



ANÁLISE TEÓRICA E DESEMPENHO EXPERIMENTAL DA NANOFILTRAÇÃO  
DE SOLUÇÕES BINÁRIAS E TERNÁRIAS DE ÁCIDO SUCCÍNICO

Paola Andrea Borda Díaz

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 Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: Alberto Claudio Habert

Frederico de Araujo Kronemberger

Rio de Janeiro  
Novembro de 2020

ANÁLISE TEÓRICA E DESEMPENHO EXPERIMENTAL DA NANOFILTRAÇÃO  
DE SOLUÇÕES BINÁRIAS E TERNÁRIAS DE ÁCIDO SUCCÍNICO

Paola Andrea Borda Díaz

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.

Orientadores: Alberto Claudio Habert

Frederico de Araujo Kronemberger

Aprovada por: Alberto Claudio Habert

Frederico de Araujo Kronemberger

Prof<sup>a</sup>. Helen Conceição Ferraz

Prof<sup>a</sup>. Maria Norberta do Pinho

Prof. Cesar Costapinto Santana

Prof. Marco di Luccio

Rio de Janeiro

Novembro de 2020

Díaz, Paola Andrea Borda

Análise Teórica e Desempenho Experimental da Nanofiltração de Soluções Binárias e Ternárias de Ácido Succínico / Paola Andrea Borda Díaz – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2020.

XXII, 147p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Alberto Claudio Habert

Frederico de Araujo Kronemberger

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2020.

Referências Bibliográficas: p. 126-137.

1. Nanofiltração. 2. Ácido succínico. 3. Maxwell-Stefan. I. Habert, Alberto Claudio *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

## **Agradecimentos**

Primeiramente, agradeço a Deus por esta vida que foi dada, por ter-me permitido conhecer Ele e a sua verdade e por ter-me guardado cada um dos dias da minha vida. Agradeço a Ele por ter me permitido esta oportunidade de ser doutora, não só de completar mais um nível profissional para minha vida, mas também do crescimento pessoal e espiritual que foi envolvido nesta experiência.

A minha família, meu pai Ernesto, minha mãe María, e minha irmã Daniela, que sempre me deram apoio desde o começo, apesar da distância. Que sempre estiveram orando por mim, encorajando-me e fortalecendo-me em qualquer situação da minha vida.

Agradeço ao Rui, por me brindar o seu amor. Por ser meu amigo e agora meu querido esposo. Por me levar a ser uma melhor pessoa e me ensinar a ter menos medo de mim mesma. Por sempre ressaltar as coisas boas de mim. Por ser sempre paciente e compreensível em especial nos momentos mais turbulentos.

Aos meus orientadores Cláudio e Frederico, por ter me aceitado continuar trabalhando com vocês. Ao professor Cláudio porque apesar dos meus erros, sempre se mostrou alegre em me orientar e ajudar, por se preocupar também por meu bem-estar aqui no Brasil. Ao Fred, por ter sempre a disposição de estar atrás do trabalho, de tirar dúvidas, trabalhar comigo.

Aos meus amigos e colegas aqui no Brasil, Isadora, Aiany, Alana, Sandra, Elber, por me fazer sentir que tenho praticamente mais uma família aqui no Brasil. Pelos momentos que a gente se reunia e ter momentos de alegria com vocês. Agradeço especialmente ao João Victor porque além de ser parte de nosso grupo de amizade, foi de grande ajuda na compreensão dos conceitos básicos durante esse doutorado. E agradeço ao Thiago Lemos por manter a nossa tradição de conversas no Burguesão.

Aos meus outros amigos do Brasil fora da UFRJ, Roberto, Nevardo, Thiago, Chloé, Karine, Vânio, Bruno, e a todos os outros da comunidade da PIBBRJ, e da Igreja Presbiteriana. As minhas horas com vocês valeram toda a pena. Foram momentos de crescimento em sabedoria, de apoio e de consolo.

Ao corpo técnico e os demais integrantes do PAM, por ter-me fornecido dos materiais e equipamentos necessários para o desenvolvimento dos experimentos. Agradeço em especial a Cátia e ao Bob.

A Denise, Rui e Fábio do LaBiM, que me permitiram o uso do HPLC para levar a cabo as análises.

Ao professor Tito, ao aluno Kalil, e pesquisadora Mônica por me auxiliarem também no uso do HPLC no laboratório de Bioprocessos.

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

## ANÁLISE TEÓRICA E DESEMPENHO EXPERIMENTAL DA NANOFILTRAÇÃO DE SOLUÇÕES BINÁRIAS E TERNÁRIAS DE ÁCIDO SUCCÍNICO

Paola Andrea Borda Díaz

Novembro/2020

Orientadores: Alberto Claudio Habert

Frederico de Araujo Kronemberger

Programa: Engenharia Química

O ácido succínico é um importante produto químico de base, e a sua produção por via fermentativa a partir de várias fontes de carbono tem sido considerada como alternativa à rota petroquímica. A nanofiltração tem sido estudada como uma etapa pós-fermentativa para aprimorar a purificação e intensificar o processo de produção. Neste trabalho, foi investigado o transporte do ácido succínico através de membranas de nanofiltração. Foram avaliados os efeitos de pressão operacional, pH, concentração do ácido succínico e presença de glicose (soluto neutro) e de sais (NaCl e MgSO<sub>4</sub>) na rejeição de ácido e no fluxo de permeado. Verificou-se que a rejeição de ácido aumenta com o pH, mudando drasticamente de valores < 10% em pHs baixos a >90% em pHs altos. Observa-se que há um aumento da rejeição quando a pressão efetiva aplicada aumenta. O fluxo de permeado aumenta com a pressão e, em geral, pode diminuir até 91% com o aumento do pH de 2,40 a 7,60. Contudo, observou-se que o fluxo de permeado aumentou ou permaneceu constante nos pHs próximos dos pontos isoelétricos devido à ausência do efeito eletroviscoso. Também, em valores de pH próximos do ponto isoelétrico da membrana, o aumento da concentração de NaCl e MgSO<sub>4</sub> influencia na rejeição do ácido succínico aumentando-a. Por outro lado, a rejeição de ácido succínico diminui na presença de MgSO<sub>4</sub> no pH de 7,60 devido ao efeito de blindagem. Além dos estudos experimentais, a abordagem de Maxwell-Stefan foi aplicada para descrever o transporte do ácido succínico através da membrana de nanofiltração. O modelo adaptou-se bem aos resultados experimentais, exceto para valores de pH próximos ao ponto isoelétrico e em sistemas ternários contendo ácido succínico/glicose/água, devido a alterações no efeito eletroviscoso, à polarização de concentração e à possível solvatação preferencial.

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

THEORETICAL ANALYSIS AND EXPERIMENTAL PERFORMANCE OF  
BINARY AND TERNARY SOLUTIONS NANOFILTRATION OF SUCCINIC ACID

Paola Andrea Borda Díaz

November/2020

Advisors: Alberto Claudio Habert

Frederico de Araujo Kronemberger

Department: Chemical Engineering

Fermentation is an alternative for the production of dicarboxylic acids on a large scale. However, the fermentation process still needs to be improved. Nanofiltration has been studied as a post-fermentative step to improve purification and intensify the production process. In this work, the transport of a dicarboxylic acid, succinic acid, through nanofiltration membranes was investigated. The effects of gauge pressure, pH, succinic acid concentration and the presence of glucose (as a neutral solute) and salts (NaCl and MgSO<sub>4</sub>) on acid rejection and permeate flux were evaluated. It has been found that acid rejection increases with pH and can drastically change from <10% at low pH to > 90% at high pH. There is also an increase in rejection as the effective pressure applied increases. The permeate flux increases with effective pressure and, in general, can decrease up to 91% when pH increases from 2.40 to 7.60. However, it was observed that the permeate flux increased or remained constant at pHs close to the isoelectric points due to the absence of the electroviscous effect. Also, at pH values close to the membrane isoelectric point, the increase in the concentration of NaCl and MgSO<sub>4</sub> influences the succinic acid rejection by increasing it. On the other hand, succinic acid rejection is lowered by the presence of MgSO<sub>4</sub> at pH of 7.60 due to the screening effect. In addition to the experimental studies, the Maxwell-Stefan approach was applied to describe succinic acid transport of across the nanofiltration membrane, in order to estimate permeate flux and rejection data. The model described well to the experimental results, except for pH values close to the isoelectric point and in ternary systems containing glucose/succinic acid/ water, due to changes in the electroviscous effect, concentration polarization and possible preferential solvation.

# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1. Organização da Tese .....	3
<b>2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>5</b>
2.1. Ácidos Orgânicos.....	5
2.2. Produção de Ácidos Orgânicos por Vias Fermentativas.....	9
2.3. Aplicação da Nanofiltração em Processos Fermentativos .....	11
2.4. Princípios da Nanofiltração.....	12
2.4.1. Fenômenos Envolvidos na Nanofiltração.....	13
2.4.2. Desempenho no Processo de Nanofiltração .....	21
2.4.3. Transferência de Massa na Nanofiltração .....	22
2.5. Potencial Zeta $\zeta$ .....	30
2.6. Revisão Bibliográfica e Estado da Arte .....	33
2.6.1. Aplicação da Nanofiltração em Processos de Fermentação para a Produção de Ácidos Orgânicos e Avaliação de Condições Operacionais .....	34
2.6.2. Modelos Aplicados a Diferentes Sistemas Usando Membranas de Nanofiltração.....	38
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>42</b>
3.2. Materiais .....	42
3.2.1. Soluções Sintéticas .....	42
3.2.2. Membranas .....	43
3.3. Métodos .....	43
3.3.1. Preparo das Soluções .....	43
3.3.2. Aparato Experimental.....	44
3.3.3. Condições de Operação .....	45
3.4. Métodos Analíticos .....	46
3.4.1. Morfologia .....	47
3.4.2. Potencial Eletrocinético.....	47
3.4.3. Espectroscopia de Infravermelho (FTIR) .....	47
3.4.4. Hidrofobicidade .....	48
3.4.5. Viscosidade.....	48
3.4.6. Concentração de ácido succínico e glicose.....	48



3.4.7.	Condutância Elétrica.....	49
3.4.8.	Modelagem .....	49
<b>4.</b>	<b>RESULTADOS.....</b>	<b>55</b>
4.1.	Especiação do ácido succínico.....	55
4.2.	Caracterização Morfológica das Membranas.....	57
4.3.	Hidrofobicidade .....	59
4.4.	Espectroscopia de Infravermelho (FTIR) .....	59
4.5.	Potencial Zeta ( $\zeta$ ) .....	62
4.5.1.	Determinação do ponto isoelétrico .....	63
4.5.2.	Adsorção.....	64
4.6.	Viscosidade das soluções.....	66
4.7.	Testes de Permeabilidade Hidráulica.....	67
4.7.1.	Testes de permeabilidade hidráulica com água pura.....	67
4.7.2.	Desempenho das membranas de nanofiltração com soluções de ácido succínico.....	68
4.7.3.	Efeito da Concentração de ácido succínico no Desempenho das Membranas de Nanofiltração .....	81
4.8.	Desempenho da nanofiltração para solução contendo ácido succínico e glicose	92
4.8.1.	Desempenho da nanofiltração de glicose .....	92
4.8.2.	Desempenho da nanofiltração para solução contendo ácido succínico e glicose	96
4.9.	Desempenho da nanofiltração para solução contendo ácido succínico e sais inorgânicos.....	101
4.9.1.	Desempenho da nanofiltração para a solução de um sal inorgânico. ....	102
4.9.2.	Desempenho da nanofiltração para solução ternária de ácido succínico e sal	104
4.10.	Modelagem.....	109
4.10.1.	Modelagem da nanofiltração de solução simples de ácido succínico ....	110
4.10.2.	Modelagem do desempenho da nanofiltração para solução contendo ácido succínico e glicose.....	114
<b>5.</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>121</b>
5.1.	TRABALHOS SUGERIDOS .....	124
<b>5.</b>	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>126</b>
<b>ANEXO A:</b>	<b>Curvas de calibração .....</b>	<b>138</b>

**ANEXO B - Trabalhos publicados..... 141**

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Ácido succínico e principais derivados (adaptado de BOZELL e PETERSEN, 2010).....	8
Figura 2. Esquema do efeito de Donnan para uma membrana negativamente carregada em solução com íons $\text{Na}^+$ e $\text{Ca}^{2+}$ (contra-íons) e $\text{SO}_4^{2-}$ e $\text{Cl}^-$ (co-íons).....	16
Figura 3. Ilustração da estrutura do poro com a camada de moléculas de água orientadas (OATLEY <i>et al.</i> , 2013) .....	19
Figura 4. Ilustração esquemática das camadas líquido/membrana envolvidas na membrana de nanofiltração. ....	26
Figura 5. Modelo da dupla camada elétrica (EDL) em uma interface sólido-líquido. $\Psi_s$ : potencial da superfície; $\zeta$ : potencial zeta (adaptado de Luxbacher, 2014) .....	31
Figura 6. Montagem experimental da unidade de nanofiltração .....	45
Figura 7. Diagrama de blocos da modelagem da nanofiltração de soluções contendo ácido succínico usando modelo de Maxwell-Stefan.....	54
Figura 11. Espectro FTIR das membranas para (a) número de onda entre $1800$ e $800\text{ cm}^{-1}$ e (b) $3700$ e $2700\text{ cm}^{-1}$ .....	62
Figura 12. Poli(piperazinamida) feita a partir de polimerização interfacial.....	62
Figura 13. Potencial zeta das membranas NFD-PI, NFS e NFX em relação ao pH usando uma solução eletrolítica de KCl 10mM. ....	63

Figura 14. Adsorção do ácido succínico e succinatos na membrana (a)NFD-PI e (b) NFX em termos da variação do $\zeta$ de acordo com a variação da concentração.....	65
Figura 15. Variação do pH da solução em relação à sua concentração de ácido succínico e succinato .....	66
Figura 16. Variação da viscosidade dinâmica de soluções de ácido succínico e glicose com a concentração e pH.....	67
Figura 17. Permeabilidade hidráulica $L_p$ para cada membrana .....	68
Figura 18. Influência da vazão de alimentação no (a) fluxo de permeado e (b)rejeição para a solução de alimentação de ácido succínico 20 g/L na pressão de 30 bar pH 2,4069	
Figura 19. Influência da pressão de operação no fluxo de permeado para diferentes valores de pH nas membranas NFD-PI, NFS e NFX (Ácido succínico 20 g/L) .....	70
Figura 20. Influência do pH na rejeição de ácido succínico em diferentes pressões de operação nas membranas NFD-PI, NFS e NFX (Concentração ácido succínico 20g/L). Linha descontínua: valor absoluto da carga média do ácido succínico/succinato.....	74
Figura 21. Influência do fluxo de permeado na rejeição de ácido succínico para diferentes valores de pH nas membranas NFD-PI, NFS e NFX (Ácido succínico 20 g/L); linhas contínuas representam a rejeição estimada segundo o modelo Kedem-Katchalsky. ....	76
Figura 22. Influência do pH no fluxo de permeado para diferentes pressões de operação nas membranas NFD-PI, NFS e NFX (ácido succínico 20 g/L) .....	77
Figura 23. Influência do pH na rejeição de ácido succínico em diferentes pressões de operação para a membrana(a) NFD-PI e (b) NFX. Solução de alimentação ácido succínico 20 g/L. Linha descontínua: valor absoluto da carga média do ácido succínico/succinato.....	78

Figura 24. Influência do pH no fluxo de permeado em diferentes pressões de operação para as (a) NFD-PI e (b) NFX. . Linha descontínua: valor absoluto da carga média do ácido succínico/succinato .....	79
Figura 25. Influência do pH no fluxo mássico de ácido succínico (20 g/L) para diferentes pressões de operação através das membranas (a) NFD-PI e (b) NFX.....	81
Figura 26. Influência do fluxo de permeado na rejeição para diferentes concentrações de ácido succínico e pHs nas membranas NFD-PI e NFX.....	83
Figura 27. Influência da variação da concentração de ácido succínico na rejeição para diferentes pressões de operação e pHs nas membranas NFD-PI e NFX.....	84
Figura 28. Influência da variação da concentração de ácido succínico no fluxo de permeado para diferentes pressões de operação e pHs nas membranas NFD-PI e NFX	85
Figura 29. Influência da variação da diferença de pressão efetiva no fluxo de permeado para diferentes concentrações de ácido succínico e pHs nas membranas NFD-PI e NFX .....	86
Figura 30. Variação da rejeição do ácido succínico com a concentração a diferentes pHs na membrana NFD-PI.....	88
Figura 31. Variação da rejeição do ácido succínico com a concentração a diferentes pHs na membrana NFX .....	89
Figura 32. Influência da concentração de ácido succínico no fluxo de permeado a diferentes pHs na membrana NFD-PI .....	90
Figura 33. Variação do fluxo de permeado com a concentração a diferentes pHs na membrana NFX .....	91

Figura 34. Variação do fluxo de permeado com o pH na nanofiltração de soluções de glicose em diferentes pressões para a membrana NFD-PI (a) usando alimentação glicose 10 g/L e (b) glicose 40 g/L .....	93
Figura 35. Variação do fluxo de permeado com o pH na nanofiltração de soluções de glicose em diferentes pressões para a membrana NFX (a) usando alimentação glicose 10 g/L e (b) glicose 40 g/L. ....	93
Figura 36. Influência do pH na rejeição de glicose em diferentes pressões para a membrana NFD-PI usando solução de alimentação de (a) glicose 10 g/L e (b) glicose 40 g/L.....	95
Figura 37. Influência do pH na rejeição de glicose em diferentes pressões para a membrana NFX usando solução de alimentação de (a) glicose 10 g/L e (b) glicose 40 g/L.....	95
Figura 38. Correlação da rejeição de ácido succínico com o fluxo de permeado na presença de glicose (a) para ácido succínico 10 g/L e (b) ácido succínico 20 g/L.....	96
Figura 39. Variação do fluxo mássico de ácido succínico 20 g/L sem e com a presença de glicose. Linhas tracejadas: sem a presença de glicose. Linhas contínuas: com a presença de glicose 10 g/L.....	98
Figura 40. Variação da rejeição de glicose com o fluxo de permeado na presença de ácido succínico na membrana NFD-PI(a) para glicose 10 g/L e (b) glicose 40 g/L ....	100
Figura 41. Variação do fluxo mássico de glicose 10 g/L sem e com a presença de ácido succínico. Linhas tracejadas: sem a presença de ácido succínico. Linhas contínuas: com a presença de ácido succínico 20 g/L .....	101
Figura 42. Influência do pH na rejeição de sal inorgânico para as soluções binárias de (a) NaCl 10 g/L e (b) MgSO <sub>4</sub> 10 g/L.....	103

Figura 43. Variação do fluxo de permeado com o pH para as soluções simples de (a) NaCl 10 g/L e (b) MgSO <sub>4</sub> 10 g/L .....	104
Figura 44. Influência do fluxo de permeado na rejeição de ácido succínico para diferentes pHs na presença de (a)NaCl e (b)MgSO <sub>4</sub> .....	105
Figura 45. Influência do pH na rejeição de NaCl na presença de ácido succínico para as diferentes pressões de operação. . Linha descontínua: valor absoluto da carga média do ácido succínico/succinato .....	107
Figura 46. Influência do pH no fluxo mássico de ácido succínico na solução binária contendo ácido succínico 20 g/L (linhas tracejadas) e na solução ternária contendo ácido succínico 20 g/L (linhas contínuas) na presença de (a) NaCl 10 g/L e (b) MgSO <sub>4</sub> 10 g/L .....	109
Figura 47. Efeito do pH e concentração na nanofiltração da solução de ácido succínico. Predição do modelo em comparação com os dados experimentais para a membrana NFD-PI (linha contínua=modelagem).....	111
Figura 48. Correlação da rejeição de ácido succínico a e fluxo de permeado na membrana NFX para diferentes concentrações de alimentação. (linha contínua=modelagem) .....	112
Figura 49. Influência do pH e pressão de operação na (a)rejeição do ácido succínico e (b) no fluxo de permeado na nanofiltração de ácido succínico a 20 g/L na membrana NFX .....	113
Figura 50. Influência do pH e pressão de operação na (a)rejeição do ácido succínico e (b) no fluxo de permeado na nanofiltração de ácido succínico a 20 g/L na membrana NFD-PI.....	114
Figura 51. Influência da adição de glicose no desempenho da nanofiltração da solução ternária contendo ácido succínico e glicose, no pH 2,40 em comparação com a predição	

de modelagem para (a) concentração ácido succínico de 10 g/L e (b) concentração de ácido succínico de 20 g/L ..... 116

Figura 52. Influência da adição de glicose no desempenho da nanofiltração da solução ternária contendo ácido succínico e glicose, no pH 5,05 em comparação com a predição de modelagem para (a) concentração ácido succínico de 10 g/L e (b) concentração de ácido succínico de 20 g/L ..... 117

Figura 53. Influência da adição de glicose no desempenho da nanofiltração da solução ternária contendo ácido succínico e glicose, no pH 7,60 em comparação com a predição de modelagem para (a) concentração ácido succínico de 10 g/L e (b) concentração de ácido succínico de 20 g/L ..... 117

Figura 54. Influência do fluxo de permeado na rejeição de glicose na presença de ácido succínico para o pH 2,40 com (a) alimentação contendo glicose 10 g/L e (b) glicose 20 g/L ..... 118

Figura 55. Influência do fluxo de permeado na rejeição de glicose na presença de ácido succínico para o pH 5,05 com (a) alimentação contendo glicose 10 g/L e (b) glicose 20 g/L ..... 119

Figura 56. Influência do fluxo de permeado na rejeição de glicose na presença de ácido succínico para o pH 7,60 com (a) alimentação contendo glicose 10 g/L e (b) glicose 20 g/L ..... 120



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Grupo “Top 10” de químicos de valor agregado produzidos de biomassa para os anos 2004 e 2010 (T.WERPY e PETERSON, 2004; BOZELL e PETERSEN, 2010)	6
Tabela 2. Uso potencial do “Top 10” dos compostos químicos de base (adaptado de ERICKSON et al., 2012)	6
Tabela 3. Características físico-químicas (*) dos solutos presentes nas soluções	42
Tabela 4. Características nominais das membranas de nanofiltração.	43
Tabela 7. Valores de diferença de pressão efetiva $\Delta P - \Delta \pi$ para todos os testes nos diferentes pHs, pressões de operação e membranas	71
Tabela 8. Influência do pH nas permeabilidades de soluções de ácido succínico a 20 g/L em diferentes pHs.	72
Tabela 9. Permeabilidade ( $L/m^2 h bar$ ) das membranas NFD-PI em soluções de ácido succínico a diferentes concentrações e pH	87
Tabela 10. Valores de permeabilidade para testes com solução de glicose	94
Tabela 11. Permeabilidade de soluções ternárias de ácido succínico e glicose para a membrana NFD-PI	96
Tabela 12. Valores obtidos dos parâmetros de estimação para a equação Kedem-Katchalsky para resultados da Figura 38.	97
Tabela 13. Parâmetros estimados para as membranas NFD-PI e NFX a partir dos dados experimentais com a equação de Maxwell-Stefan	110

Tabela 14. Valores de soma das forças de fricção para cada espécie no modelo (lado direito da equação 33). Resultados obtidos com fluxo de permeado equivalente a 68,4 L/m <sup>2</sup> h e pH 2,40 .....	115
---	-----

## LISTA DE SÍMBOLOS

$a_i$	atividade da espécie $i$ (mol/m <sup>3</sup> )
$A$	Área transversal (m <sup>2</sup> )
$B$	Permeabilidade hidráulica (m <sup>2</sup> )
$c_i$	Concentração da espécie (mol/m <sup>3</sup> ou mmol/L)
$C_f$	Concentração do soluto na alimentação (g/L)
$C_p$	Concentração do soluto no permeado (g/L)
$D_{i,j}$	Coefficiente de difusão entre as espécies $i$ e $j$ (m <sup>2</sup> /s)
$D_w$	Coefficiente de difusão do componente em água (m <sup>2</sup> /s)
$e$	Carga elementar
$E$	Potencial medido (V)
$F$	Constante de Faraday (C/mol)
$F_m$	Forças de fricção molar (N/mol)
$I_{esc}$	Corrente de escoamento (A)
$I_x$	Força iônica baseada em frações molares
$k$	Constante de Boltzman (J/K)
$J_s$	Fluxo de soluto (mol/m <sup>2</sup> s)
$J_v$	Fluxo de solvente (L/m <sup>2</sup> s)
$K$	Coefficiente de partição
$L$	Comprimento do canal (m)
$L_p$	Permeabilidade do solvente (L/Pa.s.m <sup>2</sup> )
$L_s$	Permeabilidade do soluto (mol/Pa.s.m <sup>2</sup> )
$K_{eq,i}$	Fator estérico
$MM_i$	Massa molar da espécie $i$
$N_A$	Número de Avogadro
$N_i$	Fluxo molar da espécie $i$ (mol/m <sup>2</sup> s)
$pK$	Constante de dissociação do ácido
$P$	Pressão (Pa)
$Pe$	Número de Peclet
$Q_f$	Vazão volumétrica da alimentação (m <sup>3</sup> /h)

$Q_m$	Carga da membrana (mol/m <sup>3</sup> )
$Q_p$	Vazão volumétrica (m <sup>3</sup> /h)
$R$	Constante de gases (J/mol K)
$\mathbf{R}$	Resistência elétrica dentro do canal de escoamento (Ohm)
$R_i$	Rejeição da espécie i
$r_d$	Raio molecular ou iônico ou raio de Stokes (m)
$r_p$	Raio do poro (m)
$T$	Temperatura (K)
$u_i$	Velocidade difusiva da espécie i
$U_{esc}$	Potência de escoamento (V)
$v_i$	Velocidade viscosa (m/s)
$V_{m,i}$	Volume molar da espécie i (m <sup>3</sup> /mol)
$\Delta W_{Born}$	Energia de solvatação (J)
$\Delta W_{DE}$	Exclusão dielétrica total (J)
$\Delta W_{im}$	Barreira energética de solvatação do íon na membrana (J)
$w_i$	Soma das velocidades viscosa e difusiva (m/s)
$x_i$	fração molar da espécie i
$y$	direção do escoamento (m)
$z_i$	Valência

*Símbolos gregos*

$\gamma_i$	Coefficiente de atividade da espécie i
$\Gamma$	Quantidade de soluto orgânico adsorvido (μg/m <sup>2</sup> )
$\varepsilon$	Porosidade da membrana
$\varepsilon_0$	Permissividade do vácuo
$\varepsilon_b$	Constante dielétrica do seio do solvente
$\varepsilon_p$	Constante dielétrica do poro
$\zeta$	Potencial zeta (mV)
$\zeta_{i,j}$	Coefficiente de fricção difusivo entre as espécies i e j (kg/s mol)
$\zeta_V$	Coefficiente de fricção viscoso (kg/s mol)

$\eta$	Viscosidade (Pa s)
$\kappa$	Comprimento de Debye (m)
$\mu_i$	Potencial químico da espécie $i$ (J)
$\mu_i^m$	Potencial químico da espécie $i$ na membrana (J)
$\xi_{i,j}$	Coefficiente de fricção global entre as espécies $i$ e $j$ (kg/s mol)
$\rho$	Densidade (kg/m <sup>3</sup> )
$\sigma$	Coefficiente de reflexão
$\Psi_i$	Potencial eletroquímico da espécie $i$ (J)
$\phi$	Potencial elétrico (J/C)

### *Subíndices*

$A^-$	Espécie succinato
$Cl^-$	Íon cloreto
$H_2A$	Espécie ácido dicarboxílico não dissociado
$HA^-$	Espécie ácido dicarboxílico monoprotonado
$don$	Donnan
f	alimentação
$\delta 0$	Interface
$M$	Membrana
$Na^+$	íon sódio
p	Permeado
r	Retido
s	Soluto
tot	Total
$W$	Água

### *Abreviações*

BDO	1,4-butadienol
DAD	Detector de Arranjo de Diodos
DSPM	Donnan Steric Pore Model

EDL	Modelo de dupla camada elétrica
FTIR	Espectroscopia Infravermelho por transformada de Fourier
GMS	General Maxwell-Stefan
HPLC	Cromatografia Líquida de alta eficiência
LC	Cromatografia Líquida
LRMM	Limite de retenção de massa molar
MWCO	Molecular Weight cut off
PBS	Polibutileno succinato
RID	Detector por Índice de Refração
SEDE	Exclusão estérica, elétrica e dielétrica
TMS	Teorell-Meyer-Siever

# 1. INTRODUÇÃO

A tendência atual de substituição dos produtos derivados de matérias primas fósseis tem direcionado as atenções para o uso de biomassa para a produção de combustíveis e de compostos químicos, a fim de diminuir a dependência de fontes não renováveis e de reduzir as emissões relacionadas ao efeito estufa, como as de CO<sub>2</sub> (SAUER *et al.*, 2008). Não somente o preço do petróleo afeta estas áreas, mas também as quantidades de petróleo requeridas cada vez maiores, que estão criando um mercado cada vez mais competitivo (DE JONG *et al.*, 2012). Como resultado, existe um anseio na indústria de se encontrar fontes alternativas e sustentáveis para a produção de produtos químicos de base. O uso de biomassa é, por enquanto, a única alternativa às fontes não renováveis para as necessidades materiais e químicas do dia a dia, o que leva as biorrefinarias a tomar um lugar importante na indústria química para a produção de combustíveis, energia e compostos químicos de base (CLARK *et al.*, 2009).

Em 2010, foi publicada uma lista pelo Departamento de Energia dos Estados Unidos (DOE) indicando os compostos com maior potencial como *compostos químicos de base*, que oferecem ampla gama de opções para a produção de produtos químicos sintéticos utilizados de forma cotidiana. Entre esses compostos, encontram-se vários ácidos orgânicos, como os ácidos succínico, láctico e levulínico, entre outros (BOZELL e PETERSEN, 2010).

Estima-se que a produção global anual de produtos químicos e de polímeros a partir de biomassa como matéria prima é de aproximadamente 50 milhões de toneladas. Contudo, a maioria dos químicos orgânicos e polímeros ainda são derivados de matérias primas fósseis e se estima uma produção de 330 milhões de toneladas para produtos petroquímicos. De um ponto de vista técnico, quase todos os materiais industriais fabricados a partir de recursos fósseis podem ser substituídos pelo bioproduto homólogo (DE JONG *et al.*, 2012).

Um desses compostos listados pelo DOE, o ácido succínico, é principalmente produzido a partir do petróleo, cujo processo é considerado caro para que o ácido seja usado como composto químico de base. Contudo, o ácido succínico, assim como vários ácidos orgânicos, pode ser produzido efetivamente mediante a fermentação usando

sacarídeos como fonte de carbono (SAUER *et al.*, 2008). Não obstante, como em qualquer outro processo de fabricação que está sendo desenvolvido, devem ser alcançados vários objetivos. A demanda energética deve ser minimizada, devem ser usados processos mais seguros e os desperdícios devem ser minimizados (CLARK *et al.*, 2009).

A produção de ácidos orgânicos tem um grande potencial no Brasil, tendo em vista que o país é um dos maiores produtores de cana de açúcar no mundo, matéria prima que pode ser usada como fonte de carbono necessária no processo de fermentação (OLIVEIRA *et al.*, 2013).

Ao final do processo, o excesso não convertido da fonte de carbono e alguns sais permanecem no caldo fermentativo. Estes subprodutos e possíveis contaminantes irão exigir processos posteriores de purificação e a necessidade de intensificação do processo para que toda a matéria prima seja aproveitada. Para isso, várias abordagens para a separação do produto principal têm sido investigadas, como o uso de extração por solventes, troca iônica, destilação à vácuo e processos de separação por membranas (SAUER *et al.*, 2008). Estes últimos, como ultrafiltração, nanofiltração, eletrodialise e extração por contactores com membranas, são capazes de substituir os processos convencionais com a vantagem de causarem menos danos ao meio ambiente (WOŹNIAK e PROCHASKA 2014; MORAES *et al.*, 2015).

A nanofiltração, tendo características intermediárias entre a ultrafiltração e a osmose inversa, é capaz de separar moléculas com baixa massa molar, como alguns ácidos orgânicos. A rejeição da membrana é resultante principalmente da exclusão estérica (relação entre o tamanho médio dos poros e o tamanho do soluto), da exclusão de Donnan (interações eletrostáticas entre a membrana e o soluto).

Este processo tem sido aplicado na separação, purificação e concentração de produtos provenientes de meios fermentativos, além da recuperação da fonte de carbono não convertida visando a intensificação do processo (BOUCHOUX; BALMANN; LUTIN, 2005; DEY; PAL, 2012; KHUNNONKWAO *et al.*, 2018; STASZAK *et al.*, 2013a; WOŹNIAK; PROCHASKA, 2014). Contudo, poucos trabalhos têm sido publicados sobre a descrição do desempenho do processo de nanofiltração para ácidos carboxílicos focados na recuperação da fonte de carbono e de outros nutrientes. Tais trabalhos limitam-se ao estudo de ácidos monocarboxílicos, como o ácido láctico (DEY *et al.*, 2012). Uma compreensão cada vez melhor do processo de nanofiltração permitirá,



mediante modelagens, a avaliação das características mais desejáveis de membrana, a predição do desempenho e também a otimização operacional, reduzindo o tempo e os custos necessários para a etapa de desenvolvimento do processo (HILAL *et al.*, 2004).

Uma vez que a maioria dos trabalhos disponíveis na literatura sobre a descrição do transporte está concentrada em nanofiltração de sais inorgânicas e de solutos neutros, este trabalho tem como objetivo o estudo mais elaborado do transporte dos ácidos dicarboxílicos através de uma membrana de nanofiltração, determinando os fenômenos envolvidos que intervêm na rejeição dos solutos e na permeação do solvente, além dos fenômenos mais comuns que são as exclusões estérica e elétrica. Fatores como pressão de operação, pH, concentração de ácido succínico, e a presença de soluto neutro (glicose) e íons (NaCl e MgSO<sub>4</sub>) foram avaliados para estudar o comportamento do ácido dicarboxílico na nanofiltração usando membranas poliméricas. Além disso, pretende-se desenvolver um modelo adequado que permita a avaliação da influência destes fatores no desempenho da nanofiltração de ácido succínico (CHOI *et al.* 2008; ANTCZAK *et al.*, 2014; ZAMAN *et al.*, 2017). Finalmente, a partir da avaliação de todas essas variáveis, pretende-se determinar as condições mais favoráveis que podem ser aplicadas após um processo de fermentação para a produção de ácido succínico. Este trabalho foi desenvolvido no laboratório de Processos de Separação com Membranas (PAM/COPPE/UFRJ) aproveitando a sua experiência e recursos na área. O grupo de pesquisa já investigou recentemente processos para a recuperação de ácido succínico (MORAES *et al.*, 2015; ANTUNES, 2019), bem como explorou o uso de membranas de nanofiltração em diversas aplicações (AYUB, 2018; NICOLINI, 2017).

## **1.1. Organização da Tese**

O presente documento está dividido em 6 capítulos. O presente capítulo, Capítulo 1, apresenta breve contextualização do problema e a abordagem da tese. O Capítulo 2 reúne alguns fundamentos teóricos sobre a importância dos ácidos orgânicos, sua obtenção por fermentação e como a nanofiltração poderia ser utilizada no processo produtivo, além dos fundamentos teóricos da nanofiltração e os modelos já desenvolvidos para a descrição mais detalhada do transporte de solutos através da membrana. Em seguida, é apresentada uma revisão bibliográfica e do estado da arte, onde se analisa os

trabalhos já feitos sobre a aplicação de membranas de nanofiltração para a recuperação da fonte de carbono na produção de ácidos orgânicos e sobre as modelagens feitas para diferentes sistemas, não necessariamente envolvendo ácidos orgânicos. No Capítulo 3 são apresentados os materiais usados, a respectiva metodologia experimental implementada e os métodos analíticos para a obtenção de dados. O Capítulo 4 apresenta os principais resultados e sua discussão e o Capítulo 5 apresenta as conclusões da tese de doutorado e as sugestões de estudo para a continuação do trabalho no futuro. As principais referências bibliográficas utilizadas ao longo deste trabalho são relacionadas no Capítulo 6.

## **2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1. Ácidos Orgânicos**

A crescente demanda de petróleo associada ao seu contínuo decréscimo na produção têm sido uma força motriz na busca de fontes alternativas sustentáveis. Contudo, elas não têm sido os únicos agentes. Com relação à proteção ao meio ambiente, vários problemas como a emissão de gases de efeito estufa, o acúmulo de plásticos nos ecossistemas, a chuva ácida, a poluição do ar e da água são atribuídos ao uso do petróleo e também de outros combustíveis fósseis (CLARK *et al.*, 2009).

Na indústria, a adoção de fontes renováveis de carbono requer um incentivo financeiro necessário para levar a tecnologia a uma escala comercial que justifique tanto o uso de compostos químicos de base desconhecidos como o desenvolvimento de processos para a conversão desses compostos químicos de base na obtenção dos produtos finais. A conversão de fontes renováveis de carbono a estes químicos é um desafio que hoje a indústria enfrenta especialmente se comparada aos processos de conversão disponíveis a partir de fontes não renováveis (BOZELL e PETERSEN, 2010).

O Departamento de Energia dos Estados Unidos (DOE) apresentou um relatório resumindo as necessidades dos compostos químicos de base (T.WERPY e PETERSON, 2004; BOZELL e PETERSEN, 2010). No relatório, é descrito um grupo de compostos promissores que podem ser produzidos em biorrefinarias e que reúnem fatores que podem ser altamente viáveis para o uso e produção como os processos envolvidos, apresentando viabilidade econômica, viabilidade industrial, tamanho do mercado e a capacidade do composto de servir como plataforma para a produção de derivados. Este grupo de produtos está apresentado na Tabela 1, juntamente com sua atualização, publicada alguns anos mais tarde, quando alguns compostos novos surgiram na lista e outros foram retirados sem, contudo, significar que não tenha mais importância no desenvolvimento de oportunidades.

**Tabela 1.** Grupo “Top 10” de químicos de valor agregado produzidos de biomassa para os anos 2004 e 2010 (T.WERPY e PETERSON, 2004; BOZELL e PETERSEN, 2010)

“Top 10” 2004	“Top 10” 2010
Ácido succínico, fumárico e málico	
Ácido 2,5-furandicarboxílico	Etanol
Ácido 3-hidroxiopropiônico	Furanos
Ácido aspártico	Glicerol e derivados
Ácido glucárico	Bio-hidrocarbonetos
Ácido glutâmico	Ácido láctico
Ácido itacônico	Ácido succínico
Ácido Levulínico	Ácido/aldeído hidroxipropiônico
3-hidroxi-butirilactona	Ácido Levulínico
Glicerol	Sorbitol
Sorbitol	Xilitol
Xilitol/arabitol	

Um resumo das potenciais aplicações dos compostos listados no ano de 2004 é apresentado na Tabela 2.

**Tabela 2.** Uso potencial do “Top 10” dos compostos químicos de base (adaptado de ERICKSON et al., 2012)

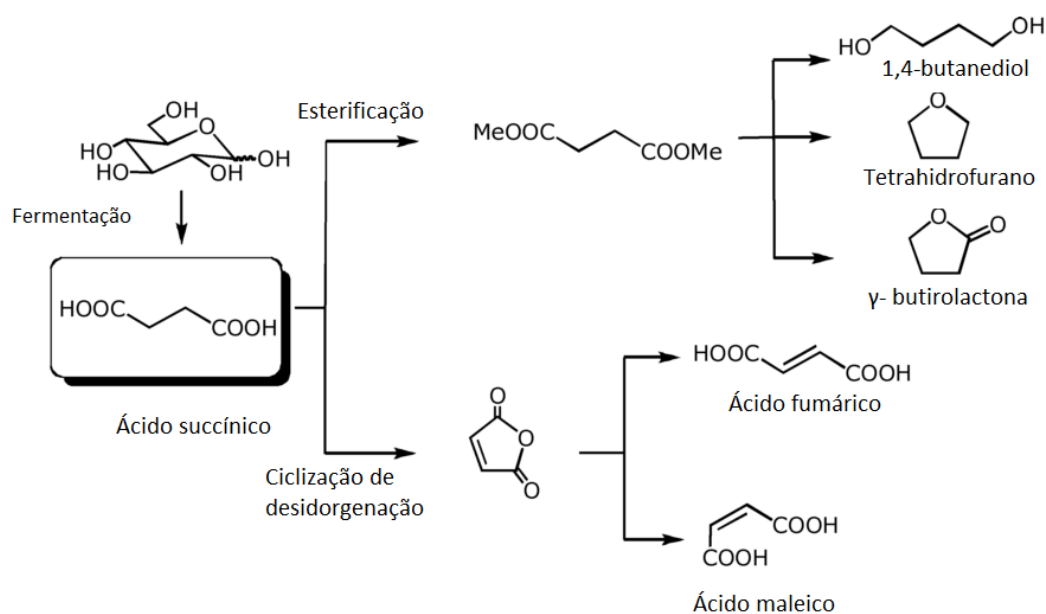
Componente químico de base	Fórmula molecular	Uso potencial
Ácido succínico, fumárico e málico	$C_4H_6O_4$	Solventes, fibras e Lycra®
Ácido 2,5-furanodicarboxílico	$C_6H_6O_3$	Análogos de PET com novas propriedades (garrafas, filmes, recipientes)
Ácido 3-hidroxiopropiônico	$C_3H_6O_3$	Lentes de contato, polímeros superabsorventes para fraldas, fibras de tapetes
Ácido aspártico	$C_4H_7NO_4$	Sais quelantes, adoçantes
Ácido glucárico	$C_6H_{10}O_8$	Solventes, nylon
Ácido glutâmico	$C_5H_9NO_4$	Monómeros para poliéster e poliamida

Ácido itacônico	$C_5H_6O_4$	Copolímero para polímeros de estireno butadieno (dá receptividade de corantes às fibras), látex de nitrila
Ácido Levulínico	$C_5H_8O_3$	Oxigenação de combustível, solventes, substituição do bisfenol A na síntese de policarbonatos
3-hidroxibutirolactona	$C_4H_6O_3$	Intermediário para compostos farmacêuticos de alto valor agregado
Glicerol	$C_3H_8O_3$	Produtos de cuidado pessoal e oral, farmacêuticos, alimentícios e de bebidas; polióis de poliéter (para poliuretano)
Sorbitol	$C_6H_{14}O_6$	Anticongelante, polímeros similares ao PET
Xilitol/arabitol	$C_5H_{12}O_5$	Adoçantes não nutritivos, resinas de poliéster insaturadas

Como se observa na Tabela 2, os ácidos orgânicos constituem um grupo importante nos compostos químicos de base (matéria prima). Estes ácidos podem ser produzidos a partir de processos microbiológicos e são considerados compostos altamente proveitosos como matéria prima para a obtenção de inúmeros produtos de alto valor agregado na indústria química. A maioria são produtos naturais de microrganismos ou pelo menos são intermediários naturais de suas vias metabólicas (SAUER *et al.*, 2008).

Um bom exemplo destes compostos é o ácido succínico, que atualmente tem aplicação no uso de surfactantes, detergentes, agentes de formação de espuma, como quelante de íons e também na indústria alimentícia e farmacêutica (SAXENA *et al.*, 2016). O ácido succínico tem sido amplamente investigado pelo seu potencial como substituto do anidrido maleico derivado do petróleo nos processos de síntese química e de outros compostos que podem ser obtidos como butadieno, tetrahidrofurano e gama-butirolactona, que são usados como solventes e na produção de fibras e polímeros biodegradáveis como o polibutileno succinato (PBS) e poliamidas. Além disso, o ácido succínico pode ser usado para a sínteses de 1,4 butanodiol (BDO), que também é a matéria prima para vários solventes importantes e para alguns polímeros. A Figura 1, resume os derivados mais importantes do ácido succínico (SAUER *et al.*, 2008; SAXENA *et al.*, 2016).

No ano de 2009, o mercado do ácido succínico foi aproximadamente de 30.000 toneladas. Entretanto, menos de 5% foi produzido a partir de fontes renováveis devido aos custos elevados para a produção usando estes recursos. Contudo, na medida que as tecnologias para a produção de ácido succínico a partir de biomassa são melhoradas, se estima que o uso de ácido succínico como produto químico de base deve aumentar até alcançar um tamanho de mercado maior de 700.000 toneladas por ano para 2020. (CHOI *et al.*, 2015; DE JONG *et al.*, 2012). O mercado do ácido succínico produzido por via fermentativa em 2014 foi avaliado em US\$115,2 milhões, com a expectativa que alcance US\$1,1 bilhões em 2020 com uma taxa de crescimento anual composto de 45,6% (SARAH CLARK, 2014).



**Figura 1.** Ácido succínico e principais derivados (adaptado de BOZELL e PETERSEN, 2010)

A produção de ácido succínico a partir de fontes renováveis tem chamado a atenção na indústria. Hoje, as principais companhias que produzem ácido succínico por via fermentativa são a BioAmber, Myriant, Reverdia e Succinity (JIANG *et al.*, 2017; NGHIEM *et al.*, 2017).

Em 2015, BioAmber, em cooperação com Mitsui construíram uma planta para a produção de 30.000 toneladas por ano de ácido succínico no Canadá (JIANG *et al.*, 2017). Além disso, a BioAmber planeja a construção de uma segunda planta com capacidade 63,500 toneladas por ano em América do norte (NGHIEM *et al.*, 2017).

Atualmente, a Myriant possui uma planta com capacidade de produção de 13,6 toneladas por ano em Luisiana, e outra com uma produção anual de 500 toneladas na Alemanha. Além disso, a Myriant em parceria com a China National BlueStar, pretendem construir uma planta com capacidade de produção de 100.000 toneladas anuais na China (NGHIEM *et al.*, 2017).

A companhia Reverdia, que é uma associação da Roquette e DSM, concluíram a construção de uma planta de 10.000 toneladas por ano em 2014 na Itália (JIANG *et al.*, 2017). E finalmente, a Succinity, que é uma junção da BASF e da Corbion Purac iniciaram a produção comercial de ácido succínico em 2014 em uma planta instalada na Espanha com capacidade de produção de 10.000 toneladas por ano (NGHIEM *et al.*, 2017).

## **2.2. Produção de Ácidos Orgânicos por Vias Fermentativas**

É sabido que a força motriz para a produção de produtos de base biológica é a busca por alternativas ao uso de combustíveis fósseis que tem sofrido com altos e baixos nos preços afetando as margens dos produtos finais. O preço no mercado dos compostos químicos de base depende de dois fatores: do custo da matéria prima e do custo do processo tecnológico.

Segundo a Grand Review Research (Estados Unidos), estimou-se que o mercado global da biotecnologia em 2016 foi de US\$369,62 bilhões e tem um potencial de atingir a US\$727,1 bilhões até 2025 com um crescimento anual composto de 7,4% (GRAND VIEW RESEARCH, 2017). Segundo a análise do projeto BREW (PATEL *et al.*, 2006), no ano 2050 pode ser alcançada uma produção de químicos a granel de 113 milhões de toneladas a partir de fontes renováveis sob condições favoráveis, representando 38% da totalidade dos produtos químicos orgânicos. Foi estimado o valor do mercado de produtos químicos biorrenováveis em US\$6.885,2 milhões no mundo em 2020, com crescimento anual composto de 12,0% entre 2021 e 2026 (MORE, 2020). Especificamente para a produção global dos componentes químicos de base, estimou-se que o mercado alcançou US\$8,81 bilhões em 2017 e prevê uma taxa crescimento anual composto de 12,6% até 2025 (GRAND VIEW RESEARCH, 2017b).

Atualmente o ácido succínico é produzido em grande escala por hidrogenação catalítica de ácido ou anidrido maleico petroquímico (MORALES *et al.*, 2016). Contudo,

com a fermentação, é possível a obtenção do ácido succínico e de outros compostos com menos poluição ao meio ambiente. O ácido succínico pode ser produzido usando *Anaerobiospirillum succiniciproducens* como organismo fermentador e com três etapas de reciclo das células ao biorreator. O processo otimizado produz 10,4 g/(L.h) e uma concentração final de 83 g/L, equivalente a 1,35 mols de ácido succínico por mol de glicose, a fonte de carbono investigada (BOZELL e PETERSEN 2010). O pH onde foi levado a cabo a produção do ácido succínico foi de 6,4 (MEYNIAL-SALLES *et al.*, 2007).

O processo de produção de ácidos orgânicos por fermentação se resume da seguinte maneira: a matéria prima inicial é uma fonte de carbono como glicose e usa-se bases como NaOH, Ca(OH)<sub>2</sub>, ou NH<sub>4</sub>OH para ajustar o pH durante a fermentação. O pH é mantido então em um valor entre 5 a 6, quando o ácido gera o sal correspondente, que é logo separado dos microrganismos mediante filtração, e depois purificado com carvão ativado, resinas ou zeólitas. As etapas seguintes consistem na evaporação e acidificação com ácido sulfúrico para a produção do ácido orgânico e de sulfato de cálcio insolúvel como subproduto (PAL *et al.*, 2009; SOSA *et al.*, 2016).

Na fermentação, ainda existem problemas a serem superados para produção de ácidos orgânicos. Considerando que o processo de purificação representa 60% do total dos custos de produção, são necessários esforços para desenvolver processos mais econômicos nessas etapas (MORALES *et al.*, 2016; SONG e LEE, 2006).

Um dos maiores problemas observados na produção por via fermentativa de ácidos orgânicos é a eliminação dos cátions na molécula desejada que foi formada na neutralização no caldo fermentativo produzindo o sal do ácido ao invés do ácido em si. Isso leva a mais etapas de purificação, como a acidificação, e cria grandes quantidades de efluentes para serem descartados. Por exemplo, para o caso da produção de ácido láctico, é produzida 1 tonelada de sulfato de cálcio por tonelada de ácido orgânico (DATTA e HENRY, 2006; BOZELL e PETERSEN, 2010; DEY *et al.* 2012).

Outro problema é a formação de produtos secundários como outros ácidos orgânicos e, em quantidades menores, polióis e proteínas. São então requeridas etapas para a purificação do produto desejado (ANTCZAK *et al.*, 2014). Para resolver este problema, tem-se realizado estudos usando microrganismos recombinantes que conseguem produzir o ácido desejado sem a formação de outros subprodutos, o que seria



vantajoso na obtenção do produto de interesse (BOZELL e PETERSEN, 2010). Esse problema também pode ser controlado com a escolha da fonte de carbono. Mas o uso de fontes de carbono de menor custo como amidos ou compostos lignocelulósicos leva à produção de uma maior quantidade de substâncias que podem interferir no processo e devem ser eliminados durante o processo de purificação, aumentando os custos de produção. Contrariamente, usar açúcar refinado leva à produção de menos subprodutos o que tornaria a purificação mais fácil e de menor custo (SAUER *et al.*, 2008).

Mais um problema a se superar no processo de purificação é a necessidade de várias etapas de evaporação, que aumentam os custos de operação já que envolvem mudança de fase (PAL *et al.*, 2009).

Atualmente, a intensificação do processo de fermentação também tem sido um alvo para a otimização do uso dos recursos. Na fermentação, a recuperação da fonte de carbono não convertida e de outros nutrientes podem ajudar à melhora do processo, refletindo em altos rendimentos e produtividades (PAL *et al.*, 2015).

### **2.3. Aplicação da Nanofiltração em Processos Fermentativos**

O maior desafio para a obtenção de ácidos orgânicos durante a fermentação é usar processos com baixo custo de operação sem a criação de novos efluentes.

Os processos de separação com membranas apresentam como vantagens o fato de permitirem montagens modulares, com flexibilidade no escalonamento dependendo da capacidade da indústria e elevadas seletividades, garantindo altos níveis de separação e purificação. Os módulos de membranas podem ser facilmente integrados na fermentação permitindo a produção e purificação simultânea. Ainda, os processos de separação com membranas não envolvem mudança de fase (com exceção da pervaporação e da destilação por membranas) o que reduziria o consumo energético (PAL *et al.*, 2009).

Para a operação contínua do processo fermentativo usando fontes renováveis de carbono na produção do ácido orgânico, os componentes que devem ser separados do caldo são os microrganismos, as proteínas, os sais, a fonte e carbono não convertida, água e o próprio ácido (PAL *et al.*, 2009).

Para levar a cabo esta separação, podem ser usadas membranas de microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração, osmose inversa e eletrodialise. Os microrganismos e as proteínas podem ser separados com membranas de microfiltração e ultrafiltração. Respectivamente, as membranas de eletrodialise conseguem separar as moléculas de água em prótons ( $H^+$ ) e íons hidroxilo ( $OH^-$ ), permitindo que os prótons  $H^+$  sejam transportados até o ânion do ácido para a formação do ácido orgânico (DATTA e HENRY, 2006). Com a nanofiltração, é possível separar moléculas menores como sais, a fonte de carbono e o ácido orgânico. Já a osmose inversa pode separar os mesmos componentes que a nanofiltração, mas com rejeições altas usando pressões de operação maiores.

A nanofiltração pode ser realmente promissora na separação e/ou recuperação dos nutrientes (sais) e da fonte de carbono não convertida. A nanofiltração apresenta dois principais mecanismos de rejeição (efeito estérico e por repulsões eletrostáticas) que podem ser aproveitados para a separação desses componentes. A eficiência na separação de ácidos fracos como os ácidos dicarboxílicos pode ser então influenciada pela variação do pH na alimentação e por seu tamanho (massa molar) (ANTCZAK *et al.*, 2014).

## **2.4. Princípios da Nanofiltração**

A nanofiltração é descrita como um processo de separação com membranas cujas características se encontram entre os processos de ultrafiltração e osmose inversa. As características principais das membranas de nanofiltração são as rejeições altas de íons multivalentes (>99%), rejeições baixas a razoáveis de íons monovalentes (0-70%) e rejeições altas (>90%) de compostos orgânicos com massa molar acima do limite de retenção da membrana, que usualmente varia entre 150-500 Da, e que tem diâmetro de poro ao redor de 1nm na superfície. Estas propriedades têm permitido que o processo de nanofiltração seja aplicado em várias áreas, especialmente no tratamento de águas de reuso, na indústria farmacêutica e biotecnológica e na engenharia de alimentos (VAN DER BRUGGEN e GEENS, 2008; MOHAMMAD *et al.*, 2015).

Os polímeros predominam como material das membranas de nanofiltração, que são fabricadas por inversão de fases ou por polimerização interfacial. As membranas fabricadas por inversão de fases são homogêneas, assimétricas e geralmente são de acetato de celulose ou polietersulfona. As membranas fabricadas por polimerização

interfacial são heterogêneas (compostas) que consistem em uma camada fina na superfície sobre uma membrana de ultrafiltração que serve como suporte. Os materiais mais usados para este tipo de membrana são as poliamidas, polissulfona/polietersulfona/polissulfona sulfonada, poli imida e poli (piperazina amida) (VAN DER BRUGGEN e GEENS, 2008).

Quando as membranas de nanofiltração estão em contato com uma solução aquosa, elas apresentam cargas em sua superfície devido à dissociação de grupos funcionais ou pela adsorção do soluto carregado. Em pH neutro, as membranas geralmente se encontram carregadas negativamente, sendo que o ponto isoelétrico fica ao redor de pH 3-4 (VAN DER BRUGGEN e GEENS, 2008; MOHAMMAD *et al.*, 2015).

Graças a estas propriedades, a nanofiltração tem sido aplicada em uma variedade de áreas, como na dessalinização, concentração, separação e purificação na produção de água potável, tratamento de águas de reuso. Com isso, várias indústrias como a farmacêutica e alimentícia têm implementado a nanofiltração nos processos internos devido a seu potencial não destrutivo (sem alterar propriedades físicas ou químicas dos componentes), a sua eficiência energética (não tem mudança de fase na separação líquido-líquido) e a possibilidade de ser mais econômica que os processos convencionais (WANG *et al.*, 2009).

#### **2.4.1. Fenômenos Envolvidos na Nanofiltração**

O transporte dos componentes durante a nanofiltração é influenciado principalmente por três diferentes mecanismos: a convecção provocada pela diferença de pressão aplicada entre as duas faces da membrana, a difusão gerada pelo gradiente de concentração através da membrana e, finalmente, pelo efeito das cargas eletrostáticas da membrana e dos solutos. A rejeição de um soluto é, portanto, determinada pelas propriedades da membrana, como o limite de retenção de massa molar (LRMM ou, na definição tradicional, MWCO – *Molecular Weight Cut-Off*) e suas cargas superficiais, e pelas propriedades dos solutos, como massa molar, valência e constante de ionização (BRAEKEN *et al.*, 2006).

- **Impedimento Estérico**

A rejeição característica de uma membrana de nanofiltração é geralmente dada pelo tamanho do poro, geralmente quantificada de forma macroscópica pelo LRMM,

definido como a massa molar de um soluto neutro cuja rejeição pela membrana seja igual a 95%. O impedimento estérico aumenta quanto maior for o tamanho da molécula e quanto menor for o tamanho do poro, o que faz com que a rejeição do soluto seja incrementada também. O LRMM pode estar relacionado também com a difusão, já que a difusão através do poro será mais lenta quanto maior a molécula/íon (BELLONA *et al.*, 2004).

Outro fator que afeta o impedimento estérico, além da massa molecular, é a geometria da molécula. A estrutura molecular, como por exemplo o número dos grupos metila, pode ser importante na predição da rejeição de uma molécula não carregada (BERG *et al.*, 1997). Os autores também reportam que foi encontrado que a rejeição é maior quanto maior o número de grupos metila na molécula. Mesmo assim, uma forma comumente utilizada para se representar o impedimento estérico da molécula é o raio de Stokes, no qual a molécula é considerada como uma estrutura esférica, embora nem sempre corresponda à realidade (BERG *et al.*, 1997). O raio de Stokes tem sido usado na biologia para caracterizar o tamanho de proteínas baseado nos tempos de eluição através da colunas cromatográficas (BELLONA *et al.*, 2004). O raio de Stokes é determinado com a seguinte expressão (KISO *et al.*, 1992):

$$r_d = kT / (6\pi\eta D_w) \quad (1)$$

Onde  $r_d$  é o raio molecular ou raio de Stokes (m),  $D_w$  é o coeficiente de difusão do componente orgânico em água ( $m^2/s$ ),  $k$  é a constante de Boltzman (J/K),  $T$  é a temperatura absoluta (K) e  $\eta$  é a viscosidade da água ( $N\ s/m^2$ ).

- **Difusão**

Certas condições de operação podem afetar o desempenho do processo, como a recuperação da alimentação (expressa na equação 2). A rejeição diminui quando a recuperação aumenta. Isso indica que a difusão pode ser uma das principais forças motrizes para a permeação de solutos através da membrana, já que a concentração do soluto seria incrementada com uma maior recuperação, aumentando, portanto, sua difusão (BELLONA *et al.*, 2004).

$$\text{Recuperação(\%)} = (Q_p / Q_f) * 100\% \quad (2)$$

Onde  $Q_p$  é a vazão volumétrica ( $m^3/h$ ) do permeado,  $Q_f$  é a vazão volumétrica da alimentação ( $m^3/h$ ).

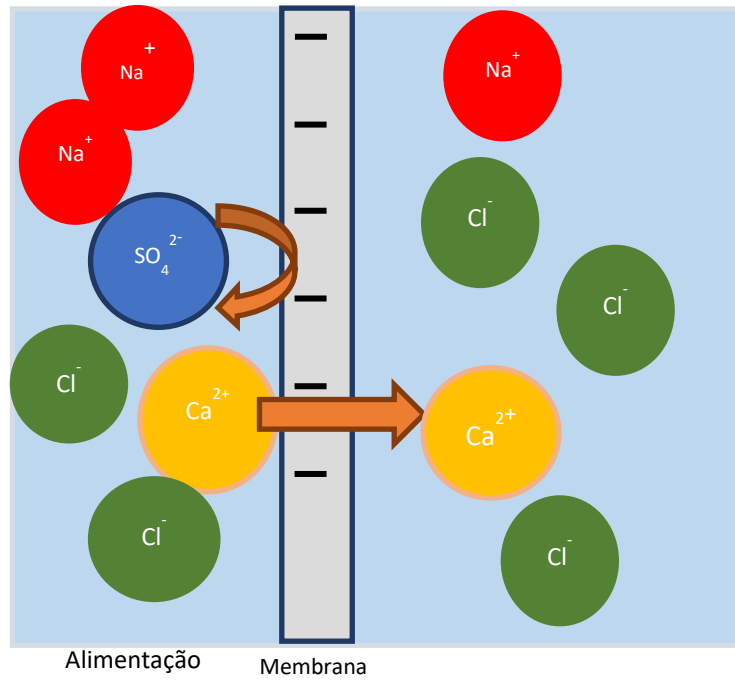
A difusão dos solutos durante a nanofiltração acontece devido ao gradiente de potencial químico entre a alimentação e o permeado, no entanto, a difusão está limitada ao efeito estérico, ou seja, ao tamanho do poro da membrana (TIMMER *et al.*, 1993).

- **Interações Elétricas**

As interações eletrostáticas entre solutos carregados e as membranas de nanofiltração são consideradas como um mecanismo de rejeição muito importante. As superfícies das membranas usualmente são negativas devido aos grupos sulfônicos ou ao grupo ácido carboxílico que são desprotonados em pH neutro ou básico. O potencial da membrana é usualmente inferido através da medida do potencial zeta (BELLONA *et al.*, 2004).

- Equilíbrio de Donnan:

Tendo em conta que a superfície ativa da membrana se encontra carregada, diz-se que, pela exclusão de Donnan, os contra-íons de maior valência serão mais fortemente atraídos do que os contra-íons de menor valência. Ao mesmo tempo, os co-íons de maior valência serão mais rejeitados do que os co-íons de menor valência, como se observa na Figura 2 (OATLEY *et al.*, 2013). Com isso, o equilíbrio de Donnan indica a distribuição dos íons entre a membrana e a solução e é possível obter informação considerável sobre o caráter seletivo da membrana. Em seguida, uma descrição do equilíbrio de Donnan é apresentada (SHAEFER *et al.*, 2004).



**Figura 2.** Esquema do efeito de Donnan para uma membrana negativamente carregada em solução com íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$  (contra-íons) e  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{Cl}^-$  (co-íons).

No equilíbrio, o potencial químico da espécie  $i$  na solução deve ser igual ao potencial químico da espécie  $i$  na membrana:

$$\mu_i = \mu_i^m \quad (3)$$

O potencial eletroquímico  $\Psi$  do íon na solução está dado por:

$$\Psi_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i + z_i F E \quad (4)$$

Onde  $\mu_i^0$  é o estado de referência,  $R$  é a constante dos gases,  $T$  a temperatura,  $a_i$  a atividade do íon  $i$ ,  $z_i$  é a valência do íon,  $F$  a constante de Faraday e  $E$  o potencial medido.

O potencial eletroquímico de um íon na membrana está dado por:

$$\Psi_i^m = \mu_i^{m,0} + RT \ln a_i^m + z F E^m \quad (5)$$

A concentração iônica na fase aquosa e na membrana não serão iguais e então será gerado uma diferença de potencial elétrico na interface denominado como potencial de Donnan  $E_{don}$  que é igual a:

$$E_{don} = E^m - E = \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_i}{a_i^m} \quad (6)$$

Onde foi considerado que o potencial químico de referência para cada fase é o mesmo.

Para se obter informação sobre a distribuição de íons na interface quando se tem um sal monovalente completamente dissociado, como o cloreto de sódio, em solução, considera-se que a solução é diluída ( $a_i = c_i$ ). Assim, a partir da equação (6), tem-se que:

$$c_{Na^+} * c_{Cl^-} = c_{Na^+}^m * c_{Cl^-}^m \quad (7)$$

Sendo  $c$  a concentração dos íons. Para que a eletroneutralidade seja mantida, define-se que:

$$\sum z_i c_i = 0 \quad (8)$$

Ou seja, para os sais monovalentes, as equações para a solução fluida e para a membrana são, respectivamente:

$$c_{Na^+} = c_{Cl^-} \quad (9)$$

$$c_{Na^+}^m = c_{Cl^-}^m + c_{X^-}^m \quad (10)$$

Onde o  $X$  é a carga da membrana. Arranjando as equações 7, 9 e 10, tem-se:

$$c_{Cl^-}^m * c_{X^-}^m + (c_{Cl^-}^m)^2 = (c_{Cl^-})^2 \quad (11)$$

Ou

$$\frac{c_{Cl^-}}{c_{Cl^-}^m} = \sqrt{\frac{c_{X^-}^m}{c_{Cl^-}^m} + 1} \quad (12)$$

Essa equação pode ser escrita da seguinte maneira:

$$\frac{c_{Cl^-}^m}{c_{Cl^-}} = \frac{c_{Cl^-}}{(c_{Cl^-}^m + c_{X^-}^m)} \quad (13)$$

A equação (13) representa a partição dos íons para um sal 1-1, ou seja, com tanto o cátion como o ânion sendo monovalentes. Fazendo os mesmos procedimentos descritos, é possível determinar a distribuição para solutos 2-1, como  $CaCl_2$ , e para solutos 1-2, como  $Na_2SO_4$ :

$$\frac{c_{Cl^-}^m}{c_{Cl^-}} = \left( \frac{2c_{Cl^-}}{2c_{Cl^-}^m + c_{X^-}^m} \right)^2 \quad (\text{soluto 2-1}) \quad (14)$$

$$\frac{c_{SO_4}^m}{c_{SO_4}^=} = \sqrt{\frac{c_{SO_4}^=}{c_{SO_4}^m + c_{X^-}^m}} \quad (\text{Solute 1-2}) \quad (15)$$

Com essas equações, espera-se que, para o soluto Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (soluto 1-2), haja uma concentração baixa de sulfatos na membrana e, portanto, uma rejeição alta para a membrana negativamente carregada. Por outro lado, para o CaCl<sub>2</sub> (soluto 2-1), haverá concentração alta de cálcio e a rejeição será baixa na membrana negativa.

➤ **Exclusão Dielétrica:**

A exclusão dielétrica é um fenômeno de partição estérica que ocorre cada vez que meios com propriedades dielétricas diferentes entram em contato entre si. Para o caso da nanofiltração, uma solução aquosa entra em contato com a membrana polimérica (BANDINI e VEZZANI, 2003). A exclusão dielétrica pode se apresentar em duas formas: baseada nas forças de imagem e baseada na solvatação do íon.

Exclusão baseada nas forças de imagem: o efeito é causado pela diferença existente entre a constante dielétrica de uma solução aquosa e da matriz polimérica. A solução dentro do poro fica com constante dielétrica menor do que da água. Devido à descontinuidade gerada na superfície do poro, o campo elétrico formado pelo íon que está próximo à superfície polariza a superfície e a carga de polarização induzida interage com o íon. Já que a constante dielétrica de uma solução aquosa é notavelmente maior do que da matriz polimérica, as cargas de polarização têm o mesmo sinal das cargas iônicas da solução aquosa. Como consequência, quando o íon entra no poro da membrana, ele encontra uma *força de imagem*, criada pelo próprio íon, que é oposta à entrada do íon. Estas interações sempre causam um mecanismo adicional de rejeição para cada íon, independente do sinal, que pode ser descrito usando a energia de excesso de solvatação  $\Delta W_{im}$  (SZYMCZYK *et al.*, 2009; BANDINI e BRUNI, 2010).

Exclusão baseada na solvatação do íon: o fato de as dimensões do poro serem próximas da escala nanométrica faz com que as moléculas do solvente polar (água) que entram em um ambiente confinado como é um nano-poro, possam interagir com a sua superfície, que tem cargas fixas, resultando em sua reorientação espacial. Esta reorganização das moléculas do solvente afeta certas propriedades físicas e elétricas, como a viscosidade e a constante dielétrica da fase contínua. As moléculas do solvente se

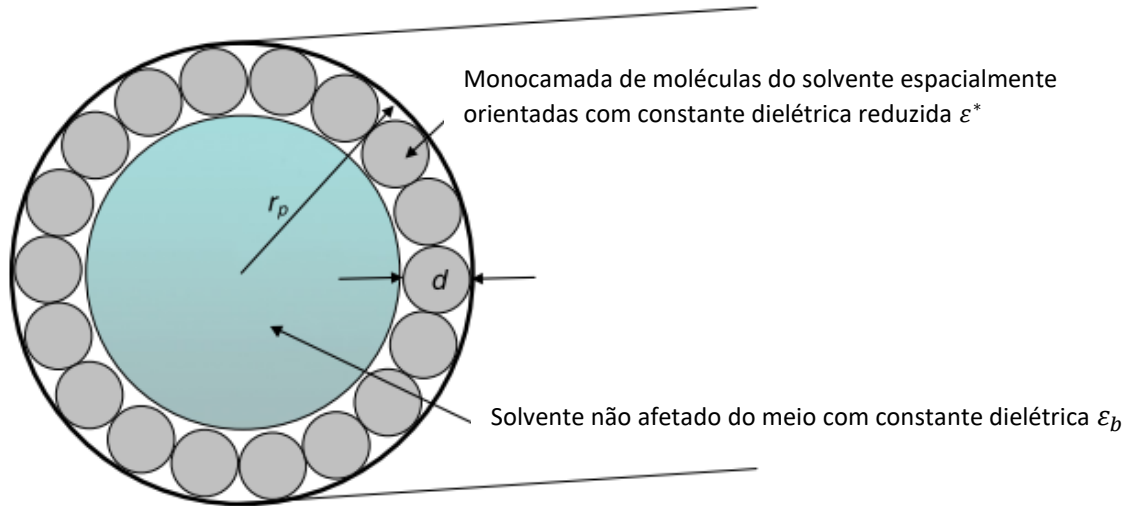


dispõem em forma de camada na interface com a membrana (Figura 3), apresentando uma constante dielétrica reduzida  $\varepsilon^*$  e criando uma barreira energética que aumenta o impedimento (exclusão estérica) para o transporte dos íons (OATLEY *et al.*, 2013). A barreira energética de solvatação do íon  $\Delta W_{Born}$  pode ser calculada pelo modelo de Born (BOWEN e WELFOOT, 2002a):

$$\Delta W_{Born} = \frac{z_i^2 e^2}{8\pi \varepsilon_0 a_i} \left( \frac{1}{\varepsilon_p} - \frac{1}{\varepsilon_b} \right) \quad (16)$$

onde  $\varepsilon_0$  é a permissividade do vácuo,  $a_s$  é o raio de hidrodinâmico de Stokes do soluto,  $\varepsilon_p$  é a constante dielétrica do poro e  $\varepsilon_b$  é a constante dielétrica do seio do solvente. Para a determinação da constante dielétrica da água dentro do poro  $\varepsilon_p$ , se toma a média da constante dielétrica da água no seio  $\varepsilon_b = 80$  e a constante dielétrica das moléculas de água da primeira camada adsorvida no poro ( $\varepsilon^* \approx 6$ ).

$$\varepsilon_p = 80 - 2(80 - \varepsilon^*) \left( \frac{d}{r_p} \right) + (80 - \varepsilon^*) \left( \frac{d}{r_p} \right)^2 \quad (17)$$



**Figura 3.** Ilustração da estrutura do poro com a camada de moléculas de água orientadas (OATLEY *et al.*, 2013)

No modelo de Born são feitas várias simplificações para se chegar na equação 16 (a solução é considerada como ideal, a dimensão da hidratação do íon é a mesma no poro

e no seio da fase líquida, o raio hidrodinâmico de Stokes representa os tamanhos do íon e do soluto, os poros têm geometria cilíndrica, a concentração não afeta as propriedades dielétricas e a rejeição do íon pelos mecanismos dielétricos se devem unicamente à solvatação do íon).

A exclusão dielétrica total, compreendendo tanto as forças de imagem quanto a solvatação do íon, seria:

$$\Delta W_{DE} = \Delta W_{im} + \Delta W_{Born} \quad (18)$$

- **Adsorção na Membrana**

A adsorção pode ser definida como a interação específica entre a membrana e o soluto, mesmo na ausência no fluxo convectivo através da membrana. A adsorção estática (na ausência do fluxo) é geralmente menor do que a adsorção dinâmica devido à resistência hidráulica incrementada. A adsorção pode ocorrer em qualquer parte da superfície da membrana, tanto na superfície externa como no poro (SCHAEFER *et al.*, 2005).

Segundo VAN DER BRUGGEN *et al.* (2002), o fenômeno de adsorção é uma das principais causas do declínio do fluxo em membranas quando são usadas soluções contendo moléculas orgânicas, possivelmente devido ao bloqueio dos poros.

A adsorção pode ser medida usando o coeficiente de partição K entre a membrana e o líquido, definido na equação:

$$K = \frac{\Gamma}{M c} \quad [L/m^2] \quad (19)$$

Onde  $\Gamma$  é a quantidade de soluto orgânico adsorvido ( $\mu\text{g}/\text{m}^2$ ), M é a massa molar do composto adsorvido e c é a concentração no equilíbrio do soluto na solução (mmol/L) (SCHAEFER *et al.*, 2005).

Outros fatores que afetam a adsorção são o momento dipolar, a carga superficial, a hidrofobicidade, a solubilidade, a polarizabilidade, a forma, a massa molar e o LRMM da membrana. O coeficiente de partição na adsorção aumenta quando for maior a hidrofobicidade (HILAL *et al.*, 2004; VAN DER BRUGGEN *et al.*, 2002).

A adsorção pode também ser a precursora mudanças que podem ocorrer nas propriedades da membrana, como, por exemplo, as características da superfície da

membrana, como a hidrofobicidade e a sua carga, que levam a variações no fluxo permeado (SCHAEFER *et al.*, 2005).

#### 2.4.2. Desempenho no Processo de Nanofiltração

As membranas de nanofiltração apresentam grande variedade nas suas características, como no material, morfologia e nos mecanismos de separação. Estas características, incluindo as variações das condições de operação, são refletidas no desempenho geral do processo de nanofiltração.

Os parâmetros principais que dão informação direta sobre o desempenho da membrana são a rejeição de solutos, que podem ser carregados ou neutros, e a permeabilidade hidráulica. No caso do coeficiente de rejeição,  $R$ , ela está dada pela seguinte expressão:

$$R = 1 - \left( \frac{c_p}{c_f} \right) \quad (20)$$

Onde  $c_p$  é a concentração do soluto no permeado e  $c_f$  é a concentração do soluto na alimentação.

Para moléculas carregadas, o efeito de Donnan pode ser dominante no desempenho da separação. Isso afeta a distribuição de íons entre a membrana e o soluto e significa que, caso a membrana apresente sua superfície carregada negativamente, os ânions são repelidos. Assim, com a consideração do equilíbrio de Donnan, é possível obter uma primeira estimativa da natureza seletiva da membrana, que afetará a rejeição.

Para o caso das moléculas neutras, sua exclusão ocorre pelo peneiramento do soluto na membrana. Isso seria controlado pelas diferenças do tamanho do soluto e do tamanho do poro.

Cabe mencionar que o coeficiente de rejeição também depende do fluxo (e, portanto, da pressão aplicada). Para sistemas com um solvente e um soluto, os fluxos de solvente ( $J_v$ ) e de soluto ( $J_s$ ) podem ser escritos segundo o modelo de Kedem-Katchalsky (KEDEM e KATCHALSKY, 1961):

$$J_v = -L_p \left( \frac{dP}{dx} - \sigma \frac{d\pi}{dx} \right) \quad (21)$$

$$J_s = -L_s \frac{dc_s}{dx} + (1 - \sigma)J_v c_s \quad (22)$$

Onde  $L_p$  é o coeficiente de permeabilidade do solvente,  $P$  a pressão,  $x$  é a direção de escoamento,  $\sigma$  é o coeficiente de reflexão ( $0 \leq \sigma \leq 1$ ) e  $\pi$  a pressão osmótica. Integrando a equação (22), substituindo em (20) e sabendo que  $C_p = J_s/J_v$ , obtém-se:

$$R = \frac{\sigma(1-e^{Pe})}{1-\sigma e^{Pe}} \quad (23)$$

Onde  $Pe$  é o número de Peclet que está dado por:

$$Pe = -J_v \frac{(1-\sigma)\Delta x}{L_s} \quad (24)$$

Onde  $\Delta x$  é a espessura da membrana. Resulta então que, com o aumento do fluxo de solvente, a rejeição também aumenta. Quando  $J_v \rightarrow \infty$ , o coeficiente de rejeição se torna igual ao coeficiente de reflexão  $\sigma$  que é denominado como a Rejeição limite.

A determinação da permeabilidade de água pura é feita a partir dos dados de fluxo de água em função da pressão. Quando a correlação é linear, o coeficiente de proporcionalidade define o coeficiente de permeabilidade  $L_p$ . Para realizar os testes, deve-se ter cuidado com o fenômeno de compactação da membrana, submetendo a mesma a gradientes de pressão durante algum tempo para acomodar eventuais deformações mecânicas.

A medição da carga da superfície da membrana pode ser feita pela determinação do potencial zeta a partir da medição do potencial de escoamento. As medições do potencial zeta em diferentes valores de pH possibilita a determinação do ponto isoelétrico da membrana. Os fundamentos básicos do potencial zeta serão explicitados na seção 2.5.

### **2.4.3. Transferência de Massa na Nanofiltração**

#### **2.4.3.1. Modelagem**

Para o caso do processo de nanofiltração, a modelagem é requerida especialmente para o projeto de novos sistemas para diferentes separações de compostos e para a otimização de instalações atuais de membranas. Com o uso destas ferramentas de modelagem, é possível a redução de custos diminuindo o número de experimentos (STRAATSMA *et al.*, 2002).

Bons modelos preditivos devem proporcionar informações quantitativas as mais realistas possíveis a partir de propriedades físicas acessíveis, usando o menor número possível de suposições e simplificações, visando a obtenção de modelos simples que sejam abrangentes e fáceis de aplicar.

Diferentemente das membranas densas, as membranas de nanofiltração não podem ser descritas exclusivamente pelo modelo de sorção-difusão devido à porosidade da membrana. Para uma membrana porosa, tanto a sorção-difusão, como a difusão e convecção através dos poros são os principais mecanismos de transporte do soluto (BELLONA *et al.*, 2004).

A descrição da nanofiltração é considerada mais complexa ainda devido ao fato de que o tamanho de poro está na escala nanométrica, o que implica que outros fenômenos podem ocorrer, afetando as propriedades dos compostos envolvidos e, portanto, o desempenho final do processo.

Historicamente, o transporte dos compostos foi descrito primeiro pelo modelo hidrodinâmico proposto por Ferry (FERRY, 1936). Este modelo se aplica a solutos neutros e só leva em conta o impedimento estérico entre o soluto e a membrana.

A fim de se representar tanto o transporte de solutos neutros como dos carregados de forma simples, foram usados os modelos termodinâmicos de Kedem-Katchalsky e de Spiegler-Kedem, que originalmente foram empregados para representar o processo de osmose inversa. Nestes modelos, a membrana é considerada como uma caixa preta onde não é descrita nenhuma fenomenologia quanto ao transporte do soluto, quanto menos a caracterização das propriedades elétricas e estruturais da membrana (SCHAEFER *et al.*, 2005).

A forma mais fundamental para a descrição do transporte através da membrana de nanofiltração é com o uso das equações Maxwell-Stefan generalizadas (GMS), nas quais o movimento difusivo de uma espécie é descrito como o resultado da fricção desta espécie com os outros componentes do sistema, o que faz com que a solução do modelo seja mais complexa (BARGEMAN *et al.*, 2005).

Um modelo comumente utilizado, e a partir do qual outros modelos são desenvolvidos, é o Nernst-Planck estendido, inicialmente proposto por SCHLOGL (1996) para a descrição do transporte de eletrólitos na osmose inversa com membranas

de troca iônica (OATLEY-RADCLIFFE *et al.*, 2014). Ele descreve que o fluxo do componente  $i$  é a soma do fluxo gerado pelo gradiente do potencial eletroquímico com o fluxo convectivo que se deve ao arraste do soluto pelo solvente (DÉON *et al.*, 2007). Este modelo difere da equação de Nernst-Planck já que usa coeficientes de arraste por convecção e difusão que devem ser corrigidos para deixar de serem aplicados no seio da solução e serem usados no ambiente confinado no poro (GONZÁLVEZ-ZAFRILLA e MOROS, 2008).

Outra descrição para os sistemas de nanofiltração é o modelo Espaço-Carga desenvolvido por GROSS e OSTERLE (1968) e por DRESNER (1972). No modelo, os íons são tratados como cargas pontuais e é definida a distribuição radial da carga dentro do poro com a equação de Poisson-Boltzmann em conjunto com o transporte do íon através do poro, descrito pela equação de Nernst-Planck estendida. A aplicação deste modelo é limitada devido à complexidade dos cálculos (SCHAEFER *et al.*, 2005).

Contrariamente ao modelo espaço-carga, o modelo Teorell-Meyer-Sievers (TMS) considera que a concentração e o potencial elétrico do íon têm uma distribuição uniforme na membrana, o que reduz a complexidade da resolução do modelo (KIM *et al.*, 2012).

Outro modelo comumente usado é o DSPM (Donnan Steric Pore Model), proposto por BOWEN *et al.* em 1996, que é uma extensão do modelo TMS e está baseado na equação de Nernst-Planck estendida, no qual o transporte está dado pelo impedimento estérico e pelos efeitos elétricos (Donnan). Este modelo conseguiu prever o desempenho em todas as membranas testadas (ETNA01A, PES5, PES10, CA20, HC50, CA50) para condições limitadas de operação (BOWEN e MUKHTAR, 1996).

Como alternativa para uma melhor predição no modelo DSPM, o modelo SEDE (Exclusão estérica, elétrica e dielétrica) inclui o fenômeno da exclusão dielétrica que ocorre no espaço confinado dentro do poro (efeito de Born e efeitos de forças de imagem). A primeira ocorre com a diminuição da constante dielétrica do solvente no poro na escala manométrica modificando suas propriedades em relação ao seio da solução. O segundo fenômeno ocorre com a diferença das constantes elétricas na interface entre a membrana e as fases externas (SZYMCZYK e FIEVET, 2005; LANTERI *et al.*, 2009).

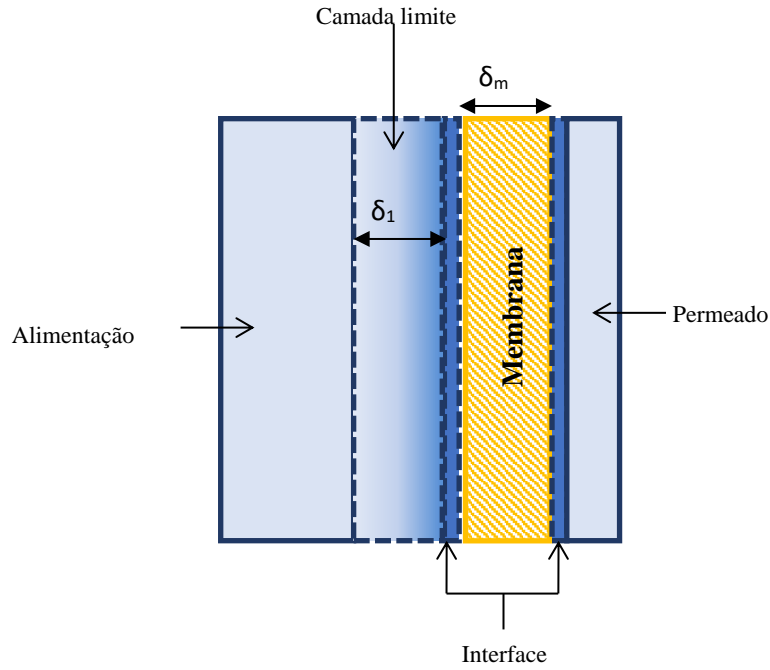
### 2.4.3.2. Modelo de Maxwell-Stefan

Para o processo da nanofiltração, STRAATSMA *et al.* (2002) implementou o equacionamento que descreve o transporte de solutos a partir do modelo de Maxwell-Stefan, que é considerado como um dos mais fundamentais. Estas equações descrevem o movimento difusivo das espécies em estado estacionário, onde as forças motrizes que agem sobre a espécie são iguais à fricção de todas as espécies com o restante dos componentes no sistema. Para tal consideração, são necessários todos os coeficientes de fricção para cada par de espécies.

A forma comum do modelo de Maxwell-Stefan na espécie  $i$  na direção  $y$  é:

$$-\frac{d\mu_i}{dy} - V_{m,i} \frac{dP}{dy} - z_i F \frac{d\phi}{dy} = \sum_{j=1}^n (x_j \zeta_{i,j} (u_i - u_j)) \quad (25)$$

O lado esquerdo da equação corresponde às forças motrizes da espécie  $i$ , onde as forças da composição química, da pressão e elétricas tomam lugar aqui e podem desempenhar um papel no transporte difusivo. O lado direito é a soma das forças de fricção da espécie  $i$  com as outras espécies. A força de fricção entre a espécie  $i$  e  $j$  é proporcional ao coeficiente de fricção difusivo  $\zeta_{i,j}$ , à fração molar  $x_j$  e à diferença da velocidade difusiva  $(u_i - u_j)$ . A Figura 4 mostra as diferentes camadas envolvidas no processo de nanofiltração e vai ser usado como base para o desenvolvimento do equacionamento.



**Figura 4.** Ilustração esquemática das camadas líquido/membrana envolvidas na membrana de nanofiltração.

Na interface (STRAATSMA *et al.*, 2002):

Devido às exclusões estérica e eletrostática, a concentração nos poros da membrana será diferente à do seio do líquido. As forças de fricção nas interfaces podem ser omitidas já que a mudança de concentração ocorre em uma camada muito fina. Então, a equação 25 se torna uma relação de equilíbrio interfacial e fica:

$$\Delta\mu_{g0,i} + V_{m,i}\Delta P_{g0} + z_i F \Delta\phi_{g0} = 0 \quad (26)$$

Onde o potencial químico é também:

$$\Delta\mu_{g0,i} = RT \ln \left( \frac{a_{0,i}}{K_{eq,i} a_{g,i}} \right) \quad (27)$$

Onde  $K_{eq,i}$  é o fator estérico que depende do raio do soluto  $r_s$  e do raio do poro  $r_p$  de acordo com a equação de Ferry:

$$K_{eq,i} = \left( 1 - \frac{r_{s,i}}{r_p} \right)^2 \quad (28)$$

Estas equações também são aplicadas no lado do permeado da membrana.



Para a inclusão da exclusão dielétrica nesse modelo, deve ser adicionado um termo na parte esquerda da equação 25. HAGMEYER e GIMBEL (1998) incluíram a exclusão dielétrica no modelo inicial de Nernst-Planck estendido mediante a aplicação do modelo de Born da equação 16.

*Na membrana:*

Nesse caso, é necessário o uso das forças de fricção das espécies com a membrana no lado direito da equação de Maxwell-Stefan, denominado  $F_m$ :

$$F_m = \zeta_{i,M} u_i \quad (29)$$

Na nanofiltração, além do transporte difusivo, existe a corrente viscosa devido à força motriz (o gradiente de pressão) e a integração dessa força é complexa. NOORDMAN *et al.* (1997) estabelece que a velocidade viscosa é equivalente a:

$$v_i = -\frac{B}{\eta} \frac{dP}{dy} \quad (30)$$

Onde  $B$  é a permeabilidade hidráulica.

Substituindo  $u_i$  por:

$$u_i = w_i - v_i \quad (31)$$

Onde  $w_i$  é a velocidade total. Combinando as Equações 25 e 29 a 31 temos que:

$$-\frac{d\mu_i}{dy} - \left( V_{m,i} + \zeta_{i,M} \frac{B}{\eta} \right) \frac{dP}{dy} - z_i F \frac{d\phi}{dy} = \sum_{j=1}^n \left( x_j \zeta_{i,j} (w_i - w_j) \right) + \zeta_{i,M} w_i \quad (32)$$

Nesta aproximação, considera-se que a pressão é a única força motriz que causa o fluxo convectivo e que este fluxo é contrabalanceado pela fricção viscosa, apesar de que as outras forças também podem provocar fluxo viscoso e que o fluxo viscoso também interagirá com as outras espécies que se movem com outra velocidade diferente da velocidade viscosa. Portanto, caso a membrana esteja com carga elétrica alta, ela apresentará concentração alta de contra-íons em seus poros e contrabalanceará também o fluxo viscoso. Isso leva a invalidar a equação 30 quando as membranas estão carregadas eletricamente. Então, uma melhor aproximação seria considerar o fluxo difusivo e viscoso como um todo e substituir os fatores de fricção difusivos  $\zeta$  pelo coeficiente de fricção global  $\xi$  nas Equações 25 e 29.

$$-\frac{d\mu_i}{dy} - V_{m,i} \frac{dP}{dy} - z_i F \frac{d\phi}{dy} = \sum_{j=1}^n (x_j \xi_{i,j} (w_i - w_j)) + \xi_{i,M} w_i \quad (33)$$

### *Coefficientes de atividade*

Sabendo que

$$a_i = \gamma_i x_i \quad (34)$$

A determinação dos coeficientes de atividade  $\gamma_i$  pode ser feita a partir das relações de Debye-Hückel (NOORDMAN *et al.*, 1997). Os coeficientes de atividade dependem da força iônica.

### *Coefficientes de fricção*

O coeficiente de fricção pode ser substituído pelas difusividades de Maxwell-Stefan:

$$D_{i,j} = \frac{RT}{\zeta_{i,j}} \quad (35)$$

Na literatura, é possível obter o coeficiente de fricção dos solutos com o solvente, inclusive para o ácido succínico/água (LIU *et al.*, 2004). Para outros tipos de interações de solutos, os coeficientes podem ser calculados com a relação de Stokes-Einstein quando for conhecido o raio do soluto (WESSELINGH e BOLLEN, 1997). O coeficiente de fricção para solutos sem carga pode ser calculado com a seguinte relação:

$$\zeta_{i,j} = \sqrt{\zeta_{i,W} \zeta_{j,W}} \quad (36)$$

Onde  $\zeta_{i,W}$  e  $\zeta_{j,W}$  são os coeficientes de fricção das espécies  $i$  e  $j$  no solvente. Para espécies carregadas, o coeficiente de fricção entre cátion e ânion em solução aquosa pode ser determinado pela relação empírica de Wesselingh e Krishna:

$$\zeta_{i,j} = 8,6 * 10^{-13} \zeta_{i,W} \zeta_{j,W} \frac{|z_i z_j|^{1,85}}{I_x^{0,55}} \quad (37)$$

Onde  $I_x$  é a força iônica em função da fração molar. Para o caso do soluto e a membrana, o coeficiente de fricção difusivo pode ser calculado assim:

$$\zeta_{i,M} = \zeta_{i,W} \left( \left( 1 - \frac{r_{s,i}}{r_p} \right)^{-2,2} - 1 \right) \quad (38)$$

Os coeficientes de fricção globais  $\xi_{i,j}$  podem ser determinados pelos métodos reportados por NOORDMAN e WESSELINGH (2002):

$$\xi_{i,j} = \zeta_{i,j} + \frac{\zeta_{i,M}\zeta_{j,M}}{\zeta_V + \sum_{k=1}^n (x_k \zeta_{k,M})} \quad (39)$$

Onde  $\zeta_V$  é o coeficiente de fricção viscoso e está relacionado com a permeabilidade hidráulica (B) deste modo:

$$\zeta_V = \frac{\eta}{c_{tot}B} \quad (40)$$

E o coeficiente de fricção global entre o soluto e a membrana é:

$$\xi_{i,M} = \frac{\zeta_{i,M}\zeta_V}{\zeta_V + \sum_{k=1}^n (x_k \zeta_{k,M})} \quad (41)$$

#### *Balanço de massa*

Este modelo deve também cumprir com as seguintes restrições. A somatória das frações molares deve ser igual a 1:

$$\sum_i x_i = 1 \quad (42)$$

A condição de eletroneutralidade na alimentação, concentrado e permeado:

$$\sum_i (z_i x_i) = 0 \quad (43)$$

Condição de eletroneutralidade nos poros da membrana:

$$\sum_i (z_i x_i) = - \frac{Q_m}{c_{tot}} \quad (44)$$

Onde  $Q_m$  é a concentração de carga baseado no volume de poro da membrana.

Balanço de massa por componente:

$$x_{f,i}N_f = x_{c,i}N_c + x_{p,i}N_p \quad (45)$$

Balanço de massa total:

$$N_f = N_c + N_p \quad (46)$$

Através da membrana, o fluxo molar baseado na área da membrana:

$$N_i = \varepsilon w_i x_i C_{tot,m} \quad (47)$$

Onde  $\varepsilon$  é a porosidade da membrana. O fluxo da espécie  $i$  se relaciona com a concentração do permeado assim:

$$N_i = x_{p,i} N_p \quad (48)$$

Onde  $N_p$  é também o fluxo total na membrana.

### *Equação de Henderson-Hasselbalch*

A variação do pH na solução com ácido dicarboxílico  $H_2A$  leva a mudanças na concentração de espécies carregadas e não carregadas e, também, a mudanças na pressão osmótica da solução de alimentação. A inclusão da concentração das espécies pode ser feita mediante o uso da equação de Henderson-Hasselbalch (DEY *et al.*, 2012). Esta equação é uma expressão muito útil para cálculos em soluções tampão e pode ser obtida a partir das constantes de equilíbrio para as reações de dissociação do ácido fraco ( $H_2A$ ) (BHAGAVAN, 2002):

$$pK_1 = -\log\left(\frac{10^{-pH} * x_{HA^-}}{x_{H_2A}}\right) \quad (49)$$

$$pK_2 = -\log\left(\frac{10^{-pH} * x_{A^-}}{x_{HA^-}}\right) \quad (50)$$

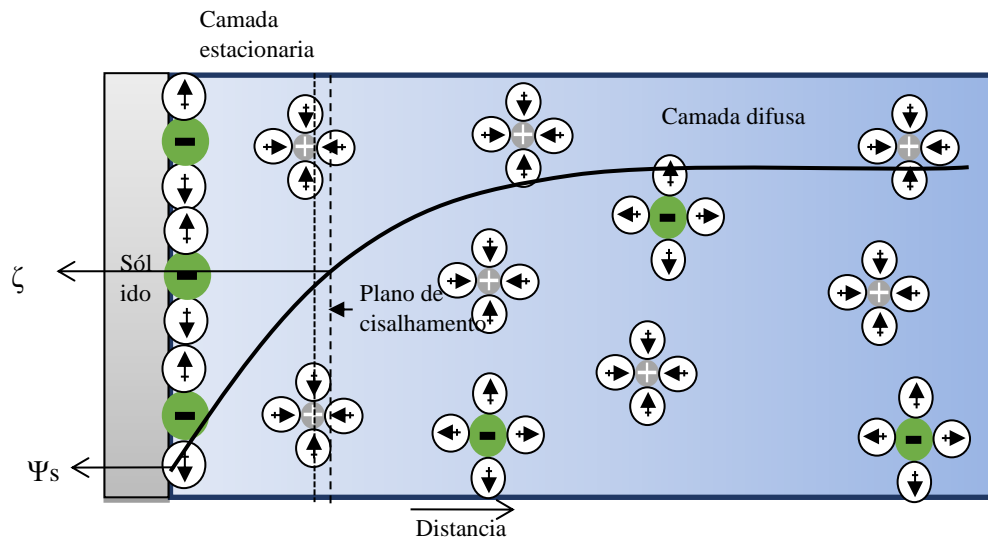
$$x_{H_2A} + x_{HA^-} + x_{A^-} = 1 \quad (51)$$

Onde  $x_{H_2A}$  é a composição do ácido dicarboxílico não dissociado,  $x_{HA^-}$  é a composição da espécie monodissociada do ácido dicarboxílico e  $x_{A^-}$  é a espécie totalmente dissociada.

## **2.5. Potencial Zeta $\zeta$**

A força dos efeitos eletrostáticos que ocorrem como consequência do efeito de Donnan são amplamente determinados a partir da magnitude do potencial zeta (WANG, *et al.*, 2018). Tanto a repulsão como a atração eletrostática que ocorre entre a superfície

sólida e solutos em água são determinantes para o desempenho final das membranas de nanofiltração. O comportamento das cargas elétricas de uma interface sólido-líquida e a definição do potencial zeta são explicados mediante o uso do modelo da dupla camada elétrica (EDL) (LUXBACHER, 2014), como apresentado na Figura 5.



**Figura 5.** Modelo da dupla camada elétrica (EDL) em uma interface sólido-líquida.  $\Psi_s$ : potencial da superfície;  $\zeta$ : potencial zeta (adaptado de Luxbacher, 2014)

Luxbacher explica que quando a superfície entra em contato com uma solução, ela adquire uma carga. A superfície sólida carregada gera uma distribuição de carga interfacial que é diferente da distribuição de carga apresentada na fase líquida. Portanto, a carga superficial dá origem a um potencial de superfície que declina com a distância da superfície do sólido. O modelo EDL faz uma distinção entre a camada estacionária imóvel e a camada difusa móvel dos contra-íons que compensam a carga superficial. Este modelo chamado Modelo de Stern da dupla camada elétrica, pode ser estendido por uma subestrutura da camada estacionária, ou seja, os planos interno e externo de Helmholtz. . Devido ao fato de que o potencial zeta se define como o potencial na camada estacionária externa, as subestruturas internas são omitidas. O potencial zeta, que seria a fronteira entre a camada estacionária e a camada difusa dos contra-íons, pode ser determinado experimentalmente mediante a medição dos efeitos eletrocinéticos adequados para a amostra sólida.

Os mais importantes efeitos eletrocinéticos são: eletro-osmose, potencial de escoamento, eletroforese, potencial de sedimentação e amplitude sônica eletrocinética.

Para o caso da medição do potencial eletrocinético de uma membrana, o foco será no potencial de escoamento.

O potencial de escoamento causa um efeito: o movimento do fluido produz uma corrente elétrica. O potencial de escoamento é gerado pelo escoamento tangencial de um fluido sobre a superfície sólida (AFONSO, 2006). Para a medição nas membranas, elas podem estar configuradas com uma superfície contra a outra superfície deixando um canal em forma de ranhura entre elas. Após o contato com a água, é gerada uma carga superficial que imediatamente é compensada por íons da carga oposta (contra-íons) na solução aquosa. Quando é escoada a solução aquosa através do canal, as forças de cisalhamento agem sobre os contra-íons na direção do fluido, gerando uma separação de cargas e, assim, gerando uma corrente, ou um potencial, de escoamento. Este potencial é detectado usando eletrodos na entrada e na saída do fluido (LUXBACHER, 2014).

A equação fundamental que relaciona o fenômeno eletrocinético no potencial de escoamento com o potencial zeta ( $\zeta$ ) é a equação Helmholtz-Smoluchowski (AFONSO; *et al.*, 2001):

$$\zeta = \frac{dl_{esc}}{d\Delta p} \frac{\eta}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0} \frac{L}{A} \quad (52)$$

Onde o coeficiente da corrente de escoamento  $\frac{dl_{esc}}{d\Delta p}$  está relacionado com a constante da célula  $\frac{L}{A}$  do canal. L é o comprimento do canal e A é a área transversal do canal retangular.  $\eta$  é a viscosidade da solução eletrolítica e  $\varepsilon \cdot \varepsilon_0$  são as constantes dielétricas da solução eletrolítica.

A corrente de escoamento pode ser substituída pelo potencial de escoamento usando a lei de Ohm, com  $I_{esc} = U_{esc}/R$ , onde R é a resistência elétrica dentro do canal de escoamento. Então o potencial zeta fica:

$$\zeta = \frac{dU_{esc}}{d\Delta p} \frac{\eta}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0} \frac{L}{A} \frac{1}{R} \quad (53)$$

As principais propriedades que afetam o potencial zeta em uma membrana de nanofiltração são (ORTIZ-ALBO *et al.*, 2019):

- pH da solução: este é o parâmetro mais importante que afeta o potencial zeta. Deriva das reações ácido-base entre os grupos funcionais da membrana na presença de água e pela adsorção física de íons da água na superfície. Mediante a determinação do potencial zeta variando o pH da solução é possível a determinação do *ponto isoelétrico*, que é o pH da solução aquosa para o qual a carga eletrocinética se torna nula (0 C/m<sup>2</sup>) (LUXBACHER, 2014).
- Força iônica: independentemente da composição da superfície, a magnitude do potencial zeta diminui quando se incrementa a concentração de eletrólitos, devido a uma compressão da dupla camada elétrica a valores altos de força iônica, descrito pelo comprimento de Debye  $\kappa^{-1}$  (equação válida para eletrólitos monovalentes 1-1)(ORTIZ-ALBO *et al.*, 2019):

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r k_B T}{2 N_A e^2 I}} \quad (54)$$

Onde  $\varepsilon_0$  é a permissividade no vácuo,  $\varepsilon_r$  é a constante dielétrica da solução aquosa,  $k_B$  é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta,  $N_A$  é o número de Avogadro,  $e$  é a carga elementar e  $I$  é a força iônica.

- Adsorção de íons multivalentes: existem interações específicas de solutos complexos com as superfícies. Esta interação pode gerar um desvio na dependência do potencial zeta da força iônica em relação à predição do modelo da dupla camada elétrica de Gouy-Chapman e também uma mudança no ponto isoelétrico. A adsorção dos solutos aumenta com o incremento da força iônica (LUXBACHER, 2014).

## 2.6. Revisão Bibliográfica e Estado da Arte

Os estudos disponíveis na literatura com relação à nanofiltração para a produção de ácidos orgânicos na fermentação podem ser divididos em aplicação direta na fermentação ou em soluções sintéticas e nos estudos teóricos com as modelagens do processo. Os trabalhos mais relevantes estão apresentados a seguir.

### **2.6.1. Aplicação da Nanofiltração em Processos de Fermentação para a Produção de Ácidos Orgânicos e Avaliação de Condições Operacionais**

Há diversos estudos da aplicação de processos de separação com membranas no tratamento de caldos fermentativos, visando a recuperação e purificação dos produtos de interesse, devido a vantagens como a facilidade de escalonamento, impactos ambientais reduzidos e economia substancial de energia em comparação com processos convencionais de extração e purificação (destilação e extração) (CHO *et al.*,2012).

Em geral, os caldos fermentativos contêm diferentes solutos inorgânicos e orgânicos incluindo as fontes de carbono empregadas nas conversões, como glicose, sacarose e outras biomassas. Depois dos microrganismos digerirem estes componentes, são produzidos solutos orgânicos menores como álcoois e ácidos orgânicos, para os quais a separação é possível mediante o uso de membranas de nanofiltração. Como mencionado na seção 2.3, a aplicação da nanofiltração após a fermentação pode ter vários propósitos: para a concentração do caldo fermentativo após a clarificação, para a separação do produto dos sais e para a recuperação da fonte de carbono não convertida.

A aplicação do processo de nanofiltração depois da fermentação tem chamado a atenção especialmente para o último item: a recuperação da fonte de carbono não convertida na produção de ácidos carboxílicos. Então, o que se procura na aplicação da nanofiltração nesses processos fermentativos é um procedimento que consiga separar o ácido orgânico e a fonte de carbono em uma solução. Pode-se optar por permear a fonte de carbono, com o ácido orgânico permanecendo na corrente retida. Ou seja, altas rejeições de ácido orgânico e baixas rejeições da fonte de carbono. O oposto também pode ser observado, com alta rejeição para a fonte de carbono não consumida e baixa rejeição para o produto de interesse. Tudo isso depende do tipo da membrana, das propriedades dos solutos com que se está trabalhando e das condições operacionais no processo. Na sequência do presente trabalho, é apresentado um resumo dos trabalhos mais relevantes com a aplicação da nanofiltração nos caldos fermentativos ou caldos sintéticos.

Dentre os trabalhos cujo objetivo era estudar a efetividade da aplicação da nanofiltração após a fermentação (ou usando soluções sintéticas que representassem o caldo fermentativo), destaca-se o trabalho feito por CHO *et al.*(2012), que propuseram um processo integrado de membranas para a purificação do produto após a fermentação, que incluía um pré-tratamento, a separação do ácido orgânico e a desidratação da solução,



usando membranas de microfiltração, nanofiltração e osmose direta, respectivamente. O estudo foi focado na separação do ácido butírico e na desidratação da solução. Pretendia-se então recuperar seletivamente do ácido orgânico com a permeação deste através da membrana de nanofiltração de poliamida com uma rejeição abaixo de 10%. Enquanto isso, os outros compostos como sais e glicose foram rejeitados pela membrana com rejeições maiores a 90%, atingindo a separação. No estudo, esses resultados foram conseguidos no pH 3.

A nanofiltração também foi estudada na produção de ácidos orgânicos mediante fermentação por WOŹNIAK *et al.* (2014). Os autores usaram uma membrana cerâmica para a separação e concentração de ácido fumárico obtido através da conversão de glicerol. Foi estudada a influência da composição, concentração e pH de soluções sintéticas no transporte do ácido. Foi reportado que, com elevados valores de pH (aproximadamente 11), a rejeição do ácido aproximadamente de 57%, enquanto a rejeição do glicerol foi inferior a 6%, o que viabilizaria a separação.

KHUNNONKWAO *et al.*, (2018) investigaram a nanofiltração com a membrana NF45 (Dow Chemicals) de uma solução sintética que simulava o caldo fermentativo procedente da produção de ácido succínico, contendo diferentes impurezas, tais como sais inorgânicos, glicose e outros sais de ácidos orgânicos como o acetato. Nesse processo, foi possível a separação de ácido succínico do ácido acético mediante a diluição da solução, obtendo rejeições próximas a 100% para ácido succínico, e rejeição menor a 10% para o ácido acético, no pH 7 e na presença de íons fosfato e cloro.

SIKDER *et al.* (2012) avaliaram diferentes membranas comerciais de poliamida para a nanofiltração do caldo fermentativo previamente microfiltrado da produção de ácido láctico usando como fonte de carbono caldo de cana de açúcar. Foram investigadas variáveis como a vazão da alimentação, a diferença de pressão efetiva e o pH quanto à sua influência no fluxo e na rejeição do ácido e dos açúcares não convertidos. Com a membrana NF3 (Sepro Co., Estados Unidos) conseguiu-se uma rejeição de 94% dos açúcares não convertidos e 32% para o ácido láctico com pH igual a 5,5. Um trabalho similar foi feito por DEY *et al.* (2012), que aplicaram dois processos com membranas (microfiltração e nanofiltração) na produção de L(+) ácido láctico por fermentação usando caldo de cana como fonte de carbono, obtendo altos rendimentos e altas purezas relativas do produto, com a recirculação das células e dos açúcares não convertidos. No módulo da nanofiltração usando a membrana comercial NF2 (Sepro Co., Estados

Unidos), também de poliamida, foi conseguida uma rejeição de 90% da sacarose não convertida e uma transmissão de aproximadamente 80% do ácido láctico.

Em 2015, PAL *et al.* montaram um sistema mais complexo para a obtenção de ácido glutâmico (L+) mediante fermentação de caldo de cana de açúcar, que incluía etapas de microfiltração e duas etapas de nanofiltração a fim de intensificar a produção da mesma. Na primeira etapa de nanofiltração foi usada a membrana NF-20 (Sepro Co., Estados Unidos) tinha a função de recuperar a sacarose não convertida, e na segunda etapa foi usada a membrana NF-1 para concentrar o ácido glutâmico. No processo de recuperação de açúcar não convertido foi obtida transmissão de 85% de ácido glutâmico com uma rejeição maior a 95% de sacarose. Na etapa de concentração de ácido glutâmico foi obtida uma rejeição maior a 94% com fluxo de permeado 50 L/m<sup>2</sup>h. Com a integração dos processos com membranas, foi possível obter rendimento de 0,95 grama de ácido por grama de sacarose, com produtividade igual a 8,3 g/L.h e pureza do produto final de aproximadamente 97%.

Em alguns casos, nos quais a produção de outros compostos orgânicos diferentes dos ácidos orgânicos não é o objetivo da fermentação, esses ácidos atuam como inibidores indesejáveis para a produção do produto de interesse. Deste modo, a função da nanofiltração é a detoxificação do caldo fermentativo. Este é o cenário apresentado por NGUYEN *et al.* (2015), cujo trabalho tinha como interesse a eliminação de ácido acético do caldo fermentativo por nanofiltração com diferentes membranas de polipiperazina amida, obtendo rejeição igual a 96% para a glicose, com transmissão de 80% dos inibidores (rejeição de ácido acético igual a 20%).

Estudos mais amplos sobre o comportamento da rejeição e do fluxo de permeado para soluções contendo ácido láctico foram feitos por GONZÁLEZ *et al.* (2008) usando membranas comerciais de poliamida DK2540C (Filtration Engineering) e AFC80 (PCI Membrane System). Foi estudada a influência do pH, da concentração na alimentação, da vazão de escoamento e da diferença de pressão efetiva. Para as duas membranas, encontrou-se que o pH influencia fortemente o desempenho da membrana, sendo que, quando incrementado, são obtidas rejeições maiores e fluxos menores. Em relação à concentração da alimentação, a rejeição do soluto diminuía atribuindo este resultado à atenuação da exclusão de Donnan.

BOUCHOUX *et al.* (2005) estudaram a variação da concentração do ácido láctico, um ácido monocarboxílico, em soluções binárias com glicose ou NaCl usando a membrana de nanofiltração Desal-DK (Osmonics). Nesse estudo, os autores reportaram que a rejeição de glicose diminuiu quando foi usada a solução binária com ácido láctico em comparação com a solução simples de glicose, não sendo possível a separação dos solutos de forma efetiva, já que a rejeição deles eram similares, aproximadamente 60%.

STASZAK *et al.* (2013) avaliaram o desempenho da nanofiltração usando soluções sintéticas de ácidos fumárico e succínico, incluindo o glicerol para representar a fonte de carbono. Para conseguir uma ótima concentração e separação dos ácidos carboxílicos e do glicerol, são necessárias as seguintes condições: concentrações baixas na alimentação e pH superior à constante de dissociação dos ácidos. Independente das condições, a rejeição do glicerol foi inferior a 2% com a membrana testada (cerâmica) e as rejeições dos ácidos orgânicos na sua forma em sal foram de até 80%, significando um bom resultado para a separação dos dois solutos.

No estudo feito por UMPUCH *et al.* (2010), a presença de sais com diferentes naturezas, como NaCl e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, foi estudada para avaliar o desempenho da nanofiltração de ácido láctico e glicose. Esse estudo foi feito variando a concentração desses 4 solutos. Eles observaram o aumento da rejeição do ácido e da glicose quando Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> estava presente.

O desempenho de diferentes membranas no trabalho de LUO e WAN (2011), no qual o LRMM e ponto isoelétrico são diferentes para todas elas, foi estudado na nanofiltração de soluções contendo compostos anfotéricos como o ácido iminodiacético e o ácido glutâmico. A presença de NaCl também reduziu a rejeição dos ácidos.

Em 2014, ANTCZAK *et al.* estudaram a nanofiltração de ácido succínico, com a variação de alguns parâmetros como pH e a presença de outros componentes como o ácido cítrico. Foi observada grande sensibilidade dos resultados com as mudanças de pH. O mesmo autor estendeu seu trabalho com a nanofiltração do caldo fermentativo na produção de ácido succínico em escala piloto (ANTCZAK *et al.*, 2019), obtendo até 50% de rejeição do ácido quando as concentrações na alimentação eram baixas (<10 g/L).

Em 2017, os estudos foram estendidos para ácidos com complexidades maiores. AŞCI *et al.* (2017) estudaram a nanofiltração dos ácidos fórmico, glicólico, málico e cítrico. Nesse trabalho, foram estudados os efeitos da pressão de operação, da

concentração do ácido na alimentação, do tipo de membrana e da natureza de diferentes ácidos carboxílicos. Dentre todos os ácidos, o ácido cítrico obteve maiores rejeições (de até 82,60%).

Uma apreciação crítica do balanço das pesquisas publicadas a respeito da nanofiltração em geral permite concluir que tenha potencial como processo pós-fermentação (“downstream processing”) na produção de ácidos carboxílicos. Registrou-se observações e estudos apontando os efeitos da variação de muitas condições operacionais para sistemas usualmente contendo solutos de mesma natureza. Fica evidente a necessidade de uma investigação mais ampla que leve em conta em sistemas multicomponentes, além das variáveis operacionais como pressão e concentração, a influência mútua de solutos neutros e iônicos, e o efeito de pH no transporte de ácidos dicarboxílicos como o succínico em membranas de nanofiltração. Os resultados permitirão ter ideia mais precisa do desempenho do processo em condições mais próximas das que se verificam em sistemas industriais.

### **2.6.2. Modelos Aplicados a Diferentes Sistemas Usando Membranas de Nanofiltração**

Os modelos descritos na seção 2.4.3.1 foram desenvolvidos na tentativa de uma descrição geral da nanofiltração, embora, dependendo do modelo, somente possa ser aplicado para certos tipos de sistemas, sendo mais comuns as soluções com solutos orgânicos neutros e com sais inorgânicos, na maioria das vezes usando somente um soluto na solução. Alguns desses trabalhos são destacados a seguir.

Em 2004, WESOLOWSKA *et al.* fizeram a modelagem do transporte de um sistema ternário multi-iônico (com 8 íons) usando a equação de Nernst-Planck estendida. A modelagem não descreveu os resultados dos testes de forma esperada. Os autores afirmam que a “chave” do sucesso poderia estar na melhoria da descrição dos coeficientes de partição dos íons.

SCHAEP *et al.*, (1999) conseguiu descrever bem as características de diferentes membranas (Polietersulfona, acetato de celulose, polipiperazina amida) na nanofiltração de solutos neutros (glicose e glicerol), e de alguns solutos monovalentes com a aplicação

do modelo DSPM. Contudo, os autores tiveram dificuldades na caracterização quando íons multivalentes como o  $Mg^{2+}$  e de solutos em soluções mistas contendo os íons estavam presentes. Essa observação foi evidenciada com a estimação da carga da membrana usando os dados experimentais de desempenho da nanofiltração dos sais. Por exemplo, para a membrana de acetato de celulose, a estimação da densidade de carga da membrana foi de  $-451,5$  meq/L usando uma solução de  $200$  meq/L de NaCl. Enquanto isso, foi obtido um valor da densidade de carga de  $90,0$  meq/L para uma solução de  $200$  meq/L de  $MgCl_2$  na mesma membrana. Essas diferenças de valores estimados foram associadas a uma provável mudança na carga da membrana provocada com a presença de cátions multivalentes.

O estudo dos mecanismos de transporte foi estendido por BRAEKEN *et al.* (2006) para compostos orgânicos em membranas comerciais poliméricas de nanofiltração baseado na equação de Nernst-Planck estendida. Foram investigados a rafinose, o benzilideno acetona, o triptofano e o ácido mandélico, individualmente e variando o pH. Foi estudada a contribuição da difusão, da convecção e da carga de forma individual no transporte. Foi concluído que tanto o transporte convectivo como o difusivo eram influenciados pela repulsão eletrostática e pela massa molar do soluto. Os solutos não carregados mostraram um leve aumento na difusão e convecção com altos valores de pH, explicado pelo aumento do tamanho do poro devido às repulsões entre os grupos ácidos. Também foi observada a redução na difusão de compostos carregados com maiores valores de pH, devido às repulsões eletrostáticas. De modo geral, a convecção é o mecanismo dominante durante o transporte dos solutos na nanofiltração, mas quando existem as repulsões eletrostáticas, a difusão prevalece.

Nos trabalhos apresentados até este ponto, foram desenvolvidos os modelos de Nernst-Planck estendido e DSPM, que podem ser consideradas simplificações da equação mais fundamental de Maxwell-Stefan. Contudo, descrições da nanofiltração usando a equação de Maxwell-Stefan são bastante limitadas na literatura.

Foram encontrados dois trabalhos na literatura nos quais foi desenvolvida a equação de Maxwell-Stefan para descrever a nanofiltração de sistemas que contêm sais inorgânicos. O mais simples foi desenvolvido por STRAATSMA *et al.* 2002, que aplicou a equação de Maxwell-Stefan em sistemas simples de NaCl,  $Na_2SO_4$ ,  $CaCl_2$  e sistemas ternários contendo os três sais. O trabalho mais recente utilizando a abordagem de Maxwell-Stefan é o reportado por HOSHYARGAR *et al.*, em 2015, que estudaram os

sistemas binários de  $Na_2SO_4/NaCl$  e  $MgCl_2/NaCl$ . Nos dois trabalhos, o modelo de Maxwell-Stefan representou razoavelmente bem os resultados experimentais.

A descrição da nanofiltração em sistemas que vão além do comumente estudados (sistemas multicomponentes, usando íons orgânicos como constantes de dissociação diferentes) tem sido pouco desenvolvida. Porém, existem alguns estudos específicos que merecem destaque.

Um dos primeiros trabalhos nos quais se desenvolveu um modelo que descrevesse o transporte de solutos orgânicos carregados foi feito por TIMMER *et al.*, em 1993. Os autores aplicaram a equação de Nernst-Plank estendida para um sistema de nanofiltração de uma solução contendo ácido láctico. Nesse trabalho, concluiu-se que o modelo representava bem os dados experimentais.

O modelo SEDE foi aplicado por CAVACO MORÃO *et al.* (2008) para a predição da rejeição de cinco íons ( $K^+$ ,  $Cl^-$ ,  $NH_4^{2-}$  e clavulanato), em um meio fermentativo, por uma membrana comercial de nanofiltração, Desal-DK (Osmonics). Foram obtidas boas predições no transporte dos solutos usando este modelo. O maior inconveniente na modelagem foi obter resultados precisos da densidade de carga volumétrica da membrana mediante a técnica do potencial de escoamento nas diferentes soluções.

Uma das modelagens mais recentes realizadas para a descrição do comportamento de membranas de nanofiltração em sistemas contendo ácidos orgânicos foi feita por DEY *et al.* (2012). Os autores introduziram a influência da mudança de pH através da equação de Henderson-Hasselbalch no modelo de DSPM para estudar o transporte de ácido láctico nas membranas comerciais NF2, NF3 e NF20 (Sepro Co, Estados Unidos). Com o modelo, foram determinados parâmetros como o raio do poro, porosidade, espessura e a densidade de carga da membrana em soluções sintéticas de ácido láctico e também no caldo fermentativo. Em geral, conseguiu-se boa representação dos dados experimentais para as soluções sintéticas, ainda a ser melhorada para o caldo fermentativo. No mesmo ano, KIM *et al.* (2012) aplicaram os modelos Spiegler-Kedem e Teorell-Meyer-Sievers para descrever a nanofiltração de lactato de amônio com e sem a presença de  $MgSO_4$ . O modelo aplicado foi uma variação da equação de Nernst-Plank estendida incorporando o equilíbrio de Donnan. A desvantagem nesse trabalho é que o modelo foi obtido a partir de regressões e sem considerar de forma abrangente as contribuições fenomenológicas do processo.

Em 2019, SCHLACKL *et al.* realizaram a modelagem mediante o ajuste do modelo termodinâmico de Spiegler-Kedem no processo de nanofiltração de ácido succínico em fortes condições de alcalinidade. Os resultados mostraram que o modelo se ajustou bem aos dados experimentais, mesmo quando foi utilizado NaOH 5mol/L. Contudo, deve-se ter em conta que modelos termodinâmicos não tem em conta os fenômenos que envolvem no transporte dos solutos nem as características das membranas.

Do levantamento acima realizado, observa-se que embora tenha sido objeto de várias abordagens, a descrição do transporte de moléculas mais complexas, como os ácidos carboxílicos, através de membranas de nanofiltração tem sido pouco desenvolvida, limitando-se a modelos que acabam exigindo simplificações no seu equacionamento, sem considerar as interações soluto-soluto, soluto-membrana, soluto-solvente e solvente-membrana. As diversas contribuições fenomenológicas propostas acabam por ser englobadas em um mesmo coeficiente global, o que acaba sendo fonte de imprecisões na confrontação da modelagem com os resultados experimentais. Fica sugerido então a necessidade de construir um modelo baseado em abordagem mais fundamental, como é a de Maxwell-Stefan para descrever o transporte de ácidos carboxílicos mais complexos.

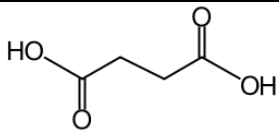
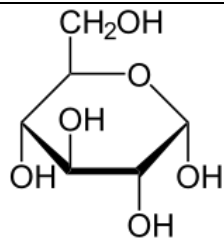
### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.2. Materiais

##### 3.2.1. Soluções Sintéticas

As soluções de alimentação foram preparadas com ácido succínico P.A. (99% pureza, Vetec, Brasil) e água destilada, deionizada e microfiltrada do laboratório de processos de separação de membranas e polímeros (PAM). Foi utilizado hidróxido de sódio P.A. (Vetec, Brasil) para a mudança de pH da solução, quando necessário. Foram também usados glicose (99% pureza, Vetec) e sais inorgânicos, tais como NaCl (99% pureza, Vetec) e MgSO<sub>4</sub> (98% pureza, Vetec). A Tabela 3 mostra as características dos solutos presentes na solução.

**Tabela 3.** Características físico-químicas (\*) dos solutos presentes nas soluções

Composto	Estrutura	Massa molar (g/mol)	Constante de dissociação pK	Coefficiente de difusão a 25°C (10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> /s)	Raio de Stokes
Ácido succínico		118,09	pK <sub>a1</sub> =4,2 pK <sub>a2</sub> =5,6	9,4	0,301
Glicose		180,18	12,46	6,7	0,405
Hidrogênio	H <sup>+</sup>	1,008	--	9,3	1,656E-10
Sódio	Na <sup>+</sup>	22,99	--	1,333	0,183
Cloreto	Cl <sup>-</sup>	35,45	--	2,032	0,120
Magnésio	Mg <sup>2+</sup>	24,31	--	0,706	0,345
Sulfato	SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	96,06	--	1,065	0,229



(\*) Valores das propriedades reportados por (KRISHNA, 1987; WANG *et al.*, 2005); Chemicalize (ChemAxon®).

### 3.2.2. Membranas

Foram usadas três membranas de nanofiltração comerciais, obtidas como cortesia do fabricante Synder® (EUA), cujas especificações se encontram na Tabela 4.

**Tabela 4.** Características nominais das membranas de nanofiltração.

Membrana	Polímero	LRMM (Da)	Permeabilidade (L/m <sup>2</sup> h bar)	Rejeição de lactose <sup>1</sup>	Rejeição de MgSO <sub>4</sub> <sup>2</sup>	Rejeição de NaCl <sup>3</sup>	Rejeição de Glicose <sup>4</sup>
NFD-PI	PA TFC	ND	4,0	ND	ND	ND	51,82%
NFS	PA TFC	100-250	6,1	99.7%	99.5%	50-55%	52,89%
NFX	PA TFC	150-300	3,0	99.0%	99.0%	40.0%	75,31%

<sup>1</sup> Condições de teste: Solução de lactose a 2.000 ppm, pressão de operação 760 kPa, 25° C

<sup>2</sup> Condições de teste: Solução de MgSO<sub>4</sub> a 2.000 ppm, pressão de operação 760 kPa, 25° C

<sup>3</sup> Condições de teste: Solução de NaCl a 2.000 ppm, pressão de operação 760 kPa, 25° C

<sup>4</sup> Condições do teste: Solução de glicose a 3000 ppm, pressão de operação 3000 kPa, 24 ° C

PA TFC: Compósito de filme fino de poliamida

ND: Dados não disponíveis.

A escolha das membranas foi feita baseado nos valores de LRMM. Foram escolhidas membranas cujos valores de LRMM fossem similares à massa molar do ácido succínico, para que em condições onde as interações eletrostáticas fossem nulas o soluto não fosse nem totalmente rejeitado e nem totalmente permeado dificultando a avaliação de outras variáveis que se pretendem estudar.

## 3.3. Métodos

### 3.3.1. Preparo das Soluções

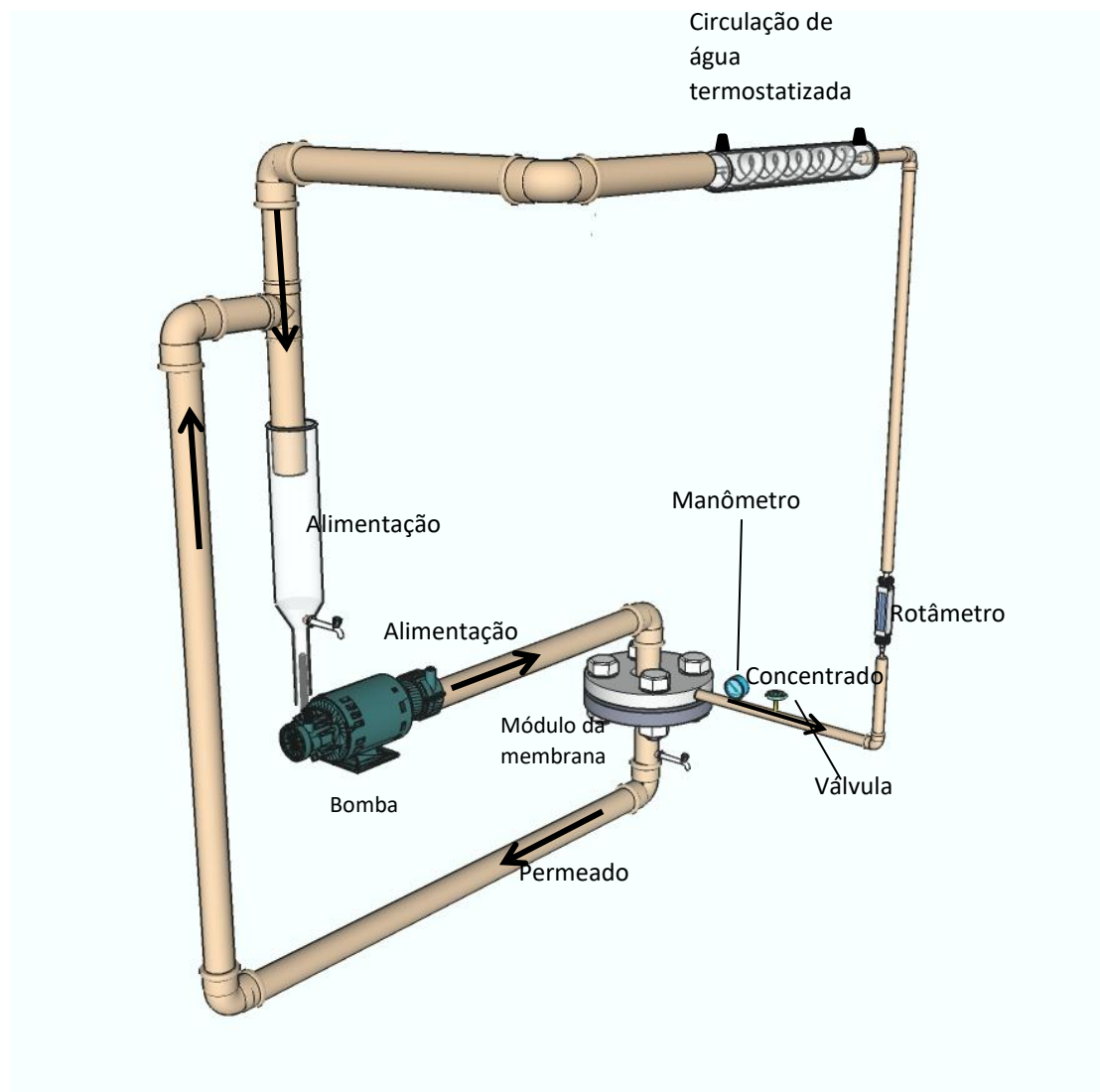
Foram preparadas soluções de ácido succínico com concentrações de 10 g/L, 20 g/L, 30 g/L que são concentrações dentro da faixa encontrada nos caldos fermentativos para a produção de ácido succínico (JIANG *et al.*, 2017). Para a solução ternária contendo

o soluto neutro, ácido succínico e água, foi adicionada a glicose até atingir a concentração requerida e, posteriormente, o ácido succínico. Para a solução ternária contendo soluto carregado (NaCl ou MgSO<sub>4</sub>), foi adicionado o sal até atingir a concentração desejada e, depois, o ácido succínico.

Para os testes visando avaliar a influência do pH, foram usadas soluções de NaOH 5 mol/L e de HCl 1 mol/L para o ajuste requerido.

### **3.3.2. Aparato Experimental**

Os testes de permeação foram realizados em uma unidade experimental projetada, construída e montada conforme esquematizado na Figura 6. A alimentação é transportada mediante uma bomba centrífuga de alta pressão Hydracell para o módulo inox que contém a membrana plana com uma área efetiva de 28,3 cm<sup>2</sup> e a pressão é controlada por uma válvula e medida com um manômetro. Tanto o concentrado como o permeado retornam ao tanque da alimentação a fim de garantir o estado estacionário. A temperatura é mantida constante mediante um banho de água que circula a  $24 \pm 1^\circ\text{C}$ . A amostra da membrana foi a mesma para todos os experimentos. Para a lavagem da membrana, antes de iniciar um novo experimento, foram realizados processos de nanofiltração utilizando água destilada, deionizada e microfiltrada por 10 min na pressão de 10 bar. O número de lavagens era de três, trocando a água para cada procedimento.



**Figura 6.** Montagem experimental da unidade de nanofiltração

### 3.3.3. Condições de Operação

Para cada membrana, foi realizada a sua compactação com água pura a uma pressão de 30 bar até que as vazões do fluxo de permeado medidas fossem constantes. Foram feitos testes de caracterização da permeabilidade hidráulica das membranas usando água destilada, deionizada e microfiltrada para valores de pressão de 5 bar, 10 bar, 15 bar, 20 bar e 30 bar.

Os testes de nanofiltração foram realizados, inicialmente, usando soluções de 20 g/L com diferentes valores de pH. Com base nos resultados, foram escolhidas duas

membranas para continuar com testes nas demais concentrações do ácido (10 g/L e 30 g/L) nos diferentes valores de pH. A membrana NFS apresentou a menor variação de rejeição com o fluxo de permeado para o pH 7,60, o que dificultaria a avaliação da futura modelagem nessas condições. Portanto, foram selecionadas as membranas NFD-PI e NFX para a continuação dos experimentos.

Para verificar a influência da polarização de concentração durante a nanofiltração, foi estudado o efeito da vazão de escoamento variando-se esta de 40 a 70 L/h. Observou-se que a partir de 60 L/h a permeabilidade e a rejeição se mantiveram constantes para as soluções binárias de ácido succínico/água. Escolheu-se operar com vazão de 70 L/h para minimizar a polarização de concentração.

Para verificar a influência do pH, escolheu-se os valores de 2,40, 5,05, e 7,60. Esses valores representam quando o ácido succínico se encontra em sua forma neutra (2,40), quando está totalmente dissociado (7,60), o qual a concentração da espécie monoprotonada é maior (5,05). No caso da membrana NFD-PI e NFX, foram também testados outros pHs intermediários, que foram nos valores 4,15 e 6,65 para concentração de ácido succínico de 20 g/L. Estes valores de pH correspondem a quando 50% das espécies é não dissociada (pH 4,15) e quando 50% das espécies é totalmente dissociada (pH 6,65).

Para os testes com a solução ternária contendo ácido succínico, glicose e água, foram preparadas as soluções de ácido succínico e glicose, variando a concentração de glicose de 10 g/L a 40 g/L para duas concentrações de ácido succínico (10 g/L e 20 g/L). Cada um dos testes foi feito nos três valores de pH mencionados anteriormente.

Para os testes com a solução ternária com ácido succínico, sal e água, foram preparadas soluções de ácido succínico e sal (NaCl ou MgSO<sub>4</sub>), usando uma concentração fixa de sal de 10 g/L para uma concentração de 20 g/L de ácido succínico. Cada teste foi feito nos três valores de pH mencionados anteriormente.

As concentrações de glicose e sal foram escolhidas baseado nas concentrações encontrada nos caldos fermentativos para a produção de ácido succínico (CHOI *et al.*, 2015; LITSANOV *et al.*, 2012)

### **3.4. Métodos Analíticos**

### **3.4.1. Morfologia**

A morfologia das membranas foi examinada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) em instrumento Quanta FEI 200, com fotomicrografias da superfície seletiva e da seção transversal da membrana.

### **3.4.2. Potencial Eletrocinético**

O potencial zeta foi determinado com um analisador eletrocinético SurPASS (Anton Paar, Áustria) baseado no método do potencial de escoamento. São analisadas amostras de membrana plana, onde foi medido o potencial eletrocinético variando o pH de 2 a 10 a fim de se identificar o ponto isoelétrico. Mediante um espaçador entre as duas superfícies de cada membrana, dispostas uma oposta à outra, é formado um canal por onde passa a solução eletrolítica a uma determinada pressão aplicada. Inicialmente, as análises foram feitas usando uma solução eletrolítica de KCl 10mmol/L usando HCl 0,1 M e NaOH 0,1 mol/L como soluções de titulação. O potencial zeta foi calculado usando a equação de Smoluchowski (Equação 52).

A medição do potencial eletrocinético também foi realizada para determinar o comportamento de adsorção dos solutos na membrana. Mediante a utilização do mesmo equipamento, foram medidos os valores de potencial zeta variando a concentração de ácido succínico na solução, tendo como solução inicial KCl 10mM. Para a variação da concentração do soluto na solução eletrolítica, foi usado um agente titulante contendo ácido succínico (40 g/L) com pH igual a 2,40 ou 7,60.

### **3.4.3. Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)**

Amostras das membranas, sem uso e previamente dessecadas, foram caracterizadas por espectroscopia de infravermelho (FT-IR/ATR) com o objetivo de determinar o material de fabricação utilizando o espectrômetro da marca Perkin Elmer, modelo Spectrum 100. A região analisada foi de 700 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , utilizando 16 varreduras para cada amostra que foram colocadas sobre o cristal apenas do lado onde se encontra a camada seletiva.

#### **3.4.4. Hidrofobicidade**

Para a avaliação da hidrofobicidade das membranas, foram realizadas medições de ângulo de contato usando o Goniômetro OCA15EC (Dataphysics). Na temperatura ambiente, 5  $\mu$ L de água eram depositadas sobre a superfície da membrana com uma seringa micrométrica. As imagens da gota foram registradas por uma câmera e devidamente processadas para a quantificação.

#### **3.4.5. Viscosidade**

Foi medida a viscosidade dinâmica de soluções com ácido succínico (10 g/L, 20 g/L, 30 g/L) e glicose (10 g/L e 40 g/L) nos pHs 2,40, 5,05 e 7,60. A medição foi realizada utilizando um viscosímetro rotacional da Anton Paar, modelo SVM 3000. O método para a medição consiste no Princípio de Couette, no qual o fluido é depositado no espaço entre um tubo rotacional externo e um cilindro interno.

#### **3.4.6. Concentração de ácido succínico e glicose**

As análises de LC foram feitas para a determinação da concentração de ácido succínico nas soluções de alimentação e permeado nos testes de nanofiltração.

As análises foram realizadas no sistema 1290 Infinity Binary LC System, da Agilent com as seguintes condições:

Bomba e Injetor: 1290 Infinity Binary Pump e 1290 Infinity LC Injector HTC/HTS (Agilent)

Detector: Arranjo de diodos (DAD) Infinity Agilent 1290

Tempo de corrida: 4 minutos

Sistema de Aquisição de dados: Agilent MassHunter Workstation

Fase estacionária: coluna SUPELCOSIL™ LC-18 5 $\mu$ m 15 cm x 4,6 mm

Temperatura da coluna: 40 °C

Vazão da fase móvel: 1 mL/min

Volume de injeção: 10  $\mu$ L

Fase Móvel: Solução de ácido ortofosfórico 5 mM

As amostras eram diluídas quando era necessário caso a concentração estimada fosse superior à permitida pelo detector. Foi feita uma calibração da solução de ácido succínico para cada diferente pH utilizado nos testes.

Devido a que o uso da coluna SUPELCOSIL™ LC-18 não era adequada para a determinação da concentração de ácido succínico e glicose nas soluções ternárias, foram realizadas análises HPLC (Agilent 1200) com as seguintes condições:

Bomba: bomba isocrática Agilent 1200

Detector: Arranjo de diodos (DAD) Infinity Agilent 1200 e Refraction Index (IR) Agilent 1200

Tempo de corrida: 15 minutos

Sistema de Aquisição de dados: Agilent ChemStation

Fase estacionária: coluna Aminex HPX-87H Column da Bio-Rad®

Temperatura da coluna: 25 °C

Vazão da fase móvel: 0.5 mL/min

Volume de injeção: 10 µL

Fase Móvel: Solução de ácido sulfúrico 5 mM

### **3.4.7. Condutância Elétrica**

A medição da condutância elétrica foi feita para as soluções que continham os sais inorgânicos mediante o uso de um condutivímetro Quimis modelo Q485M.

Foi feita uma calibração de soluções de NaCl, MgSO<sub>4</sub> e ácido succínico em diferentes concentrações.

### **3.4.8. Modelagem**

Foi usado o modelo de Maxwell-Stefan para descrever o transporte de ácido succínico através da membrana de nanofiltração (Equação 25):

$$-\frac{d\mu_i}{dy} - V_{m,i} \frac{dP}{dy} - z_i F \frac{d\phi}{dy} = \sum_{j=1}^n (x_j \zeta_{i,j} (u_i - u_j))$$

$\zeta_{i,j}$ : Coeficiente de fricção difusivo

$x_j$ : fração molar da espécie  $j$

$(u_i - u_j)$ : diferença da velocidade difusiva

Uma rotina computacional contendo todos os parâmetros necessários, o equacionamento e a sua resolução foi implementada em Matlab® (MathWorks®, Estados Unidos), para a determinação dos fluxos de permeado e rejeições de ácido succínico, tendo como entrada de parâmetros a concentração na alimentação, o pH da alimentação, a pressão de operação e a temperatura.

Com a variação do pH, o ácido succínico estará presente em diferentes espécies, sendo que o fluxo da espécie  $i$ ,  $N_i$  é (equação 47):

$$N_i = u_i c_i = u_i x_i c$$

Então a equação de Maxwell-Stefan pode ser expressa da seguinte maneira (KRISHNA; WESSELINGH, 1997):

$$\left(-\frac{d\mu_i}{dy} - V_{m,i} \frac{dP}{dy} - z_i F \frac{d\phi}{dy}\right) c x_i = \sum_{j \neq i} \xi_{i,j} (x_j N_i - x_i N_j) + \xi_{i,M} N_i \quad (55)$$

Isolando o fluxo de permeado de cada espécie, obtemos a expressão que permite obter o fluxo de cada espécie ( $N_i$ ) e, com isso, a rejeição ( $R_i$ ):

$$N_i = \frac{\frac{c x_i}{\delta} (-RT \Delta a_i - V_{m,i} \Delta P - z_i F \Delta \psi_{perm}) + x_i \sum_j \xi_{i,j} N_{j,temp}}{\sum_j \xi_{i,j} x_j} \quad (56)$$

$$R_i = \left(1 - \frac{c_{i,p}}{c_{i,f}}\right) * 100 \quad (57)$$

Na solução sendo submetida à nanofiltração, tem-se as seguintes espécies:

- (1) Água
- (2) Succinato diprotonado
- (3) Succinato monoprotonado
- (4) Ácido succínico deprotonado



(5) Próton

(6) Glicose

A modelagem foi realizada considerando os solutos como simples esferas e desconsiderando possíveis variações de geometrias. Outros parâmetros utilizados no modelo foram a viscosidade do solvente, e as difusividades do soluto em água (BARGEMAN *et al.*, 2005; VAN DER WIELEN *et al.*, 1997):

$$\eta = 0.0011 \text{ Pa s}$$

$$D_{3,W} = 8.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$$

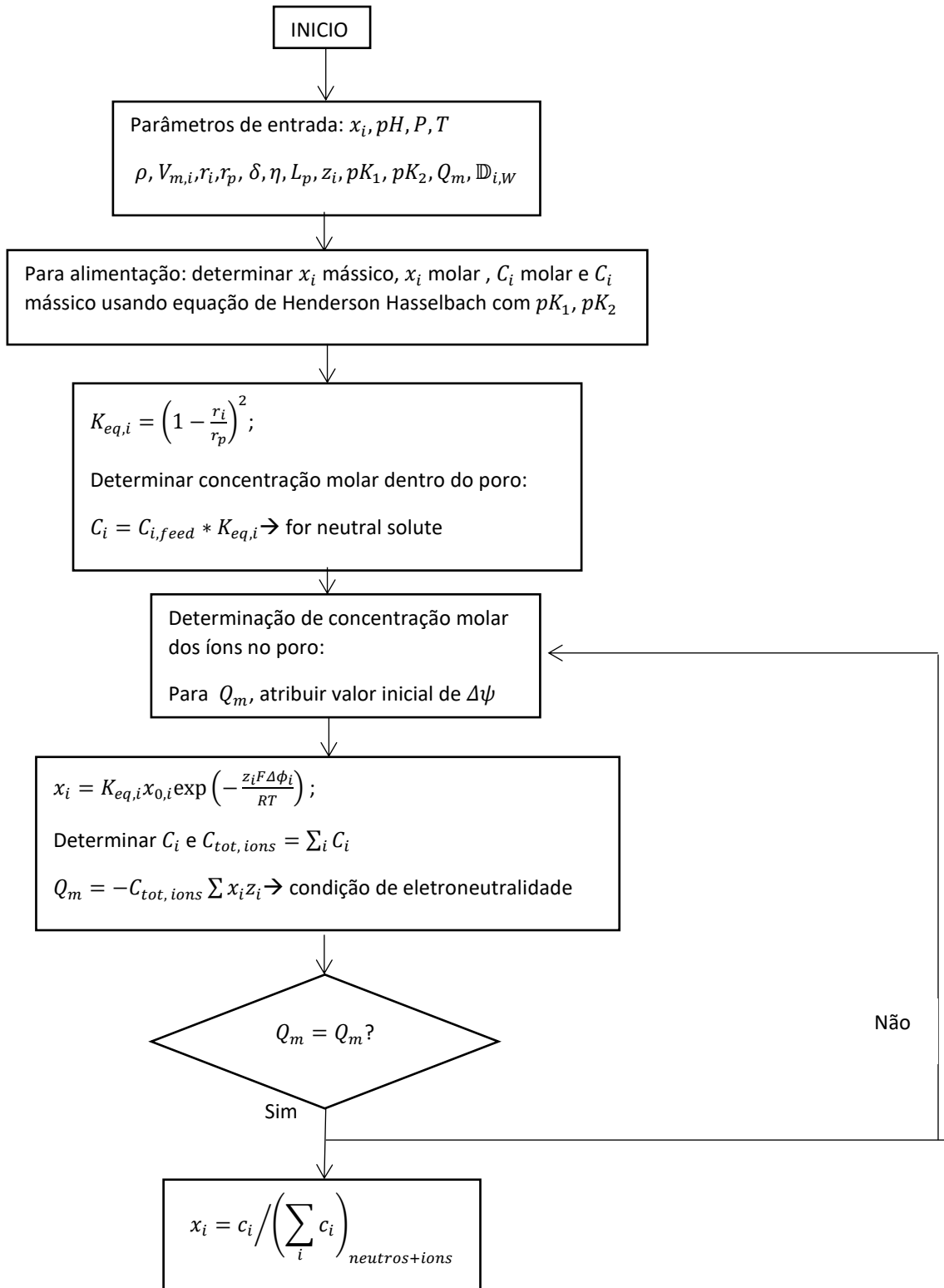
$$D_{4,W} = 8.12 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s} \text{ (5\% menor que a difusividade do ácido succínico não dissociado)}$$

(VAN DER WIELEN *et al.*, 1997)

No desenvolvimento do modelo foram feitas as seguintes considerações:

- Solutos possuem formato esférico;
- Os poros nas membranas são cilíndricos.
- A viscosidade se mantém constante frente a variações de concentração e pH, equivalente à da água a 25 °C;
- Não há mudança no valor da constante dielétrica da água dentro dos poros;
- A carga da membrana permanece constante frente a variações de pH;
- Não se consideram efeitos de solvatação nem eletroviscoso;
- Não há polarização de concentração.

O diagrama de blocos montado para a modelagem do processo é o seguinte:



Cálculo de coeficientes de fricção (Wesselingh e Krishna,1990):

$$\zeta_{i,W} = \frac{RT}{D_{i,W}} \rightarrow \text{coeficientes de fricção difusivos entre as espécies e água}$$

$$\zeta_{i,j} = \sqrt{\zeta_{j,W}\zeta_{i,W}} \rightarrow \text{coeficientes de fricção difusivos entre solutos neutros}$$

$$\zeta_{i,j} = 8.6 * 10^{-13} \zeta_{j,W}\zeta_{i,W} \frac{|z_i z_j|^{1.95}}{I_x^{0.55}} \rightarrow \text{coeficientes de fricção difusivos entre espécies carregadas}$$

$$\zeta_V = \frac{\eta}{c_{tot}B} \rightarrow \text{coeficiente de fricção viscosa}$$

$$\zeta_{i,M} = \zeta_{i,W} \left( \left( 1 - \frac{r_{s,i}}{r_p} \right)^{-2,2} - 1 \right) \rightarrow \text{coeficientes de fricção difusivos entre a membrana e as espécies}$$

$$\xi_{i,M} = \frac{\zeta_{i,M}\zeta_V}{\zeta_V + \sum_{k=1}^n (x_k \zeta_{k,M})} \rightarrow \text{Coeficiente de fricção global entre a membrana e as espécies}$$

Atribuir valor inicial

$$x_{i,permeado}$$

$$\gamma_{i,alimentação} = -Z_{ion}^2 \frac{A\sqrt{I_{x,alimentação}}}{1+b\sqrt{I_{x,alimentação}}} \quad (\text{Debye- Hückel})$$

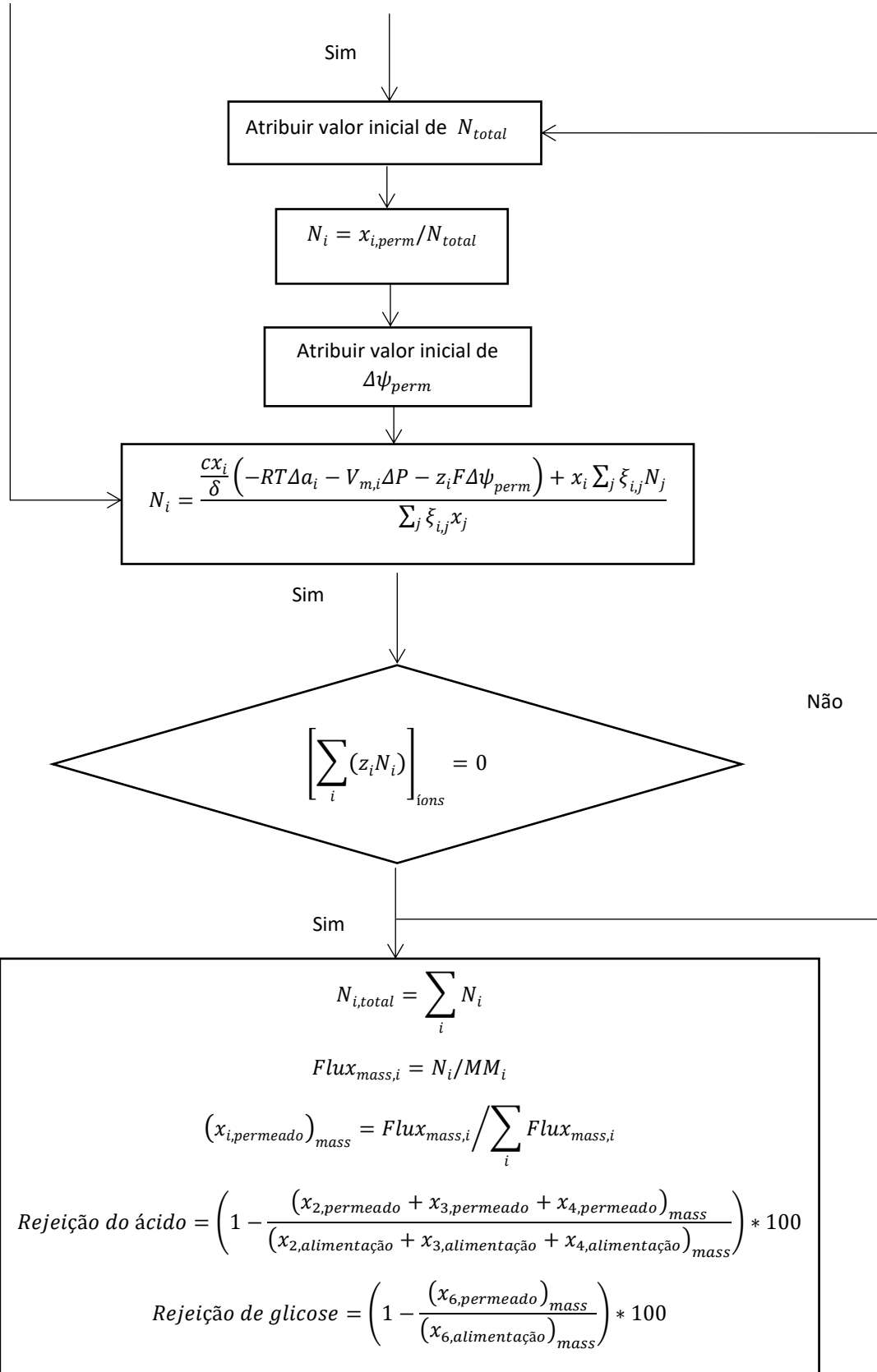
$$\gamma_{i,perm} = -Z_{ion}^2 \frac{A\sqrt{I_{x,perm}}}{1+b\sqrt{I_{x,perm}}}$$

$$a_i = x_i \ln \gamma_i$$

$$RT * \ln \Delta a_i + V_{m,i} \Delta P > 0$$

Não

Sim



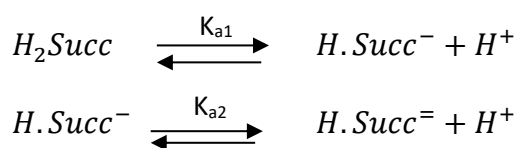
**Figura 7.** Diagrama de blocos da modelagem da nanofiltração de soluções contendo ácido succínico usando modelo de Maxwell-Stefan

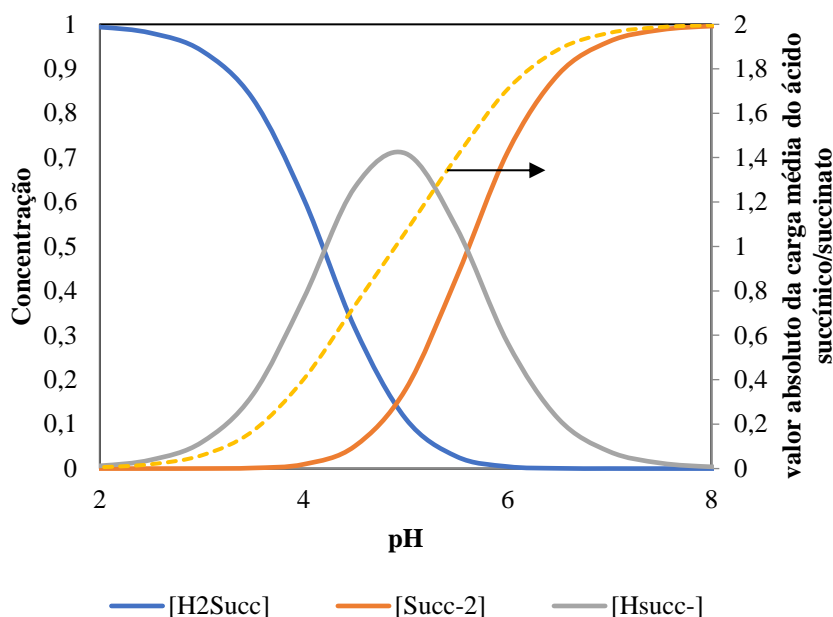
## 4. RESULTADOS

Os resultados desta investigação serão apresentados na sequência descrita a seguir. Inicialmente, serão apresentados e discutidos os resultados relacionados à caracterização das membranas de nanofiltração e das soluções sintéticas. Logo após, serão mostrados os resultados correspondentes ao desempenho da nanofiltração usando apenas água na alimentação. Depois, serão mostrados e discutidos os resultados dos experimentos de nanofiltração em sistema binário ácido succínico/água. Em seguida, serão discutidos os resultados correspondentes ao desempenho da nanofiltração em soluções ternárias água/ácido succínico/glicose e água/ácido succínico/sal (NaCl ou MgSO<sub>4</sub>). Finalmente, serão mostrados os resultados correspondentes à modelagem da nanofiltração de soluções de ácido succínico usando a equação de Maxwell-Stefan e a respectiva comparação com os resultados experimentais.

### 4.1. Especiação do ácido succínico

Para a análise dos resultados usando como soluto ácido succínico, foi necessária a determinação da especiação do ácido com a variação do pH mediante o equacionamento de Henderson Hasselbalch (Equações 53,54 e 55) obtendo a Figura 8, tendo em conta que as reações que estão ocorrendo são:





**Figura 8.** Curva de especificação do ácido succínico

Na Figura 8, os valores do eixo da carga absoluta da solução são obtidos a partir dos dados de especificação, sendo que o valor de 0 corresponde a quando 100% das moléculas não se encontram dissociadas e um valor de 2 a quando 100% das moléculas estão dissociadas.

Baseado na especificação do ácido succínico da Figura 8, foram escolhidos para as investigações do seu transporte em membranas valores de pHs onde a totalidade do ácido estivesse com carga neutra, onde houvesse uma carga negativa intermediária, e onde 99% do ácido estivesse dissociado, com uma carga negativa alta. Os pHs usados foram 2,40 (natural sem adição de NaOH), 5,05 e 7,60.

Por outro lado, foi determinada a pressão osmótica (ideal) gerada pela própria especificação do soluto com a seguinte equação:

$$\pi = icRT \quad (58)$$

Onde  $\pi$  é a pressão osmótica da solução,  $i$  é o fator de Van't Hoff,  $c$  é a concentração em molaridade,  $R$  é a constante universal dos gases e  $T$  é a temperatura absoluta.

A constante de Van't Hoff para o ácido succínico foi determinada da seguinte maneira:

$$i = [H_2Succ] * 1 + [H.Succ^-] * 2 + [H.Succ^{=}] * 3 \quad (59)$$

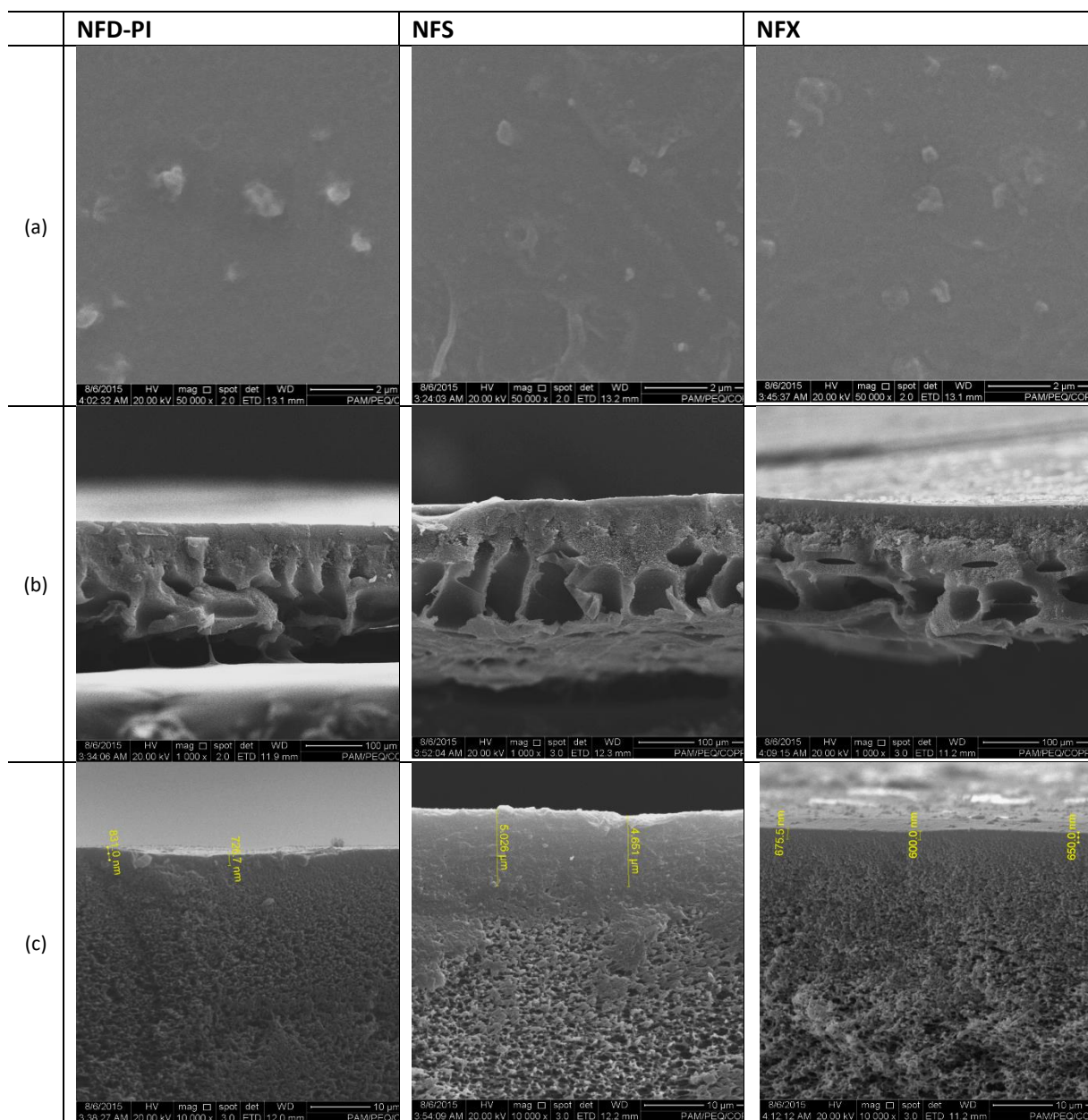
A Tabela 5 mostra os valores de pressão osmótica ideal estimados para cada solução de alimentação usada nos testes usando solução simples de ácido succínico.

**Tabela 5.** Valores de pressão osmótica (bar) para as diferentes concentrações de ácido succínico e pHs na alimentação.

pH	Pressão osmótica (bar)		
	10g/L	20 g/L	30 g/L
2,40	2,1	4,7	6,4
5,05	4,3	8,7	13,0
7,60	6,3	12,5	18,8

#### 4.2. Caracterização Morfológica das Membranas

As membranas comerciais NFD-PI, NFS e NFX de poliamida (thin film composite) foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As fotomicrografias obtidas estão apresentadas na Figura 9.



**Figura 9.** Microscopia eletrônica de varredura das membranas NFD-PI, NFS e NFX. (a) Superfície 50.000x; (b) seção transversal 1.000x; (c) seção transversal 10.000x

Observa-se que as superfícies de todas as membranas estão isentas de poros na superfície. Não é possível observar os poros mesmo com uma resolução de 50.000 vezes. É esperado observar isto nas membranas de nanofiltração já que os poros têm dimensões na faixa de 1 nm a 50 nm (HABERT *et al.*, 2006), o que dificilmente é detectável por MEV. A seção transversal das membranas mostra que todas as membranas apresentam morfologia anisotrópica, com uma superfície seletiva sobre um suporte poroso empregado para fornecer resistência mecânica à membrana. Mesmo sendo possível



enxergar uma camada superficial em cada membrana com espessura entre 600 e 4.000 nm, não é possível concluir que essa seja a espessura efetiva da camada seletiva da membrana. Segundo dados do fabricante, a camada seletiva das membranas foi obtida pelo processo de polimerização interfacial, o que levaria a uma camada seletiva de aproximadamente 200 nm ou menos (XU *et al.*, 2013a), o que não pode ser apreciado nas fotografias.

### 4.3. Hidrofobicidade

Foram feitas análises de ângulo de contato nas três membranas usando água purificada por osmose inversa obtendo os resultados da Tabela 6.

**Tabela 6.** Ângulo de contato das membranas testadas

Membrana	Ângulo de Contato
NFD-PI	43,2°
NFX	48,0°
NFS	21,7°

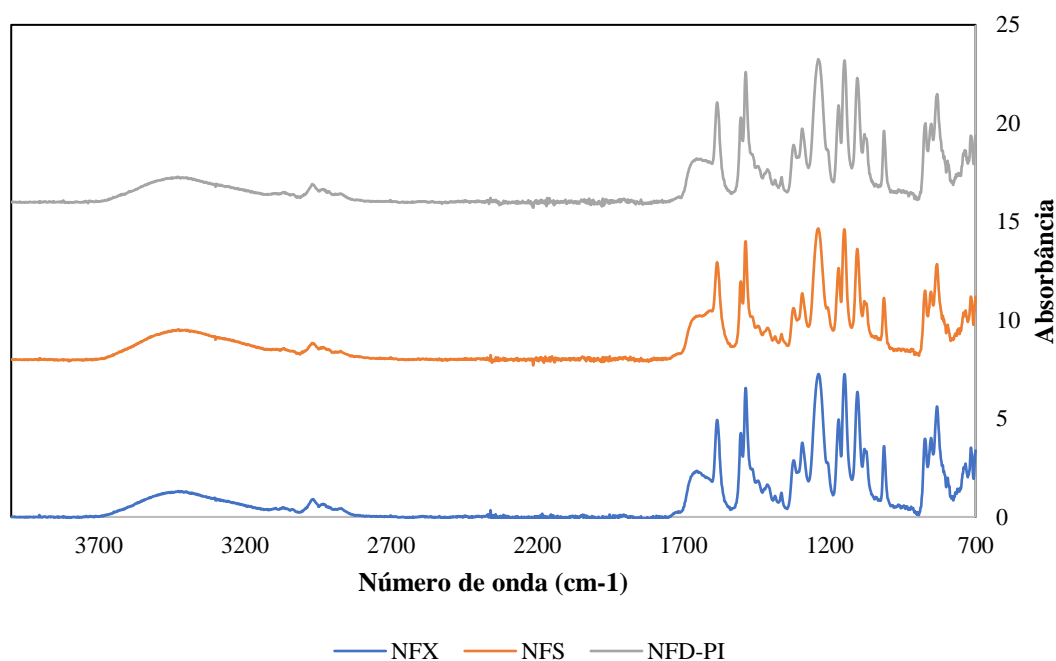
Observa-se que todas as membranas têm um ângulo de contato menor que 90°, significando que todas as membranas são hidrofílicas. A membrana NFS mostrou-se ser uma membrana com uma grande hidrofiliçidade, em comparação com outras membranas comerciais de nanofiltração que existem no mercado, onde são encontrados ângulos de contato a partir de 30° (GEENS *et al.*, 2004; MÄNTTÄRI *et al.*, 2006; ROUDMAN e DIGIANO, 2000).

### 4.4. Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

Os resultados FTIR das três membranas se encontram na Figura 10. Como se observa no gráfico, todas as três membranas apresentam quase o mesmo espectro no infravermelho, o que sugere que todas três tem o mesmo polímero na sua superfície. Contudo, para a membrana NFS a magnitude das bandas entre os números de onda 1500 a 700  $\text{cm}^{-1}$  foi levemente menor do que nas outras duas membranas. Os picos que se encontram dentro dessa faixa correspondem às vibrações dos grupos encontrados na polisulfona, polímero usado como camada base para a polimerização interfacial e criação

da camada de poliamida. Essa polisulfona contém grupos aromáticos evidenciados nos números de onda da região  $1625-1430\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde às vibrações pela flexão por alongamento dos grupos aromáticos. A vibração da deformação simétrica ( $\delta_s$ ) das ligações C-H dos grupos  $=C(\text{CH}_3)_2$  foi observada nos dois picos médios na faixa de  $1385-1365\text{ cm}^{-1}$ . O grupo arilo-O-arilo tem como característica de um pico forte em aproximadamente  $1250\text{ cm}^{-1}$  que está associada à vibração do alongamento assimétrico do C-O-C. A vibração do alongamento assimétrico ( $\nu_{as}$ ) do grupo  $\text{SO}_2$  pode ser observada na faixa de  $1350-1280\text{ cm}^{-1}$  e do alongamento simétrico ( $\nu_s$ ) na região de  $1180-1145\text{ cm}^{-1}$ . A banda que se encontra na região de  $830\text{ cm}^{-1}$  é resultado da deformação do hidrogênio fora do plano em fase dos para-substitutos dos grupos fenil (KWON e LECKIE 2006).

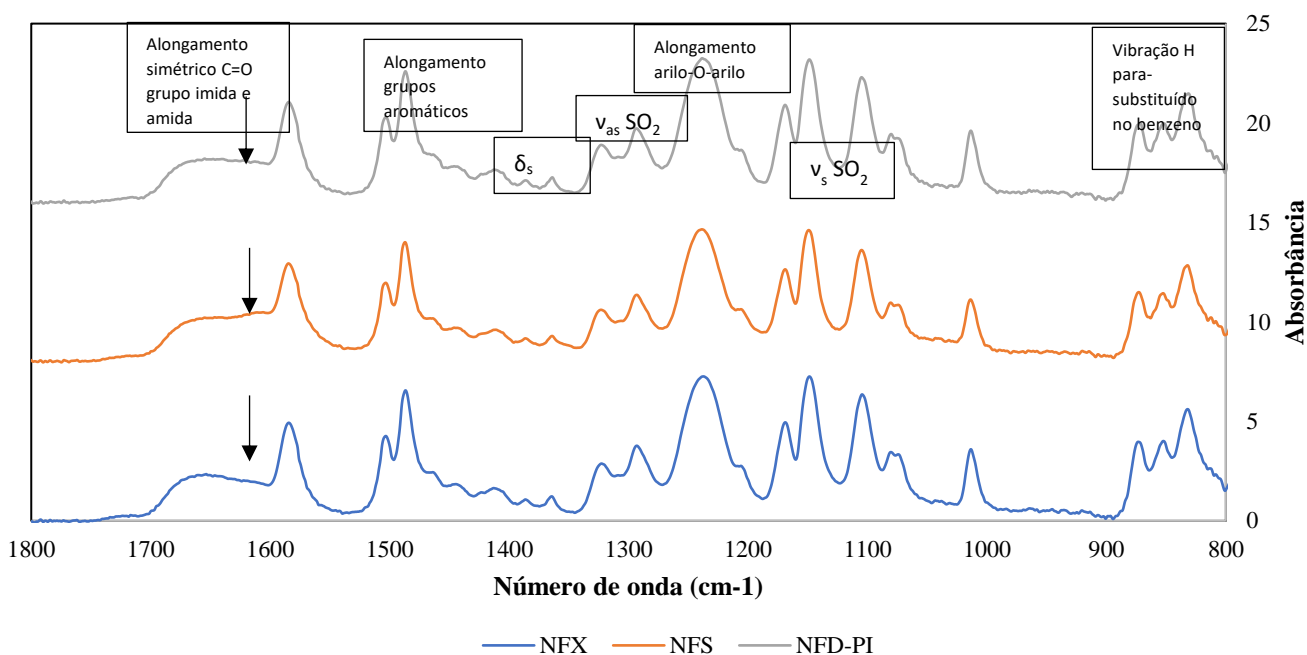
A fim de poder analisar os resultados, os dados foram divididos em duas faixas de número de onda. A primeira faixa corresponde ao número de onda que compreende entre  $800\text{ a }1800\text{ cm}^{-1}$  e de  $2700\text{ a }3700\text{ cm}^{-1}$  (Figura 11a).



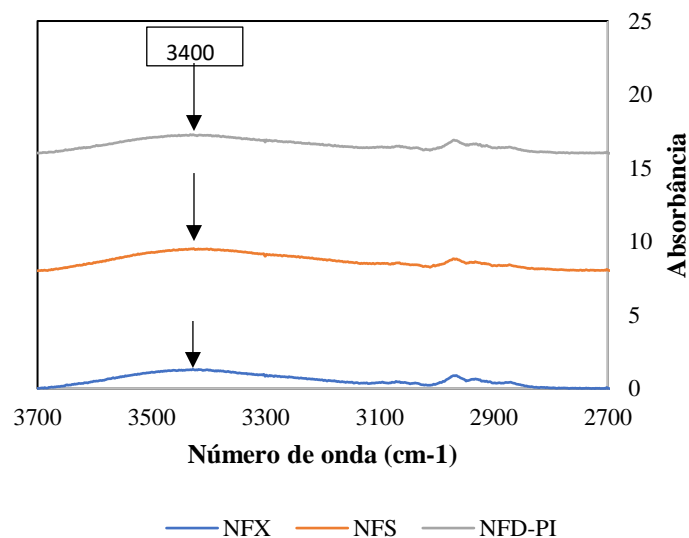
**Figura 10.** Espectrometria FTIR das membranas NFX, NFS e NFD-PI

O espectro mostrado na Figura 11a corresponde a conteúdo de polisulfona com picos característicos de poliamida, o que é coerente com os dados do fabricante, que afirma que as membranas têm uma camada superficial de poliamida obtida a partir de um processo de polimerização interfacial. Baseado nos estudos feitos por TANG *et al.*

(2009), a presença do pico no número de onda entre 1720 e 1630  $\text{cm}^{-1}$ , indicado na seta da Figura 11 a, corresponde ao alongamento simétrico do grupo C=O do grupo imida e amida I, característico de um grupo mais específico de poliamida classificada como poli(piperazinamida) semi-aromática, cuja estrutura se encontra na Figura 12 (TANG *et al.* 2009; FANG e DENG 2014). Observa-se também que esse pico correspondente à membrana NFS é maior em magnitude do que nas outras duas membranas, indicando a presença de mais grupos funcionais imida e amida, o que faz com que a superfície desta seja mais hidrofílica, sendo coerente com os resultados de ângulo de contato mostrados na Tabela 6.



(a)

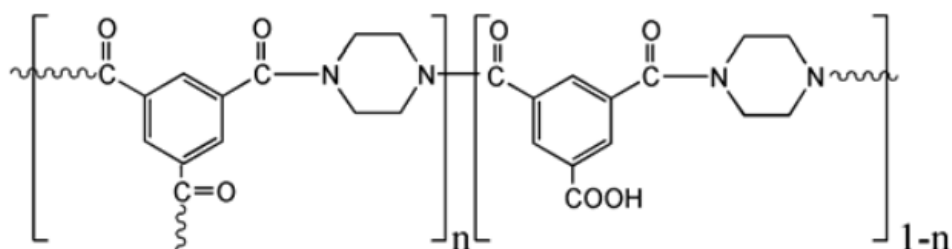


(b)

**Figura 8.** Espectro FTIR das membranas para (a) número de onda entre 1800 e 800  $\text{cm}^{-1}$  e (b) 3700 e 2700  $\text{cm}^{-1}$

A Figura 11b, que mostra o espectro na faixa de número de onda dentre 3700 a 2700  $\text{cm}^{-1}$  também contém uma banda larga característico de uma estrutura semi-aromática no número de onda 3400  $\text{cm}^{-1}$ .

Em relação à estrutura da poliamida totalmente aromatizada, a poliamida semi-aromatizada apresenta uma menor rejeição de sais que o faz ideal para as membranas de nanofiltração em relação às membranas de osmose inversa.

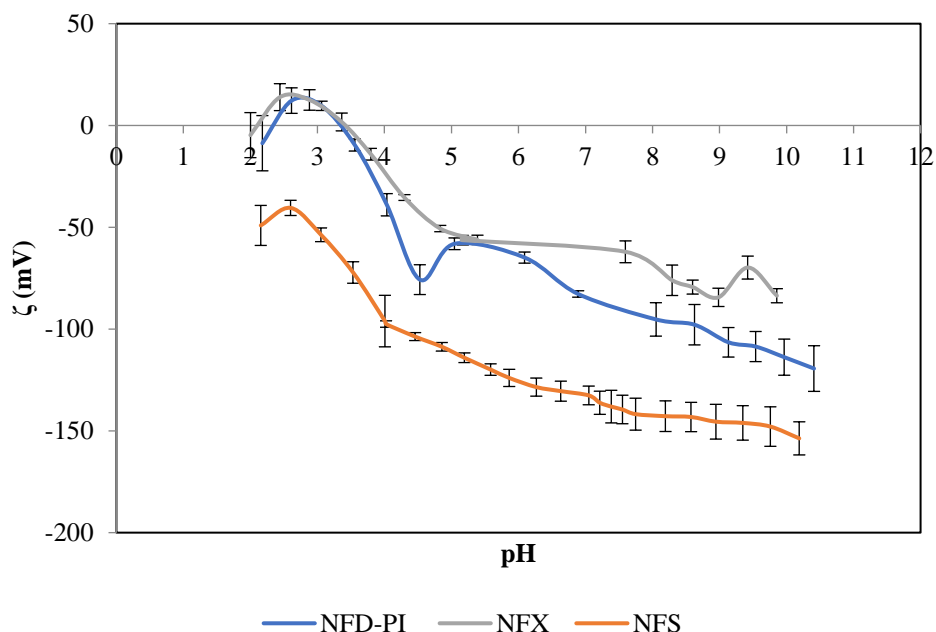


**Figura 9.** Poli(piperazinamida) feita a partir de polimerização interfacial

#### 4.5. Potencial Zeta ( $\zeta$ )

#### 4.5.1. Determinação do ponto isoelétrico

O potencial eletrocinético foi medido para cada membrana com o objetivo de se avaliar a variação de suas cargas superficiais com o pH. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 13.



**Figura 10.** Potencial zeta das membranas NFD-PI, NFS e NFX em relação ao pH usando uma solução eletrolítica de KCl 10mM.

Segundo os resultados da Figura 13, a membrana NFD-PI apresenta propriedades elétricas similares à membrana NFX já que o ponto isoelétrico é aproximadamente 4. Nos pHs de 2,40 e 7,60, as duas membranas apresentam valores de  $\zeta$  aproximadamente iguais, sendo que para pH 2,40 a membrana é positiva e para 7,60 é consideravelmente negativa. Diferente dessas duas membranas, a membrana NFS revela-se negativa dentro da faixa de pH analisada.

Basicamente, pelos dados do fabricante e pelos resultados de FTIR, a superfície das membranas utilizadas é de poli(piperazinamida), que é uma poliamida (PA) resultante de uma polimerização interfacial. Nesse polímero, há a existência de grupos carboxílicos e grupos imida na sua superfície. A carga positiva nos pHs abaixo do ponto isoelétrico ocorre como consequência da protonação dos grupos amina ( $R_3-N$  a  $R_3NH^+$ ), e a carga

negativa nos pHs acima do ponto isoelétrico é devida à deprotonação dos grupos carboxílicos (COOH a COO<sup>-</sup>) (CHILDRESS e ELIMELECH, 2000).

Deve-se levar em conta que, conforme o explicado na seção 2.5, os valores de  $\zeta$  podem mudar com modificações de algumas variáveis como concentração e natureza do soluto. Como durante os experimentos foram usadas concentrações relativamente elevadas e um soluto adicional se comparado às concentrações das soluções usadas para a medição do  $\zeta$  das membranas, é bem provável que os valores de  $\zeta$  possam ser afetados.

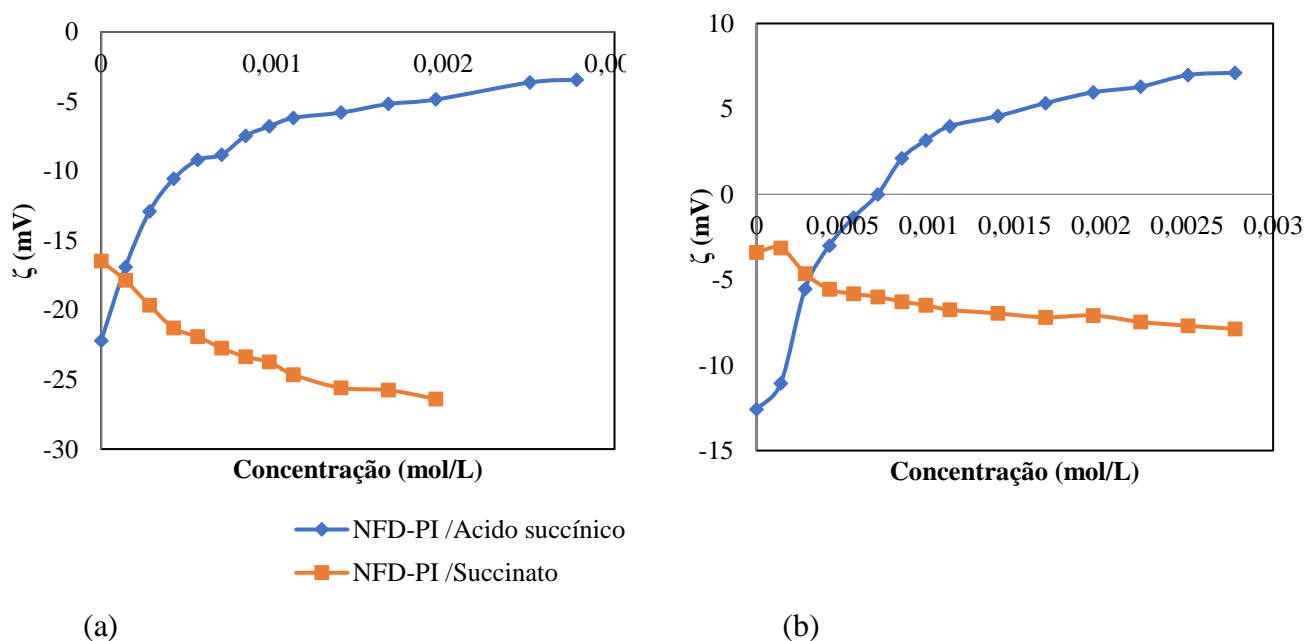
#### 4.5.2. Adsorção

Os valores de  $\zeta$  podem mudar com modificações de algumas variáveis como concentração e natureza do soluto. Estas moléculas formam uma nova camada na interface gerando, assim, uma mudança na química e na carga da superfície e, portanto, no  $\zeta$ . (LUXBACHER, 2014). Por esses motivos, foram determinados os valores de  $\zeta$  variando a concentração, permitindo informação com respeito à adsorção dos solutos na membrana conforme explicado na Seção 2.4.1. Para determinar a adsorção nas duas membranas, foram usados como solutos tanto da espécie neutra (agente titulante ácido succínico 20 g/L pH 2,40) do ácido succínico, como dos succinatos (agente titulante ácido succínico 20 g/L pH 7,60 (Figura 14).

Segundo BANDINI *et al.*(2005), existem alguns principais fatores que intervêm na adsorção de solutos em membranas anfotéricas como o caso das membranas de poliamida. Principalmente, a adsorção pode ser ocasionada devido à presença dos terminais carregados que, quando submersos numa solução, se levam a cabo ligações de contra-íons nesses terminais. Por outro lado, existe a adsorção sobre os terminais hidrofóbicos que também são encontrados nesse tipo de membranas, devido à presença de grupos alquila ou aromáticos intercalados entre os grupos hidrofílicos. Apesar desses grupos hidrofóbicos não serem importantes no desempenho da rejeição do soluto, foi observada que a adsorção física de íons sobre esses grupos é significativa em comparação com os grupos hidrofílicos.

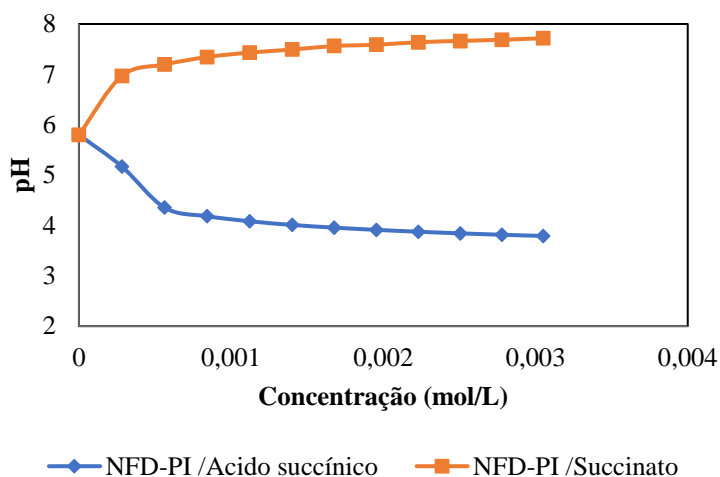
Então, analisando as Figuras 14a e 14b, os resultados do comportamento de mudança de  $\zeta$  foi similar nas duas membranas quando a concentração da solução variava. Tanto para a membrana NFD-PI e NFX houve um aumento do  $\zeta$  quando foi adicionado o ácido succínico de pH 2,40, e houve uma diminuição no valor na adição de succinatos da

solução de pH 7,60. A diferença entre o valor do  $\zeta$  na concentração final e inicial dão informação qualitativa de quanto a membrana consegue adsorver. Assim, para as duas membranas, a diferença de  $\zeta$  entre a concentração final e inicial é maior para a solução de ácido succínico que para o succinato. Para o caso da adição do agente titulante de ácido succínico no pH 2,40, o pH da solução final testada tem drástica queda do pH 5,8 a o pH 4,3, depois varia pouco até chegar no pH 3,7 numa maior faixa de concentração (Figura 15). Se tomarmos uma média de pH de 4 para essa faixa onde acontece a menor mudança de pH, podemos observar, segundo a Figura 8, que aproximadamente 50% do ácido se encontra como ácido não dissociado, e o outro 50% encontra-se como succinato monoprotonado. Enquanto isso, pelo menos nas concentrações iniciais, a membrana se encontra negativa, ou seja, com alguns terminais carboxílicos dissociados ( $-\text{COO}^-$ ). Na medida que aumenta a concentração do ácido no meio, existe uma maior existência de hidrogênio ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) proveniente dos succinatos monoprotonados, os quais neutralizam os terminais carbóximo dissociados. Isso leva ao aumento no valor do  $\zeta$  até chegar a valores positivos como no caso da membrana NFX (Figura 14b). A razão mais plausível para que a membrana NFX tenha revelado valores positivos de  $\zeta$  é que a membrana possui uma menor concentração superficial de grupos carboxílicos.



**Figura 11.** Adsorção do ácido succínico e succinatos na membrana (a)NFD-PI e (b) NFX em termos da variação do  $\zeta$  de acordo com a variação da concentração.

Para o caso da avaliação da adsorção usando como agente titulante succinatos 20 g/L no pH 7,60, observou-se uma mudança do  $\zeta$  na variação de concentração, ou seja, pode-se afirmar que houve adsorção, porém, foi de menor magnitude do que usando ácido succínico, devido à presença de forças repulsivas entre o íon e a membrana. O estudo de adsorção foi necessário para caracterizar melhor a ação de um entre vários fatores da solução que influenciam no transporte de solutos através da membrana.

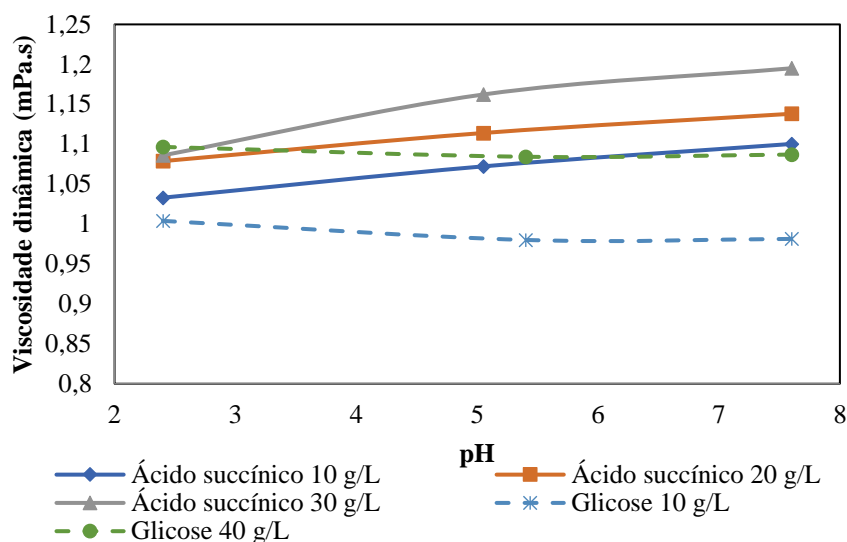


**Figura 12.** Variação do pH da solução em relação à sua concentração de ácido succínico e succinato

#### 4.6. Viscosidade das soluções

Sabe-se que o transporte do soluto no solvente através da membrana está fortemente ligado com a viscosidade da solução, de acordo com a contribuição convectiva observada na equação de Maxwell Stefan (Equação 25), sabendo-se também que o aumento da concentração de solutos, como ácido succínico e glicose, leva inevitavelmente ao incremento da viscosidade. A Figura 16, mostra a variação da viscosidade tanto para ácido succínico como para glicose com o pH e a concentração.





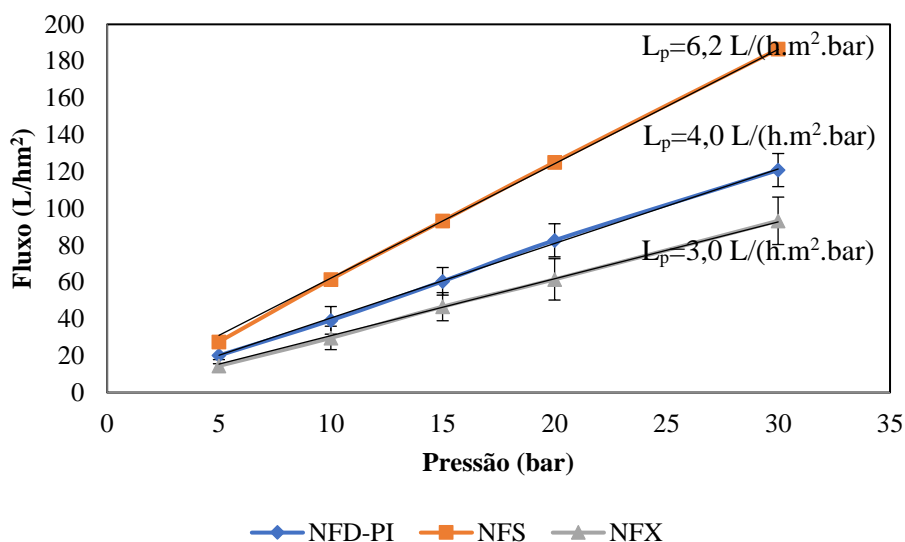
**Figura 13.** Variação da viscosidade dinâmica de soluções de ácido succínico e glicose com a concentração e pH

Na Figura 16, observa-se que a viscosidade aumenta tanto com a concentração como com o pH da solução, tendo um aumento de até 22% em relação à água pura, e um aumento de até 15% em cada concentração para cada um dos pHs. O aumento da viscosidade também aumenta com a adição de glicose, mas este não mostra nenhuma alteração com a variação do pH.

## 4.7. Testes de Permeabilidade Hidráulica

### 4.7.1. Testes de permeabilidade hidráulica com água pura

Inicialmente, foram medidas as permeabilidades hidráulicas para cada membrana, onde a magnitude corresponde à inclinação da regressão linear dos valores experimentais feitos com água pura (Figura 17).



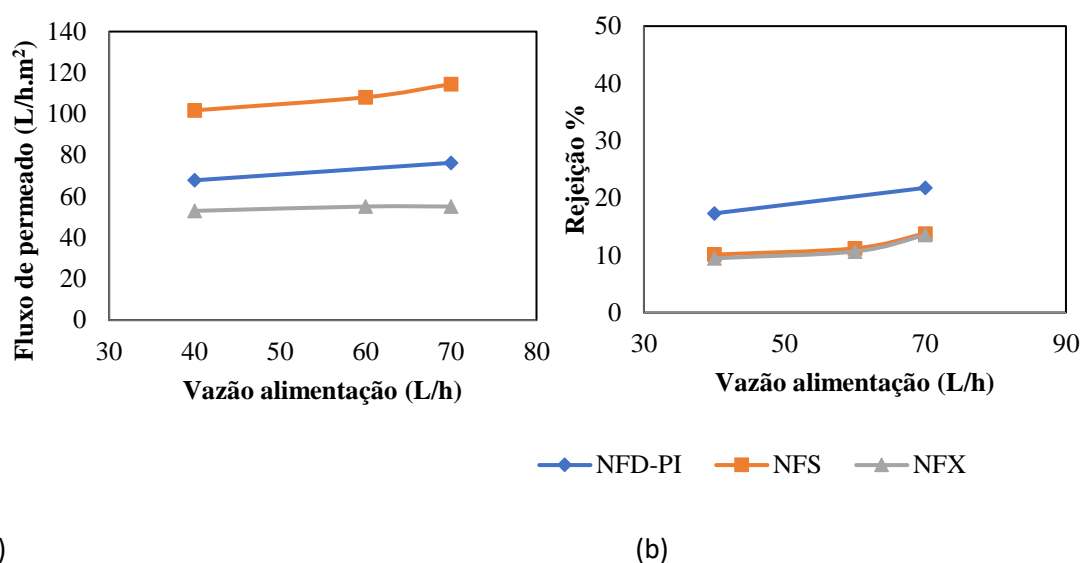
**Figura 14.** Permeabilidade hidráulica  $L_p$  para cada membrana

A permeabilidade é maior para a membrana NFS do que para as outras membranas. A explicação óbvia seria o maior tamanho médio de poro dessa membrana com relação às demais. Contudo, o fabricante afirma que o limite de retenção da membrana NFX é superior ao da membrana NFS conforme a Tabela 4. Assim, deve haver outra razão para que a maior permeabilidade da membrana NFS esteja sendo detectada, como diferenças na espessura da camada seletiva, na resistência ao transporte no suporte poroso ou na hidroflicidade na membrana. A hidroflicidade da membrana é um fator extremamente importante para a permeabilidade da água além do tamanho do poro (XU *et al.*, 2013b). Como foi mencionado anteriormente na seção 4.2., o ângulo de contato da membrana NFS apresenta um valor bem menor, aproximadamente de  $20^\circ$ , o que a torna extremamente hidroflica, devido à maior concentração poli(piperazinamida) na sua superfície, com foi observado nos espectros FTIR (Figura 13).

#### 4.7.2. Desempenho das membranas de nanofiltração com soluções de ácido succínico

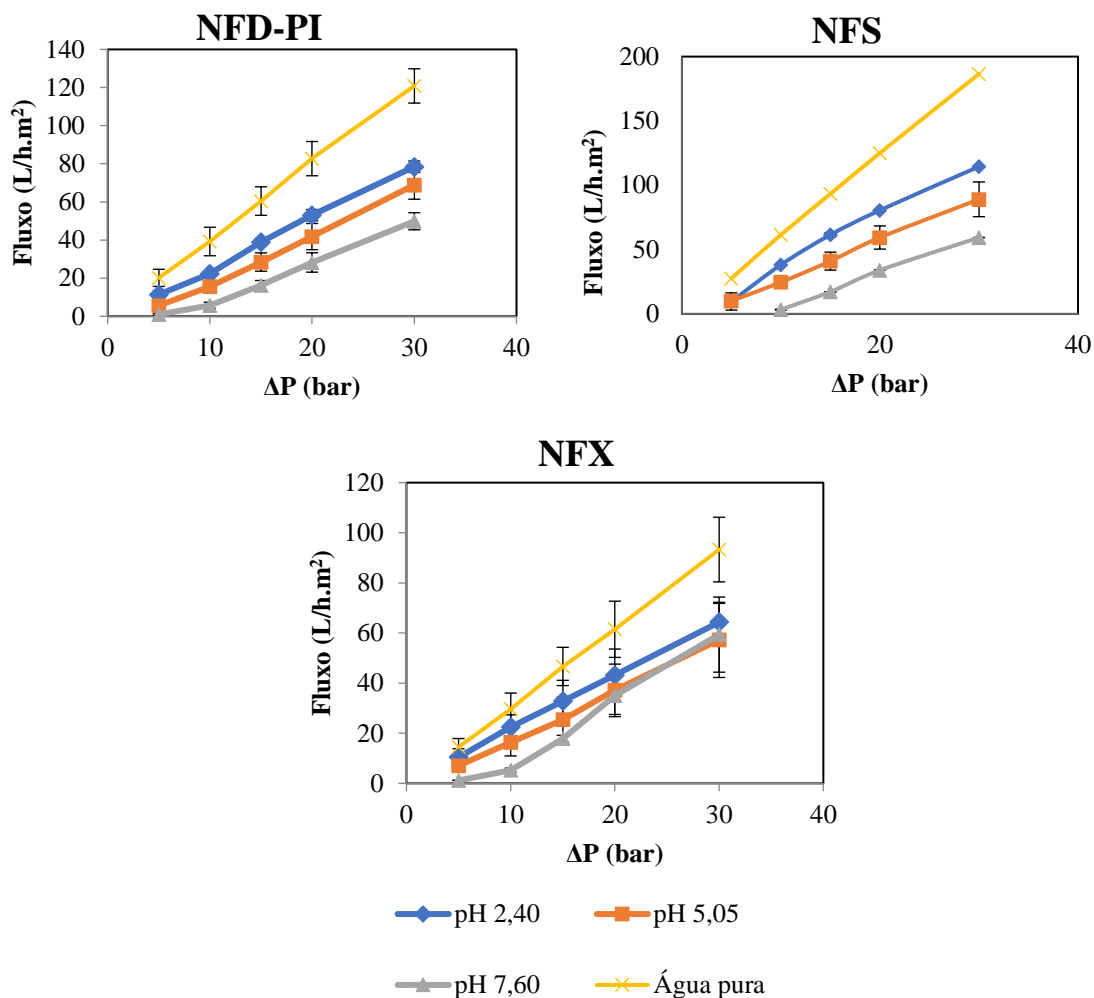
Os resultados de verificação da presença de polarização de concentração se encontram na Figura 18, e se observa que tanto o fluxo como a rejeição tendem a ser constante na faixa de 40 L/h até 70 L/h (capacidade máxima da bomba). Os valores de rejeição e fluxo são levemente maiores em 70 L/h se comparados com os valores de 40 L/h, isso significa que a presença de polarização de concentração na vazão de 70 L/h é

desprezível, e por isso os demais experimentos foram realizados nessa vazão de escoamento.



**Figura 15.** Influência da vazão de alimentação no (a) fluxo de permeado e (b) rejeição para a solução de alimentação de ácido succínico 20 g/L na pressão de 30 bar pH 2,40

Os resultados da Figura 19 mostram o fluxo de permeado para cada membrana dependendo da pressão de operação exercida. Para todas as membranas observa-se que o fluxo de permeado diminui com a adição do ácido succínico se compararmos com o fluxo de permeado de água pura, e que por outro lado, também se observa uma diminuição quando o pH da solução aumenta. Este comportamento é esperado devido ao aumento da pressão osmótica da solução, tanto com a adição do ácido como no incremento do pH que leva ao aumento do número de espécies na solução. O aumento da pressão osmótica leva à diminuição da diferença de pressão efetiva  $\Delta P - \Delta \pi$ , e por tanto da força motriz, reduzindo o fluxo de permeado.



**Figura 16.** Influência da pressão de operação no fluxo de permeado para diferentes valores de pH nas membranas NFD-PI, NFS e NFX (Ácido succínico 20 g/L)

A diminuição da pressão efetiva  $\Delta P - \Delta \pi$  pode ser observada na Tabela 7. Os valores de diferença de pressão osmótica  $\pi$  do permeado são calculados com a equação de Van't Hoff mostrada na equação 58. Teoricamente, quando  $\Delta P - \Delta \pi$  tem um valor positivo existe uma transferência da água desde a alimentação para o permeado, mas quando  $\Delta P - \Delta \pi$  é negativo deve acontecer o contrário e, portanto, não deve ter existência do fluxo de permeado. Isso pode ser observado nos resultados de pH 7,60 para a membrana NFS na pressão de operação 5 bar, onde a diferença de pressão osmótica supera a pressão manométrica de operação que não foi possível a obtenção do fluxo de permeado. Contudo, existem casos em que foi possível verificar um fluxo de permeado

mesmo com  $\Delta P - \Delta \pi$  negativo. Isso pode ser atribuído à não idealidade da solução e a não linearidade da equação de Van't Hoff para a estimativa da pressão osmótica.

**Tabela 5.** Valores de diferença de pressão efetiva  $\Delta P - \Delta \pi$  para todos os testes nos diferentes pHs, pressões de operação e membranas

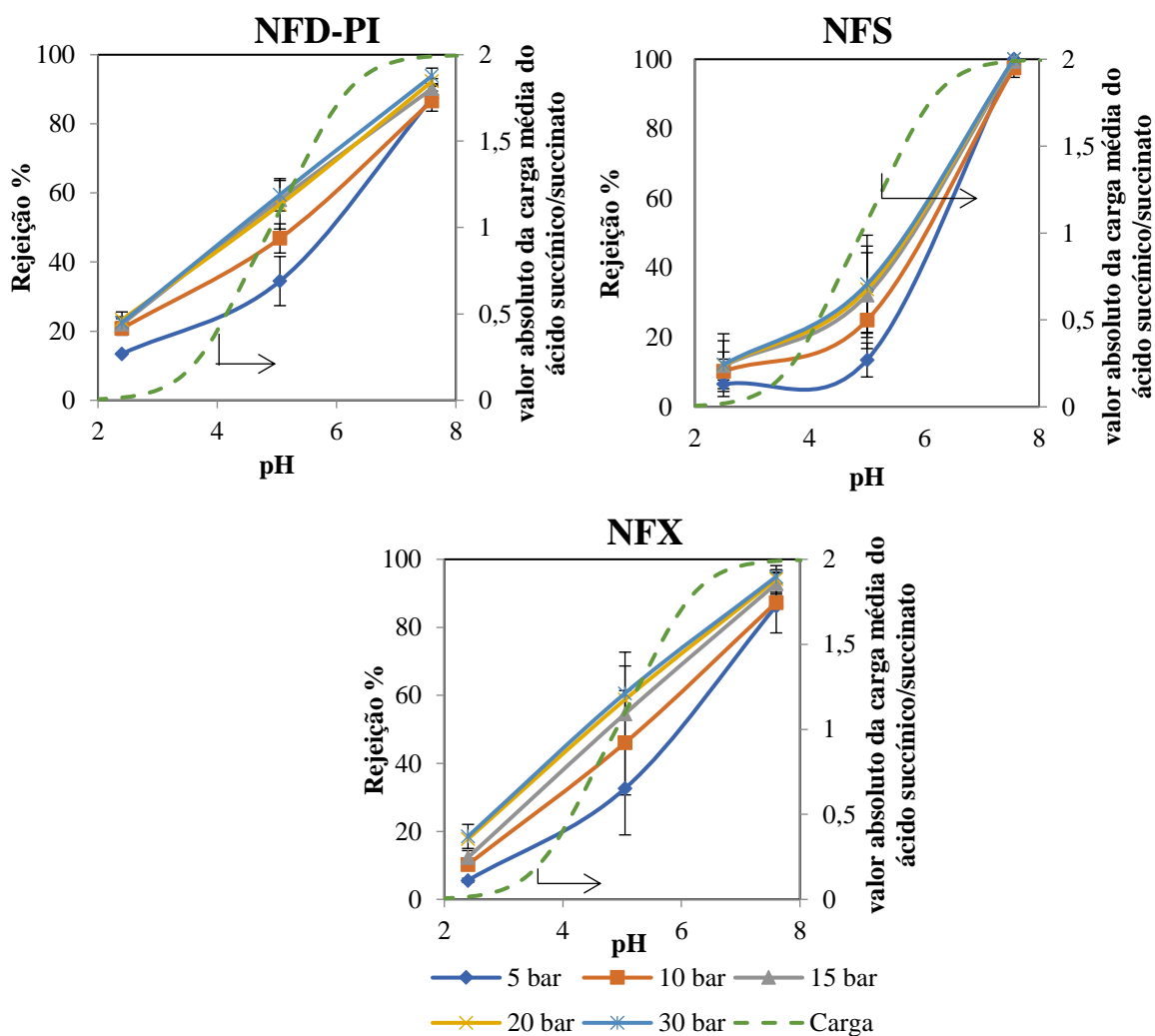
pH	Pressão (bar)	NFD-PI			NFS			NFX		
		Concentração permeado (g/L)	$\pi$ permeado (bar)	$\Delta P - \Delta \pi$ (bar)	Concentração permeado (g/L)	$\pi$ permeado (bar)	$\Delta P - \Delta \pi$ (bar)	Concentração permeado (g/L)	$\pi$ permeado (bar)	$\Delta P - \Delta \pi$ (bar)
2,40	5	17,72	3,76	4,50	18,41	3,94	4,66	18,96	4,04	5,22
	10	16,21	3,47	9,24	17,46	3,72	9,44	17,95	3,82	10,06
	15	15,77	3,37	14,13	17,08	3,64	14,48	17,82	3,8	14,97
	20	15,20	3,25	19,03	16,32	3,48	19,47	16,45	3,51	19,55
	30	15,40	3,28	29,06	16,60	3,54	29,47	16,80	3,58	29,52
5,05	5	13,65	5,91	2,30	16,62	7,2	3,945	15,41	6,68	2,72
	10	10,86	4,71	6,10	13,86	6,01	7,95	12,96	5,62	6,74
	15	7,55	3,27	9,60	11,85	5,14	12,33	11,17	4,84	11,00
	20	8,60	3,73	15,12	11,48	4,98	17,15	10,21	4,43	15,52
	30	7,84	3,4	24,79	10,95	4,75	27,06	9,01	3,91	25,35
7,60	5	2,52	1,58	-0,79				2,74	1,72	-7,52
	10	2,63	1,65	4,28	0,12	0,08	2,94	1,27	0,8	-2,52
	15	1,44	0,9	8,53	0,19	0,12	7,71	0,99	0,62	2,48
	20	1,07	0,67	13,30	0,00	0	12,63	0,60	0,38	7,48
	30	0,68	0,43	23,06	0,00	0	22,63	0,73	0,46	17,48

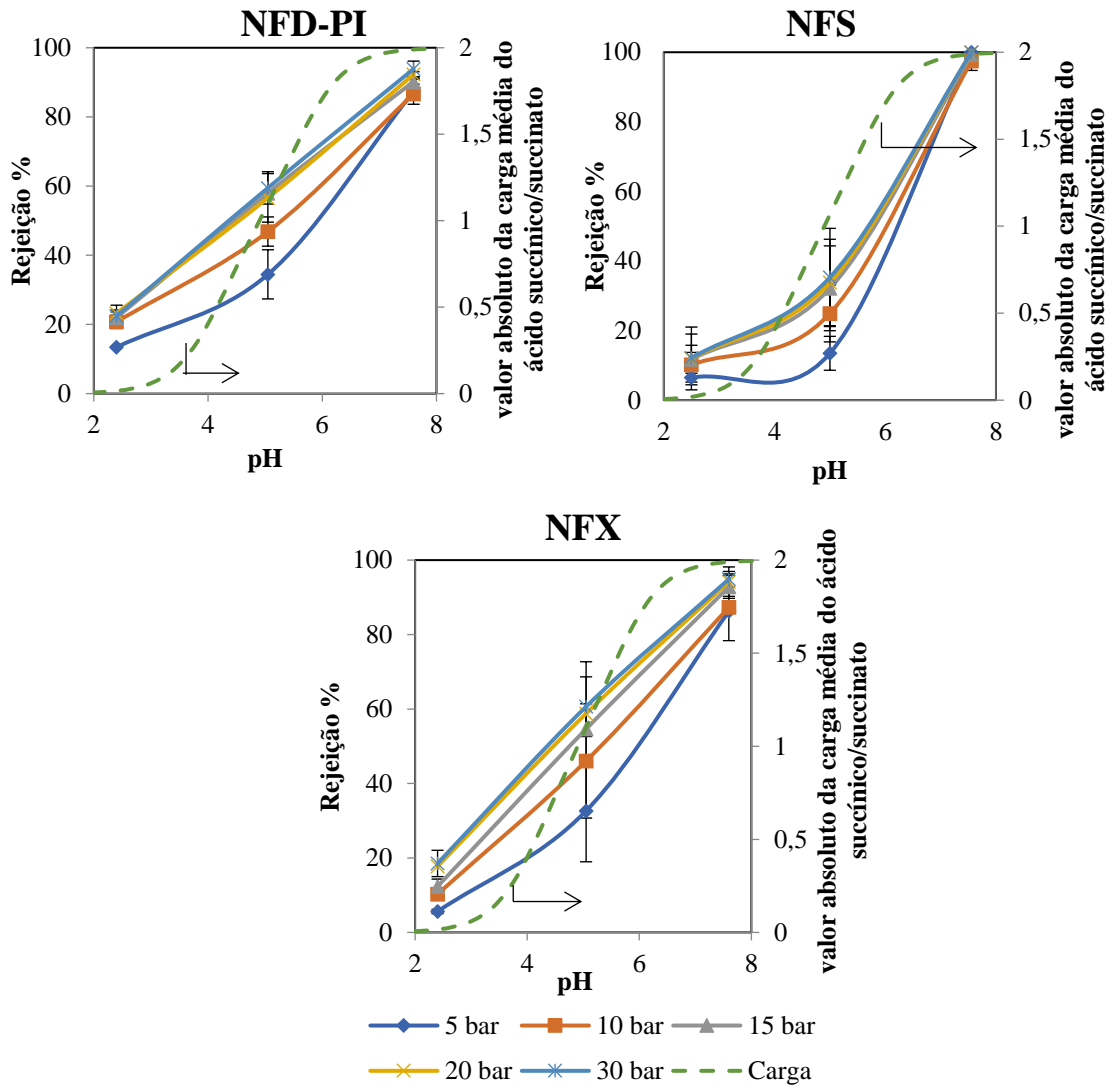
A Tabela 8 mostra os valores de permeabilidade da membrana usando a solução de ácido succínico que foi determinada com o coeficiente angular da regressão linear feita aos valores de fluxo de permeado e diferença de pressão. Nos resultados, mesmo com os testes sendo conduzidos com uma vazão de circulação que minimiza a polarização de concentração, houve uma diminuição da permeabilidade em todos os casos em comparação com a permeabilidade de água pura, e igualmente quando o pH é incrementado. Pode-se inferir então que existem outros fenômenos que envolvem a permeação do fluido através da membrana como o aumento da viscosidade devido à existência do soluto e a adsorção do soluto da membrana, criando outra resistência ao transporte do solvente. Segundo dados da literatura (NATIONAL RESEARCH COUNCIL, 1929), para uma solução de apenas 2 g/L de ácido succínico, já haveria um

aumento da viscosidade em 12%. Por isso, foram determinadas e analisadas as viscosidades das soluções, conforme discutido na Seção 4.5.

**Tabela 6.** Influência do pH nas permeabilidades de soluções de ácido succínico a 20 g/L em diferentes pHs.

pH	$L_p$ (L/(m <sup>2</sup> .h.bar))		
	NFD-PI	NFS	NFX
2,40	2,84	4,01	2,35
5,05	2,82	3,46	2,76
7,60	2,14	2,59	2,15

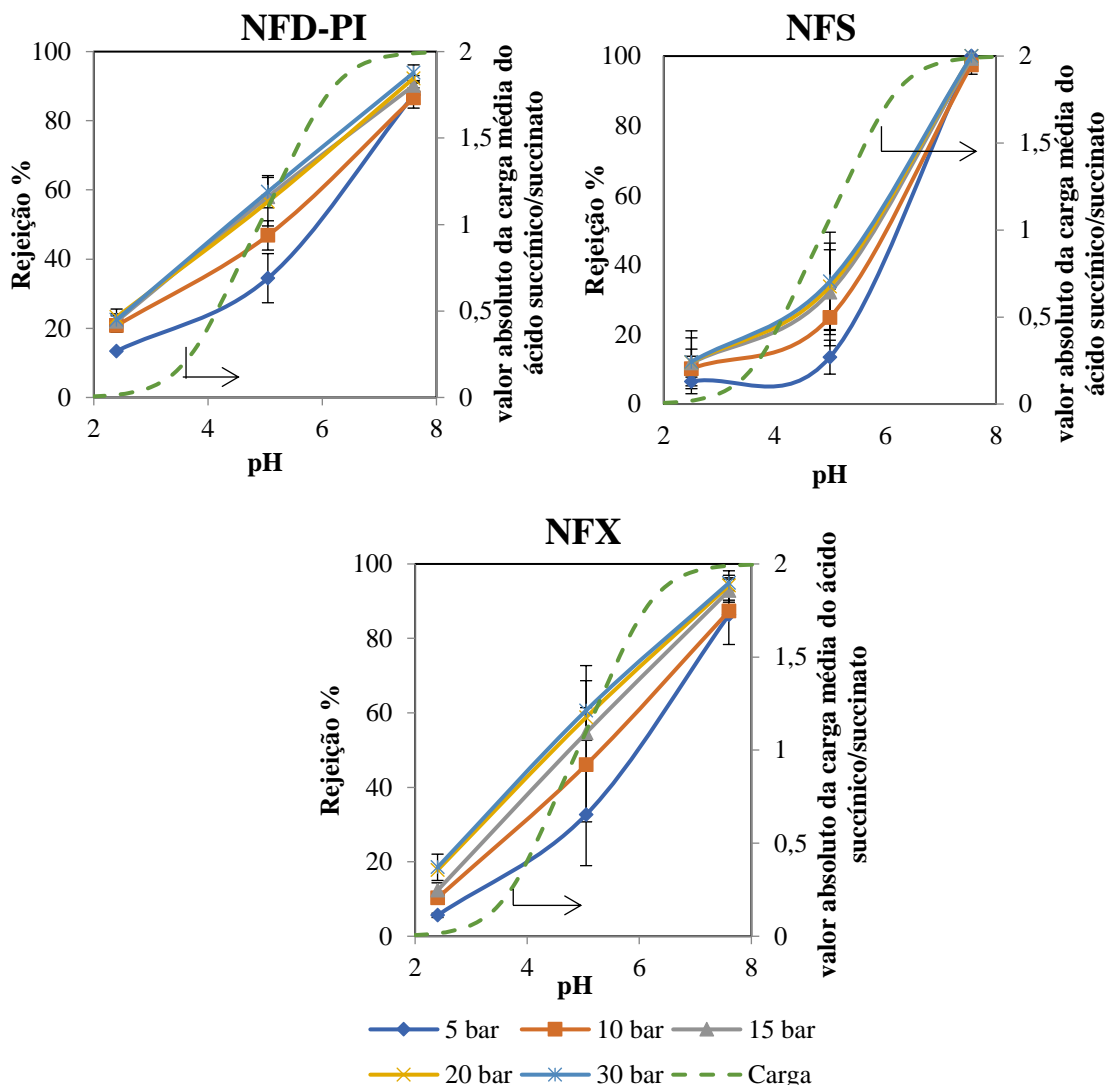




**Figura 17.** Influência do pH na rejeição de ácido succínico em diferentes pressões de operação nas membranas NFD-PI, NFS e NFX (Concentração ácido succínico 20g/L). Linha descontínua: valor absoluto da carga média do ácido succínico/succinato

A Figura 20 mostra os resultados de rejeição do ácido succínico em relação ao pH. Observa-se que para todas as membranas, a rejeição do ácido succínico depende fortemente do pH, variando numa faixa de 10% a quase 100%. Esta rejeição aumenta com o pH. Quando o pH das soluções é baixo, o ácido está não-dissociado e a carga é neutra. Assim, o único mecanismo de rejeição das moléculas é a exclusão estérica, ou seja, as moléculas são retidas pelo seu tamanho. Para todas as membranas e em todas as diferentes pressões aplicadas, os valores de rejeição foram inferiores a 20%, o que indica que mais de 80% do ácido succínico permeia através da membrana. Quando o pH das soluções é alto ( $\text{pH} > 7$ ), o ácido está desprotonado e sua carga líquida pode chegar a -2, bem como as membranas apresentam cargas superficiais negativas. Deste modo, além da exclusão

por tamanho, a exclusão eletrostática é responsável por reter boa parte do soluto. Todos os testes apresentaram rejeições próximas a 100% para o ácido nestas condições.



**Figura 17.** Influência do pH na rejeição de ácido succínico em diferentes pressões de operação nas membranas NFD-PI, NFS e NFX (Concentração ácido succínico 20g/L). Linha descontínua: valor absoluto da carga média do ácido succínico/succinato

Para as membranas NFD-PI e NFX, que têm um ponto isoelétrico similar (no pH 4 aproximadamente), o comportamento descrito acima é o observado. O aumento da rejeição acontece porque a solução vai ficando cada vez mais com carga negativa na medida em que o soluto se dissocia com o aumento do pH e que a membrana também adquire carga negativa conforme os resultados obtidos de  $\zeta$ . A repulsão eletrostática passa a agir também como fator de exclusão do soluto. Tendo em conta que o mecanismo de exclusão do soluto em pH 2,40 se deve apenas ao impedimento estérico, as baixas



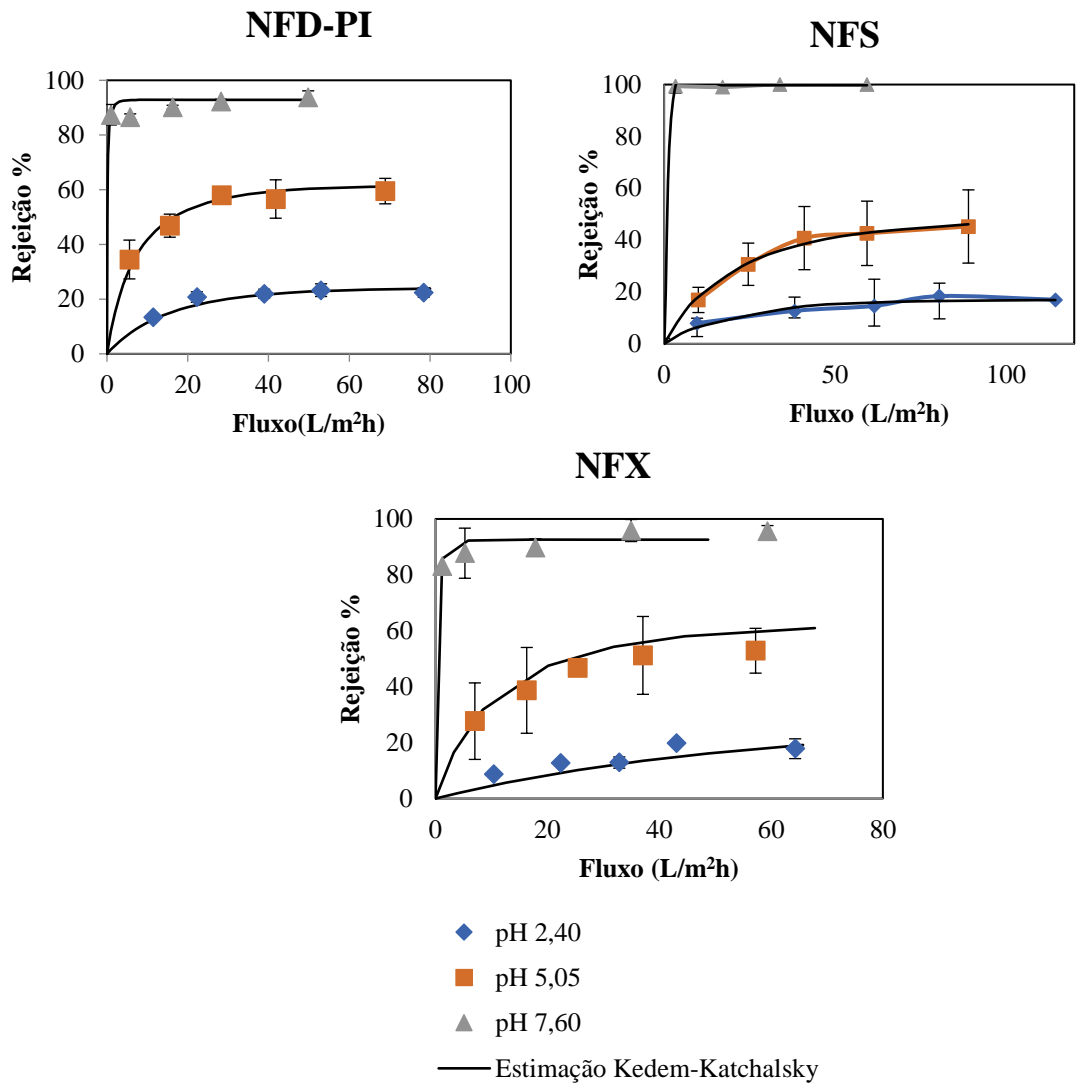
rejeições se devem ao tamanho do poro maior que o tamanho da molécula do ácido e permitem a sua passagem. Em pH 5,05 há uma coexistência dos dois mecanismos, tanto da exclusão estérica como a exclusão elétrica, já que a membrana se torna negativa (ou mais negativa) e os solutos têm uma leve carga negativa devido à sua dissociação, o que levaria a uma repulsão eletrostática e, por tanto, a um aumento da rejeição. Para o pH de 7,60 a maior contribuição da rejeição alta do ácido está dada pela interação elétrica entre a membrana e o soluto. O ácido está completamente dissociado o que leva a rejeições muito altas.

A membrana NFS, cuja curva do  $\zeta$  e mostra que ela é a mais negativa em toda a faixa de pH analisada, por conseguinte foram obtidas as rejeições mais próximas de 100% do ácido no pH de 7,60. Apesar de ser mais negativa nesses pHs do que as outras duas membranas, a carga da membrana não interfere na permeação do ácido através dos poros para o pH de 2,40 porque ele é neutro, e não há nenhuma interação de repulsão ou atração eletrostática.

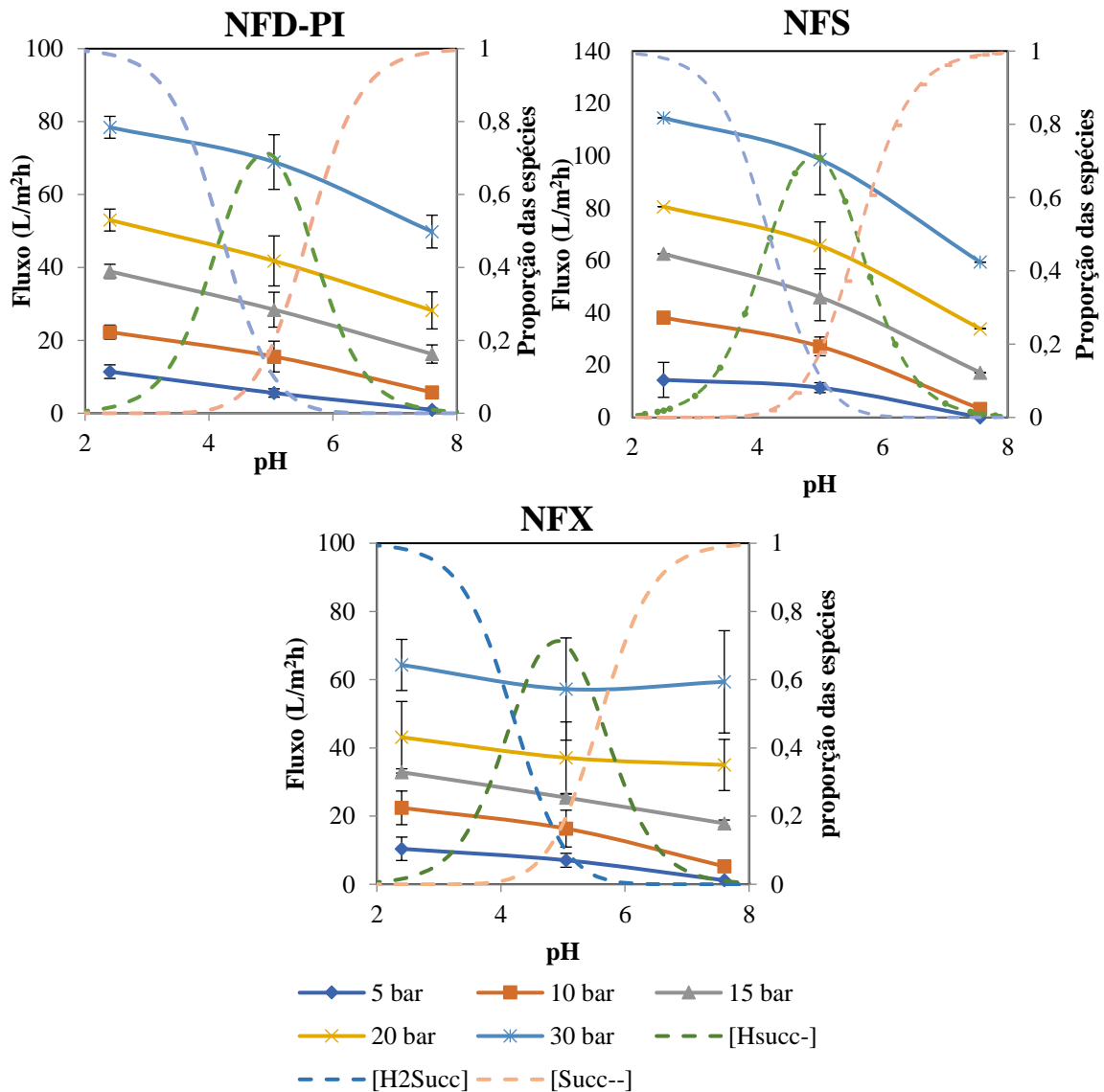
Se analisarmos o comportamento da rejeição com o aumento da pressão, observa-se que ela também aumenta, já que o fluxo do solvente é mais afetado por este aumento do que o fluxo do soluto, tornando a solução mais diluída no permeado. Para se incluir a influência das variações do  $\Delta\pi$  nos testes, fazendo a correta interpretação do transporte, a rejeição do soluto foi avaliada com o fluxo permeado em vez da diferença de pressão efetiva (Figura 21). O aumento da rejeição generalizado com o fluxo de permeado pode ser explicado de forma fácil com modelos simples de transporte (Kedem-Katchalsky). O fluxo do solvente está descrito pelas equações 21 a 24. Portanto, é esperado que a rejeição apresente um aumento com o incremento do fluxo de permeado (pressão) até chegar a uma rejeição limite, que é a tendência mostrada na

. Note-se que a rejeição estimada para cada condição descreve o comportamento dos dados experimentais segundo o modelo de Kedem-Katchalsky.

O fluxo permeado das soluções de ácido succínico se reduz inequivocamente à medida que se aumenta o pH, operando em todas as pressões, na faixa de 5 a 30 bar. A Figura 22 ilustra este comportamento, e exhibe também claramente fluxos maiores para a membrana NFS, consequência de sua maior hidrofiliçidade.



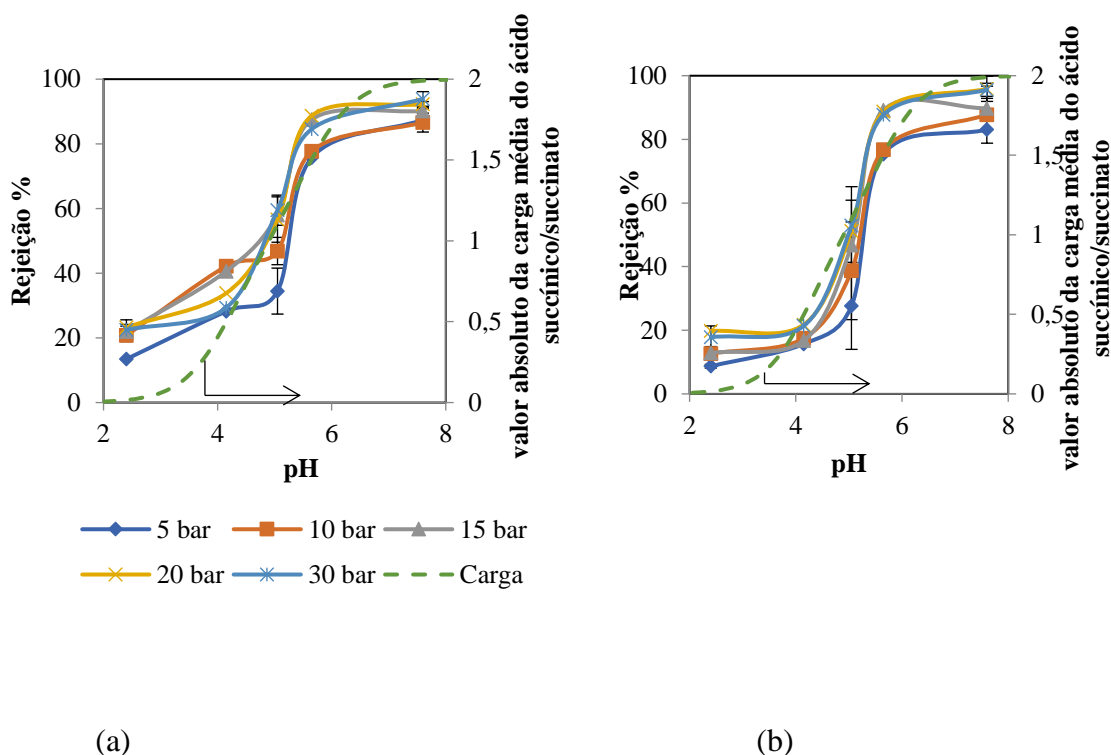
**Figura 18.** Influência do fluxo de permeado na rejeição de ácido succínico para diferentes valores de pH nas membranas NFD-PI, NFS e NFX (Ácido succínico 20 g/L); linhas contínuas representam a rejeição estimada segundo o modelo Kedem-Katchalsky.



**Figura 19.** Influência do pH no fluxo de permeado para diferentes pressões de operação nas membranas NFD-PI, NFS e NFX (ácido succínico 20 g/L)

Estes resultados sugerem que, como comentado, outros fenômenos podem estar ocorrendo nas faixas intermediárias de pH. Um estudo mais detalhado foi empreendido, selecionando 2 membranas tendo como critério desempenhos que reduzam erros na estimação de parâmetros necessária na modelagem prevista, usando a abordagem de Maxwell- Stefan. As membranas NFD-PI e NFX cumprem estes requisitos já que os valores de rejeição observados não são extremos (como o quase 100% da membrana NFS).

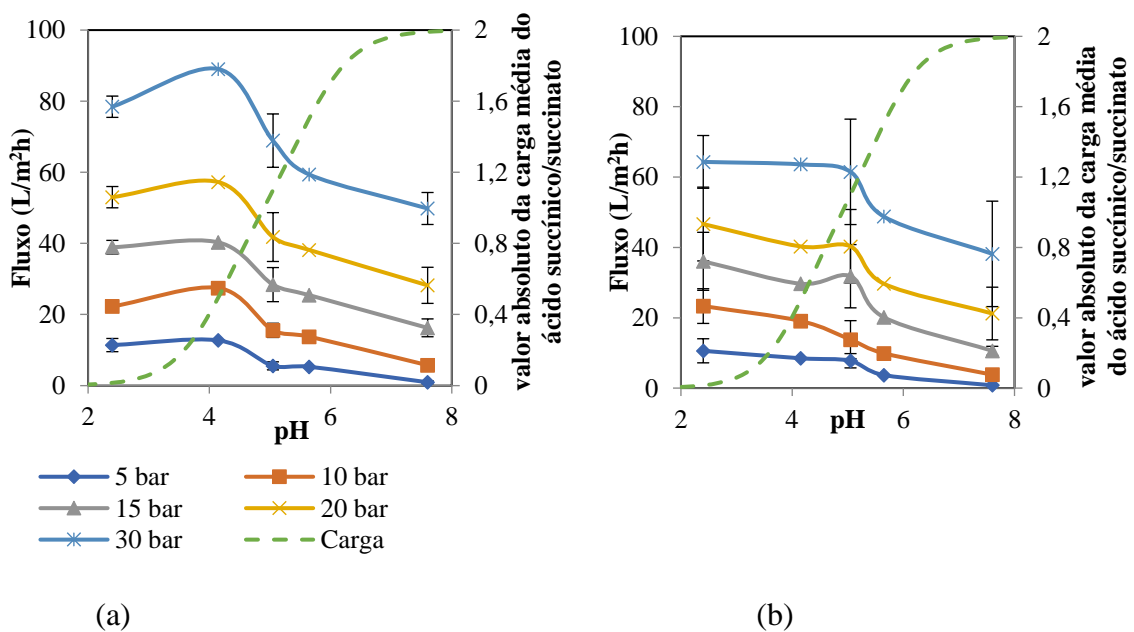
A Figura 23 mostra de forma complementar o comportamento da rejeição com os pHs intermediários. 4,15 e 6,65, correlacionando-a também com a carga da solução, e observa-se que o comportamento não é mais linear como a tendência observada na Figura 20. Para todas as pressões de operação, aparentemente, a rejeição se altera acompanhando a tendência de variação da carga da solução que está diretamente relacionada com a magnitude das interações eletrostáticas entre o soluto e a membrana.



**Figura 20.** Influência do pH na rejeição de ácido succínico em diferentes pressões de operação para a membrana (a) NFD-PI e (b) NFX. Solução de alimentação ácido succínico 20 g/L. Linha descontínua: valor absoluto da carga média do ácido succínico/succinato

Quando se analisa o fluxo permeado da solução na faixa mais detalhada de pH na Figura 24, fica confirmada a sua redução generalizada por conta da redução da força motriz devido ao aumento de número de espécies proveniente da dissociação do ácido e, portanto, da pressão osmótica. No entanto, para a membrana NFD-PI houve um pequeno aumento do fluxo para o pH de 4,15, eliminado o erro experimental, e observado, em maior ou menor grau, em todas as pressões de operação. Este fato também ocorre para a membrana NFX no pH 5,05 na maioria das pressões de operação. Alguns autores atribuem esse aumento em algumas membranas à diminuição do efeito eletroviscoso nos pHs próximos ao ponto isoelétrico. Segundo CHILDRESS e ELIMELECH (2000), no

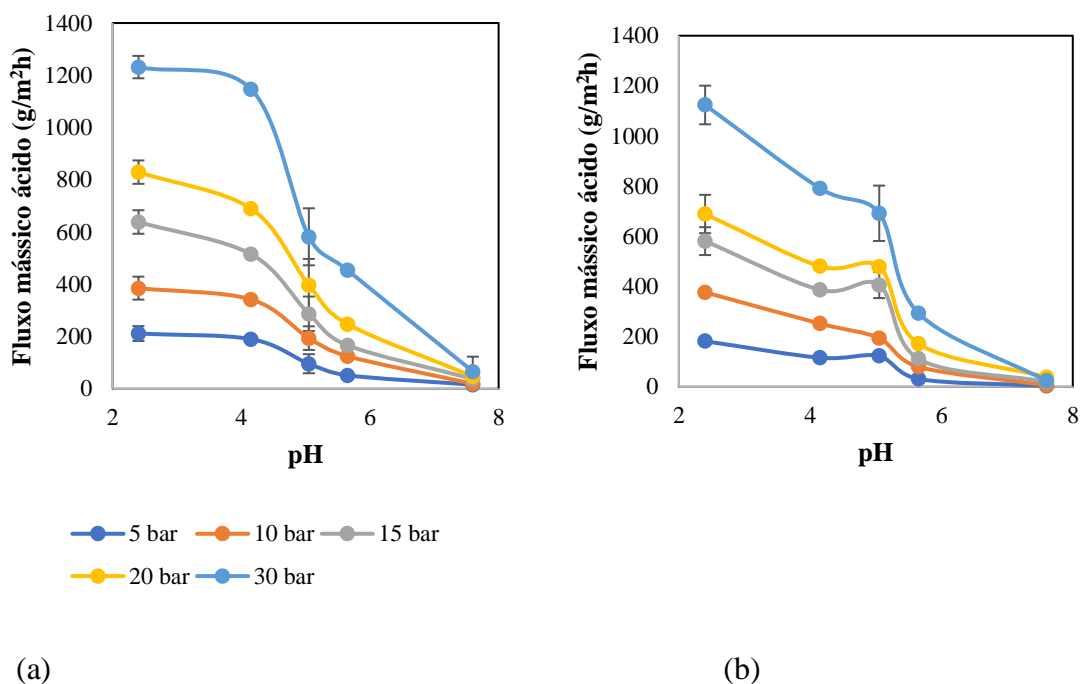
ponto isoelétrico, a superfície dos poros não apresentam carga, o efeito eletroviscoso será o menor possível nesse caso. O efeito eletroviscoso é um fenômeno físico que ocorre quando uma solução eletrolítica é confinada dentro de poros extremamente estreitos (como é o caso das encontradas nas membranas de nanofiltração) e que também apresentam cargas superficiais (CHILDRESS and ELIMELECH 2000). Nestas condições, ocorre uma retro-difusão de contra-íons e de água na dupla camada adjacente à superfície interna do poro, resultando em aumento da viscosidade do fluido. O efeito eletroviscoso é, então, menos pronunciado quando a carga da superfície do poro é equivalente a zero e, portanto, os efeitos na dupla camada elétrica são desprezíveis. Ou seja, a viscosidade do líquido no poro se reaproxima daquela original da alimentação, a qual é menor, facilitando o transporte do solvente através da membrana, e, portanto, aumentando o fluxo de permeado. Por outro lado, na medida que o pH aumenta, os grupos COOH do polímero se dissociam formando COO<sup>-</sup> levando a maiores repulsões eletrostáticas dentro dos nanoporos. Essa repulsão faz com que o tamanho do poro seja incrementado aumentando a passagem de água através desse. (BELLONA e DREWES 2005a; MÄNTTÄRI *et al.*, 2006; WENG *et al.*, 2009; DALWANI *et al.*, 2010; ESCODA *et al.*, 2010).



**Figura 21.** Influência do pH no fluxo de permeado em diferentes pressões de operação para as (a) NFD-PI e (b) NFX. . Linha descontínua: valor absoluto da carga média do ácido succínico/succinato

Outra maneira de avaliar a permeabilidade do ácido succínico é determinando seu fluxo mássico como se ilustra na Figura 25, que mostra a variação do fluxo mássico em função do pH. De acordo com a Figura 25a, para a membrana NFD-PI, há uma variação maior no transporte de ácido succínico com a pressão quando os valores de pH são mais baixos, e essa variação diminui quando o pH aumenta. Isso significa que, nesse caso, a influência da pressão é mais significativa quando está ocorrendo apenas um efeito de impedimento estérico. Por outro lado, quando a repulsão eletrostática se torna importante, a variação do fluxo de massa do ácido succínico diminui com a pressão. Pode-se observar também que entre pH 2,40 e 4,15, numa região próxima do ponto isoelétrico de acordo com os resultados de  $\zeta$ , o fluxo mássico do ácido é constante. Este comportamento está relacionado ao observado na Figura 24a, onde o efeito eletroviscoso é desprezível ao redor do ponto isoelétrico, o que levaria à diminuição da viscosidade dentro do poro e, portanto, aumentado o fluxo de água assim como dos solutos. Para a membrana NFX, esse fenômeno se observa entre os pHs 4,15 e 5,05, onde há um leve aumento do fluxo de ácido, ou se mantém constante.

A partir desse pH 5,05, o fluxo mássico do ácido a membrana NFX diminui como na membrana NFD-PI devido ao aumento da repulsão eletrostática entre o soluto e membrana. A diminuição do fluxo mássico também foi observada entre os pHs 2,40 e 4,15 na membrana NFX, sendo que nessa faixa de pH, a membrana deve ser positiva, conforme a Figura 13. Portanto, essa diminuição não se deve à repulsão eletrostática, já que com a membrana positiva e o soluto ficando cada vez mais negativo se esperaria uma atração eletrostática e assim um maior fluxo mássico através da membrana. Uma possível explicação é um aumento no tamanho aparente no ácido succínico devido a uma maior solvatação deste na medida que vai dissociando (OATLEY *et al.*, 2013).



**Figura 22.** Influência do pH no fluxo mássico de ácido succínico (20 g/L) para diferentes pressões de operação através das membranas (a) NFD-PI e (b) NFX

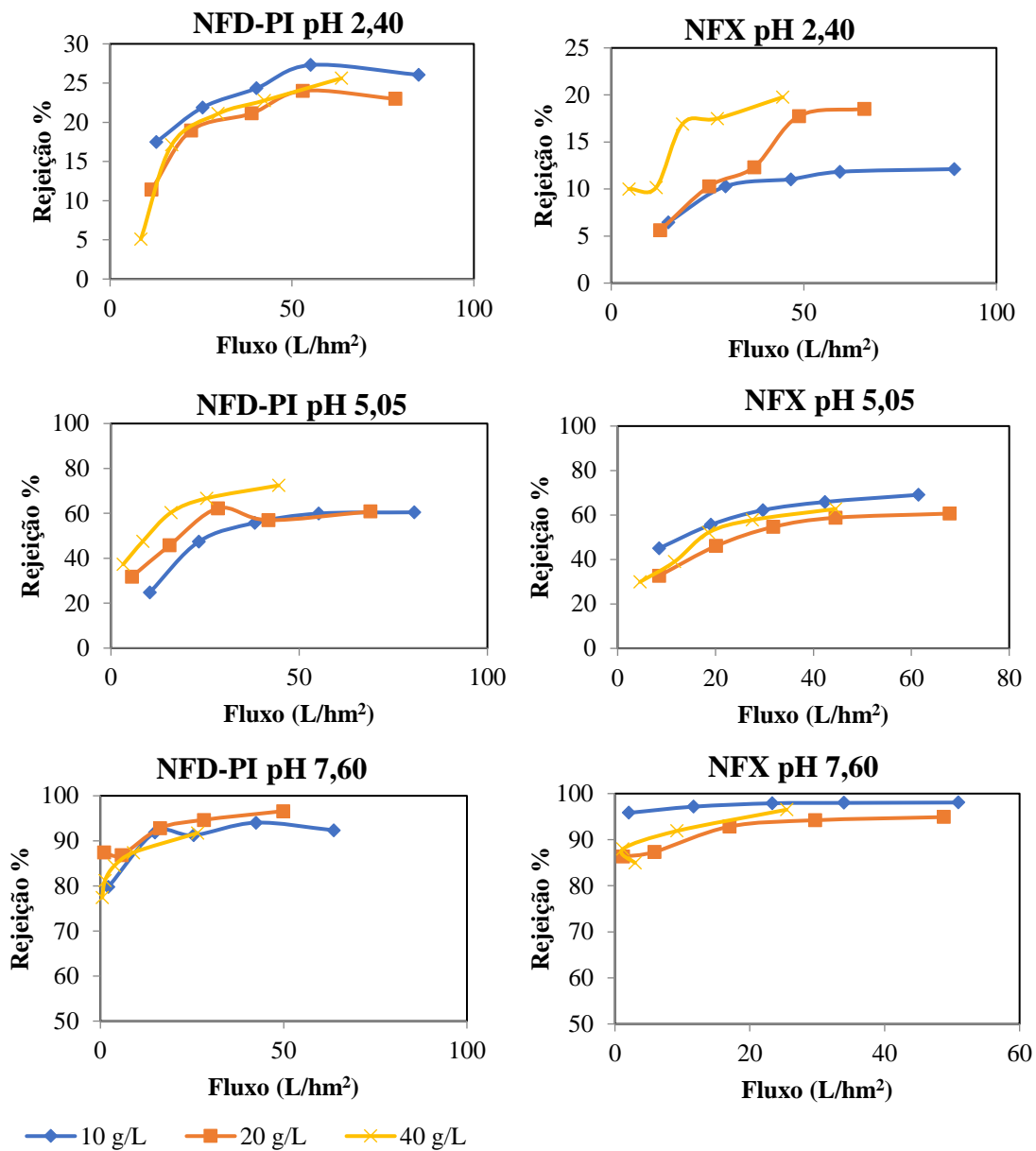
#### 4.7.3. Efeito da Concentração de ácido succínico no Desempenho das Membranas de Nanofiltração

O efeito da concentração de soluções de ácido succínico é reportado nas Figuras 26 e 27, nas quais se pode observar que fundamentalmente a tendência de exibir altas rejeições a pHs mais elevados se mantem, devido ao incremento da repulsão eletrostática. Além disso, é possível obter rejeições mais elevadas associadas a maiores fluxos permeados, em todas as condições investigadas. Teoricamente, espera-se que a rejeição diminua com o incremento da concentração, devido ao aumento do gradiente de concentração do soluto através da membrana, o que aumentaria o transporte do ácido. Além disso, a exclusão eletrostática resultaria atenuada, pois as interações desta natureza na membrana serão mais fracas, já que o comprimento de Debye na dupla camada elétrica é menor quando a carga iônica é maior na solução (BOUCHOUX *et al.*, 2005). No entanto, os resultados apresentados na Figura 26, não permitem detectar alguma tendência ou padrão de variação da rejeição em relação à concentração. Para facilitar o estudo, foi analisada a influência da variação da concentração do ácido na rejeição com a Figura 27,

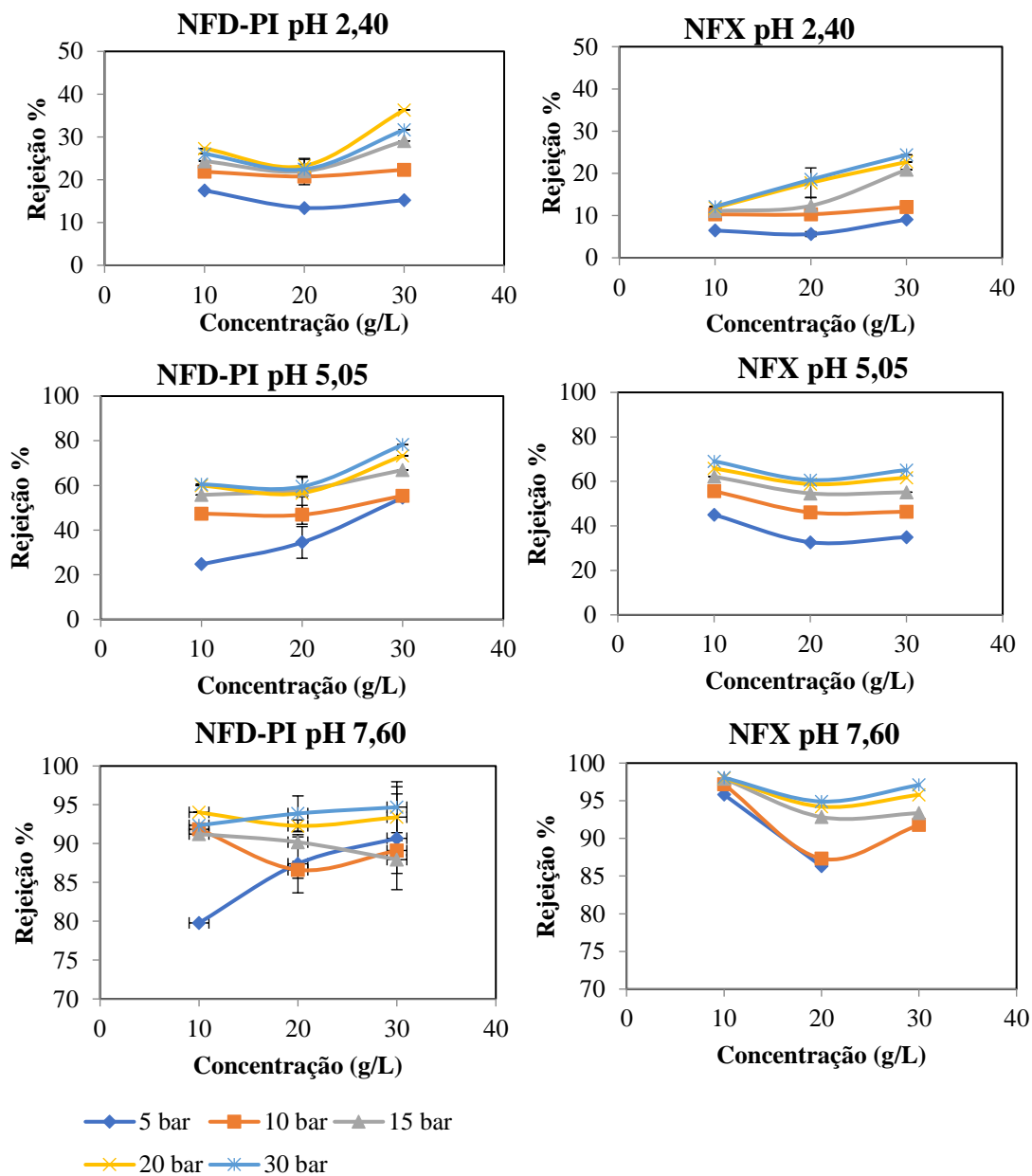
na qual se observa que nas duas membranas testadas, para quase todos os pHs e as pressões de operação, aparece um comportamento incomum nas concentrações de 30 g/L. A variação monotônica da rejeição com a concentração não é mais exibida. Este descompasso na análise da influência da concentração de ácido succínico revelado pela comparação das Figuras 26 e 27 permite levantar a hipótese de que outro fenômeno além do gradiente de concentração, esteja governando o desempenho das membranas, especialmente para as concentrações de 30 g/L.

É possível especular que esteja ocorrendo alguma modificação na membrana que esteja diminuindo o tamanho médio de poro, aumentando a rejeição da membrana em concentrações maiores, ou que também estaria dominando a exclusão dielétrica que depende do comprimento de Debye e, portanto, da força iônica do soluto (BANDINI e VEZZANI 2003). Como o comprimento de Debye diminui quando a força iônica é maior, isso provocaria uma diminuição do tamanho do poro já que se teria uma menor repulsão eletrostática dentro dele causada pela neutralização dos contra-íons. Esse argumento pode ser aplicado para a concentração de 30 g/L.





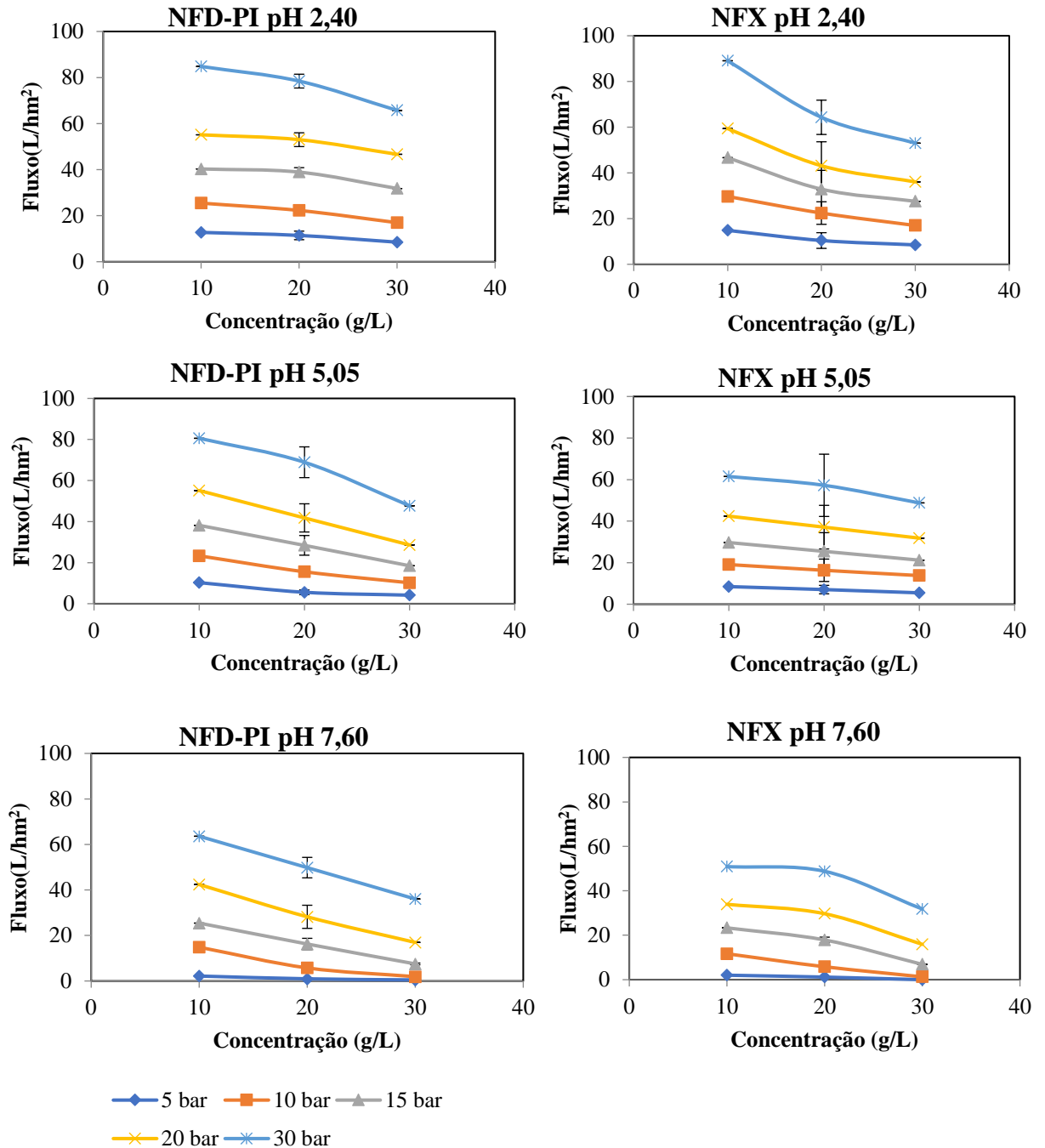
**Figura 23.** Influência do fluxo de permeado na rejeição para diferentes concentrações de ácido succínico e pHs nas membranas NFD-PI e NFX



**Figura 24.** Influência da variação da concentração de ácido succínico na rejeição para diferentes pressões de operação e pHs nas membranas NFD-PI e NFX

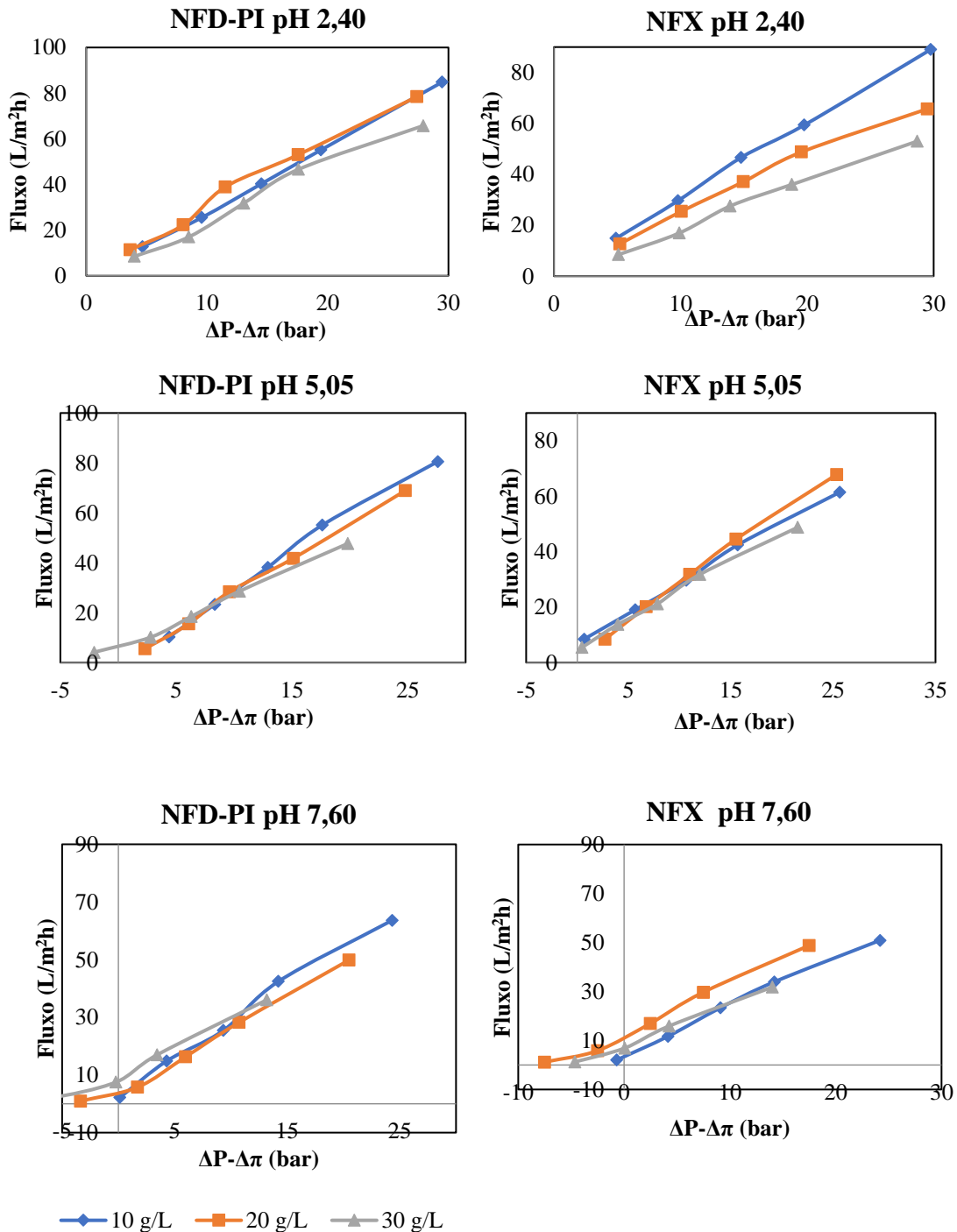
Prevalendo as hipóteses acima, que adianta uma redução do tamanho do poro até certo limite com o aumento da concentração de soluto, esperar-se-ia então que o fluxo de permeado diminuísse também. Na Figura 28, que mostra a variação do fluxo de permeado com a concentração, observa-se que ele de fato diminui em relação à concentração para todas as pressões de operação. Porém, outros fatores estão influenciando na queda de permeabilidade com o aumento da concentração como o

aumento da viscosidade e o aumento da pressão osmótica, e ainda não é possível concluir que a diminuição do fluxo de permeado é consequência da diminuição do tamanho de poro.



**Figura 25.** Influência da variação da concentração de ácido succínico no fluxo de permeado para diferentes pressões de operação e pHs nas membranas NFD-PI e NFX

Como o aumento da diferença de pressão osmótica através da membrana influencia na queda do fluxo de permeado, a interpretação dos resultados da Figura 28 deve ser revisada com a incorporação da pressão efetiva.



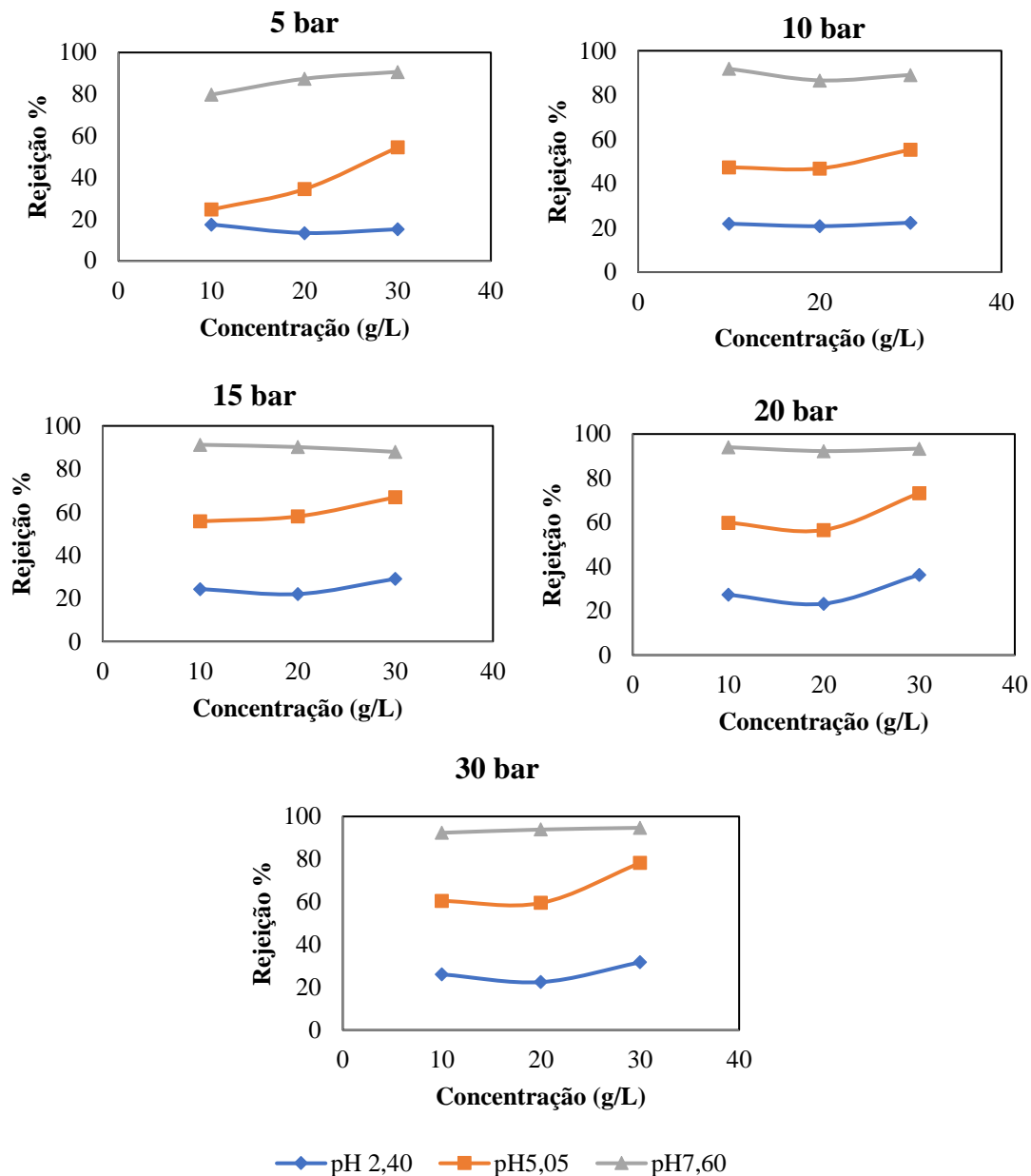
**Figura 26.** Influência da variação da diferença de pressão efetiva no fluxo de permeado para diferentes concentrações de ácido succínico e pHs nas membranas NFD-PI e NFX

A Figura 29 mostra a variação do fluxo de permeado com a diferença de pressão efetiva, que incorpora a variação de pressão osmótica. Observa-se que para o pH de 2,40 na membrana NFX há uma redução do fluxo de permeado com o aumento da concentração da solução. Nos outros pHs e na membrana NFD-PI ainda ocorre, mas é mais atenuada se comparada com a de pH 2,40. Este resultado, mais uma vez, confirmaria a existência de outros fenômenos propostos aqui, como o aumento da viscosidade, a adsorção, e mudanças do tamanho do poro, devidos a efeitos eletrocinéticos. Os valores exatos das permeabilidades, determinadas a partir da inclinação do ajuste linear da correlação fluxo/pressão dos dados experimentais, se encontram na Tabela 9. Observa-se que houve maior variação de permeabilidade para o pH de 2,40 nas duas membranas, para o pH de 5,05 e 7,60 na membrana NFD-PI, e essas variações coincidem em sua maioria com as variações de rejeição da Figura 27.

**Tabela 7.** Permeabilidade ( $L/m^2$  h bar) das membranas NFD-PI em soluções de ácido succínico a diferentes concentrações e pH

pH	Permeabilidade NFD-PI				Permeabilidade NFX			
	Água	10 g/L	20 g/L	30g/L	Água	10 g/L	20 g/L	30g/L
2,40	4,79	2,84	2,95	2,41	3,64	3,02	2,35	1,87
5,05	4,15	2,96	2,78	2,05	3,49	2,54	2,76	2,06
7,60	4,94	2,73	2,44	1,47	3,86	1,98	1,99	1,68

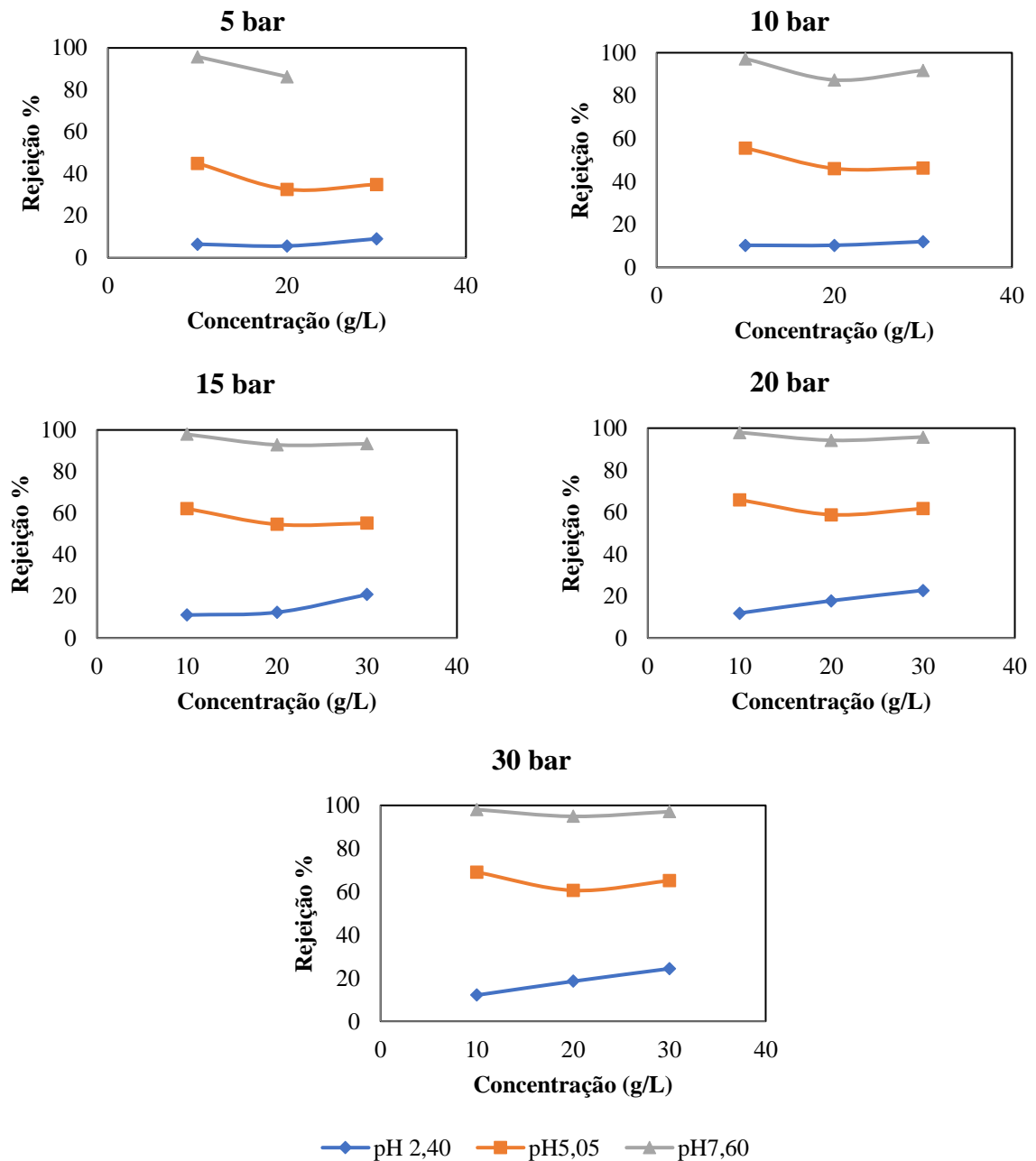
Analisando o desempenho da nanofiltração de soluções com diversas concentrações, lançando alternativamente os valores da rejeição para várias pressões de operação, pode se reconfirmar, na Figura 30, o aumento generalizado da rejeição na concentração de 30 g/L, nos pHs 2,40 e 5,05, sustentando a hipótese outros fenômenos como a mudança de tamanho de poro por conta das interações eletrostáticas dentro do poro.



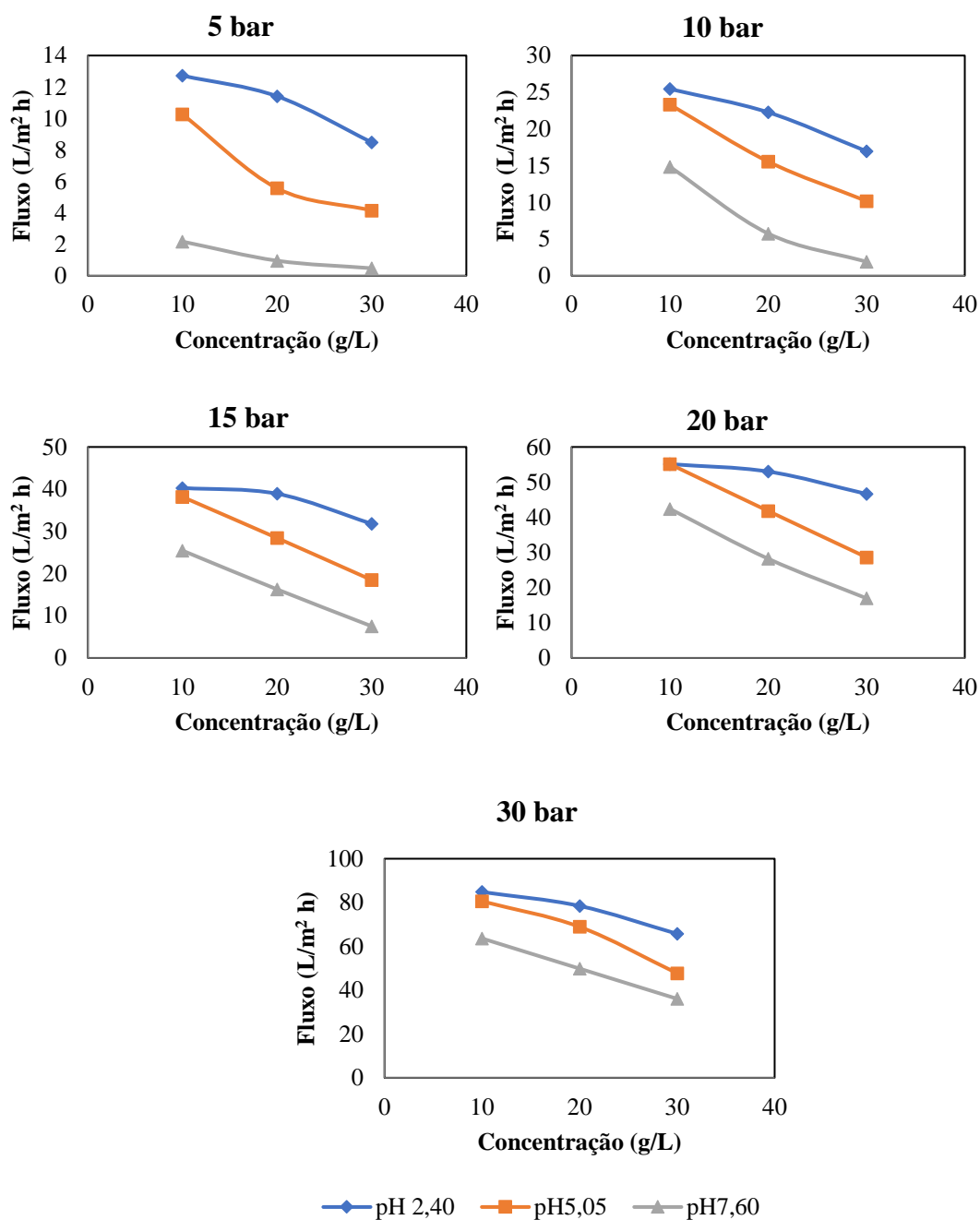
**Figura 27.** Variação da rejeição do ácido succínico com a concentração a diferentes pHs na membrana NFD-PI

A Figura 31 ilustra de modo complementar o desempenho das membranas a nanofiltração de soluções de ácido succínico com várias concentrações na membrana NFX. Observa-se que no pH 5,05, próximo do ponto isoelétrico, a rejeição diminui um pouco, devido à superfície neutra do poro e à ausência de eletrólito adsorvido na superfície, deixando caminho livre ao transporte do soluto. Portanto, quanto maior a concentração na alimentação, maior será o seu gradiente através da membrana, aumentando a sua permeação e como consequência, reduzindo a rejeição do ácido. Este mesmo comportamento pode ser justificado para a variação embora muito atenuada da

rejeição no pH de 2,40 da Figura 31. Essa diminuição não foi observada de forma geral na membrana NFD-PI (Figura 30), na medida em que nenhum dos pHs correspondem ao ponto isoelétrico da membrana, portanto, a adsorção de eletrólitos na superfície do poro estaria intervindo na livre difusão dos solutos, aumentando a rejeição da mesma com o aumento da concentração até 30 g/L. Do mesmo modo acontece na membrana NFX para os pHs 2,40 e 7,60, num ambiente em que a membrana está carregada.



**Figura 28.** Variação da rejeição do ácido succínico com a concentração a diferentes pHs na membrana NFX

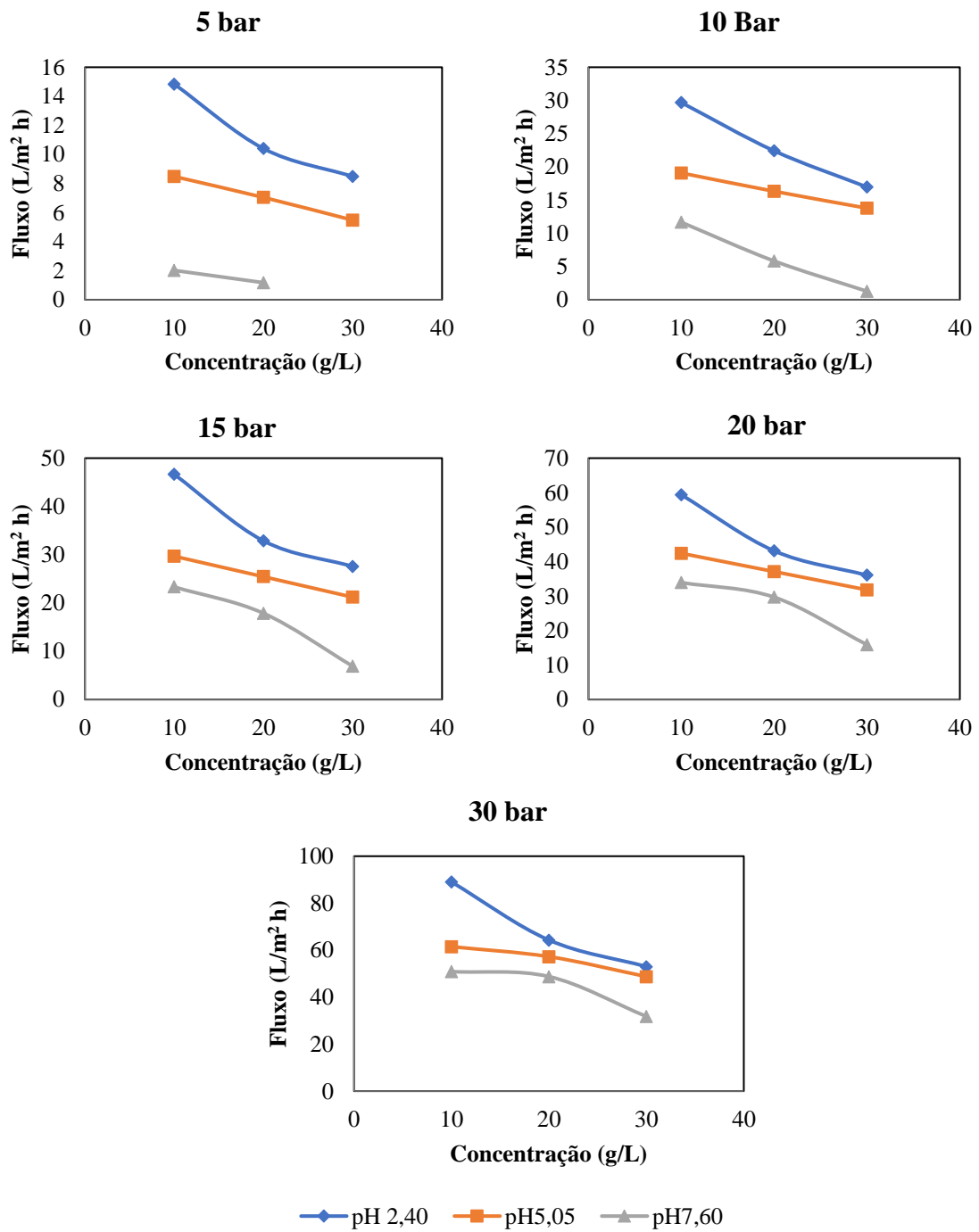


**Figura 29.** Influência da concentração de ácido succínico no fluxo de permeado a diferentes pHs na membrana NFD-PI

As Figuras 32 e 33 exibem também, de forma complementar, para as membranas NFD-PI e NFX, os resultados da variação do fluxo de permeado com a concentração, para vários pHs. Em todos os casos, a diminuição do fluxo pode ser atribuída principalmente



ao aumento da diferença de pressão osmótica entre a alimentação e permeado.



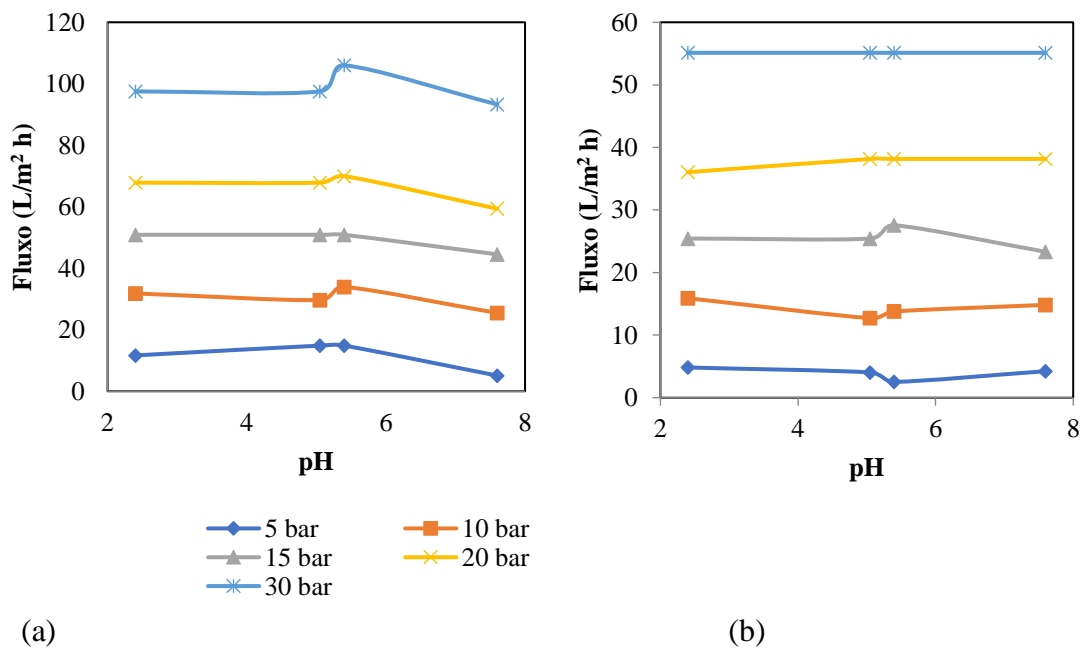
**Figura 30.** Variação do fluxo de permeado com a concentração a diferentes pHs na membrana NFX

#### 4.8. Desempenho da nanofiltração para solução contendo ácido succínico e glicose

Sistemas industriais a partir dos quais se pretende recuperar ou purificar o ácido succínico são multicomponentes. Visando avaliar o efeito da presença de moléculas neutras como a glicose no desempenho da nanofiltração, foram realizados testes de nanofiltração, usando apenas glicose como soluto, e depois incorporando o ácido succínico em soluções ternárias.

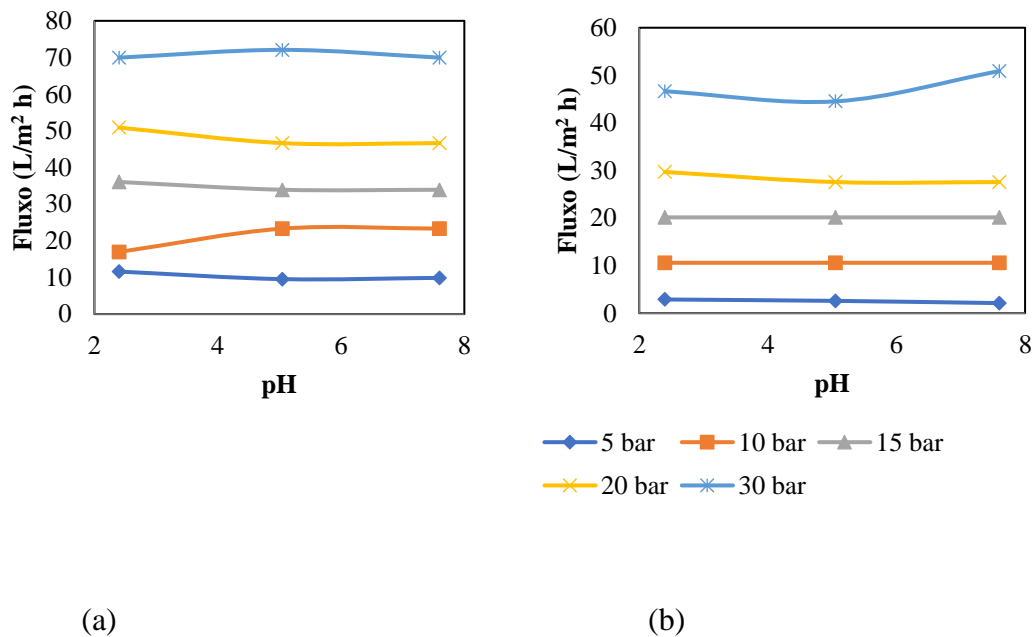
##### 4.8.1. Desempenho da nanofiltração de glicose

Para os testes usando apenas glicose como soluto, foram usadas duas concentrações de alimentação para os mesmos pHs avaliados anteriormente, nas membranas NFD-PI e NFX. As concentrações de alimentação para os testes de desempenho usando glicose foram 10g/L e 40g/L, concentrações que podem ser encontradas no caldo após e durante a fermentação, respectivamente (SAXENA *et al.*, 2007; SOSA *et al.*, 2016). Os testes foram avaliados nos pHs 2,40, 5,05 e 7,60. Além desses pHs, também foi avaliado o desempenho usando uma solução de glicose padrão, cujo pH resultou em 5,40.



**Figura 31.** Variação do fluxo de permeado com o pH na nanofiltração de soluções de glicose em diferentes pressões para a membrana NFD-PI (a) usando alimentação glicose 10 g/L e (b) glicose 40 g/L

A influência do pH no fluxo permeado de soluções de glicose, na mesma faixa de pressão operacional anteriormente utilizada (de 5 a 30 bar) pode ser vista nas Figuras 34 e 35. Para os casos nos quais foram feitos experimentos no pH 5,40, se observa uma leve diminuição dos fluxos (em relação ao pH 5,40) devido ao aumento da pressão osmótica na solução. Contudo, pode ser considerado que os fluxos de permeado se mantiveram constantes ao longo da faixa de pH estudada, já que a quantidade adicionada de ácido clorídrico ou hidróxido de sódio, usada para a mudança de pH, não era significativa de modo que mudasse a pressão osmótica da solução.



**Figura 32.** Variação do fluxo de permeado com o pH na nanofiltração de soluções de glicose em diferentes pressões para a membrana NFX (a) usando alimentação glicose 10 g/L e (b) glicose 40 g/L.

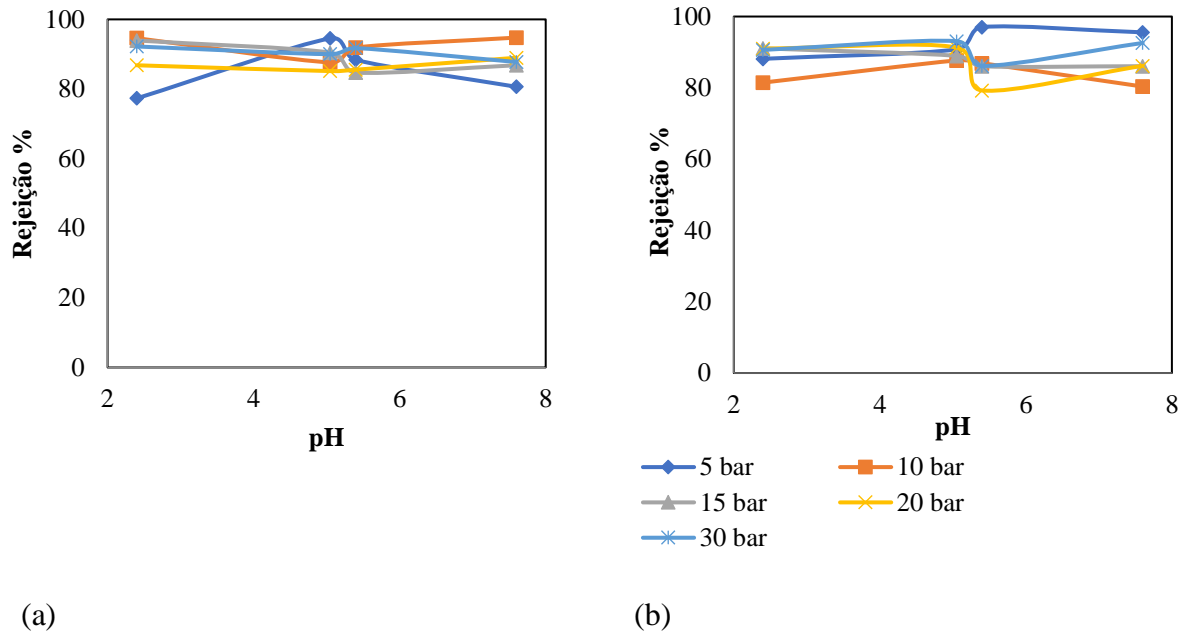
A tabela 10 mostra os resultados de permeabilidade das soluções de glicose para as membranas de nanofiltração e também, permite notar uma diminuição considerável na permeabilidade das duas soluções concentradas, para cada pH. Para cada solução, a permeabilidade se manteve praticamente constante com a variação de pH isso porque a quantidade usada do agente que muda o pH é desprezível em comparação com a

quantidade de glicose, o que levaria a uma variação desprezível da viscosidade da solução (conforme observado na Figura 16). De igual forma, as permeabilidades para a membrana NFX tiveram o mesmo comportamento, mas com valores inferiores que a membrana NFD-PI já que é menos hidrofílica. Por outro lado, se observa uma grande mudança das permeabilidades em relação à concentração de glicose. Conforme foi visto na Figura 15, a viscosidade da solução de glicose é bastante sensível à concentração, o que estaria afetando com o transporte do solvente através da membrana.

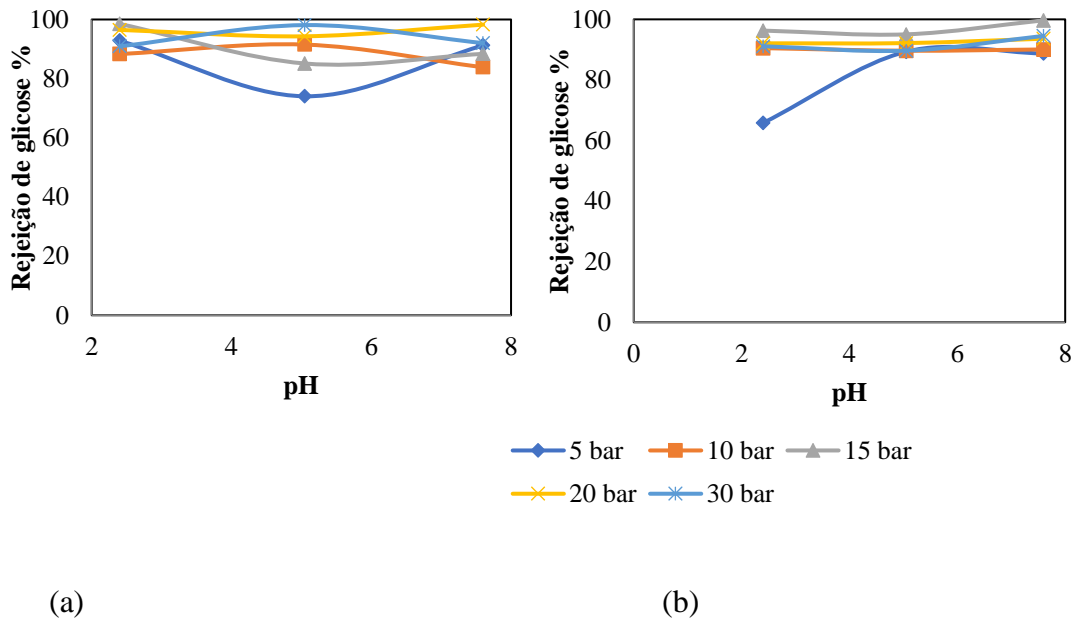
**Tabela 8.** Valores de permeabilidade para testes com solução de glicose

	Permeabilidade NFD-PI (L /h m <sup>2</sup> bar)				Permeabilidade NFX (L /h m <sup>2</sup> bar)			
	2,40	5,05	Natural (5,40)	7,60	2,40	5,05	Natural (5,40)	7,60
<b>pH</b>	2,40	5,05	Natural (5,40)	7,60	2,40	5,05	Natural (5,40)	7,60
<b>Água pura</b>	--	--	4,82	--	--	--	3,38	--
<b>Glicose 10 g/L</b>	3,41	3,33	3,64	3,49	2,48	2,48	--	2,39
<b>Glicose 40 g/L</b>	2,01	2,10	2,12	2,07	1,77	1,68	--	1,93

A variação da rejeição de glicose em relação ao pH encontra-se nas Figura 36 e 37. Ela é elevada (acima de 80%) como esperado, pelo tamanho da molécula de glicose, e não apresentou uma variação contundente como no caso do ácido succínico. Esse resultado era esperado já que a molécula de glicose é uma molécula neutra e, portanto, não deve haver interação eletrostática com a membrana. Então, mesmo que houvesse uma carga superficial na membrana, a molécula de glicose permanece neutra, sempre, sem ter nenhuma atração ou repulsão eletrostática.



**Figura 33.** Influência do pH na rejeição de glicose em diferentes pressões para a membrana NFD-PI usando solução de alimentação de (a) glicose 10 g/L e (b) glicose 40 g/L



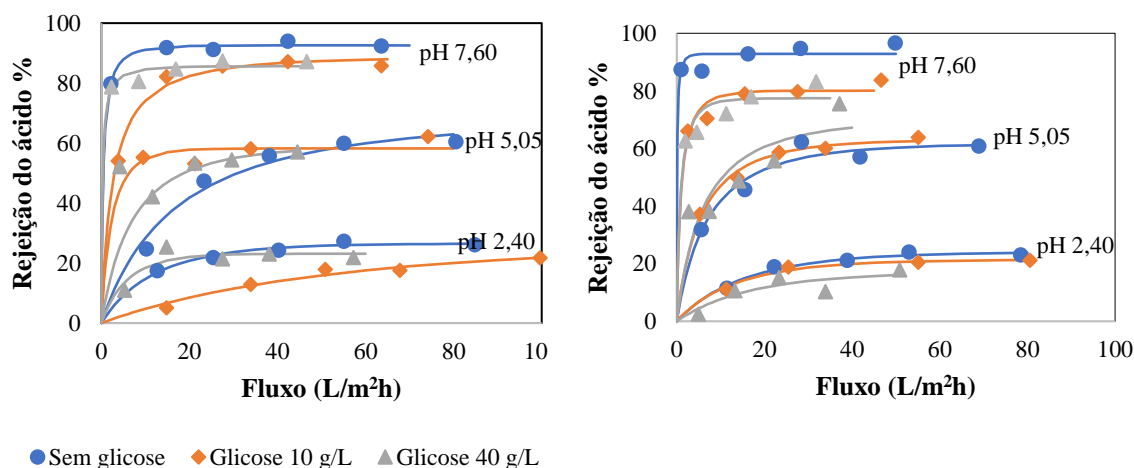
**Figura 34.** Influência do pH na rejeição de glicose em diferentes pressões para a membrana NFX usando solução de alimentação de (a) glicose 10 g/L e (b) glicose 40 g/L

#### 4.8.2. Desempenho da nanofiltração para solução contendo ácido succínico e glicose

Soluções ternárias contendo glicose e ácido succínico foram testadas nas mesmas condições de pH e pressão operacional que as utilizadas neste estudo na membrana NFD-PI, já que é a membrana com maior fluxo entre as já testadas em solução de glicose. A Tabela 11 mostra os valores das permeabilidades obtidos. Fica evidente que a permeabilidade é bem afetada pela concentração dos solutos, já que provoca inevitavelmente um aumento de viscosidade, aumentando a resistência ao transporte do solvente através da membrana.

**Tabela 9.** Permeabilidade de soluções ternárias de ácido succínico e glicose para a membrana NFD-PI

pH	Permeabilidade (L/hm <sup>2</sup> bar)			
	Ácido succínico 10 g/L		Ácido succínico 20 g/L	
	Glicose 10 g/L	Glicose 40 g/L	Glicose 10 g/L	Glicose 40 g/L
2,4	3,45	2,28	2,83	1,91
5,05	2,71	1,76	2,33	2,18
7,6	2,73	2,30	2,22	2,16



(a)

(b)

**Figura 35.** Correlação da rejeição de ácido succínico com o fluxo de permeado na presença de glicose (a) para ácido succínico 10 g/L e (b) ácido succínico 20 g/L

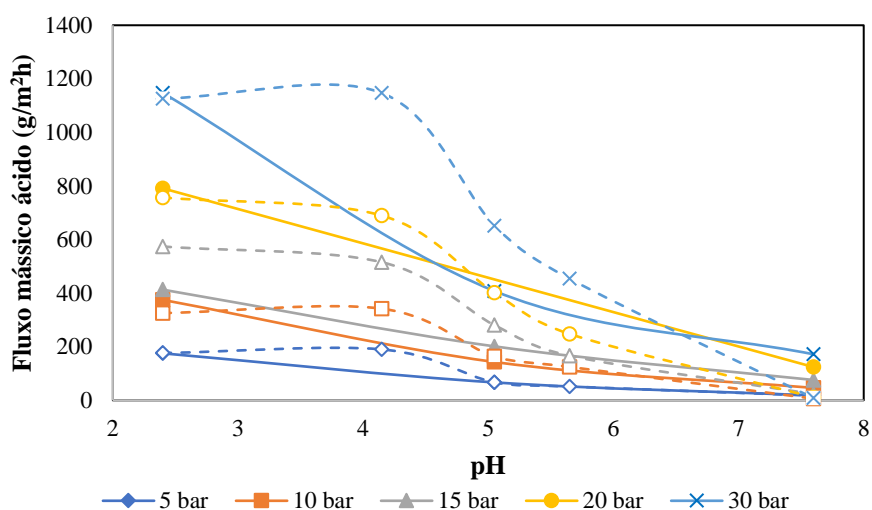
A Figura 38 mostra a variação da rejeição do ácido succínico com a presença de glicose. Foi feito um ajuste de parâmetros correspondente à equação de Kedem-Katchalsky para facilitar a visualização do comportamento do desempenho dos testes. Os valores dos parâmetros obtidos na estimação se encontram na Tabela 12.

**Tabela 10.** Valores obtidos dos parâmetros de estimação para a equação Kedem-Katchalsky para resultados da Figura 38.

Concentração de glicose	pH	Concentração do ácido 10 g/L		Concentração do ácido 20 g/L	
		Rejeição limite $\sigma$	$\Delta x/Ls$	Rejeição limite $\sigma$	$\Delta x/Ls$
0 g/L	2.4	0.265	0.088674	0.241	0.0684
	5.05	0.675	0.065121	0.616	0.1545
	7.6	0.926	2.355245	0.928	10.8160
10 g/L	2.4	0.265	0.020212	0.214	0.0784
	5.05	0.582	0.481887	0.629	0.1997
	7.6	0.885	0.406545	0.801	1.1147
40 g/L	2.4	0.231	0.181628	0.172	0.0615
	5.05	0.589	0.156172	0.699	0.1803
	7.6	0.856	0.962782	0.774	1.2552

Os resultados de rejeição limite  $\sigma$  mostrados na Tabela 12 se comportam de acordo com o efeito de Donnan, uma vez que a rejeição limite é maior quando o pH aumenta, como foi visto em resultados anteriores. Para os valores dos parâmetros  $\Delta x/Ls$ , uma vez que a espessura da membrana  $\Delta x$  é a mesma para cada experimento, essas variações de  $\Delta x/Ls$  se devem à permeabilidade do soluto  $Ls$ . Valores menores a 1 para  $\Delta x/Ls$  significa que  $Ls$  é alto o que é coerente para pH baixo, onde as rejeições de ácido são baixas. Então, para pHs altos, onde as rejeições do ácido são elevadas, espera-se que os valores de  $\Delta x/Ls$  sejam altos, como mostrado na Tabela 12. Na Figura 38 se observa que em quase todos os casos, a rejeição do ácido diminui quando a glicose é adicionada. Esse resultado difere do que já foi reportado na literatura (BOY *et al.*, 2017; KHUNNONKWAO *et al.*, 2018), que afirmam que a adição de solutos neutros não influencia a rejeição dos solutos carregados. Como foi possível manter desprezível a polarização de concentração nos

testes com soluções de ácido succínico, a presença de glicose em quantidades não desprezíveis nas soluções ternárias permite conferir maior viscosidade, a formação de camada limite e a indução de uma polarização de concentração, o que dificultará a difusão reversa do ácido succínico retido na superfície da membrana. Por tanto, a concentração do ácido aumentará na camada limite, incrementando o fluxo do soluto e, em consequência, reduzindo sua rejeição (VELLENGA *et al.*, 1998).

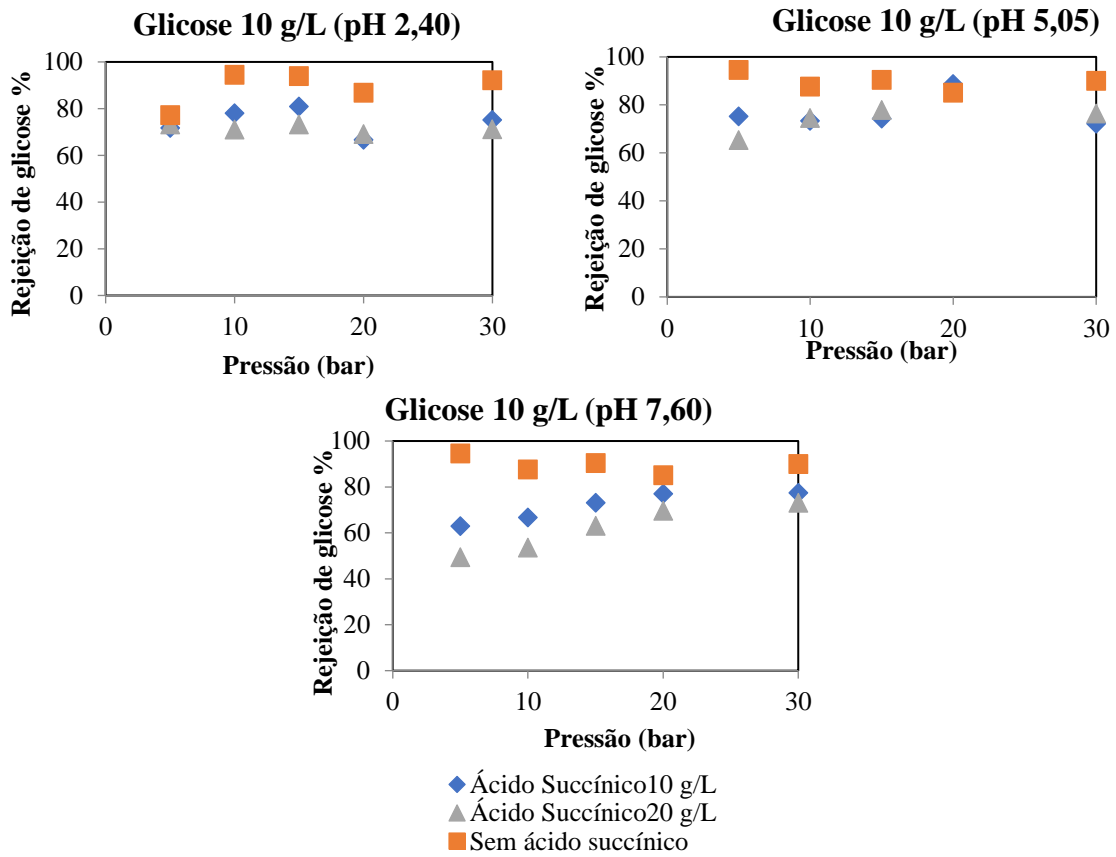


**Figura 36.** Variação do fluxo mássico de ácido succínico 20 g/L sem e com a presença de glicose. Linhas tracejadas: sem a presença de glicose. Linhas contínuas: com a presença de glicose 10 g/L.

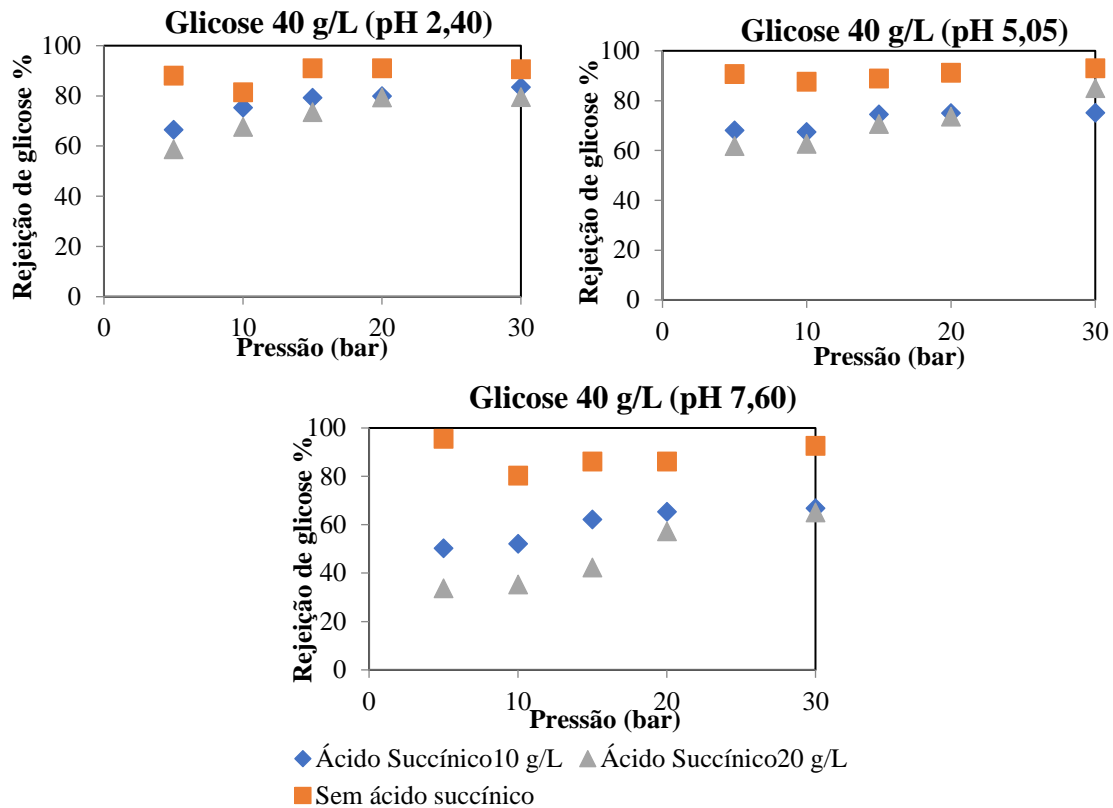
A Figura 39 reporta o fluxo mássico do ácido succínico em função do pH para as diferentes pressões de operação nas soluções binárias e ternárias. O seu comportamento é similar ao que tem em soluções binárias os pHs testados 2,40, 5,05 e 7,60. A permeação do ácido é mais sensível à pressão de operação devido ao efeito de impedimento estérico (pHs mais baixos). A pressão afeta bem menos o transporte em pHs mais elevados quando a repulsão eletrostática é fator preponderante. No entanto, para o pH 7,60, a redução na variação do fluxo mássico com a pressão de operação não foi total como acontece com a solução de ácido succínico. Essa menor redução no fluxo mássico do ácido, provavelmente se deve ao aumento do tamanho dos poros da membrana, que faz uma maior contribuição ao efeito de impedimento da repulsão eletrostática entre o soluto e a membrana superfície. Como mencionado anteriormente, alguns autores afirmam que o tamanho dos poros da membrana aumenta em pHs mais altos devido à repulsão



eletrostática intramembrana entre grupos carboxílicos dissociados na superfície dos poros da membrana (BELLONA *et al.*, 2004; MÄNTTÄRI *et al.*, 2006).



(a)

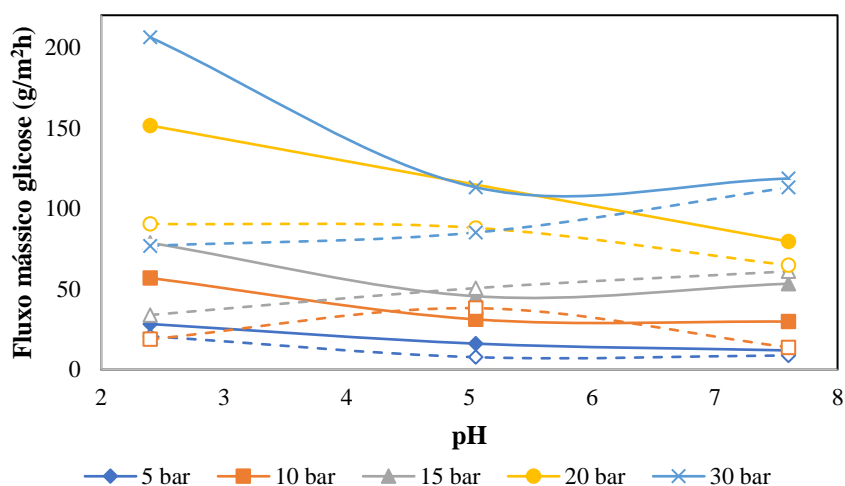


(b)

**Figura 37.** Variação da rejeição de glicose com o fluxo de permeado na presença de ácido succínico na membrana NFD-PI(a) para glicose 10 g/L e (b) glicose 40 g/L

A Figura 40 mostra uma redução da rejeição de glicose quando o ácido succínico é adicionado. Isso acontece já que existe uma solvatação preferencial das espécies correspondentes ao ácido succínico, o raio hidrodinâmico e, portanto, o volume aparente da molécula de glicose resulta menor e atravessa mais rapidamente a membrana, reduzindo a rejeição de glicose comparado à que tem quando em solução binária (BOUCHOUX *et al.*, 2005; UMPUCH *et al.*, 2010; LUO e WAN 2013b; BOY *et al.*, 2017; SCHLACKL *et al.*, 2019). Por esse motivo, também se espera que para uma concentração maior de ácido, maior será a proporção de solvatação dos succinatos em detrimento da glicose e, por tanto, a rejeição dessa última deverá também diminuir mais, como se mostra na maioria dos casos na Figura 40. A diminuição da rejeição de glicose foi maior para o pH de 7,60 em ambas concentrações de glicose na alimentação avaliadas, isso porque o ácido succínico está totalmente dissociado o que o faz mais propenso à solvatação. Esses resultados também são confirmados na Figura 40b, onde se percebe que a permeação de glicose é maior na presença de ácido succínico. Também é importante

notar que para o pH 7,60 há um ligeiro aumento na variação do fluxo mássico de glicose na presença de ácido succínico (Figura 41), o que está de acordo com o aumento do tamanho do poro mencionado anteriormente e que faz com que a rejeição do ácido succínico seja menor.



**Figura 38.** Variação do fluxo mássico de glicose 10 g/L sem e com a presença de ácido succínico. Linhas tracejadas: sem a presença de ácido succínico. Linhas contínuas: com a presença de ácido succínico 20 g/L

#### 4.9. Desempenho da nanofiltração para solução contendo ácido succínico e sais inorgânicos

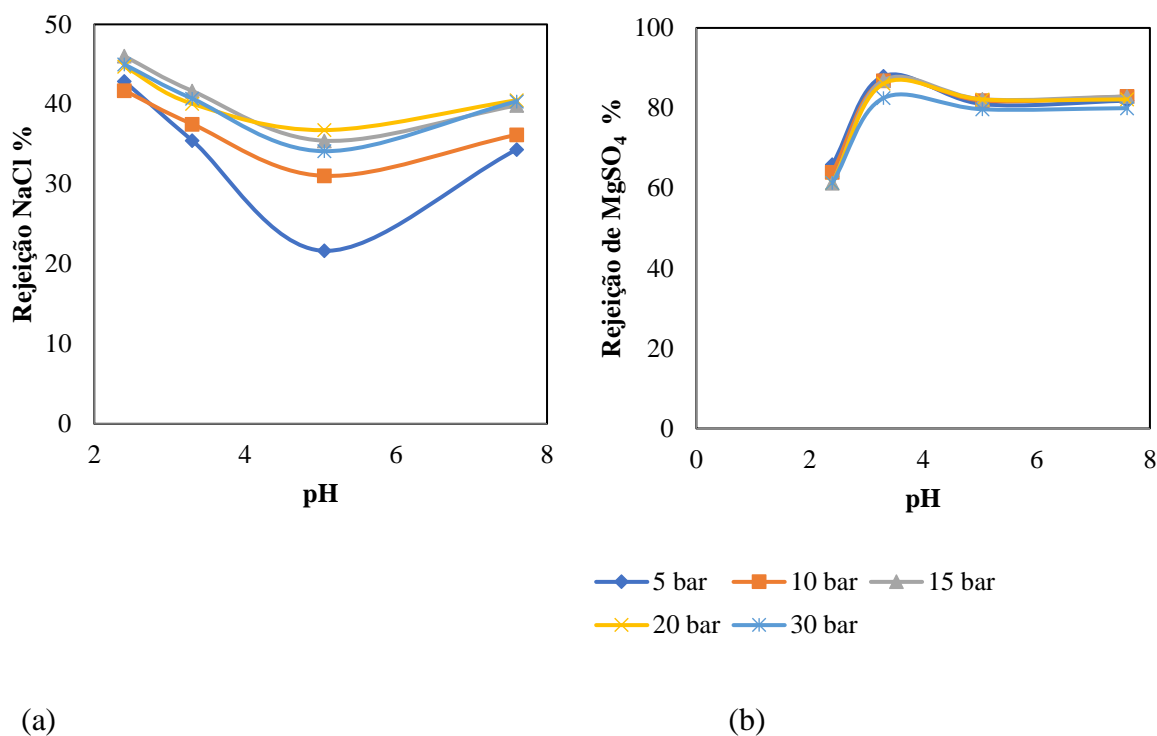
Os reatores da produção industrial de ácidos orgânicos por via fermentativa processam mostos que contêm, entre outros, a fonte de carbono e sais inorgânicos. Por tal motivo, é importante conhecer a influência destes no desempenho da nanofiltração de soluções multicomponentes contendo ácido succínico/sais inorgânicos. Para a avaliação das interações do ácido succínico com a membrana na presença de solutos iônicos foram realizados testes usando dois sais inorgânicos fortes, os quais não sofrem nenhuma modificação com as mudanças de pH. Os sais escolhidos foram NaCl e MgSO<sub>4</sub>. O primeiro sal tem como característica que tem íons com valência +1 e -1, e por outro lado, seria um extremo de soluções representando meios com menor força iônica.. O MgSO<sub>4</sub> é um sal divalente, com valências +2 e -2 e suas soluções devem ter maior força iônica. Inicialmente foram feitos testes com soluções binárias dos sais e depois procedeu-se à

realização dos testes com a alimentação ternária, contendo tanto o ácido succínico como um dos sais selecionados. Esses testes foram feitos com a membrana NFD-PI para dar continuidade em relação aos experimentos em solução ternária contendo glicose.

#### **4.9.1. Desempenho da nanofiltração para a solução de um sal inorgânico.**

As avaliações de desempenho com soluções binárias foram realizadas com cada um dos sais selecionados, usando uma concentração de 10 g/L o sal e os pHs 2,40, 3,30, 5,05, e 7,60. O pH 3,30 foi selecionado já que corresponde ao ponto isoelétrico da membrana conforme os resultados de  $\zeta$  (Figura 12).

Na Figura 42 pode ser observado o comportamento da rejeição dos sais inorgânicos em relação ao pH. Para o sal monovalente existe um mínimo no pH 5,05 para todas as pressões de trabalho. Esse comportamento é coerente para pHs próximos do ponto isoelétrico, como os reportados por CHILDRESS e ELIMELECH (2000), MÄNTTÄRI *et al.* (2006) , e HAGMEYER e GIMBEL (1998). Os autores também afirmam que esse ponto mínimo nem sempre coincide com o ponto isoelétrico da membrana devido provavelmente a erros experimentais. A razão pela qual acontece a queda na rejeição nesse ponto é porque nesta região, a membrana não apresenta carga e, por tanto, as interações eletrostáticas são nulas nesse ponto. Em consonância, a rejeição foi consideravelmente maior nos pHs mais ácidos e mais básicos. Nos pHs ácidos a membrana apresenta uma superfície positiva, a qual exclui os cátions  $\text{Na}^+$  devido à repulsão eletrostática, e, a fim de fazer cumprir a sua eletroneutralidade, os ânions  $\text{Cl}^-$  se associam aos íons  $\text{Na}^+$ . Para o caso do pH básico, no qual a superfície da membrana é negativa, esta exclui os ânions  $\text{Cl}^-$ , que por sua vez se associam aos íons  $\text{Na}^+$ . Em ambos os casos, a rejeição do sal é mais elevada.

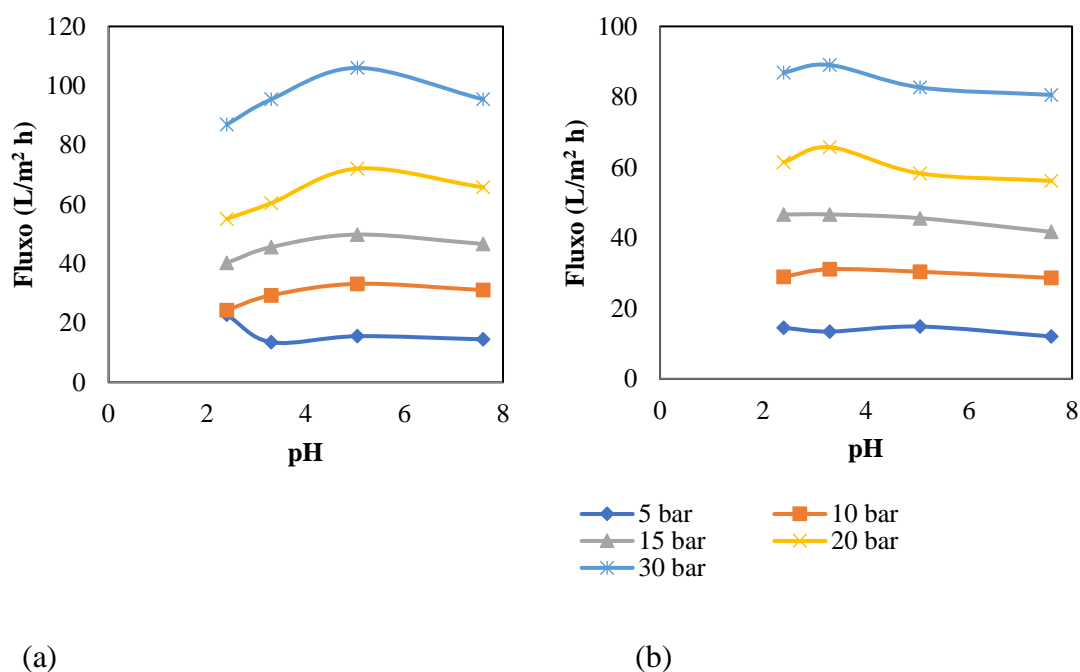


**Figura 39.** Influência do pH na rejeição de sal inorgânico para as soluções binárias de (a) NaCl 10 g/L e (b) MgSO<sub>4</sub> 10 g/L

Quando se analisa o desempenho da membrana NFD-PI, observa-se que para todas as pressões, a rejeição do MgSO<sub>4</sub>, é sempre mais elevada que a do NaCl e que existe um máximo registrado em pH 3,30. Este resultado pode ser atribuído ao tamanho dos íons envolvidos, SO<sub>4</sub><sup>-</sup> e Mg<sup>2+</sup>, que têm menores difusividades do que os íons Cl<sup>-</sup> e Na<sup>+</sup> (BOWEN e WELFOOT 2002; WANG *et al.*, 2005; HUSSAIN *et al.*, 2007). Observa-se também que após o máximo, a rejeição decai pouco com o pH, e tende a um valor constante. Segundo TEIXEIRA *et al.* (2005), o  $\zeta$  de íons divalentes faz com que o ponto isoelétrico mude e a sua magnitude se mantenha constante nos pHs maiores, razão pela qual a rejeição se manteve constante a partir do pH 3,30 conforme ilustrado na Figura 42b. Para pHs menores que 3,30, a membrana é positiva atraindo os ânions SO<sub>4</sub><sup>-</sup> que para manter a eletroneutralidade se associam os cátions Mg<sup>2+</sup>, o que faz com que a rejeição caia. Já no caso dos pHs mais elevados, a membrana será negativa atraindo os cátions divalentes Mg<sup>2+</sup>, que, associados aos ânions SO<sub>4</sub><sup>-</sup>, também excluirão mais o sal, reduzindo a rejeição observada no ponto isoelétrico.

O fluxo permeado de soluções de NaCl em função do pH é registrado na Figura 43a. Pode se notar que, para todas as pressões de operação, existe a tendência de se atingir

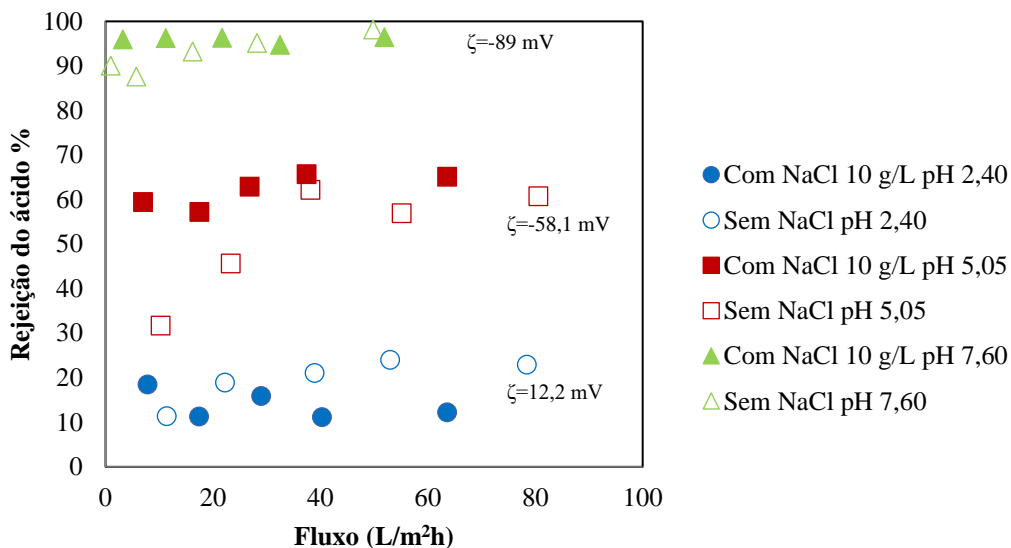
um patamar a pHs mais elevados. Em pressões mais elevadas como a 20 e 30 bar, denota-se inclusive um máximo no pH 5,05. O comportamento do fluxo de soluções de  $\text{MgSO}_4$  registra uma tendência análoga, embora menos pronunciada (Figura 43b). Um máximo é atingido em pH de 3,3 onde provavelmente o ponto isoelétrico mudou devido à maior força iônica e à natureza do  $\text{MgSO}_4$  (TEIXEIRA *et al.*, 2005). Como foi previamente comentado, esses aumentos de fluxos de permeado podem ser atribuídos à diminuição do efeito eletroviscoso que acontece nos pHs próximos do ponto isoelétrico, fazendo com que a viscosidade diminua, e facilitando a permeação do solvente através dos poros.



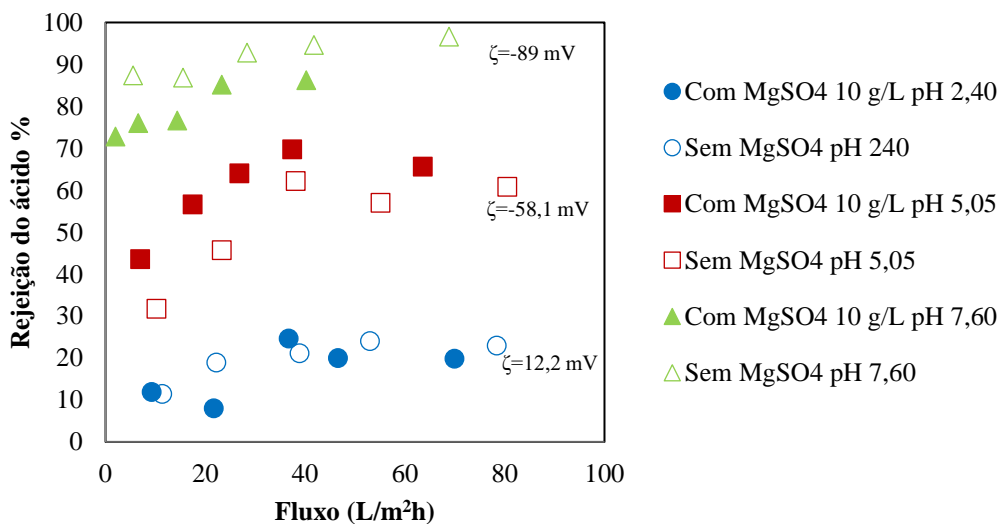
**Figura 40.** Variação do fluxo de permeado com o pH para as soluções simples de (a) NaCl 10 g/L e (b)  $\text{MgSO}_4$  10 g/L

#### 4.9.2. Desempenho da nanofiltração para solução ternária de ácido succínico e sal

A avaliação do desempenho da nanofiltração em soluções ternárias contendo ácido succínico e sal inorgânicos foi realizada. A Figura 44 mostra os resultados de rejeição e fluxo para esses testes.



(a)



(b)

**Figura 41.** Influência do fluxo de permeado na rejeição de ácido succínico para diferentes pHs na presença de (a)NaCl e (b)MgSO<sub>4</sub>

Em geral, a rejeição do ácido succínico tem o mesmo comportamento que quando não tem presente nenhum sal, onde a rejeição aumenta na medida que aumenta o pH. Contudo, se a rejeição (com sal presente) para cada pH for comparada com a rejeição do ácido succínico quando está puro, podemos observar que existem certas variações.

Quando há uma mistura de ácido succínico e NaCl no pH 7,60, o ácido se encontra totalmente ionizado. Nessas condições, o transporte estará dado pelo efeito de Donnan. Nessa solução teremos, então, tanto o íon cloreto que é monovalente e o íon succinato que é divalente, e, por outro lado, a membrana é negativa. A membrana atrairá os contra-íons sódio para que sejam permeados, mas para manter a eletroneutralidade das espécies é necessário que algum ânion se associe com o sódio. A natureza divalente do succinato faz com que este seja majoritariamente rejeitado do que o cloreto, fazendo com que o cloreto seja arrastado preferencialmente pelo sódio. Como consequência, a rejeição do ácido succínico nesse pH deve aumentar conforme se observa na Figura 44a e paralelamente a preferência da permeação de cloretos fará com que a rejeição desse íon seja negativa, conforme a Figura 45 (KANG e CHANG, 2005). Contudo, o aumento da rejeição foi quase imperceptível devido ao efeito de blindagem, o qual estaria influenciando também no desempenho da permeação. Este fenômeno consiste em que as interações eletrostáticas sobre a superfície da membrana tornam-se mais fracas quando a concentração do soluto aumenta. Quando isso acontece, há uma alta maior concentração de contra-íons nos sítios carregados da membrana anulando as forças repulsivas da membrana. Com isso, a contribuição da exclusão estérica toma lugar levando ao aumento a passagem das espécies através do poro, diminuindo a rejeição (VELLENGA e TRÄGÅRDH, 1998; UMPUCH *et al.*, 2010; LUO e WAN, 2013a). Por tanto, com a adição de NaCl à solução, a permeação preferencial dos cloretos estaria sendo compensada pelo efeito de blindagem fazendo com que a rejeição do ácido na presença de NaCl seja similar à rejeição de ácido succínico na solução binária.

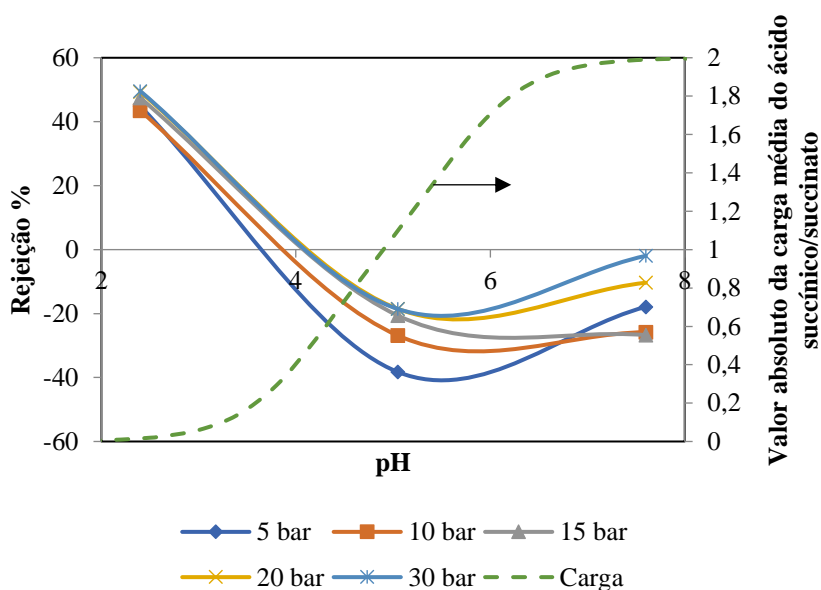
Quando o  $MgSO_4$  é adicionado à solução de ácido succínico no pH 7,60, devido a sua maior força iônica, o efeito de blindagem se faz mais forte fazendo com que a rejeição de ácido succínico seja menor, o que foi observado na Figura 44b. Alguns autores afirmam que o aumento da concentração de cátions divalentes na alimentação leva a uma maior redução da carga na membrana e, por tanto, diminui a rejeição dos outros íons como o succinato (BELLONA e DREWES, 2005).

No pH 5,05, a rejeição do ácido succínico aumentou com a adição de NaCl em relação à solução contendo apenas ácido. Nesse pH a maior parte do ácido estará na forma do succinato monoprotonado que tem caráter monovalente. O efeito de blindagem será menor que no pH 7.60 devido à menor força iônica, e mais uma vez o contra-íon sódio permeará preferencialmente com o cloreto em vez do succinato monoprotonado, porém,



a preferência se deve ao tamanho do ânion dessa vez, pois o succinato monoprotonado e o cloreto já apresentam a mesma valência, levando a maiores rejeições do ácido succínico. Nesse mesmo pH 5,05 tendo como sal  $\text{MgSO}_4$ , o contra-íon  $\text{Mg}^{2+}$  permeia preferencialmente que o contra-íon  $\text{Na}^+$  que está associado ao succinato, devido à influência do efeito de Donnan, e devido a que nesse pH o efeito estérico ainda é importante, o magnésio levará consigo o ânion de menor tamanho, que no caso seria o sulfato sobre o succinato monoprotonado. Essa preferência na permeação de sulfatos faz com que a rejeição do ácido succínico aumente.

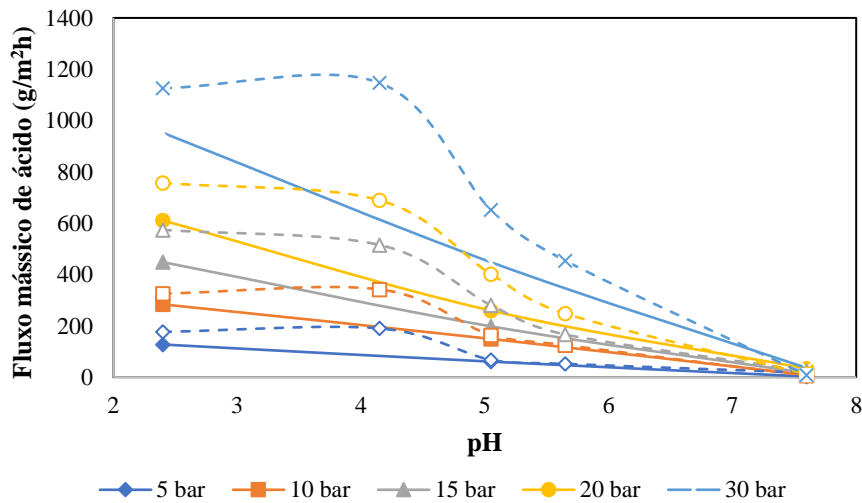
Já no pH 2.40, tanto para  $\text{NaCl}$  como para  $\text{MgSO}_4$ , deixam de existir as interações eletrostáticas entre o ácido e a membrana já que o ácido tem caráter neutro. Na adição desses sais existe uma solvatação preferencial para os sais diminuindo o raio hidrodinâmico do ácido succínico. A redução do tamanho facilita a permeação deste e consequentemente diminui a rejeição (FUOCO *et al.*, 2018).



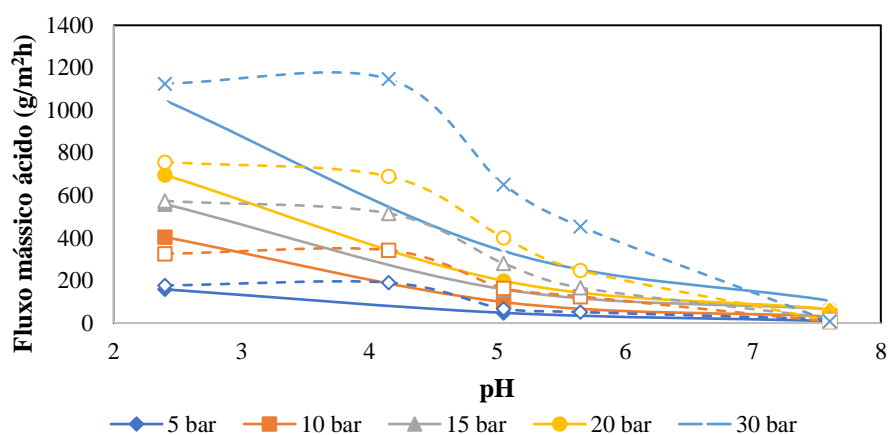
**Figura 42.** Influência do pH na rejeição de  $\text{NaCl}$  na presença de ácido succínico para as diferentes pressões de operação. . Linha descontínua: valor absoluto da carga média do ácido succínico/succinato

A Figura 46 mostra a influência do pH no fluxo mássico do ácido succínico em diferentes pressões de operação na presença de  $\text{NaCl}$  e  $\text{MgSO}_4$ . Para ambos os sais, o fluxo mássico do ácido fica menos sensível à variação de pressão em toda a faixa de pH,

devido ao aumento da diferença de pressão osmótica generalizada com a adição de sais, levando à diminuição do fluxo de permeado contendo o ácido succínico. No caso do pH 7,60, a variação do fluxo mássico do ácido succínico com a pressão é maior na presença de  $MgSO_4$  do que sem o sal (Figura 46b) devido à alta força iônica também faz com que a repulsão eletrostática seja mais fraca na superfície da membrana, fazendo com que a permeação do ácido succínico seja mais sensível às variações de pressão. Este comportamento não foi observado para o caso na presença de  $NaCl$  (Figura 46a). Devido à sua natureza monovalente, a força iônica do  $NaCl$  é menor do que a do  $MgSO_4$  na mesma concentração. Por outro lado, a permeação preferencial do  $NaCl$  sobre o succinato faz com que a rejeição do ácido seja maior, portanto, espera-se que a variação do fluxo mássico do ácido seja menos sensível à pressão no pH 7,60.



(a)



(b)

**Figura 43.** Influência do pH no fluxo mássico de ácido succínico na solução binária contendo ácido succínico 20 g/L (linhas tracejadas) e na solução ternária contendo ácido succínico 20 g/L (linhas contínuas) na presença de (a) NaCl 10 g/L e (b) MgSO<sub>4</sub> 10 g/L

#### 4.10. Modelagem

A modelagem a partir da equação de Maxwell-Stefan foi realizada conforme ilustrado no diagrama de blocos da Figura 7 e foi aplicada para as membranas NFD-PI e NFX. Para o desenvolvimento do modelo, foi necessária a estimativa de três parâmetros: tamanho de poro, espessura da camada seletiva da membrana, carga da superfície. Essas estimativas não foram realizadas usando todos os resultados experimentais, mas usando apenas os resultados experimentais.

Para a estimativa do tamanho médio do poro, foi realizada a variação desta até minimizar os erros entre os resultados experimentais de rejeição de ácido succínico no pH 2,40 com os resultados da modelagem.

Para a estimativa da espessura da camada seletiva, foi realizada a variação desta até a minimização dos erros entre os resultados de fluxos de permeado de água pura dos resultados experimentais em relação aos resultados da modelagem.

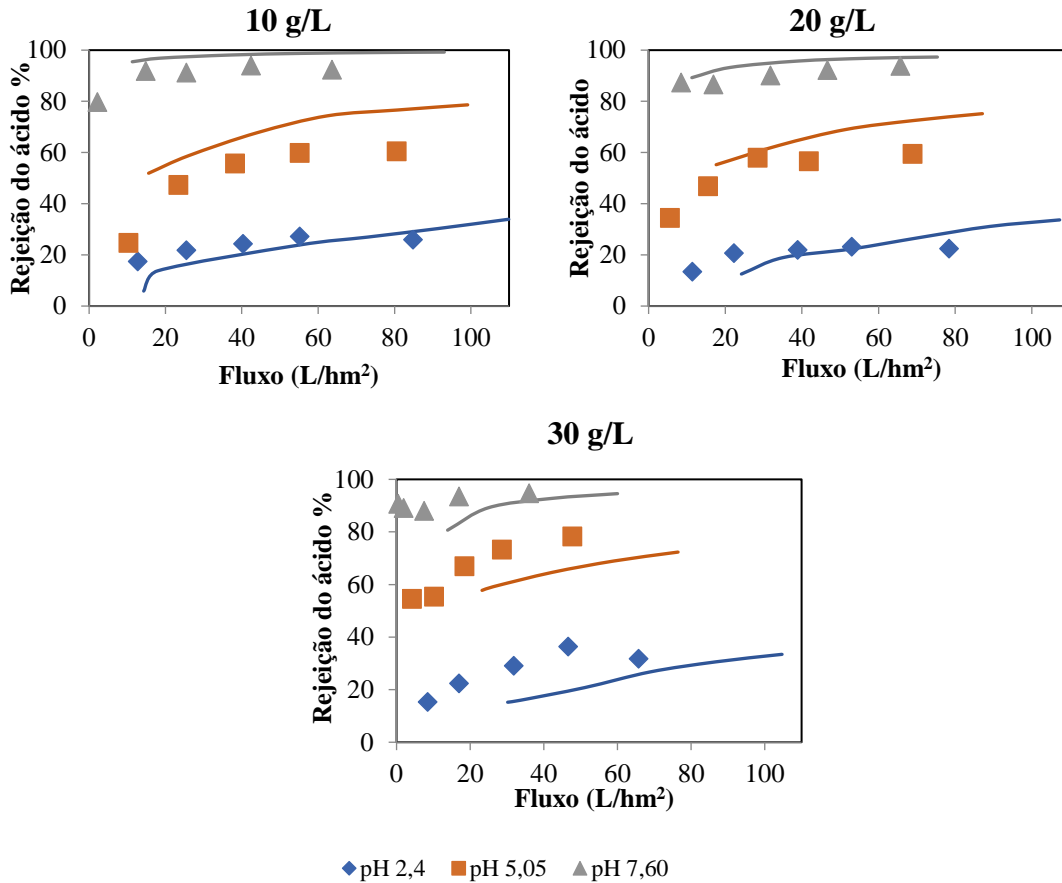
Para a estimativa da carga superficial da membrana, foi realizada a variação desta até minimizar os erros entre os resultados experimentais de rejeição de ácido succínico no pH 7,60 e os dados da modelagem. Em geral, os resultados da estimativa de parâmetros se encontram na Tabela 13.

**Tabela 11.** Parâmetros estimados para as membranas NFD-PI e NFX a partir dos dados experimentais com a equação de Maxwell-Stefan

<b>Membrana</b>	<b>Raio de poro (m)</b>	<b>Espessura (m)</b>	<b>Carga da membrana (mol/m<sup>3</sup>)</b>
NFD-PI	$4,8 \cdot 10^{-10}$	$3,1 \cdot 10^{-7}$	-220
NFX	$5,7 \cdot 10^{-10}$	$7,1 \cdot 10^{-7}$	-1000

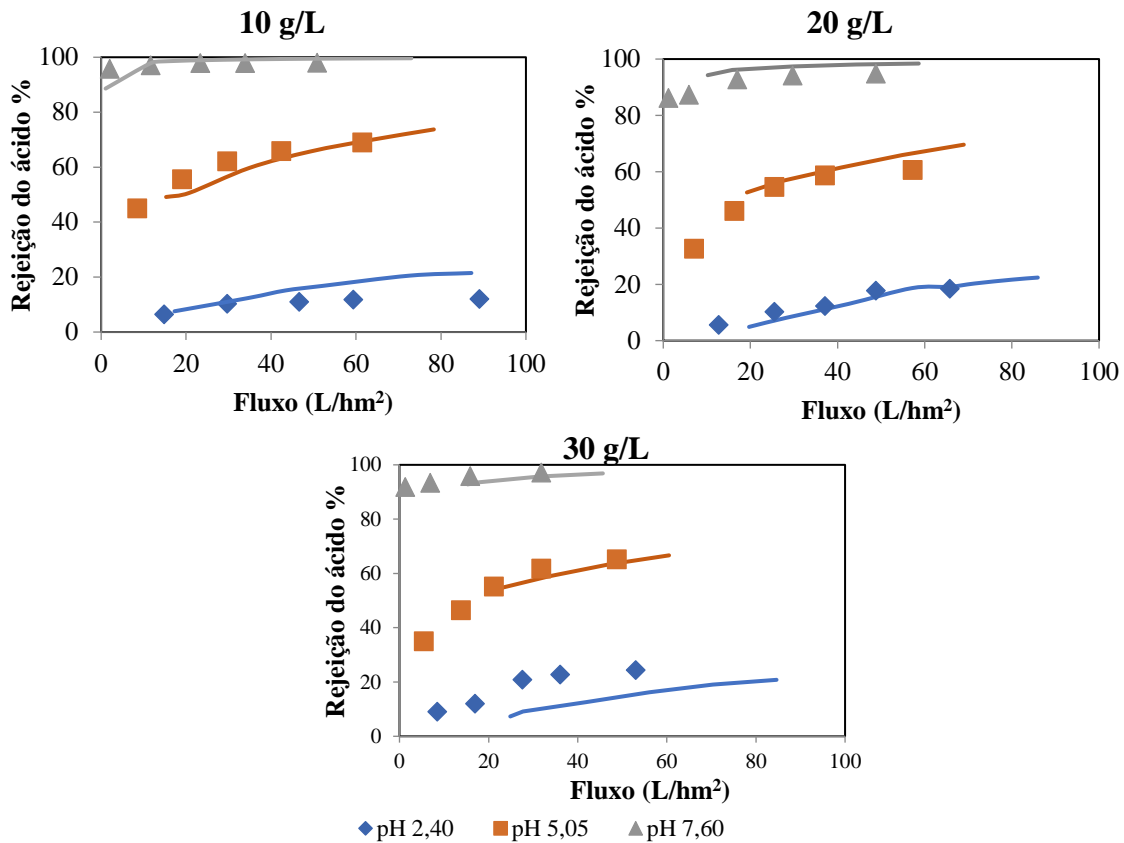
#### **4.10.1. Modelagem da nanofiltração de solução simples de ácido succínico**

A partir da estimativa dos parâmetros necessários foi possível realizar a modelagem do desempenho da nanofiltração para soluções binárias e ternárias (com glicose) de ácido succínico, cujos resultados se encontram nas Figuras 47 e 48. Para as duas membranas se observa que o modelo descreve o mesmo comportamento dos dados experimentais da rejeição com a variação do pH e do fluxo de permeado, porém, na membrana NFD-PI mostrou um desvio médio de até 8,2% dos dados experimentais para a membrana NFD-PI e 3,5% para a membrana NFX.



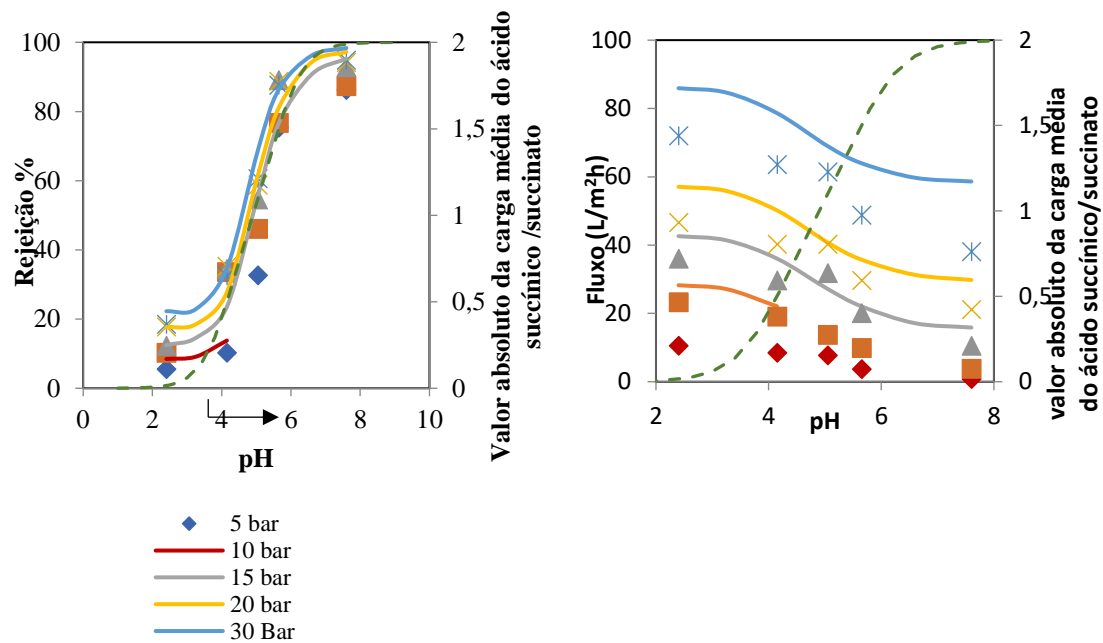
**Figura 44.** Efeito do pH e concentração na nanofiltração da solução de ácido succínico. Predição do modelo em comparação com os dados experimentais para a membrana NFD-PI (linha contínua=modelagem)

Observa-se para que nas duas membranas não foi possível obter dados de modelagem nos valores mais baixos de fluxo, devido a que o modelo considerou que nessas faixas a força motriz não era suficiente para gerar valores de fluxo devido à alta diferença de pressão osmótica entre os dois lados da membrana.



**Figura 45.** Correlação da rejeição de ácido succínico a e fluxo de permeado na membrana NFX para diferentes concentrações de alimentação. (linha contínua=modelagem)

Nas Figuras 49 e 50 se observam os resultados da influência do pH na rejeição de ácido e no fluxo de permeado dos dados experimentais em comparação com os resultados do modelo. O modelo descreveu bem a tendência da rejeição para as duas membranas, cujo comportamento se assemelha à forma de uma S, tendo em conta que a rejeição é proporcional à mudança da carga do soluto na solução (Figura 49a e 50a). Em relação aos valores, o modelo descreveu de forma razoável a influência do pH na rejeição. No entanto, a modelagem falha em descrever a variação do fluxo de permeado com o pH mostrando valores maiores no modelo em relação aos dados experimentais (Figura 49b 50b). Isso se deve a que o modelo não prevê a mudança de viscosidade com o pH e a concentração do soluto. O modelo foi feito considerando que a viscosidade da solução era a mesma da água a 25°C. Na prática, o aumento da viscosidade dificultaria o escoamento através da membrana e, portanto, o fluxo de permeado, motivo pelo qual, a tendência dos resultados experimentais é ficar menores aos resultados da modelagem. Por motivos de convergência, não foi possível a inclusão da variação da viscosidade dentro do modelo.

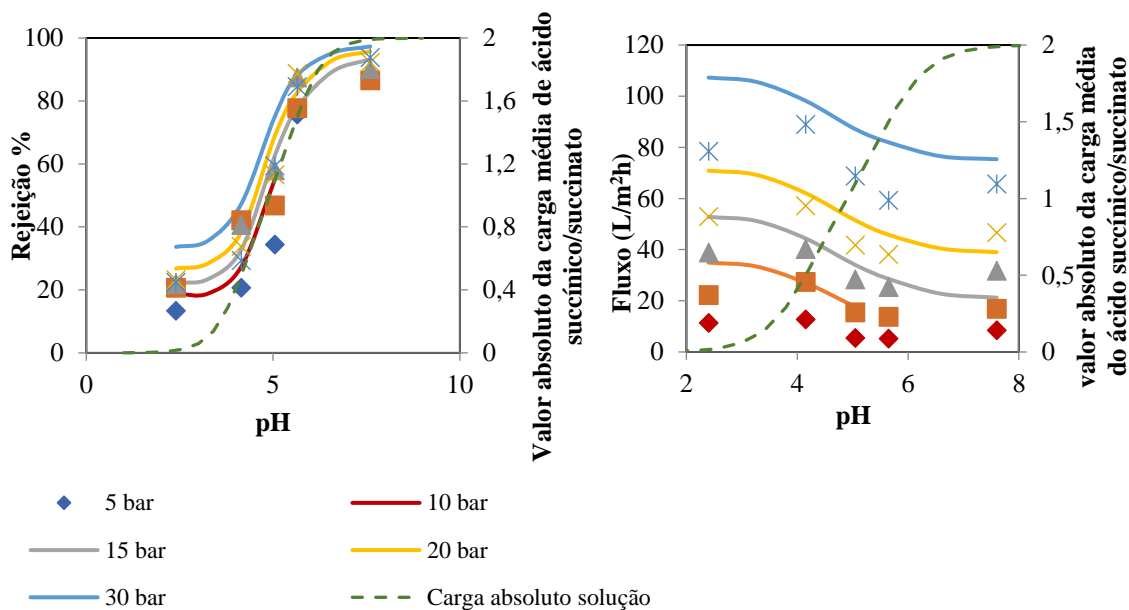


(a)

(b)

**Figura 46.** Influência do pH e pressão de operação na (a)rejeição do ácido succínico e (b) no fluxo de permeado na nanofiltração de ácido succínico a 20 g/L na membrana NFX

Na Figura 49b, também se observa que o fluxo de permeado diminui de forma contínua quando pH aumenta. No modelo, essa diminuição está atribuída ao aumento da pressão osmótica pela dissociação do ácido succínico. Como foi mencionado anteriormente, o aumento do fluxo no pH 4,15 na membrana NFD-PI nos resultados experimentais está atribuído à diminuição do efeito eletroviscoso nos pHs próximos ao ponto isoelétrico e que paralelamente está ocorrendo no pH 5,15 na membrana NFX. Esse fenômeno não está descrito no modelo e por tal motivo não acompanha o comportamento dos dados experimentais no pH ao redor do ponto isoelétrico. Ainda é necessário um estudo detalhado e o desenvolvimento do modelo que descreva este fenômeno para que posteriormente seja incluído no modelo generalizado.



**Figura 47.** Influência do pH e pressão de operação na (a) rejeição do ácido succínico e (b) no fluxo de permeado na nanofiltração de ácido succínico a 20 g/L na membrana NFD-PI.

#### 4.10.2. Modelagem do desempenho da nanofiltração para solução contendo ácido succínico e glicose

A modelagem do desempenho da nanofiltração quando é usada a solução ternária de ácido succínico e glicose foi avaliada. No modelo, foi adicionada a glicose como espécie neutra e, por tanto, apenas o impedimento estérico é que controla a sua passagem através da membrana. Nesse modelo, além de considerar a glicose como neutra, também foram consideradas as forças de fricção correspondentes à glicose com as outras espécies.

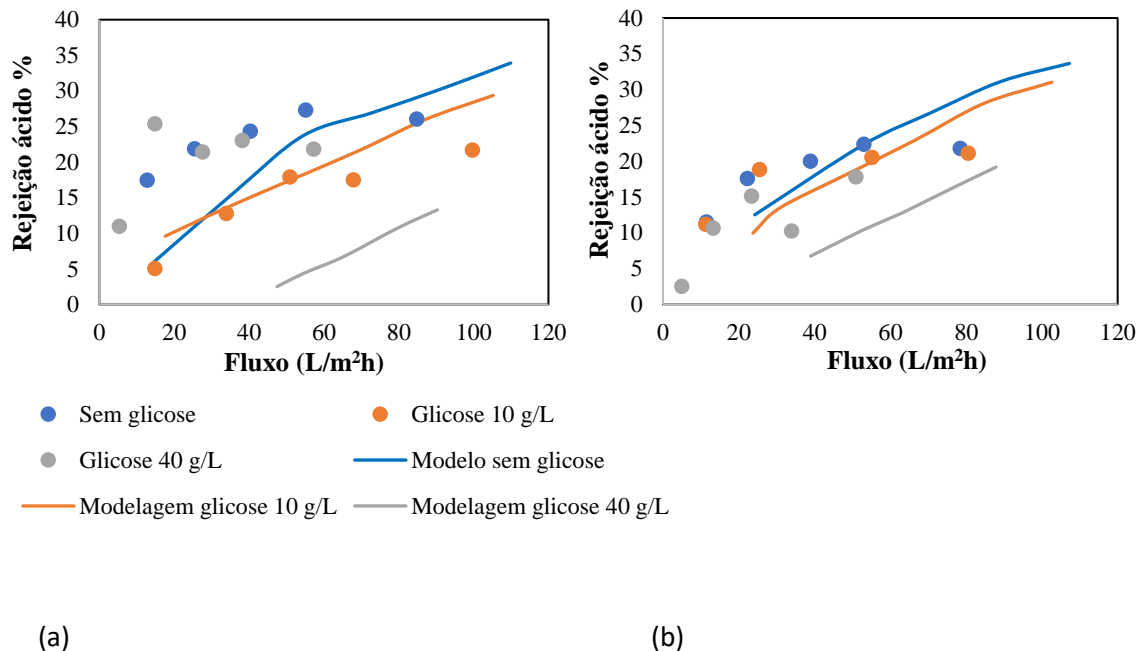
As Figuras 51 a 53 mostram a variação da rejeição do ácido succínico na presença de glicose para diferentes pHs, tendo em conta que as concentrações de alimentação do ácido succínico testadas foram 10 g/L e 20 g/L. Pode ser observado que para toda a faixa de pHs, os valores de rejeição do ácido na modelagem diminuem quando a concentração de ácido é maior. Este resultado é esperado já que as atividades aumentam como consequência das maiores concentrações. Isto incrementa o transporte do ácido e, então, a rejeição diminui (KRISHNA e WESSELINGH, 1997; KHUNNONKWAO *et al.*, 2018).



No pH 2,40 (Figura 51), a rejeição do ácido predita descreveu razoavelmente bem os dados experimentais de rejeição do ácido quando a concentração de ácido succínico era 10 g/L, de glicose era de 10g/L. Os resultados do modelo mostraram um desvio médio dos dados experimentais de 6,2% para a solução binária de ácido succínico, 3,6% para a solução ternária contendo glicose a 10 g/L, e 19,8% na solução ternária contendo glicose a 40 g/L. Ainda quando não foi atingida uma descrição exata dos resultados experimentais, o modelo descreve, com sucesso, o comportamento da rejeição de ácido na presença de glicose. Experimentalmente, a rejeição do ácido diminui na presença de glicose devido ao aumento da polarização de concentração como mencionado na secção 4.6.1. No modelo também é observado um decréscimo na rejeição do ácido na presença de glicose apesar do fato do modelo não incluir os efeitos da polarização de concentração. Então, o motivo pelo qual a rejeição do ácido modelado diminui na presença de glicose, é porque a soma das forças de fricção diminui e causa um aumento no fluxo de água. Isso pode ser observado na Tabela 14, onde são mostrados os valores das forças de fricção das espécies no pH 2.40. Nessa tabela, observa-se uma diminuição das forças de fricção da água com o aumento da concentração de glicose. Note-se que comparado com as outras espécies, os valores absolutos das forças de fricção de água são consideravelmente maiores do que nas outras espécies, portanto, a contribuição das forças de fricção das outras espécies será desprezível e a diminuição da rejeição de ácido será afetada principalmente pelas forças de fricção da água.

**Tabela 12.** Valores de soma das forças de fricção para cada espécie no modelo (lado direito da equação 33). Resultados obtidos com fluxo de permeado equivalente a 68,4 L/m<sup>2</sup>h e pH 2,40

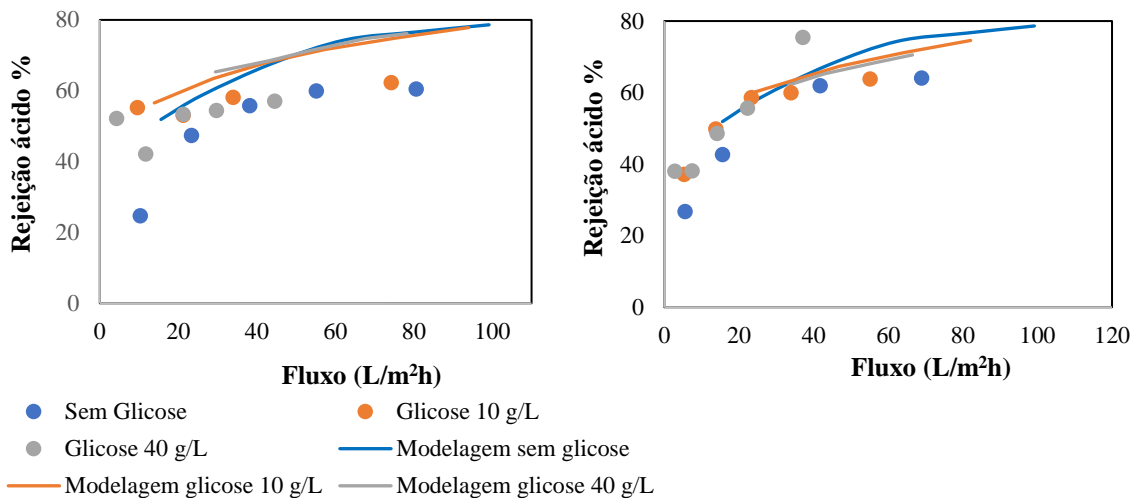
Concentração de ácido succínico	Concentração de glicose	Soma das forças de fricção					
		Espécie 1 (x10 <sup>14</sup> )	Espécie 2 (x10 <sup>13</sup> )	Espécie 3 (x10 <sup>8</sup> )	Espécie 4	Espécie 5 (x10 <sup>12</sup> )	Espécie 6 (x10 <sup>13</sup> )
10 g/L	0 g/L	1,33	1,41	1,90	43,85	3,48	--
	10 g/L	1,31	1,49	1,96	45,21	3,56	1,52
	40 g/L	1,23	1,76	2,15	49,77	3,82	6,39
20 g/L	0 g/L	129	2,81	7,62	353,59	0,358	--
	10 g/L	1,27	2,96	7,83	364,34	3,68	1,53
	40 g/L	1,20	3,26	8,36	393,27	3,94	6,32



**Figura 48.** Influência da adição de glicose no desempenho da nanofiltração da solução ternária contendo ácido succínico e glicose, no pH 2,40 em comparação com a predição de modelagem para (a) concentração ácido succínico de 10 g/L e (b) concentração de ácido succínico de 20 g/L

Nas Figuras 52 e 53 se observa os resultados de rejeição de ácido correspondentes aos pHs 5.05 e 7.60 na presença de glicose. Para essas condições, os valores de rejeição do modelo se mostram maiores do que os experimentais, com desvio médio de 12,9% e 11,4% para o pH de 5,05 e 7,60, respectivamente. Provavelmente isso ocorreu devido ao aumento da polarização de concentração (VELLENGA e TRÄGÅRDH 1998; GILRON *et al.*, 2006), já que a ausência desta somente foi garantida para os testes com a solução binária de ácido succínico/água.

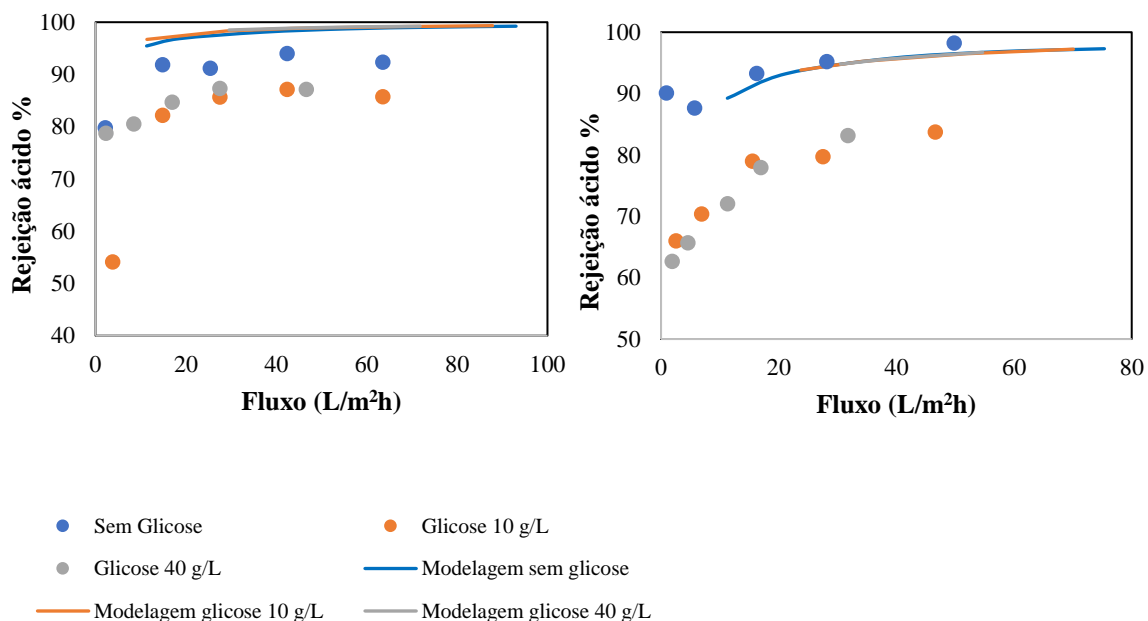
Por outro lado, se observa também que a variação da rejeição do ácido no modelo cada vez é menos afetada pela concentração de glicose na medida que o pH aumenta, que é quando se começa a ocorrer o efeito de Donnan. No pH de 7,60 a variação da rejeição do ácido já é desprezível na presença de glicose, já que a repulsão eletrostática sob essas condições é tão forte que os efeitos de difusão do ácido são insignificantes no modelo.



(a)

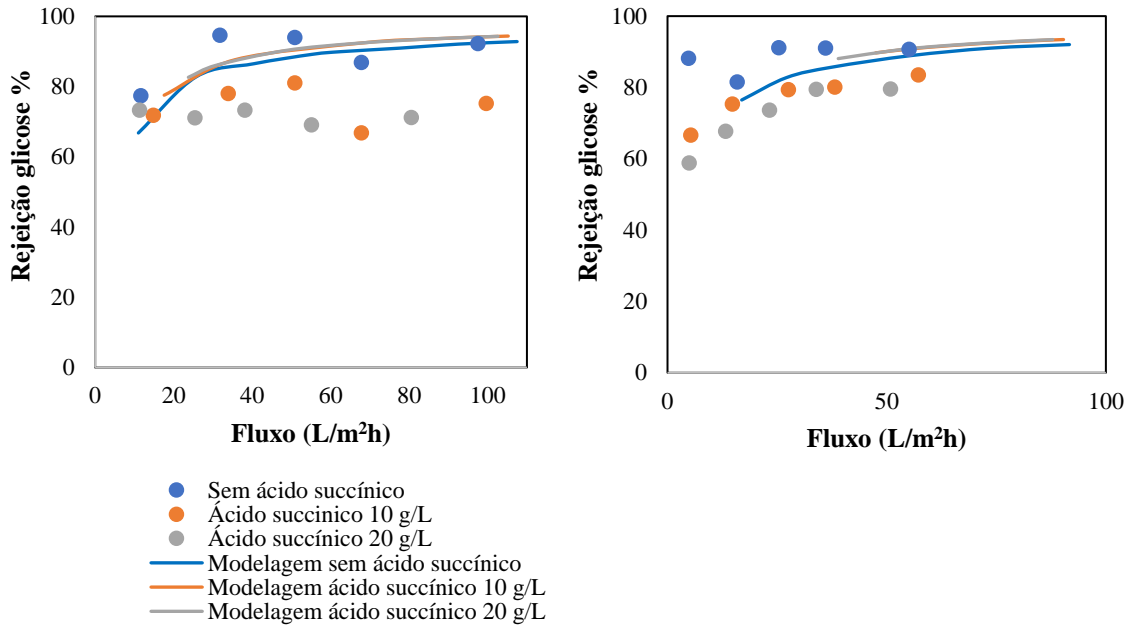
(b)

**Figura 49.** Influência da adição de glicose no desempenho da nanofiltração da solução ternária contendo ácido succínico e glicose, no pH 5,05 em comparação com a predição de modelagem para (a) concentração ácido succínico de 10 g/L e (b) concentração de ácido succínico de 20 g/L



**Figura 50.** Influência da adição de glicose no desempenho da nanofiltração da solução ternária contendo ácido succínico e glicose, no pH 7,60 em comparação com a predição de modelagem para (a) concentração ácido succínico de 10 g/L e (b) concentração de ácido succínico de 20 g/L

A modelagem da rejeição de glicose na presença de ácido succínico para os pHs 2,40, 5,05, e 7,60 são mostrados nas Figuras 55 a 57. Nas figuras é observado que a rejeição de glicose do modelo não muda com a variação do pH. Isso acontece porque o modelo entende que a partição de solutos neutros, como a glicose, é causada apenas pelo impedimento estérico, descrita na equação 28, e não pelo efeito de Donnan.

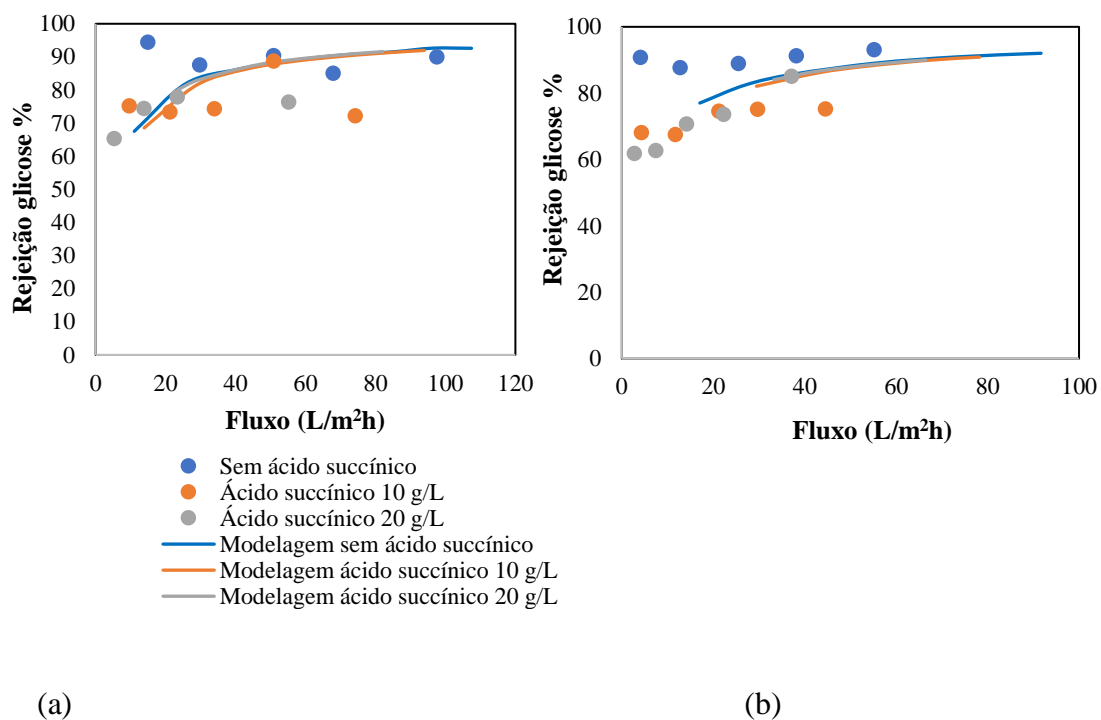


(a)

(b)

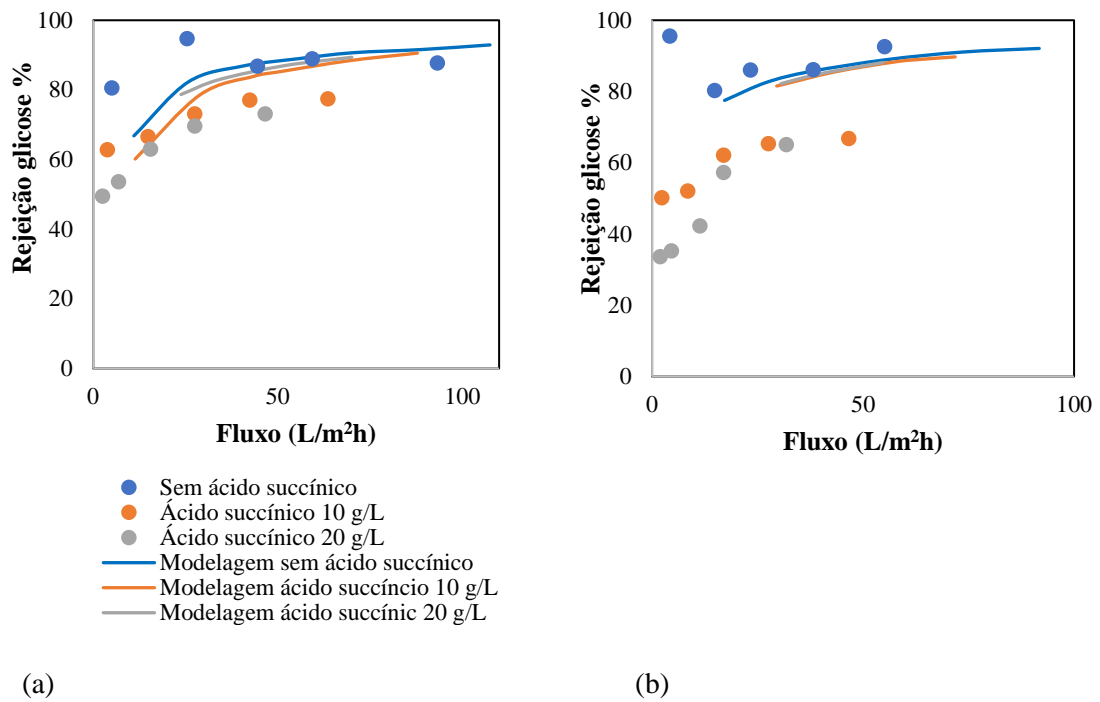
**Figura 51.** Influência do fluxo de permeado na rejeição de glicose na presença de ácido succínico para o pH 2,40 com (a) alimentação contendo glicose 10 g/L e (b) glicose 20 g/L

Além disso, o fenômeno de solvatação não foi contemplado no modelo, fazendo com que a rejeição de glicose no modelo seja constante no aumento da concentração de ácido succínico. Contudo, os resultados experimentais das figuras 54 e 55 dão uma ideia do que aconteceria com a rejeição de glicose se o fenômeno de solvatação não ocorresse, onde a rejeição de glicose diminui com a presença de ácido succínico.



**Figura 52.** Influência do fluxo de permeado na rejeição de glicose na presença de ácido succínico para o pH 5,05 com (a) alimentação contendo glicose 10 g/L e (b) glicose 20 g/L

Para ambas as concentrações de glicose de 10 g/L e 20 g/l, a rejeição de glicose no modelo diminui (Figuras 54 a 56). Esse resultado é coerente dentro do modelo, já que maiores concentrações levam ao aumento do potencial químico de glicose e assim ao aumento da difusão através da membrana.



**Figura 53.** Influência do fluxo de permeado na rejeição de glicose na presença de ácido succínico para o pH 7,60 com (a) alimentação contendo glicose 10 g/L e (b) glicose 20 g/L

## 5. CONCLUSÕES

Esta tese investigou a nanofiltração de sistemas mistos binários e ternários contendo ácido succínico visando um melhor entendimento do transporte em membranas poliméricas e sua aplicação na produção industrial de ácidos dicarboxílicos via fermentativa.

Devido às características do transporte de solutos iônicos em membranas de nanofiltração, a influência das variáveis operacionais de concentração, pressão, efeito do pH foram amplamente investigados, mantendo a temperatura constante a 24 °C para todos os experimentos. Para isso, foram usadas as membranas comerciais de nanofiltração NFD-PI, NFS e NFX, todas de poli(piperazinamida). Além disso, um modelo baseado na abordagem de Maxwell Stefan permitiu uma melhor interpretação dos fenômenos que intervêm no processo.

- I. Baseado nos resultados obtidos nesse trabalho é possível concluir quais são as condições ótimas das condições operacionais na nanofiltração aplicado ao processo de fermentação para a produção de ácidos dicarboxílicos. Na membrana NFD-PI, recomenda-se valores baixos de pH para a recuperação de glicose, uma vez que a rejeição de ácido succínico é muito baixa (<20%) nesta condição enquanto a da glicose é alta (>70%). Além disso, o valor de pH de 6,65 é recomendado para a separação de NaCl do ácido succínico, devido à rejeição negativa de NaCl (-40%) e a alta rejeição de ácido succínico (90%). Valores maiores de pHs não são recomendados devido ao menor fluxo de permeado.
  
- II. Confirmou-se que tanto a rejeição do soluto como fluxo de permeado crescem quando aumenta a pressão efetiva, conforme notificado na literatura. Por um lado, a maior permeação de solvente em relação ao soluto quando a pressão efetiva se eleva leva ao aumento na rejeição do soluto até atingir uma rejeição limite. Por outro lado, confirmou-se que o incremento de pressão efetiva aplicada faz com que a diferença de pressão efetiva aumente, elevando a força motriz da permeação.

- III. O pH mostrou-se ser a variável mais significativa na rejeição do ácido succínico, e, também, influenciou na queda do fluxo de permeado durante a nanofiltração. Assim, na faixa de pressões aplicadas de 5 a 30 bar, e para concentrações de 10 a 30 g/L de ácido succínico, valores de rejeições de 10% a 90% foram obtidos, assim como quedas dentre 36% a 91% do fluxo de permeado com o aumento do pH de 2,40 a 7,60. A grande oscilação de rejeições foi esperada devido ao efeito de Donnan, no qual mudanças de interações eletrostáticas estão sendo levadas a cabo entre o soluto e a membrana. Por outro lado, o aumento da diferença de pressão osmótica teve como consequência a diminuição do fluxo de permeado na nanofiltração. No entanto, essa diminuição não foi obtida em valores de pH próximos do ponto isoelétrico (ao redor do pH 4,15 para a membrana NFD-PI, e pH 5,05 para a membrana NFX) onde o efeito eletroviscoso era nulo.
- IV. A concentração de ácido succínico também influenciou o desempenho da nanofiltração de outros solutos que podem ser encontrados na fermentação, como a glicose. A rejeição de glicose diminuiu na presença do ácido durante a nanofiltração, o que é coerente com a diminuição do tamanho do soluto pela solvatação preferencial ao ácido.
- V. Para a separação de ácido succínico de glicose com o uso das membranas NFD-PI e NFX, é melhor a aplicação da nanofiltração em pHs baixos, devido a que a rejeição do ácido é muito baixo (ao redor de 10%) e a rejeição de glicose é consideravelmente alta (a partir de 70%).
- VI. Em relação à concentração do sal inorgânico, o desempenho da nanofiltração do ácido succínico mostrou resultados específicos para cada pH e natureza do sal estudados. Quando a concentração do sal monovalente NaCl aumenta, há uma rejeição negativa do sal quando a membrana adquire carga negativa, o que é coerente com o efeito de Donnan. Esse resultado pode ser proveitoso para processos de separação entre o ácido e o sal. Na presença de NaCl, era esperado que houvesse uma



maior rejeição do ácido em pH 7,60 devido à permeação preferencial de cloretos frente aos íons succinato, já que essa última tem natureza bivalente e, por tanto, deve haver uma maior repulsão eletrostática. Porém, esse fenômeno foi provavelmente compensado pelo efeito de blindagem devido à alta concentração de íons positivos ( $\text{Na}^+$ ) produzidos também pela dissociação do ácido. Esse efeito de blindagem é maior para sais divalentes, levando a uma maior redução da rejeição do ácido na presença de  $\text{MgSO}_4$ .

- VII. A rejeição de ácido succínico é incrementada pela presença de sal inorgânico no pH de 5,05. Nessas condições, uma combinação do efeito de Donnan e efeitos estéricos ocorrem.
- VIII. A solvatação preferencial do sal pode ser o responsável pela diminuição da rejeição do ácido em pHs baixos quando o sal inorgânico era adicionado. Esse fenômeno leva à diminuição do raio hidrodinâmico e facilita a permeação desse último.
- IX. A rejeição de ácido succínico não seguiu uma diminuição com o aumento da concentração de ácido succínico em soluções binárias, conforme é notificado amplamente na literatura. Foi observado que a rejeição é maior na concentração de 30 g/L entre a faixa de concentrações estudadas (10 g/L a 30 g/L). Além do gradiente de concentração, possíveis mudanças no tamanho do poro da membrana podem estar ocorrendo, provavelmente, provocado pela diminuição do comprimento de Debye com o aumento da concentração.
- X. A rejeição do ácido é diminuída com o aumento da concentração de glicose para a vazão de alimentação estudada. Provavelmente pela presença da polarização de concentração devido ao aumento da viscosidade com a adição de glicose.
- XI. O modelo baseado na equação de Maxwell-Stefan consegue descrever de forma razoável os dados de desempenho da nanofiltração para as soluções

binárias de ácido succínico e água mediante a inclusão de fenômenos comumente descritos na literatura como a difusão, convecção e efeitos elétricos, obtendo desvios médios de 8,2% para a e 3,1% dos dados experimentais em pHs afastados dos ponto isoelétricos, para a membranas NFD-PI e NFX respectivamente.

- XII. O modelo de Maxwell Stefan permitiu confirmar que outros fenômenos além da difusão, convecção e dos efeitos elétricos estão ocorrendo ao redor do ponto isoelétrico, uma vez que o modelo não acompanhou o aumento do fluxo que ocorreu durante a experimentação nessa faixa de pH. Isso mostra a necessidade de incorporação do fenômeno de efeito eletrovisco além de outros comumente incluídos na literatura (difusão, convecção e efeitos elétricos) para a descrição do desempenho da nanofiltração de ácido succínico.
- XIII. Do mesmo modo, os resultados de modelagem com a equação de Maxwell-Stefan também confirma que outros fenômenos ocorrem quando a concentração de glicose aumenta, como a solvatação preferencial.

## **5.1. TRABALHOS SUGERIDOS**

Realizar o estudo utilizando outros tipos de ácidos carboxílicos na alimentação para verificar como influencia o nível complexidade da molécula no desempenho da nanofiltração. Também, sugere-se o estudo o desempenho da nanofiltração utilizando membranas com tamanhos de poros mais diferenciados e de outros materiais.

Investigar de forma mais detalhada a influência da concentração de ácido succínico, pH e pressão para avaliar como esses parâmetros podem modificar morfologicamente a membrana como no tamanho do poro.

Investigar a influência da presença de uma fonte de nitrogênio em soluções sintéticas para se aproximar à realidade de uma fermentação. Com os resultados obtidos em complemento com os resultados desta tese, sugere-se aplicar as melhores condições operacionais obtidas na nanofiltração em um processo real de fermentação para a produção de ácido succínico.

Estudar o transporte de produtos secundários produzidos junto com o ácido succínico na nanofiltração, como o ácido hialurônico.

Sugere-se a avaliação do grau de recuperação mediante a remoção contínua do permeado, visando a obtenção de dados para o futuro escalonamento.

Incorporar a teoria de filme no modelo e determinar coeficientes adimensionais como  $Re$ ,  $Sh$  e  $Sc$ . Além disso, sugere-se desenvolver um modelo que descreva o fenômeno do efeito eletroviscoso que possa ser incorporado no modelo de Maxwell-Stefan, a fim de melhorar a descrição dos resultados de fluxo ao redor do ponto isoeletrico. Também, sugere-se a inclusão do fenômeno de polarização de concentração, variação da carga da membrana e viscosidade com o pH dentro da modelagem. Do mesmo modo, sugere-se o desenvolvimento de um modelo que descreva a solvatação preferencial quando mais de um tipo de soluto está presente além do ácido succínico, com o objetivo de melhorar a descrição de desempenho da nanofiltração para soluções ternárias. Finalmente, sugere-se, o desenvolver do modelo Maxwell-Stefan para soluções ternárias de ácido carboxílico e sais, e para soluções quaternárias contendo ácido carboxílico/soluto neutro/sal inorgânico.

## 5. REFERÊNCIAS

- AFONSO, M. D. *Surface charge on loose nanofiltration membranes*. *Desalination*, v. 191, n. 1–3, p. 262–272, 2006.
- AFONSO, M. D.; HAGMEYER, G.; GIMBEL, R. *Streaming potential measurements to assess the variation of nanofiltration membranes surface charge with the concentration of salt solutions*. *Separation and Purification Technology*, v. 22–23, p. 529–541, 2001.
- ANTCZAK, J.; REGIEC, J.; PROCHASKA, K. *Separation and concentration of succinic acid from multicomponent aqueous solutions by nanofiltration technique*. *Polish Journal of Chemical Technology*, v. 16, n. 2, p. 14–17, 2014.
- ANTCZAK, J.; SZCZYGIĘLDA, M.; PROCHASKA, K. *Nanofiltration separation of succinic acid from post-fermentation broth: Impact of process conditions and fouling analysis*. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 77, p. 253–261, 2019.
- ANTUNES, E. C. E. DA S. *Recuperação de Ácido Succínico através de Extração Líquidolíquido Usando Contactor de Membrana*. Dissertação\* de M. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil 2019.
- AŞÇI, Y. S.; DRAMUR, U.; BILGIN, M. *Investigation of the separation of carboxylic acids from aqueous solutions using a pilot scale membrane unit*. *Journal of Molecular Liquids*, v. 248, p. 391–398, 2017.
- AYUB, G. L. *Investigação da Eficiência de Limpeza e Pré-Tratamento no Desempenho de Membranas de Nanofiltração para a Remoção de Sulfato de Água do Mar*. Tese\* de D. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2018.
- BANDINI, S.; BRUNI, L. "Transport Phenomena in Nanofiltration Membranes". In: DRIOLI, E.; GIORNO, L. (Eds.). *Comprehensive Membrane Science and Engineering*. [s.l.] Elsevier B.V, 2010.
- BANDINI, S.; MAZZONI, C. *Modelling the amphoteric behaviour of polyamide nanofiltration membranes*. *Desalination*, v. 184, n. 1–3, p. 327–336, 2005.
- BANDINI, S.; VEZZANI, D. *Nanofiltration modeling: the role of dielectric exclusion in membrane characterization*. *Chemical Engineering Science*, v. 58, n. 15, p. 3303–3326, 2003.

- BARGEMAN, G.; VOLLENBROEK, J.M.; STRAATSMA, J. *et al.* *Nanofiltration of multi-component feeds. Interactions between neutral and charged components and their effect on retention.* Journal of Membrane Science, v. 247, n. 1–2, p. 11–20, 2005.
- BELLONA, C.; DREWES, J, XU, P. *Factors affecting the rejection of organic solutes during NF/RO treatment--a literature review.* Water research, v. 38, n. 12, p. 2795–809, 2004.
- BELLONA, C.; DREWES, J. E. *The role of membrane surface charge and solute physico-chemical properties in the rejection of organic acids by NF membranes.* Journal of Membrane Science, v. 249, n. 1–2, p. 227–234, 2005.
- BERG, P.; HAGMEYER, G.; GIMBEL, R. *Removal of pesticides and other micropollutants by nanofiltration.* Desalination, v. 113, p. 205–208, 1997.
- BHAGAVAN, N. V. *Medical Biochemistry.* 4th. ed. London: Jones and Barlett Publishers, 2002.
- BOUCHOUX, A.; BALMANN, H.; LUTIN, F. *Nanofiltration of glucose and sodium lactate solutions: Variations of retention between single and mixed solute solutions.* Journal of Membrane Science, v. 258, n. 1–2, p. 123–132, 2005.
- BOWEN, W. R.; MUKHTAR, H. *Characterisation and prediction of separation performance of nanofiltration membranes.* Journal of Membrane Science, v. 112, n. 2, p. 263–274, 1996.
- BOWEN, W. R.; WELFOOT, J. S. *Modelling the performance of membrane nanofiltration — critical assessment and model development.* Chemical Engineering Journal, v. 57, p. 1121–1137, 2002.
- BOY, V.; ROUX-DE BALMANN, H.; GALIER, S. *How do ions enhance the transfer during nanofiltration of saccharides? Experimental assessment of the dehydration assumption.* Canadian Journal of Chemical Engineering, v. 95, n. 5, p. 974–984, 2017.
- BOZELL, J. J.; PETERSEN, G. R. *Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates—the US Department of Energy’s “Top 10” revisited.* Green Chemistry, v. 12, n. 4, p. 539, 2010.
- BRAEKEN, L.; BETTENS, B.; BOUSSU, K., *et al.* *Transport mechanisms of dissolved organic compounds in aqueous solution during nanofiltration.* Journal of Membrane

Science, v. 279, n. 1–2, p. 311–319, 2006.

CAVACO MORÃO, A.; SZYMCZYK, A.; FIEVET, P. *et al.* *Modelling the separation by nanofiltration of a multi-ionic solution relevant to an industrial process.* Journal of Membrane Science, v. 322, n. 2, p. 320–330, 2008.

CHILDRESS, A. E.; ELIMELECH, M. *Relating nanofiltration membrane performance to membrane charge (electrokinetic) characteristics.* Environmental Science and Technology, v. 34, n. 17, p. 3710–3716, 2000.

CHO, Y. H.; LEE, H. D.; PARK, H. B. *Integrated membrane processes for separation and purification of organic acid from a biomass fermentation process.* Industrial and Engineering Chemistry Research, v. 51, n. 30, p. 10207–10219, 2012.

CHOI, J.-H.; FUKUSHI, K.; YAMAMOTO, K. *A study on the removal of organic acids from wastewaters using nanofiltration membranes.* Separation and Purification Technology, v. 59, n. 1, p. 17–25, 2008.

CHOI, S.; WOO, C; HO, J *et al.* *Biorefineries for the production of top building block chemicals and their derivatives.* Metabolic Engineering, v. 28, p. 223–239, 2015.

CLARK, J. H.; DESWARTE, F. E. I.; FARMER, T. J. *The integration of green chemistry into future biorefineries.* Biofuels, Bioproducts and Biorefining, v. 3, n. 72–90, p. 72–90, 2009.

COUNCIL, N. R. *International Critical Tables of Numerical Data: Physics, Chemistry and Technology* Volume V. 1st. ed. Londres: McGraw-Hill Book Company, INC, 1929.

DATTA, R.; HENRY, M. *Lactic acid: recent advances in products , processes and technologies – a review.* Journal of Chemical Technology and Biotechnology, p. 1119–1129, 2006.

DE JONG, E.; HIGSON, A; WALSH, P *et al.*. *Product developments in the bio-based chemicals arena.* Biofuels, Bioproducts and Biorefining, v. 6, n. 6, p. 606–624, 2012.

DÉON, S.; DUTOURNIÉ, P.; BOURSEAU, P. *Modeling Nanofiltration with Nernst-Planck Approach and Polarization Layer.* Aiche Journal, v. 53, n. 8, p. 1952–1969, 2007.

DEY, P.; LINNANEN, L.; PAL, P. *Separation of lactic acid from fermentation broth by cross flow nanofiltration: Membrane characterization and transport modelling.*

Desalination, v. 288, p. 47–57, mar. 2012.

DEY, P.; PAL, P. *Direct production of l (+) lactic acid in a continuous and fully membrane-integrated hybrid reactor system under non-neutralizing conditions*. Journal of Membrane Science, v. 389, p. 355–362, 2012.

DRESNER, L. *Some remarks on the integration of the extended Nernst-Planck equations in the hyperfiltration of multicomponent solutions*. Desalination, v. 10, n. 1, p. 27–46, 1972.

FANG, J.; DENG, B. *Rejection and modeling of arsenate by nanofiltration: Contributions of convection, diffusion and electromigration to arsenic transport*. Journal of Membrane Science, v. 453, p. 42–51, 2014.

FERRY, J. D. *Statistical evaluation of sieve constants in ultrafiltration*. The journal of General Physiology, v. 20, n. 1, p. 95–104, 1936.

FUOCO, A.; GALIER, S.; ROUX-DE BALMANN, H. *et al. Correlation between computed ion hydration properties and experimental values of sugar transfer through nanofiltration and ion exchange membranes in presence of electrolyte*. Computation, v. 6, n. 3, 2018.

GEENS, J.; VAN DER BRUGGEN, B.; VANDECASTEELE, C. *Characterisation of the solvent stability of polymeric nanofiltration membranes by measurement of contact angles and swelling*. Chemical Engineering Science, v. 59, n. 5, p. 1161–1164, 2004.

GILRON, J.; DALTROPHE, N.; KEDEM, O. *Trans-membrane pressure in nanofiltration*. Journal of Membrane Science, v. 286, n. 1–2, p. 69–76, 2006.

GONZÁLEZ, M. I.; ALVAREZ, S; RIERA, F. *et al. Lactic acid recovery from whey ultrafiltrate fermentation broths and artificial solutions by nanofiltration*. Desalination, v. 228, n. 1–3, p. 84–96, 2008.

GONZÁLVEZ-ZAFRILLA, J. M.; MOROS, A. S. *Nanofiltration Modeling Based on the Extended Nernst-Planck Equation under Different Physical Modes*. COMSOL Conference. Anais...Hannover: 2008

GROSS, R. J.; OSTERLE, J. F. *Membrane transport characteristics of ultrafine capillaries*. The Journal of Chemical Physics, v. 49, n. 1, p. 333–339, 1968.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. *Processo de Separação por Membranas*. E-papers Serviços Editoriais Ltda. Rio de Janeiro, 2006.

HAGMEYER, G.; GIMBEL, R. *Modelling the salt rejection of nanofiltration membranes for ternary ion mixtures and for single salts at different pH values*. *Desalination*, v. 117, p. 247–256, 1998.

HILAL, N.; AL-ZOUBI, H.; DARWISH, N. *et al.* *A comprehensive review of nanofiltration membranes: Treatment, pretreatment, modelling, and atomic force microscopy*. *Desalination*, v. 170, n. 3, p. 281–308, 2004.

HOSHYARGAR, V.; FADAEI, F.; ASHRAFIZADEH, S. N. *Mass transfer simulation of nanofiltration membranes for electrolyte solutions through generalized Maxwell-Stefan approach*. *Korean Journal of Chemical Engineering*, v. 32, n. 7, p. 1388–1404, 2015.

HUSSAIN, A. A.; ABASHAR, M. E. E.; AL-MUTAZ, I. S. *Prediction of Charge Density for Desal-HL Nanofiltration Membrane from Simulation and Experiment using Different Ion Radii*. *Separation Science and Technology*, v. 42, n. 1, p. 43–57, 2007.

JIANG, M.; MA, J; WU, M. *et al.* *Progress of succinic acid production from renewable resources: Metabolic and fermentative strategies*. *Bioresource Technology*, v. 245, p. 1710–1717, 2017.

KANG, S. H.; CHANG, Y. K. *Removal of organic acid salts from simulated fermentation broth containing succinate by nanofiltration*. *Journal of Membrane Science*, v. 246, n. 1, p. 49–57, 2005.

KEDEM, O.; KATCHALSKY, A. *A Physical Interpretation of the Phenomenological Coefficients of Membrane Permeability*. *The journal of General Physiology*, v. 45, p. 143–179, 1961.

KHUNNONKWAO, P.; JANTAMA, K; KANCHANATAWEE, S. *et al.* *A two steps membrane process for the recovery of succinic acid from fermentation broth*. *Separation and Purification Technology*, v. 207, p. 451–460, 2018.

KIM, J. H.; NA, J; SHIM, H. *et al.* *Modeling of ammonium lactate recovery and impurity removal from simulated fermentation broth by nanofiltration*. *Journal of Membrane Science*, v. 396, p. 110–118, 2012.



- KISO, Y.; KITAO, T, JINNO, K *et al.* *The effects of molecular width on permeation of organic solute through cellulose acetate reverse osmosis membranes.* Journal of Membrane Science, v. 74, n. 1–2, p. 95–103, 1992.
- KRISHNA, R. *Diffusion in multicomponent electrolyte systems.* The Chemical Engineering Journal, v. 35, n. 1, p. 19–24, 1987.
- KRISHNA, R.; WESSELINGH, J. A. *The Maxwell-Stefan approach to mass transfer.* Chemical Engineering Science, v. 52, n. 6, p. 861–911, 1997.
- KWON, Y. N.; LECKIE, J. O. *Hypochlorite degradation of crosslinked polyamide membranes. II. Changes in hydrogen bonding behavior and performance.* Journal of Membrane Science, v. 282, n. 1–2, p. 456–464, 2006.
- LANTERI, Y.; FIEVET, P.; SZYMCZYK, A. *Evaluation of the steric, electric, and dielectric exclusion model on the basis of salt rejection rate and membrane potential measurements.* Journal of colloid and interface science, v. 331, n. 1, p. 148–55, 2009.
- LITSANOV, B.; BROCKER, M.; BOTT, M. *Toward homosuccinate fermentation: Metabolic engineering of Corynebacterium glutamicum for anaerobic production of succinate from glucose and formate.* Applied and Environmental Microbiology, v. 78, n. 9, p. 3325–3337, 2012.
- LIU, J. G.; LUO, G. S.; PAN, S. *et al.* *Diffusion coefficients of carboxylic acids in mixed solvents of water and 1-butanol.* Chemical Engineering and Processing, v. 43, p. 43–47, 2004.
- LUO, J.; WAN, Y. *Effect of highly concentrated salt on retention of organic solutes by nanofiltration polymeric membranes.* Journal of Membrane Science, v. 372, n. 1–2, p. 145–153, 2011.
- LUO, J.; WAN, Y. *Effects of pH and salt on nanofiltration-a critical review.* Journal of Membrane Science, v. 438, p. 18–28, 2013.
- LUXBACHER, T. *The ZETA Guide.* 1st. ed. Austria: Anton Paar GmbH, 2014.
- MÄNTTÄRI, M.; PIHLAJAMÄKI, A.; NYSTRÖM, M. *Effect of pH on hydrophilicity and charge and their effect on the filtration efficiency of NF membranes at different pH.* Journal of Membrane Science, v. 280, n. 1–2, p. 311–320, 2006.

- MEYNIAL-SALLES, I.; DOROTYN, S.; SOUCAILLE, P. *A New Process for the Continuous Production of Succinic Acid From Glucose at High Yield, Titer, and Productivity*. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 99, n. 1, p. 129–135, 2007.
- MOHAMMAD, A. W.; TEOW, Y.H.; ANG, W.L. *et al.* *Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects*. *Desalination*, v. 356, p. 226–254, 2015.
- MORAES, L; KRONEMBERGER, F; FERRAZ, H. *et al.* *Liquid-liquid extraction of succinic acid using a hollow fiber membrane contactor*. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 21, p. 206–211, 2015.
- MORALES, M.; ATAMAN, M; BADR, S. *et al.* *Sustainability assessment of succinic acid production technologies from biomass using metabolic engineering*. *Energy and Environmental Science*, v. 9, n. 9, p. 2794–2805, 2016.
- MORE, A. *Bio-Renewable Chemicals Market Size 2020 Business Strategies, Progression Status, Opportunities, Future Trends, Industry Leading Players Update, Market Share, CAGR of 12%, and Global Analysis by Forecast to 2026*. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://www.industryresearch.biz/global-bio-renewable-chemicals-market-15868799>>. Acesso em: 13 Out 2020 00:13:30
- NGHIEM, N. P.; KLEFF, S.; SCHWEGMANN, S. *Succinic acid: Technology development and commercialization*. *Fermentation*, v. 3, n. 2, p. 1–14, 2017.
- NGUYEN, N.; FARGUES, C; GUIGA, W. *et al.* *Assessing nanofiltration and reverse osmosis for the detoxification of lignocellulosic hydrolysates*. *Journal of Membrane Science*, v. 487, p. 40–50, 2015.
- NICOLINI, J. V. *Formulação de Água de Injeção por Nanofiltração para Recuperação Avançada do Petróleo*. Tese\* de D. Sc. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, 2017.
- NOORDMAN, T. R.; VONK, P.; DAMEN, V. H. H. T. *et al.* *Rejection of phosphates by a ZrO<sub>2</sub> ultrafiltration membrane*. *Journal of Membrane Science*, v. 135, p. 203–210, 1997.
- NOORDMAN, T. R.; WESSELINGH, J. A. *Transport of large molecules through membranes with narrow pores The Maxwell–Stefan description combined with hydrodynamic theory*. *Journal of Membrane Science*, v. 210, p. 227–243, 2002.
- OATLEY-RADCLIFFE, D. L.; WILLIAMS, S.; BARROW, M. *et al.* *Critical appraisal*

*of current nanofiltration modelling strategies for seawater desalination and further insights on dielectric exclusion.* Desalination, v. 343, p. 154–161, 2014.

OATLEY, D. L.; LLENAS, L.; ALJOHANI, N. H.M. *et al.* *Investigation of the dielectric properties of nanofiltration membranes.* Desalination, v. 315, p. 100–106, 2013.

OLIVEIRA, S. D.; SCHLITTLER, L.; ANTUNES, A.*et al.* *Mapeamento Tecnológico Da Produção Do Bio-Ácido Succínico No Cenário Brasileiro.* Cadernos de Prospecção, v. 6, n. 2, p. 162–173, 2013.

ORTIZ-ALBO, P.; IBAÑEZ, R.; URTIAGA, A. *et al.* *Phenomenological prediction of desalination brines nanofiltration through the indirect determination of zeta potential.* Separation and Purification Technology, v. 210, p. 746–753, 2019.

PAL, P.; SIKDER, J.; ROY, S. *et al.* *Process intensification in lactic acid production: A review of membrane based processes.* Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, v. 48, n. 11–12, p. 1549–1559, 2009.

PAL, P.; DEKONDA, V. C.; KUMAR, R. *Fermentative production of glutamic acid from renewable carbon source: Process intensification through membrane-integrated hybrid bio-reactor system.* Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, v. 92, p. 7–17, 2015.

PATEL, M.; CRANK, M; DOMBURG, V *et al.* *Medium and Long-term Opportunities and Risks of the Biotechnological Production of Bulk Chemicals from Renewable Resources - The Potential of White Biotechnology The BREW Project* European Commission's GROWTH Programme. Utrecht University. Utrecht, Netherlands, 2006.

*Biotechnology Market Size Worth \$727.1 Billion By 2025.* In: Grand View Research. San Francisco. 2017 Disponível em: <<https://www.grandviewresearch.com/press-release/global-biotechnology-market>>. Acesso em: 13 Out 2020 00:13:30..

*Bio-based Platform Chemicals Market Size, Share & Trends Analysis Report By Product (1,3-Propanediol, Dodecanedioic Acid, Lactic Acid, Succinic Acid, Fumaric Acid, Malic Acid, Glucaric Acid), And Segment Forecasts, 2019 - 2025.* In: Grand View Research. San Francisco. 2017 Disponível em: <<https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/bio-based-platform-chemicals-market>>. Acesso em: 13 Out 2020 00:13:30

ROUDMAN, A. R.; DIGIANO, F. A. *Surface energy of experimental and commercial*

*nanofiltration membranes: Effects of wetting and natural organic matter fouling*. Journal of Membrane Science, v. 175, n. 1, p. 61–73, 2000.

CLARK, S.. *Bio Succinic Acid Market (Applications and Geography) - Size, Share, Trends, Analysis, Research, Future Demand, Scope and Forecast, 2013 - 2020*. In: Allied Market Research. Canada, 2014. Disponível em: <https://www.alliedmarketresearch.com/bio-succinic-acid-market>>. Acesso em: 6 out. 2020.

SAUER, M.; PORRO, D.; MATTANOVICH, D. *et al. Microbial production of organic acids: expanding the markets*. Trends in biotechnology, v. 26, n. 2, p. 100–108, fev. 2008.

SAXENA, R. K.; SARAN, S.; ISAR, J. *et al.* "Production and Applications of Succinic Acid". In: PANDEY, A.; NEGI, S.; SOCCOL, C. R. (Eds.). . *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering: Production, Isolation and Purification of Industrial Products*. Amsterdam: EL Sevier, 2016. p. 601–630.

SCHAEFER, A.; FANE, A.; WAITE, T. *Nanofiltration: Principles and Applications*. Elsevier Advance Technology, 2005.

SCHAEPE, J.; VANDECASTEELE, C.; MOHAMMAD, A. W. *et al. Analysis of the Salt Retention of Nanofiltration Membranes Using the Donnan–Steric Partitioning Pore Model*. Separation Science and Technology, v. 34, n. 15, p. 3009–3030, 20, 1999.

SCHLACKL, K.; HERCHL, R.; SAMHABER, W. *Nanofiltration of succinic acid in strong alkaline conditions*. Membranes, v. 9, n. 11, p. 1–13, 2019.

SCHAEFER, A.; FANE, A.; WAITE, T. *Nanofiltration: Principles and Applications*. 1st. ed. [s.l.] Elsevier Advanced Technology, 2004.

SIKDER, J., CHAKRABORTY, S.; PAL, P. *et al. Purification of lactic acid from microfiltrate fermentation broth by cross-flow nanofiltration*. Biochemical Engineering Journal, v. 69, p. 130–137, 2012.

SONG, H.; LEE, S. Y. *Production of succinic acid by bacterial fermentation*. Enzyme and Microbial Technology, v. 39, n. 3, p. 352–361, 2006.

SOSA, P. A.; ROCA, C.; VELIZAROV, S. *Membrane assisted recovery and purification of bio-based succinic acid for improved process sustainability*. Journal of Membrane Science, v. 501, p. 236–247, 2016.

STASZAK, K.; JOANNA, M.; STANIEWSKI, J. *et al.* *Application of nanofiltration in the process of the separation of model fermentation broths components.* Polish Journal of Chemical Technology, v. 15, n. 4, p. 9–12, 2013.

STRAATSMA, J.; BARGEMAN, G.; VAN DER HORST, H.C. *et al.* *Can nanofiltration be fully predicted by a model?* Journal of Membrane Science, v. 198, n. 2, p. 273–284, 2002.

SZYMCZYK, A.; FIEVET, P. *Investigating transport properties of nanofiltration membranes by means of a steric, electric and dielectric exclusion model.* Journal of Membrane Science, v. 252, n. 1–2, p. 77–88, 2005.

SZYMCZYK, A.; LANTERI, Y.; FIEVET, P. *Modelling the transport of asymmetric electrolytes through nanofiltration membranes.* Desalination, v. 245, n. 1–3, p. 396–407, 2009.

T.WERPY; PETERSON, G. *Top Value Added Chemicals from Biomass Volume I — Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas.* National Renewable Energy Laboratory NREL. United States. 2004.

TANG, C. Y.; KWON, Y.; LECKIE, J. O. *Effect of membrane chemistry and coating layer on physiochemical properties of thin film composite polyamide RO and NF membranes I. FTIR and XPS characterization of polyamide and coating layer chemistry.* Desalination, v. 242, n. 1–3, p. 149–167, 2009.

TEIXEIRA, M. R.; ROSA, M. J.; NYSTRÖM, M. *The role of membrane charge on nanofiltration performance.* Journal of Membrane Science, v. 265, n. 1–2, p. 160–166, 2005.

TIMMER, J. M. K.; HORST, H. C. VAN DER; ROBBERTSEN, T. *Transport of lactic acid through reverse osmosis and nanofiltration membranes.* v. 85, p. 205–216, 1993.

TIMMER, J. M. K.; VAN DER HORST, H. C.; ROBBERTSEN, T. *Transport of lactic acid through reverse osmosis and nanofiltration membranes.* Journal of Membrane Science, v. 85, n. 2, p. 205–216, 1993.

UMPUCH, C.; GALIER, S.; KANCHANATAWEE, S. *et al.* *Nanofiltration as a purification step in production process of organic acids: Selectivity improvement by addition of an inorganic salt.* Process Biochemistry, v. 45, n. 11, p. 1763–1768, 2010.

- VAN DER BRUGGEN, B.; BRAEKEN, L.; VANDECASTEELE, C. *Flux decline in nanofiltration due to adsorption of organic compounds*. Separation and Purification Technology, v. 29, n. 1, p. 23–31, 2002.
- VAN DER BRUGGEN, B.; GEENS, J. "Nanofiltration". In: N. N. LI, A. G. FANE, W. S. W. H. AND T. M. (Ed.). . *Advanced Membrane Technology and Applications*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc, 2008. v. 1990p. 271–295.
- VAN DER WIELEN, L.; ZOMERDIJK, M.; HOUWERS, J. *et al. Diffusivities of organic electrolytes in water*. Chemical Engineering Journal, v. 66, n. 2, p. 111–121, 1997.
- VELLENGA, E.; TRÄGÅRDH, G. *Nanofiltration of combined salt and sugar solutions: Coupling between retentions*. Desalination, v. 120, n. 3, p. 211–220, 1998.
- WANG, D. X.; SU, M.; YU, Z. *et al. Separation performance of a nanofiltration membrane influenced by species and concentration of ions*. Desalination, v. 175, n. 2, p. 219–225, 2005.
- WANG, X.L.; FANG, Y. Y. TU, C. H. *et al. Characterization and applications of nanofiltration membranes: State of the art*. Desalination, v. 236, n. 1–3, p. 316–326, 2009.
- WANG, Z.; XIAO, K.; WANG, X. MAO. *Role of coexistence of negative and positive membrane surface charges in electrostatic effect for salt rejection by nanofiltration*. Desalination, v. 444, p. 75–83, 2018.
- WESOLOWSKA, K.; KOTER, S.; BODZEK, M. *Modelling of nanofiltration in softening water*. Desalination, v. 163, p. 137–151, 2004.
- WESSELINGH, J. A.; BOLLEN, A. M. *Multicomponent Diffusivities from the free volume theory*. IChem, v. 75, p. 590–602, 1997.
- WOŹNIAK, M. J.; PROCHASKA, K. *Fumaric acid separation from fermentation broth using nanofiltration (NF) and bipolar electrodialysis (EDBM)*. Separation and Purification Technology, v. 125, p. 179–186, 2014.
- XU, G.-R.; WANG, J.-N.; LI, C.-J. *Strategies for improving the performance of the polyamide thin film composite (PA-TFC) reverse osmosis (RO) membranes: Surface modifications and nanoparticles incorporations*. Desalination, v. 328, p. 83–100, 2013.
- ZAMAN, N. K.; ROHANI, R. MOHAMMAD, A. W. *et al. New polymeric membrane*

*nanofiltration for succinate recovery: a comparative study*. Journal of Polymer Research, v. 24, n. 197, 2017.

## ANEXO A: Curvas de calibração

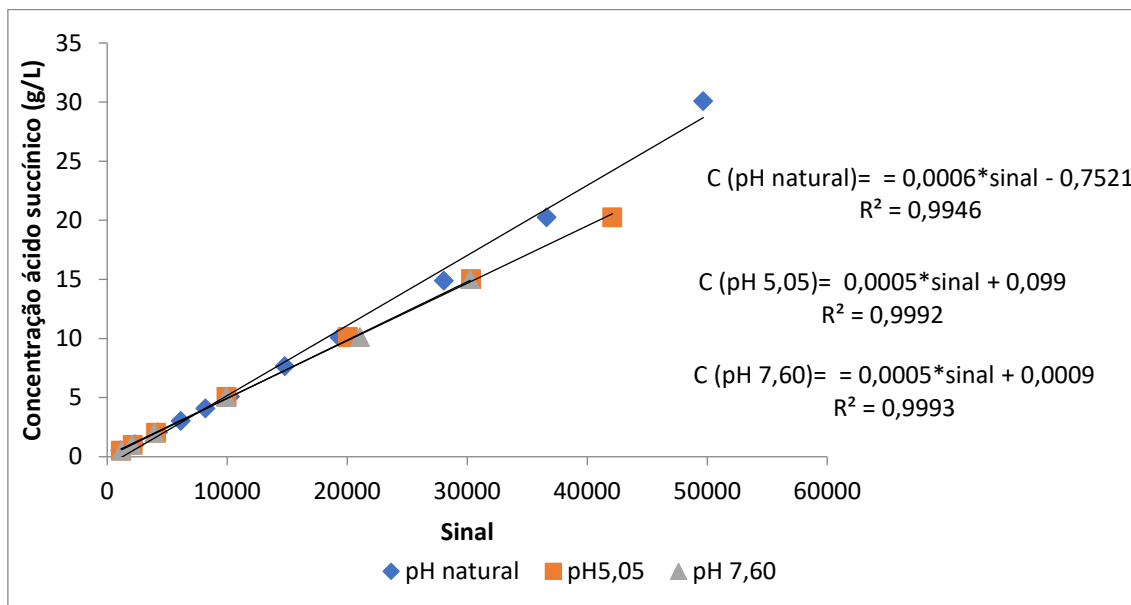


Figura A1. Curva de calibração para a determinação concentração de ácido succínico no equipamento LC Agilent na coluna SUPELCOSIL™ LC-18 5µm 15 cm x 4,6 mm.

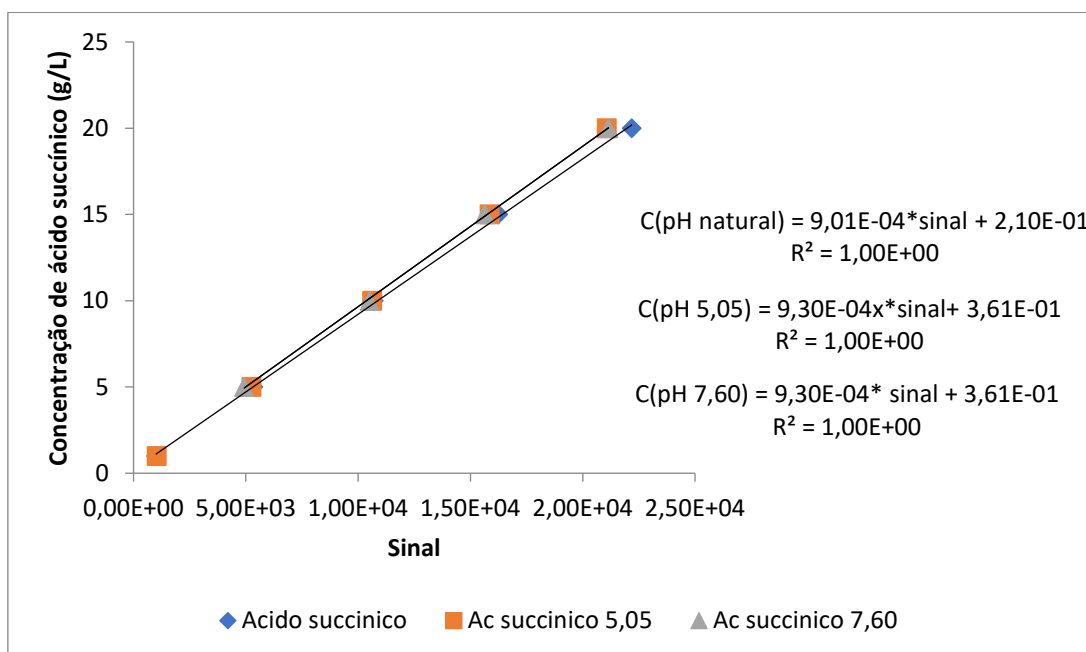


Figura A2. Curva de calibração para a determinação da concentração de ácido succínico no equipamento Agilent HPLC com a coluna Aminex HPX-87H Column da Bio-Rad® e detector DAD



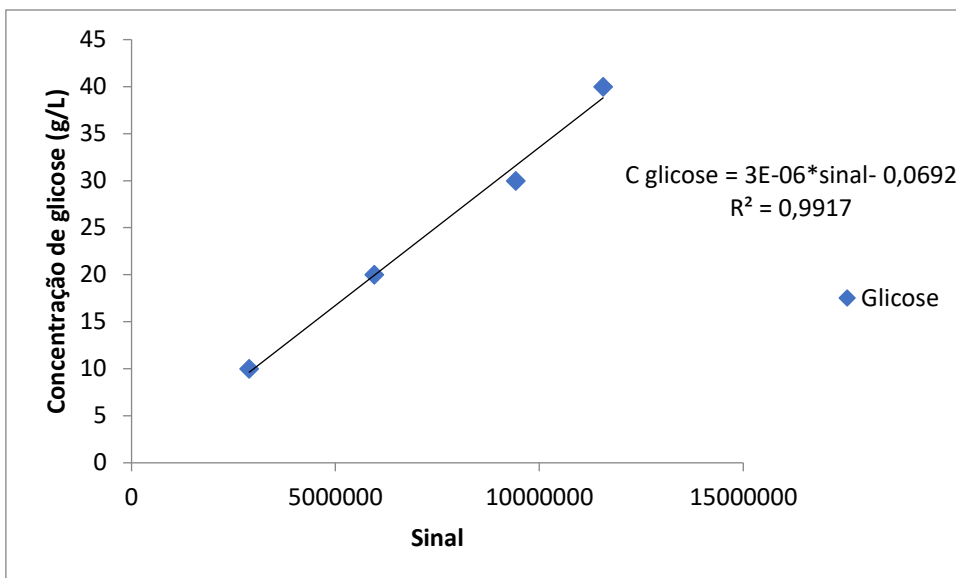


Figura A3. Curva de calibração para a determinação da concentração de glicose no equipamento Agilent HPLC com a coluna Aminex HPX-87H Column da Bio-Rad® e detector RID

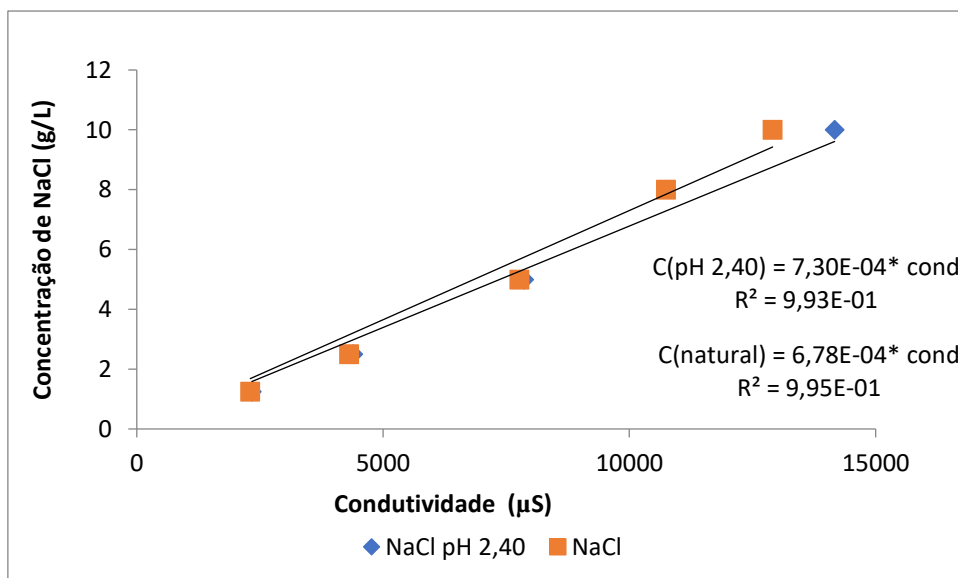


Figura A4. Curva de calibração para a determinação da concentração de NaCl em condutivímetro.

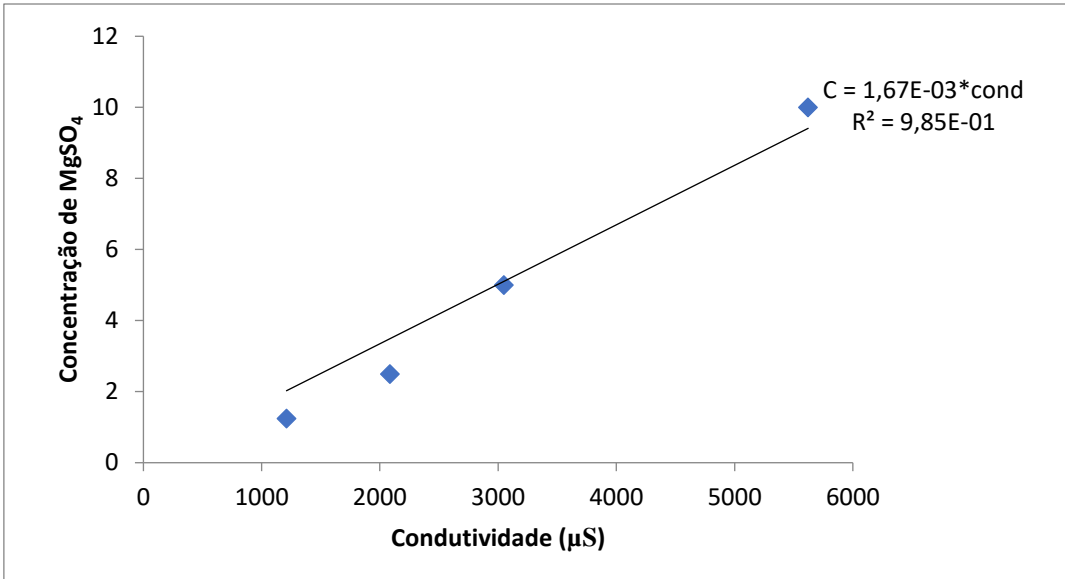


Figura A5. Curva de calibração para a determinação da concentração de  $MgSO_4$  em condutivímetro.

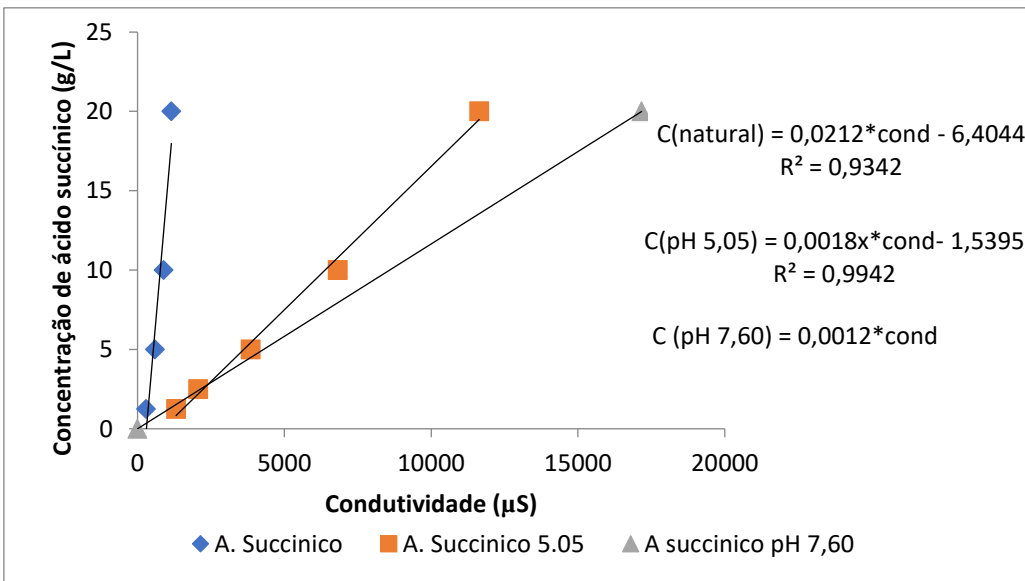


Figura A6. Curva de calibração para a determinação da concentração de Ácido succínico em condutivímetro.

## **ANEXO B - Trabalhos publicados**

Nesta secção serão listados os trabalhos publicados decorrentes da tese:

### **Artigos publicados**

- 1) DIAZ, P. A. B. ;KRONEMBERGER, F. de A.; HABERT, A. C. . Effect of Feed Conditions and Added Solutes on the Performance of Membrane Nanofiltration of Succinic Acid Solutions. BRAZILIAN JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING, v. 1, p. 1, 2020
- 2) DIAZ, P. A. B.; HABERT, A. C. KRONEMBERGER, F. de A. Predictive Study of Succinic Acid Transport Via Nanofiltration Membranes Using AMaxwell-Stefan Approach. JOURNAL OF CHEMICAL TECHNOLOGY AND BIOTECHNOLOGY, v. 1, p. 1, 2020.

### **Últimos resumos publicados em anais de congressos**

- 1) KRONEMBERGER, F. de A.; DIAZ, P. A. B. ; HABERT, A. C. . Recovery of Succinic Acid Using Nanofiltration: Influence of Operational Parameters on Flux and Selectivity. In: XXII National Bioprocesses Symposium (SINAFERM), 2019, Uberlândia. Anais XXII Sinaferm, 2019.
- 2) DIAZ, P. A. B. ; HABERT, A. C. ; KRONEMBERGER, F. de A.. Nanofiltration of dicarboxylic acids: How does pH affect permeabilities and rejections?. In: 11th International Congress on Membranes and Membrane Processes, 2017, San Francisco. Abstracts\_Oral - 11th International Congress on Membranes and Membrane Processes, 2017. p. 06.39.



## Effect of feed conditions and added solutes on the performance of membrane nanofiltration of succinic acid solutions

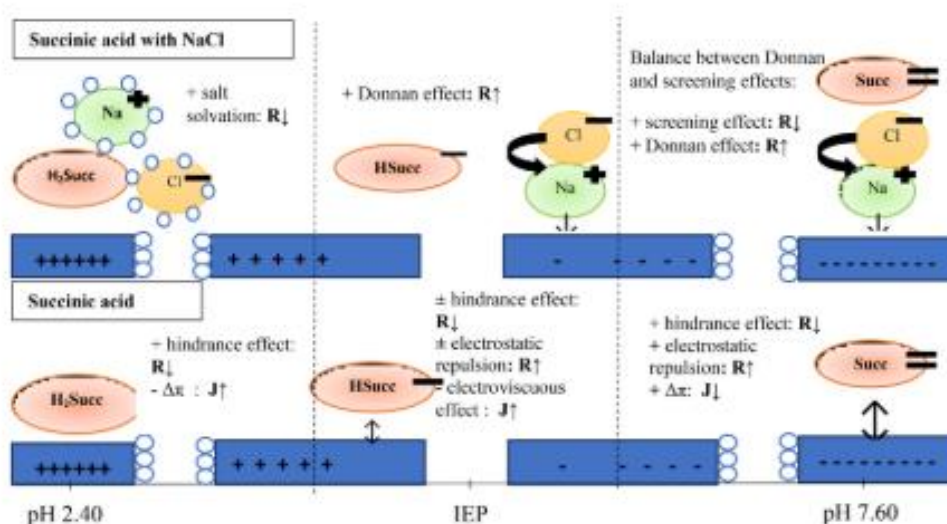
Paola Andrea Borda Diaz<sup>1</sup> · Frederico de Araujo Kronemberger<sup>1</sup> · Alberto Claudio Habert<sup>1,2</sup>

Received: 11 October 2019 / Revised: 4 December 2019 / Accepted: 5 January 2020  
 © Associação Brasileira de Engenharia Química 2020

### Abstract

Fermentation is an alternative for the large-scale production of succinic acid, obtained nowadays from petroleum. However, the fermentation process still needs improvement. Nanofiltration has been studied as a post-fermentation step to enhance the purification and to intensify the production process. In this work, the transport of succinic acid through nanofiltration membranes was investigated. The effects of the operating pressure, pH, concentration of succinic acid and the presence of glucose (as a neutral solute) and salts (NaCl and MgSO<sub>4</sub>) on acid retention and permeate flux were evaluated. It was found that acid retention increases with both pH and gauge pressure. Permeate flux increases with pressure and decreases with pH. From pH around the membrane isoelectric point (IEP), succinic acid retentions increase when either NaCl or MgSO<sub>4</sub> are present.

### Graphic abstract



**Keywords** Succinic acid · Nanofiltration · Transport properties · Process intensification · Membrane surface charges

### Abbreviations

*c* Molar concentration (mol L<sup>-1</sup>)  
*A* Membrane area (m<sup>2</sup>)

*A'* Transversal area of the channel in the Smoluchowski equation  
*C<sub>p</sub>* Solute permeate concentration (mol L<sup>-1</sup>)  
*C<sub>f</sub>* Solute feed concentration (mol L<sup>-1</sup>)  
*i* Van't Hoff factor  
*J* Permeate flux (L m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>)  
*J<sub>v</sub>* Solvent permeate flux (L m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>)

Frederico de Araujo Kronemberger  
 frederico@peq.coppe.ufrj.br

Extended author information available on the last page of the article

Published online: 18 February 2020

# Predictive study of succinic acid transport via nanofiltration membranes using a Maxwell–Stefan approach

Paola Andrea Borda Diaz,<sup>a</sup>  Frederico de Araujo Kronemberger<sup>a\*</sup>  and Alberto Claudio Habert<sup>a,b</sup> 

## Abstract

**BACKGROUND:** Transport of organic acids through nanofiltration membranes varies considerably under different conditions. In the present work, a Maxwell–Stefan approach coupled to the Henderson–Hasselbach equation was applied to describe succinic acid permeation through nanofiltration membranes in binary and ternary solutions. Permeate flux and solute rejection were evaluated under several test conditions, by modifying variables such as pH, gauge pressure, succinic acid concentration and presence of other solute (glucose, as a neutral solute).

**RESULTS:** The model performed well in describing all experimental results for succinic acid/water binary solutions, except for pH values close to the isoelectric point of the membranes, due to electroviscous effect changes. It was also noticed that other effects, such as solvation, are important and it is necessary to include them into the model for ternary solutions.

**CONCLUSIONS:** The Maxwell–Stefan model was able to describe the succinic acid binary solution nanofiltration performance. © 2020 Society of Chemical Industry (SCI)

## HIGHLIGHTS

- Maxwell–Stefan-based model was able to predict the rejection of succinic acid in nanofiltration.
- Differences between experimental and modeling results are mainly observed close to the membrane isoelectric point due to electroviscous effects.
- Solvation phenomena must be included in the model for ternary solutions.

**Keywords:** bioprocesses; membranes; nanofiltration; modeling; mass transfer; fermentation

## NOMENCLATURE

$a$	Activity
$B$	Hydraulic permeability ( $m^2$ )
$c_i$	Concentration ( $mol\ m^{-3}$ )
$D_{ij}$	Diffusion coefficient ( $m^2\ s^{-1}$ )
$F$	Faraday constant ( $C\ mol^{-1}$ )
$F_m$	Molar friction force ( $N\ mol^{-1}$ )
$I_s$	Ionic strength based on mole fractions
$K_{sij}$	Steric factor
$i$	
$MM$	Molar mass
$N_i$	Molar flux of species $i$ ( $mol\ m^{-2}\ s^{-1}$ )
$pK$	Acid dissociation constant
$P$	Pressure (Pa)
$Q_{sij}$	Membrane charge concentration based on pore volume ( $mol\ m^{-3}$ )
$R$	Gas constant ( $J\ mol^{-1}\ K^{-1}$ )
$R_i$	Rejection of species $i$
$r_{sij}$	Solute radius of species $i$ (m)
$r_p$	Pore radius (m)

$T$	Temperature (K)
$u_i$	Diffusive velocity of species $i$
$V_{m,i}$	Molar volume of species $i$ ( $m^3\ mol^{-1}$ )
$v$	Diffusive velocity ( $m\ s^{-1}$ )
$v$	Viscous velocity ( $m\ s^{-1}$ )
$w$	Sum of viscous and diffusive velocity ( $m\ s^{-1}$ )
$x$	Mole fraction
$y$	Coordinate in the membrane (m)
$z_i$	Valency

\* Correspondence to: F. de Araujo Kronemberger, Chemical Engineering Program, COPPE/Federal University of Rio de Janeiro, PO Box 68502, Rio de Janeiro RJ, CEP 21947-914, Brazil. E-mail: fredenao@peq.coppe.ufrj.br

<sup>a</sup> Chemical Engineering Program, COPPE/Federal University of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brazil

<sup>b</sup> Nanotechnology Engineering Program, COPPE/Federal University of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brazil




## RECOVERY OF SUCCINIC ACID USING NANOFILTRATION: INFLUENCE OF OPERATIONAL PARAMETERS ON FLUX AND SELECTIVITY

**Paola Andrea B. Díaz, A. Claudio Habert, Frederico A. Kronemberger\***

Federal University of Rio de Janeiro, COPPE, Chemical Engineering Program - Rio de Janeiro, Brazil.

E-mail: frederico@peq.coppe.ufrj.br

*Dicarboxylic acids can be produced in large-scale using fermentation. But both the production and the downstream processing of the fermentation media still need improvement. Nanofiltration, a pressure driven membrane separation process, is an alternative to recover unconverted carbon sources, enhancing acid productivity. In this work, we evaluate the effect of process variables in the nanofiltration of succinic acid solutions. Rejection and permeate fluxes were analyzed, using membrane characterization data and acid dissociation profile. The acid rejection and permeation flux data are well described by the Kedem-Katchalsky model, even considering charges exclusion. pH presented a major effect in the acid rejection, since both acid and membrane are subjected to its influence – for high pH values, both become negative. Considering low pH values, where the acid is non-dissociated and uncharged, its rejection is related primarily to size exclusion and only 10-20% of the solute was retained. But rejections higher than 90% were obtained when pH was increased to 7.6, at which the acid is completely dissociated, clearly indicating a major effect of electrostatic repulsion. Furthermore, interesting results were observed when permeate fluxes were evaluated. Taking into account the effective pressure difference, deducting the osmotic pressure values, it seems that a slight membrane modification is occurring when increasing pH, enough to increase membrane permeability. All results can be discussed in terms of size and electrostatic exclusion mechanisms that take into account solute-membrane interactions and their variation according to the feed solution pH value. The results indicate that nanofiltration can indeed be applied in the recovery of unconverted carbon sources that are retained by the membrane, such as glucose, but only at low pH values, ensuring that the acid permeates loosely. At high pH values, both glucose and succinic acid are retained by the membrane, providing no separation at all.*



# ICOM 2017

29 July - 4 August, San Francisco, CA USA

11<sup>th</sup> International Congress on  
Membranes and Membrane Processes

**Program Book**



Hilton San Francisco Union Square  
San Francisco, California, USA

[O6.39]

**Nanofiltration of dicarboxylic acids: How does pH affect permeabilities and rejections?**

P.A.B. Diaz, A.C. Habert, F.A. Kronemberger\*  
Federal University of Rio de Janeiro, Brazil

Fermentation is an alternative for the large-scale production of dicarboxylic acids. But the production itself and the downstream processing of the fermentation media still need improvement. Nanofiltration has been studied as a post-fermentation step to recover unconverted carbon sources, enhancing acid productivity. In this work, the effect of a few process variables was evaluated in the nanofiltration of succinic acid solutions. Rejection and permeate fluxes were analyzed, together with membrane characterization results and acid dissociation profile. The acid rejection and permeation flux data are well described by the Kedem-Katchalsky model. It was observed that pH presented a major effect in the acid rejection, since both acid and membrane are subjected to its influence. Considering low pH values, where the acid is non-dissociated and uncharged, its rejection is related primarily to size exclusion and only 10-20% of the solute was retained. But rejections higher than 90% were obtained when pH was increased to 7.6, at which the acid is completely dissociated, clearly indicating a major effect of electrostatic repulsion. This result is presented in Figure 1 for the NFX membrane (Synder® Filtration).

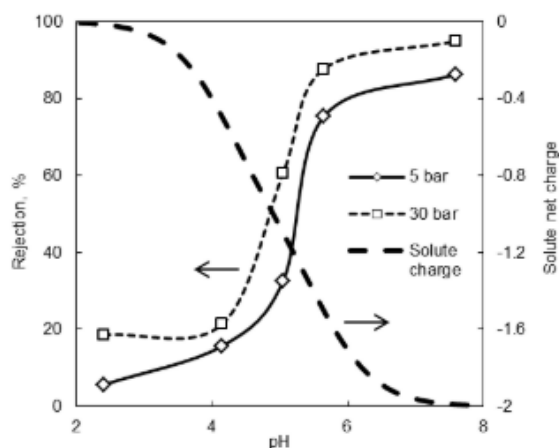


Figure 1: Succinic acid rejection and solute net charge variation with feed solution pH.

Furthermore, interesting results were observed when permeate fluxes were evaluated. Taking into account the effective pressure difference, deducting the osmotic pressure values, it seems that a slight membrane modification is occurring when increasing pH, enough to increase membrane permeability. All results can be discussed in terms of size and electrostatic exclusion mechanisms that take into account solute-membrane interactions and their variation according to the feed solution pH value. The results indicate that nanofiltration can indeed be applied in the recovery of unconverted carbon sources that are retained by the membrane, but only at low pH values, ensuring that the acid permeates loosely.

Keywords: Nanofiltration, Organic acid, Electrostatic repulsion, pH variation



