

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**AVALIAÇÃO DA VARIABILIDADE EXPERIMENTAL NOS PARÂMETROS DE
RESPOSTA DE MEMBRANAS DE ULTRAFILTRAÇÃO**

GUILHERME LEGRAMANTI BERNARDO

Porto Alegre

2017

GUILHERME LEGRAMANTI BERNARDO

**AVALIAÇÃO DA VARIABILIDADE EXPERIMENTAL NOS PARÂMETROS DE
RESPOSTA DE MEMBRANAS DE ULTRAFILTRAÇÃO**

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Área de concentração: Fenômenos de Transporte e Operações Unitárias

Orientadores:

Prof.^a Dr.^a Isabel Cristina Tessaro

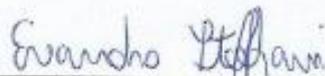
Prof. Dr. Nilo Sérgio Medeiros Cardozo

**Porto Alegre
2017**

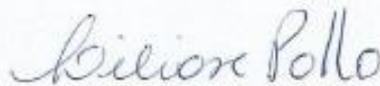
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *Avaliação da variabilidade experimental nos parâmetros de resposta de membranas de ultrafiltração*, elaborada por Guilherme Legramanti Bernardo, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

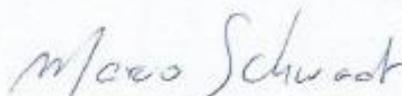
Comissão Examinadora:



Prof. Dr. Evandro Steffani – DEQUI/UFRGS



Prof.^a Dr.^a Liliâne Damaris Pollo – DEQUI/UFRGS



Prof. Dr. Marcio Schwaab – DEQUI/UFRGS

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Romario e Jurema, por darem o suporte e todo incentivo para tornar esse momento possível.

À minha namorada Patricia pelo apoio, ajuda e paciência na hora de resolver os problemas que pareciam não ter solução. E principalmente, pelo amor, por estar sempre comigo e assim, fazer esta jornada parecer bem mais fácil.

Aos meus orientadores, Isabel e Nilo, pela disponibilidade, por todo o conhecimento transmitido, orientação, paciência e pelo acompanhamento indispensável na realização deste trabalho.

Ao pesquisador Alan Ambrosi, que foi praticamente um terceiro orientador, e estava sempre disponível para ajudar a resolver qualquer problema ou dúvida que surgisse durante a realização do trabalho.

Aos técnicos da central analítica, Eduardo e Tatiana, por realizarem as inúmeras análises que foram essenciais para o desenvolvimento do trabalho e por estarem sempre disponíveis para resolver e explicar qualquer dúvida sobre as análises e equipamentos.

À UFRGS e ao PPGEQ, seus professores e funcionários, que tornam essa universidade uma das melhores do país.

A todos os colegas do LASEM e do LPR, pela amizade, ajuda, troca de ideias e por todas contribuições que foram essenciais para melhorar o resultado final da dissertação.

À CAPES e ao CNPQ pelo apoio financeiro.

“Conte o que pode ser contado, meça o que é possível medir, e o que não puder ser medido, torne mensurável”

Galileu Galilei

RESUMO

O desempenho e a viabilidade econômica dos processos de separação por membranas (PSM) estão diretamente relacionados com o fluxo de permeado e a retenção de substâncias. Em escala de laboratório, onde são utilizadas pequenas áreas de permeação, pode ser observada uma elevada variabilidade dos parâmetros de desempenho dos PSM, quando comparada com a obtida para os módulos industriais. Isto pode dificultar a análise de resultados, a comparação com dados da literatura e as ações de escalonamento. Apesar dos avanços constantemente obtidos na área de membranas, os resultados obtidos para estes parâmetros ainda são susceptíveis a problemas de repetitividade e reprodutibilidade. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a variabilidade experimental de membranas comerciais de ultrafiltração (UF) de polietersulfona (PES), poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) e poliacrilonitrila (PAN) com diferentes massas molares de corte (MMC). Os experimentos foram realizados em dois módulos de permeação com área efetiva de membrana de 28 e 60 cm². Durante os ensaios de UF foram avaliados os seguintes parâmetros de desempenho: fluxo inicial e final de água pura, tempo de compactação da membrana, redução do fluxo (*RF*), permeância hidráulica antes e após a filtração da solução de polietilenoglicol (PEG), fluxo de permeado com a solução de PEG e retenção observada. A variabilidade experimental foi investigada através da identificação dos efeitos principais do processo de UF a partir da análise de variância (ANOVA). O teste F foi utilizado para identificar diferenças significativas entre as variâncias obtidas para os parâmetros de resposta determinados. A partir das análises de microscopia eletrônica de varredura e de ângulo de contato observou-se que as membranas fabricadas a partir do mesmo material apresentaram estrutura e caráter hidrofílico semelhantes, não sendo observadas diferenças significativas na estrutura das membranas quando comparadas às membranas novas e às membranas após a UF. Na etapa de compactação foi observado que as membranas de mesmo material apresentaram tempo de compactação estatisticamente igual e que a *RF* para as membranas de PAN é semelhante. De forma geral a variabilidade experimental é menor conforme as membranas são reutilizadas no processo. Os efeitos principais de MMC e material têm influência significativa sobre os parâmetros de resposta da etapa de compactação, com exceção do efeito do material da membrana sobre o tempo de compactação e sobre a *RF*. Os efeitos principais de MMC, material e pressão de operação também exercem influência significativa sobre a permeância hidráulica antes e após a filtração da solução de PEG e sobre o fluxo de permeado com a solução de PEG. Quando comparadas as variâncias obtidas para os parâmetros de desempenho, estas são estatisticamente semelhantes para membranas de mesmo material. Estes resultados indicam que a variabilidade experimental do processo UF (entre 10 e 40 %) não é alta o suficiente para impedir a correta identificação dos efeitos principais das variáveis do processo dentro das condições de operação avaliadas. A retenção observada foi superior a 88 % para as membranas de PES e PVDF, porém este resultado não condiz com a MMC informada pelo fabricante, uma vez que foram utilizadas soluções de PEG com massa molar menor que a MMC da membrana e a distribuição de massa molar dos PEG utilizados estão dentro da faixa especificada. Uma tendência de aumento da variabilidade dos parâmetros de resposta foi obtida quando utilizado o módulo com menor área de permeação, indicando que para as condições de área investigadas a variabilidade é aparentemente dependente da área de permeação.

Palavras-chave: ultrafiltração, variabilidade experimental, área de permeação, fluxo de permeado, retenção observada.

ABSTRACT

The performance and the economic viability of the membrane separation processes (PSM) are directly related to permeate flux and solute retention. In laboratory scale, where small permeation areas are used, a large variability in the performance parameters of the PSM could be observed, when compared with the obtained for industrial modules. This variability may difficult analysis of the results, comparison with literature data and scale-up actions. Despite the advances that are constantly achieved in membrane technology, the results obtained experimentally for the membranes performance parameters are still prone to repeatability and reproducibility problems. In this context, the objective of this work was to evaluate the experimental variability of commercial ultrafiltration (UF) membranes of polyethersulfone (PES), polyvinylidene fluoride (PVDF) and polyacrylonitrile (PAN) with different molar mass cut-off (MMCO). The experiments were performed in a lab-scale cross-flow unit in two permeation modules with effective membrane area of 28 and 60 cm². During the UF tests were evaluated the performance parameters: initial and final pure water flux, membrane compaction time, flux reduction (RF), hydraulic permeance before and after the filtration of the polyethylene glycol (PEG) solution, permeate flux with the PEG solution and observed retention. The experimental variability was investigated through the identification of the main effects of the UF process using the analysis of variance (ANOVA). The F-test was used to identify significant differences between the variances obtained for the response parameters determined. According to the scanning electron microscopy and the water contact angle analysis, membranes made from the same material presented similar structure and hydrophilic character and were not observed significant differences in the membranes structure, when compared the new membranes with the membranes after the UF. In the compaction step it was observed that membranes of the same material presented statistically equal compaction time and the RF for the PAN membranes is similar. In general, the experimental variability is lower as the membranes are reused in the process. The main effects of MMCO and material have significant influence on the response parameters of the compaction step, the exception occur for the membrane material effect on the compaction time and RF. The main effects of MMCO, material and transmembrane pressure also exert significant influence on the hydraulic permeance before and after the PEG filtration and on the permeate flux with the PEG solution. When comparing the variances obtained for the performance parameters, they are statistically similar for membranes of the same material. These results indicate that the experimental variability of the UF process (between 10 and 40%) was not high enough to prevent the correct identification of the effects of the main process variables within the evaluated operation conditions. The observed retention was greater than 88 % for the PES and PVDF membranes, but this result is not consistent with the MMCO reported by the manufacturer, since PEG solutions with lower molar mass than membrane MMCO were used and the molar mass distribution of the PEGs are within the specified range. A tendency to increase the experimental variability of the response parameters was observed when using the modulus with lower permeation area, indicating that for the range of effective membrane area investigated the variability is apparently dependent of the permeation area.

Keywords: ultrafiltration, experimental variability, permeation area, permeate flux, observed retention.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	I
LISTA DE TABELAS.....	VI
LISTA DE QUADROS.....	VIII
LISTA DE SÍMBOLOS	IX
LISTA DE ABREVIATURAS.....	XI
1 INTRODUÇÃO.....	22
1.1 OBJETIVO GERAL	23
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	23
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
2.1 MEMBRANAS.....	24
2.2 MATERIAIS UTILIZADOS NA FABRICAÇÃO DE MEMBRANAS SINTÉTICAS	26
2.2.1 Polietersulfona (PES).....	27
2.2.2 Poli(flúoreto de vinilideno) (PVDF)	27
2.2.3 Poliacrilonitrila (PAN)	28
2.3 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS.....	29
2.4 ULTRAFILTRAÇÃO.....	32
2.4.1 Parâmetros operacionais do processo de ultrafiltração	33
2.4.1.1 Fluxo de permeado e permeabilidade hidráulica.....	34
2.4.1.2 Efeito dos parâmetros operacionais sobre o fluxo de permeado em PSM ...	35
2.4.1.3 Retenção observada	39
2.4.2 Fatores limitantes do processo de ultrafiltração	41
2.4.2.1 Polarização por concentração	43
2.4.2.2 <i>Fouling</i>	44
2.5 VARIABILIDADE EXPERIMENTAL DOS PSM	45
2.5.1 Dados de parâmetros importantes para os PSM obtidos na literatura sem	
apresentação de variação e/ou análise estatística	49
2.5.2 Dados de parâmetros importantes para os PSM obtidos na literatura com	
informações de variação e/ou análise estatística	54
2.6 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	58
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	60

3.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS	60
3.1.1 Reagentes e soluções	60
3.1.2 Membranas.....	60
3.1.3 Sistema de ultrafiltração	61
3.2 PROCEDIMENTOS DOS TESTES REALIZADOS COM AS DIFERENTES MEMBRANAS.....	63
3.2.1 Compactação	64
3.2.2 Permeância hidráulica.....	65
3.2.3 Filtração com solução de PEG.....	65
3.2.4 Retenção observada	66
3.3 MÉTODOS ANALÍTICOS	66
3.3.1 Carbono orgânico total.....	66
3.3.2 Microscopia eletrônica de varredura.....	66
3.3.3 Caráter hidrofílico	67
3.3.4 Espessura das membranas	67
3.3.5 Cromatografia de permeação em gel	67
3.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA	68
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	70
4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS	70
4.1.1 Morfologia das membranas	70
4.1.2 Caráter hidrofílico das membranas	73
4.1.3 Espessura das membranas	75
4.2 COMPACTAÇÃO	75
4.2.1 Efeito do material e da MMC sobre os parâmetros de resposta da compactação	75
4.2.2 Efeito da área de permeação sobre os parâmetros de resposta da compactação	80
4.3 PERMEÂNCIA HIDRÁULICA.....	82
4.3.1 Efeito do material e da MMC sobre a permeância hidráulica	82
4.3.2 Efeito da área de permeação na permeância hidráulica.....	85

4.4 FLUXO DE PERMEADO COM A SOLUÇÃO DE PEG	86
4.4.1 Efeito do material, da MMC e da pressão sobre o fluxo de permeado	86
4.4.2 Efeito da área de permeação e pressão no fluxo de permeado	89
4.5 RETENÇÃO OBSERVADA	90
CONCLUSÕES.....	94
SUGESTÕES TRABALHOS FUTUROS	96
REFERÊNCIAS	97
APÊNDICE A – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	104
APÊNDICE B - ÂNGULO DE CONTATO	107
APÊNDICE C - COMPACTAÇÃO.....	109
APÊNDICE D – FLUXO DE ÁGUA EM FUNÇÃO DA PRESSÃO DE OPERAÇÃO APÓS A FILTRAÇÃO COM A SOLUÇÃO DE PEG	113
APÊNDICE E – FLUXO DE PERMEADO, PARÂMETROS DA ANOVA E COMPARAÇÃO DE VARIÂCIAS PARA OS ENSAIOS COM A SOLUÇÃO DE PEG	115
APÊNDICE F – GRÁFICOS DA DISTRIBUIÇÃO DE MASSA MOLAR DOS PEGS	118

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Diagrama esquemático dos principais tipos de membranas (adaptado de Baker, 2004).....	25
Figura 2.2 - Mecanismo de separação em membranas porosas e densas (adaptado de Habert; Borges e Nobrega, 2006).....	26
Figura 2.3 – Estrutura da polietersulfona (adaptado de Mark, 1999).....	27
Figura 2.4 – Estrutura do fluoreto de polivinilideno (adaptado de Mark, 1999).....	28
Figura 2.5 – Estrutura da poliacrilonitrila (adaptado de Rahaman; Ismail e Mustafa, 2007). 28	
Figura 2.6 – Representação das configurações de escoamento (a) transversal e (b) tangencial (adaptado de Mulder, 1996 e Ripperger e Altmann, 2002).	31
Figura 2.7 – Esquema do modo de operação reciclo total.....	32
Figura 2.8 – Esquema do modo de operação batelada.	33
Figura 2.9 – Esquema do modo de operação de diafiltração.....	33
Figura 2.10 – Fluxo de água pura para diferentes PSM em função da pressão de operação do processo (adaptado de Habert, Borges e Nobrega, 2006).....	36
Figura 2.11 – Fluxo de permeado em função da concentração para diferentes soluções de alimentação em um processo de ultrafiltração à pressão de 3,3 bar, velocidade de escoamento de $2,5 \text{ m s}^{-1}$ e temperatura de $35 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (adaptado de Cheryan, 1998).	37
Figura 2.12 – Fluxo de permeado em função da temperatura para uma emulsão de água e óleo em um sistema de MF na pressão transmembrana de 2,25 bar e velocidade de escoamento de $1,25 \text{ m s}^{-1}$ (adaptado de Abadi et al., 2011).	38
Figura 2.13 – Fluxo de permeado em função da velocidade de escoamento de soluções de leite desnatado com diferentes concentrações de sólidos totais (ST) e diferentes temperaturas de operação (adaptado de Cheryan, 1998).....	39
Figura 2.14 – Retenção das membranas de ultrafiltração com relação a moléculas de mesma massa molar e com diferentes formas (adaptado de Baker, 2004).	40
Figura 2.15 – Curva de retenção para soluções de dextrana de uma membrana de PES com MMC de 100 kDa (adaptado de Wickramasinghe et al., 2009).	41
Figura 2.16 – Resistências a transferência de massa nos PSM. (R_a) adsorção; (R_m) resistência da membrana; (R_b) bloqueio de poros; (R_g) camada gel; (R_{cp}) polarização por concentração e (R_{tot}) resistência total (adaptado de Habert; Borges; Nobrega, 2006).	42

Figura 2.17 – Esquema de formação da camada de polarização por concentração (adaptado de Song e Elimelech, 1995).....	43
Figura 2.18 – Fouling superficial e interno em membranas porosas (adaptado de Baker, 2004).....	45
Figura 2.19 – Dados obtidos na literatura para fluxo de permeado, fluxo de água pura e retenção observada sem a apresentação de análise de erros. (a) Fluxo de permeado e retenção observada em função da pressão de operação; (b) e (d) Fluxo de permeado em função do tempo de filtração; (c) Fluxo de água pura em função da pressão de operação (adaptado de Abadi et al., 2011; Huang et al., 2015; Seyed, Shahabadi, Mousavi e Bastani, 2016; Uzal, Yilmaz e Yetis, 2009).....	50
Figura 2.20 – Fluxo de permeado em função do tempo de filtração para (a) diferentes pressões de operação e (b) diferentes velocidades de agitação (adaptado de Saeki et al., 2016).	51
Figura 2.21 – Dados obtidos na literatura para retenção observada sem a apresentação de análise de erros. (a) Retenção observada ao BSA e (b) Retenção observada a diferentes proteínas; (c) Retenção observada de dextrana e de PEG de uma membrana de UF de 5 kDa; (d) Fluxo de água, fluxo de emulsão e retenção observada para a emulsão em função da pressão de operação (adaptado de Arzani et al., 2016; Gohari et al., 2014; Mozia et al., 2015; Susanto e Ulbricht, 2009).	52
Figura 2.22 – Dados obtidos na literatura para recuperação do fluxo sem a apresentação de análise de erros. (a) Recuperação do fluxo após limpeza com água ou com NaOH; (b) Limpeza com água após filtração de solução de BSA e solução de microalgas (adaptado de (HUANG et al., 2015; VENAULT et al., 2016).	53
Figura 2.23 – Dados obtidos na literatura para fluxo de permeado, fluxo de água pura e retenção observada com análise de erros. (a) e (b) Fluxo de água e fluxo da solução de BSA para membranas de UF de PES com diferentes concentrações de aditivos; (c) Fluxo de água para as membranas de PVDF com diferentes concentrações de óxido de grafeno; (d) Fluxo permeado da solução de BSA para a membrana de PP e as membranas de PP modificadas (adaptado de Jalali et al., 2016; Peyravi et al., 2012; Pi et al., 2016; Zhao et al., 2014).....	55
Figura 2.24 – Dados obtidos na literatura para retenção observada com a apresentação de barras de erros. (a) e (b) Retenção observada a BSA para as membranas com diferentes concentrações de aditivos; (c) Retenção observada de sais para as membranas com diferentes concentrações de aluminossilicatos (adaptado de Baroña; Choi; Jung, 2012; Jalali et al., 2016; Peyravi et al., 2012).....	56

Figura 2.25 – Dados obtidos na literatura para avaliação do fouling com a apresentação de análise de erros. (a) Percentual de fouling para diferentes membranas comerciais após a filtração de solução de taninos; (b) recuperação do fluxo de membranas de PP e PP modificado após filtração de solução de BSA e solução de lisozima (adaptado de Bertotto, 2015 e Pi et al., 2016).	57
Figura 2.26 – Dados obtidos na literatura para a permeância hidráulica, com apresentação de barras de erros, para membranas preparadas com diferente razões de THF/NMP (adaptado de Vriezolkolk, Nijmeijer e De Vos, 2016).	58
Figura 3.1 – (a) Fotografia e (b) fluxograma do processo de ultrafiltração. (1) tanque de alimentação, (2) bomba de palhetas rotativas, (3) módulo de membrana, (4 e 5) manômetros, (6) válvula agulha do reciclo, (7) válvula agulha do concentrado, (8) rotâmetro, (9) permeado/coleta de amostra e (10) banho termostático.	62
Figura 3.2 – Fluxograma simplificado do procedimento experimental empregado neste trabalho.	64
Figura 4.1 – Micrografias da superfície das membranas novas (a.1) PES10, (b.1) PES30, (c.1) PES100, (d.1) PAN30 (e.1) PAN100 e (f.1) PVDF e das membranas após a realização dos ensaios de ultrafiltração (a.2) PES10, (b.2) PES30, (c.2) PES100, (d.2) PAN30 (e.2) PAN100 e (f.2) PVDF. Ampliação de 2000x.	71
Figura 4.2 – Micrografias da seção transversal das membranas novas (a.1) PES10, (b.1) PES30, (c.1) PES100, (d.1) PAN30 (e.1) PAN100 e (f.1) PVDF e das membranas após a realização dos ensaios de ultrafiltração (a.2) PES10, (b.2) PES30, (c.2) PES100, (d.2) PAN30 (e.2) PAN100 e (f.2) PVDF. Ampliação de 500x.	72
Figura 4.3 - Micrografia da seção transversal da membrana de PVDF com ampliação de 1500x.	73
Figura 4.4 - Fluxo de água em função da pressão de operação para as seis membranas avaliadas no módulo M1 e para a membrana PAN 30-M2 para o Ciclo 1 antes da filtração da solução de PEG. As condições de operação são: $v_{esc} = 100 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$; $T = 25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.	82
Figura 4.5 - Fluxo de água em função da pressão de operação para as seis membranas avaliadas no módulo M1 para o Ciclo 3 antes da filtração da solução de PEG. As condições de operação são: $v_{esc} = 100 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$; $T = 25\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.	83
Figura 4.6 – Fluxo de permeado em função da pressão de operação para as seis membranas avaliadas no módulo M1 e para a membrana PAN30-M2 para o Ciclo 1. As condições de operação são: $v_{esc} = 100 \text{ cm s}^{-1}$; $T = 25\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$; $C_{PEG} = 0,5 \text{ g l}^{-1}$.	87

Figura 4.7 – Retenção de PEG para as membranas PES10 (PEG4000), PES30 (PEG6000), PES100 (PEG35000), PAN30 (PEG6000), PAN100 (PEG35000) e PVDF(PEG35000), para os Ciclos 1 e 3 de utilização das membranas. As condições de operação são: $P = 1$ bar; $v_{esc} = 100 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$; $T = 25\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$; $C_{PEG} = 0,5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$	90
Figura A.1 - Micrografias da superfície (aumento de 2000x) e da seção transversal (aumento de 500x) das membranas PES10.	104
Figura A.2 – Micrografias da superfície (aumento de 2000x) e da seção transversal (aumento de 500x) das membranas PES30.	104
Figura A.3 – Micrografias da superfície (aumento de 2000x) e da seção transversal (aumento de 500x) das membranas PES100.	105
Figura A.4 – Micrografias da superfície (aumento de 2000x) e da seção transversal (aumento de 500x) das membranas PAN30.	105
Figura A.5 – Micrografias da superfície (aumento de 2000x) e da seção transversal (aumento de 500x) das membranas PAN100.	106
Figura A.6 – Micrografias da superfície (aumento de 2000x) e da seção transversal (aumento de 500x) das membranas PVDF.	106
Figura B.1 – Ângulo de contato em função do tempo para as membranas PES10, PES30 e PES100.	107
Figura B.2 – Ângulo de contato em função do tempo para as membranas PAN30, PAN100 e PVDF.	107
Figura B.3 – Imagem da gota obtida no ensaio de ângulo de contato a água para as membranas (a.1) PES10, (b.1) PES30, (c.1) PES100, (d.1) PAN30, (e.1) PAN100 e (f.1) PVDF imediatamente após a deposição da gota (0 s) e para as membranas (a.2) PES10, (b.2) PES30, (c.2) PES100, (d.2) PAN30, (e.2) PAN100 e (f.2) PVDF após 30 segundos da deposição da gota.....	108
Figura C.1 – Compactação obtida pelo fluxo de água pura em função do tempo de permeação para as quatro amostras da membrana PES10 utilizadas nos ensaios de UF. As condições de operação são: $P=5,5$ bar; $v_{esc}=100 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$; $T=25\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$	109
Figura C.2 – Compactação obtida pelo fluxo de água pura em função do tempo de permeação para as quatro amostras da membrana PES30 utilizadas nos ensaios de UF. As condições de operação são: $P=5,5$ bar; $v_{esc}=100 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$; $T=25\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$	110
Figura C.3 – Compactação obtida pelo fluxo de água pura em função do tempo de permeação para as quatro amostras da membrana PES100 utilizadas nos ensaios de UF. As condições de operação são: $P=5,5$ bar; $v_{esc}=100 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$; $T=25\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$	110

Figura C.4 – Compactação obtida pelo fluxo de água pura em função do tempo de permeação para as quatro amostras da membrana PAN30 utilizadas nos ensaios de UF para os módulos M1 e M2. As condições de operação são: $P=5,5$ bar; $v_{esc}=100$ $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$; $T=25\pm 1$ $^{\circ}\text{C}$	111
Figura C.5 – Compactação obtida pelo fluxo de água pura em função do tempo de permeação para as quatro amostras da membrana PAN100 utilizadas nos ensaios de UF. As condições de operação são: $P=5,5$ bar; $v_{esc}=100$ $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$; $T=25\pm 1$ $^{\circ}\text{C}$	111
Figura C.6 – Compactação obtida pelo fluxo de água pura em função do tempo de permeação para as quatro amostras da membrana PVDF utilizadas nos ensaios de UF. As condições de operação são: $P=5,5$ bar; $v_{esc}=100$ $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$; $T=25\pm 1$ $^{\circ}\text{C}$	112
Figura D.1 – Fluxo de água em função da pressão de operação para as seis membranas avaliadas no módulo M1 para o Ciclo 1 depois da filtração da solução de PEG. As condições de operação são: $v_{esc}=100$ $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$; $T=25\pm 1$ $^{\circ}\text{C}$	113
Figura D.2 – Fluxo de água em função da pressão de operação para as seis membranas avaliadas no módulo M1 para o Ciclo 3 depois da filtração da solução de PEG. As condições de operação são: $v_{esc}=100$ $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$; $T=25\pm 1$ $^{\circ}\text{C}$	114
Figura E.1 – Fluxo de permeado em função da pressão de operação para as seis membranas avaliadas no módulo M1 e para a membrana PAN30-M2 para o Ciclo 1. As condições de operação são: $v_{esc} = 100$ cm s^{-1} ; $T = 25\pm 1$ $^{\circ}\text{C}$; $C_{PEG} = 0,5$ g l^{-1}	113
Figura E.2 – Fluxo de permeado em função da pressão de operação para as seis membranas avaliadas no módulo M1 para o Ciclo 3. As condições de operação são: $v_{esc} = 100$ cm s^{-1} ; $T = 25\pm 1$ $^{\circ}\text{C}$; $C_{PEG} = 0,5$ g l^{-1}	116
Figura E.3 – Fluxo de permeado em função da pressão de operação para as seis membranas avaliadas no módulo M1 para o Ciclo 3. As condições de operação são: $v_{esc} = 100$ cm s^{-1} ; $T = 25\pm 1$ $^{\circ}\text{C}$; $C_{PEG} = 0,5$ g l^{-1}	116
Figura F.1 – Distribuição de massa molar do PEG4000.....	118
Figura F.2 – Distribuição de massa molar do PEG6000.....	118
Figura F.3 – Distribuição de massa molar do PEG35000.....	119

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Dados obtidos na literatura para a permeância hidráulica de membranas comerciais de PES e PVDF.	48
Tabela 4.1 – Ângulo de contato à água das diferentes membranas utilizadas neste estudo.	74
Tabela 4.2 – Espessura das diferentes membranas utilizadas neste estudo.	75
Tabela 4.3 – Parâmetros de resposta para o Ciclo 1 dos testes de compactação para as seis membranas avaliadas e valores de F e p obtidos pela análise ANOVA para cada um dos parâmetros ($F_{cr}=2,77$; G.L.=5).	76
Tabela 4.4 – Variância dos parâmetros de resposta da etapa de compactação e teste F para comparação da variância para as seis membranas avaliadas para o Ciclo 1 ($F_{cr} = 9,28$).	78
Tabela 4.5 – Parâmetros de resposta para o Ciclo 3 dos testes de compactação para as seis membranas avaliadas e valores de F e p obtidos pela análise ANOVA para cada um dos parâmetros ($F_{cr}=2,77$; G.L.=5).	79
Tabela 4.6 – Variância dos parâmetros de resposta da etapa de compactação e teste F para comparação da variância para as seis membranas avaliadas para o Ciclo 3 ($F_{cr} = 9,28$).	80
Tabela 4.7 – Parâmetros de resposta, valores de F e p obtidos pela análise ANOVA, variância dos parâmetros de resposta, variância obtida pela teoria da propagação de erros e teste F para a membrana PAN30 nos módulos M1 e M2.	81
Tabela 4.8 – Permeância hidráulica antes e depois da filtração da solução de PEG para os Ciclos 1 e 3 para as seis membranas avaliadas e valores de F e p obtidos pela análise ANOVA.	84
Tabela 4.9 – Variância e Teste F para comparação da variância da permeância hidráulica antes (K_a) e da permeância hidráulica depois (K_d) para os Ciclos 1 e 3.	85
Tabela 4.10 – Permeância hidráulica antes e depois da filtração, valores de F e p obtidos pela análise ANOVA, variância dos parâmetros de resposta e teste F para a membrana PAN30 nos módulos M1 e M2.	86
Tabela 4.11 – ANOVA para avaliação dos efeitos de material, MMC e pressão no C1.	87
Tabela 4.12 – Variância do fluxo de permeado com a solução de PEG para o Ciclo 1 de utilização das membranas e teste F para comparação das variâncias ($F_{cr} = 9,28$).	88
Tabela 4.13 – ANOVA para os efeitos de área de permeação e pressão sobre o fluxo de permeado com a solução de PEG para as membranas PAN30 e PAN30-M2.	89

Tabela 4.14 – Variância do fluxo de permeado com a solução de PEG e variância obtida pela teoria da propagação de erros para as membranas PAN30 e PAN30-M2 e teste F para comparação das variâncias ($F_{cr} = 9,28$).....	90
Tabela 4.15 – Massa molar ponderal média (M_w), massa molar numérica média (M_n) e índice de polidispersividade (PDI) obtidos por GPC para os PEGs e faixa de massa molar especificada pelo fabricante do PEG.	91
Tabela 4.16 – ANOVA para a retenção observada no Ciclo 1 das membranas de PES e PAN com MMC de 30 e 100 kDa.	92
Tabela 4.17 – ANOVA para a retenção observada no Ciclo 3 das membranas de PES e PAN com MMC de 30 e 100 kDa.	92
Tabela 4.18 – Variância da retenção observada para as seis membranas avaliadas nos Ciclos 1 e 3 e teste F para comparação das variâncias.	93
Tabela E.1 – ANOVA para avaliação dos efeitos de material, MMC e pressão no C3.	117
Tabela E.2 – Variância das medidas do fluxo de permeado com a solução de PEG para o Ciclo 3 de utilização das membranas e teste F para comparação das variâncias ($F_{cr} = 9,28$).117	

LISTA DE QUADROS

Quadro 2.1 – Aplicações e características dos principais processos de separação por membranas.....	30
Quadro 3.1 – Especificações técnicas das membranas utilizadas nos ensaios de ultrafiltração que foram fornecidas pelo fabricante (Synder Filtration Inc., US).....	61

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área de permeação da membrana (m^2)
C_f	Concentração do componente na alimentação ($mg L^{-1}$)
C_p	Concentração do componente no permeado ($mg L^{-1}$)
FR	Recuperação do fluxo (%)
J	Fluxo de permeado ($L m^{-2} h^{-1}$)
J_f	Fluxo final de água pura ($L m^{-2} h^{-1}$)
J_i	Fluxo inicial de água pura ($L m^{-2} h^{-1}$)
J_t	Fluxo de água após a limpeza da membrana ($L m^{-2} h^{-1}$)
K	Permeância hidráulica ($L m^{-2} h^{-1} bar^{-1}$)
K_a	Permeância hidráulica antes da filtração ($L m^{-2} h^{-1} bar^{-1}$)
K_d	Permeância hidráulica depois da filtração ($L m^{-2} h^{-1} bar^{-1}$)
K_{kc}	Constante de Kozeni-Carman
L_p	Permeabilidade hidráulica ($L m^{-1} h^{-1} bar^{-1}$)
M_n	Massa molar numérica média (Da)
M_w	Massa molar ponderal média (Da)
n	Número de amostras
r	Raio do poro (μm)
R_a	Resistência a adsorção (m^{-1})
R_b	Resistência devido o bloqueio de poros (m^{-1})
R_{cp}	Resistência a concentração por polarização (m^{-1})
RF	Redução do fluxo (%)
R_g	Resistência da camada gel (m^{-1})
R_m	Resistência da membrana (m^{-1})
R_{obs}	Retenção observada (%)
R_{tot}	Resistência total (m^{-1})

S	Área superficial por unidade de volume (m^{-1})
t	Tempo de permeação (h)
$t_{compact}$	Tempo de compactação da membrana (min)
V	Volume de permeado (L)
α	Fator de separação
ΔP	Pressão transmembrana (bar)
Δx	Espessura da membrana (m)
ε	Porosidade superficial da membrana
η	Viscosidade da solução (bar s)
s	Desvio padrão
σ^2	Variância
σ_t^2	Variância teórica obtida a partir dos erros de medida pela teoria da propagação de erros
τ	Tortuosidade dos poros

LISTA DE ABREVIATURAS

AC	Acetato de celulose
ANOVA	Análise de variância
BSF	Albumina do soro bovino
C1	Ciclo 1
C3	Ciclo 3
D	Diálise
ED	Eletrodiálise
G.L.	Graus de liberdade
GPC	Cromatografia de permeação em gel
M1	Módulo com área efetiva de 60 cm ²
M2	Módulo com área efetiva de 28 cm ²
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MF	Microfiltração
MMC	Massa molar de corte
NF	Nanofiltração
NMP	N-metil-2-pirrolidona
OD	Osmose direta
OI	Osmose inversa
PA	Poliamida
PAN	Poliacrilonitrila
PDA	Polidopamina
PDI	Polidispersividade
PEG	Poli(etilenoglicol)
PES	Poli(etersulfona)
PP	Polipropileno

PSA	Polissulfeto-amida
PSf	Polissulfona
PSM	Processo de separação por membranas
PV	Pervaporação
PVDF	Poli(fluoreto de vinilideno)
PVP	Polivinilpirrolidona
SG	Separação de gases
TOC	Carbono orgânico total
UF	Ultrafiltração

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, os processos de separação por membranas (PSM), que utilizam membranas semipermeáveis como barreira de separação, estão complementando, ou até mesmo, substituindo as técnicas convencionais de separação, tais como destilação, precipitação, extração, cristalização, adsorção, absorção e troca iônica. A tecnologia de membranas é um processo promissor devido à alta eficiência de separação, à seletividade, ao baixo consumo de energia, uma vez que, na maioria dos processos não ocorre mudança de fase e à facilidade de *scale-up*, devido à estrutura modular. Além disso, a tecnologia de membranas é reconhecida como uma tecnologia limpa, uma vez que nos PSM são consumidos menos produtos químicos para realizar uma determinada separação e, ao mesmo tempo, são gerados menos efluentes.

Dentre os PSM, a ultrafiltração (UF) utiliza membranas porosas assimétricas com tamanho de poros entre 1 e 100 nm. Este PSM pode ser utilizado para obter produtos com alto nível de pureza para as indústrias alimentícia e farmacêutica, para suprir a demanda de água com alta qualidade para a população e para as indústrias, e também para remover ou recuperar substâncias tóxicas ou valiosas de efluentes industriais.

O fluxo de permeado, a permeância hidráulica e a retenção de solutos são os principais parâmetros de desempenho do processo de UF e influenciam diretamente na viabilidade econômica do processo, sendo fundamental otimizar estes fatores. O desempenho da ultrafiltração está associado ao material e à estrutura das membranas e também com as condições do processo tais como, pressão de operação, temperatura, velocidade da corrente de alimentação e concentração da solução. Apesar dos avanços que são constantemente alcançados na área de membranas, os resultados obtidos experimentalmente para os parâmetros de desempenho dos PSM ainda são propensos a problemas de repetitividade e reprodutibilidade, especialmente nas etapas investigativas para definição das condições do processo que são realizadas em escala reduzida.

Apesar de os fabricantes de membranas utilizarem métodos de fabricação padronizados, algumas variações na qualidade e especificações das membranas fabricadas podem ocorrer de um lote para o outro ou mesmo de uma região para outra na mesma membrana. Assim, quando utilizados módulos com elevada área de permeação ($> 1 \text{ m}^2$), os dados se tornam mais reprodutíveis, uma vez que, sistemas com elevada área efetiva resultam na utilização de amostras de membrana com área mais representativa. No entanto, quando utilizados pequenos pedaços de membranas, com alguns centímetros quadrados de área,

cortados a partir de uma folha maior, pode ser difícil encontrar amostras de membrana verdadeiramente representativas para realizar os experimentos e obter médias confiáveis dos parâmetros de interesse.

Deste modo, em experimentos realizados em escala de laboratório, onde são utilizadas pequenas áreas de permeação, é observada uma elevada variabilidade nos parâmetros de desempenho da UF quando comparados com os resultados obtidos em módulos industriais. Este comportamento pode dificultar a análise de resultados, comparação com dados da literatura e ações de escalonamento. Neste contexto, é essencial realizar uma análise da variabilidade experimental dos parâmetros de desempenho do processo de UF visando obter resultados experimentais reprodutíveis e o mais próximo possível dos resultados reais.

1.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho é investigar a variabilidade experimental e a influência do material base e da massa molar de corte de diferentes membranas de ultrafiltração nos parâmetros de resposta do processo, tais como fluxo de permeado, permeância hidráulica e retenção observada.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos constituem-se em:

- a) caracterizar as membranas em relação à morfologia e ao caráter hidrofílico;
- b) determinar a permeância hidráulica das membranas avaliadas antes e depois da filtração da solução de polietilenoglicol (PEG);
- c) avaliar a influência de diferentes amostras da mesma membrana no fluxo de permeado e na retenção do processo de ultrafiltração;
- d) avaliar a influência do material polimérico e da massa molar de corte no fluxo de permeado e na retenção do processo de ultrafiltração;
- e) avaliar a influência da pressão no fluxo de permeado do processo de ultrafiltração;
- f) avaliar a influência da área de permeação nos parâmetros de resposta do processo de ultrafiltração.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

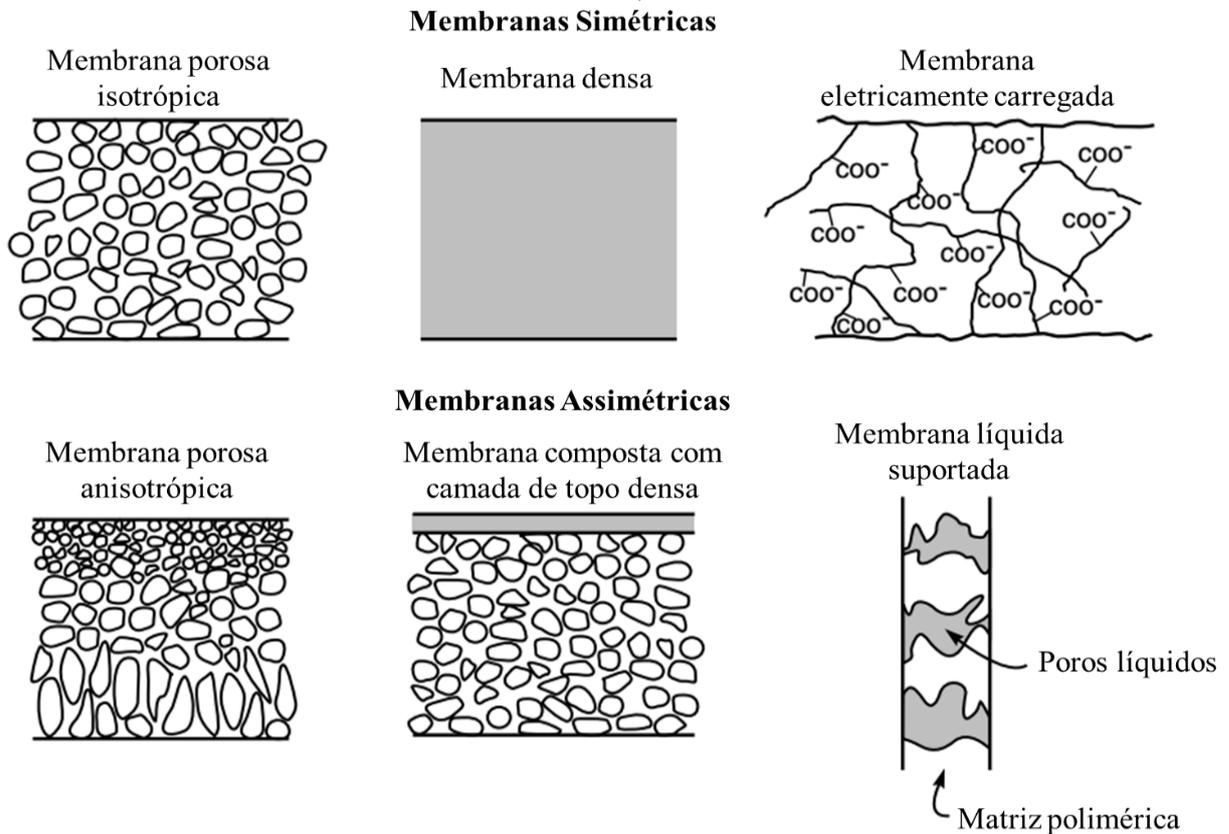
Nas próximas seções está apresentada a fundamentação teórica e a revisão bibliográfica que serviu de base para a elaboração deste trabalho, com o objetivo de abordar os tópicos importantes para o entendimento do tema e de como ele foi desenvolvido.

2.1 MEMBRANAS

A separação, concentração e purificação de compostos presentes em misturas são alguns dos maiores problemas na indústria química. Processos de separação eficientes são necessários para obter produtos com alto nível de pureza para as indústrias alimentícia e farmacêutica, para suprir a demanda de água com alta qualidade para a população e para as indústrias e também para remover ou recuperar substâncias tóxicas ou valiosas de efluentes industriais. Para realizar estes processos, atualmente, são empregadas técnicas de separação, tais como destilação, precipitação, extração, cristalização, adsorção, absorção e troca iônica. Nas últimas décadas, um novo grupo de processos que utiliza membranas semipermeáveis como barreira de separação está complementando, ou até mesmo, substituindo as técnicas convencionais de separação (STRATHMANN; GIORNO; DRIOLI, 2006).

As membranas são barreiras seletivas que atuam como uma interface entre duas fases adjacentes, restringindo, total ou parcialmente, o transporte de uma ou mais substâncias de uma fase para a outra (ULBRICHT, 2006). De acordo com Mulder (1996) as membranas podem ser divididas em membranas sólidas ou líquidas, naturais ou sintéticas, neutras ou carregadas. As sintéticas podem ser orgânicas (poliméricas ou líquidas) ou inorgânicas (cerâmicas ou metálicas). Esta interface pode ser homogênea, ou seja, apresenta composição e estrutura completamente uniforme, ou pode ser quimicamente ou fisicamente heterogênea, quando possui estrutura em camadas ou poros progressivamente maiores (BAKER, 2004). As membranas podem ser porosas ou densas, conforme esquema da Figura 2.1 que apresenta as estruturas das membranas homogêneas simétricas (isotrópicas) e das membranas heterogêneas assimétricas (anisotrópicas).

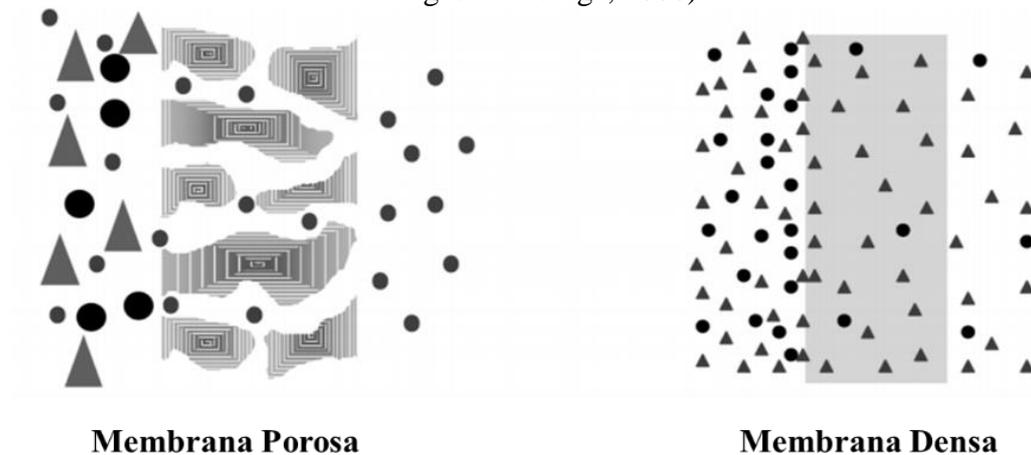
Figura 2.1 – Diagrama esquemático dos principais tipos de membranas (adaptado de Baker, 2004).



As membranas simétricas possuem espessura entre 10 e 200 μm e a resistência à transferência de massa depende da espessura total de membrana. Quanto menor é a espessura maior é a taxa de permeação. Já as membranas assimétricas são compostas por uma camada superior densa de 0,1 a 0,5 μm suportada por uma subcamada com 50 a 150 μm . Estas membranas combinam a alta seletividade de uma membrana densa com a alta taxa de permeação de uma membrana muito fina (MULDER, 1996).

A separação em membranas porosas ocorre por exclusão de tamanhos e é função do tamanho molecular do soluto e da distribuição de tamanhos de poros da membrana, assim partículas maiores que o tamanho dos poros são completamente retidas e partículas menores passam através da membrana. Já em membranas densas, a separação está diretamente relacionada com a afinidade dos solutos a serem separados com o material da membrana e com a difusividade dos destes no material, podendo assim, separar componentes de mesmo tamanho. Na Figura 2.2 estão representados estes dois mecanismos de separação.

Figura 2.2 - Mecanismo de separação em membranas porosas e densas (adaptado de Habert; Borges e Nobrega, 2006).



2.2 MATERIAIS UTILIZADOS NA FABRICAÇÃO DE MEMBRANAS SINTÉTICAS

As membranas podem ser preparadas a partir de diversos materiais, tais como poliméricos, cerâmicos, metálicos e líquidos, porém a maior parte das membranas é fabricada a partir de materiais poliméricos, em função da ampla variedade de estruturas de barreira e propriedades que podem ser obtidas a partir dos polímeros (ULBRICHT, 2006). As membranas mais comuns são fabricadas na forma de folha plana, tubular ou fibra oca (DRIOLI; GIORNO, 2010).

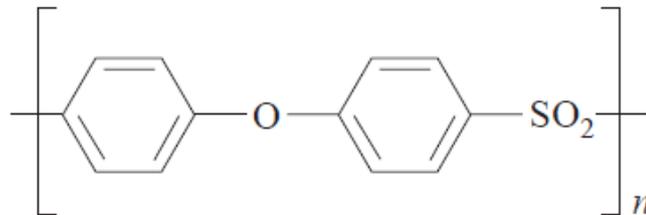
A seleção de um material polimérico para determinada aplicação envolve diversos critérios. Em termos de separação, quando o fluxo de água e a seletividade dependem da distribuição do tamanho de poro, a escolha do polímero não é tão importante. No entanto, mesmo nestes casos, o material constituinte da membrana influencia diretamente na estabilidade química e térmica e nas propriedades da superfície da membrana, tais como adsorção e molhabilidade. Além disso, para fazer a limpeza da membrana deve-se escolher um agente de limpeza que não ataque a mesma. Já para as membranas densas a escolha do material está diretamente relacionada com o desempenho da membrana (MULDER, 1996).

Dentre os polímeros utilizados para a fabricação de membranas destacam-se o acetato de celulose (AC), a polissulfona (PSf), a polietersulfona (PES), o poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF), o polipropileno (PP), a poliacrilonitrila (PAN), a poliamida (PA) e a polivinilpirrolidona (PVP) (CHERYAN, 1998; KHULBE; FENG; MATSUURA, 2008).

2.2.1 Polietersulfona (PES)

A PES pode ser considerada um polímero base para fabricação de membranas devido à sua boa estabilidade térmica e química, sendo isto indicado pela sua elevada temperatura de transição vítrea ($T_g = 230\text{ }^\circ\text{C}$). Em função disto, este polímero é frequentemente utilizado em membranas de UF e também como material suporte para membranas compostas. Além disso, a PES possui boas propriedades mecânicas, apresentando um módulo de flexão entre 2500 e 2700 MPa. A presença de grupos aromáticos na sua estrutura, conforme pode ser observado na Figura 2.3, limita a mobilidade das cadeias e este é um fator importante que determina a estabilidade química e mecânica do material (MARK, 1999).

Figura 2.3 – Estrutura da polietersulfona (adaptado de Mark, 1999).



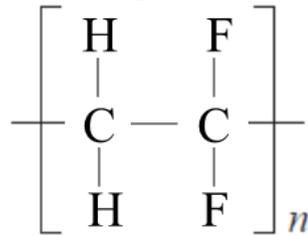
Entre as limitações deste material está o seu caráter hidrofóbico. Quando filtradas soluções contendo substâncias hidrofóbicas, como soluções de proteínas, a formação de *fouling* ocorre mais facilmente sobre a superfície da membrana, em comparação com as membranas hidrofílicas, e conseqüentemente o fluxo de permeado é reduzido drasticamente. Para superar esta limitação e melhorar o desempenho das membranas de PES, modificações podem ser realizadas através da adição de substâncias hidrofílicas na matriz polimérica (BRUGGEN, 2009; MULDER, 1996).

2.2.2 Poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF)

O PVDF possui características semelhantes às da PES e sua estrutura está apresentada na Figura 2.4. Este é um polímero hidrofóbico que apresenta boas propriedades mecânicas e boa estabilidade térmica e química, sendo resistente ao cloro (Cl_2). O PVDF possui um módulo de flexão entre 1000 e 2500 MPa e é um material que também pode ter sua superfície modificada visando tornar a membrana à base de PVDF mais hidrofílica. Este polímero é facilmente processado sendo empregado para fabricação de membranas de microfiltração e ultrafiltração, normalmente pela técnica de inversão de fases.

Em função do seu caráter hidrofóbico, as membranas de PVDF não ficam espontaneamente molhadas quando entram em contato com água, sendo necessário molhar estas membranas com etanol antes de utilizá-las na filtração de soluções aquosas (DRIOLI; GIORNO, 2010; MARK, 1999; MULDER, 1996).

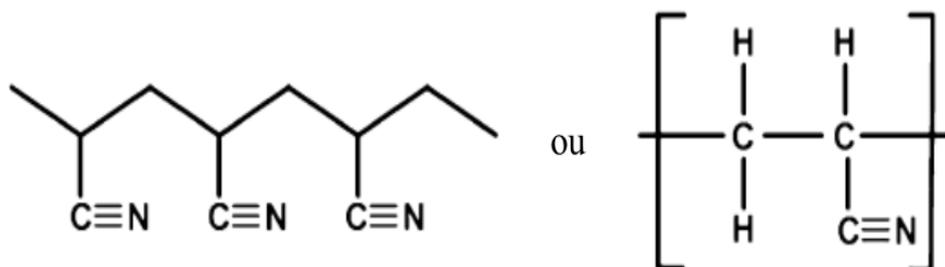
Figura 2.4 – Estrutura do fluoreto de polivinilideno (adaptado de Mark, 1999).



2.2.3 Poliacrilonitrila (PAN)

A PAN é um polímero comumente utilizado para preparação de membranas de ultrafiltração e a sua estrutura está apresentada na Figura 2.5. Apesar deste polímero apresentar o grupo nitrila, fortemente polar, ele é pouco hidrofílico. Para aumentar a flexibilidade da cadeia e melhorar a hidrofilicidade e a processabilidade, é frequentemente adicionado um comonômero, como o acetato de vinila ou metacrilato de metila (MULDER, 1996).

Figura 2.5 – Estrutura da poliacrilonitrila (adaptado de Rahaman; Ismail e Mustafa, 2007).



A PAN também apresenta boa estabilidade térmica e química e alta resistência mecânica, apresentando um módulo de flexão maior que o da PES e do PVDF (3100 – 3800 MPa). Quando comparadas com as membranas de PES e PVDF, as membranas de PAN são menos susceptíveis ao *fouling*, em função de serem relativamente mais hidrofílicas (CORNELISSEN; VAN DEN BOOMGAARD; STRATHMANN, 1998; GUILLEN et al., 2011; SCHAMAGP; BUSCHATZ, 2001).

2.3 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

Os processos de separação com membranas (PSM) têm sido empregados em indústrias e centros de pesquisa por estarem se tornando competitivos em relação às técnicas convencionais de separação em diversas aplicações (DRIOLI; GIORNO, 2010; STRATHMANN, 2011). A tecnologia de membranas envolve processos de separação promissores devido à alta eficiência e tem como principais vantagens (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006; MULDER, 1996; STRATHMANN; GIORNO; DRIOLI, 2006):

- a) baixo consumo de energia durante o processo de separação;
- b) os PSM podem ser facilmente combinados com outras técnicas de separação;
- c) não é necessário o uso de aditivos;
- d) a separação pode ser realizada de forma contínua;
- e) processo ocorre em condições mais brandas de temperatura, evitando a degradação do produto;
- f) simplicidade de operação.

Algumas limitações dos PSM estão relacionadas com o baixo tempo de vida útil da membrana, a necessidade de pré-tratamentos e a sensibilidade das membranas com relação à polarização por concentração e ao *fouling* devido à interação química entre o material da membrana e os componentes da solução. Além disso, as membranas apresentam baixa resistência mecânica, podendo ser danificadas por um mau funcionamento do procedimento operacional. Outro fator que também limita os PSM é o baixo fluxo ou seletividade, sendo fundamental encontrar um equilíbrio entre estes dois parâmetros visando o maior fluxo e seletividade possíveis. No entanto, nos últimos anos, foi observado um progresso expressivo no desenvolvimento de membranas, que além de apresentarem um desempenho significativamente melhor, também possuem uma melhor estabilidade química e térmica e são menos sensíveis a erros operacionais (MULDER, 1996; STRATHMANN; GIORNO; DRIOLI, 2006).

O transporte passivo de solutos através de uma membrana ocorre pela ação de uma força motriz sobre a mesma. A força motriz que atua nos PSM pode ser expressa em termos de gradiente de potencial químico ou de potencial elétrico. Como, normalmente, os PSM são atérmicos, o gradiente de potencial químico pode ser expresso apenas em termos dos gradientes de concentração e de pressão (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006; MULDER, 1996).

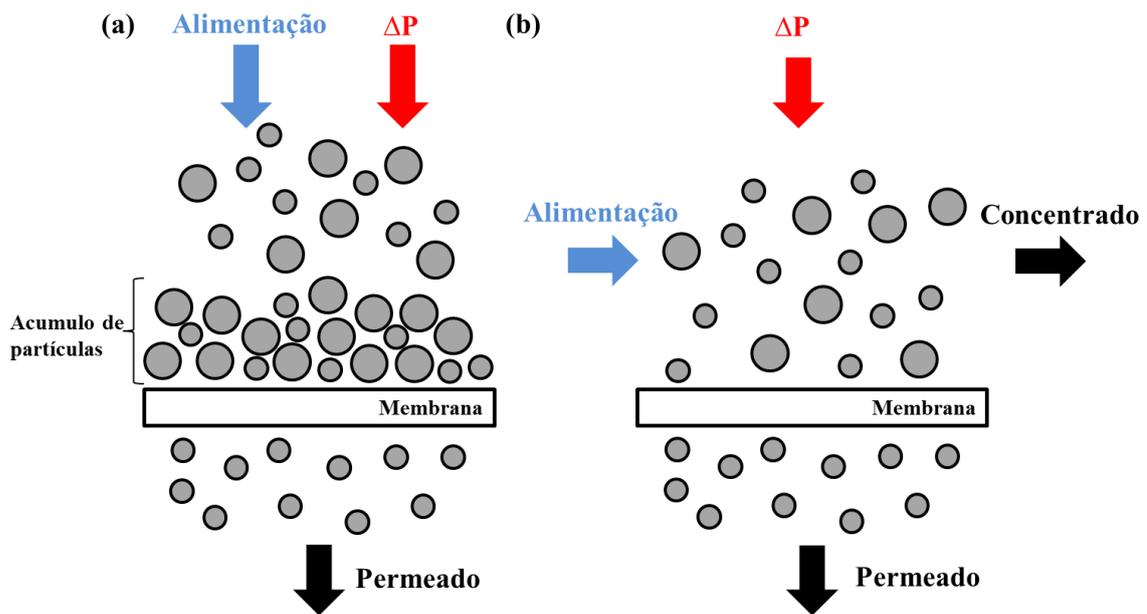
Nos últimos anos, as técnicas de microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF), permeação de gases (PG) e osmose inversa (OI) têm sido largamente utilizadas na medicina, no tratamento de águas e efluentes, na remoção de metais pesados, na purificação de sangue, na separação de DNA e RNA e em uma grande variedade de processos para separação de líquidos e gases. Estas técnicas têm em comum o uso do gradiente de pressão como força motriz. Já as técnicas de diálise (D), osmose direta (OD) e pervaporação (PV) utilizam o gradiente de concentração como força motriz. Por fim o processo de eletrodiálise (ED) ocorre por diferença de potencial elétrico (JALALI et al., 2016; ULBRICHT, 2006). No Quadro 2.1 estão apresentados os principais PSM e suas respectivas características e aplicações.

Quadro 2.1 – Aplicações e características dos principais processos de separação por membranas.

Processo	Força Motriz	Material Retido	Material Permeado	Aplicações
Microfiltração	ΔP 0,5-2 bar	Material suspenso e bactérias > 500 kDa (0,01 μm)	Água e sólidos dissolvidos	Esterilização bacteriana; clarificação vinhos e cervejas; concentração de células
Ultrafiltração	ΔP 1-10 bar	Coloides e macromoléculas > 2000 Da	Água e sais solúveis de baixa MM	Fracionamento/concentração de proteínas; recuperação de pigmentos/óleos
Nanofiltração	ΔP 5-25 bar	Moléculas com MM entre 500 e 2000 Da	Água, sais e molécula com baixa MM	Purificação de enzimas; biorreatores com membranas
Osmose inversa	ΔP 10-100 bar	Todo o material solúvel ou em suspensão	Água	Dessalinização de águas; concentração de suco de frutas; desmineralização de águas
Diálise	ΔC	Moléculas com MM > 5000 Da	Íons e orgânicos de baixa MM	Hemodiálise; rim artificial; recuperação de NaOH
Eletrodiálise	ΔE	Macromoléculas e compostos não iônicos	Íons	Concentração de soluções salinas; purificação de águas
Permeação de Gases	ΔP	Gás menos permeável	Gás mais permeável	Recuperação de hidrogênio; separação CO ₂ /CH ₄ ; fracionamento do ar
Pervaporação	ΔC	Líquido menos permeável	Líquido mais permeável	Desidratação de álcoois; eliminação de compostos orgânicos voláteis da água

Nos PSM, o escoamento através da membrana pode ocorrer de duas maneiras distintas, de acordo com esquema da Figura 2.6. A alimentação pode escoar perpendicularmente à superfície da membrana, sendo denominado escoamento transversal (*dead end*) ou escoar paralelamente à superfície da membrana, sendo denominado escoamento tangencial (*cross flow*).

Figura 2.6 – Representação das configurações de escoamento (a) transversal e (b) tangencial (adaptado de Mulder, 1996 e Ripperger e Altmann, 2002).



Na configuração transversal, a direção de escoamento e a pressão aplicada no sistema são perpendiculares à membrana o que ocasiona acúmulo mais acentuado de partículas na superfície da membrana e conseqüentemente a redução do fluxo de permeado ocorre mais rapidamente em comparação ao do escoamento tangencial.

No escoamento tangencial, a solução a ser filtrada escoia paralelamente à superfície da membrana e permeia através da membrana devido a uma diferença de pressão aplicada perpendicularmente ao escoamento. Neste caso a alta velocidade do fluído reduz o acúmulo de sólidos sobre a superfície da membrana, permitindo manter um fluxo de permeado elevado por um maior período de tempo (MULDER, 1996; RIPPERGER; ALTMANN, 2002).

Em função da menor formação de incrustações, o escoamento tangencial é mais utilizado em aplicações industriais. Para ambas as configurações a corrente de alimentação é dividida em duas, permeado e concentrado, conforme passa através do módulo. Dependendo da finalidade do processo, tanto o concentrado quanto o permeado podem ser as correntes de interesse.

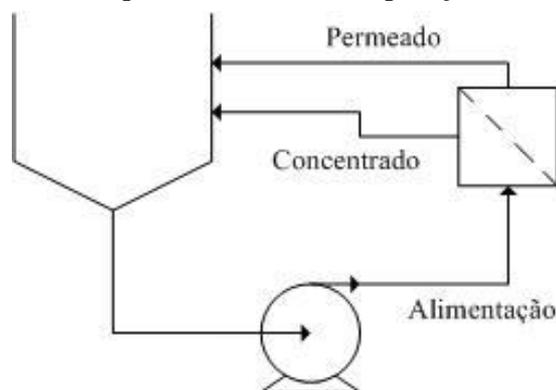
2.4 ULTRAFILTRAÇÃO

A ultrafiltração é um PSM que utiliza membranas porosas assimétricas com tamanho de poro entre 1 e 100 nm. A UF é utilizada para remoção de vírus, macromoléculas e coloides. A remoção dos solutos é determinada pelo tamanho e forma dos mesmos, em relação à distribuição de tamanhos de poro da membrana, e o transporte do solvente é diretamente proporcional à pressão aplicada no sistema de UF.

O sistema de UF pode ser operado de maneiras diferentes, dependendo do objetivo a que a aplicação do processo se destina. Os principais modos de operação são reciclo total, batelada e diafiltração.

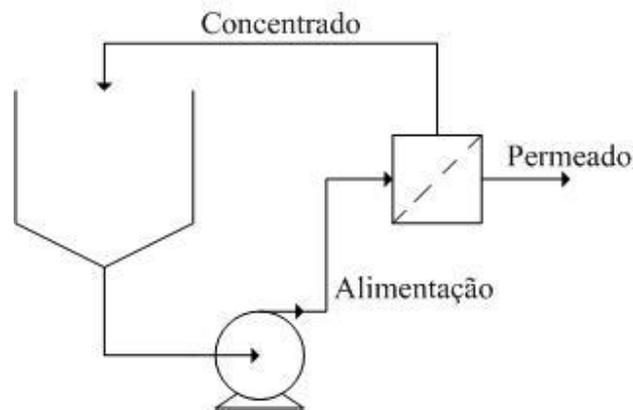
O fluxograma da Figura 2.7 apresenta o modo de operação reciclo total, onde a corrente de permeado e a corrente de concentrado retornam para o tanque de alimentação. Assim, a concentração da solução de alimentação, que escoam sobre a superfície da membrana, é mantida constante. Este modo de operação é utilizado, principalmente, para determinar as melhores condições de operação, caracterizar membranas e avaliar as interações entre a membrana e a solução.

Figura 2.7 – Esquema do modo de operação reciclo total.



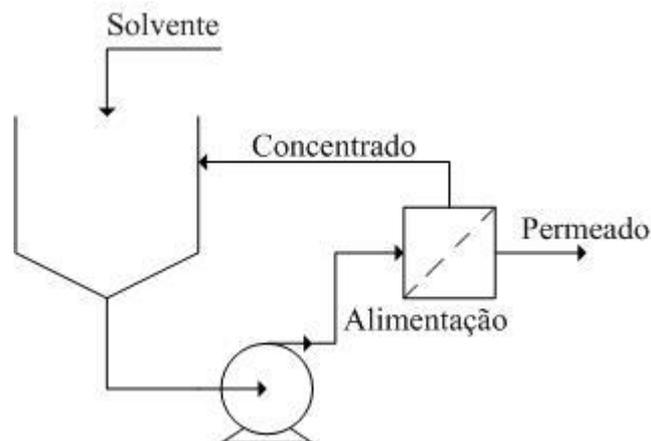
No modo de operação batelada, apenas a corrente de concentrado retorna ao tanque de alimentação, enquanto a corrente de permeado é removida do sistema. Um esquema simplificado da operação em batelada pode ser observado na Figura 2.8. O principal objetivo deste modo é concentrar soluções e através deste modo é possível determinar o fator de concentração.

Figura 2.8 – Esquema do modo de operação batelada.



A diafiltração é um modo de operação onde o solvente é adicionado diretamente na solução de alimentação ou no módulo de membrana. O objetivo deste modo de operação é purificar o concentrado ou aumentar a recuperação de microssolutos na corrente de permeado. A diafiltração pode ser operada de forma contínua ou em batelada e um esquema simplificado está apresentado no Figura 2.9.

Figura 2.9 – Esquema do modo de operação de diafiltração.



2.4.1 Parâmetros operacionais do processo de ultrafiltração

O desempenho e a eficiência dos PSM são determinados por dois parâmetros principais: a seletividade e o fluxo de permeado através da membrana. Além destes dois parâmetros, os efeitos de compactação, polarização por concentração e *fouling* também influenciam no fluxo e na seletividade do processo de UF.

O fluxo é definido como o volume de permeado que flui através da membrana por unidade de área e tempo. Já a seletividade da membrana pode ser expressa pela retenção

observada (R_{obs}) ou pelo fator de separação (α). Os processos que utilizam o gradiente de pressão como força motriz têm a capacidade seletiva determinada pela retenção observada e os processos que utilizam membranas densas, como a permeação de gases e a pervaporação, têm esta característica definida pelo fator de separação (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006; MULDER, 1996).

2.4.1.1 Fluxo de permeado e permeabilidade hidráulica

Nos processos que utilizam o gradiente de pressão como força motriz, o fluxo de permeado é diretamente proporcional à pressão aplicada no sistema e no caso de membranas porosas, é válida a Lei de Darcy, expressa pela Equação 1.

$$J = L_p \frac{\Delta P}{\Delta x} \quad (1)$$

onde J é o fluxo de permeado ($\text{L m}^{-2} \text{h}^{-1}$), L_p a permeabilidade hidráulica ($\text{L m}^{-1} \text{h}^{-1} \text{bar}^{-1}$), Δx a espessura da membrana (m) e ΔP a pressão transmembrana (bar). A pressão transmembrana é definida como a diferença entre a pressão de saída do permeado, normalmente atmosférica, e a média aritmética da pressão de entrada e de saída do módulo de membrana.

Durante o processo de UF a membrana está compactada e sua espessura não é conhecida, desta forma torna-se mais adequado considerar a permeância hidráulica, que é expressa como sendo a razão entre a permeabilidade hidráulica (L_p) e a espessura da membrana, conforme apresentado na Equação 2.

$$K = \frac{L_p}{\Delta x} \quad (2)$$

onde K é a permeância hidráulica ($\text{L m}^{-2} \text{h}^{-1} \text{bar}^{-1}$).

Assim o fluxo de permeado pode ser expresso pela Equação 3.

$$J = K \cdot \Delta P \quad (3)$$

A permeabilidade hidráulica é utilizada para determinar a capacidade de permeação das membranas, quando água é utilizada no sistema de filtração. Esta é uma propriedade que depende das características da membrana, como material e morfologia, das características da

solução a ser processada e das condições operacionais. A forma mais simples de calcular o fluxo de solvente é utilizando a equação de Hagen-Poiseuille, representada na Equação 4. Esta equação considera que a membrana é composta por poros cilíndricos passantes e ε é a porosidade da membrana, r é o raio dos poros (m), η a viscosidade da solução (bar s) que permeia através dos poros da membrana e τ é a tortuosidade dos poros.

$$J = \frac{\varepsilon \cdot r^2 \Delta P}{8 \cdot \eta \cdot \tau \Delta x} \quad (4)$$

Normalmente as membranas não são compostas por poros cilíndricos, podendo então, ser empregada a equação de Kozeny-Carman, representada na Equação 5, que considera que a membrana é um meio poroso formado por esferas que se tocam tangencialmente e os poros são os interstícios entre as esferas compactadas (BAKER, 2004; HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006; MULDER, 1996).

$$J = \frac{\varepsilon^3}{K_{kc} \cdot S^2 \cdot \eta (1-\varepsilon)^2} \frac{\Delta P}{\Delta x} \quad (5)$$

onde K_{kc} é a constante de Kozeny-Carman e S a área superficial dos poros por unidade de volume (m^{-1}).

2.4.1.2 Efeito dos parâmetros operacionais sobre o fluxo de permeado em PSM

Diversos fatores operacionais podem afetar o fluxo de permeado nos PSM, tais como pressão, concentração da solução de alimentação, temperatura e velocidade de escoamento.

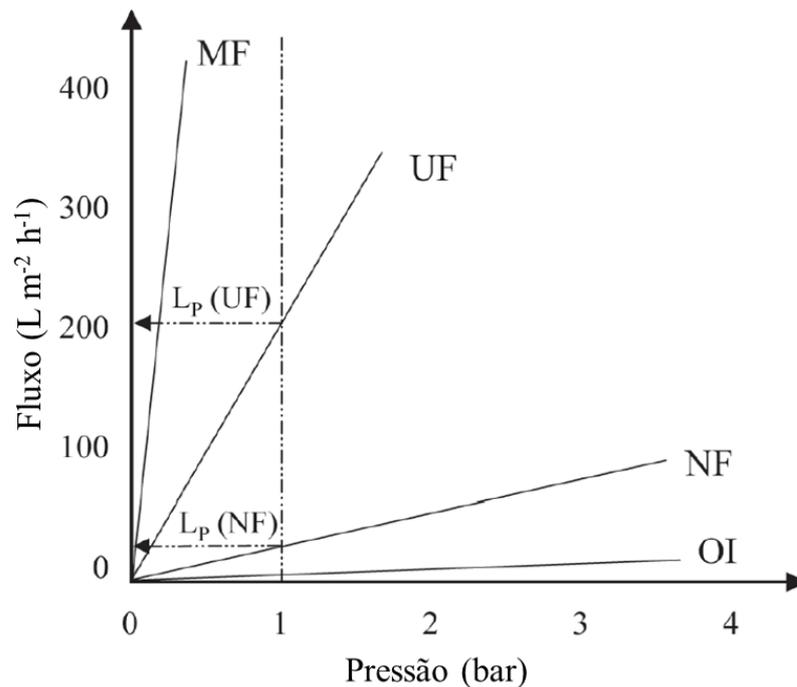
Efeito da pressão de operação

A pressão aplicada no sistema de UF é um fator importante, não apenas por ser a força motriz do processo e, assim, aumentar o fluxo de permeado, mas também por afetar negativamente o fluxo de permeado em função do fenômeno de compactação que ocorre em membranas. Quando uma membrana é colocada sob pressão, a sua estrutura é ligeiramente reorganizada, ocorrendo um adensamento da microestrutura que pode resultar em uma menor porosidade e, conseqüentemente, a resistência da membrana aumenta e o fluxo de permeado é reduzido (PERSSON; GEKAS; TRÄGÅRDH, 1995). A compactação das membranas é

realizada para evitar erros na interpretação dos dados experimentais, uma vez que, a compactação pode ser confundida com outros fenômenos que implicam na redução de fluxo de permeado, como a polarização por concentração e o *fouling*. Membranas densas, como as de OI e ED, normalmente não necessitam da etapa de compactação.

O fluxo permeado apresenta dependência linear com relação à pressão de operação do sistema quando é utilizado um solvente puro e, admitindo-se que a membrana seja inerte a esse solvente e que a mesma já tenha sido compactada, ou seja, não sofra deformação pela pressão. Na Figura 2.10 estão apresentados os valores de fluxo de permeado em função da pressão típicos para membranas de diferentes PSM. A permeância hidráulica, para o solvente empregado, é obtida pelo coeficiente angular da reta e pode-se observar que a permeância hidráulica varia consideravelmente conforme o tipo de membrana utilizada (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Figura 2.10 – Fluxo de água pura para diferentes PSM em função da pressão de operação do processo (adaptado de Habert, Borges e Nobrega, 2006).

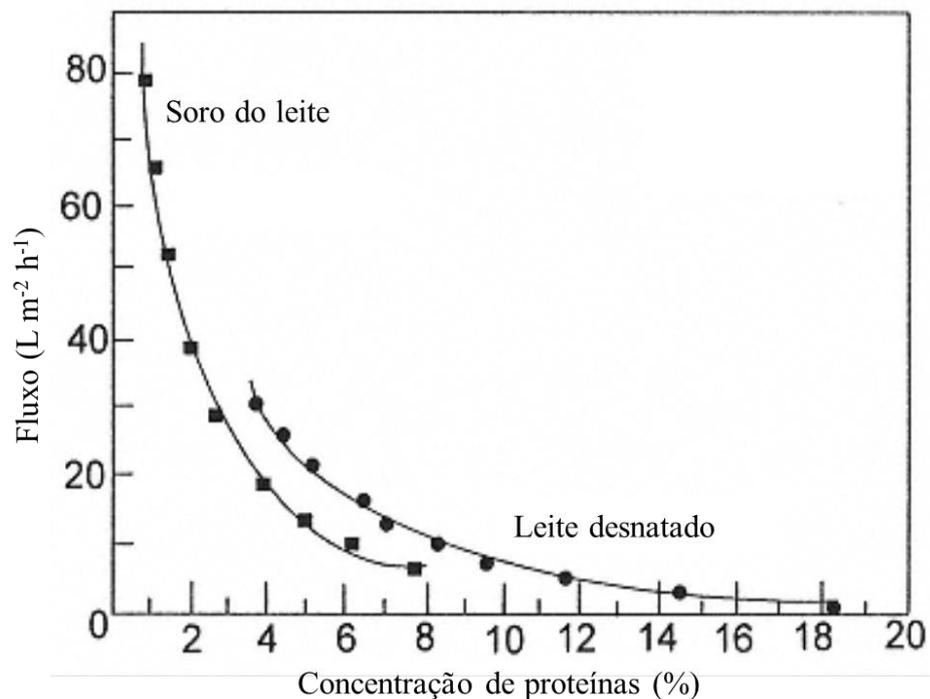


A obtenção de uma reta para o fluxo de permeado em função da pressão de operação é uma clara indicação da estabilidade mecânica da membrana e da baixa interação do solvente com o material da membrana. Quando estas condições não são observadas, e o fluxo de permeado apresenta comportamento não linear, o processo passa a ser controlado pela transferência de massa, além disso, podem estar ocorrendo interações entre a solução e a membrana e/ou alterações na membrana.

Efeito da concentração da solução de alimentação

Alterações na concentração da solução de alimentação modificam a viscosidade, a densidade e a difusividade da solução, o que afeta diretamente o fluxo de permeado através da membrana. O fluxo decresce exponencialmente conforme aumenta a concentração da solução de alimentação. Um exemplo típico é a filtração de soluções de proteínas, apresentada na Figura 2.11. Se a concentração da solução atingir um valor crítico, por exemplo, 18 % de proteína para o leite desnatado o gradiente de concentração é nulo na camada limite, não ocorrendo mais transporte de soluto e fazendo com que o fluxo através da membrana seja próximo de zero (CHERYAN, 1998).

Figura 2.11 – Fluxo de permeado em função da concentração para diferentes soluções de alimentação em um processo de ultrafiltração à pressão de 3,3 bar, velocidade de escoamento de $2,5 \text{ m s}^{-1}$ e temperatura de $35 \text{ }^\circ\text{C}$ (adaptado de Cheryan, 1998).

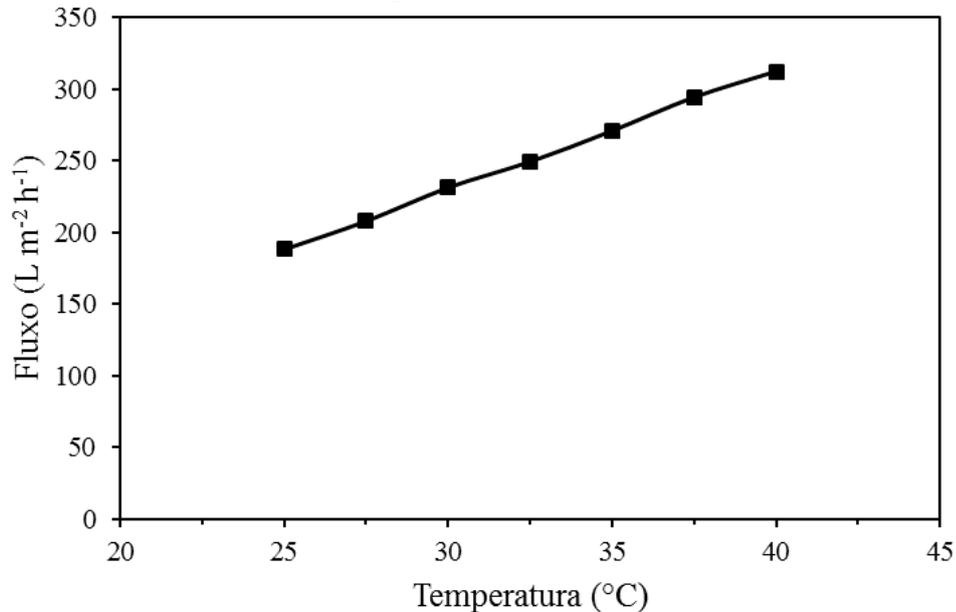


Efeito da temperatura

Normalmente, em temperaturas mais elevadas a viscosidade da solução de alimentação diminui e, assim, o fluxo de permeado é maior. Isso acontece quando outros efeitos não ocorrem simultaneamente, tais como precipitação de sais ou desnaturação de proteínas em altas temperaturas. Na Figura 2.12 está exemplificada a variação de fluxo de permeado em função da temperatura para o processo de filtração de uma emulsão de água e

óleo em um sistema de MF com membranas cerâmicas. Observa-se que o fluxo de permeado aumenta linearmente conforme aumenta a temperatura do sistema.

Figura 2.12 – Fluxo de permeado em função da temperatura para uma emulsão de água e óleo em um sistema de MF na pressão transmembrana de 2,25 bar e velocidade de escoamento de $1,25 \text{ m s}^{-1}$ (adaptado de Abadi et al., 2011).



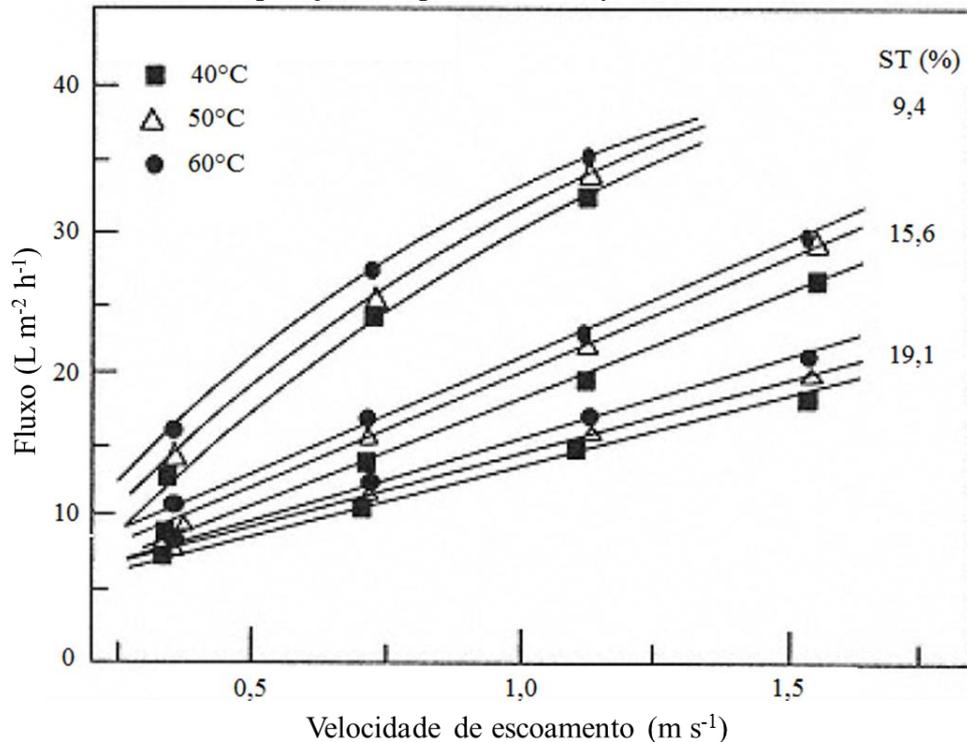
Um aumento de temperatura acarreta uma diminuição da viscosidade dinâmica em sistemas líquidos e um aumento na difusividade mássica dos solutos presentes na solução. Além disso, a temperatura também pode causar modificações na mobilidade/estrutura das membranas. Em função da menor viscosidade da alimentação, também é reduzido o consumo de energia necessária para manter a velocidade de escoamento da solução e, em temperaturas mais elevadas ($>55^{\circ}\text{C}$), o crescimento microbiano é minimizado. Por essas razões, é melhor operar o sistema na maior temperatura possível, porém deve-se levar em consideração a quantidade de energia necessária para aquecer a solução e o limite de temperatura suportado pela solução e pela membrana (CHERYAN, 1998).

Efeito da velocidade de escoamento

O aumento da velocidade de escoamento do fluido promove maior turbulência no sistema e aumenta o coeficiente de transferência de massa, o que gera um efeito positivo no fluxo de permeado. Este efeito está exemplificado na Figura 2.13, para o processo de UF de

soluções de leite desnatado com diferentes teores de sólidos totais e em diferentes temperaturas.

Figura 2.13 – Fluxo de permeado em função da velocidade de escoamento de soluções de leite desnatado com diferentes concentrações de sólidos totais (ST) e diferentes temperaturas de operação (adaptado de Cheryan, 1998).



A turbulência auxilia na remoção de solutos acumulados próximo à superfície da membrana, reduz a resistência hidráulica da camada de incrustação formada e diminui a espessura da camada limite. Outras formas de promover turbulência são agitar o fluido próximo à superfície da membrana ou adicionar promotores de turbulência nos canais de escoamento da solução de alimentação no módulo de membranas. O aumento da velocidade de escoamento é uma forma simples de reduzir os efeitos da polarização por concentração (CHERYAN, 1998).

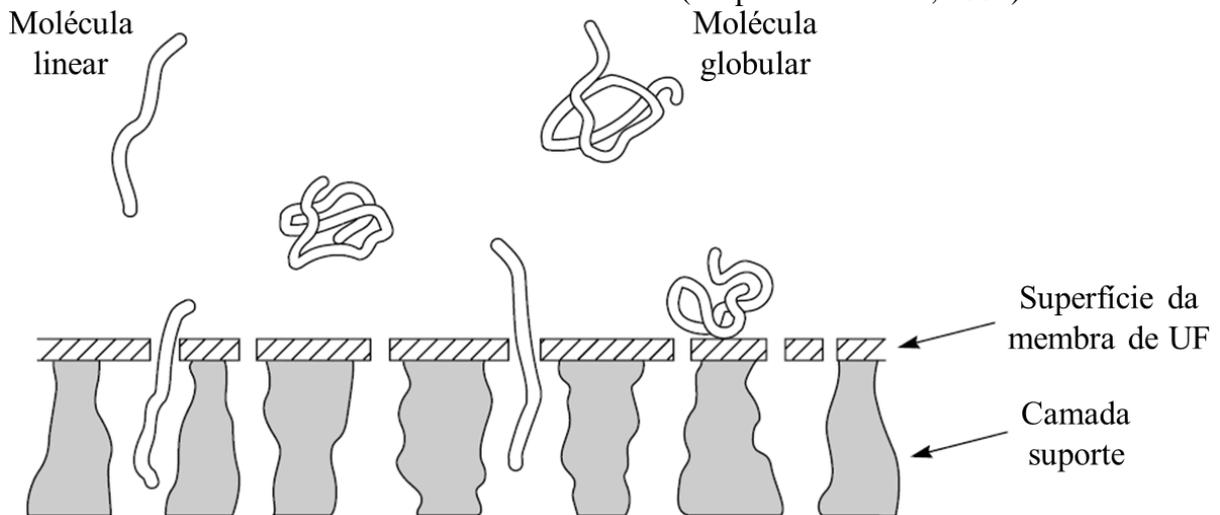
2.4.1.3 Retenção observada

As membranas de UF são classificadas de acordo com a massa molar de corte (MMC), que é definida como o valor de massa molar para qual a membrana apresenta um valor de retenção superior a 90 %. Por exemplo, uma membrana com MMC de 10 kDa é aquela capaz de rejeitar 90 % das moléculas presentes na solução com massa molar igual ou superior a 10 kDa. O valor de MMC não é padronizado e pode variar de um fabricante para

outro, porém a regra normalmente utilizada para a seleção de membranas de UF é utilizar uma membrana com MMC de 0,2 a 0,3 vezes menor que a massa molar do soluto a ser retido (BAKER, 2004; DRIOLI; GIORNO, 2010; MULDER, 1996).

A retenção em membranas de UF é determinada pela MMC, porém outros fatores também podem influenciar a permeação através das membranas, como, por exemplo, a arquitetura molecular do soluto a ser retido. Assim, por exemplo, os valores de retenção determinados com moléculas lineares solúveis em água, como a dextrana, o polietilenoglicol ou a polivinilpirrolidona, são muito menores do que os observados para proteínas com a mesma massa molar. As moléculas lineares são capazes de se deformar e passar pelos poros das membranas, já as moléculas de proteínas apresentam forma globular e estão fortemente entrelaçadas e mantidas juntas por ligações de hidrogênio. Estas moléculas globulares não conseguem se deformar tão facilmente para passar através dos poros da membrana e, conseqüentemente, são retidas conforme ilustrado na Figura 2.14 (BAKER, 2004).

Figura 2.14 – Retenção das membranas de ultrafiltração com relação a moléculas de mesma massa molar e com diferentes formas (adaptado de Baker, 2004).

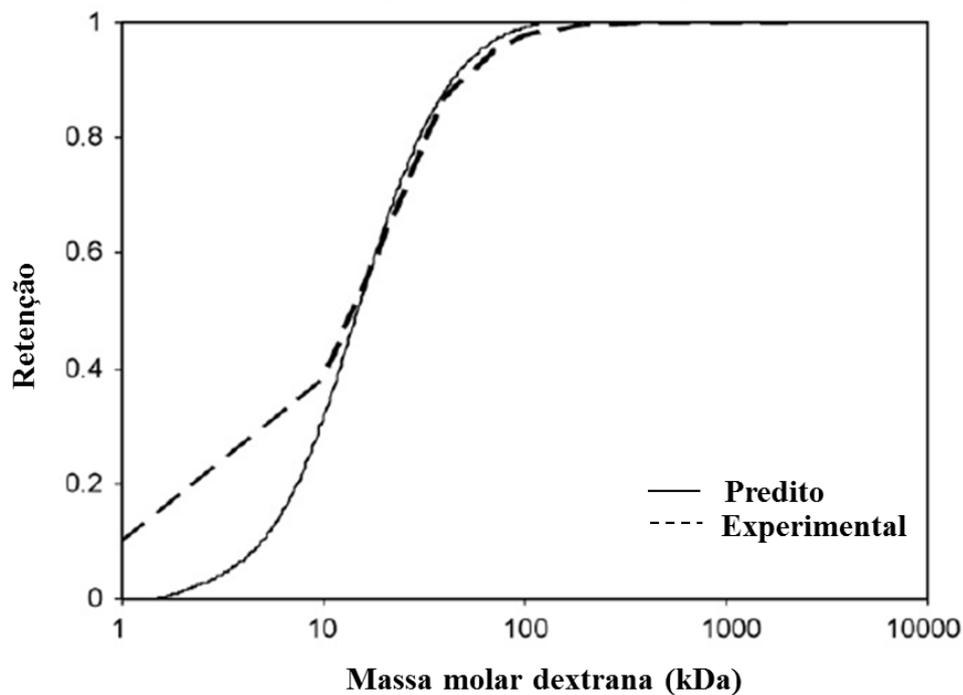


A retenção é a fração de um componente presente na solução de alimentação que é retido pela membrana e pode ser obtida pela Equação 6, que relaciona a concentração do componente no permeado (C_p) e na alimentação (C_f). Cabe ressaltar, que esta retenção é a retenção observada (R_{obs}), pois a retenção intrínseca considera a concentração do componente próximo à superfície da membrana (C_m), que é difícil de determinar.

$$R_{obs} = 1 - \frac{C_p}{C_f} \quad (6)$$

A partir da medida de retenção de solutos com diferentes MMC, normalmente soluções de PEG ou de dextrans, pode-se traçar a curva de retenção da membrana, que relaciona a retenção do soluto com a sua massa molar. A vantagem de se utilizar o PEG para avaliar a retenção é sua baixa interação com a membrana o que resulta em uma deposição irreversível de soluto sobre a superfície da membrana desprezível (TAM; TREMBLAY, 1991). Na Figura 2.15 está apresentada a curva de retenção de uma membrana comercial de PES de 100 kDa em função da massa molar de dextrans. A retenção normalmente é avaliada em pressões menores e com baixa concentração de soluto na solução de alimentação do sistema, pois os efeitos de polarização por concentração são minimizados ou eliminados e, assim, os resultados obtidos para a retenção observada são menos suscetíveis a distorções (CAUSSERAND et al., 2004).

Figura 2.15 – Curva de retenção para soluções de dextrana de uma membrana de PES com MMC de 100 kDa (adaptado de Wickramasinghe et al., 2009).

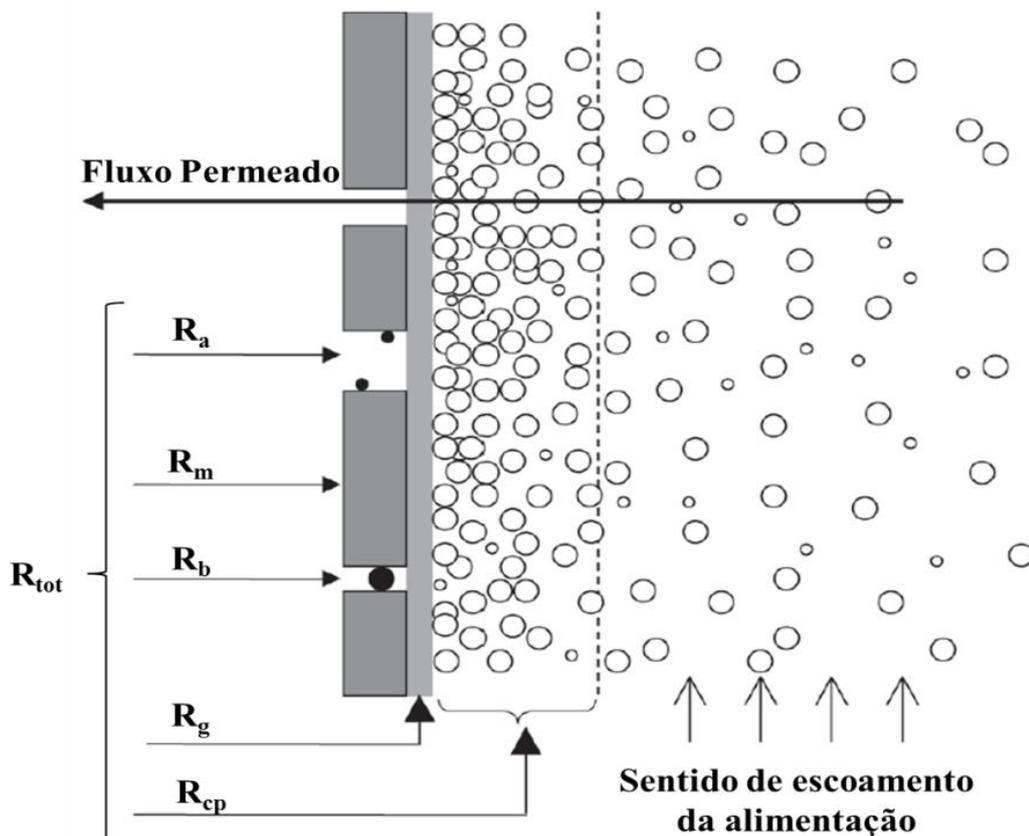


2.4.2 Fatores limitantes do processo de ultrafiltração

A redução do fluxo de permeado nos PSM pode ser causada por diversos fatores, entre eles, a polarização por concentração e o *fouling*. Estes fenômenos causam resistências adicionais ao transporte através da membrana e são fortemente dependentes do tipo de processo, das características da membrana e da solução de alimentação empregada (MULDER, 1996).

Em uma condição ideal a única resistência envolvida no processo é a resistência da membrana, R_m . Como a membrana tem a capacidade de transportar um soluto mais facilmente e reter parcialmente ou completamente outros, ocorre um acúmulo de substâncias próximo à superfície da membrana. Este acúmulo gera uma camada com alta concentração de soluto que exerce uma resistência à transferência de massa, como a resistência devido ao fenômeno de concentração por polarização R_{cp} . A concentração de substâncias acumuladas pode ficar mais alta a ponto de atingir a concentração de gel, que exerce a resistência da camada gel sobre a superfície da membrana, R_g . Isto normalmente ocorre quando a solução de alimentação é composta por proteínas. Em membranas porosas, alguns solutos podem penetrar na membrana e bloquear os poros ocorrendo, então, a resistência devido ao bloqueio físico dos poros, R_b . Por fim, pode ocorrer o fenômeno de adsorção na superfície ou nos poros da membrana, que é responsável pela resistência a adsorção, R_a . Na Figura 2.16 está apresentado um esquema das resistências que podem ocorrer durante os processos que utilizam o gradiente de pressão como força motriz. A soma destas resistências fornece a resistência total do sistema (R_{tot}).

Figura 2.16 – Resistências a transferência de massa nos PSM. (R_a) adsorção; (R_m) resistência da membrana; (R_b) bloqueio de poros; (R_g) camada gel; (R_{cp}) polarização por concentração e (R_{tot}) resistência total (adaptado de Habert; Borges; Nobrega, 2006).

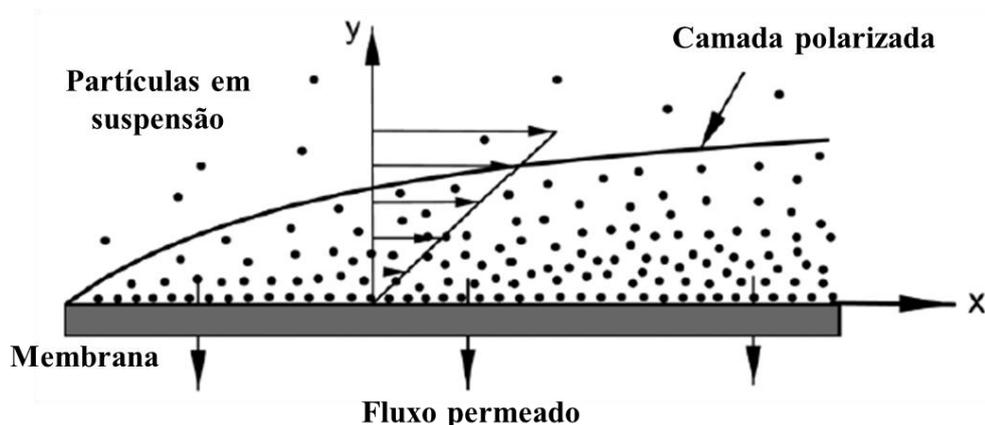


A redução do fluxo tem um impacto negativo na viabilidade econômica dos PSM e, por esta razão, medidas devem ser tomadas para reduzir a incidência deste efeito. Os principais fatores limitantes dos PSM são a polarização por concentração e o *fouling*, sendo necessário distinguir estes dois fenômenos. Contudo eles não são completamente independentes, uma vez que o *fouling* pode ser uma consequência de um processo de polarização por concentração severo. A polarização por concentração é um processo reversível que ocorre imediatamente no início do experimento e atinge um equilíbrio, enquanto que o *fouling* é irreversível e permanece depois de encerrado o processo, podendo ser total ou parcialmente removido por limpeza química ou mecânica (NOBLE; STERN, 1995).

2.4.2.1 Polarização por concentração

A polarização por concentração é um fenômeno de camada limite onde a concentração de soluto próximo à superfície da membrana é maior que a concentração no seio da solução. Um esquema da formação da camada de polarização por concentração está apresentado na Figura 2.17.

Figura 2.17 – Esquema de formação da camada de polarização por concentração (adaptado de Song e Elimelech, 1995).



A maior concentração de soluto próximo à superfície da membrana forma um gradiente de concentração em direção à corrente de alimentação, o que provoca um movimento difusivo do soluto em direção ao seio da solução. Na filtração transversal este processo é transiente, pois apesar de haver o movimento difusivo do soluto no sentido contrário, a tendência predominante é o aumento da concentração próximo à superfície da

membrana. Entretanto, na filtração tangencial é possível atingir um equilíbrio entre a quantidade de soluto que é transportado para a membrana, que é arrastado pelo concentrado e que difunde da superfície da membrana para o seio da solução, obtendo-se assim, um perfil de concentração de soluto próximo à superfície da membrana independente do tempo, o que possibilita operar o sistema com fluxo de permeado constante (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006; NOBLE; STERN, 1995).

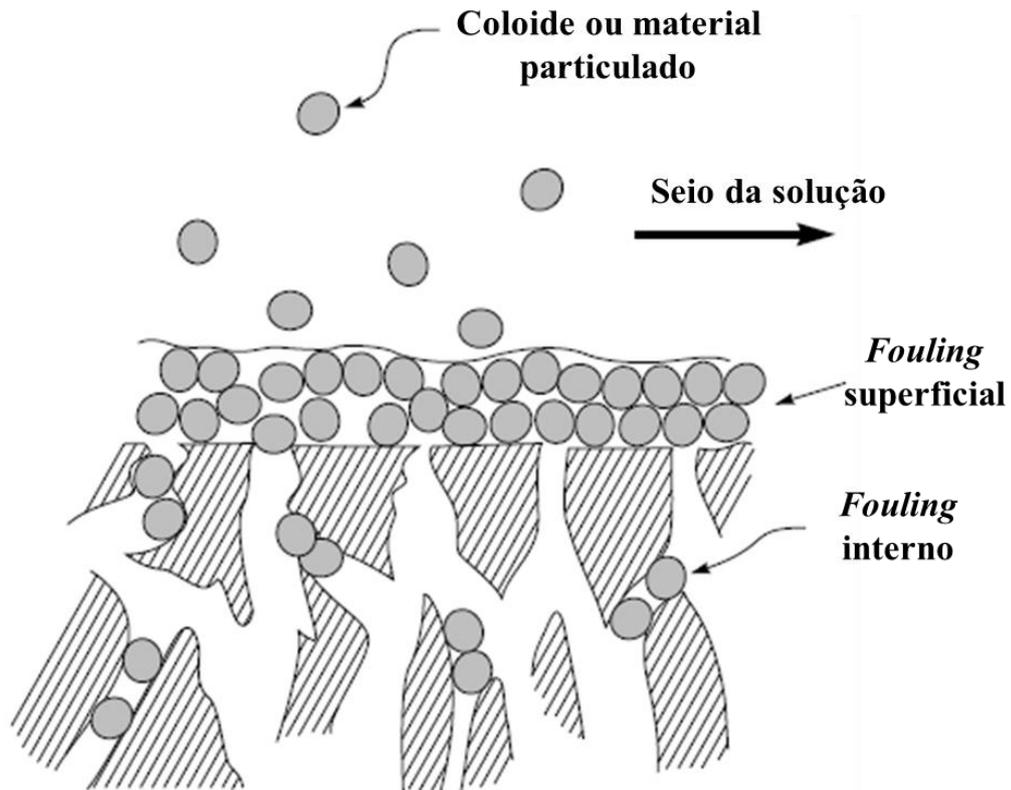
Para evitar este fenômeno, é necessário reduzir a concentração de soluto próximo à superfície da membrana. A utilização de promotores de turbulência ou agitadores, o aumento da velocidade de escoamento da solução sobre a superfície da membrana, o aumento da difusividade mássica da solução a partir do aumento da temperatura de operação e a redução da força motriz do processo que diminui a velocidade com que o soluto chega até a membrana são ações que podem ser realizadas para reduzir a camada limite de polarização por concentração (MULDER, 1996).

2.4.2.2 *Fouling*

De acordo com Mulder (1996) o *fouling* é definido como a deposição de partículas dissolvidas, suspensas ou coloidais na superfície e/ou no interior dos poros das membranas, conforme está representado esquematicamente na Figura 2.18. O *fouling* inclui fenômenos de adsorção, bloqueio de poros, precipitação e formação de torta e, conseqüentemente, ocasiona uma diminuição contínua do fluxo. Segundo Bacchin, Aimar e Field (2006) esta deposição forma uma camada delgada sobre a superfície da membrana, gerando, assim, uma resistência adicional no sistema e dificultando o fluxo do permeado. Próximo à superfície da membrana não há mais variação de concentração das partículas e conforme a camada de gel aumenta, a resistência à transferência de massa também aumenta.

O pré-tratamento da solução de alimentação, o ajuste e adaptação das propriedades da membrana, a limpeza mecânica ou química e a otimização das condições de operação são algumas das medidas que podem ser adotadas para diminuir o *fouling* (NOBLE; STERN, 1995).

Figura 2.18 – *Fouling* superficial e interno em membranas porosas (adaptado de Baker, 2004).



O percentual de *fouling* pode ser obtido relacionando-se os coeficientes de permeância hidráulica antes e após a filtração a partir da Equação 7 (MÄNTTÄRI; VIITIKKO; NYSTRÖM, 2006).

$$\% \text{ fouling} = \left[1 - \left(\frac{K_d}{K_a} \right) \right] \times 100 \quad (7)$$

onde K_a e K_d ($\text{L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$) são a permeância hidráulica antes e depois da filtração, respectivamente.

2.5 VARIABILIDADE EXPERIMENTAL DOS PSM

O fluxo de permeado, a retenção de solutos e o percentual de *fouling* são os principais parâmetros que influenciam diretamente na viabilidade econômica dos processos de separação por membranas, sendo fundamental otimizar estes fatores (BARUKČIĆ; BOŽANIĆ; KULOZIK, 2014; NAMAGHI; ASL; CHENAR, 2015; ROSAS et al., 2014; UZAL; YILMAZ; YETIS, 2009). O desempenho destes processos está associado à

morfologia da superfície das membranas, que pode apresentar maior tendência à formação de *fouling*, e também pode estar relacionado ao material do qual as membranas são fabricadas e às condições do processo, como pressão transmembrana, temperatura, velocidade de escoamento e concentração da solução (ABADI et al., 2011; POZDEROVIC; MOSLAVAC; PICHLER, 2007; WOO; PARK; MIN, 2015). Apesar dos avanços que estão sendo constantemente obtidos na área de membranas e de PSM, os resultados obtidos experimentalmente para os parâmetros de desempenho das membranas ainda estão propensos a problemas de repetitividade e reprodutibilidade (HUSSAIN; AL-SALEH; AR-RATROUT, 2013).

Embora os fabricantes de membranas tomem todas as medidas necessárias para manter os métodos de fabricação uniformes, algumas variações na qualidade e nas especificações das membranas fabricadas de um lote para o outro podem ocorrer. Assim, muitas vezes, encontrar uma amostra verdadeiramente representativa para determinar o fluxo e a retenção de uma membrana em escala de bancada, isto é, quando são utilizados pequenos pedaços cortados a partir de uma folha maior de membrana, não é uma tarefa fácil. Mesmo que sejam testadas muitas amostras de uma determinada membrana e de um mesmo lote de fabricação, é pouco provável que elas apresentem perfis de distribuição de poros ou fluxo de água idênticos. No entanto, o fluxo do processo em larga escala pode não ter uma elevada variação uma vez que a taxa não é mais determinada pelas variações estruturais da membrana, uma vez que, à medida que a escala de teste aumenta, por exemplo, se forem utilizados módulos industriais de elevadas áreas de permeação no lugar de pequenos módulos que utilizam pedaços com alguns centímetros quadrados de área, os dados tornam-se mais reprodutíveis de módulo para módulo e de lote para lote (CHERYAN, 1998; JEZOWSKA; SCHIPOLOWSKI; WOZNY, 2006; VAN GAUWBERGEN; BAEYENS, 2002). Outros fatores que também tem influência sobre a variabilidade observada do processo de UF são as condições de conservação e armazenamento das membranas, o envelhecimento do material da membrana, a limpeza e o pré-tratamento antes da realização dos experimentos (SCHIPOLOWSKI; JEZOWSKA; WOZNY, 2006). Desta forma, é importante realizar a remoção dos agentes utilizados para conservar as membranas antes da sua utilização garantindo assim, que a presença destes compostos não interfira nos resultados obtidos.

Para membranas que ainda não foram utilizadas, isto é, membranas novas, o valor de fluxo de água pode variar em torno de 25 %, se as condições de operação, como temperatura e pressão, forem mantidas constantes. Isto pode ocorrer devido as diferenças de fabricação entre lotes, variações nas técnicas de caracterização utilizadas pelos pesquisadores, tipo de módulo

ou dispositivo utilizado e também diferenças estruturais que podem variar de uma região para outra da membrana. Por outro lado, as membranas que já foram utilizadas em algum processo podem apresentar a mesma variação, porém têm tendência a apresentarem menores variações conforme são reutilizadas. De um modo geral, no processamento de soluções o fluxo permeado é menor e varia menos do que o fluxo de água para diferentes amostras de membrana, uma vez que a resistência global do processo não se deve apenas à resistência da membrana, mas também às resistências devido aos fenômenos de polarização por concentração e *fouling* (CHERYAN, 1998).

Assim, membranas fabricadas com o mesmo material polimérico base e que possuem tamanho de poro nominal e massa molar de corte semelhantes podem apresentar variações relevantes nos parâmetros de reposta dos processos de separação por membranas. Em escala de laboratório, quando pequenas áreas de permeação são utilizadas, é observada uma maior variação nestes parâmetros quando comparado com os obtidos em módulos industriais, com maiores áreas de permeação. Esta variabilidade experimental pode dificultar a análise dos resultados, a comparação com dados da literatura e as ações de escalonamento. Para exemplificar esta situação, na Tabela 2.1 estão apresentados alguns dados de literatura relativos a estudos realizados com membranas comerciais de PES e PVDF com diferentes MMC, que são largamente utilizadas em pesquisa e em processos industriais. Pode ser observado pelos dados da Tabela 2.1, que para o caso da membrana de PES com MMC de 5 kDa, a diferença na permeância hidráulica é de 1,6 vezes quando se comparam membranas de dois estudos diferentes, por exemplo, com a mesma área de membrana; para áreas de membrana diferentes observa-se que para um caso a diferença no valor de permeância é pequena, enquanto que para o outro é quase o dobro. Para a membrana PES30 a diferença chega a ser de aproximadamente 5 vezes, para algumas comparações. Vale ressaltar que os resultados apresentados foram obtidos para membranas de mesmo material base e mesma MMC, porém de diferentes fabricantes e este fator também pode influenciar na variabilidade dos resultados.

Tabela 2.1 – Dados obtidos na literatura para a permeância hidráulica de membranas comerciais de PES e PVDF.

Material	MMC (kDa)	K (L m ⁻² h ⁻¹ bar ⁻¹)	Área de permeação (cm ²) ⁽¹⁾	Fabricante	Referência
PES	5	34,3	4,52	Ande Membrane Inc.	(QI et al., 2012)
PES	5	22,0	4,52	Amfor Inc.	(CHEN et al., 2017)
PES	5	20,2	45,3	Nadir	(MAJEWSKA-NOWAK, 2008)
PES	10	52,1	4,52	Ande Membrane Inc.	(QI et al., 2012)
PES	10	89,5	4,52	Amfor Inc.	(CHEN et al., 2017)
PES	10	93,8	45,3	Nadir	(MAJEWSKA-NOWAK, 2008)
PES	10	60	45	Millipore	(WANG et al., 2012)
PES	10	66,4	90	Orelis	(AOUNI et al., 2011)
PES	30	68,4	4,52	Ande Membrane Inc.	(QI et al., 2012)
PES	30	112,3	4,52	Amfor Inc.	(CHEN et al., 2017)
PES	30	132,4	14,6	Amfor Inc.	(LAU; ISMAIL; FIRDAUS, 2013)
PES	30	177	-	Orelis	(MASSELIN et al., 2001)
PES	30	83,3	45,3	Nadir	(MAJEWSKA-NOWAK, 2008)
PES	30	27,7	45	Millipore	(WANG et al., 2012)
PES	100	208	-	Orelis	(MASSELIN et al., 2001)
PES	100	223,2	45	Millipore	(WANG et al., 2012)
PES	100	122	-	Orelis	(LEE et al., 2004)
PES	100	341	15,5	Millipore	(WICKRAMASINGHE et al., 2009)
PVDF	100	279,1	14,6	Amfor Inc.	(LAU; ISMAIL; FIRDAUS, 2013)
PVDF	100	71,3	78,5	Shanghai Xinya Membrane Co. Ltd.	(VENAULT et al., 2016)

⁽¹⁾ Área de permeação quando reportada no estudo.

Na sequência são apresentados alguns dados obtidos da literatura para os principais parâmetros de resposta dos PSM, tais como fluxo, retenção, percentual de *fouling* e permeância hidráulica. Estes dados estão divididos em trabalhos onde não foram apresentadas repetições e que, conseqüentemente, não permitem obter uma estimativa da variância dos

parâmetros analisados, e trabalhos onde são apresentados dados de repetições e/ou variância para as respostas obtidas.

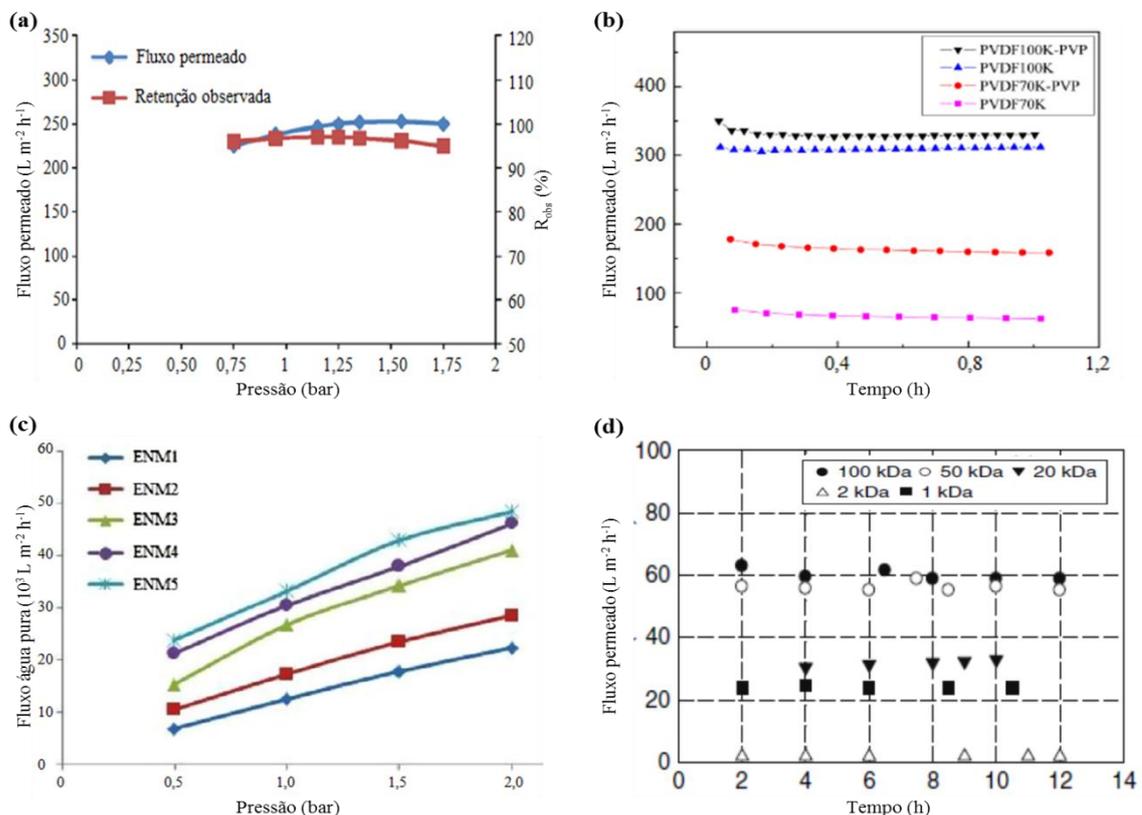
2.5.1 Dados de parâmetros importantes para os PSM obtidos na literatura sem apresentação de variação e/ou análise estatística

Muitos trabalhos na área de membranas ainda não estão apresentando uma análise de erros ou barras de erros que indicassem a realização de repetições dos experimentos. Isto dificulta a análise e a comparação dos resultados obtidos na literatura e também a identificação das melhores condições de operação do processo de separação por membranas e se as modificações realizadas nas membranas ou na composição da solução polimérica utilizada para preparar a membrana são efetivas, no sentido de melhorar a permeabilidade e a seletividade do processo. Um exemplo disto poder ser observado no trabalho realizado por Abadi et al. (2011) onde foram empregadas membranas cerâmicas de MF para a remoção de óleo de efluentes da indústria petroquímica, sendo investigada a influência da pressão de operação, da velocidade tangencial e da temperatura da solução no fluxo de permeado e na rejeição. Segundo os autores, a pressão de 1,25 bar foi a mais adequada para a operação do sistema de MF, porém não foram apresentadas barras de erros, conforme pode ser observado na Figura 2.19 (a). Além disso, não foram apresentados dados que indicassem a realização de repetições do experimento e, portanto, confirmasse que os resultados obtidos em 1,25 bar são diferentes dos demais e que esta é a pressão na qual se obtém os melhores resultados de fluxo e de retenção.

Ainda na área de tratamento de efluentes oleosos, Huang et al. (2015) empregaram membranas planas comerciais de PVDF com MMC de 70 e 100 kDa. Os autores realizaram a comparação do desempenho das membranas de PVDF com as membranas de PVDF modificadas com PVP, em um sistema de ultrafiltração com área efetiva de membrana de $78,5 \text{ cm}^2$. Na Figura 2.19 (b) está apresentado o fluxo de permeado para o efluente em função do tempo e, de acordo com os autores, foi obtido maior fluxo de permeado para as membranas modificadas. Analisando a figura, observa-se que o fluxo é maior para as membranas modificadas, porém para a MMC de 100 kDa, os valores obtidos para a membrana não modificada e a modificada são próximos e, novamente, não foram apresentadas barras de erros nos gráficos, nem tampouco uma análise estatística para confirmar que a membrana modificada apresenta melhor desempenho.

Seyed, Shahabadi, Mousavi e Bastani (2016) prepararam membranas de PAN pela técnica de eletrofiação e realizaram um planejamento composto central para avaliar os efeitos dos parâmetros do processo de preparação e, desta forma, controlar o tamanho dos poros e a morfologia das membranas. A seguir, as condições do processo foram ajustadas para obter membranas com cinco tamanhos de poros diferentes; essas membranas foram caracterizadas quanto ao fluxo de água e à retenção de partículas de dióxido de titânio, em um módulo de MF com área efetiva de membrana de 35 cm². Na Figura 2.19 (c) pode ser observado o fluxo de água em função da pressão aplicada no sistema e percebe-se que conforme aumenta o diâmetro médio das fibras (ENM1 < ENM2 < ENM3 < ENM4 < ENM5), aumenta o tamanho médio dos poros da membrana e, conseqüentemente, o fluxo de água é maior. Contudo, neste caso também não foram apresentadas barras de erro, ou realizada uma análise do erro para confirmar que a membrana ENM5 realmente apresenta fluxo de água significativamente maior que as demais.

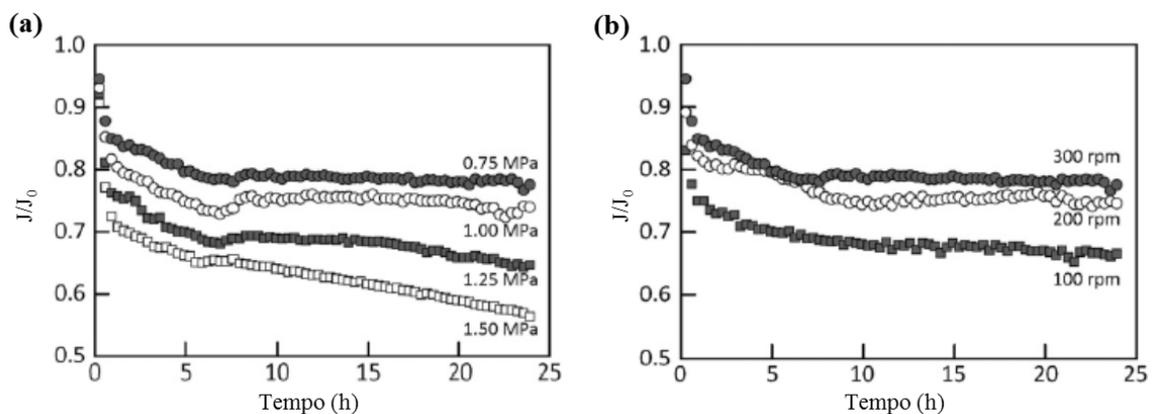
Figura 2.19 – Dados obtidos na literatura para fluxo de permeado, fluxo de água pura e retenção observada sem a apresentação de análise de erros. (a) Fluxo de permeado e retenção observada em função da pressão de operação; (b) e (d) Fluxo de permeado em função do tempo de filtração; (c) Fluxo de água pura em função da pressão de operação (adaptado de Abadi et al., 2011; Huang et al., 2015; Seyed, Shahabadi, Mousavi e Bastani, 2016; Uzal, Yilmaz e Yetis, 2009).



A combinação dos processos de MF e UF foi utilizada por Uzal, Yilmaz e Yetis (2009) para recuperar águas das etapas de lavagem do processo de tingimento do índigo. Os experimentos foram realizados com membranas comerciais de PSf, nitrocelulose e de um polímero fluorado, em um sistema de MF/UF que proporciona uma área efetiva de membrana de 360 cm². A variação do fluxo de permeado do efluente em função do tempo de filtração está apresentada na Figura 2.19 (d), onde se observa que taxas de permeação maiores foram obtidas para as membranas de 50 e 100 kDa, quando comparadas com as membranas de 1, 2 e 20 kDa, sendo que as membranas de 1 e 20 kDa apresentaram valores de fluxo de permeado similares. Novamente não foram fornecidas informações sobre a realização de repetições dos experimentos, nem tampouco de análise estatística para confirmar que as membranas com MMC de 50 e 100 kDa apresentaram fluxos iguais entre si e maiores que as demais membranas avaliadas.

Saeki et al. (2016) investigaram os efeitos das condições de operação, pressão transmembrana e velocidade de agitação da solução na alimentação do módulo de membrana na formação de biofilme sobre a superfície da membrana e na redução do fluxo de permeado, para o processo de osmose inversa. Os ensaios foram realizados em um sistema de escala de laboratório com área efetiva de membrana de 8 cm². A variação do fluxo de permeado normalizado em função do tempo de operação para as diferentes pressões e velocidades de agitação estudadas é apresentada na Figura 2.20 (a) e (b), respectivamente. Neste estudo também não foi apresentada a variação do fluxo de permeado para as diferentes condições de operação, ou seja, não é possível determinar em que pressão de operação e velocidade de agitação se obtém o maior fluxo de permeado.

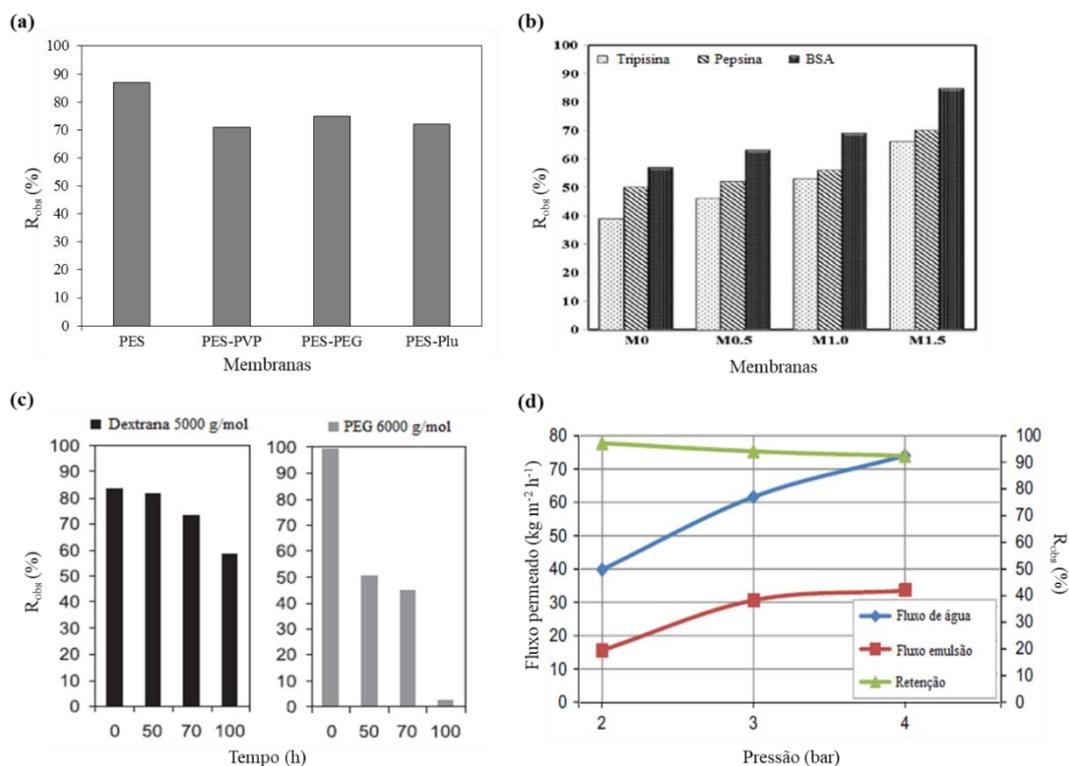
Figura 2.20 – Fluxo de permeado em função do tempo de filtração para (a) diferentes pressões de operação e (b) diferentes velocidades de agitação (adaptado de Saeki et al., 2016).



Com relação à retenção de substâncias, membranas de UF de PES com três diferentes aditivos foram preparadas por Susanto e Ulbricht (2009). O desempenho das membranas foi avaliado através da filtração de solução de albumina do soro bovino (BSA). Um estudo semelhante foi realizado por Gohari et al. (2014) onde também foram preparadas membranas de PES com diferentes aditivos, sendo avaliada a rejeição a soluções de proteínas, sendo elas, tripsina, pepsina e BSA em um sistema de UF com área de permeação de $12,5 \text{ cm}^2$. Em ambos os estudos não foram apresentados os erros obtidos para a retenção observada do processo de UF, conforme pode ser observado nas Figura 2.21 (a) e (b).

Mozia et al. (2015) realizaram experimentos com membranas cerâmicas comerciais de MF e UF em um sistema de filtração com área efetiva de membrana de 47 cm^2 . Na Figura 2.21(c) estão apresentados os resultados obtidos para as retenções de dextrana e de PEG em função do tempo de operação, para uma membrana de UF com MMC de 5 kDa. Como pode ser observado, neste trabalho também não foi realizada análise dos erros que possibilitasse comparar a retenção observada para os diferentes tempos de filtração.

Figura 2.21 – Dados obtidos na literatura para retenção observada sem a apresentação de análise de erros. (a) Retenção observada ao BSA e (b) Retenção observada a diferentes proteínas; (c) Retenção observada de dextrana e de PEG de uma membrana de UF de 5 kDa; (d) Fluxo de água, fluxo de emulsão e retenção observada para a emulsão em função da pressão de operação (adaptado de Arzani et al., 2016; Gohari et al., 2014; Mozia et al., 2015; Susanto e Ulbricht, 2009).



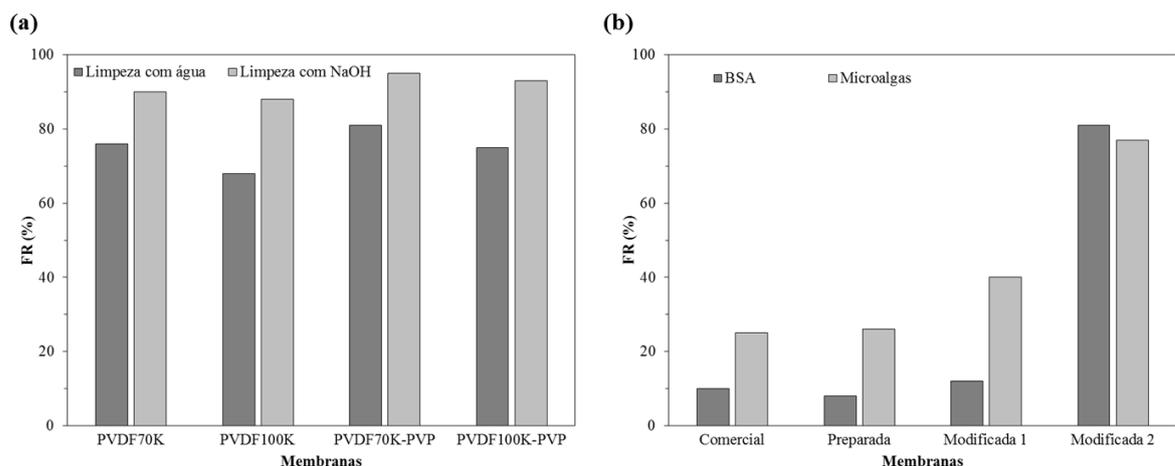
Arzani et al. (2016) prepararam membranas cerâmicas e avaliaram o desempenho dessas membranas através da filtração de uma emulsão de água e óleo em um sistema de escoamento tangencial com 3,15 cm² de área efetiva. Na Figura 2.21 (d) pode-se observar que não foram apresentadas barras de erros para os valores de retenção de óleo em função da pressão de operação. O mesmo é observado para os dados de fluxo de água e de fluxo de permeado da emulsão.

O *fouling* é outro fator diretamente relacionado com o desempenho dos PSM e uma forma de avaliar as propriedades *anti-fouling* de uma membrana é calcular o percentual de recuperação do fluxo de permeado (*FR*), que relaciona o fluxo de permeado inicial da membrana (J_i) com o fluxo da mesma membrana após esta passar por um processo de limpeza química ou mecânica (J_t), conforme Equação 8.

$$FR(\%) = \frac{J_t}{J_i} \times 100 \quad (8)$$

Nos trabalhos realizados por Huang et al. (2015) e Venault et al. (2016) foi avaliada a recuperação do fluxo, conforme apresentado na Figura 2.22 (a) e (b), respectivamente.

Figura 2.22 – Dados obtidos na literatura para recuperação do fluxo sem a apresentação de análise de erros. (a) Recuperação do fluxo após limpeza com água ou com NaOH; (b) Limpeza com água após filtração de solução de BSA e solução de microalgas (adaptado de (HUANG et al., 2015; VENAULT et al., 2016).



Em ambos os estudos foram preparadas membranas de PVDF, porém não foram apresentadas barras de erros para os resultados, que possibilitassem a comparação entre as membranas preparadas apenas com PVDF e as membranas de PVDF modificadas. No primeiro trabalho, os experimentos foram realizados em uma célula de filtração com 78,5 cm²

de área de permeação, sendo avaliados dois tipos de limpeza, com água pura e com solução de NaOH. No segundo estudo foi utilizada uma área efetiva de membrana de 17 cm^2 , e neste caso, foi realizada apenas limpeza com água, porém a recuperação do fluxo foi avaliada após a filtração de duas soluções diferentes: uma solução de BSA e outra de microalgas.

2.5.2 Dados de parâmetros importantes para os PSM obtidos na literatura com informações de variação e/ou análise estatística

Apesar de a maioria dos trabalhos na área de PSM não apresentarem barras de erro ou análise estatística observou-se que nos últimos anos esse cenário vem sendo modificado. Na sequência são apresentados alguns trabalhos encontrados na literatura onde os resultados são apresentados com a utilização de barras de erros ou com o desvio padrão, dando, desta maneira, informação sobre a variabilidade registrada nos parâmetros de resposta desses processos. Assim, nestes trabalhos, é possível identificar com qual formulação de membrana ou condição do processo se obtém melhor permeabilidade e/ou seletividade.

Jalali et al. (2016) prepararam membranas de UF de PES, com diferentes concentrações de copolímero polissulfeto-amida (PSA) como aditivo, e membranas à base de PVP/PES. As diferentes membranas preparadas foram caracterizadas quanto ao fluxo permeado de água, fluxo permeado de solução de BSA e rejeição ao BSA em sistema de UF com configuração de escoamento transversal, com área efetiva de membrana de $19,6 \text{ cm}^2$. Os resultados obtidos são apresentados com barras de erros nos gráficos, conforme pode ser observado na Figura 2.23 (a) e na Figura 2.24 (a) para o fluxo de água e fluxo de BSA e retenção observada, respectivamente.

Um estudo semelhante foi realizado por Peyravi et al. (2012), onde foram preparadas membranas de UF à base de PES com adição de diferentes concentrações de um copolímero hidrofílico, visando melhorar as propriedades *anti-fouling* das membranas. Os ensaios de filtração foram realizados em um sistema com configuração de escoamento transversal com área efetiva de membrana de 20 cm^2 . Os resultados obtidos de fluxo permeado de água e de solução de BSA e retenção ao BSA estão apresentados na Figura 2.23 (b) e na Figura 2.24 (b), respectivamente, onde a membrana M1 é a membrana base de PES e as membranas M2 a M5 são as membranas de PES com diferentes concentrações do copolímero. Neste trabalho também foram apresentadas barras de erros que permitem estimar o erro experimental.

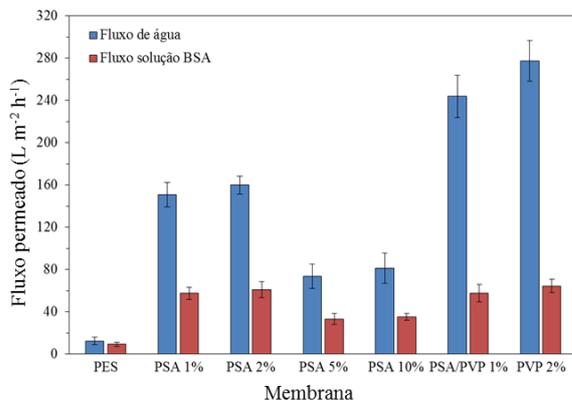
No trabalho de Zhao et al. (2014) foram preparadas membranas de PVDF com diferentes concentrações de óxido de grafeno. A caracterização das membranas foi realizada

em sistema de filtração com escoamento transversal da corrente de alimentação, com área efetiva de $34,12 \text{ cm}^2$. Na Figura 2.23 (c) pode ser observado o fluxo de água para as nove diferentes membranas preparadas.

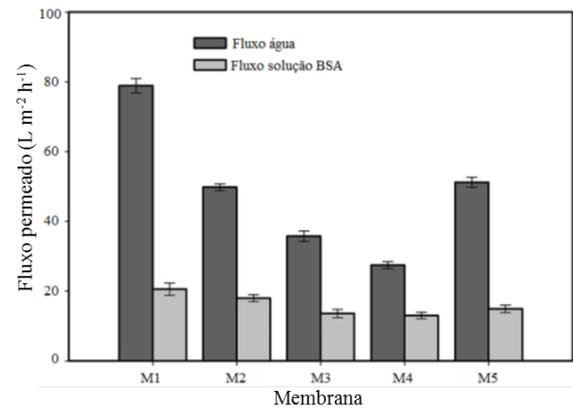
Membranas comerciais de MF de polipropileno (PP) foram modificadas pela adição de camadas de polidopamina/polietilenoimina (PDA/PEI) e TiO_2 visando melhorar as propriedades *anti-fouling*. A caracterização foi realizada em termos de fluxo permeado de água e fluxo permeado de solução de BSA e lisozima. Os valores para o fluxo de permeado para a solução de BSA estão apresentados na Figura 2.23 (d), onde pode-se observar que o fluxo é melhorado quando comparadas as membranas modificadas com a membrana de PP (Pi et al., 2016), uma vez que são apresentadas as barras de erro.

Figura 2.23 – Dados obtidos na literatura para fluxo de permeado, fluxo de água pura e retenção observada com análise de erros. (a) e (b) Fluxo de água e fluxo da solução de BSA para membranas de UF de PES com diferentes concentrações de aditivos; (c) Fluxo de água para as membranas de PVDF com diferentes concentrações de óxido de grafeno; (d) Fluxo permeado da solução de BSA para a membrana de PP e as membranas de PP modificadas (adaptado de Jalali et al., 2016; Peyravi et al., 2012; Pi et al., 2016; Zhao et al., 2014).

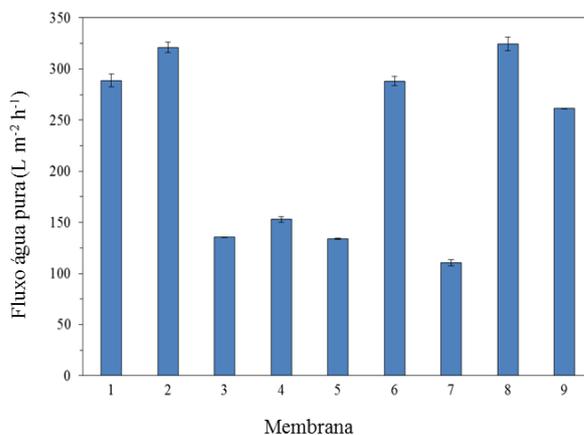
(a)



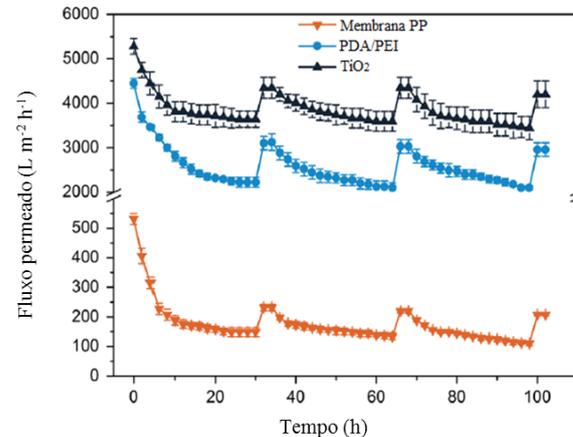
(b)



(c)

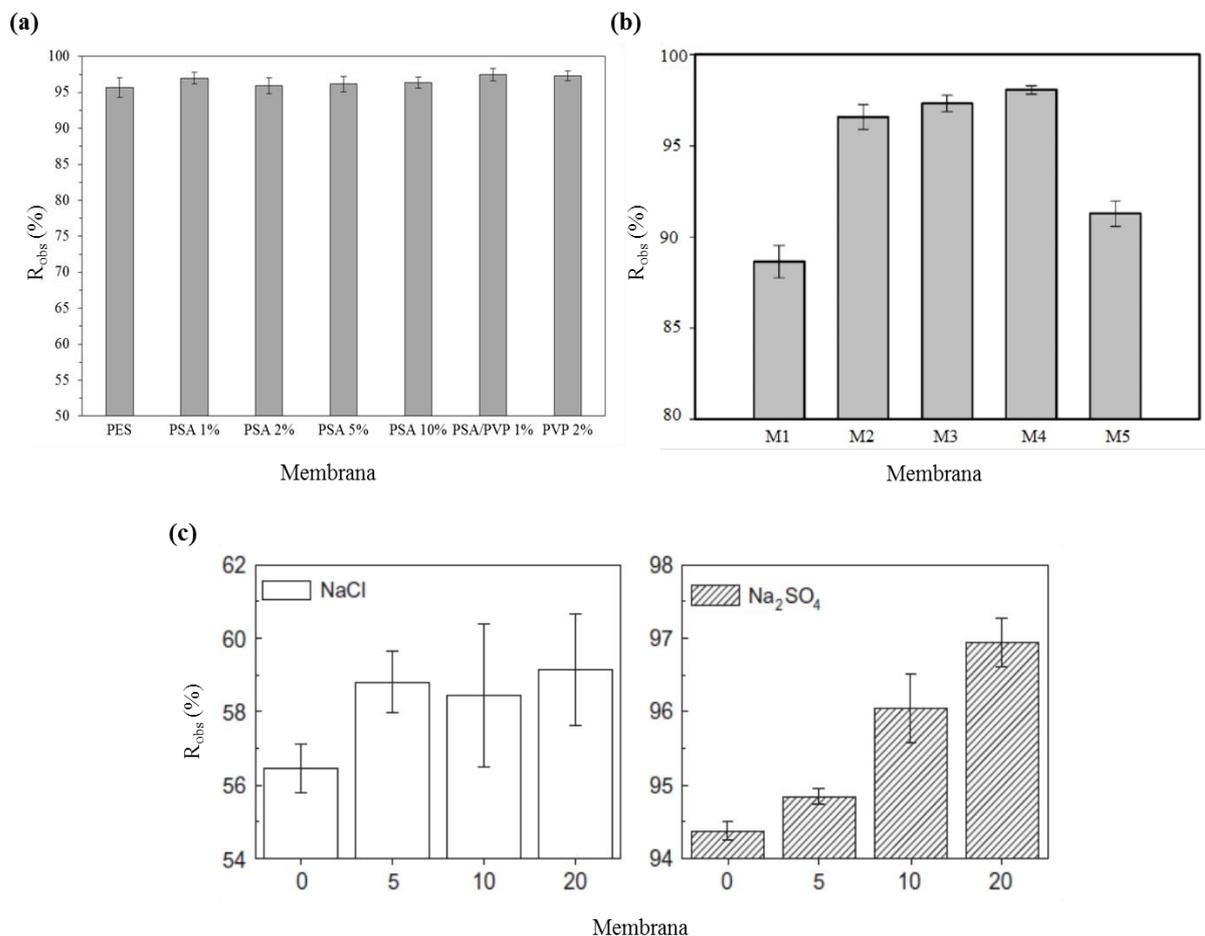


(d)



Baroña, Choi e Jung (2012) incorporaram nanotubos de aluminossilicatos em uma matriz de poli(álcool vinílico) (PVA) para preparar membranas de nanofiltração. As membranas foram caracterizadas quanto à rejeição de um sal monovalente (NaCl) e de um sal bivalente (Na_2SO_4). Neste trabalho os resultados de retenção observada foram apresentados com barras de erros, possibilitando comparar a rejeição aos sais das membranas preparadas com diferentes concentrações de aluminossilicatos, conforme pode ser observado na Figura 2.24 (c).

Figura 2.24 – Dados obtidos na literatura para retenção observada com a apresentação de barras de erros. (a) e (b) Retenção observada a BSA para as membranas com diferentes concentrações de aditivos; (c) Retenção observada de sais para as membranas com diferentes concentrações de aluminossilicatos (adaptado de Baroña; Choi; Jung, 2012; Jalali et al., 2016; Peyravi et al., 2012).

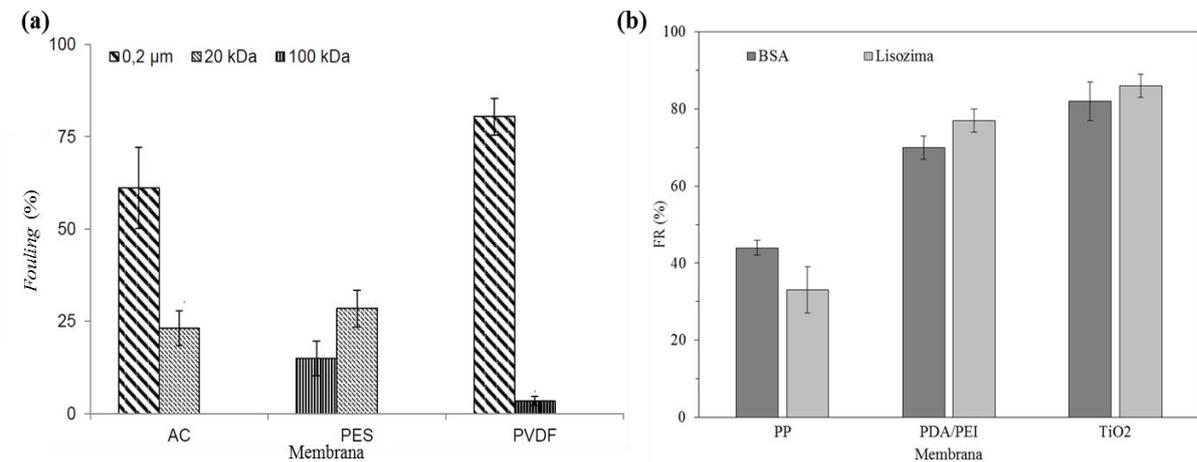


Com relação ao percentual de *fouling*, foram encontrados dois trabalhos que apresentaram os resultados com barras de erros. No trabalho realizado por Bertotto (2015) este fator é comparado entre diferentes membranas comerciais de MF e UF, que foram incrustadas através da filtração de solução contendo taninos em um sistema de UF com área

efetiva de membrana de 60 cm². Os resultados foram apresentados com barras de erros o que permite identificar qual membrana tem maior tendência ao *fouling*, conforme pode ser observado na Figura 2.25 (a).

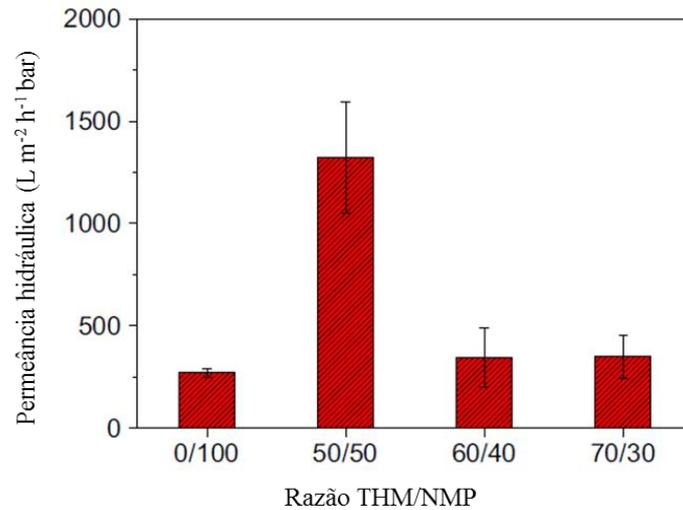
No trabalho realizado por Pi et al. (2016) é possível verificar que a recuperação do fluxo (Figura 2.25 (b)), após a filtração de uma solução de BSA e de uma solução de lisozima, é maior para as membranas de PP modificadas com PDA/PEI e TiO₂ quando comparadas com a membrana original de PP.

Figura 2.25 – Dados obtidos na literatura para avaliação do *fouling* com a apresentação de análise de erros. (a) Percentual de *fouling* para diferentes membranas comerciais após a filtração de solução de taninos; (b) recuperação do fluxo de membranas de PP e PP modificado após filtração de solução de BSA e solução de lisozima (adaptado de Bertotto, 2015 e Pi et al., 2016).



A permeância hidráulica é outro parâmetro importante nos PSM e no trabalho realizado por Vriezokolk, Nijmeijer e De Vos (2016) foram apresentados resultados com barras de erros para este parâmetro. Neste trabalho foram preparadas membranas a partir do copolímero em bloco poliestireno-bloco-poli(4-vinilpiridina) utilizando como solvente misturas de THF (tetraidrofurano) e NMP (N-metil-2-pirrolidona). A permeância hidráulica das membranas foi obtida através da determinação do fluxo de água pura em diferentes pressões em uma célula com área efetiva de 5 cm². Para a obtenção da permeância hidráulica foram testadas seis amostras de membrana para cada razão de THF/NMP empregada e os resultados obtidos estão apresentados na Figura 2.26.

Figura 2.26 – Dados obtidos na literatura para a permeância hidráulica, com apresentação de barras de erros, para membranas preparadas com diferente razões de THF/NMP (adaptado de Vriezokolk, Nijmeijer e De Vos, 2016).



No trabalho de Ghiggi (2014) foram preparadas e caracterizadas membranas de PES utilizando quitosana como aditivo para agregar características antimicrobianas às membranas. Neste trabalho apenas as membranas que apresentaram fluxo de água semelhante ao final da compactação foram utilizadas nos testes de caracterização posteriores, ou seja, membranas que apresentaram resultados de fluxo com maior variação não foram consideradas e consequentemente o erro obtido para os parâmetros de resposta foi menor.

2.6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Na seção de fundamentação teórica e revisão bibliográfica foram expostos os principais conceitos sobre os diferentes tipos de membranas, os principais materiais poliméricos utilizados na preparação de membranas e as suas características, também foram abordados os principais processos de separação por membranas. Com relação aos PSM que utilizam o gradiente de pressão como força motriz, procurou-se abordar os principais parâmetros de resposta e limitações do processo que estão diretamente relacionados com a viabilidade técnica e econômica dos processos que utilizam membranas como barreiras seletivas.

Diversos estudos vêm mostrando que os PSM estão sendo aplicados em diferentes áreas do conhecimento, tais como medicina, indústria de alimentos, tratamento de águas e efluentes, indústria química e em uma grande variedade de processos para separação de gases e líquidos. Avanços significativos na área de membranas vêm sendo alcançados

constantemente nas últimas décadas, no entanto, verificou-se que resultados experimentais para os diferentes fatores de desempenho das membranas como, por exemplo, fluxo de permeado, retenção a solutos, seletividade e percentual de *fouling* ainda são propensos a problemas de repetitividade e reprodutibilidade.

A variabilidade experimental dos PSM pode estar relacionada com as condições operacionais do processo, com variações na estrutura das membranas de uma amostra para outra ou de um lote para o outro e também com área de permeação, onde módulos industriais com maiores áreas de permeação, normalmente, apresentam resultados mais reprodutíveis do que módulos que utilizam pedaços de membranas com alguns centímetros quadrados de área.

Em diversos estudos da literatura, não foram apresentadas avaliações com relação ao erro experimental dos PSM. Esse fato pode estar relacionado à alta variabilidade dos resultados, obtida quando utilizados módulos em escala de laboratório, o que pode dificultar a análise dos resultados, a comparação com dados da literatura e até mesmo ações de escalonamento. Desta maneira, este trabalho propõe uma melhor avaliação da variabilidade experimental dos principais parâmetros de desempenho do processo de UF, através da identificação dos efeitos principais do processo sobre estes parâmetros e da comparação da variância de membranas comerciais de UF de diferentes materiais e estruturas.

Assim, na próxima seção da dissertação são descritos os procedimentos experimentais e os métodos analíticos utilizados para obtenção dos dados experimentais que permitiram investigar os objetivos deste estudo.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção será apresentada a metodologia utilizada na realização deste trabalho, descrevendo-se os materiais, técnicas e equipamentos utilizados, além do detalhamento dos procedimentos experimentais adotados.

3.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

3.1.1 Reagentes e soluções

Para a realização da filtração e posterior avaliação da retenção das membranas, foram utilizados os reagentes polietilenoglicol 4000 g mol^{-1} (PEG4000), polietilenoglicol 6000 g mol^{-1} (PEG6000) e polietilenoglicol 35000 g mol^{-1} (PEG35000), todos fabricados pela empresa Merck (Merck KGaA, DE). As soluções de polietilenoglicol utilizadas na filtração foram preparadas na concentração de $0,5 \text{ g L}^{-1}$.

Álcool etílico PA-ACS da marca Dinâmica (Dinâmica Química Contemporânea Ltda, BR) foi utilizado para molhar as membranas de PVDF antes da realização dos ensaios de UF. As membranas ficaram imersas em solução aquosa de álcool etílico 50 % (v/v).

Álcool isopropílico PA-ACS e hexano PA-ACS, ambos da marca Synth (LabSynth, BR), foram utilizados para realizar a secagem das membranas pela técnica de troca de solventes antes da realização das análises de caracterização. Primeiramente, as membranas foram imersas em álcool isopropílico por dez minutos; após elas foram imersas em hexano por mais dez minutos e então foram acondicionadas em dessecador até a realização das análises de microscopia eletrônica de varredura e de ângulo de contato.

3.1.2 Membranas

Os ensaios de UF foram realizados com membranas planas comerciais de ultrafiltração, fabricadas pela empresa Synder (Synder Filtration Inc., US). Foram utilizadas membranas de três materiais diferentes, PES, PVDF e PAN. As especificações técnicas, fornecidas pelo fabricante, de cada uma das membranas utilizadas neste trabalho, estão apresentadas no Quadro 3.1.

Quadro 3.1 – Especificações técnicas das membranas utilizadas nos ensaios de ultrafiltração que foram fornecidas pelo fabricante (Synder Filtration Inc., US).

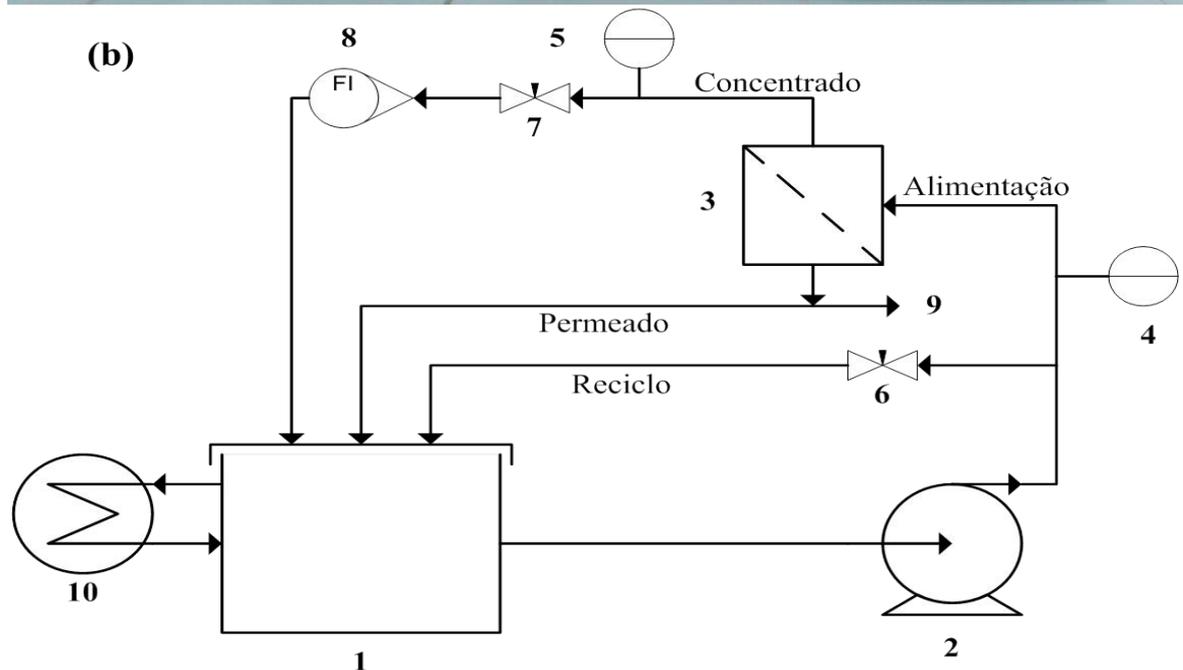
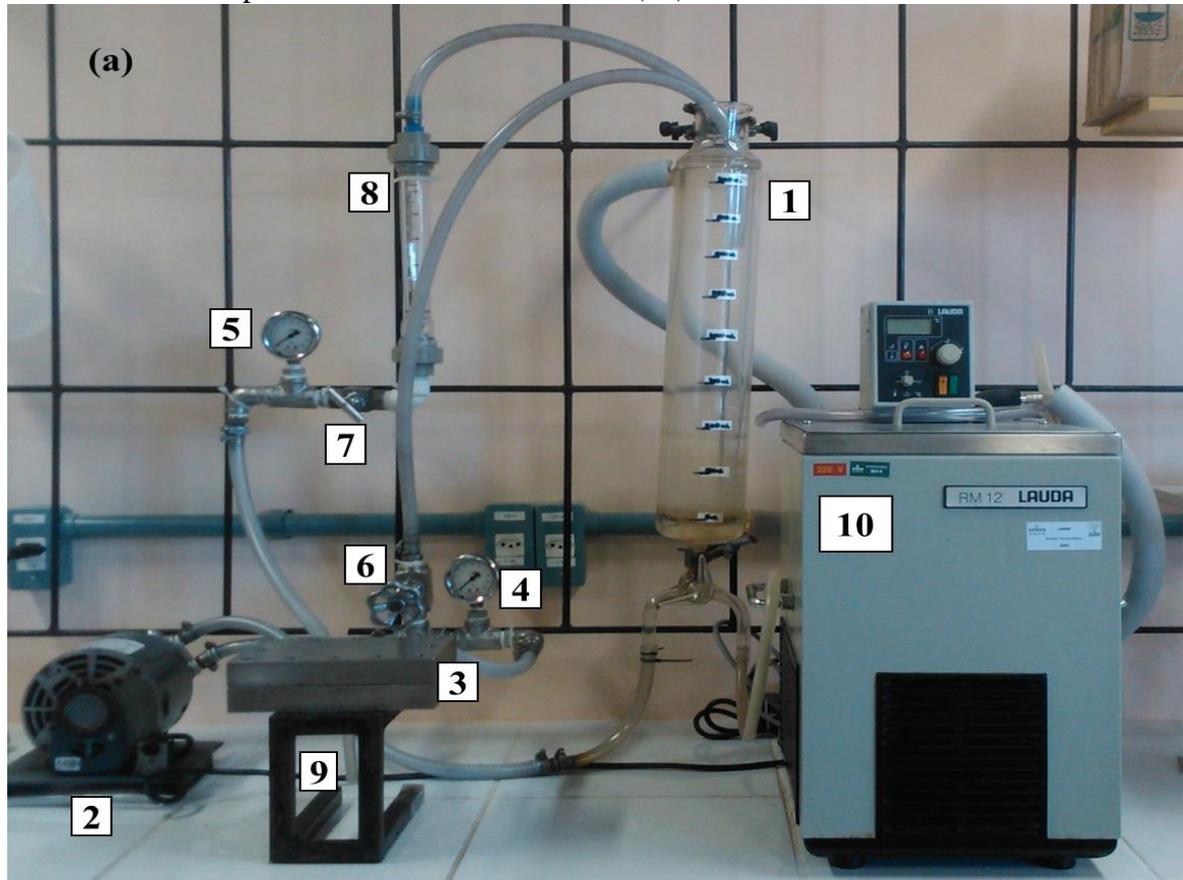
Membrana	Massa molar de corte (kDa)	Faixa de pH da alimentação	Temperatura máxima de operação (°C)	Máxima pressão (bar)	Permeância hidráulica a 4 bar e 25°C (L m ⁻² h ⁻¹ bar ⁻¹)
PES10	10	2 – 10	55	8,3	62 – 96
PES30	30	2 – 10	55	8,3	72 – 110
PES100	100	2 – 10	55	8,3	83 – 128
PVDF	100	2 – 10	55	8,3	97 – 149
PAN30	30	3 – 10	55	8	76 – 117
PAN100	100	3 – 10	55	8	86 - 126

3.1.3 Sistema de ultrafiltração

Os ensaios foram realizados em um sistema de ultrafiltração em escala de laboratório, sendo que antes de iniciar os experimentos foi realizada a troca das mangueiras e a limpeza do sistema. O sistema é composto por um tanque de alimentação (1), uma bomba de palhetas rotativas (2), um módulo de membrana (3), dois manômetros (4 e 5), uma válvula agulha do reciclo (6), uma válvula agulha do concentrado (7), um rotâmetro (8), uma saída para coleta de amostra de permeado (9) e um banho termostático (10), conforme pode ser visualizado na fotografia do sistema de UF e no fluxograma simplificado do processo apresentados na Figura 3.1.

Os experimentos foram realizados em um módulo de membrana com área efetiva de membrana de 60 cm² (M1). Para a membrana PAN30 também foram realizados ensaios com um módulo menor, com área efetiva de membrana de 28 cm² (M2). O sistema opera com escoamento tangencial sobre a membrana e os experimentos foram realizados no modo de reciclo total, ou seja, as correntes de permeado e concentrado retornam ao tanque de alimentação após passarem pelo módulo.

Figura 3.1 – (a) Fotografia e (b) fluxograma do processo de ultrafiltração. (1) tanque de alimentação, (2) bomba de palhetas rotativas, (3) módulo de membrana, (4 e 5) manômetros, (6) válvula agulha do reciclo, (7) válvula agulha do concentrado, (8) rotâmetro, (9) permeado/coleta de amostra e (10) banho termostático.



A pressão de operação e a vazão de solução que passa pelo módulo foram controladas através da regulagem (abertura e fechamento) das válvulas agulha do reciclo e do

concentrado. Assim, para os experimentos realizados no módulo M1, a vazão foi mantida constante em 200 L h^{-1} durante a realização de todas as etapas do procedimento experimental e, conseqüentemente, a velocidade de escoamento tangencial também foi mantida constante em 100 cm s^{-1} . A temperatura do sistema foi controlada em $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, através do banho termostático. Para manter a mesma velocidade de escoamento (100 cm s^{-1}) nos experimentos realizados no módulo M2, a vazão foi mantida constante em 130 L h^{-1} quando utilizado o módulo de menor área de permeação.

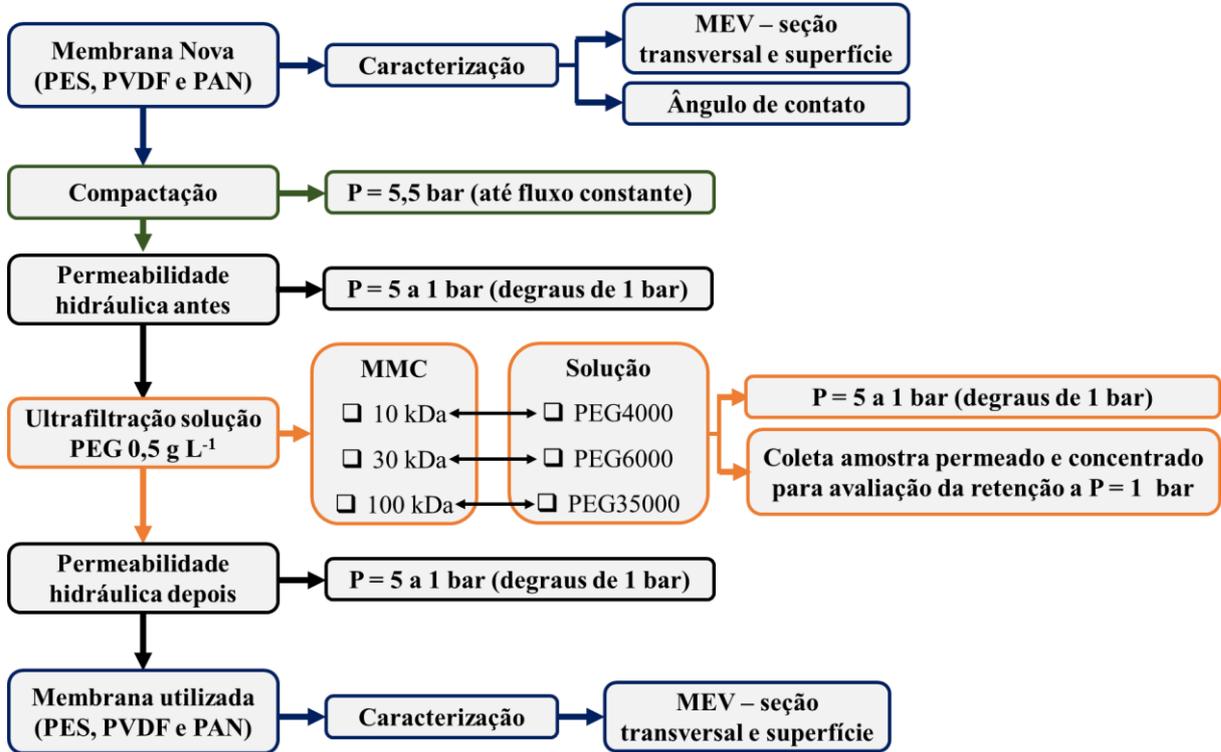
3.2 PROCEDIMENTOS DOS TESTES REALIZADOS COM AS DIFERENTES MEMBRANAS

O procedimento experimental foi realizado para quatro amostras novas de cada uma das membranas avaliadas e para cada amostra foram realizadas três repetições (ciclos) deste procedimento, quando utilizado o módulo M1. Para os ensaios com a membrana PAN30, realizados com o módulo M2, foi realizado apenas o Ciclo 1, com amostras novas da membrana. Na Figura 3.2 está apresentado o fluxograma simplificado do procedimento experimental que está descrito detalhadamente nas próximas seções.

Inicialmente as membranas estavam armazenadas em solução de metabissulfito de sódio 1% (m/v). As amostras das membranas de PES e PAN foram previamente lavadas com água destilada, para remover a solução de armazenamento, e então foram acondicionadas em água destilada por, pelo menos, 24 horas antes da realização dos experimentos de UF. As membranas de PVDF passaram pelo mesmo procedimento das membranas de PES e PAN, porém foi adicionada uma etapa de imersão em solução de álcool etílico 50% (v/v) por um período de 30 minutos antes da realização dos ensaios.

Após a utilização no processo de UF, as membranas foram novamente acondicionadas em água destilada, até a realização dos ensaios de caracterização.

Figura 3.2 – Fluxograma simplificado do procedimento experimental empregado neste trabalho.



O fluxo de permeado obtido nas etapas de compactação, permeabilidade hidráulica e filtração com a solução de PEG foi determinado a partir da Equação 9.

$$J = \frac{V}{A \cdot t} \quad (9)$$

onde J é o fluxo de permeado ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$), V o volume de permeado (L), A a área de permeação da membrana (m^2) e t o tempo de permeação (h).

Para fazer estas medidas, durante a etapa de compactação, foi fixado o tempo de 20 segundos e então foi medido o volume preenchido de uma proveta. Foram realizadas três medidas consecutivas para obtenção do fluxo de permeado. Para a permeância hidráulica e a filtração com a solução de PEG foi realizado o mesmo procedimento, porém foi fixado o tempo de 2 minutos para medir o volume preenchido da proveta.

3.2.1 Compactação

Quando submetidas à pressão, as membranas porosas podem sofrer deformação mecânica, ocasionando o adensamento da sua microestrutura e, conseqüentemente, a redução

do fluxo de permeado. Para evitar que ocorra redução do fluxo em função da compactação durante a realização da UF, as membranas são previamente compactadas a uma pressão superior a pressão de operação do sistema. Assim, garante-se que, se houver uma redução de fluxo, esta é ocasionada apenas pelos efeitos de polarização por concentração e/ou por *fouling*.

Para isto, utilizando água destilada no sistema, a membrana foi compactada a uma pressão de 5,5 bar até a obtenção de fluxo constante. As medidas de fluxo de permeado foram realizadas a cada 5 minutos até 30 minutos de experimento e, na sequência, a cada 10 minutos até obtenção de fluxo constante. O fluxo de permeado foi considerado constante quando não houve diferença percentual superior a 5 %, entre os três últimos valores de fluxo. Foi considerado um tempo mínimo de compactação de 30 minutos. Os dados de fluxo de água pura inicial (J_i), fluxo de água pura final (J_f) e tempo de compactação foram determinados, sendo os dois primeiros relacionados para obter a porcentagem de redução do fluxo (RF) utilizando a Equação 10.

$$RF(\%) = \frac{J_i - J_f}{J_i} \cdot 100 \quad (10)$$

3.2.2 Permeância hidráulica

Após a compactação, foi determinada a permeância hidráulica inicial (K_a) das membranas antes da filtração com a solução de PEG. Nesta etapa, o sistema foi alimentado com água destilada e variou-se a pressão de operação de 5 a 1 bar em degraus de 1 bar. Foi considerado um tempo de 15 minutos, em cada pressão, para estabilização do sistema e, após este período, foi medido o fluxo de permeado para cada uma das cinco pressões avaliadas. A permeância hidráulica corresponde ao coeficiente angular da equação da reta obtida do gráfico de fluxo de permeado em função da pressão de operação.

Este procedimento foi repetido após a filtração com a solução de PEG, a fim de determinar a permeância hidráulica após a filtração (K_d).

3.2.3 Filtração com solução de PEG

As soluções de PEG foram preparadas na concentração de 0,5 g L⁻¹. A solução de PEG4000 foi utilizada nos testes realizados com a membrana PES10. A solução de PEG6000

foi utilizada nos ensaios com as membranas de MMC de 30 kDa (PES30 e PAN30) e, por fim, a solução de PEG35000 foi empregada na filtração com as membranas de MMC de 100 kDa (PES100, PVDF e PAN100).

Nesta etapa, o fluxo de permeado foi determinado após 30 minutos de estabilização do sistema para as pressões de 5 a 1 bar, em intervalos de 1 bar.

3.2.4 Retenção observada

A retenção observada da membrana ao PEG foi determinada apenas para a pressão de 1 bar. Nesta pressão foram coletadas amostras de permeado e concentrado. Também foram coletadas amostras da solução de alimentação antes de iniciar os experimentos de UF. Estas amostras foram, então, caracterizadas quanto à concentração de carbono orgânico total.

A retenção observada (R_{obs}) de PEG foi obtida através da Equação 11.

$$R_{obs}(\%) = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100 \quad (11)$$

onde C_p e C_f (mg L^{-1}) são as concentrações de carbono orgânico total no permeado e na alimentação, respectivamente, determinadas por análise de carbono orgânico total (TOC).

3.3 MÉTODOS ANALÍTICOS

3.3.1 Carbono orgânico total

A concentração de carbono orgânico total (TOC) na alimentação e nas correntes de permeado e concentrado foi determinada utilizando um analisador de carbono orgânico total TOC-V-CSH (Shimadzu Corp., JP).

3.3.2 Microscopia eletrônica de varredura

Para a realização da MEV, as membranas foram submetidas ao processo de secagem por troca de solventes. A morfologia da superfície e da seção transversal das membranas foi analisada em microscópio eletrônico de varredura modelo JEOL JSM 6060 (JEOL Ltd, JP). A

MEV foi realizada para as quatro amostras de cada membrana após a realização dos ensaios de UF e para uma amostra de membrana nova, que não foi submetida aos ensaios de UF.

As membranas foram recobertas com ouro e foi utilizada tensão de 15 kV para obtenção das imagens. Para análise da seção transversal, as amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido.

3.3.3 Caráter hidrofílico

O caráter hidrofílico foi determinado através de medidas de ângulo de contato utilizando o método da gota séssil. As medidas de ângulo de contato foram obtidas utilizando o analisador de ângulo de contato Krüss DSA 100S (Krüss GmbH, DE). Foram depositadas gotas de água deionizada (3 μL) na superfície da membrana, sendo tiradas fotografias das gotas e obtidos os valores de ângulo de contato nos intervalos de tempo de 0, 15, 30, 45, 60, 75 e 90 segundos.

O caráter hidrofílico foi avaliado em cinco pontos diferentes de cada uma das cinco diferentes membranas utilizadas.

3.3.4 Espessura das membranas

A espessura das membranas foi determinada com micrômetro digital Mitutoyo S293-230 (Mitutoyo Corp., JP), realizando-se medidas em cinco pontos diferentes de cada amostra de membrana.

3.3.5 Cromatografia de permeação em gel

A técnica de cromatografia de permeação em gel (GPC) foi utilizada para determinar a distribuição de massas molares dos polímeros PEG4000, PEG6000 e PEG35000. Foi utilizado um cromatógrafo de exclusão de tamanho Viscotek GPCmax (Malvern Instruments Ltd., GB), acoplado a um detector de índice de refração Viscotek VE3580 com três colunas poliméricas dispostas em série. Foi utilizado uma taxa de 0,5 mL min^{-1} e temperatura das colunas de 35 °C. O sistema opera em meio aquoso e foi empregada solução de NaNO_3 na concentração de 0,1 mol L^{-1} como solvente para análise da fase móvel.

3.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA

A análise estatística de variância (ANOVA) foi realizada utilizando-se o software Statistica v12. A partir da ANOVA foi avaliada a significância dos efeitos principais de material, MMC, pressão de operação e área de permeação sobre as variáveis de resposta consideradas. Os efeitos de segunda ordem, obtidos da interação entre os efeitos principais, também foram avaliados pela ANOVA.

As diferenças significativas entre as variâncias (σ^2), para as diferentes membranas avaliadas, foram identificadas pelo teste F. O valor de F_0 foi obtido a partir da razão entre a maior e a menor variância para o conjunto de membranas de mesmo material (PES ou PAN) e para membranas de mesma MMC (30 ou 100 kDa). Também foi utilizado o teste de Tukey para realizar a comparação de médias, aos pares, das medidas de ângulo de contato, espessura, fluxo inicial e final de água, redução do fluxo, tempo de compactação e permeância hidráulica antes e depois da filtração da solução de PEG.

Para as medidas de ângulo de contato e espessura, no cálculo das médias relativas a cada membrana foram desconsiderados pontos identificados como *outliers*¹ na análise do conjunto de resíduos para todas as membranas. O critério de exclusão de *outliers* foi baseado no método da amplitude interquartil.

No caso da análise da influência da área de permeação sobre a variabilidade experimental, avaliada para a membrana de PAN com MMC de 30 kDa, os valores de variabilidade experimental para fluxo de permeado e redução de fluxo determinados a partir de réplicas de medidas foram ainda comparados com aqueles preditos pela equação clássica de propagação de erros. Para o fluxo de permeado e a redução de fluxo a aplicação da referida equação resulta nas seguintes expressões finais:

$$\sigma_J^2 = \left(\frac{\partial J}{\partial V}\right)^2 \sigma_V^2 + \left(\frac{\partial J}{\partial A}\right)^2 \sigma_A^2 + \left(\frac{\partial J}{\partial t}\right)^2 \sigma_t^2 \quad (12)$$

$$\sigma_{RF}^2 = \left(\frac{\partial RF}{\partial J_i}\right)^2 \sigma_{J_i}^2 + \left(\frac{\partial RF}{\partial J_f}\right)^2 \sigma_{J_f}^2 \quad (13)$$

onde σ_J^2 é variância do fluxo de permeado, σ_V^2 a variância relacionada à medida de volume de permeado, σ_A^2 a variância da medida da área de permeação, σ_t^2 a variância da medida de

¹ *Outliers* são residuais que apresentam valor muito maior ou muito menor que os demais e assim, podem distorcer a análise dos dados (MONTGOMERY, 2012).

tempo de permeação, σ_{RF}^2 é variância da redução do fluxo e σ_{Ji}^2 e σ_{Jf}^2 as variâncias relacionadas às medidas de fluxo inicial e final de água pura, respectivamente.

Os dados obtidos experimentalmente foram expressos como a *média* \pm *erro padrão*, sendo este erro obtido a partir da Equação 14:

$$\text{erro padrão} = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (14)$$

onde s é o desvio padrão amostral e n é o número de amostras. Para todas as análises estatísticas realizadas foi utilizado um nível de confiança de 95 % ($p < 0,05$), ou seja, os efeitos avaliados foram significativos quando $p < 0,05$ ou $F > F_{cr}$.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos neste trabalho, bem como a discussão acerca desses resultados. A sequência de apresentação iniciará pelos resultados de caracterização da morfologia das membranas e então seguirá a mesma ordem em que foi exposta a metodologia experimental no item materiais e métodos. Nesta etapa optou-se por apresentar apenas os resultados para o Ciclo 1 (ver Seção 3.2), quando as membranas são novas, e para o Ciclo 3, quando as membranas foram submetidas ao procedimento experimental pela terceira vez.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS

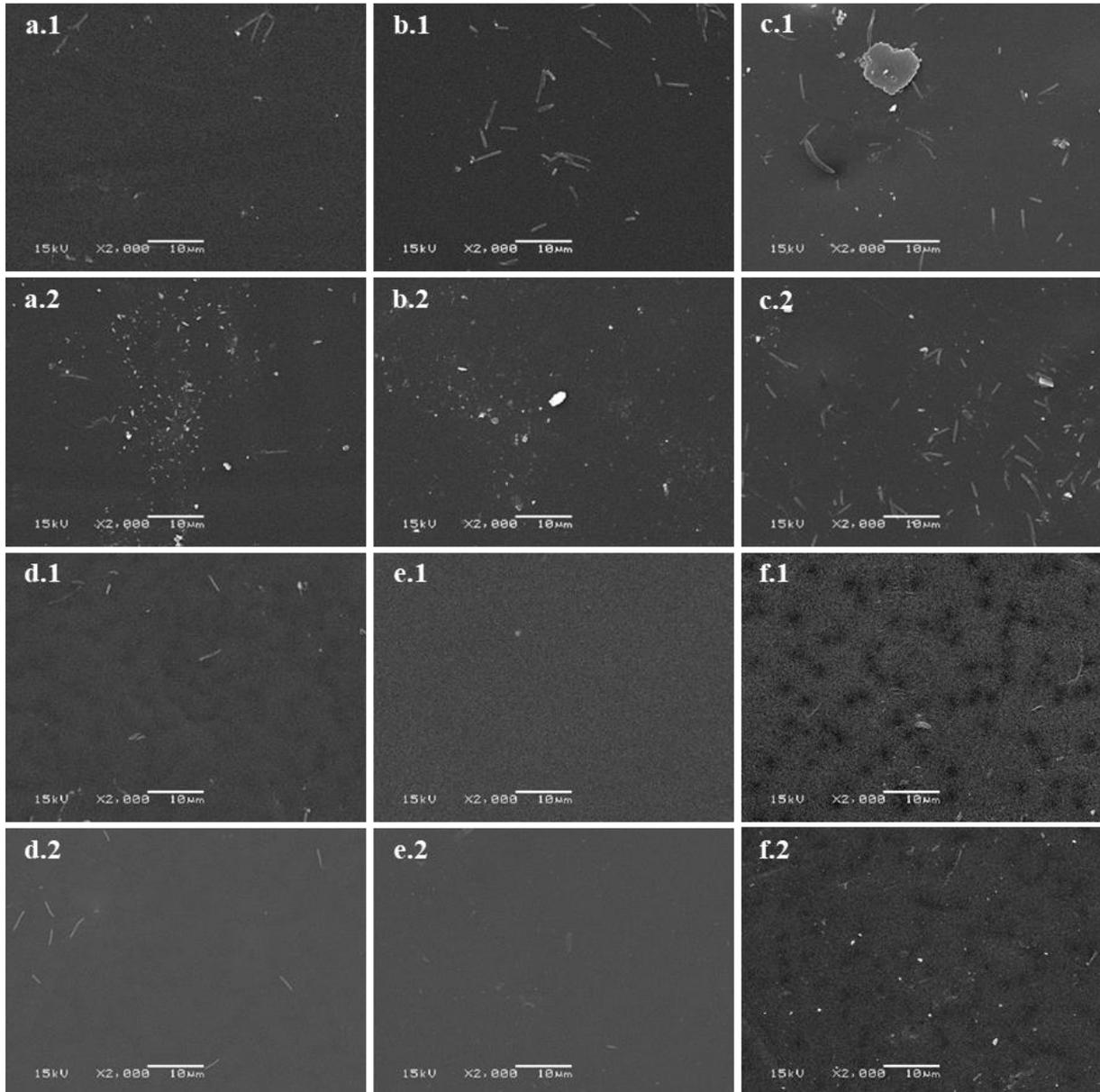
As membranas utilizadas neste estudo foram caracterizadas quanto à morfologia, por MEV da superfície e da seção transversal, quanto ao caráter hidrofílico por medidas de ângulo de contato e, também, foram realizadas medidas de espessura das membranas. Os resultados obtidos nestas análises estão apresentados nas próximas seções.

4.1.1 Morfologia das membranas

As micrografias da superfície das seis membranas utilizadas neste estudo, antes e após a utilização, podem ser visualizadas na Figura 4.1. Para as membranas após o uso é apresentada a micrografia para apenas uma das quatro amostras de cada membrana testada, uma vez que as micrografias para as outras amostras apresentaram estrutura semelhante. As demais imagens estão apresentadas no Apêndice A.

Analisando as imagens antes e após a filtração não são observadas diferenças que indiquem a formação de depósitos de PEG sobre a superfície da membrana. Podem ser observadas apenas algumas sujidades que ficaram aderidas sobre a superfície das membranas de PES e PVDF, porém estas estão presentes nas membranas novas e após o uso. Além disso, não foi possível visualizar poros na superfície das membranas, pois os poros em membranas de UF geralmente estão na faixa de 20 a 1000 Å, e assim, só podem ser visualizados por microscopia eletrônica de transmissão (MULDER, 1996).

Figura 4.1 – Micrografias da superfície das membranas novas (a.1) PES10, (b.1) PES30, (c.1) PES100, (d.1) PAN30 (e.1) PAN100 e (f.1) PVDF e das membranas após a realização dos ensaios de ultrafiltração (a.2) PES10, (b.2) PES30, (c.2) PES100, (d.2) PAN30 (e.2) PAN100 e (f.2) PVDF. Ampliação de 2000x.

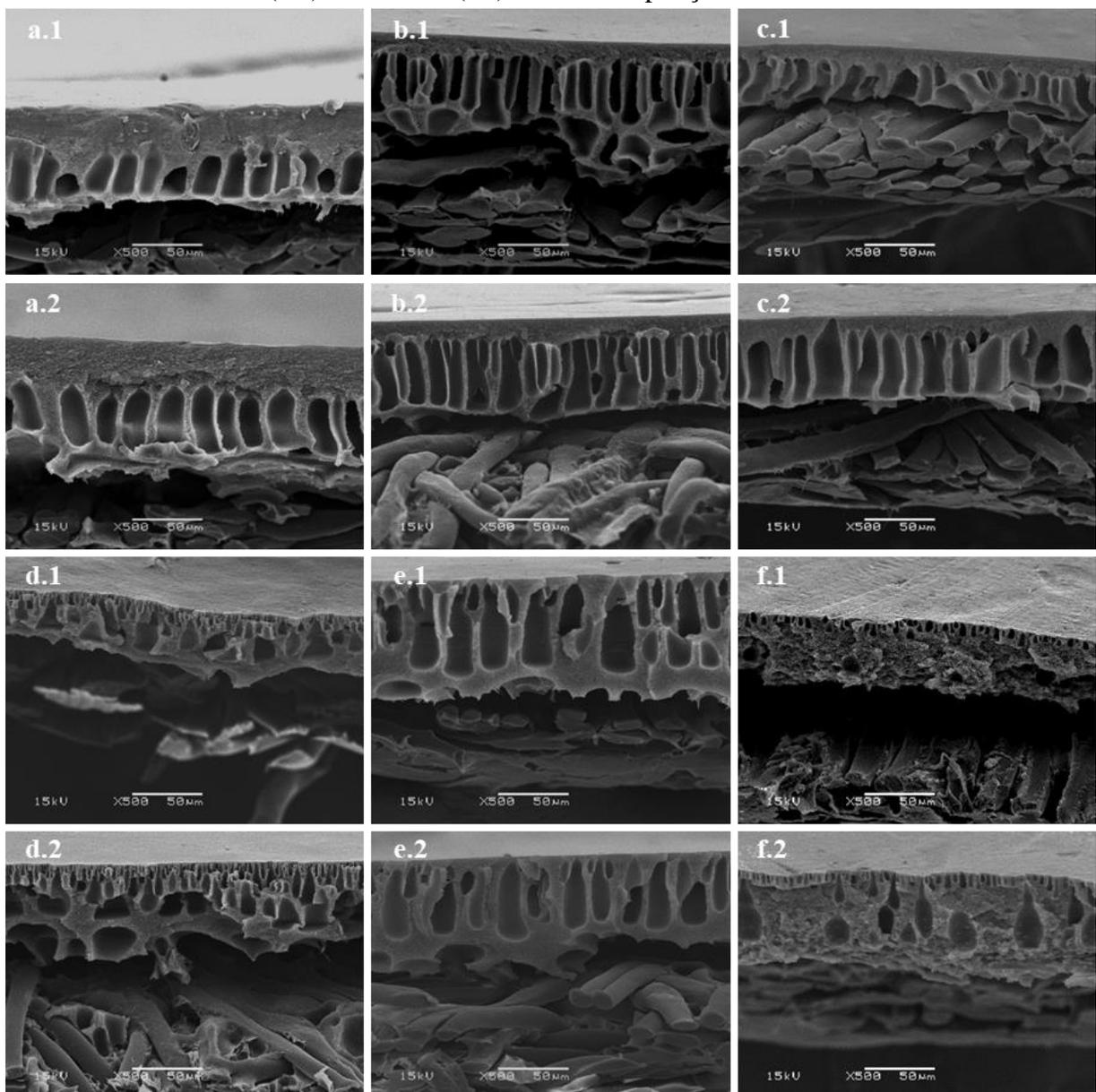


Na Figura 4.2 são apresentadas as micrografias da seção transversal das seis membranas utilizadas nos ensaios, antes e após a realização da ultrafiltração. Assim como para as imagens da superfície, é apresentada apenas a micrografia de uma das amostras após o uso. As imagens da seção transversal para as demais amostras também estão no Apêndice A.

Quando comparadas as micrografias da seção transversal antes e após a utilização das membranas não é possível perceber modificações na sua estrutura interna, que poderiam ser causadas pela filtração com a solução de PEG.

Pelas imagens observa-se que as membranas de PES (a.1, a.2, b.1, b.2, c.1 e c.2) apresentam estruturas assimétricas semelhantes, compostas por uma camada fina seletiva no topo, macrovazios na forma de *finger-like* que se prolongam através da membrana na parte central e, por fim, na parte inferior, a camada suporte de não-tecido. A mesma estrutura composta pela camada seletiva seguida por *finger-like* também foi visualizada nos trabalhos realizados por Ghandashtani et al. (2015) e Jalali et al. (2016), embora neste caso as membranas não fossem comerciais.

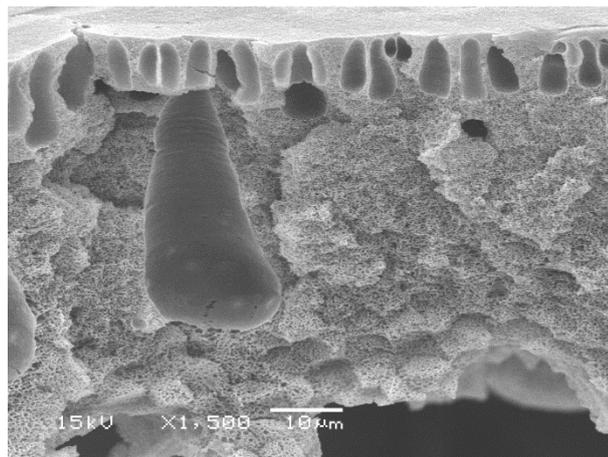
Figura 4.2 – Micrografias da seção transversal das membranas novas (a.1) PES10, (b.1) PES30, (c.1) PES100, (d.1) PAN30 (e.1) PAN100 e (f.1) PVDF e das membranas após a realização dos ensaios de ultrafiltração (a.2) PES10, (b.2) PES30, (c.2) PES100, (d.2) PAN30 (e.2) PAN100 e (f.2) PVDF. Ampliação de 500x.



As membranas de PAN (d.1, d.2, e.1 e e.2) possuem estrutura semelhante à estrutura das membranas de PES, porém aparentam ter uma camada seletiva de topo mais fina do que as membranas de PES.

A membrana de PVDF (f.1 e f.2) também apresenta uma fina camada seletiva na superfície seguida por macrovazios na forma de *finger-like*, porém esta camada de *finger-like* é menor quando comparada com as membranas de PES e PAN. Outra diferença da membrana de PVDF é que ela possui uma camada porosa entre os *finger-likes* e a camada suporte de não tecido, uma imagem ampliada da seção transversal desta membrana está apresentada na Figura 4.3. Imagens com estruturas semelhantes para as membranas de PAN e PVDF foram reportadas nos trabalhos realizados por Marbelia et al. (2016) e Bertotto (2015), respectivamente.

Figura 4.3 – Micrografia da seção transversal da membrana de PVDF com ampliação de 1500x.



4.1.2 Caráter hidrofílico das membranas

Na Tabela 4.1 estão apresentados os valores de ângulo de contato obtidos no tempo zero, imediatamente após a deposição da gota e no tempo de 30 segundos de ensaio para cada uma das membranas estudadas. Os gráficos de ângulo de contato em função do tempo para cada uma das membranas, bem como as imagens da gota nos tempos de 0 e 30 segundos estão apresentados no Apêndice B. Foi escolhido o tempo de 30 segundos de ensaio, pois este é ligeiramente maior que o tempo considerado para a gota entrar em equilíbrio metaestável com a superfície da amostra a ser avaliada. Cabe ainda mencionar que para tempos maiores de ensaio pode ocorrer a evaporação da gota d'água em função da incidência da luz do

equipamento sobre a gota (BENBETTAÏEB et al., 2016; LUZ; RIBEIRO; PANDOLFELLI, 2008).

Tabela 4.1 – Ângulo de contato à água das diferentes membranas utilizadas neste estudo.

Membrana	Ângulo de contato (°)	
	t = 0s	t = 30s
PES10	63,8 ± 3,4 ^{ae}	63,1 ± 2,7 ^{ce}
PES30	68,1 ± 2,4 ^{af}	65,9 ± 2,2 ^{cf}
PES100	72,9 ± 1,2 ^{ag}	70,8 ± 1,7 ^{cg}
PAN30	53,4 ± 0,7 ^{bh}	52,7 ± 0,8 ^{dh}
PAN100	50,5 ± 2,8 ^{bi}	49,1 ± 2,7 ^{di}
PVDF	64,4 ± 0,3 ^{aj}	63,2 ± 0,3 ^{cj}

*Médias seguidas de letras iguais, na mesma coluna ou na mesma linha, não apresentam diferença significativa, pelo teste de Tukey, ao nível de 5% de probabilidade ($p < 0,05$).

Comparando os resultados obtidos nos tempos de 0 e 30 segundos para uma mesma membrana (linhas da Tabela 4.1), pode-se observar que não houve uma redução significativa no ângulo de contato com o tempo. Para os dois tempos avaliados observa-se que as membranas de mesmo material (PES ou PAN) apresentam ângulos de contato estatisticamente iguais (colunas da Tabela 4,1) e, ainda, que a membrana de PVDF tem ângulo de contato estatisticamente igual ao das membranas de PES nos dois tempos avaliados.

De acordo com os resultados obtidos, as membranas à base de PES e PVDF são mais hidrofóbicas do que as membranas PAN30 e PAN100. Este resultado está de acordo com as características da PAN, que é um polímero mais hidrofílico do que outros materiais comuns utilizados na fabricação de membranas, como a PES, a PSf, o PVDF e o PTFE. Assim, membranas de PAN têm menor tendência à formação de *fouling* (GUILLEN et al., 2011).

Valores de ângulo de contato semelhantes aos obtidos neste trabalho para as membranas de PAN foram reportados por Cornelissen, Van Den Boomgaard e Strathmann (1998). Apesar do comportamento do caráter hidrofílico ser semelhante, os ângulos de contato encontrado por estes mesmos autores para membranas de PES e PVDF foram maiores do que os obtidos neste estudo. No entanto, Peyravi et al. (2012) e Woo, Park e Min (2015) encontraram valores de ângulo de contato semelhantes para membranas de PES e PVDF, respectivamente.

4.1.3 Espessura das membranas

A espessura obtida para as diferentes membranas utilizadas neste estudo está apresentada na Tabela 4.2. A partir dos dados apresentados nesta tabela pode ser observado que as membranas PVDF e PAN100 apresentam a maior e a menor espessura, respectivamente. As membranas PES10, PES30, PES100 e PAN30 encontram-se em uma faixa intermediária de espessura. As diferenças encontradas na espessura das membranas de mesmo material (PAN30 e PAN100) podem estar relacionadas com as condições do processo de preparação da membrana, uma vez que a espessura depende da concentração de polímero e do tempo de evaporação controlada do solvente (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Tabela 4.2 – Espessura das diferentes membranas utilizadas neste estudo.

Membrana	Espessura (μm)
PES10	$185 \pm 1^{\text{bc}}$
PES30	$188 \pm 2^{\text{b}}$
PES100	$179 \pm 2^{\text{c}}$
PAN30	$179 \pm 2^{\text{c}}$
PAN100	$169 \pm 1^{\text{d}}$
PVDF	$206 \pm 2^{\text{a}}$

* Médias seguidas de letras distintas apresentam diferença significativa, pelo teste de Tukey, ao nível de 5% de probabilidade ($p < 0,05$).

4.2 COMPACTAÇÃO

4.2.1 Efeito do material e da MMC sobre os parâmetros de resposta da compactação

Na etapa de compactação foi avaliada a influência dos materiais poliméricos e massas molares de corte nos seguintes parâmetros: fluxo de água pura no início e no fim da compactação, redução do fluxo de água pura e tempo necessário para compactar as membranas. Os valores obtidos para estes parâmetros de resposta para o Ciclo 1 (C1) de utilização das membranas estão apresentados na Tabela 4.3, assim como os valores F e os valores p obtidos na ANOVA. Os gráficos com a variação de fluxo de água pura em função do tempo de compactação para cada uma das amostras de membranas avaliadas estão apresentados no Apêndice C para os ensaios do C1 e do C3.

Tabela 4.3 – Parâmetros de resposta para o Ciclo 1 dos testes de compactação para as seis membranas avaliadas e valores de F e p obtidos pela análise ANOVA para cada um dos parâmetros ($F_{cr} = 2,77$; G.L. = 5).

Membrana	J_i (L m ⁻² h ⁻¹)	J_f (L m ⁻² h ⁻¹)	RF (%)	$t_{compact}$ (min)
PES10	215 ± 34 ^{c,A}	182 ± 24 ^{c,A}	14 ± 3 ^c	82 ± 6 ^b
PES30	319 ± 27 ^{b,A}	227 ± 24 ^{c,B}	29 ± 2 ^b	95 ± 9 ^b
PES100	492 ± 15 ^{a,A}	334 ± 43 ^{a,B}	32 ± 3 ^b	103 ± 5 ^{a,b}
PAN30	110 ± 7 ^{c,A}	110 ± 7 ^{d,A}	0,4 ± 0,1 ^d	30 ± 0 ^c
PAN100	199 ± 14 ^{d,A}	191 ± 13 ^{b,A}	4,1 ± 1,8 ^d	32 ± 2 ^c
PVDF	599 ± 68 ^{a,A}	231 ± 26 ^{b,B}	60 ± 6 ^a	112 ± 8 ^a
Valor-F	30,513	13,072	41,997	38,675
Valor-p	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001

* Médias seguidas de letras minúsculas distintas na mesma coluna apresentam diferença significativa, pelo teste de Tukey, ao nível de 5% de probabilidade ($p < 0,05$) por efeito do material ou da MMC. Interpretação similar se aplica a médias seguidas de letras maiúsculas distintas na mesma linha, com a diferença de que neste caso o efeito considerado é o da compactação.

Para o C1, o valor-F obtido para os quatro parâmetros avaliados na etapa de compactação ficou acima do valor de F crítico. Isto indica que, para o conjunto de membranas e as condições de processo utilizadas, a variabilidade experimental do processo foi baixa o suficiente para permitir a identificação da influência do tipo de membrana nas variáveis de resposta consideradas (valor-p < 0,05 em todas as colunas ou letras diferentes na coluna para membranas de diferente material com mesma MMC). O mesmo pode ser afirmado com relação ao efeito da MMC sobre o fluxo de permeado, uma vez que quando se comparam os valores obtidos de J_i e J_f para membranas de mesmo material (PES ou PAN), as membranas com maior MMC apresentaram maior fluxo de água pura, em função de possuírem maior tamanho médio de poros. No entanto, observa-se, por exemplo, que a membrana PES30 apresentou maior valor de fluxo que a membrana PAN100, o qual está de acordo com o fato de que o fluxo não depende somente da MMC, mas também das características intrínsecas da membrana, tais como porosidade, assimetria, tortuosidade e espessura (HIROSE; ITO; KAMIYAMA, 1996; RANGOU et al., 2014; TANG; XU; GAO, 2016; VILAKATI et al., 2014).

O tempo necessário para compactar a membrana parece ser afetado principalmente pelas características do material a partir do qual a membrana é fabricada, pois foi observado que membranas de um mesmo material (PES ou PAN) necessitam de um mesmo tempo de compactação, independentemente da MMC da membrana.

Ainda para o Ciclo1, observa-se que as membranas de PAN não apresentam efeito de compactação, ou seja, o fluxo de água pura foi estatisticamente igual durante toda etapa de compactação ($J_i = J_f$). Por outro lado, a maior redução do fluxo e maior tempo de compactação foram obtidos para a membrana de PVDF. Estes resultados estão de acordo tanto com as diferenças mecânicas entre os materiais, quanto com as diferenças estruturais observadas nas membranas. Do ponto de vista de resistência mecânica, as membranas à base de PAN e de PVDF apresentam, respectivamente, os valores mais alto e mais baixo de módulo de flexão entre os três polímeros utilizados. Em termos estruturais, as membranas de PAN apresentaram uma camada porosa seletiva mais fina do que as demais membranas avaliadas (Figura 4.2), enquanto a membrana de PVDF apresentou a estrutura aparentemente mais porosa, o que tende a aumentar o efeito de compactação (STADE et al., 2013; JAYALAKSHMI et al., 2012).

Adicionalmente, realizou-se a comparação das variâncias observadas nos experimentos do Ciclo 1, que é apresentada na Tabela 4.4. Observa-se que para as membranas estudadas e na faixa de MMCs considerada, a MMC não apresentou influência significativa sobre a variância experimental das medidas de fluxo, como indicam os valores de F_0 menores que F_{cr} nas colunas 4 e 6 da primeira parte da Tabela 4.4. Mesmo assim, as variâncias da RF para as duas membranas de PAN foram estatisticamente diferentes, o qual pode ser devido ao fato de a variância amostral desta variável para a membrana PAN30 ser aproximadamente zero e de que somente dois valores de MMC foram utilizados neste caso.

No entanto, o material polimérico tem influência significativa sobre as variâncias dos parâmetros J_i e RF , conforme valores de F_0 apresentados na segunda parte da Tabela 4.4 para as membranas com MMC de 100 kDa. O material também afeta significativamente a variância do J_f quando avaliadas as membranas com MMC de 30 kDa. A maior variância do fluxo inicial de água pura e da redução do fluxo obtido para a membrana PVDF pode ser justificada pela sua estrutura aparentemente mais porosa do que as membranas PES100 e PAN100. Entretanto, ao término da compactação, o fluxo final de água para as diferentes amostras da membrana PVDF fica mais próximo e, assim, a variância desta membrana é semelhante à variância das demais membranas com MMC de 100 kDa.

Tabela 4.4 – Variância dos parâmetros de resposta da etapa de compactação e teste F para comparação da variância para as seis membranas avaliadas para o Ciclo 1 ($F_{cr} = 9,28$).

Efeito da MMC	Membrana	J_i		J_f		RF		$t_{compac}^{(1)}$	
		σ^2	$F_0^{(2)}$	σ^2	F_0	σ^2	F_0	σ^2	F_0
Material (PES)	PES10	4502		2273		32		158	
	PES30	2959	4,84	2201	1,23	24	1,97	300	3,27
	PES100	930		1852		47		92	
Material (PAN)	PAN30	203		205		0,04		0	
	PAN100	799	3,93	662	3,23	13	362	25	-
	PVDF	18490	-	2787	-	163	-	225	-
Efeito dos materiais		J_i		J_f		RF		t_{compac}	
$F_0_{MMC=100} = \sigma^2_{100 \max} / \sigma^2_{100 \min}$		23,13⁽³⁾		4,21		12,53		9,00	
$F_0_{MMC=30} = \sigma^2_{30 \max} / \sigma^2_{30 \min}$		14,55		10,76		670,02		-	

⁽¹⁾A membrana PAN30 não apresentou variação no tempo de compactação, não sendo possível realizar o teste F;

⁽²⁾ $F_0 = \sigma^2_{\max} / \sigma^2_{\min}$;

⁽³⁾ F_0 obtido pela razão entre a maior e a menor variância encontrada para as membranas com MMC de 100 kDa.

De maneira similar à análise feita na Tabela 4.3, para o Ciclo 1, na Tabela 4.5 estão apresentados os resultados para o Ciclo 3 (C3). A partir desses resultados observa-se que também em C3 a variabilidade experimental no sistema foi pequena o suficiente para identificar os efeitos do material e da MMC sobre os quatro parâmetros analisados. Além disso, as tendências observadas (tempo de compactação igual para membranas de mesmo material, maior fluxo para membranas do mesmo material com maior MMC) no ciclo C1 com relação a estes efeitos se mantiveram no ciclo C3.

Adicionalmente, no ciclo C3 observa-se que as membranas continuam compactadas, ou seja, após a remoção da pressão do sistema de UF, o fluxo inicial de água pura obtido no C1 (Tabela 4.3), quando a membrana é nova, não é recuperado. Assim, as membranas PES30, PES100 e PVDF, que apresentaram maior redução do fluxo no C1, passam a ter fluxo inicial de água (J_i) estatisticamente igual ao fluxo final de água (J_f) no C3. Comportamento semelhante, onde a compactação também causou efeitos irreversíveis na permeabilidade de membranas de PVDF e PES foi observado nos trabalhos realizados por Pertile (2013) e Stade et al. (2013), respectivamente.

Tabela 4.5 – Parâmetros de resposta para o Ciclo 3 dos testes de compactação para as seis membranas avaliadas e valores de F e p obtidos pela análise ANOVA para cada um dos parâmetros ($F_{cr} = 2,77$; G.L. = 5).

Membrana	J_i (L m ⁻² h ⁻¹)	J_f (L m ⁻² h ⁻¹)	RF (%)	t_{compac} (min)
PES10	152 ± 10 ^{d,A}	142 ± 9 ^{d,A}	7,2 ± 2,7 ^b	60 ± 6 ^a
PES30	204 ± 11 ^{c,A}	197 ± 11 ^{b,A}	3,5 ± 0,7 ^{be}	50 ± 0 ^a
PES100	300 ± 14 ^{a,A}	273 ± 8 ^{a,A}	8,7 ± 1,7 ^{bd}	53 ± 3 ^{ab}
PAN30	112 ± 7 ^{e,A}	109 ± 7 ^{e,A}	2,0 ± 0,9 ^{ce}	30 ± 0 ^c
PAN100	186 ± 11 ^{b,A}	182 ± 11 ^{c,A}	2,6 ± 0,3 ^{cd}	30 ± 0 ^c
PVDF	238 ± 24 ^{ab,A}	193 ± 12 ^{c,A}	18,1 ± 3,9 ^a	55 ± 6 ^b
valor-F	22,641	31,794	8,159	12,508
valor-p	< 0,0001	< 0,0001	0,000359	< 0,0001

* Médias seguidas de letras minúsculas distintas na mesma coluna apresentam diferença significativa, pelo teste de Tukey, ao nível de 5% de probabilidade ($p < 0,05$) por efeito do material ou da MMC. Interpretação similar se aplica a médias seguidas de letras maiúsculas distintas na mesma linha, com a diferença de que neste caso o efeito considerado é o da compactação.

Na Tabela 4.6 pode ser observado que a variância encontrada para os parâmetros de resposta no C3 diminui quando comparada com a obtida no C1. Esse resultado está de acordo com o que reporta a literatura, isto é, conforme as membranas vão sendo reutilizadas no processo os resultados obtidos para o fluxo de permeado tendem a apresentar menor variação devido a uma reorganização/adensamento da estrutura, além de efeitos de interação solução-membrana, que podem ser irreversíveis (CHERYAN, 1998). Como consequência desta diminuição das variâncias o efeito do material polimérico, o qual influenciou significativamente as variâncias obtidas no C1, passa a não exercer influência significativa sobre as variâncias obtidas no C3, quando se desconsidera a membrana PAN100, que apresentou variância amostral aproximadamente nula.

Tabela 4.6 – Variância dos parâmetros de resposta da etapa de compactação e teste F para comparação da variância para as seis membranas avaliadas para o Ciclo 3 ($F_{cr} = 9,28$).

Efeito da MMC	Membrana	J_i		J_f		RF		$t_{compac}^{(1)}$	
		σ^2	$F_0^{(2)}$	σ^2	F_0	σ^2	F_0	σ^2	F_0
Material (PES)	PES10	426		344		30		133	
	PES30	513	1,83	493	1,85	2,2	13,72	0	5,33
	PES100	779		266		12		25	
Material (PAN)	PAN30	197	2,45	187	2,64	3	7,74	0	-
	PAN100	484		493		0,40		0	
	PVDF	2226	-	569	-	61	-	167	-
Efeito dos materiais		J_i		J_f		RF		t_{compac}	
$F_{0\ MMC=100} = \sigma_{100\ max}^2 / \sigma_{100\ min}^2$		4,60 ⁽³⁾		2,14		151,41		6,68	
$F_{0\ MMC=30} = \sigma_{30\ max}^2 / \sigma_{30\ min}^2$		2,60		2,64		1,43		-	

⁽¹⁾ A membrana PAN30 não apresentou variação no tempo de compactação, não sendo possível realizar o teste F;

⁽²⁾ $F_0 = \sigma_{max}^2 / \sigma_{min}^2$;

⁽³⁾ F_0 obtido pela razão entre a maior e a menor variância encontrada para as membranas com MMC de 100 kDa.

4.2.2 Efeito da área de permeação sobre os parâmetros de resposta da compactação

Os resultados de fluxo inicial e final de água pura, redução do fluxo e tempo de compactação para o teste da membrana de PAN com MMC de 30 kDa no módulo de menor área (PAN30-M2) são apresentados na Tabela 4.7, juntamente com os parâmetros da ANOVA e do teste F, para comparação das médias e das variâncias, respectivamente, com relação ao teste no módulo de maior área (PAN30). O tempo de compactação foi igual para os dois módulos avaliados (30 minutos), impossibilitando a análise estatística para este parâmetro. Para as demais variáveis, observa-se que os valores das médias obtidas das 4 repetições realizadas em cada módulo foram estaticamente iguais, enquanto nas variâncias observa-se uma tendência de aumento para o módulo de menor área (PAN30-M2), com os valores de F_0 aproximando-se do valor de F_{cr} crítico no caso dos fluxos e uma diferença significativa identificada para RF. Para os fluxos inicial e final de água pura o aumento no erro experimental foi de 13 para 36 % quando utilizado o módulo com menor área de permeação. Este resultado é inerente à heterogeneidade estrutural das membranas e está de acordo com as afirmações de outros autores (MITROULI; KARABELAS; ISAIAS, 2010;

SCHIPOLOWSKI; JEZOWSKA; WOZNY, 2006). A diferença aqui é que foram avaliadas membranas de ultrafiltração e os ensaios foram realizados em módulos com diferentes áreas para as mesmas membranas, mesma solução e mesmo sistema experimental, tornando esta comparação mais valiosa. No entanto, cabe ressaltar que no caso dos dados de fluxo, a confirmação da tendência de aumento sugerida requer a realização de pelo menos mais uma repetição para cada módulo, a fim de aumentar o número de graus de liberdade na avaliação de F_{cr} .

Tabela 4.7 – Parâmetros de resposta, valores de F e p obtidos pela análise ANOVA, variância dos parâmetros de resposta, variância obtida pela teoria da propagação de erros e teste F para a membrana PAN30 nos módulos M1 e M2.

Efeito área permeação sobre as variáveis ($F_{cr} = 5,98$)	J_i (L m ⁻² h ⁻¹)	J_f (L m ⁻² h ⁻¹)	RF (%)	$t_{compact}$ (min) ⁽¹⁾
PAN30-M2	110,7 ± 20	109,5 ± 20,1	1,4 ± 0,7	30 ± 0
PAN30⁽²⁾	110 ± 7	110 ± 7	0,4 ± 0,1	30 ± 0
valor-F	0,00014	0,00078	2,098	-
valor-p	0,991	0,9786	0,1976	-
Efeito área de permeação sobre a variância ($F_{cr} = 9,28$)	J_i	J_f	RF	$t_{compact}$
$\sigma^2_{PAN30-M2} (\sigma_t^2)^{(3)}$	1592 (28,1)	1615 (20,2)	1,97 (0,04)	0
$\sigma^2_{PAN30}^{(2)} (\sigma_t^2)^{(3)}$	203 (9,8)	205 (9,7)	0,04 (0,02)	0
$F_0 = \sigma^2_{PAN30-M2} / \sigma^2_{PAN30}$	7,83	7,89	54,88	-

⁽¹⁾ Tempo de compactação para a membrana PAN30 avaliada nos módulos M1 e M2 foram iguais, não podendo ser realizada a análise estatística;

⁽²⁾ Valores obtidos para a membrana PAN30 no Ciclo 1 foram repetidos nesta tabela para facilitar a interpretação dos dados.

⁽³⁾ Variância obtida a partir dos erros de medida por meio da teoria de propagação de erros (Equação (12) e (13)).

Em todos os casos, a variância determinada a partir das réplicas foi maior do que a variância obtida pelas equações de propagação de erros. Este resultado deixa claro que a variabilidade experimental nas variáveis consideradas não está relacionada apenas com o efeito da propagação dos erros nos fatores que aparecem nas equações de cálculo destes parâmetros e que outras fontes de erro, tais como as diferenças estruturais entre as amostras de membrana utilizadas nos experimentos e a flutuação dos outros parâmetros de operação que não aparecem nas equações (pressão, temperatura e velocidade de escoamento) também exercem influência significativa sobre a variabilidade experimental do processo. O fato de que a diferença entre os dois valores de variabilidade experimental (i.e., a partir de réplicas e a

partir das equações de propagação de erros) também aumentou com a diminuição da área de permeação serve como suporte para esta última afirmação.

4.3 PERMEÂNCIA HIDRÁULICA

4.3.1 Efeito do material e da MMC sobre a permeância hidráulica

As curvas de fluxo de água em função da pressão de operação para o Ciclo 1 (C1) e o Ciclo 3 (C3) estão apresentadas, respectivamente, nas Figura 4.4 e Figura 4.5, as quais foram utilizadas para determinar os valores de permeância hidráulica antes da filtração da solução de PEG (K_d), a partir das inclinações das retas. Para a obtenção dos valores de inclinação da reta optou-se por não forçar a passagem das curvas pela origem, uma vez que para a maior parte dos experimentos de permeância realizados os desvios foram positivos, podendo assim estar relacionados com um erro sistemático no protocolo de medida. Assim, obter a inclinação das retas sem que estas passem pela origem resultaria em uma permeância hidráulica mais próxima do valor real. As curvas correspondentes para a determinação da permeância hidráulica após a filtração da solução de PEG (K_d), por serem muito similares, são apresentadas no Apêndice D.

Figura 4.4 - Fluxo de água em função da pressão de operação para as seis membranas avaliadas no módulo M1 e para a membrana PAN 30-M2 para o Ciclo 1 antes da filtração da solução de PEG. As condições de operação são: $v_{esc} = 100 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$; $T = 25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

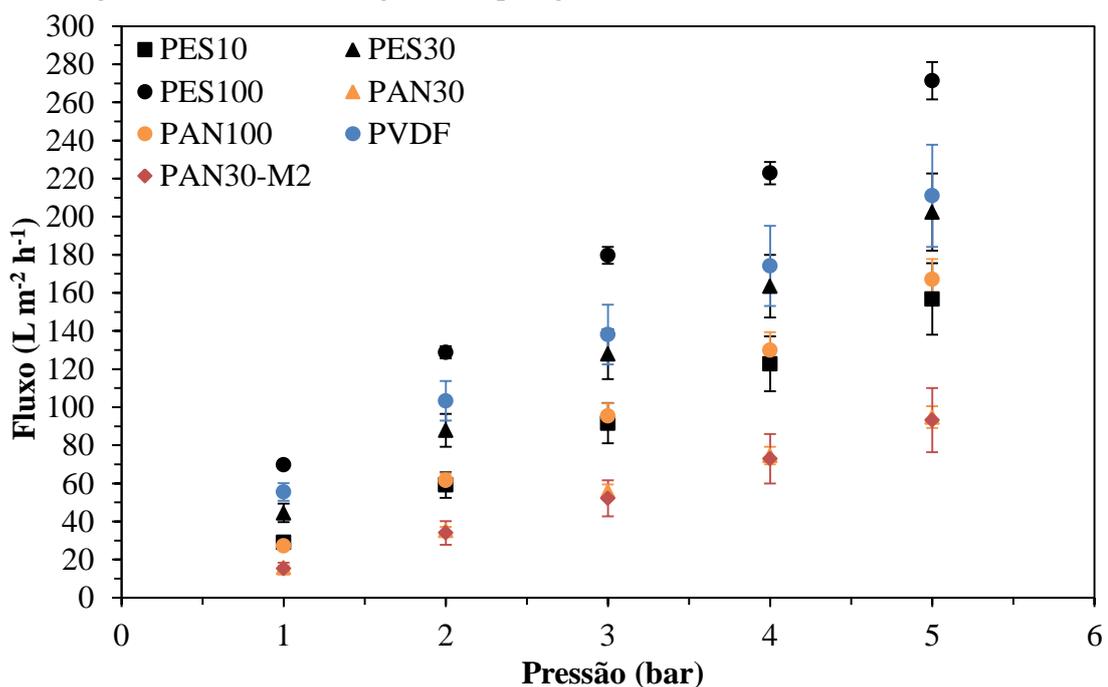
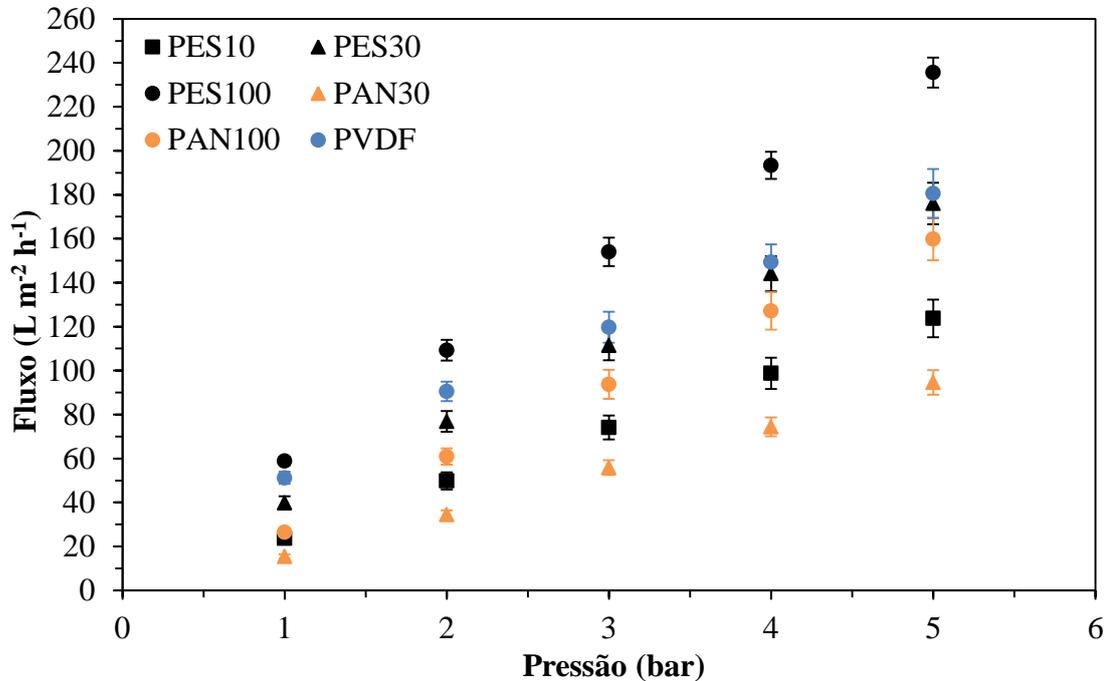


Figura 4.5 - Fluxo de água em função da pressão de operação para as seis membranas avaliadas no módulo M1 para o Ciclo 3 antes da filtração da solução de PEG. As condições de operação são: $v_{esc} = 100 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$; $T = 25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.



Os valores obtidos de K_a e K_d estão apresentados na Tabela 4.8, juntamente com os parâmetros da análise estatística. Para ambos os ciclos (C1 e C3), os resultados dos testes de Tukey indicam o efeito significativo do material e da MMC sobre a permeância hidráulica, indicando que também para esta variável a variabilidade experimental do processo de UF no sistema utilizado foi baixa o suficiente para permitir uma análise adequada dos dados.

Os valores de K_a e K_d obtidos, tanto para o C1 quanto para o C3, foram estatisticamente iguais, o que indica que não ocorreu formação de *fouling* sobre a superfície das membranas. Este resultado está de acordo com as imagens obtidas por MEV da superfície das membranas após a realização dos ensaios de UF (Figura 4.1), onde não foram observadas incrustações sobre a superfície das membranas. Ainda, pode ser observado que não ocorreu uma diminuição significativa da permeabilidade das membranas conforme as amostras são reutilizadas no processo (letras maiúsculas iguais na mesma linha). Como a permeância hidráulica foi obtida após a compactação das membranas, variações no fluxo/permeabilidade relacionadas a este fator foram minimizadas, e como também não houve formação de *fouling* a permeância hidráulica se manteve constante ao longo dos três ciclos de ensaios realizados.

Tabela 4.8 – Permeância hidráulica antes e depois da filtração da solução de PEG para os Ciclos 1 e 3 para as seis membranas avaliadas e valores de F e p obtidos pela análise ANOVA ($F_{cr} = 2,77$; G.L. = 5).

Membrana	Ciclo 1		Ciclo 3	
	K_a ($L m^{-2} h^{-1} bar^{-1}$)	K_d ($L m^{-2} h^{-1} bar^{-1}$)	K_a ($L m^{-2} h^{-1} bar^{-1}$)	K_d ($L m^{-2} h^{-1} bar^{-1}$)
PES10	$31,9 \pm 3,9^{b,A}$	$30,8 \pm 3,6^{d,A}$	$27,3 \pm 0,9^{d,A}$	$28,7 \pm 1,4^{d,A}$
PES30	$39,2 \pm 3,9^{ab,A}$	$41,6 \pm 2,5^{b,A}$	$33,9 \pm 1,6^{b,A}$	$36,1 \pm 1,7^{b,A}$
PES100	$49,7 \pm 2,3^{a,AB}$	$55,8 \pm 1,3^{a,A}$	$43,8 \pm 1,3^{a,B}$	$47,2 \pm 2,4^{a,B}$
PAN30	$19,7 \pm 1,2^{d,A}$	$19,9 \pm 1,4^{e,A}$	$19,8 \pm 1,14^{e,A}$	$19,6 \pm 1,1^{e,A}$
PAN100	$34,8 \pm 2,4^{c,A}$	$34,8 \pm 2,3^{c,A}$	$33,3 \pm 2,1^{c,A}$	$32,8 \pm 2,1^{c,A}$
PVDF	$38,2 \pm 5,5^{ac,A}$	$40,1 \pm 4,5^{c,A}$	$31,7 \pm 2,1^{c,A}$	$31,6 \pm 2,4^{c,A}$
valor-F	7,985	17,849	24,849	22,788
valor-p	0,000435	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001

* Médias seguidas de letras minúsculas distintas na mesma coluna apresentam diferença significativa, pelo teste de Tukey, ao nível de 5% de probabilidade ($p < 0,05$) por efeito do material ou da MMC. Interpretação similar se aplica a médias seguidas de letras maiúsculas distintas na mesma linha.

Por outro lado, quando os valores de permeância hidráulica obtidos neste estudo são comparados com os valores informados pelo fabricante das membranas (Quadro 3.1), é observado que a permeância hidráulica ficou abaixo da faixa reportada pelo fabricante para as seis membranas avaliadas. Isto pode estar relacionado com a compactação das membranas que causa uma diminuição da permeabilidade, que pode ser irreversível mesmo após a remoção da pressão do sistema de UF (HUSSAIN; AL-SALEH; AR-RATROUT, 2013; STADE et al., 2013).

Assim como para os parâmetros de resposta da etapa de compactação, o teste F foi utilizado para identificar diferenças significativas entre as variâncias obtidas para a permeância hidráulica antes e para a permeância hidráulica depois. Os resultados obtidos para a variância nos ciclos C1 e C3 e os respectivos testes F estão apresentados na Tabela 4.9. Observa-se que para as membranas estudadas e na faixa de MMCs considerada, a MMC não exerce influência significativa sobre as variâncias dos parâmetros avaliados. Contudo, o material da membrana afetou significativamente estes parâmetros no primeiro ciclo de utilização das membranas, mas não no C3, de maneira similar ao que ocorreu com os resultados de compactação discutidos na seção anterior.

Tabela 4.9 – Variância e Teste F para comparação da variância da permeância hidráulica antes (K_a) e da permeância hidráulica depois (K_d) para os Ciclos 1 e 3 ($F_{cr} = 9,28$).

Efeito da MMC	Membrana	Ciclo 1				Ciclo 3			
		K_a		K_d		K_a		K_d	
		σ^2	$F_0^{(1)}$	σ^2	F_0	σ^2	F_0	σ^2	F_0
Material (PES)	PES10	62,0		51,1		2,9		8,0	
	PES30	61,4	2,83	25,0	7,10	10,7	3,69	11,3	2,75
	PES100	21,9		7,2		7,0		22,0	
Material (PAN)	PAN30	5,7	3,89	7,6	2,79	5,2	3,33	4,4	4,01
	PAN100	22,2		21,2		17,3		17,8	
	PVDF	121,8	-	81,5	-	17,4	-	23,2	-
Efeito dos materiais		K_a		K_d		K_a		K_d	
$F_{0\text{MMC}=100} = \sigma_{100\text{ max}}^2 / \sigma_{100\text{ min}}^2$		5,56 ⁽²⁾		11,32		2,49		1,30	
$F_{0\text{MMC}=30} = \sigma_{30\text{ max}}^2 / \sigma_{30\text{ min}}^2$		10,77		3,29		2,06		2,55	

⁽¹⁾ $F_0 = \sigma_{\text{max}}^2 / \sigma_{\text{min}}^2$;

⁽²⁾ F_0 obtido pela razão entre a maior e a menor variância encontrada para as membranas com MMC de 100 kDa.

4.3.2 Efeito da área de permeação na permeância hidráulica

Adicionalmente, a comparação dos dados de K_a e K_d obtidos nos testes com a membrana de PAN com MMC de 30 kDa nos dois módulos de diferentes áreas de permeação estão apresentados na Tabela 4.10. Também neste caso se verifica a igualdade dos valores de permeância hidráulica estimados nos dois sistemas e tendência de aumento da variância com a diminuição da área do módulo.

Tabela 4.10 – Permeância hidráulica antes e depois da filtração, valores de F e p obtidos pela análise ANOVA, variância dos parâmetros de resposta e teste F para a membrana PAN30 nos módulos M1 e M2.

Efeito área permeação sobre as variáveis ($F_{cr} = 5,98$)	K_a ($L\ m^{-2}\ h^{-1}\ bar^{-1}$)	K_d ($L\ m^{-2}\ h^{-1}\ bar^{-1}$)
PAN30-M2	19,5 ± 3,4	19,7 ± 3,6
PAN30⁽¹⁾	19,7 ± 1,2	19,9 ± 1,4
valor-F	0,00541	0,00255
valor-p	0,991	0,979

Efeito área de permeação sobre a variância ($F_{cr} = 9,28$)	K_a	K_d
$\sigma^2_{PAN30-M2}$	47,3	52,3
σ^2_{PAN30} ⁽²⁾	5,7	7,6
$F_0 = \sigma^2_{PAN30-M2}/\sigma^2_{PAN30}$	8,26	6,88

⁽¹⁾ Valores obtidos para a membrana PAN30 no Ciclo 1 foram repetidos nesta tabela para facilitar a interpretação dos dados.

4.4 FLUXO DE PERMEADO COM A SOLUÇÃO DE PEG

4.4.1 Efeito do material, da MMC e da pressão sobre o fluxo de permeado

O fluxo de permeado para a solução de PEG foi avaliado em diferentes pressões e os resultados obtidos estão apresentados na Figura 4.6 para o Ciclo 1 (C1). De acordo com os dados da ANOVA apresentados na Tabela 4.11 pode ser observado que os efeitos principais de material, MMC e pressão sobre o fluxo de permeado das membranas de PES e PAN são significativos ($p < 0,05$). Este resultado é consistente com aqueles encontrados na Seção 4.2 para o fluxo de água, no que se refere aos efeitos de material e de MMC, uma vez que a diferença de pressão é a força motriz do processo de UF (ZUO et al., 2008). O efeito de segunda ordem obtido da interação entre material e pressão de operação (Material*Pressão) também foi significativo, porém menos intenso do que os efeitos principais. Este efeito de interação pode estar relacionado com a possibilidade de a pressão aplicada no sistema de UF causar adensamento da microestrutura da membrana e, assim, modificar a morfologia da membrana e aumentar a sua resistência ao escoamento (PERSSON; GEKAS; TRÄGÅRDH, 1995). Cabe ressaltar que quando analisadas separadamente as membranas PAN30 e PAN100, o efeito combinado de MMC e de pressão foi significativo. Este efeito positivo de interação é consistente do ponto de vista teórico, pois se espera menor resistência ao fluxo nas membranas de maior MMC, o qual poderia resultar num aumento maior de fluxo em membranas de maior MMC tomando como base um aumento especificado de pressão. O fato

de este efeito não ser detectado quando as membranas de PES e de PAN são consideradas conjuntamente (Tabela 4.11), indica que neste caso específico a maior variabilidade dos dados para as membranas de PES (ver discussão no próximo parágrafo) foi suficiente para mascarar o referido efeito.

Figura 4.6 – Fluxo de permeado em função da pressão de operação para as seis membranas avaliadas no módulo M1 e para a membrana PAN30-M2 para o Ciclo 1. As condições de operação são: $v_{esc} = 100 \text{ cm s}^{-1}$; $T = 25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$; $C_{PEG} = 0,5 \text{ g l}^{-1}$.

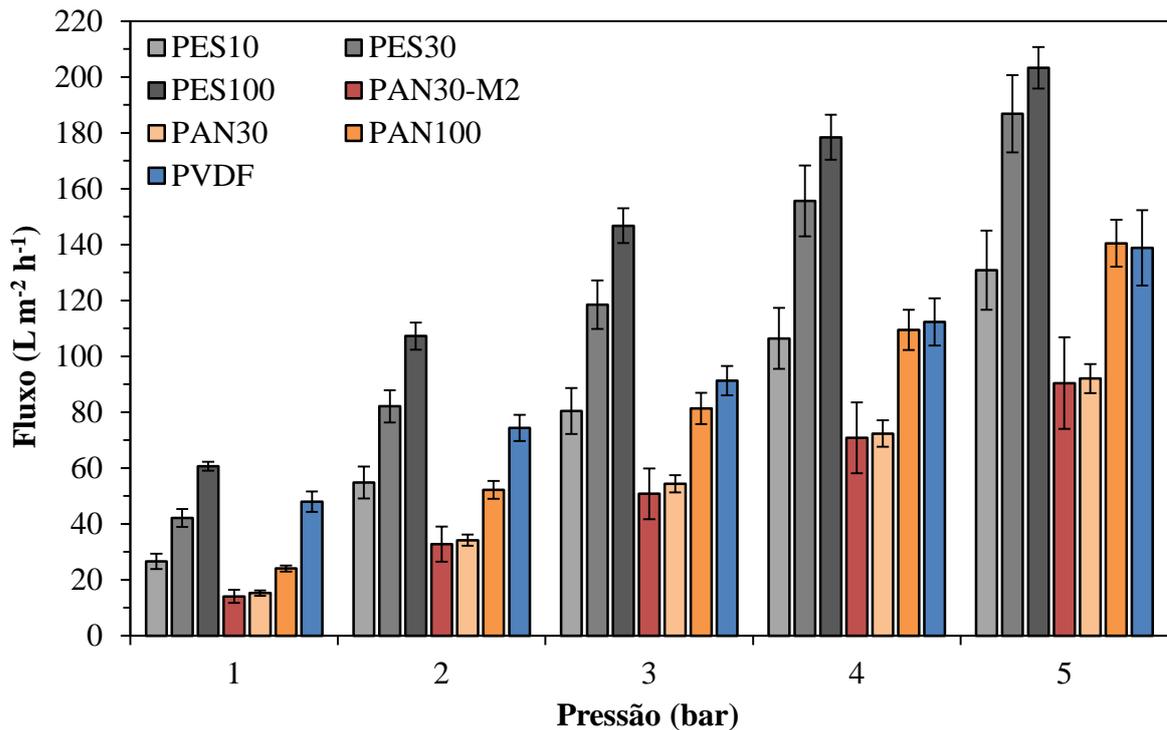


Tabela 4.11 – ANOVA para avaliação dos efeitos de material, MMC e pressão no C1.

Efeito	Soma Quadrado	G.L.	Quadrado Médio	valor-F	valor-p
Material	73424	1	73423,89	415,273	< 0,0001
MMC	12550	1	12549,56	70,978	< 0,0001
Pressão	144576	4	36143,88	204,424	< 0,0001
Material*MMC	158	1	158,08	0,894	0,34817
Material*Pressão	6021	4	1505,17	8,513	< 0,0001
MMC*Pressão	905	4	226,29	1,280	0,28799
Material*MMC*Pressão	1217	4	304,34	1,721	0,15709
Erro	10609	60	176,81		

*Para que os níveis de cada variável fossem completos a ANOVA foi realizada apenas com as membranas de PES e PAN com MMC de 30 e 100 kDa.

Adicionalmente, os resultados dos testes de comparação de variâncias entre experimentos são apresentados na Tabela 4.12. Para todas as membranas avaliadas, a variância experimental foi maior na pressão mais elevada (5 bar), o qual pode estar relacionado com os efeitos de polarização por concentração, que são mais intensos nas pressões mais elevadas onde o fluxo de permeado passa a ser controlado pela transferência de massa (BAKER, 2004). Os resultados obtidos para o fluxo de permeado com a solução de PEG em função da pressão de operação para os Ciclos 1 e 3, onde é possível observar o efeito de concentração por polarização (comportamento não linear do fluxo de permeado) estão apresentados no Apêndice E. Mesmo assim, o material polimérico não afetou significativamente as variâncias encontradas para a faixa de MMC e de pressão de operação consideradas ($F_0 < F_{cr}$). Com relação ao efeito do material sobre a variância apresentado na segunda parte da Tabela 4.12, foram observadas diferenças significativas apenas na pressão de 1 bar, sendo que as maiores variabilidades foram observadas para as membranas de PES e de PVDF nas massas molares de corte de 30 kDa e 100 kDa, respectivamente.

Tabela 4.12 – Variância do fluxo de permeado com a solução de PEG para o Ciclo 1 de utilização das membranas e teste F para comparação das variâncias ($F_{cr} = 9,28$).

Efeito MMC	Membrana	P = 5 bar		P = 4 bar		P = 3 bar		P = 2 bar		P = 1 bar	
		σ^2	$F_0^{(1)}$	σ^2	F_0	σ^2	F_0	σ^2	F_0	σ^2	F_0
Material (PES)	PES10	804,2		476,9		269,1		129,8		29,3	
	PES30	761,3	3,64	642,7	2,48	303,4	1,98	132,6	1,41	42,2	4,06
	PES100	221,0		258,8		152,9		94,1		10,4	
Material (PAN)	PAN30	107,0	2,65	91,5	2,26	37,8	3,30	15,7	2,62	3,7	1,24
	PAN100	283,6		207,2		124,6		41,2		4,6	
	PVDF	730,4	-	285,3	-	110,2	-	87,9		53,1	-
Efeito dos materiais		P = 5 bar		P = 4 bar		P = 3 bar		P = 2 bar		P = 1 bar	
$F_0 \text{ MMC}=100 = \sigma^2_{100 \text{ max}}/\sigma^2_{100 \text{ min}}$		3,30 ⁽²⁾		1,38		1,39		2,28		14,35	
$F_0 \text{ MMC}=30 = \sigma^2_{30 \text{ max}}/\sigma^2_{30 \text{ min}}$		7,11		7,02		8,03		8,45		11,41	

⁽¹⁾ $F_0 = \sigma^2_{\text{max}}/\sigma^2_{\text{min}}$;

⁽²⁾ F_0 obtido pela razão entre a maior e a menor variância encontrada para as membranas com MMC de 100 kDa.

Análises semelhantes às realizadas para o Ciclo 1 foram feitas também para o C3. No entanto, da mesma forma como aconteceu na análise dos dados de permeância (Seção 4.3), os resultados obtidos para C3 foram muito similares aos de C1. Por este motivo, a discussão detalhada do C3 não é apresentada aqui, tendo-se optado por apresentar estes resultados como material suplementar (Apêndice E).

4.4.2 Efeito da área de permeação e pressão no fluxo de permeado

Também de forma semelhante aos resultados obtidos para a etapa de compactação e para a permeância hidráulica, foi observada igualdade das médias das medidas de fluxo de permeado obtidas com as duas áreas de membrana utilizadas (Tabela 4.13).

Tabela 4.13 – ANOVA para os efeitos de área de permeação e pressão sobre o fluxo de permeado com a solução de PEG para as membranas PAN30 e PAN30-M2.

Efeito	Soma Quadrado	G.L.	Quadrado Médio	valor-F	valor-p
Área	35	1	34,69	0,13973	0,71117
Pressão	29258	4	7314,61	29,4624	< 0,0001
Área*Pressão	8	4	1,97	0,00793	0,99987
Erro	7448	30	248,27		

Analisando os dados de fluxo de permeado para as membranas PAN30 e PAN30-M2 (Figura 4.6), nota-se que o erro experimental ficou entre 10 e 12 % para os ensaios realizados no módulo com maior área efetiva de membrana e aumentou para valores entre 33 e 38 % quando utilizada a menor área. A significância desta diferença foi verificada através dos testes F apresentados na Tabela 4.14, que indica uma tendência de aumento da variância com a diminuição da área efetiva, assim como aconteceu para o fluxo de água e a permeância hidráulica nas Seções 4.2 e 4.3, respectivamente. Da mesma forma que para os parâmetros avaliados na etapa de compactação, a variância determinada a partir das réplicas, para as medidas de fluxo de permeado com a solução de PEG, foi maior do que a variância obtida pelas equações de propagação de erros.

Tabela 4.14 – Variância do fluxo de permeado com a solução de PEG e variância obtida pela teoria da propagação de erros para as membranas PAN30 e PAN30-M2 e teste F para comparação das variâncias ($F_{cr} = 9,28$).

Membrana	$P = 5$ bar		$P = 4$ bar		$P = 3$ bar		$P = 2$ bar		$P = 1$ bar	
	σ^2 (σ_t^2)	$F_0^{(1)}$	σ^2 (σ_t^2)	F_0	σ^2 (σ_t^2)	F_0	σ^2 (σ_t^2)	F_0	σ^2 (σ_t^2)	F_0
PAN30-M2	1079 (2,54)	10,07	640 (1,88)	6,99	330 (1,41)	8,73	157 (1,11)	10,01	22,5 (0,32)	6,13
PAN30 ⁽²⁾	107,0 (1,14)		91,5 (0,80)		37,8 (0,55)		15,7 (0,36)		3,7 (0,20)	

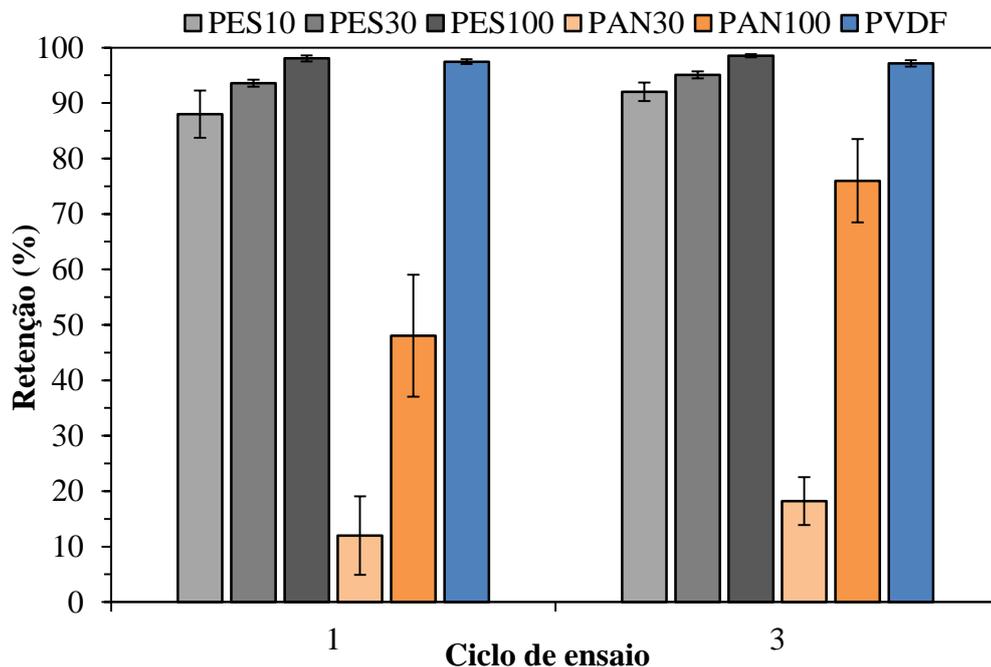
⁽¹⁾ $F_0 = \sigma_{\max}^2 / \sigma_{\min}^2$;

⁽²⁾ Valores de variância obtidos para a membrana PAN30 no Ciclo 1 foram repetidos nesta tabela para facilitar a interpretação dos dados.

4.5 RETENÇÃO OBSERVADA

Os valores de retenção para as seis membranas nos Ciclos 1 e 3 estão apresentados na Figura 4.7, onde observa-se que a rejeição de PEG foi superior a 88 e 92 % para as membranas de PES nos Ciclos 1 e 3, respectivamente. Uma retenção elevada também foi observada para a membrana de PVDF que atingiu valores de 97 % nos dois ciclos apresentados. Por outro lado, as membranas PAN30 e PAN100 apresentaram valores de retenção inferiores a 18 e 76 %, respectivamente, nos dois ciclos avaliados.

Figura 4.7 – Retenção de PEG para as membranas PES10 (PEG4000), PES30 (PEG6000), PES100 (PEG35000), PAN30 (PEG6000), PAN100 (PEG35000) e PVDF(PEG35000), para os Ciclos 1 e 3 de utilização das membranas. As condições de operação são: $P = 1$ bar; $v_{esc} = 100 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$; $T = 25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$; $C_{PEG} = 0,5 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$.



Lembrando que os PEGs utilizados (PEG4000, PEG6000 e PEG35000) são de massa molar inferior às MMCs das membranas testadas em cada caso, a primeira hipótese que surge é que somente as membranas de PAN podem apresentar MMC similar ao valor nominal informado pelo fabricante. Deste ponto de vista, as membranas de PES e PVDF estariam apresentando um valor de MMC menor que o nominal, uma vez que apresentaram retenção igual ou superior a 90 % e que, de acordo às análises de GPC (Tabela 4.15), os três PEGs apresentaram massas molares inferiores aos valores nominais das membranas com as quais foram testados. Os gráficos com a distribuição de massa molar do PEG4000, PEG6000 e PEG35000 estão apresentados no Apêndice F.

Outra possível explicação para os valores elevados de retenção observados pode estar relacionada com a compactação das membranas, pois de acordo com Stade et al. (2013, 2015) a exposição das membranas a elevadas pressões durante a etapa de compactação causa efeitos irreversíveis na permeabilidade a água e na retenção. Neste sentido é importante mencionar que geralmente os fabricantes não especificam o método e as condições utilizadas para determinar os valores nominais de MMC que eles fornecem, sendo difícil de avaliar a origem das diferenças encontradas nas medidas de retenção (PLATT et al., 2002).

Tabela 4.15 – Massa molar ponderal média (M_w), massa molar numérica média (M_n) e índice de polidispersividade (PDI) obtidos por GPC para os PEGs e faixa de massa molar especificada pelo fabricante do PEG.

Amostra	M_w (kDa)	M_n (kDa)	PDI (M_w/M_n)	Faixa especificada pelo fabricante (kDa)
PEG4000	4,121	3,312	1,244	3,5 - 4,5
PEG6000	7,311	5,512	1,403	5 – 7
PEG35000	47,241	23,389	2,020	28 – 38

Os efeitos do material, da MMC e da interação destes dois efeitos foram significativos sobre a rejeição das membranas de UF utilizadas neste estudo conforme os dados da ANOVA apresentada na Tabela 4.16 para o C1. O fato de o material da membrana exercer influência sobre a retenção observada está de acordo com as interações que ocorrem entre a solução de alimentação e o material polimérico, as quais afetam o transporte das substâncias através da membrana (CHERYAN, 1998; HOSSEINABADI et al., 2016; JIANG et al., 1989). Cabe ressaltar que o efeito de MMC

foi significativo, porém os valores de retenção observada obtidos para as membranas de PES não são consistentes com a MMC informada pelo fabricante das membranas.

Tabela 4.16 – ANOVA para a retenção observada no Ciclo 1 das membranas de PES e PAN com MMC de 30 e 100 kDa.

Efeito	Soma Quadrado	G.L.	Quadrado Médio	valor-F	valor-p
Material	17310	1	17310	100,93	< 0,0001
MMC	1645	1	1645	9,59	0,009234
Material*MMC	996	1	996	5,81	0,032902
Erro	2058	12	172		

*Para que os níveis de cada variável fossem completos a ANOVA foi realizada apenas com as membranas de PES e PAN com MMC de 30 e 100 kDa.

Os parâmetros da ANOVA para C3 estão apresentados na Tabela 4.17 onde pode ser observado que o comportamento é semelhante ao obtido para o Ciclo 1.

Tabela 4.17 – ANOVA para a retenção observada no Ciclo 3 das membranas de PES e PAN com MMC de 30 e 100 kDa.

Efeito	Soma Quadrado	G.L.	Quadrado Médio	valor-F	valor-p
Material	9886	1	9886	130,10	< 0,0001
MMC	3749	1	3749	49,34	< 0,0001
Material*MMC	2953	1	2953	38,86	< 0,0001
Erro	912	12	76		

*Para que os níveis de cada variável fossem completos a ANOVA foi realizada apenas com as membranas de PES e PAN com MMC de 30 e 100 kDa.

A comparação de variâncias apresentada na Tabela 4.18 mostra que a variabilidade das medidas de retenção foi afetada significativamente tanto pelo tipo de membrana (material) como pela massa molar de corte, no caso das membranas de PES. Isto pode estar relacionado com as interações que ocorrem entre o soluto/solução e os diferentes materiais base das membranas avaliadas. Cabe ressaltar, que o PEG é um polímero hidrofílico e assim, seu transporte através de membranas mais hidrofílicas (PAN) é facilitado quando comparado com membranas hidrofóbicas (MA, et al., 2011).

Tabela 4.18 – Variância da retenção observada para as seis membranas avaliadas nos Ciclos 1 e 3 e teste F para comparação das variâncias.

Efeito MMC	Membrana	Ciclo 1		Ciclo 3	
		σ^2	$F_0^{(1)}$	σ^2	F_0
Material (PES)	PES10	72,7		11,5	
	PES30	1,6	60,58	1,6	28,75
	PES100	1,2		0,4	
Material (PAN)	PAN30	199,8	2,42	75,4	3,01
	PAN100	483,4		226,6	
	PVDF	0,7	-	1,4	-
Efeito dos materiais		Ciclo 1		Ciclo 3	
$F_{0\text{ MMC}=100} = \sigma_{100\text{ max}}^2 / \sigma_{100\text{ min}}^2$		690,6⁽²⁾		566,5	
$F_{0\text{ MMC}=30} = \sigma_{30\text{ max}}^2 / \sigma_{30\text{ min}}^2$		302,1		47,1	

⁽¹⁾ $F_0 = \sigma_{\text{max}}^2 / \sigma_{\text{min}}^2$;

⁽²⁾ F_0 obtido pela razão entre a maior e a menor variância encontrada para as membranas com MMC de 100 kDa.

CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos neste trabalho, foi observado que as membranas de PES e PVDF são mais suscetíveis aos efeitos de compactação devido a estrutura aparentemente mais porosa e ao menor módulo de flexão. Por outro lado, as membranas de PAN não foram afetadas pela compactação, uma vez que a redução do fluxo de água pura foi não significativa. Membranas de mesmo material (PES ou PAN) apresentaram tempo de compactação estatisticamente igual, independentemente da MMC, o que indica que o tempo de necessário para compactar uma membrana é uma característica do seu material base. Os resultados obtidos para a permeância hidráulica antes e depois da filtração da solução de PEG foram semelhantes, indicando que não houve formação de *fouling* sobre a superfície da membrana.

De uma forma geral, a variabilidade experimental foi menor para as membranas de PAN quando comparadas com as membranas de PES e PVDF para os parâmetros de desempenho da etapa de compactação, permeância hidráulica antes e depois da filtração da solução de PEG e fluxo de permeado com a solução de PEG. Entretanto, esta variabilidade experimental (entre 10 e 40 %) não foi alta o suficiente para impedir a correta identificação dos efeitos principais (material, MMC e pressão) sobre as variáveis do processo. Com relação aos efeitos de segunda ordem, que são menos intensos que os principais, foi observado que a interação entre material e pressão foi significativa. Por outro lado, a interação entre MMC e pressão foi significativa apenas quando analisadas separadamente as membranas PAN30 e PAN100. Neste caso, a maior variabilidade encontrada para as membranas de PES pode estar mascarando este efeito combinado.

Membranas fabricadas a partir do mesmo material polimérico apresentam estrutura, caráter hidrofílico e espessura semelhantes. As características similares destas membranas justificam os resultados obtidos a partir do teste F, onde foi observado que a variância obtida para os parâmetros de resposta avaliados é estatisticamente igual quando comparadas, aos pares, membranas de mesmo material e de MMCs diferentes. Quando comparado o C1 com o C3, os efeitos observados são semelhantes em ambos os ciclos, porém observa-se que, para todos os parâmetros avaliados, os resultados tendem a apresentar menor variação conforme as membranas são reutilizadas.

A elevada retenção observada para as membranas de PES e PVDF não condiz com a MMC nominal das membranas, uma vez que, foram utilizadas soluções de PEG

com massa molar menor que a MMC das membranas. Este comportamento pode estar relacionado com a compactação, que pode causar uma diminuição da MMC das membranas ou, então, a MMC informada pelo fabricante não está correta.

Além disso, as médias dos valores dos parâmetros de resposta obtidos para as duas áreas de permeação investigadas foram semelhantes, entretanto foi observada uma tendência de aumento da variância das medidas conforme diminui a área efetiva de membrana.

Dessa forma, para o conjunto de membranas e as condições de processo utilizadas, a variabilidade experimental é aparentemente independente da área de permeação e não foi alta a ponto de impedir a correta interpretação dos dados obtidos nos ensaios em escala de laboratório. Assim, as quatro amostras de cada membrana utilizadas para a realização dos ensaios foram suficientes para obter resultados representativos para os parâmetros de desempenho da ultrafiltração.

Finalmente, é importante ressaltar a contribuição deste trabalho para o entendimento da variabilidade experimental em uma área que, nos últimos anos, vem ganhando espaço no setor industrial devido à versatilidade das membranas. Desta forma, deixa-se claro que para aplicar um PSM em escala industrial é necessário fazer uma boa análise dos resultados e realizar uma quantidade suficiente de testes para englobar a variabilidade do processo como um todo, e assim, obter resultados o mais próximo possível dos valores reais.

SUGESTÕES TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados obtidos neste trabalho, foram listadas as seguintes sugestões para trabalhos futuros:

- realizar os experimentos com outras condições de temperatura e velocidade de escoamento;
- avaliar as demais membranas no módulo com menor área de permeação e assim, confirmar que para todas as membranas avaliadas neste estudo, a variabilidade experimental aumenta conforme diminui a área de permeação;
- realizar ensaios em um sistema em escala piloto com maior área de permeação;
- utilizar membranas comerciais do mesmo material e com a mesma MMC das membranas investigadas neste estudo, porém produzidas por outros fabricantes;
- caracterizar os poros das membranas e a sua distribuição por microscopia eletrônica de transmissão (MET) e por alguma técnica de porosimetria;
- realizar a ultrafiltração com diferentes concentrações da solução de PEG;
- realizar experimentos com outros solutos, tais como dextranas e proteínas, afim de avaliar as interações dos solutos com o material da membrana.

REFERÊNCIAS

- ABADI, S. R. H.; SEBZARI, M. R.; HEMATI, M.; REKABDAR, F.; MOHAMMADI, T.. Ceramic membrane performance in microfiltration of oily wastewater. **Desalination**, v. 265, n. 1–3, p. 222–228, 2011.
- AOUNI, A.; FERSI, C.; CUARTAS-URIBE, B.; BES-PIÁ, A.; ALCAINA-MIRANDA, M. I.; DHAHBI, M.. Study of membrane fouling using synthetic model solutions in UF and NF processes. *Chemical Engineering Journal*, v. 175, p. 192–200, 2011
- ARZANI, M.; MAHDAVI, H. R.; BAKHTIARI, M.; MOHAMMADI, T.. Preparation of mullite ceramic microfilter membranes using Response surface methodology based on central composite design. **Ceramics International**, v. 42, n. 7, p. 8155–8164, 2016.
- BACCHIN, P.; AIMAR, P.; FIELD, R. W. Critical and sustainable fluxes: Theory, experiments and applications. **Journal of Membrane Science**, v. 281, n. 1–2, p. 42–69, 2006.
- BAKER, R. W. **Membrane Technology and Applications**. 2. ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2004.
- BAROÑA, G. N. B.; CHOI, M.; JUNG, B. High permeate flux of PVA/PSf thin film composite nanofiltration membrane with aluminosilicate single-walled nanotubes. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 386, n. 1, p. 189–197, 2012.
- BARUKČIĆ, I.; BOŽANIĆ, R.; KULOZIK, U. Effect of pore size and process temperature on flux, microbial reduction and fouling mechanisms during sweet whey cross-flow microfiltration by ceramic membranes. **International Dairy Journal**, v. 39, n. 1, p. 8–15, 2014.
- BENBETTAÏEB, N.; CHAMBIN, O.; ASSIFAOU, A.; AL-ASSAF, S.; KARBOWIAK, T.; DEBEAUFORT, F.. Release of coumarin incorporated into chitosan-gelatin irradiated films. **Food Hydrocolloids**, v. 56, p. 266–276, 2016.
- BERTOTTO, R. DE C. T. **Avaliação das Interações de um Derivado de Tanino em Processos com Membranas Poliméricas de Microfiltração e de Ultrafiltração**. 2015. 92f.. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.
- BRUGGEN, B. VAN DER. Chemical Modification of Polyethersulfone Nanofiltration Membranes: A Review. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 114, n. 1, p. 630–642, 2009.
- CAUSSERAND, C.; ROUAIX, S.; AKBARI, R. A.; AIMAR, P.. Improvement of a method for the characterization of ultrafiltration membranes by measurements of tracers retention. **Journal of Membrane Science**, v. 238, n. 1–2, p. 177–190, 2004.
- CHEN, Z.; LUO, J.; WANG, Y.; CAO, W.; QI, B.; WAN, Y.. A novel membrane-based integrated process for fractionation and reclamation of dairy wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 313, p. 1061–1070, 2017.

CHERYAN, M. **Microfiltration and Ultrafiltration: Handbook**. 2. ed. Boca Raton: CRC Press LLC, 1998.

CORNELISSEN, E. R.; VAN DEN BOOMGAARD, T.; STRATHMANN, H. Physicochemical aspects of polymer selection for ultrafiltration and microfiltration membranes. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 138, n. 2–3, p. 283–289, 1998.

DRIOLI, E.; GIORNO, L. **Comprehensive membrane science and engineering**. 1. ed. Rende: Elsevier, 2010.

GHANDASHTANI, M. B.; ASHTIANI, F. Z.; KARIMI, M.; FOULADITAJAR, A.. A novel approach to fabricate high performance nano-SiO₂ embedded PES membranes for microfiltration of oil-in-water emulsion. **Applied Surface Science**, v. 349, p. 393–402, 2015.

GHIGGI, F. F. **Preparo e Caracterização de Membranas de Ultrafiltração de Polietersulfona/Ftaloilquitosana com Propriedade Antifouling**. 2014. 81f.. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

GUILLEN, G. R.; PAN, Y.; LI, M.; HOEK, E. M. V.. Preparation and characterization of membranes formed by nonsolvent induced phase separation: A review. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 7, p. 3798–3817, 2011.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de Separação por Membranas**. 1. ed. Rio de Janeiro: E-papers, 2006.

HIROSE, M.; ITO, H.; KAMIYAMA, Y. Effect of skin layer surface structures on the flux behaviour of RO membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 121, n. 2, p. 209–215, 1996.

HOSSEINABADI, S. R.; WYNS, K.; MEYNEN, V.; BUEKENHOUDT, A.; VAN DER BRUGGEN, B.. Solvent-membrane-solute interactions in organic solvent nanofiltration (OSN) for Grignard functionalised ceramic membranes: Explanation via Spiegler-Kedem theory. **Journal of Membrane Science**, v. 513, p. 177–185, 2016.

HUANG, X.; WANG, W.; LIU, Y.; WANG, H.; ZHANG, Z.; FAN, W.; LI, L.. Treatment of oily waste water by PVP grafted PVDF ultrafiltration membranes. **Chemical Engineering Journal**, v. 273, p. 421–429, 2015.

HUSSAIN, Y. A.; AL-SALEH, M. H.; AR-RATROUT, S. S. The effect of active layer non-uniformity on the flux and compaction of TFC membranes. **Desalination**, v. 328, p. 17–23, 2013.

JALALI, A.; SHOCKRAVI, A.; VATANPOUR, V.; HAJIBEYGI, M.. Preparation and characterization of novel microporous ultrafiltration PES membranes using synthesized hydrophilic polysulfide-amide copolymer as an additive in the casting solution. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 228, p. 1–13, 2016.

JAMSHIDI GOHARI, R.; HALAKOO, E.; NAZRI, N. A. M.; LAU, W. J.; MATSUURA, T.; ISMAIL, A. F.. Improving performance and antifouling capability of PES UF membranes via

blending with highly hydrophilic hydrous manganese dioxide nanoparticles. **Desalination**, v. 335, n. 1, p. 87–95, 2014.

JAYALAKSHMI, A.; RAJESH, S.; SENTHILKUMAR, S.; MOHAN, D.. Epoxy functionalized poly(ether-sulfone) incorporated cellulose acetate ultrafiltration membrane for the removal of chromium ions. **Separation and Purification Technology**, v. 90, p. 120–132, 2012.

JEZOWSKA, A.; SCHIPOLOWSKI, T.; WOZNY, G. Influence of simple pre-treatment methods on properties of membrane material. **Desalination**, v. 189, n. 1–3 SPEC. ISS., p. 43–52, 2006.

JIANG, J.; MINGJI, S.; MINLING, F.; JIAYAN, C.. Study on the interaction between membranes and organic solutes by the HPLC method. **Desalination**, v. 71, n. 2, p. 107–126, 1989.

KAILASH C. KHULBE C.Y. FENG TAKESHIMATSUURA. **Synthetic Polymeric Membranes: Characterization by Atomic Force Microscopy**. Berlin: Springer, 2008.

LAU, W. J.; ISMAIL, A. F.; FIRDAUS, S. Car wash industry in Malaysia: Treatment of car wash effluent using ultrafiltration and nanofiltration membranes. **Separation and Purification Technology**, v. 104, p. 26–31, 2013.

LEE, N.; AMY, G.; CROUÉ, J.; BUISSON, H.. Identification and understanding of fouling in low-pressure membrane (MF/UF) filtration by natural organic matter (NOM). **Water Research**, v. 38, n. 20, p. 4511–4523, 2004.

LUZ, A. P.; RIBEIRO, S.; PANDOLFELLI, V. C. Uso da molhabilidade na investigação do comportamento de corrosão de materiais refratários. **Cerâmica**, v. 54, n. 330, p. 174–183, 2008.

MA, Y.; SHI, F.; MA, J.; WU, M.; ZHANG, J.; GAO, C.. Effect of PEG additive on the morphology and performance of polysulfone ultra filtration membranes. **DES**, v. 272, n. 1–3, p. 51–58, 2011.

MAJEWSKA-NOWAK, K. The effect of a polyelectrolyte on the efficiency of dye-surfactant solution treatment by ultrafiltration. **Desalination**, v. 221, n. 1–3, p. 395–404, 2008.

MÄNTTÄRI, M.; VIITIKKO, K.; NYSTRÖM, M. Nanofiltration of biologically treated effluents from the pulp and paper industry. **Journal of Membrane Science**, v. 272, n. 1–2, p. 152–160, 2006.

MARBELIA, L.; MULIER, M.; VANDAMME, D.; MUYLAERT, K.; SZYMCZYK, A.; VANKELECOM, I. F. J.. Polyacrylonitrile membranes for microalgae filtration: Influence of porosity, surface charge and microalgae species on membrane fouling. **Algal Research**, v. 19, p. 128–137, 2016.

MARK, J. E. **Polymer Data Handbook**. New York: Oxford University Press, 1999.

MASSELIN, I.; DURAND-BOURLIER, L.; LAINE, J.; SIZARET, P.; CHASSERAY, X.;

LEMORDANT, D.. Membrane characterization using microscopic image analysis. **Journal of Membrane Science**, v. 186, n. 1, p. 85–96, 2001.

MITROULI, S. T.; KARABELAS, A. J.; ISAIAS, N. P. Polyamide active layers of low pressure RO membranes: Data on spatial performance non-uniformity and degradation by hypochlorite solutions. **Desalination**, v. 260, n. 1–3, p. 91–100, 2010.

MONTGOMERY, D. C. **Design and Analysis of Experiments**. 8. ed.: Wiley, 2012.

MOZIA, S.; SZYMANSKI, K.; MICHALKIEWICZ, B.; TRYBA, B.; TOYODAB, M.; MORAWSKI, A. W.. Effect of process parameters on fouling and stability of MF/UF TiO₂ membranes in a photocatalytic membrane reactor. **Separation and Purification Technology**, v. 142, p. 137–148, 2015.

MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology**. 2. ed. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1996.

NAMAGHI, H. A.; ASL, A. H.; CHENAR, M. P. Identification and Optimization of Key Parameters in Preparation of Thin Film Composite Membrane for Water Desalination Using Multi-Step Statistical Method. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 31, p. 61–73, 2015.

NOBLE, R. D.; STERN, A. S. **Membrane separations technology: Principles and applications**. 1. ed. Amsterdam: Elsevier Science B.V., 1995. v. 2

PERSSON, K. M.; GEKAS, V.; TRÄGÅRDH, G. Study of membrane compaction and its influence on ultrafiltration water permeability. **Journal of Membrane Science**, v. 100, n. 2, p. 155–162, 1995.

PERTILE, C. **Avaliação de Processos de Separação por Membranas como Alternativas no Tratamento de Lixiviado de Aterro Sanitário**. 2013. 112f.. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

PEYRAVI, M.; RAHIMPOURA, A.; JAHANSHAHI, M.; JAVADI, A.; SHOCKRAVI, A.. Tailoring the surface properties of PES ultrafiltration membranes to reduce the fouling resistance using synthesized hydrophilic copolymer. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 160, p. 114–125, 2012.

PI, J. K.; YANG, H.; WAN, L.; WU, J.; XU, Z.. Polypropylene microfiltration membranes modified with TiO₂ nanoparticles for surface wettability and antifouling property. **Journal of Membrane Science**, v. 500, p. 8–15, 2016.

PLATT, S.; MAURAMO, M.; BUTYLINA, S.; NYSTRÖM, M.. Retention of pegs in cross-flow ultrafiltration through membranes. **Desalination**, v. 149, n. 1–3, p. 417–422, 2002.

POZDEROVIC, A.; MOSLAVAC, T.; PICHLER, A. Influence of processing parameters and membrane type on permeate flux during solution concentration of different alcohols, esters, and aldehydes by reverse osmosis. **Journal of Food Engineering**, v. 78, n. 3, p. 1092–1102, 2007.

QI, B.; LUO, J.; CHEN, G.; CHEN, X.; WAN, Y.. Application of ultrafiltration and nanofiltration for recycling cellulase and concentrating glucose from enzymatic hydrolyzate of steam exploded wheat straw. **Bioresource Technology**, v. 104, p. 466–472, 2012.

RAHAMAN, M. S. A.; ISMAIL, A. F.; MUSTAFA, A. A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber. **Polymer Degradation and Stability**, v. 92, n. 8, p. 1421–1432, 2007.

RANGOU, S.; BUHR, K.; FILIZ, V.; CLODT, J. I.; LADEMANN, B.; HAHNA, J.; JUNG, A.; ABETZ, V.. Self-organized isoporous membranes with tailored pore sizes. **Journal of Membrane Science**, v. 451, p. 266–275, 2014.

RIPPERGER, S.; ALTMANN, J. Crossflow microfiltration - State of the art. **Separation and Purification Technology**, v. 26, n. 1, p. 19–31, 2002.

ROSAS, I.; COLLADO, S.; GUTIÉRREZ, A.; DÍAZ, M.. Fouling mechanisms of *Pseudomonas putida* on PES microfiltration membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 465, p. 27–33, 2014.

SAEKI, D.; KARKHANECHI, H.; MATSUURA, H.; MATSUYAMA, H.. Effect of operating conditions on biofouling in reverse osmosis membrane processes: Bacterial adhesion, biofilm formation, and permeate flux decrease. **Desalination**, v. 378, p. 74–79, 2016.

SCHAMAGP, N.; BUSCHATZ, H. Polyacrylonitrile (PAN) membranes for ultra- and microfiltration. v. 139, n. May, p. 191–198, 2001.

SCHIPOLOWSKI, T.; JEZOWSKA, A.; WOZNY, G. Reliability of membrane test cell measurements. **Desalination**, v. 189, n. 1–3 SPEC. ISS., p. 71–80, 2006.

SEYED SHAHABADI, S. M.; MOUSAVI, S. A.; BASTANI, D. High flux electrospun nanofibrous membrane: Preparation by statistical approach, characterization, and microfiltration assessment. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 59, p. 474–483, 2016.

SONG, L.; EIMELECH, M. Theory of Concentration Polarization in Crossflow Filtration. **J. Chem. Soc. Faraday Trans**, v. 91, n. 19, p. 3389–3398, 1995.

STADE, S.; KALLIOINEN, M.; MIKKOLA, A.; TUUVA, T.; MÄNTTÄRI, M.. Reversible and irreversible compaction of ultrafiltration membranes. **Separation and Purification Technology**, v. 118, p. 127–134, 2013.

STADE, S.; KALLIOINEN, M.; TUUVA, T.; MÄNTTÄRI, M.. Compaction and its effect on retention of ultrafiltration membranes at different temperatures. **Separation and Purification Technology**, v. 151, p. 211–217, 2015.

STRATHMANN, H. **Introduction to Membrane Science and Technology**. 1. ed. Weinheim: Wiley, 2011.

STRATHMANN, H.; GIORNO, L.; DRIOLI, E. **An Introduction to Membrane Science and Technology**. 1. ed. Roma: Consiglio Nazionale Delle Ricerche 2006.

SUSANTO, H.; ULBRICHT, M. Characteristics, performance and stability of polyethersulfone ultrafiltration membranes prepared by phase separation method using different macromolecular additives. **Journal of Membrane Science**, v. 327, n. 1–2, p. 125–135, 2009.

TAM, C. M.; TREMBLAY, A. Y. Membrane pore characterization - comparison between single and multicomponent solut probe techniques. **Journal of Membrane Science**, v. 57, p. 271–287, 1991.

TANG, Y.; XU, J.; GAO, C. Ultrafiltration membranes with ultrafast water transport tuned via different substrates. **Chemical Engineering Journal**, v. 303, n. June, p. 322–330, 2016.

ULBRICHT, M. Advanced functional polymer membranes. **Polymer**, v. 47, n. 7, p. 2217–2262, 2006.

UZAL, N.; YILMAZ, L.; YETIS, U. Microfiltration/ultrafiltration as pretreatment for reclamation of rinsing waters of indigo dyeing. **Desalination**, v. 240, n. 1–3, p. 198–208, 2009.

VAN GAUWBERGEN, D.; BAEYENS, J. Modelling and scale-up of reverse osmosis separation. **Environmental Engineering Science**, v. 19, n. 1, p. 9, 2002.

VENAULT, A.; BALLAD, M. R. B.; HUANG, Y.; LIU, Y.; KAO, C.; CHANG, Y.. Antifouling PVDF membrane prepared by VIPS for microalgae harvesting. **Chemical Engineering Science**, v. 142, p. 97–111, 2016.

VILAKATI, G. D.; WONGB, M. C. Y.; HOEK, E. M. V.; MAMBA, B. B.. Relating thin film composite membrane performance to support membrane morphology fabricated using lignin additive. **Journal of Membrane Science**, v. 469, p. 216–224, 2014.

VRIEZEKOLK, E. J.; NIJMEIJER, K.; DE VOS, W. M. Dry-wet phase inversion block copolymer membranes with a minimum evaporation step from NMP/THF mixtures. **Journal of Membrane Science**, v. 504, p. 230–239, 2016.

WANG, C; LI, Q.; TANG, H.; YANA, D.; ZHOUA, W.; XING, J.; WAN, Y.. Membrane fouling mechanism in ultrafiltration of succinic acid fermentation broth. **Bioresource Technology**, v. 116, p. 366–371, 2012.

WICKRAMASINGHE, S. R; BOWERA, S. E.; CHENA, Z.; MUKHERJEEA, A.; HUSSON, S. M.. Relating the pore size distribution of ultrafiltration membranes to dextran rejection. **Journal of Membrane Science**, v. 340, n. 1–2, p. 1–8, 2009.

WOO, S. H.; PARK, J.; MIN, B. R. Relationship between permeate flux and surface roughness of membranes with similar water contact angle values. **Separation and Purification Technology**, v. 146, p. 187–191, 2015.

ZHAO, C; XU, X.; CHEN, J.; YANG, F.. Optimization of preparation conditions of poly(vinylidene fluoride)/graphene oxide microfiltration membranes by the Taguchi experimental design. **Desalination**, v. 334, n. 1, p. 17–22, 2014.

ZUO, W; ZHANG, G.; MENG, Q.; ZHANG, H.. Characteristics and application of multiple membrane process in plating wastewater reutilization. **Desalination**, v. 222, n. 1–3, p. 187–196, 2008.

APÊNDICE A – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Neste apêndice estão apresentadas as imagens obtidas por MEV (Figuras A.1 a A.6) da superfície e da seção transversal das três amostras de membranas após os ensaios de UF que não foram apresentadas na seção morfologia das membranas para as seis membranas utilizadas neste estudo.

Figura A.1 - Micrografias da superfície (aumento de 2000x) e da seção transversal (aumento de 500x) das membranas PES10.

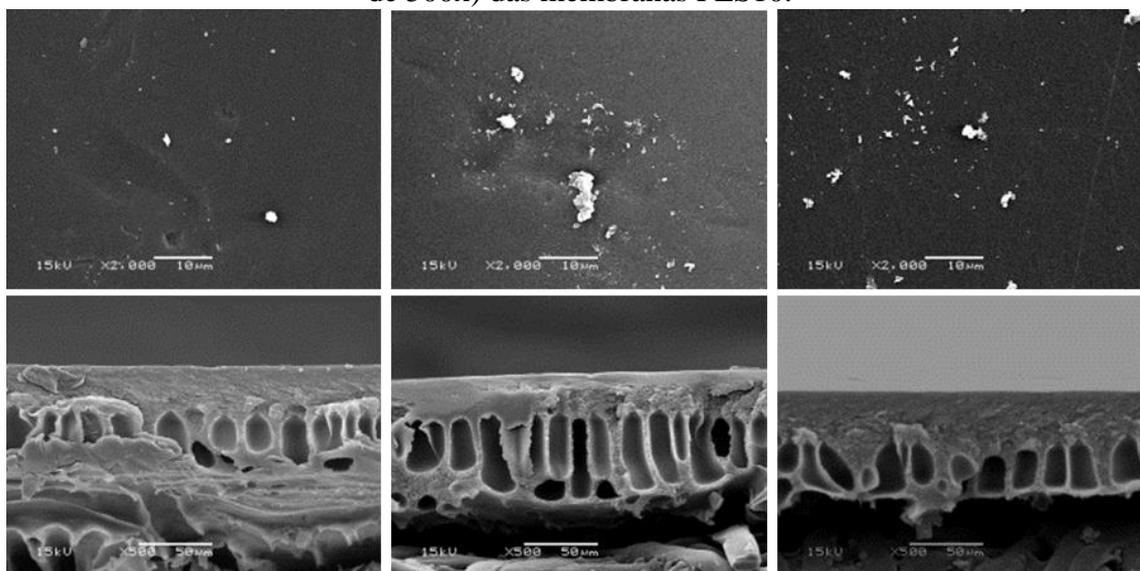


Figura A.2 – Micrografias da superfície (aumento de 2000x) e da seção transversal (aumento de 500x) das membranas PES30.

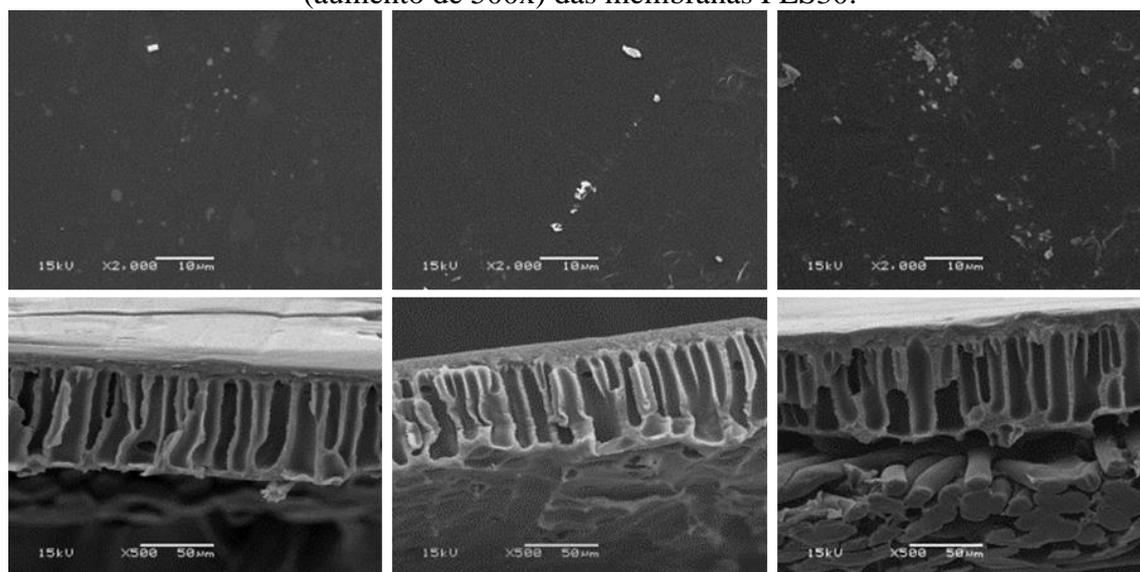


Figura A.3 – Micrografias da superfície (aumento de 2000x) e da seção transversal (aumento de 500x) das membranas PES100.

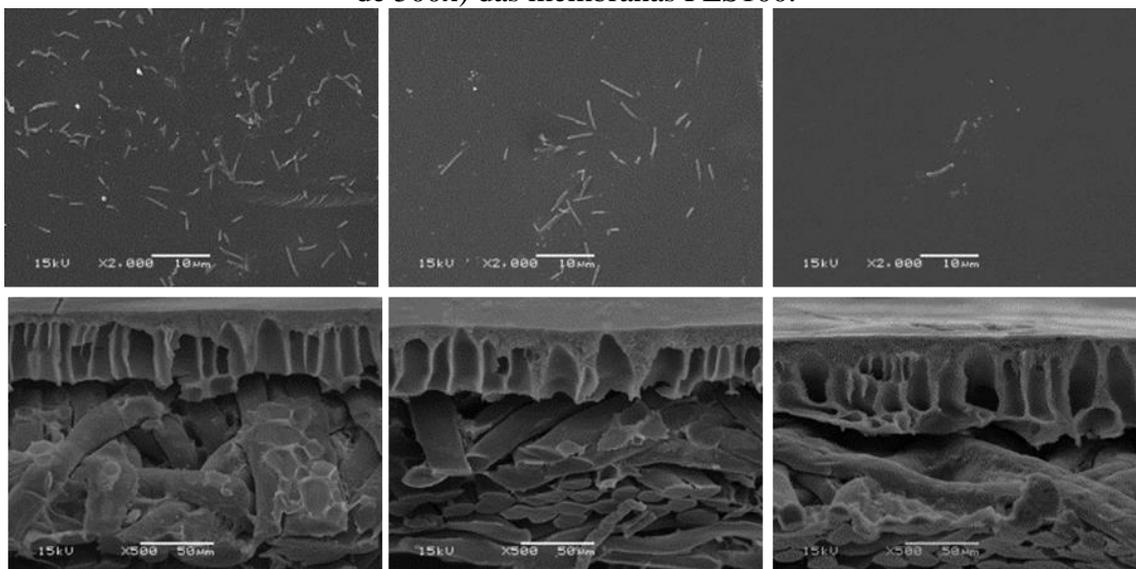


Figura A.4 – Micrografias da superfície (aumento de 2000x) e da seção transversal (aumento de 500x) das membranas PAN30.

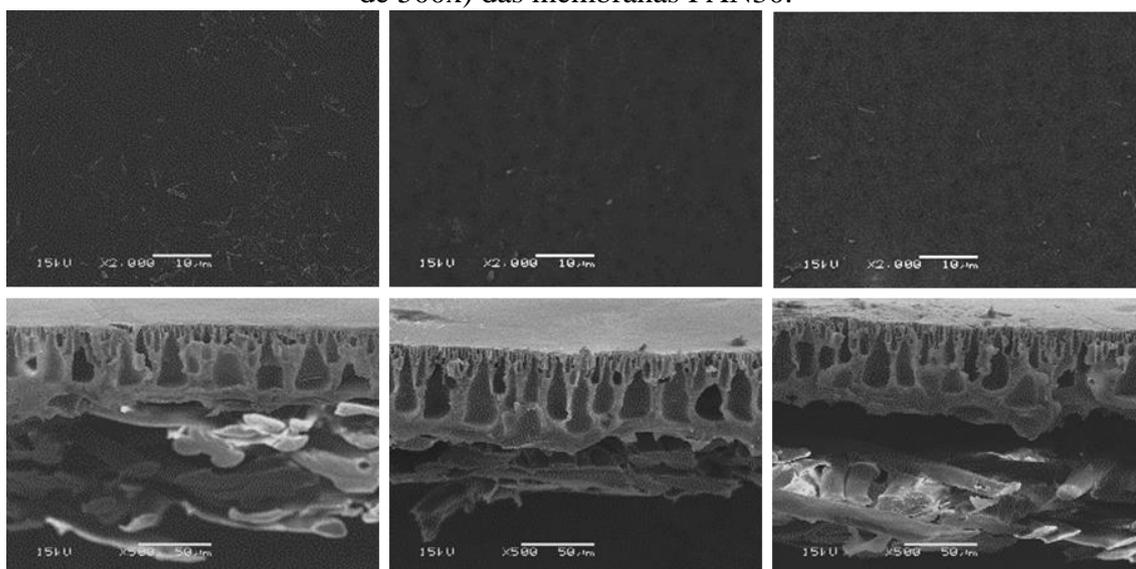


Figura A.5 – Micrografias da superfície (aumento de 2000x) e da seção transversal (aumento de 500x) das membranas PAN100.

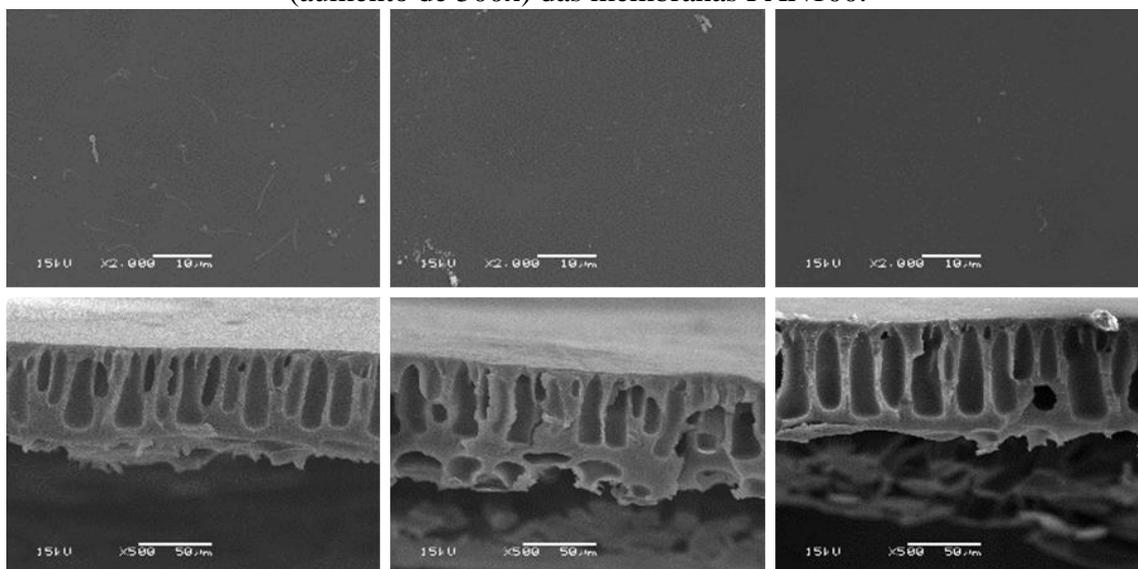
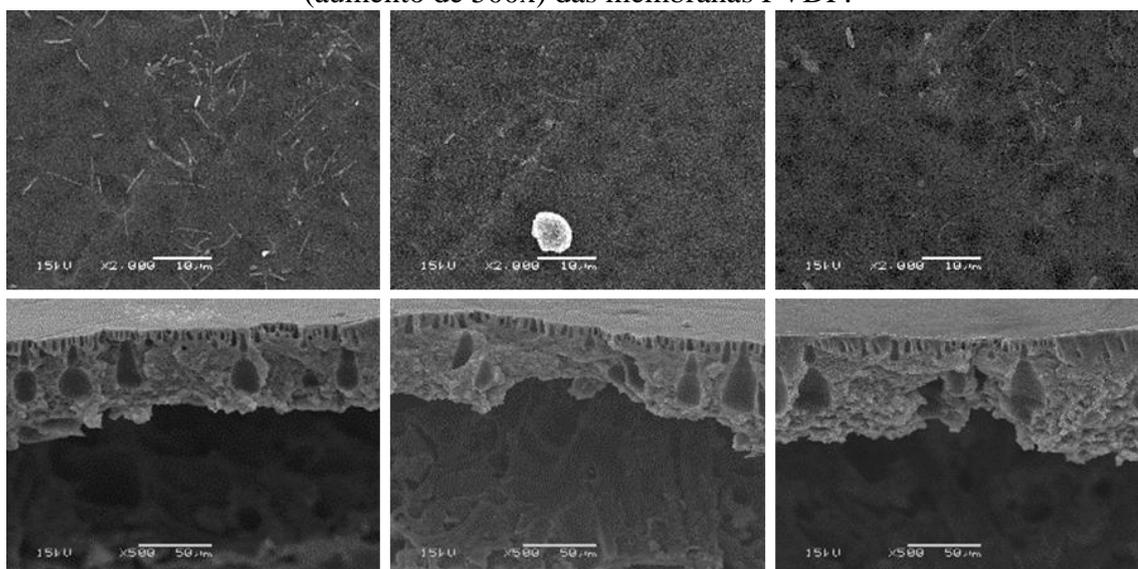


Figura A.6 – Micrografias da superfície (aumento de 2000x) e da seção transversal (aumento de 500x) das membranas PVDF.



APÊNDICE B - ÂNGULO DE CONTATO

Neste apêndice estão apresentados os gráficos de ângulo de contato em função do tempo para as membranas de PES na Figura B.1 e para as membranas de PAN e de PVDF na Figura B.2. As imagens da gota sobre a superfície de cada uma das membranas avaliadas nos tempos 0 e 30 segundos estão apresentadas na Figura B.3.

Figura B.1 – Ângulo de contato em função do tempo para as membranas PES10, PES30 e PES100.

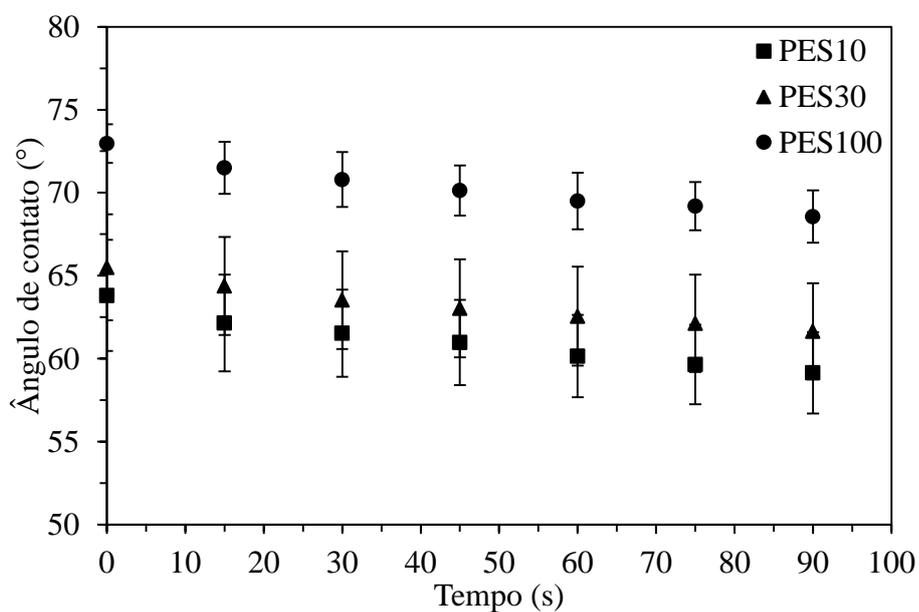


Figura 0.1 Figura B.2 – Ângulo de contato em função do tempo para as membranas PAN30, PAN100 e PVDF.

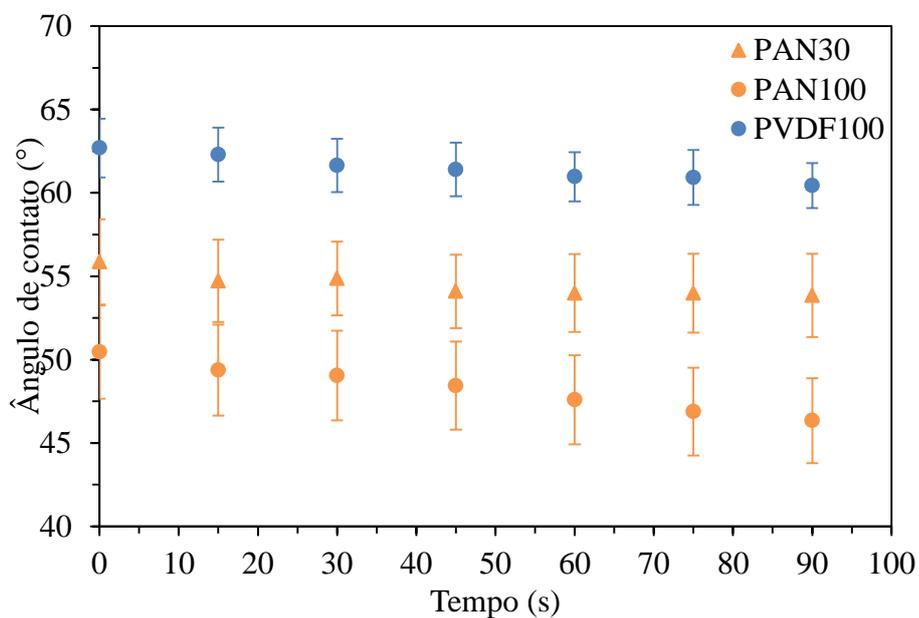
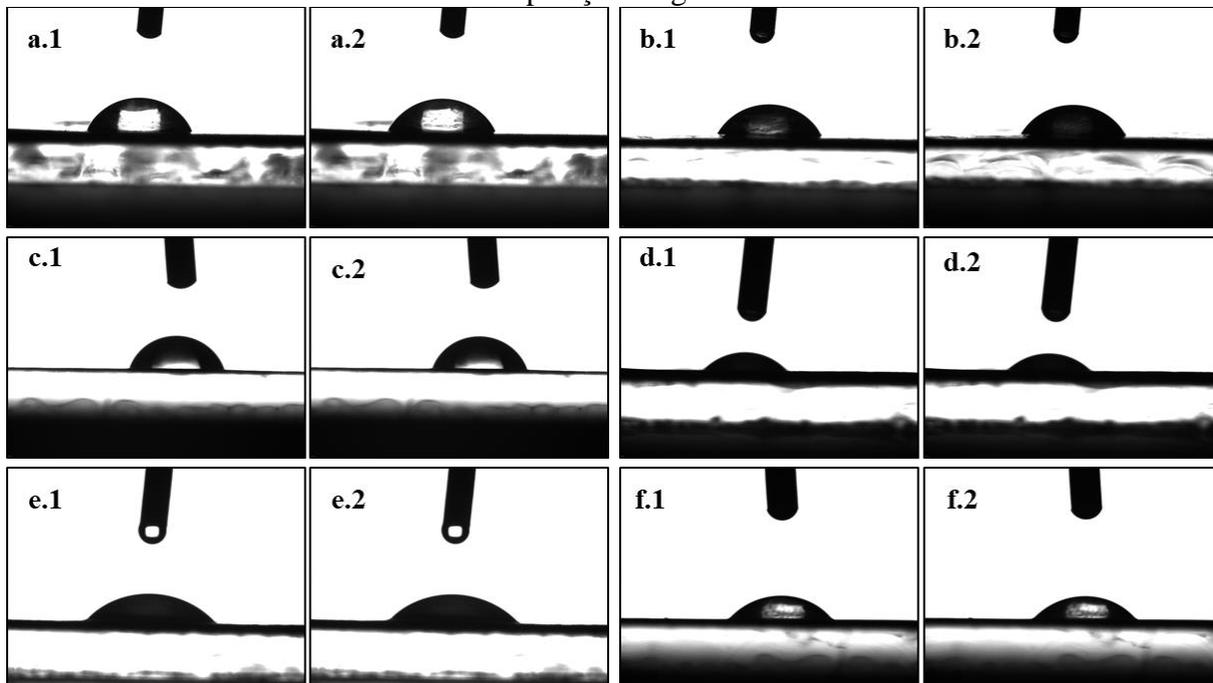


Figura B.3 – Imagem da gota obtida no ensaio de ângulo de contato a água para as membranas (a.1) PES10, (b.1) PES30, (c.1) PES100, (d.1) PAN30, (e.1) PAN100 e (f.1) PVDF imediatamente após a deposição da gota (0 s) e para as membranas (a.2) PES10, (b.2) PES30, (c.2) PES100, (d.2) PAN30, (e.2) PAN100 e (f.2) PVDF após 30 segundos da deposição da gota.



APÊNDICE C - COMPACTAÇÃO

Este apêndice contém os resultados da etapa de compactação para as quatro amostras de cada uma das seis membranas utilizadas neste estudo para os ensaios do C1 e do C3. Os índices P1, P2, P3 e P4 nas legendas dos gráficos referem-se as quatro amostras de membranas utilizadas e os índices C1 e C3 ao Ciclo 1 e 3, respectivamente. Como pode ser observado nas Figuras C.1 a C.6 o tempo de compactação pode variar de uma amostra de membrana para outra devido a influência do material de fabricação e MMC. Na figura C.4 também estão apresentados os resultados de compactação para a membrana PAN30-M2, junto com os resultados para esta mesma membrana no módulo M1 (PAN30).

Figura C.1 – Compactação obtida pelo fluxo de água pura em função do tempo de permeação para as quatro amostras da membrana PES10 utilizadas nos ensaios de UF. As condições de operação são: $P=5,5$ bar; $v_{esc}=100$ $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$; $T=25\pm 1$ $^{\circ}\text{C}$.

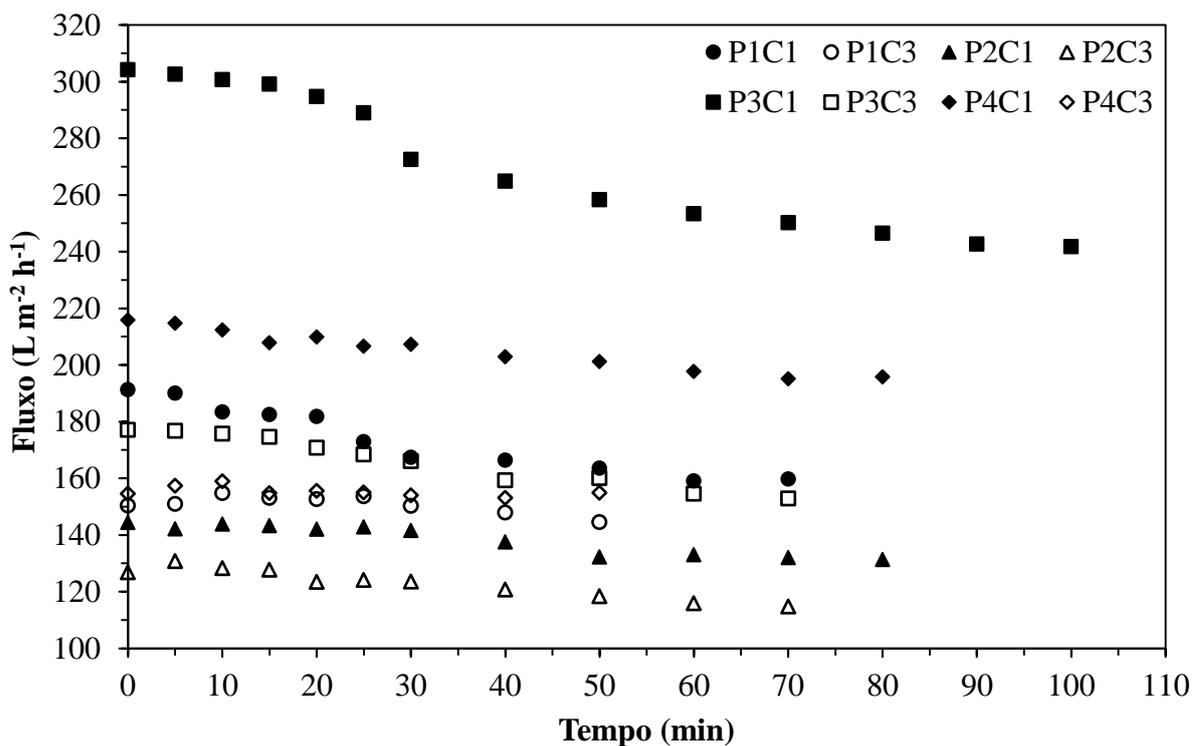


Figura C.2 – Compactação obtida pelo fluxo de água pura em função do tempo de permeação para as quatro amostras da membrana PES30 utilizadas nos ensaios de UF. As condições de operação são: $P=5,5$ bar; $v_{esc}=100$ $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$; $T=25\pm 1$ $^{\circ}\text{C}$.

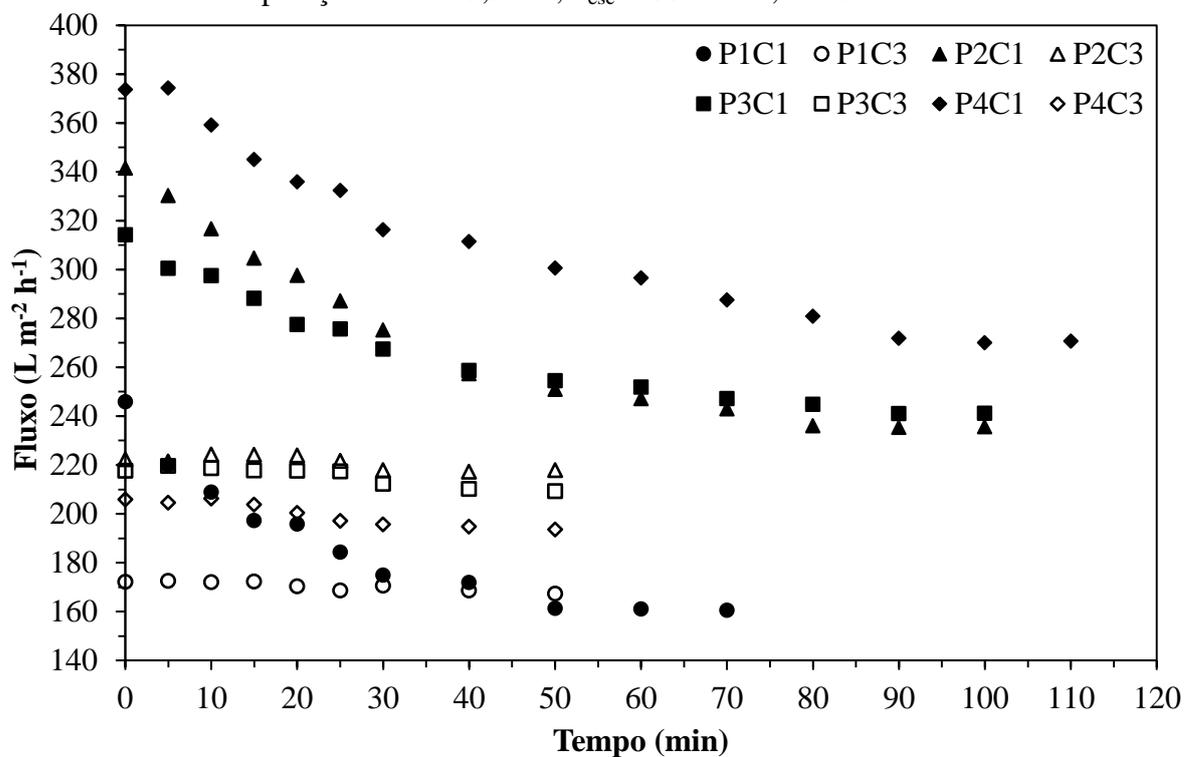


Figura C.3 – Compactação obtida pelo fluxo de água pura em função do tempo de permeação para as quatro amostras da membrana PES100 utilizadas nos ensaios de UF. As condições de operação são: $P=5,5$ bar; $v_{esc}=100$ $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$; $T=25\pm 1$ $^{\circ}\text{C}$.

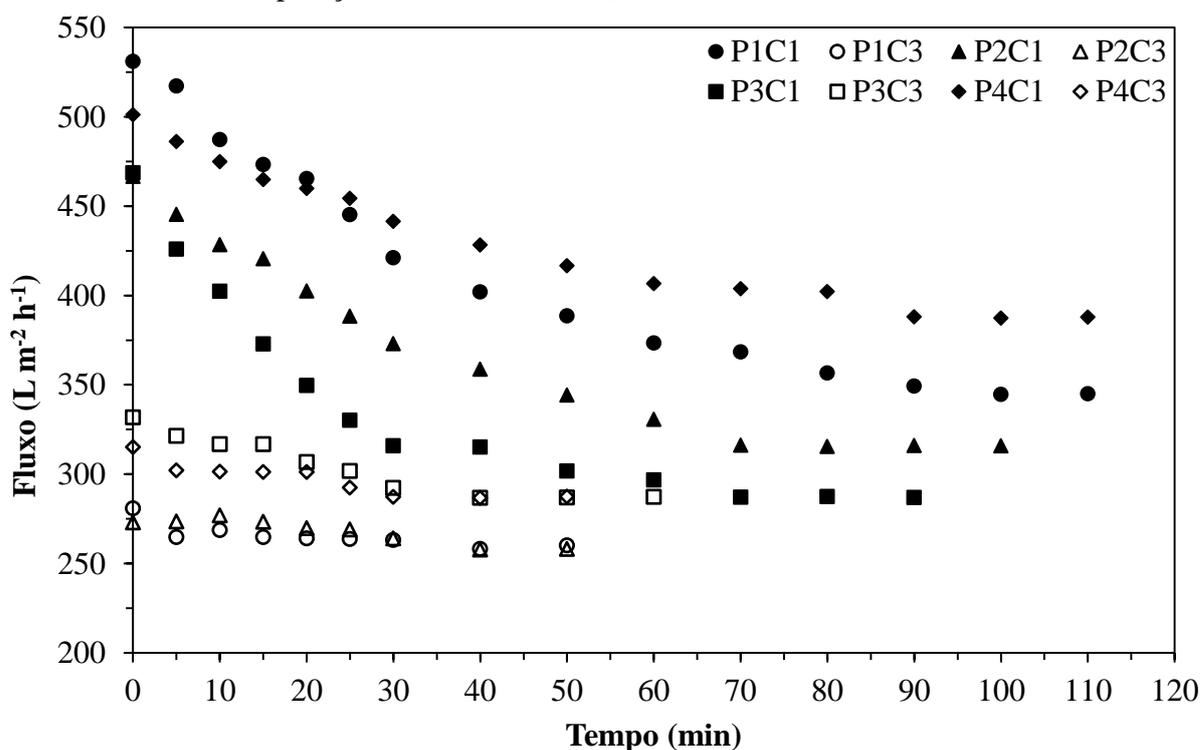


Figura C.4 – Compactação obtida pelo fluxo de água pura em função do tempo de permeação para as quatro amostras da membrana PAN30 utilizadas nos ensaios de UF para os módulos M1 e M2. As condições de operação são: $P=5,5$ bar; $v_{esc}=100$ $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$; $T=25\pm 1$ $^{\circ}\text{C}$.

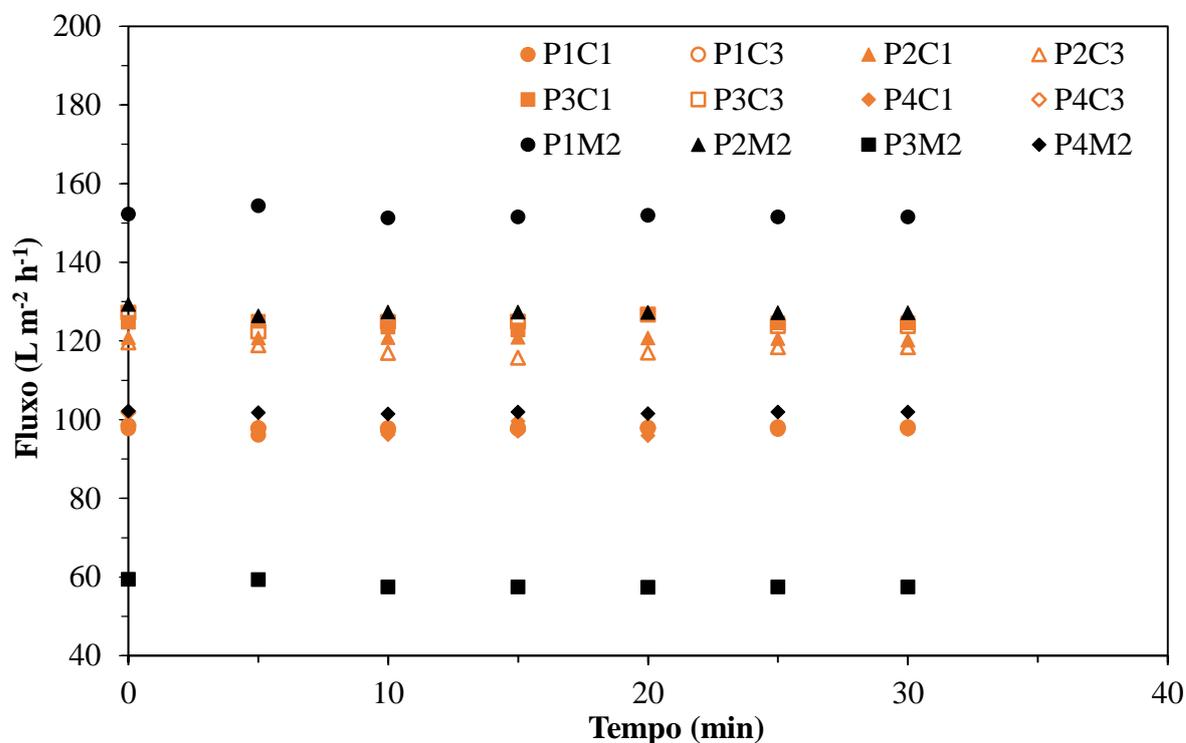


Figura C.5 – Compactação obtida pelo fluxo de água pura em função do tempo de permeação para as quatro amostras da membrana PAN100 utilizadas nos ensaios de UF. As condições de operação são: $P=5,5$ bar; $v_{esc}=100$ $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$; $T=25\pm 1$ $^{\circ}\text{C}$.

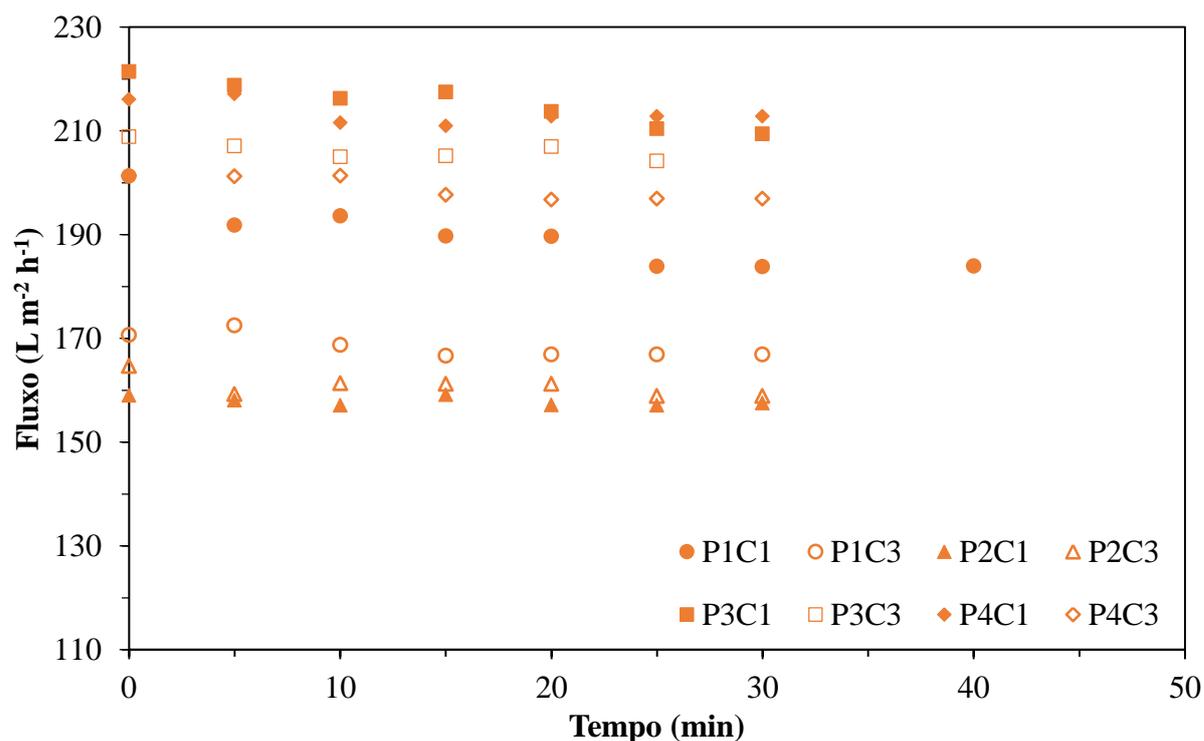
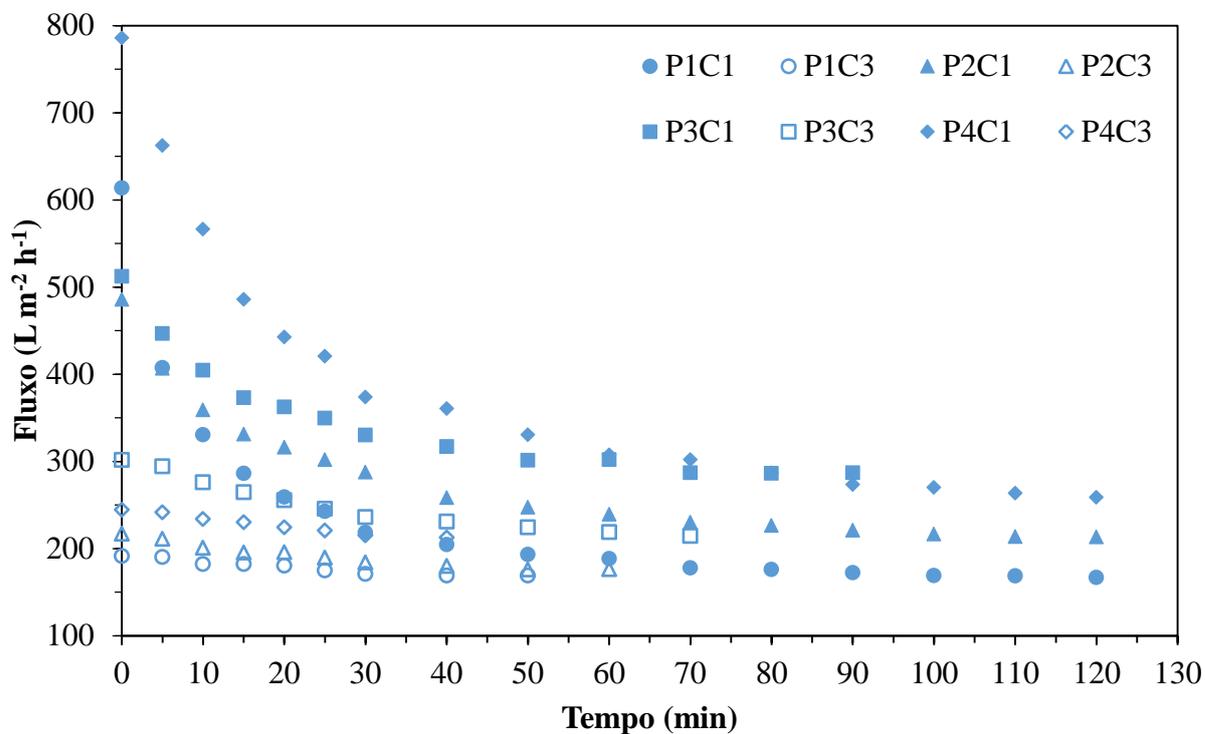


Figura C.6 – Compactação obtida pelo fluxo de água pura em função do tempo de permeação para as quatro amostras da membrana PVDF utilizadas nos ensaios de UF. As condições de operação são: $P=5,5$ bar; $v_{esc}=100$ $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$; $T=25\pm 1$ $^{\circ}\text{C}$.



APÊNDICE D – FLUXO DE ÁGUA EM FUNÇÃO DA PRESSÃO DE OPERAÇÃO APÓS A FILTRAÇÃO COM A SOLUÇÃO DE PEG

A variação de fluxo de água em função da pressão de operação para cada uma das membranas avaliadas está apresentada nos gráficos das Figuras D.1 e D.2 para o C1 e o C3 de utilização das membranas, respectivamente. Estes gráficos mostram as curvas a partir das quais foram obtidos os valores de permeância hidráulica depois da filtração da solução de PEG (K_d).

Figura D.1 – Fluxo de água em função da pressão de operação para as seis membranas avaliadas no módulo M1 para o Ciclo 1 depois da filtração da solução de PEG. As condições de operação são: $v_{esc}=100 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$; $T=25\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

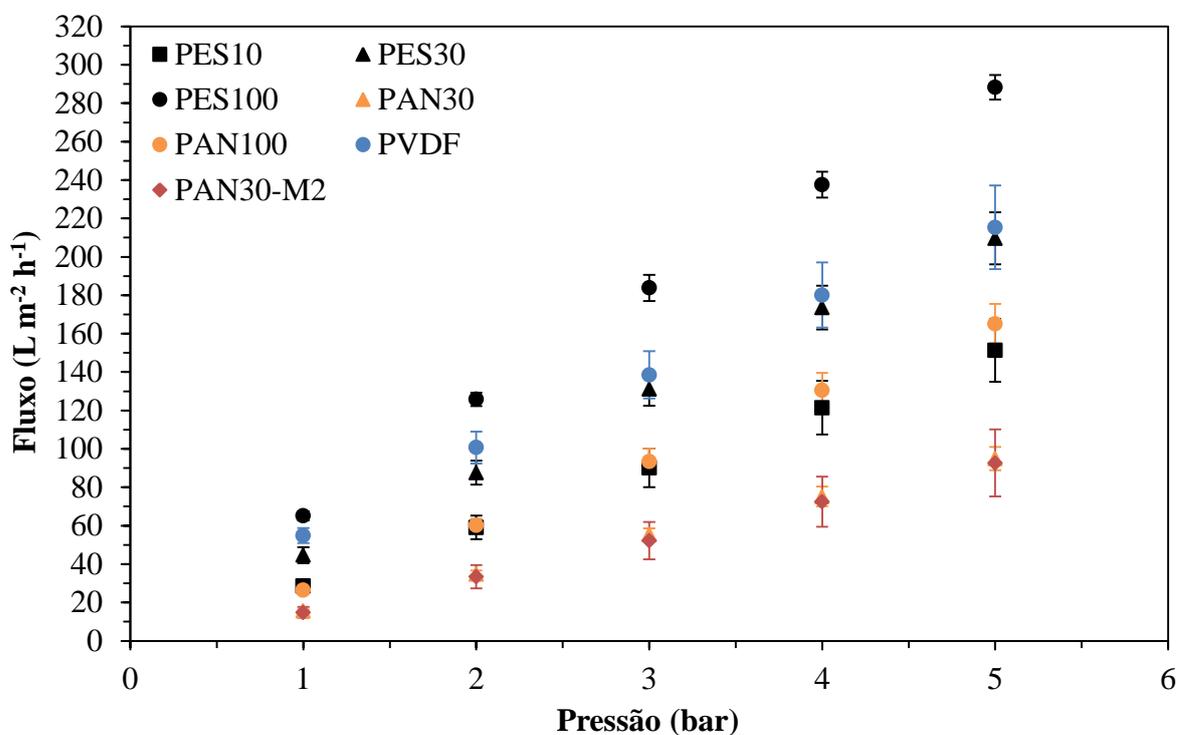
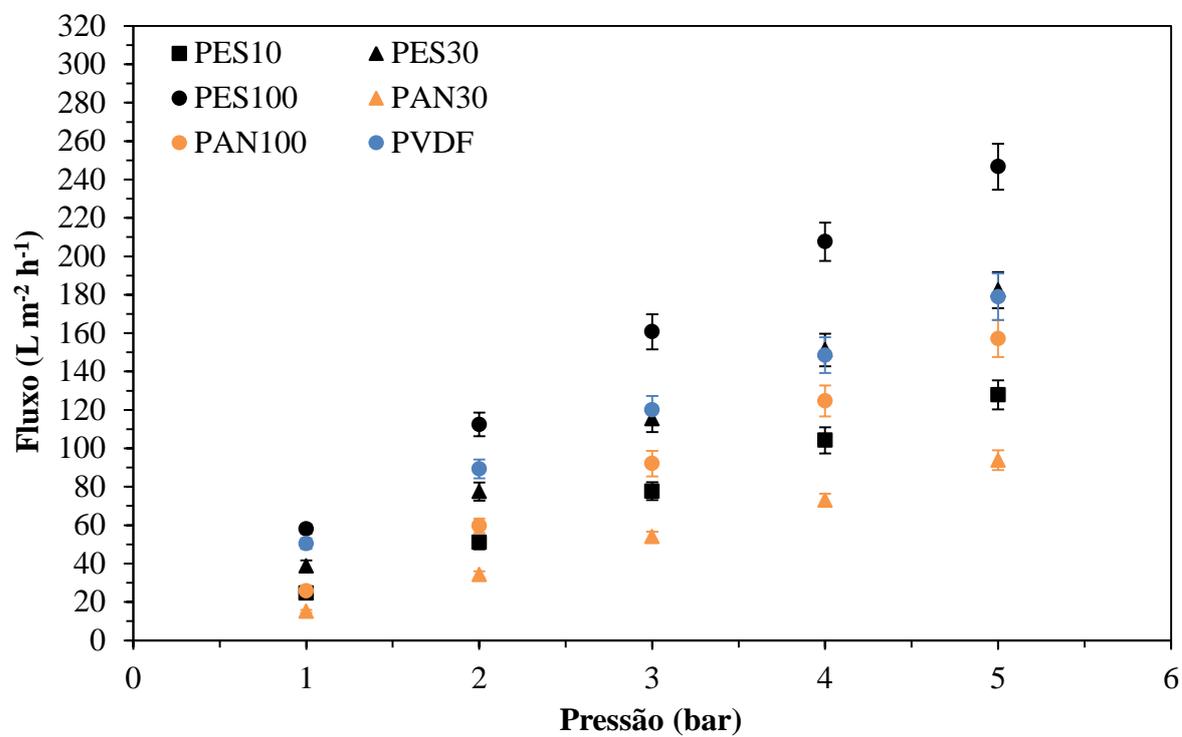


Figura D.2 – Fluxo de água em função da pressão de operação para as seis membranas avaliadas no módulo M1 para o Ciclo 3 depois da filtração da solução de PEG. As condições de operação são: $v_{esc}=100 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$; $T=25\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.



APÊNDICE E – FLUXO DE PERMEADO, PARÂMETROS DA ANOVA E COMPARAÇÃO DE VARIÂNCIAS PARA OS ENSAIOS COM A SOLUÇÃO DE PEG

Nas Figuras E.1 e E.2 são apresentados os resultados de fluxo de permeado com a solução de PEG em função da pressão de operação para os Ciclos 1 e 3, respectivamente. Nestas imagens é possível identificar o efeito de polarização por concentração, principalmente, quando analisadas as membranas com maior MMC (PES100 e PVDF).

O fluxo de permeado com a solução de PEG em função da pressão de operação para as seis diferentes membranas no Ciclo 3 também é apresentado na Figura E.3, porém, neste caso, na forma de barras semelhante ao apresentado na Seção 4.4.1 para o Ciclo 1. Os parâmetros da ANOVA e a comparação das variâncias para o terceiro ciclo de utilização das membranas estão apresentados nas Tabela E.1 e E.2, respectivamente.

Figura E.1 – Fluxo de permeado em função da pressão de operação para as seis membranas avaliadas no módulo M1 e para a membrana PAN30-M2 para o Ciclo 1. As condições de operação são: $v_{esc} = 100 \text{ cm s}^{-1}$; $T = 25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$; $C_{PEG} = 0,5 \text{ g l}^{-1}$.

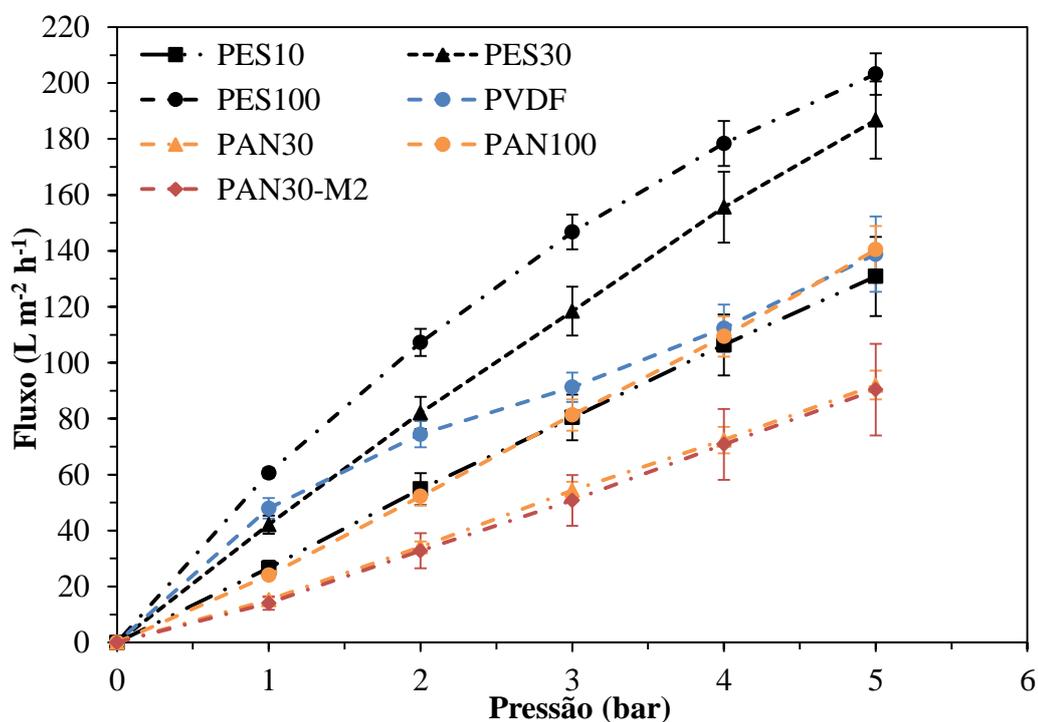


Figura E.2 – Fluxo de permeado em função da pressão de operação para as seis membranas avaliadas no módulo M1 para o Ciclo 3. As condições de operação são: $v_{esc} = 100 \text{ cm s}^{-1}$; $T = 25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$; $C_{PEG} = 0,5 \text{ g l}^{-1}$.

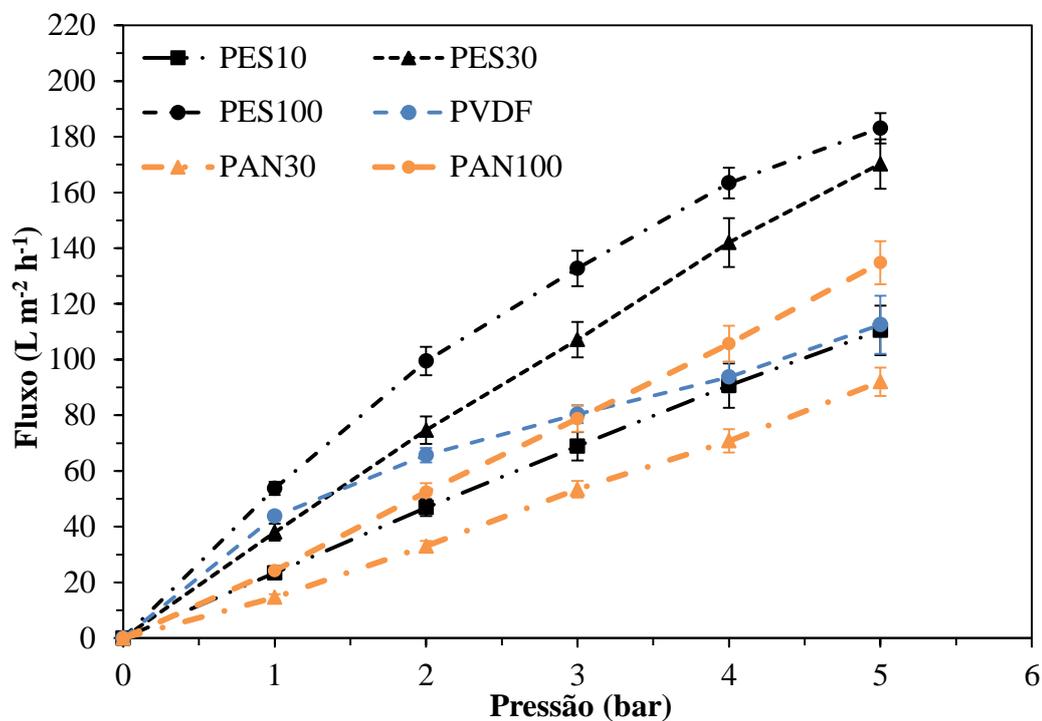


Figura E.3 – Fluxo de permeado em função da pressão de operação para as seis membranas avaliadas no módulo M1 para o Ciclo 3. As condições de operação são: $v_{esc} = 100 \text{ cm s}^{-1}$; $T = 25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$; $C_{PEG} = 0,5 \text{ g l}^{-1}$.

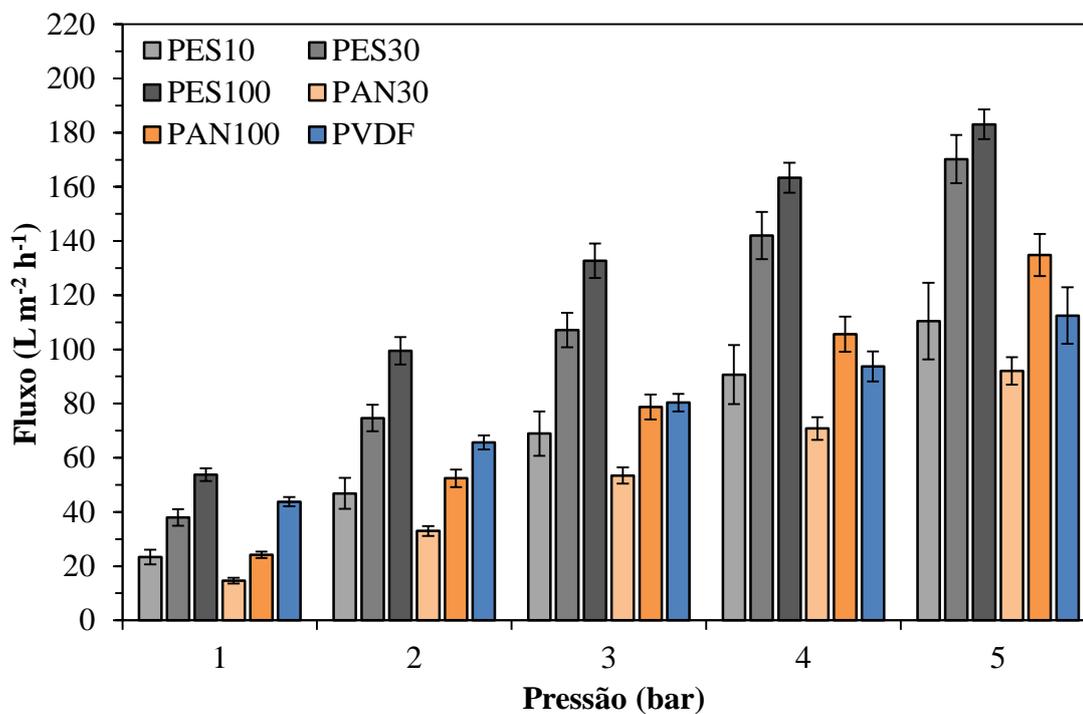


Tabela E.1 – ANOVA para avaliação dos efeitos de material, MMC e pressão no C3.

Parâmetro	Soma Quadrado	G.L.	Quadrado Médio	valor-F	valor-p
Material	50940	1	50939,50	461,819	< 0,0001
MMC	10790	1	10790,10	97,823	< 0,0001
Pressão	126065	4	31516,40	285,728	< 0,0001
Material*MMC	198	1	198,40	1,798	0,18496
Material*Pressão	3932	4	983,10	8,913	< 0,0001
MMC*Pressão	652	4	162,90	1,477	0,22049
Material*MMC*Pressão	948	4	236,90	2,148	0,08589
Erro	6618	60	110,30		

Tabela E.2 – Variância das medidas do fluxo de permeado com a solução de PEG para o Ciclo 3 de utilização das membranas e teste F para comparação das variâncias ($F_{cr} = 9,28$).

Comparação MMC	Membrana	$P = 5 \text{ bar}$		$P = 4 \text{ bar}$		$P = 3 \text{ bar}$		$P = 2 \text{ bar}$		$P = 1 \text{ bar}$	
		σ^2	$F_0^{(1)}$	σ^2	F_0	σ^2	F_0	σ^2	F_0	σ^2	F_0
Material (PES)	PES10	317,9		254,2		103,8		36,9		14,6	
	PES30	314,1	2,68	304,3	2,49	160,5	1,56	95,6	2,78	37,3	2,55
	PES100	118,6		122,3		161,7		102,6		21,3	
Material (PAN)	PAN30	102,8		70,4		35,7		13,20		4,5	
	PAN100	239,9	2,33	167,4	2,38	86,1	2,41	42,0	3,18	5,4	1,20
	PVDF	435,5	-	121,4	-	41,5	-	27,1		11,5	-
Comparação Materiais		$P = 5 \text{ bar}$		$P = 4 \text{ bar}$		$P = 3 \text{ bar}$		$P = 2 \text{ bar}$		$P = 1 \text{ bar}$	
$F_{0 \text{ MMC}=100} = \sigma_{100 \text{ max}}^2 / \sigma_{100 \text{ min}}^2$		3,67 ⁽²⁾		1,38		3,90		3,79		3,94	
$F_{0 \text{ MMC}=30} = \sigma_{30 \text{ max}}^2 / \sigma_{30 \text{ min}}^2$		3,06		4,32		4,50		7,24		8,29	

⁽¹⁾ $F_0 = \sigma_{\text{max}}^2 / \sigma_{\text{min}}^2$;⁽²⁾ F_0 obtido pela razão entre a maior e a menor variância encontrada para as membranas com MMC de 100 kDa.

APÊNDICE F – GRÁFICOS DA DISTRIBUIÇÃO DE MASSA MOLAR DOS PEGS

Os gráficos de distribuição de massa molar para o PEG4000, PEG6000 e PEG35000, obtidos por GPC, estão apresentados nas Figuras F.1 a F.3.

Figura F.1 – Distribuição de massa molar do PEG4000.

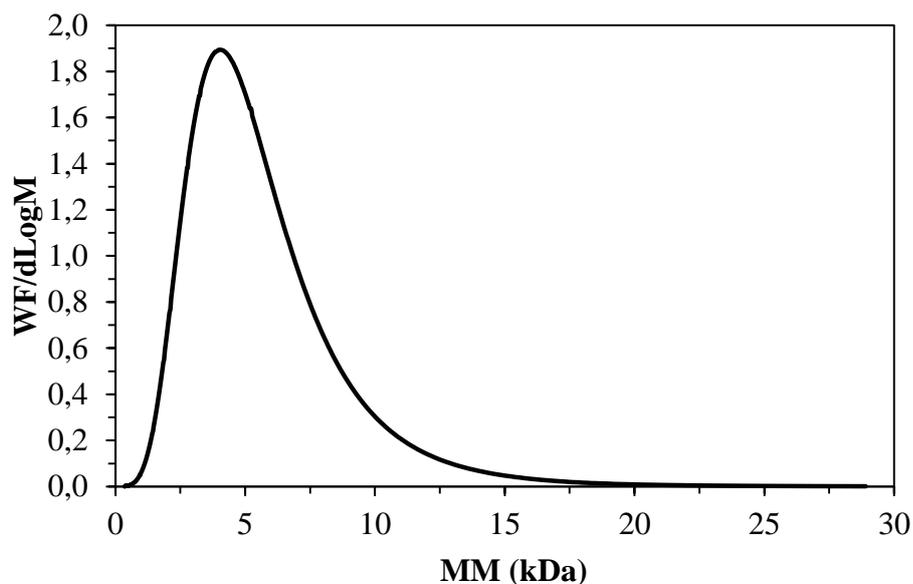


Figura F.2 – Distribuição de massa molar do PEG6000.

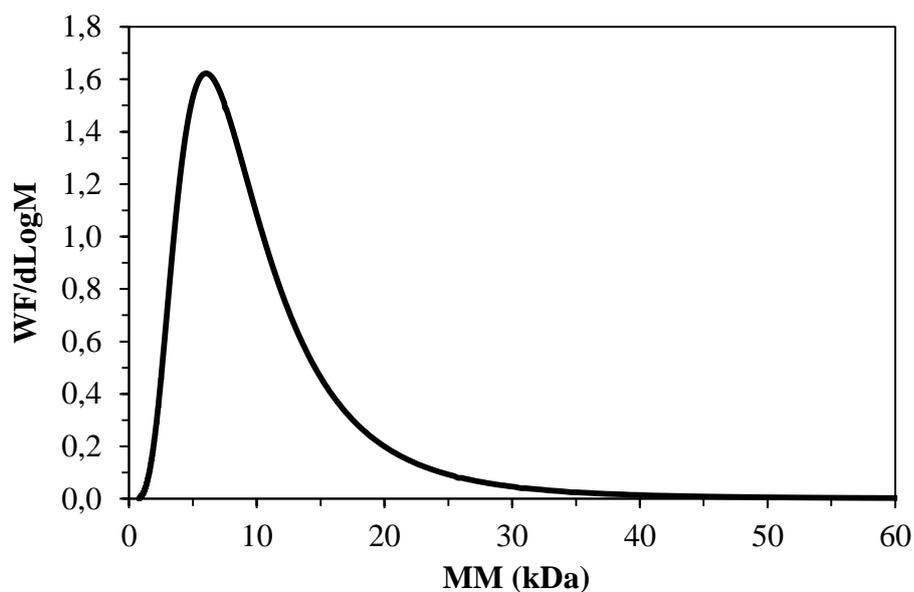


Figura F.3 – Distribuição de massa molar do PEG35000.

