empacotamento de  $500 \text{ m}^2/\text{m}^3$ . Módulo híbrido.



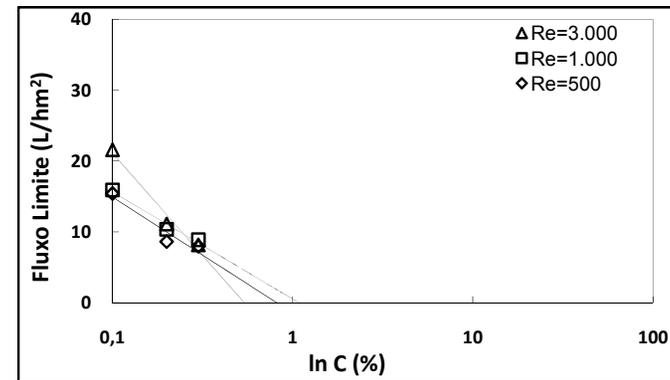
**Figura 5.25:** Fluxo limite em função do logaritmo da concentração da levedura. Influência do regime de escoamento para densidade de empacotamento de  $1.000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ . Módulo híbrido.



**Figura 5.26:** Fluxo limite em função do ln da concentração da bentonita. Influência do regime de escoamento e da densidade de empacotamento de  $1.000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ . Módulo híbrido.



**Figura 5.27:** Fluxo limite em função do ln da concentração da levedura. Influência do regime de escoamento e da densidade de empacotamento de  $1.500 \text{ m}^2/\text{m}^3$ . Módulo híbrido.



**Figura 5.28:** Fluxo limite em função do logaritmo da concentração da bentonita. Influência do regime de escoamento para densidade de empacotamento de  $1.500 \text{ m}^2/\text{m}^3$ . Módulo híbrido.

De acordo com os resultados obtidos para o módulo longitudinal e suspensão contendo levedura, pode-se observar uma boa consistência para os valores da camada gel sobre a superfície da membrana para as três densidades de empacotamento investigadas. Entretanto, este comportamento não é observado para a suspensão da bentonita. A primeira hipótese relacionada a este resultado está ligada a redução da rejeição ao soluto ao longo do procedimento experimental não detectado pelo equipamento durante a análise do permeado (Turbidímetro - AP 2000 – LabControl). A passagem de soluto pela membrana dificulta a utilização do modelo da camada gel, ou seja, esse modelo só é válido para rejeição de 100%. A segunda hipótese está relacionada a uma má distribuição do líquido no interior do módulo de permeação em conjunto com as características do material particulado, dificultando a formação da camada gel sobre a superfície da membrana. Segundo o trabalho desenvolvido por WANGA e WAITE (2008), a consolidação da camada gel sobre a superfície de fibras ocas é fortemente dependente da hidrodinâmica do sistema e esta não é uniforme ao longo do comprimento da fibra. De acordo com os resultados da fluidodinâmica computacional o escoamento do fluido não se encontra bem desenvolvido no interior do módulo, justificando dessa forma o resultado obtido. Também se deve levar em consideração o ajuste da curva do fluxo permeado para obtenção da região de fluxo limite.

O que se pode observar diante dos trabalhos existentes na literatura é que a determinação da camada gel é geralmente realizada em módulos planos com estreitos canais de escoamento onde é possível obter um escoamento bem desenvolvido e em regime laminar favorecendo a formação da camada gel e facilitando a determinação de sua concentração (BAKER, 2004, BERG *et al.*, 1989, SARKAR, 2008, SCHULZ e RIPPERGER, 1989, VAN DER WALL *et al.*, 1989 ). Entretanto, a utilização de condições hidrodinâmicas bem estabelecidas foge aos objetivos iniciais do trabalho, que procura a comparação de diferentes técnicas de caracterização das condições escoamento durante a operação de módulos de permeação.

Diante dos resultados obtidos para o módulo híbrido foi possível determinar a concentração gel apenas para a densidade de  $1.500 \text{ m}^2/\text{m}^3$  e suspensão contendo levedura. Para as demais densidades de empacotamento e para suspensão contendo bentonita não foi possível determinar tal valor de concentração devido a uma má

distribuição da velocidade do fluido no interior do módulo, resultando na formação de uma camada gel não uniforme. De acordo com os resultados da fluidodinâmica computacional é possível observar uma região estagnada na parte inferior do módulo híbrido com um comprimento de 12,0 cm que contribui significativamente para o comportamento do fluxo limite observado nos ensaios experimentais para esta configuração. A Tabela 5.1 apresenta os resultados da concentração gel e do coeficiente de transferência de massa para o módulo longitudinal (DE= 500, 1.000 e 1.500 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>) e híbrido (DE= 1.500 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>) para a suspensão contendo levedura.

**Tabela 5.1:** Valores experimentais obtidos para o valor do coeficiente de transferência de massa e concentração da camada gel.

	Módulo longitudinal			Módulo híbrido			
		Densidade de empacotamento (m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> )			Densidade de empacotamento (m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> )		
	Re	500	1.000	1.500	500	1.000	1.500
	3.000	3,94	2,14	1,20	-	-	0,81
<b>k (m/s)</b>	1.000	2,38	1,78	1,06	-	-	0,76
<b>x 10<sup>+6</sup></b>	500	1,68	1,58	1,58	-	-	0,65
<b>Cgel (%)</b>		4,14	6,06	9,56	-	-	19,85

De acordo com os resultados experimentais para o coeficiente de transferência de massa, o aumento do número de Reynolds resulta no aumento do coeficiente de transferência de massa. O coeficiente de transferência de massa está diretamente relacionado à espessura da camada polarizada ( $k = D/\delta$ ). Desta forma, o aumento do número de Reynolds eleva a velocidade escoamento próximo à superfície da membrana reduzindo a espessura da camada polarizada e, conseqüentemente, elevando os valores do coeficiente de transferência de massa como esperado. Os valores do coeficiente de transferência de massa para o modulo híbrido indicam um desempenho inferior ao módulo longitudinal para a mesma densidade de empacotamento, evidenciado a presença de regiões de baixa velocidade próximas à superfície da membrana. Os valores

para a concentração gel indicam o limite operacional da concentração da alimentação para cada densidade de empacotamento.

### 5.4.3 Teste de longa duração.

Os testes de longa duração foram realizados para o módulo longitudinal e híbrido. Os ensaios foram realizados utilizando a suspensão contendo bentonita com concentração de 0,3% (m/m). Optou-se pela suspensão com a bentonita com o intuito de manter a concentração da alimentação constante ao longo do experimento. Esses experimentos foram realizados a uma diferença de pressão de 2,0 bar, regime de escoamento turbulento ( $Re=5.000$ ) e temperatura de 25°C. A Figura 5.29 apresenta os resultados de fluxo permeado em função do tempo para ambas as configurações.

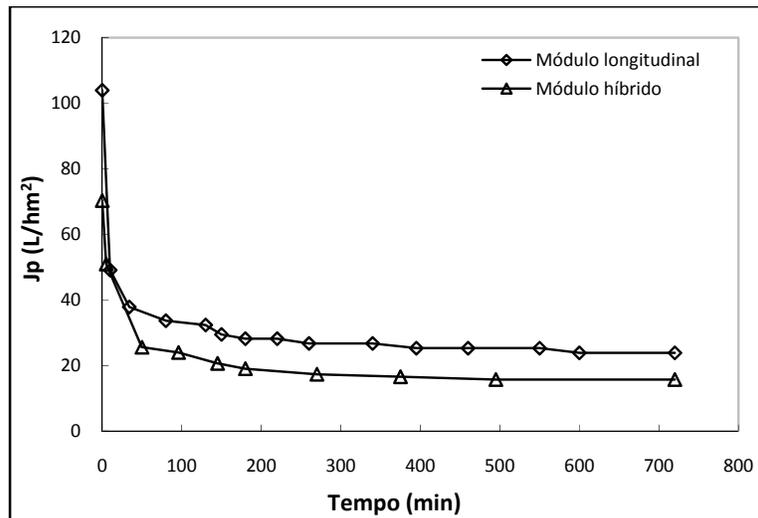
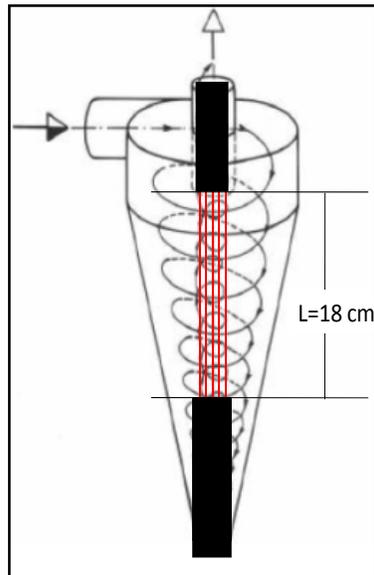


Figura 5.29: Fluxo permeado em função do tempo de operação.

Os resultados de longa duração mostraram que para um Reynolds de 5.000 o módulo híbrido apresenta um desempenho semelhante ao módulo longitudinal. Diante do resultado obtido, pode-se concluir que o campo centrífugo presente no módulo híbrido ainda não é suficiente para afetar a camada polarizada próxima à superfície da membrana.

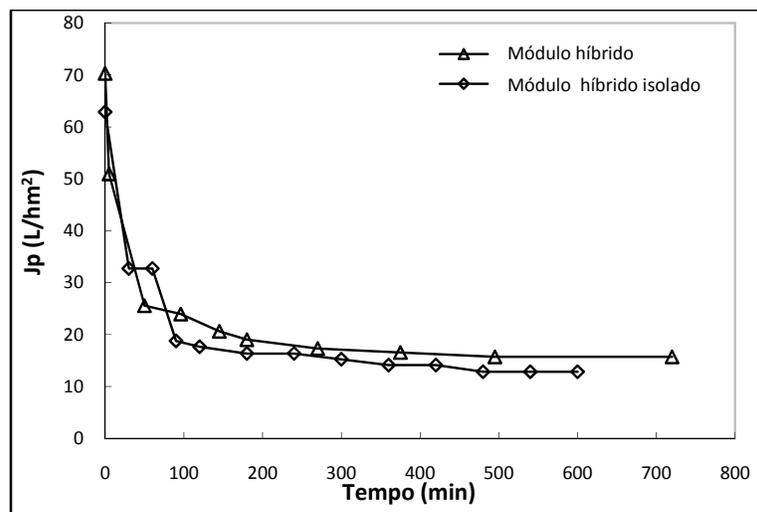
A partir da análise dos resultados obtidos através de fluidodinâmica computacional, decidiu-se construir um novo feixe de membrana com densidade de

empacotamento de  $1.000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ , porém com a região estagnada isolada por um tubo de PVC (Figura 5.30).

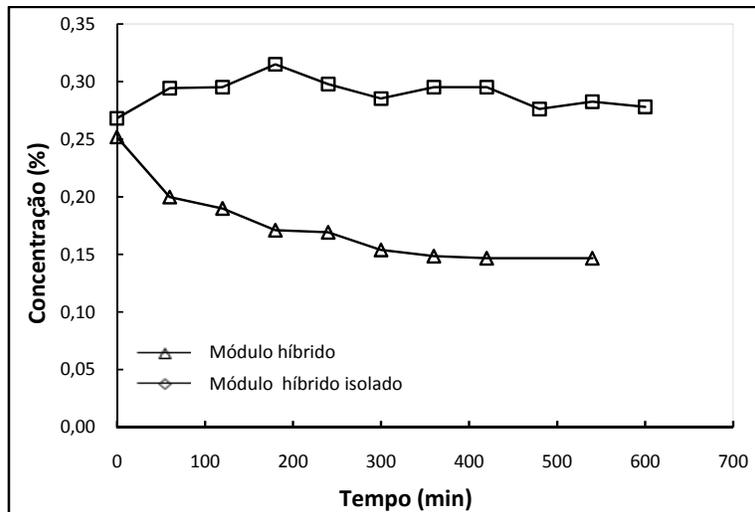


**Figura 5.30:** Módulo híbrido. Isolamento da região estagnada.

O monitoramento do fluxo permeado em função do tempo para este feixe de membranas (Figura 5.31) foi realizado sob as mesmas condições operacionais do ensaio anterior. Durante esse ensaio a concentração da suspensão na parte inferior do módulo de permeação foi monitorada e esses valores foram comparados aos resultados obtidos para o feixe sem o isolamento (Figura 5.32).



**Figura 5.31:** Fluxo permeado em função do tempo. Comparação do módulo híbrido com e sem o isolamento da região estagnada.



**Figura 5.32:** Concentração da suspensão de bentonita na região inferior do módulo híbrido com o tempo. Comparação do módulo híbrido com e sem o isolamento da região estagnada.

De acordo com o resultado apresentado na Figura 5.31, o módulo de permeação híbrido com parte do feixe isolado apresentou o mesmo desempenho do módulo com o feixe sem o isolamento, evidenciando que a região estagnada no módulo híbrido compromete significativamente seu desempenho. A Figura 5.32 mostra que a região estagnada contribui com uma significativa deposição de bentonita sob a superfície da membrana, evidenciada pelo valor da concentração na região estagnada. Para o módulo com o isolamento do feixe na região de estagnação, a concentração na região inferior do módulo permanece praticamente constante com o tempo, enquanto para o módulo sem o isolamento há uma queda gradativa da concentração evidenciando a deposição das partículas na superfície da membrana.

## 5.5 Conclusões

De acordo com os resultados obtidos, pode-se observar que a obtenção do coeficiente de transferência de massa utilizando o modelo da camada gel em módulos de permeação contendo fibra oca é de difícil determinação devido à má distribuição da camada gel ao longo do feixe de fibras. Os valores obtidos para a concentração gel foram discrepantes para a suspensão de bentonita, reforçando a conclusão anterior.

Este método é mais adequado para valores de diferença de pressão através da membrana acima de 2,0 bar, na condição de regime laminar, o que favorece a formação

da camada gel e aumenta a precisão para a determinação do coeficiente de transferência de massa.

Os resultados de permeação usando a bentonita mostraram o módulo híbrido apresenta um desempenho semelhante ao módulo longitudinal, porém com um maior gasto operacional, que poderá ser sanado diante da otimização da geometria do módulo.

## CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Diante do constante crescimento do mercado para o emprego da tecnologia utilizando membranas, inclusive no mercado nacional, e das limitações inerentes a estes processos, procurou-se investigar o comportamento da hidrodinâmica para o módulo proposto denominado de híbrido e compará-lo ao módulo com escoamento longitudinal amplamente utilizado no mercado dos PSM.

Os campos de pesquisa para a MF e UF se localizam na melhoria das membranas, estudo da hidrodinâmica e estratégias operacionais relacionadas a limpezas periódicas. Atualmente, observa-se um desenvolvimento bem acelerado no diz respeito a melhorias por parte das membranas, entretanto ainda se observam reduções acentuadas do fluxo permeado, em torno de 50 a 80%, quando comparado ao solvente puro e isto se deve, principalmente, a deposição de materiais na superfície da membrana. Uma forma de elevar esses valores de fluxo permeado é através de um melhor conhecimento do comportamento do campo hidrodinâmico no interior do permeador. A melhoria do campo hidrodinâmico reduzirá de forma significativa a deposição de material na superfície da membrana e a espessura da camada polarizada.

Uma forma de avaliar o desempenho de um determinado permeador é mediante a determinação do valor do coeficiente de transferência de massa na fase líquida ( $k_L$ ). Diante deste contexto hidrodinâmico o módulo similar a um híbrido foi proposto e comparado ao longitudinal mediante determinação do  $k_L$  utilizando três técnicas que poderão ser utilizadas como ferramentas para o projeto do módulo.

A técnica eletroquímica é uma técnica poderosa para determinação do  $k_L$  médio e pontual em módulos de permeação. Apesar desta técnica utilizar componentes solúveis para determinação do  $k_L$  ela possibilita a determinação deste coeficiente de forma mais precisa e próxima das condições de escoamento, ao contrário das correlações matemáticas que são aplicadas para condição de regime estabelecido elevando desta forma o erro associado na determinação deste parâmetro em módulos para análise experimental. A resposta desta técnica é rápida e precisa.

A técnica computacional possibilita a determinação das linhas de corrente no interior do módulo, tornado possível visualizar o comportamento do fluido no interior

do permeador, entretanto para a determinação do  $k_L$  esta técnica requer malhas muito refinadas próximo à superfície em estudo, resultando em esforço e tempo computacional bastante elevado.

A determinação do  $k_L$  através da utilização do modelo da camada gel, apesar de se aproximar das condições reais de permeação, requer considerável esforço e tempo experimental para obtenção deste coeficiente e elevados valores de pressão para obtenção da camada gel. Para módulos que utilizam membranas do tipo fibra oca esta técnica não é a mais adequada devido a não uniformidade na formação da camada gel formada ao longo da fibra dificultando a determinação do  $k_L$ .

Diante do que foi exposto e dos resultados obtidos para as três técnicas apresentadas neste trabalho, o ideal seria unificar a técnica eletroquímica e o CFD para serem utilizadas como ferramentas para o desenvolvimento do projeto do módulo. A técnica eletroquímica seria responsável pela determinação do  $k_L$  de forma precisa e rápida e o CFD forneceria uma melhor compreensão das linhas de corrente no interior do permeador.

A caracterização do módulo com configuração semelhante à hidrociclones e sua comparação com o módulo com escoamento longitudinal mostrou que, apesar das zonas estagnadas presentes no seu interior, este módulo apresentou um desempenho semelhante ao longitudinal. O módulo empregando escoamento ciclônico apresenta um grande potencial para emprego na micro e ultrafiltração, entretanto alguns estudos ainda deverão ser realizados para otimização da configuração deste permeador.

Sugere-se desta forma como trabalhos futuros:

- ✓ Redução das zonas estagnadas no interior do módulo híbrido mediante modificação da angulação da parte cônica do permeador,
- ✓ Melhor distribuição das fibras no interior do permeador evitando as zonas de menor velocidade,
- ✓ Utilizar membranas que apresente corrugações no interior do módulo híbrido para melhorar hidrodinâmica e reduzir a camada polarizada,
- ✓ Avaliar a viabilidade econômica do módulo híbrido frente ao módulo longitudinal.
- ✓ Emprego do CFD para visualização do escoamento em malhas relativamente grosseiras usando a técnica eletroquímica.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AKOUM, O., JAFFRIN, M. Y., DING, L., PAULLIER, P., VANHOUTTE, C. “An hydrodynamic investigation of microfiltration and ultrafiltration in a vibrating membrane module”, *Journal of Membrane Science*, v. 197, p. 37-52, 2002.
- ALEXIADIS, A., WILEY, D.E., VISHNOI, A., LEE, R.H.K., FLETCHER, D.F., BAO, J. “CFD modeling of reverse osmosis membrane flow and validation with experimental results”, *Desalination*, v. 217, pp. 242-250, 2007.
- ARROYO, G., FONADE, C. “Use of intermittent jets to enhance flux in crossflow filtration”, *Journal of Membrane Science*, v. 80, pp. 117-129, 1993.
- BACCHIN, P., AIMAR, P., FIELD, R. W. “Critical and sustainable fluxes: theory, experiments and applications”, *Journal of Membrane Science*, v.281, pp. 42-69, 2006.
- BAKER, R. W. *Membrane Technology and Applications. Second Edition*. John Wiley & Sons, 2004. ISBN: 0-470-85445-6.
- BASTAKI, N., ABBAS, A. “Use of fluid instabilities to enhance membrane performance: a review”, *Desalination*, v. 136, p. 255-562, 2001.
- BCC Research. <http://bccresearch.com>. Acesso fevereiro/2009.
- BEIER, S., GUERRA, M., GARDE, A., JONSSON, G. “Dynamic microfiltration with a vibrating hollow fiber membrane module: Filtration of yeast suspensions”, *Journal of Membrane Science*, v. 281, p. 281-287, 2006.
- BELFORT, G. “Fluid mechanics in membrane filtration: recent developments”, *Journal of Membrane Science*, v. 40, pp. 123-147, 1989.
- 2001.
- BELFORT, G., DAVIS, R. H., ZYDNEY, A. L. “The behavior of suspensions and macromolecular solutions in crossflow microfiltration”, *Journal of Membrane Science*, v. 96, p. 1-58, 1994.
- BELFORT, G. “Coiled membrane filtration system”, U.S. PATENT, nº 5,626,758.
- BESSIERE, Y., FLETCHER, D.F., BACCHIN, P. “Numerical simulation of colloid dead-end filtration: Effect of membrane characteristics and operating conditions on matter accumulation”, *Journal of Membrane Science*, v. 313, pp. 52-59, 2008.
- BHATTACHARJEE, S., SHARMA, A., BHATTACHARYA, P.K. “A unified model for flux prediction during batch cell ultrafiltration”, *Journal of Membrane Science*, v. 111, pp. 243-258, 1996.
- BORGES, C.P., 1993. *Fibras compostas para remoção de poluentes orgânicos de soluções aquosas pelo processo de pervaporação*. Tese de D.Sc., PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

- BOUSSINESQ, J. “Théorie de l’écoulement tourbillant”, *Mem. Présentés par Divers Savants Acad. Sci. Inst. Fr.*, v. 23, pp. 46-50, 1877.
- BREWSTER, M. E., CHUNG, K. Y., BELFORT, G. “Dean vortices with wall flux in a curved channel membrane system. 1. A new approach to membrane module design”, *Journal of Membrane Science*, v. 81, p. 127-137, 1993.
- BUBOLZ, M., WILLE, M., LAUGER, G., WERNER, U. “The use of Dean Vortices for crossflow microfiltration: basic principles and further investigation”, *Separation and Purification technology*, v. 26, p. 81-89, 2002.
- CHANG, S., FANE, A.G., VIGNESWARAN, S. “Experimental assessment of filtration of biomass with transverse and axial fibres”, *Chemical Engineering Journal*, v. 87, p. 121-127, 2002.
- CHERKASOV, A.N., TSAREVA, S.V., POLOTSKY, A.E. “Selective properties of ultrafiltration membranes from the standpoint of concentration polarization and adsorption phenomena”, *Journal of Membrane Science*, v. 104, pp. 157-164, 1995.
- CHERYAN, M. *Ultrafiltration and Microfiltration Handbook*. Pennsylvania, Technomic, 1998.
- CHUNG, K. Y., BATES, R., BELFORT, G. “Dean vortices with wall flux in a curved channel membrane system. 4. Effect of vortices on permeation fluxes of suspensions in microporous membrane”, *Journal of Membrane Science*, v. 81, p. 139-150, 1993a.
- CHUNG, K. Y., EDELSTEIN, W. A., BELFORT, G. “Dean vortices with wall flux in a curved channel membrane system. 6. Two dimensional magnetic resonance imaging of the velocity field in a curved impermeable slit”, *Journal of Membrane Science*, v. 81, p. 151-162, 1993b.
- COSTA, A. C. M. “Desenvolvimento de membranas de osmose inversa resistentes à deposição de matéria orgânica e microorganismos”. *Exame de qualificação ao doutorado*, PEQ – COPPE, UFRJ, 2006.
- COSTA, A. R., FANE, A. G., FELL, C. J. D., FRANKEN, A. C. M. “Optimal channel spacer design for ultrafiltration”, *Journal of Membrane Science*, v. 62, p. 275-291, 1991.
- CROWDER, M. L., GOODING, C. H. “Spiral wound, hollow fiber membrane modules: A new approach to higher mass transfer efficiency”, *Journal of Membrane Science*, v. 137, p. 17-29, 1997.
- CUSSLER, E.L., 1984, *Diffusion. Mass transfer in fluid systems*. USA, Cambridge University Press. ISBN 0521298466.
- DARCIVICH, K., DAL-CIN, M.M., BELLÈVRE, S., WAVELET, J. –P. “CFD – assisted thin channel membrane characterization module design”, *Journal of Membrane Science*, v. 124, pp. 181-193, 1997.

- DAVIS, R.H. "Microfiltration". In: WINSTON HO, W.S., SIRKAR, K.K., REINHOLD V.N.. (Ed). Membrane Handbook, chapter 8. New York. 1992.
- DE, S., BHATTACHARYA, P.K. "Modeling of ultrafiltration process for a two-component aqueous solution of low and high (gel-forming) molecular weight solutes", *Journal of Membrane Science*, v. 136, pp. 57-69, 1997.
- DENISOV, G.A. "Theory of concentration polarization in cross-flow ultrafiltration: Gel layer and osmotic-pressure model", *Journal of Membrane Science*, v. 91, pp. 173-187, 1994.
- DESHMUKH, S. A. R. K., VAN SINT ANNALAND, M., KIPERS, J. A. M. "Effect of fluidization conditions on the membrane permeation rate in a membrane assisted fluidized bed", *Chemical Engineering Journal*, v. 96, p. 125-131, 2003.
- DEZENGELESKI, S., PEARL, S.R., KURIYEL, R. "Hollow fiber separation module and methods for manufacturing same", US PATENT, nº 6,824,679, 2004.
- DRIOLI, E., ROMANO, M. "Progress and new perspective on integrated membrane operations for sustainable industrial growth", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 40, p. 1277-1300, 2001.
- DUCLOS-ORSELLO, C., LI, W., HO, C. "A three mechanism model to describe fouling of microfiltration membranes", *Journal of Membrane Science*, v. 280, p. 856-866, 2006.
- EVENBLIJ, H., 2006, "*Filtration characteristics in membrane bioreactors*". Ph.D. Thesis, University of Twente, Netherlands.
- FARIA, L. F., DI LUCCIO, M., NOBREGA, R., BORGES, C.P. "Development and Characterization of Microfiltration Hollow-Fiber Modules for Sterilization of Fermentation Media", *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 19, n. 2, p.141-150. 2002.
- FONTES, C.E.; SILVA, L.F.L.R.; LAGE, P.L.C.; R.C. RODRIGUES. Escola Piloto em Engenharia Química: Introdução à fluidodinâmica computacional. PEQ/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2005.
- FRANÇA NETA, L. S., 2005. *Clarificação de bebidas fermentadas utilizando o processo de microfiltração*. Tese de M.Sc., PEQ/COPPE/ UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- FUTSELAAR, H. 1993, "*The transverse flow membrane module. Construction, performance and applications*". Ph.D. Thesis, University of Twente, Netherlands.
- FUTSELAAR, H., BORGES, C. P., HABERT, A. C., NOBREGA, R., 1994. "Removal of trace organics from water by pervaporation". In: Report COPPETEC, Federal University of Rio de Janeiro, UFRJ.
- GAUCHER, C., LEGENTILHOMME, P., JAOUEN, P., COMITI, J., PRUVOST, J. "Hydrodynamics study in a plane ultrafiltration module using an electrochemical method and particle image velocimetry visualization", *Experiments in Fluids*, v. 32, p. 283-293, 2002a.

- GAUCHER, C., P., JAOUEN, COMITI, J., LEGENTILHOMME, P. “Determination of cake thickness and porosity during cross-flow ultrafiltration on a plane ceramic membrane surface using an electrochemical method”, *Journal of Membrane Science*, v. 210, p. 245-258, 2002b.
- GEHLERT, G., LUQUE, S., BELFORT, G. “Comparison of Ultra and Microfiltration in presence and absence of secondary flow with polysaccharides, proteins, and yeast suspensions”, *Biotechnology Progress*, v. 14, p. 931-942, 1998.
- GHOOGOMU, J. N., GUIGUI, C., ROUCH, J.C., CLIFTON, M.J., APTEL, P. “Hollow-fiber membrane module design: comparison of different curved geometries with Dean vortices”, *Journal of Membrane Science*, v. 181, p. 71-80, 2001.
- GUIDOSSO, R., VEYRET, D., MOULIN, P. “Computational fluid dynamics applied to membranes: State of the art and opportunities”, *Chemical Engineering and Processing*, v. 45, pp. 437-454, 2006a.
- GUIDOSSO, R., DAURELLE, J.V., VEYRET, D., MOULIN, P. “Simplified CFD approach of a hollow fiber ultrafiltration system”, *Chemical Engineering Journal*, v. 123, pp. 117-125, 2006b.
- HABERT, A. C., BORGES, C. P., NOBREGA, R., 2006, *Processos de Separação por Membrana – Série Escola Piloto em Engenharia Química- COPPE/UF RJ*. 1ª ed. Rio de Janeiro, e-papers. ISBN 85-7650-085-X.
- HALL, D.W., SCOTT, K., JACHUCK, R.J.J. “Determination of mass transfer coefficient of a cross-corrugated membrane reactor by the limiting-current technique”, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 44, pp. 2201-2207, 2001.
- HOWELL, J. A., FIELD, R. W., WU, D. “Yeast cell microfiltration: Flux enhancement in baffled and pulsatile flow systems”, *Journal of Membrane Science*, v. 80, p. 59-71, 1993.
- JAFFRIN, M.Y., GUPTA, B. B., PAULLIER, P. “Energy saving pulsative mode cross flow filtration”, *Journal of Membrane Science*, v. 86, p. 281-290, 1994.
- JAFFRIN, M.Y. “Dynamic shear-enhanced membrane filtration: A review of rotating disks, rotating membranes and vibrating systems” *Journal of Membrane Science*, v. 324, p. 7-25, 2008.
- KARODE S.K. “Unsteady state flux response: a method to determine the nature of the solute and gel layer in membrane filtration”, *Journal of Membrane Science*, v. 188, pp. 9-20, 2001.
- KAUR, J., AGARWAL, G.P. “Studies on transmission in thin channel flow module: the role of dean vortices for improving mass transfer”, *Journal of Membrane Science*, v. 188, pp. 9-20, 2001.
- KIM, J., KIM, J., MIN, B., CHUNG, K. Y., RYU, J. “Effect of glass ball insertion on vortex-flow microfiltration of oil-in-water emulsion”, *Desalination*, v. 196, p. 1-11, 2002.

- KNOPS, F. N. M., FUTSELAAR, H., RÁCZ, I. G. "The transversal flow microfiltration module. Theory, design, realization and experiments", *Journal of Membrane Science*, v. 73, p. 153-161, 1992.
- KUAKUVI, D. N., MOULIN, P., CHARBIT, F. "Dean vortices: a comparison of woven versus helical and straight hollow fiber membrane modules", *Journal of Membrane Science*, v. 171, p. 59-65, 2000.
- KULKARNI, S. S., FUNK, E. W., LI, N. N. "Ultrafiltration". In: WINSTON HO, W.S., SIRKAR, K.K., REINHOLD V.N.. (Ed). *Membrane Handbook*, chapter 8. New York. 1992.
- LATT, K. K., KOBAYASHI, T. "Ultrasound-membrane hybrid processes for enhancement of filtration properties", *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 13, p. 321-328, 2006.
- LI, D., WANG, R., CHUNG, T. "Fabrication of lab-scale hollow fiber membrane modules with high packing density". *Separation and Purification technology*, v. 40, p. 15-30, 2004.
- LI, F., MEINDERSMA, W., HAAN, A.B., REITH, T. "Optimization of commercial net spacer in spiral wound membrane", *Journal of Membrane Science*, v. 208, pp. 289-302, 2002a.
- LI, F., MEINDERSMA, W., HAAN, A.B., REITH, T. "Optimization of non-woven spacers by CFD and validation by experiments", *Desalination*, v. 146, pp. 209-212, 2002b.
- LI, F., MEINDERSMA, W., HAAN, A.B., REITH, T. "Experimental validation of CFD mass transfer simulations in flat channels with non-woven net spacers", *Journal of Membrane Science*, v. 232, pp. 19-30, 2004.
- LI, F., MEINDERSMA, W., HAAN, A.B., REITH, T. "Novel spacers for mass transfer enhancement in membrane separations", *Journal of Membrane Science*, v. 253, pp. 1-12, 2005.
- LIN, C.S., DENTON, E.B., GASKILL, H.S., PUTNAM, G.L., "Diffusion-Controlled Electrode Reactions", *Industrial and Engineering Chemistry*, v. 43, pp. 2136-2143, 1951.
- LONSDALE, H.K, "The growth of membrane technology", *Journal of Membrane Science*, v. 10, p. 81-181, 1982.
- MALISKA, C.R., 1995, *Transferência de calor e mecânica dos fluidos computacional*, 2ª Ed. Rio de Janeiro, LTC.
- MALLUBHOTLA, H., BELFORT, G. "Flux enhancement during Dean Vortex microfiltration. 8. Further diagnostic", *Journal of Membrane Science*, v. 125, p. 75-91, 1997.
- MALLUBHOTLA, H., BELFORT, G. "Dean vortex stability using magnetic resonance flow imaging and numerical analysis". *AIChE Journal*, v. 5, p. 1126-1130, 2001.

- MANNO, P., MOULIN, P., ROUCH, J. C., CLIFTON, M., APTEL, P. “Mass transfer improvement in helically wound hollow fiber ultrafiltration modules yeast suspensions”, *Separation and Purification technology*, v. 14, p. 175-182, 1998.
- MASSARANI, G., 2002, *Fluidodinâmica em sistemas particulados*. 2<sup>a</sup> ed. Rio de Janeiro, e-papers. ISBN 85-87922-32-7.
- MATSON, S.L. “Membrane bioseparation”. In: NOBLE, R.D., STERN, S. A. (Ed). *Membrane Separations Technology. Principles and Applications, chapter 8*. Elsevier Science. 1995.
- Membrane Technology, v. 2009, n. 4, pp. 3-4, 2009a.
- Membrane Technology, v. 2009, n. 2, pp. 5, 2009b.
- MICHAELS, A. C. “Membranes, Membrane Processes, and their Applications: Needs, Unsolved problems, and Challenges of the 1990’s”, *Desalination*, v. 77, p. 5-34, 1990.
- MIZUSHINA, T. “The electrochemical method in transport phenomena”. In: IRVANE, T.F., HARTNETT, J.P. (Ed). *Advances in heat transfer*. v.7, p.87-161. Academic Press, N.Y., London. 1971.
- MOOL, R., VEYRET, CHARBIT, F., MOULIN, P. “Dean vortices applied to membrane process. Part I. Experimental approach”, *Journal of Membrane Science*, v. 288, p. 307-320, 2007a.
- MOOL, R., VEYRET, CHARBIT, F., MOULIN, P. “Dean vortices applied to membrane process. Part II. Experimental approach”, *Journal of Membrane Science*, v. 288, p. 321-3335, 2007b.
- MOULIN, P., ROUCH, J. C., SERRA, C., CLIFTON, M. J., APTEL, P. “Mass transfer improvement by secondary flows: Dean vortices in coiled tubular membranes”, *Journal of Membrane Science*, v. 114, p. 235-244, 1996.
- MULDER, M. *Basic Principles of Membrane Technology*. Netherlands, Kluwer Academic Publishers, 1996.
- NDINISA, N.V., WILEY, D.E., FLETCHER, D.F. “Computational fluid dynamics simulations of Taylor Bubbles in tubular membranes. Model validation and application to laminar flow system”, *Chemical Engineering Research and Designs*, v. 83, pp. 40-49, 2005.
- NISHIMURA, T., OKA, N., YOSHINAKA, Y., KUNITSUGU, K. “Influence of imposed oscillatory frequency on mass transfer enhancement of grooved channels for pulsatile flow”, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 43, p. 2365-2374, 2000.
- NOORDMAN, T. R., JONGE, A., WESSELINGH, J. A., BEL, W., DEKKER, M., VOORDE, E., GRIJPMAN, S. D. “Application of fluidized particles as turbulence promoters in ultrafiltration improvement of flux and rejection”, *Journal of Membrane Science*, v. 208, p. 157-169, 2002.

- PAK, A., MOHAMMADI, T., HOSSEINALIPOUR, S.M., ALLAHDINI, V. “CFD modeling of porous membranes”, *Desalination*, v. 222, pp. 482-488, 2008.
- PELLERIN, E., MICHELITSCH, E., DARCOVICH, K., LIN, S., TAM, C.M. “Turbulent transport in membrane modules by CFD simulations in two dimensions”, *Journal of Membrane Science*, v. 100, pp. 139-153, 1995.
- PEREIRA, C.C., MONTEIRO, C.A., HABERT, A.C., NOBREGA, R. BORGES, C.P., 2003. “Microfiltração de água utilizando módulos de fibras ocas para purificadores de uso residencial”. In: 4º Congresso Ibero-americano em Ciência e Tecnologia de Membranas, pp. 205-210, Florianópolis, Brasil.
- PRASAD, R., RUNKLE, C.J., SHUEY, H.F., “Spiral-wound hollow fiber membrane fabric cartridges and modules having flow-directing baffles”, U.S. PATENT, nº 5,352,361.
- QUIROZ, M.A., HUITLE, U.A.M., HUITLE, C.A.M. “Mass Transfer Measurements in a Parallel Disk Cell Using the Limiting Current Technique”, *Journal of the Mexican Chemical Society*, v. 49, pp. 279-283, 2005.
- RAHIMI, M., MADAENI, S.S., ABBASI, K. “CFD modeling of permeate flux in cross-flow microfiltration membranes”, *Journal of Membrane Science*, v. 255, pp. 23-31, 2005.
- REY, M.C., GLASSERMAN, P., BOHM, U. “Mass transfer to regular packings at low Reynolds numbers and under natural convection”, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 41, pp. 1693-1706, 1998.
- RIOS, G. M., RAKOTOARISOA, FUENTE, B. T. “Basic transport mechanisms of ultrafiltration in the presence of fluidized particles”, *Journal of Membrane Science*, v. 34, p. 331-343, 1987.
- RIPPERGER, S., ALTMANN, J. “Crossflow microfiltration – state of the art”. *Separation and Purification technology*, v. 26, p. 19-31, 2002.
- SANTOS, J.L.C., GERALDES, V., VELIZAROV, S., CRESPO, J.G. “Investigation of flow patterns and mass transfer in membrane module channels filled with flow-aligned spacers using computational fluid dynamics (CFD)”, *Journal of Membrane Science*, v. 305, pp. 103-117, 2007.
- SAKAKIBARA, Y., FLORA, J.R.V., SUIDAN, M.T., BISWAS, P., KURODA M. “Measurement of Mass Transfer Coefficients with an Electrochemical Method using Dilute Electrolyte Solutions”, *Water Research*, v. 28, pp. 9-16, 1994.
- SARKAR, B., DasGUPTA, S., DE, S., “ Effect of electric field during gel-layer controlled ultrafiltration of synthetic and fruit juice”, *Journal of Membrane Science*, v. 307, pp. 268-276, 2008.
- SCHNEIDER, R.P., TSUTIYA, M.T. *Membranas filtrantes para tratamento de água, esgoto e água de reuso*. 1 ed. São Paulo, ABES, 2001.

- SCHULZ G., RIPPERGER, S. "Concentration polarization in crossflow microfiltration", *Journal of Membrane Science*, v. 40, pp. 173-187, 1989.
- SCHUTYSER, M., RUPP, R., WIDEMAN, J. BELFORT, G. "Dean vortex membrane microfiltration and diafiltration of rBDNF *E. coli* inclusion bodies", *Biotechnology Progress*, v. 18, p. 322-329, 2002.
- SCHWINGE, J., WILEY, D.E., FLETCHER, D.F. "A CFD study of unsteady flow in narrow spacer-filled channels for spiral-wound membranes module", *Desalination*, v. 146, pp. 195-201, 2002.
- SCHWILLE, J. A., MITRA, D., LUEPTOW, R. M. "Design parameters for rotating cylindrical filtration", *Journal of Membrane Science*, v. 204, p. 53-65, 2002.
- SCOTT, K., JACHUCK, R.J.J., HALL, D. "Crossflow microfiltration of water in oil emulsions using corrugated membranes", *Separation and Purification Technology*, v. 22-23, pp. 431-441, 2001.
- SHAKAIB, M., HASANI, S.M.F., MAHMOOD, M. "Study on the effects of spacer geometry in membrane feed channels using three-dimensional computational flow modeling", *Journal of Membrane Science*, v. 297, pp. 74-89, 2007.
- SHAKAIB, M., HASANI, S.M.F., MAHMOOD, M. "CFD modeling for flow and mass transfer in spacer-obstructed membrane feed channels", *Journal of Membrane Science*, v. 326, pp. 270-284, 2009.
- SHEPHERD, A. G., 2000. *Projeto, construção e avaliação de módulos de fibras-ocas para recuperação por pervaporação de aromas de suco de laranja*. Tese de M.Sc., PEQ/COPPE/ UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- SILVA FREIRE, A.P., MENUT, P.P., SU, J., 2002, *Turbulência, 1ª Ed.* Rio de Janeiro, ABCN.
- SOCCOL, O. J., 2003. *Construção e avaliação de hidrociclone para pré-filtragem da água de irrigação*. Tese de D.Sc., Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz/ USP, Piracicaba, SP, Brasil.
- SONG, L. "Flux decline in crossflow microfiltration and ultrafiltration: mechanisms and modeling of membrane fouling", *Journal of Membrane Science*, v. 139, p. 183-200, 1998a.
- SONG, L. "A new model for the calculation of the limiting flux in ultrafiltration", *Journal of Membrane Science*, v. 144, pp. 173-185, 1998b.
- STRATHMANN, H., "Membrane separation processes: current relevance and future opportunities", *AIChE Journal*, v. 47, No 5, p. 1077-1087(2001).
- SULAIMAN, M.Z., SULAIMAN, N.M., ABDELLAH, B. "Prediction of dynamic permeate flux during cross-flow ultrafiltration of polyethylene glycol using concentration polarization-gel layer model", *Journal of Membrane Science*, v. 189, pp. 151-16, 2001.

- TU S., RAVINDRAN V., PIRBAZARI M. "A pore diffusion transport model for forecasting the performance of membrane processes", *Journal of Membrane Science*, v. 265, pp. 29-50, 2005.
- VAN DER HORST, H. C., HANEMAAIJER, J. H. "Cross-flow microfiltration in the food industry. State of the art", *Desalination*, v. 77, p. 235-258, 1990.
- VAN OERS, C.W., VORSTMAN, M.A.G., MUIJSELAAR, W.G.H.M., KERKHOF, P.J.A.M. "Unsteady-state flux behaviour in relation to the presence of a gel layer", *Journal of Membrane Science*, v. 73, pp. 231-246, 1992.
- VAN DEN BERG, G.B., 1988, "Concentration polarization in ultrafiltration. *Models and experiments*". Ph.D. Thesis, University of Twente, Netherlands.
- VAN DEN BERG, G.B., GRÁCZ, I., SMOLDER, C.A. "Mass transfer coefficients in cross-flow ultrafiltration", *Journal of Membrane Science*, v. 47, pp. 25-51. 1989.
- VAN DER WALL, M. J., VAN DER VELDEN, P. M., KONING, J., SMOLDERS, C. A., VAN SWAAY, P. M. "Use of fluidized beds as turbulence promoters in tubular membrane systems", *Desalination*, v. 22, p. 465-483, 1977.
- VAN DER WAAL, M.J., RACZ, I.G. "Mass transfer in corrugated-plate membrane modules. I. Hyperfiltration experiments", *Journal of Membrane Science*, v. 40, pp. 243-260, 1989.
- VAN DER WAAL, M.J., STEVANOVIC, S., RACZ, I.G. "Mass transfer in corrugated-plate membrane modules. II. Ultrafiltration experiments", *Journal of Membrane Science*, v. 40, pp. 261-275, 1989.
- VERSTEEG, H.K.; MALALASEKERA, W. An introduction to computational fluid dynamics. London: Ed. Longman Limited, 1995, 257 p.
- VIEIRA, L.G.M., SILVA JR, C.A., DAMASCENO, J.J.R., BARROZO, M.A.S. "A study of the fluid dynamic behavior of filtering hydrocyclones", *Separation and Purification Technology*, v. 58, pp. 282-287, 2007.
- WANG, X., WAITE, T.D. "Gel layer formation and hollow fiber membrane filterability of polysaccharide dispersions", *Journal of Membrane Science*, v. 322, pp. 204-213, 2008.
- WANG, K., CUSSLER, E. L. "Baffled membrane modules made with hollow fiber fabric", *Journal of Membrane Science*, v. 85, p. 265-278, 1993.
- WANG, H., HONG, T., CAI, J.Y., JEPSON, W.P. "Enhanced Mass Transfer and Wall Shear Stress in Multiphase Slug Flow", *Corrosion*, paper No. 02501, Denver, 2002.
- WICKRAMASINGHE, S. R., SEMMENS, M. J., CUSSLER, E. L. "Mass transfer in various hollow fiber geometries", *Journal of Membrane Science*, v. 69, p. 235-250, 1992.

- WIJMANS, J.G., NAKAO, S., SMOLDERS, C.A. "Flux limitation in ultrafiltration: osmotic pressure model and gel layer model", *Journal of Membrane Science*, v. 20, pp. 115-124, 1984.
- WILK, J. "Experimental investigation of convective mass/heat transfer in short minichannel at low Reynolds numbers", *Experimental Thermal and Fluid Science*, v. 33, pp. 267-272, 2009.
- WINZELER, H. B., BELFORT, G. "Enhanced performance for pressure-driven membrane processes: the argument for fluid instabilities", *Journal of Membrane Science*, v. 80, p. 35-47, 1993.
- XIA, F., BEYENAL, H., LEWANDOWSKI, Z., "An electrochemical technique to measure local flow velocity in biofilms". *Water Research*, v. 12, p. 3631-3636, 1998.

## ANEXO

### 1. Modelo $\kappa$ - $\varepsilon$

A equação exata para  $\kappa$  pode ser obtida diretamente da equação de Navier-Stokes (multiplicando a mesma equação pela flutuação da velocidade e tomando a média temporal dos termos da equação). A equação da energia de dissipação turbulenta,  $\varepsilon$ , surge de um modelo que correlaciona a  $\kappa$  e  $\varepsilon$  com a viscosidade turbulenta utilizando-se da teoria de Boussinesq.

O modelo  $\kappa$ - $\varepsilon$  composto pelas seguintes equações:

$$\frac{\partial(\rho k)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho U k) = \nabla \cdot \left[ \mu + \frac{\mu^t}{\vartheta \kappa} \right] \nabla k + \tilde{P}_\kappa - \rho \varepsilon \quad (1.1)$$

e

$$\frac{\partial(\rho \varepsilon)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho U \varepsilon) = \nabla \cdot \left[ \mu + \frac{\mu^t}{\vartheta \varepsilon} \right] \nabla \varepsilon + \frac{\varepsilon}{k} \left( C_{\varepsilon 1} \tilde{P}_\kappa - C_{\varepsilon 2} \rho \varepsilon \right) \quad (1.2)$$

onde  $\tilde{P}$  é dado por:

$$\tilde{P}_\kappa = \frac{1}{2} \nabla U \cdot D - \frac{2}{3} \nabla \cdot U (3 \mu^t \nabla \cdot U + \rho k) + \tilde{P}_{sb} \quad (1.3)$$

onde

$$\tilde{P}_{sb} = - \frac{\mu^t}{\rho \sigma_\rho} g \cdot \nabla \rho \quad (1.4)$$

a viscosidade turbulenta é dada por:

$$\mu^t = C_\mu \rho \frac{k^2}{\varepsilon} \quad (1.5)$$

As constantes desse modelo são:  $C_\mu = 0,09$ ,  $C_{\varepsilon 1} = 1,44$ ,  $C_{\varepsilon 2} = 1,92$ ,  $\vartheta \kappa = 1$  e  $\vartheta \varepsilon = 1,3$

### 2. Modelo SST

O modelo SST (*Shear Stress Model*) é um modelo é um modelo de duas equações que utiliza o modelo  $k$ - $\omega$  próximo a parede e o modelo  $\kappa$ - $\varepsilon$  para resolução do problema longe da parede. O modelo SST composto pelas seguintes equações:

$$\frac{\partial(\rho k)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho U k) = \nabla \cdot \left[ \mu + \mu^t / \sigma_\kappa \right] \nabla k + \tilde{P}_\kappa - \beta' \rho \omega k \quad (2.1)$$

e

$$\frac{\partial(\rho\omega)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho U \omega) = \nabla \cdot \left[ \left( \mu + \mu' / \sigma_\omega \right) \nabla \omega \right] + 2(1 - F_1) \rho \frac{1}{\sigma_{\omega 2}} \frac{1}{\omega} \nabla k \nabla \omega + \frac{\omega}{k} \tilde{P}_\kappa - \beta \rho \omega^2 \quad (2.2)$$

onde  $\tilde{P}_\kappa$  é dado por:

$$\tilde{P}_\kappa = \mathbf{T}^{turb} : \nabla U \rightarrow \tilde{P}_\kappa = \min(P_\kappa, 10 C_\mu \rho \mathcal{E}) \quad (2.3)$$

e  $\alpha^*$  é dado por  $\alpha^* = \alpha^*_1 F_1 + \alpha^*_2 (1 - F_1)$  e  $F_1$  é a primeira função de mistura entre os modelos de  $\kappa$ - $\omega$  e  $\kappa$ - $\epsilon$  é dada por:

$$F_1 = \tanh \left\{ \left[ \min \left[ \max \left( \frac{\sqrt{k}}{\beta' \omega y}, \frac{500\nu}{y^2 \omega} \right), \frac{4\rho\sigma_{\omega 2} k}{CD_{\kappa\omega} y^2} \right] \right]^4 \right\} \quad (2.4)$$

onde  $y$  é a distância perto da parede e  $CD_{\kappa\omega}$  é:

$$CD_{\kappa\omega} = \max \left( 2\rho \frac{1}{\sigma_{\omega 2}} \frac{1}{\omega} \nabla k \cdot \nabla \omega, 10^{-10} \right) \quad (2.5)$$

e  $\nu'$  é dado por:

$$\nu' = \frac{a_1 k}{\max(a_1 \omega, \sqrt{2D} : DF_2)} \quad (2.6)$$

Onde  $F_2$  é a segunda função de mistura, dada por:

$$F_2 = \tanh \left\{ \left[ \max \left( \frac{2\sqrt{k}}{\beta' \omega y}, \frac{500\nu}{y^2 \omega} \right) \right]^2 \right\} \quad (2.7)$$

A distância de um ponto da parede é dada pela equação de Poisson de uma variável  $\phi^*$  ( $y$ ) tal que  $\phi^* = 0$  na parede ( $y=0$ ):

$$\nabla^2 \phi^* = -1 \quad (2.8)$$

de forma que a solução dessa equação fornece,  $y$ , a distância da parede como:

$$y = \sqrt{|\nabla \phi^{*2}| + 2\phi^* - |\nabla \phi^*|} \quad (2.9)$$

constantes desse modelo são:  $\alpha^*_1 = 5/9$ ,  $\alpha^*_2 = 0,44$ ,  $\beta' = 0,09$ ,  $a_1 = 0,31$ ,  $\sigma_\kappa = 0,85$ ,  $\sigma_\omega = 0,5$  e  $\sigma_{\omega 2} = 0,856$ .

### 3. Modelo SSG

O modelo consiste em definir a equação de transporte para  $\overline{u'u'}$  cujo fechamento é definido por um modelo diferencial de energia de dissipação turbulenta. Este modelo é composto pelas seguintes equações:

$$\frac{\partial \rho \overline{u'u'}}{\partial t} + \nabla \cdot [\rho U (\overline{u'u'})] = \tilde{P}_\kappa + \phi + \nabla \cdot \left[ \left( \mu + \frac{2}{3} c_s \rho \frac{k^2}{\varepsilon} \right) \nabla \overline{u'u'} \right] - \frac{2}{3} \rho \varepsilon \mathbf{I} \quad (3.1)$$

e a energia de dissipação turbulenta,  $\varepsilon$ , na sua forma anisotrópica é dada pela equação:

$$\frac{\partial (\rho \varepsilon)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho U \varepsilon) = \nabla \cdot \left[ \mu \mathbf{I} + C_\varepsilon \rho \frac{k}{\varepsilon} (\overline{u'u'}) \right] \nabla \varepsilon + \frac{\varepsilon}{k} (C_{\varepsilon 1} \tilde{P}_\kappa - C_{\varepsilon 2} \rho \varepsilon) \quad (3.2)$$

onde  $\tilde{P}_\kappa$  é dado por:

$$\tilde{P}_\kappa = -\rho (\overline{u'u'}) : (\nabla U)^T + (\nabla U) : (\overline{u'u'}) \quad (3.3)$$

e  $\alpha^*$  é dado por:

$$\alpha^* = \alpha^*_1 + \alpha^*_2 \quad (3.4)$$

onde:

$$\alpha^*_1 = -\rho \varepsilon \left[ C_{s1} a + C_{s2} \left( a a + \frac{1}{3} a \cdot a \mathbf{I} \right) \right] \quad (3.5)$$

e:

$$\alpha^*_2 = -C_{r1} \tilde{P}_\kappa a + C_{r2} \rho \kappa D - C_{r3} \rho \kappa \sqrt{a \cdot a} + C_{r4} \rho \kappa \left( a D^T + D a^T - \frac{2}{3} a \cdot D \mathbf{I} \right) + C_{r5} \rho \kappa (a w^T + w a^T) \quad (3.6)$$

onde o tensor vorticidade,  $w$ , é dado por:

$$w = \frac{1}{2} (\nabla U - \nabla U^T) \quad (3.7)$$

e

$$a = \frac{u'u'}{k} - \frac{2}{3} \mathbf{I} \quad (3.8)$$

Caso a anisotropia seja desprezada, a equação diferencial para a energia de dissipação turbulenta utilizada é a equação 1.2, ou seja, a mesma do modelo de turbulência  $\kappa$ - $\varepsilon$ . Tal que a viscosidade turbulenta seja definida pela equação 1.5, porém com uma constante de proporcionalidade  $C_\mu = 0,1$ . As constantes desses modelos são:  $C_\varepsilon = 1,36$ ,  $C_{s1} = 1,7$ ,  $C_{s2} = -1,05$ ,  $C_{\varepsilon 1} = 1,45$ ,  $C_{\varepsilon 2} = 1,83$ ,  $C_{r1} = 0,9$ ,  $C_{r2} = 0,8$ ,  $C_{r3} = 0,65$ ,  $C_{r4} = 0,625$ ,  $C_{r5} = 0,2$  e  $C_s = 0,22$ .

#### 4. Modelo BLS

Os coeficientes  $\alpha$  e  $\beta$  da equação  $\kappa$ - $\varepsilon$ , bem como bem como ambos os números turbulentos de Prandtl  $\alpha^*$  e  $\sigma$ , são união entre valores de duas constantes correspondentes ao modelo  $\omega$ -base e ao modelo  $\varepsilon$ -base transformadas para uma formulação de  $\omega$ :

$$\frac{\partial(\rho\omega)}{\partial t} + \partial(U_k \rho\omega) = \left( \alpha_3 \frac{\omega}{k} P_k - \beta_3 \rho \omega^2 + \frac{\partial}{\partial x_k} \left[ \left( \mu + \frac{\mu_f}{\sigma_{\omega 3}} \right) \frac{\partial \omega}{\partial x_k} \right] + (1 - F_1) 2\rho \frac{1}{\sigma_2 \omega} \frac{\partial k}{\partial x_k} \frac{\partial \omega}{\partial x_k} \right) \quad (4.1)$$

A união dos coeficientes é feita pela interpolação linear por uma função F:

$$\phi_3 = F \cdot \phi_1 + (1 - F)\phi_2 \quad (4.2)$$

onde  $F = \tanh(\arg^4)$  com:

$$\arg = \min \left\{ \max \left( \frac{\sqrt{k}}{\beta' \omega y'} \frac{500\nu}{y^2 \omega}, \frac{4\rho k}{CD_{k\omega} \sigma_{\kappa-\varepsilon} y^2} \right) \right\} \quad (4.3)$$

e

$$CD_{k\omega} = \max \left( 2\rho \frac{1}{\sigma_{\kappa-\varepsilon} \omega} \frac{\partial k}{\partial x_j} \frac{\partial \omega}{\partial x_j}, 10^{-10} \right) \quad (4.4)$$

A relação constitutiva para a correlação pressão-deformação é dada por:

$$\Pi_{ij} = \left( \beta' C_1 \omega \left( \tau_{ij} + \frac{2}{3} k \delta_{ij} \right) - \hat{\alpha} \left( P_{ij} - \frac{2}{3} P \delta_{ij} \right) - \hat{\beta} \left( D_{ij} - \frac{2}{3} P \delta_{ij} \right) - \hat{\gamma} \left( S_{ij} - \frac{1}{3} S_{kk} \delta_{ij} \right) \right) \quad (4.5)$$

O tensor de Reynolds é dado por:

$$P_{ij} = \tau_{ik} \frac{\partial U_j}{\partial x_k} + \tau_{jk} \frac{\partial U_i}{\partial x_k}; \quad P = \frac{1}{2} P_{kk} \quad (4.6)$$

e

$$D_{ij} = \tau_{ik} \frac{\partial U_k}{\partial x_j} + \tau_{jk} \frac{\partial U_k}{\partial x_i} \quad (4.7)$$

a viscosidade turbulenta é dada por:

$$\mu_T = \rho \frac{k}{\omega} \quad (4.8)$$

As constantes desses modelos são:  $\beta' = 0.09$ ,  $\hat{\alpha} = (8+C_2)/11$ ,  $\hat{\beta} = (8C_2-2)/11$ ,  $\hat{\gamma} = (60C_2-4)/55$ ,  $C_1 = 1,8$ ,  $C_2 = 0,52$ .